

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
02 novembre 2017 (02.11.2017)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2017/186408 A1

(51) Classification internationale des brevets :

B01J 37/08 (2006.01) *B01J 23/89* (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01) *B01J 35/10* (2006.01)
B01J 21/12 (2006.01) *C10G 3/00* (2006.01)
B01J 23/75 (2006.01)

MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/EP2017/056564

(22) Date de dépôt international :

20 mars 2017 (20.03.2017)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

1653850 29 avril 2016 (29.04.2016) FR

(71) Déposant : IFP ENERGIES NOUVELLES [FR/FR] ; 1
& 4 avenue du Bois-Préau, 92852 RUEIL-MALMAISON
(FR).

(72) Inventeurs : DECOTTIGNIES, Dominique ; 0053
ROUTE DE VOURLES, 69230 SAINT-GENIS-LAVAL
(FR). FECANT, Antoine ; 0004 CHEMIN DE LA
COLLINE, 69530 BRIGNAIS (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO,
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA,
CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ,
EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,
HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW,
KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK,
MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA,
PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT,
TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM,
KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasiatique (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM),
européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES,
FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK,

(54) Title: COBALT CATALYST COMPRISING A SUPPORT WITH A MIXED OXIDE PHASE CONTAINING COBALT AND/OR NICKEL PREPARED USING AN ESTER COMPOUND

(54) Titre : CATALYSEUR DE COBALT A BASE D'UN SUPPORT CONTENANT UNE PHASE D'OXYDE MIXTE CONTENANT DU COBALT ET/OU DU NICKEL PREPARE PAR L'UTILISATION D'UN COMPOSE ESTER

(57) Abstract: The invention relates to a catalyst containing an active cobalt phase deposited on a support comprising alumina, silica or silica-alumina, said support having a mixed oxide phase containing cobalt and/or nickel, wherein the catalyst is prepared by adding at least one organic compound comprising at least one ester function. The invention also relates to the use thereof in the field of Fischer-Tropsch processes.

(57) Abrégé : L'invention a pour objet un catalyseur contenant une phase active de cobalt, déposée sur un support comprenant de l'alumine, de la silice ou de la silice-alumine, ledit support contenant une phase d'oxyde mixte contenant du cobalt et/ou du nickel, ledit catalyseur a été préparé en introduisant au moins un composé organique comportant au moins une fonction ester. L'invention porte également sur son utilisation dans le domaine des procédés de synthèse Fischer-Tropsch.

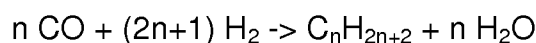


WO 2017/186408 A1

**CATALYSEUR DE COBALT A BASE D'UN SUPPORT CONTENANT UNE PHASE
D'OXYDE MIXTE CONTENANT DU COBALT ET/OU DU NICKEL PREPARE PAR
L'UTILISATION D'UN COMPOSE ESTER**

L'invention concerne un catalyseur contenant une phase active de cobalt, déposée
5 sur un support comprenant de l'alumine, de la silice ou de la silice-alumine, ledit
support contenant une phase d'oxyde mixte contenant du cobalt et/ou du nickel, ledit
catalyseur a été préparé en introduisant au moins un composé organique comportant
au moins une fonction ester. L'invention porte également sur sa méthode de
10 préparation et son utilisation dans le domaine des procédés de synthèse Fischer-
Tropsch.

La présente invention se rapporte au domaine des procédés de synthèse Fischer-
Tropsch qui permettent d'obtenir une large gamme de coupes hydrocarbonées à
partir du mélange CO + H₂, communément appelé gaz de synthèse ou syngas.
L'équation stœchiométrique simplifiée (limitée dans l'équation ci-dessous à la
15 formation d'alcane) de la synthèse Fischer-Tropsch s'écrit :



Les catalyseurs utilisés en synthèse Fischer-Tropsch sont le plus souvent des
catalyseurs supportés à base d'alumine, de silice ou de silice-alumine ou de
combinaisons de ces supports, la phase active étant principalement constituée de fer
20 (Fe) ou de cobalt (Co) éventuellement dopée par un métal noble tel que le Pt, le Rh
ou le Ru.

L'ajout d'un composé organique sur les catalyseurs Fischer-Tropsch pour améliorer
leur activité a été préconisé par l'Homme du métier.

De nombreux documents décrivent l'utilisation de différentes gammes de composés
25 organiques en tant qu'additifs, tels que des composés organiques contenant de
l'azote et/ou des composés organiques contenant de l'oxygène.

En particulier, les brevets US 5.856.260 et US 5.856.261 enseignent respectivement
l'introduction, lors de la préparation du catalyseur, de polyols de formule générale
C_nH_{2n+2}O_x avec n un nombre entier compris entre 2 et environ 6, et x un entier

compris entre 2 et 11 ou de sucres de type mono- ou disaccharides, le sucrose étant particulièrement préféré.

La demande de brevet US 2005/0026776 enseigne l'utilisation de composés chélatants de type acide nitrilotriacétique (NTA), acide trans-1,2-cyclohexdiamine-N,N,N',N' tétraacétique (CyDTA) ou acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA), ou encore de glycine, d'acide aspartique ou acide citrique pour l'obtention d'un catalyseur à taille réduite de cristallites Co_3O_4 . D'autres documents enseignent l'utilisation de polyéthers (WO2014/092278 et WO2015/183061), d'acide glyoxylique (WO2015/183059), d'acides dicarboxyliques insaturés (US2011/0028575) ou encore d'acides carboxyliques multifonctionnels de formule $\text{HOOC}-(\text{CRR}^1)_n-\text{COOH}$ avec $n \geq 1$ dans la préparation de catalyseurs Fischer-Tropsch (WO98/47618).

La demande de brevet US2014/0353213 décrit l'utilisation de lactames ou d'esters cycliques de type lactone contenant un atome d'oxygène dans le cycle (β -propiolactone, γ -butyrolactone, δ -valerolactone) ou plusieurs atomes d'oxygène dans le cycle (carbonate de propylène) pour augmenter l'activité d'un catalyseur de type CoMo ou NiMo utilisé en hydrodésulfuration d'une coupe diesel.

Le document WO2012/013866 divulgue l'utilisation d'un oligosaccharide cyclique, notamment de la cyclodextrine, comme additif d'un catalyseur Fischer-Tropsch. Ce document décrit aussi l'utilisation d'un support à base de silice-alumine contenant optionnellement une spinelle.

Cependant, aucun des documents portant sur les additifs ne décrit un catalyseur à base de cobalt déposé sur un support contenant une phase d'oxyde mixte contenant du cobalt et/ou du nickel préparé au moyen d'un composé ester.

Quels que soient les composés choisis, les modifications induites ne permettent pas toujours d'accroître suffisamment les performances du catalyseur pour rentabiliser le procédé. De plus, il est souvent très compliqué de procéder à leur déploiement industriel tant les méthodes sont complexes à mettre en œuvre.

En conséquence, il ressort comme indispensable, pour les fabricants de catalyseurs, de trouver de nouveaux catalyseurs pour la synthèse Fischer-Tropsch à performances améliorées.

Résumé

L'invention a pour objet un catalyseur contenant une phase active de cobalt, déposée sur un support comprenant de l'alumine, de la silice ou de la silice-alumine, ledit support contenant une phase d'oxyde mixte contenant du cobalt et/ou du nickel, ledit catalyseur étant préparé par un procédé comprenant au moins :

- a) une étape de mise en contact d'un support comprenant de l'alumine, de la silice ou de la silice-alumine avec au moins une solution contenant au moins un précurseur de cobalt et/ou de nickel, puis on sèche et on calcine à une température entre 700 et 1200°C, de manière à obtenir une phase d'oxyde mixte contenant du cobalt et/ou du nickel dans le support,
puis on effectue
- b) une étape de mise en contact dudit support contenant ladite phase d'oxyde mixte avec au moins une solution contenant au moins un précurseur de cobalt,
- c) une étape de mise en contact dudit support contenant ladite phase d'oxyde mixte avec au moins un composé organique comportant au moins une fonction ester,
les étapes b) et c) pouvant être réalisées séparément, dans un ordre indifférent, ou simultanément,
- d) puis on effectue une étape de séchage à une température inférieure à 200°C.

La demanderesse a en effet constaté que l'utilisation d'un composé organique comportant au moins une fonction ester en tant qu'additif organique lors de la préparation d'un catalyseur contenant une phase active de cobalt, déposée sur un support comprenant de l'alumine, de la silice ou de la silice-alumine, ledit support contenant également une phase d'oxyde mixte contenant du cobalt et/ou du nickel permettait d'obtenir un catalyseur pour la synthèse Fischer-Tropsch montrant des performances catalytiques améliorées.

En effet, le catalyseur selon l'invention montre une activité et une sélectivité augmentées par rapport aux catalyseurs contenant une phase d'oxyde mixte contenant du cobalt et/ou du nickel dans leur support mais préparés sans

additivation à l'ester ou par rapport aux catalyseurs additivés ne comportant pas de phase d'oxyde mixte contenant du cobalt et/ou du nickel dans le support. L'utilisation d'un tel composé organique durant la préparation d'un catalyseur à base de cobalt contenant un support contenant une phase d'oxyde mixte contenant du cobalt et/ou du nickel semble avoir un effet synergique sur l'activité et la sélectivité dans un procédé Fischer-Tropsch.

Sans être lié à aucune théorie, il a été découvert qu'un tel catalyseur présente une dispersion du cobalt sensiblement supérieure à celle présentée par des catalyseurs préparés en l'absence d'un tel composé organique. Il en résulte la présence d'un plus grand nombre de sites actifs pour les catalyseurs préparés en présence d'au moins un composé organique contenant au moins une fonction ester, même si ce composé d'ester est au moins partiellement éliminé par la suite par un séchage et éventuellement une calcination.

Selon une variante, la teneur en phase d'oxyde mixte dans le support est comprise entre 0,1 et 50 % poids par rapport au poids du support.

Selon une variante, la phase d'oxyde mixte comprend un aluminat de formule CoAl_2O_4 ou NiAl_2O_4 dans le cas d'un support à base d'alumine ou de silice-alumine.

Selon une variante, la phase d'oxyde mixte comprend un silicate de formule Co_2SiO_4 ou Ni_2SiO_4 dans le cas d'un support à base de silice ou de silice-alumine.

Selon une variante, la teneur en silice dudit support est comprise entre 0,5% poids à 30% poids par rapport au poids du support avant la formation de la phase d'oxyde mixte lorsque le support est une silice-alumine.

Selon une variante, le composé organique comportant une fonction ester introduit lors de l'étape c) est choisi parmi un ester d'acide carboxylique ou un ester d'acide carbonique, linéaire ou cyclique.

Selon cette variante, le composé organique comportant une fonction ester est choisi parmi le γ -valerolactone, le méthyl-laurate, le diéméthylsuccinate ou le carbonate de propylène.

Selon une variante, le rapport molaire de composé organique comportant au moins une fonction ester introduit lors de l'étape c) par rapport à l'élément de cobalt introduit à l'étape b) est compris entre 0,01 et 2,0 mol/mol.

Selon une variante, la teneur en élément cobalt introduit lors de l'étape b) en tant que phase active est comprise entre 2 et 40 % poids exprimé en élément cobalt métallique par rapport au poids total du catalyseur.

5 Selon une variante, le catalyseur comprend en outre un élément choisi parmi les groupes VIII B, IA, IB, IIA, IIB, IIIA, IIIB et VA.

Selon une variante, le catalyseur contient en outre un composé organique autre que le composé comprenant au moins une fonction ester, ledit composé organique contenant de l'oxygène et/ou de l'azote.

10 Selon cette variante, le composé organique est choisi parmi un composé comportant une ou plusieurs fonctions chimiques choisies parmi une fonction carboxylique, alcool, éther, aldéhyde, cétone, amine, nitrile, imide, oxime, urée et amide.

Selon une variante, après l'étape de séchage d), on effectue une étape de calcination e) à une température comprise entre 200 et 550°C, sous une atmosphère inerte ou sous une atmosphère contenant de l'oxygène.

15 Selon une variante, on réduit le catalyseur obtenu à l'étape de séchage d) ou obtenu à l'étape de calcination e) à une température comprise entre 200°C et 500°C.

L'invention concerne également l'utilisation du catalyseur selon l'invention dans un procédé de synthèse Fischer-Tropsch dans lequel le catalyseur selon l'invention est mis en contact avec une charge comprenant du gaz de synthèse sous une pression
20 totale comprise entre 0,1 et 15 MPa, sous une température comprise entre 150 et 350°C, et à une vitesse volumique horaire comprise entre 100 et 20000 volumes de gaz de synthèse par volume de catalyseur et par heure avec un rapport molaire H₂/CO du gaz de synthèse entre 0,5 et 4.

25 Dans la suite, les groupes d'éléments chimiques sont donnés selon la classification CAS (CRC Handbook of Chemistry and Physics, éditeur CRC press, rédacteur en chef D.R. Lide, 81^{ème} édition, 2000-2001). Par exemple, le groupe VIII selon la classification CAS correspond aux métaux des colonnes 8, 9 et 10 selon la nouvelle classification IUPAC.

30 Les propriétés texturales et structurales du support et du catalyseur décrits ci-après sont déterminées par les méthodes de caractérisation connues de l'homme du métier. Le volume poreux total et la distribution poreuse sont déterminés dans la

présente invention par porosimétrie à l'azote tel que décrit dans l'ouvrage « Adsorption by powders and porous solids. Principles, methodology and applications » écrit par F. Rouquérol, J. Rouquérol et K. Sing, Academic Press, 1999. On entend par surface spécifique, la surface spécifique BET (S_{BET} en m^2/g) déterminée par adsorption d'azote conformément à la norme ASTM D 3663-78 établie à partir de la méthode BRUNAUER-EMMETT-TELLER décrite dans le périodique "*The Journal of American Society*", 1938, 60, 309.

Description détaillée de l'invention

Le catalyseur selon l'invention est un catalyseur contenant une phase active de cobalt, déposée sur un support comprenant de l'alumine, de la silice ou de la silice-alumine, ledit support contenant une phase d'oxyde mixte contenant du cobalt et/ou du nickel, ledit catalyseur étant préparé par un procédé comprenant au moins :

- a) une étape de mise en contact d'un support comprenant de l'alumine, de la silice ou de la silice-alumine avec au moins une solution contenant au moins un précurseur de cobalt et/ou de nickel, puis on sèche et on calcine à une température entre 700 et 1200°C, de manière à obtenir une phase d'oxyde mixte contenant du cobalt et/ou du nickel dans le support, puis on effectue
 - b) une étape de mise en contact dudit support contenant ladite phase d'oxyde mixte avec au moins une solution contenant au moins un précurseur de cobalt,
 - c) une étape de mise en contact dudit support contenant ladite phase d'oxyde mixte avec au moins un composé organique comportant au moins une fonction ester,
- les étapes b) et c) pouvant être réalisées séparément, dans un ordre indifférent, ou simultanément,
- d) puis on effectue une étape de séchage à une température inférieure à 200°C.

Les différentes étapes du procédé menant au catalyseur selon l'invention seront détaillées par la suite :

Etape a) Formation de la phase d'oxyde mixte contenant du cobalt et/ou du nickel

L'objectif de l'étape a) est la formation d'une phase d'oxyde mixte contenant du cobalt et/ou du nickel dans un support comprenant de l'alumine, de la silice ou de la silice-alumine par la mise en contact d'une solution contenant au moins un précurseur de cobalt et/ou de nickel, suivie d'un séchage et d'une calcination à haute température.

Il est connu que la présence d'une phase d'oxyde mixte contenant du cobalt et/ou du nickel dans un support de type alumine, silice ou silice-alumine permet d'améliorer la résistance au phénomène d'attrition chimique et mécanique dans un procédé Fischer-Tropsch, et donc de stabiliser le support.

La formation de la phase d'oxyde mixte dans le support, souvent appelé étape de stabilisation du support, peut être effectuée par toute méthode connue de l'Homme du métier. Elle est généralement effectuée en introduisant le cobalt et/ou le nickel sous forme d'un précurseur de sel par exemple de type nitrate sur le support initial contenant l'alumine, la silice ou la silice-alumine. Par calcination à très haute température, la phase d'oxyde mixte contenant du cobalt et/ou du nickel, est formée et stabilise l'ensemble du support. Le cobalt et/ou le nickel contenu dans la phase d'oxyde mixte n'est pas réductible lors de l'activation finale du catalyseur Fischer-Tropsch (réduction). Le cobalt et/ou le nickel contenu dans la phase d'oxyde mixte ne constitue donc pas la phase active du catalyseur.

Selon l'étape a) on effectue une étape de mise en contact d'un support comprenant de l'alumine, de la silice ou de la silice-alumine avec au moins une solution contenant au moins un précurseur de cobalt et/ou de nickel, puis on sèche et on calcine à une température entre 700 et 1200°C, de manière à obtenir une phase d'oxyde mixte contenant du cobalt et/ou du nickel dans le support.

Plus particulièrement, l'étape a) de mise en contact peut être effectuée par imprégnation, de préférence à sec, d'un support comprenant de l'alumine, de la silice ou de la silice-alumine, préformé ou en poudre, avec au moins une solution aqueuse

contenant le précurseur de cobalt et/ou de nickel, suivie d'un séchage et d'une calcination à une température comprise entre 700 et 1200°C.

Le cobalt est mis au contact du support par l'intermédiaire de tout précurseur de cobalt soluble en phase aqueuse. De manière préférée, le précurseur de cobalt est
5 introduit en solution aqueuse, de préférence sous forme de nitrate, de carbonate, d'acétate, de chlorure, de complexes formés avec les acétylacétonates, ou de tout autre dérivé inorganique soluble en solution aqueuse, laquelle est mise en contact avec ledit support. Le précurseur de cobalt avantageusement utilisé est le nitrate de cobalt ou l'acétate de cobalt.

10 Le nickel est mis au contact du support par l'intermédiaire de tout précurseur de nickel soluble en phase aqueuse. De manière préférée, ledit précurseur de nickel est introduit en solution aqueuse, par exemple sous forme de nitrate, de carbonate, d'acétate, de chlorure, d'hydroxyde, d'hydroxycarbonate, d'oxalate, de complexes formés avec les acétylacétonates, ou de tout autre dérivé inorganique soluble en
15 solution aqueuse, laquelle est mise en contact avec ledit support. Le précurseur de nickel avantageusement utilisé est le nitrate de nickel, le chlorure de nickel, l'acétate de nickel ou le hydroxycarbonate de nickel.

La teneur totale en cobalt et/ou en nickel est avantageusement comprise entre 1 et 20 % poids et de préférence entre 2 et 10 % poids par rapport au poids du support
20 final.

Le séchage est avantageusement effectué à une température comprise entre 60°C et 200°C, de préférence pendant une durée allant de 30 minutes à trois heures.

La calcination est effectuée à une température comprise entre 700 et 1200°C, de préférence comprise entre 850 et 1200°C, et de manière préférée comprise entre
25 850 et 900°C, généralement pendant une durée comprise entre une heure et 24 heures et de préférence comprise entre 2 heures et 5 heures. La calcination est généralement effectuée sous atmosphère oxydante, par exemple sous air, ou sous air appauvri en oxygène ; elle peut également être effectuée au moins en partie sous azote. Elle permet de transformer les précurseurs de cobalt et/ou de nickel et
30 l'alumine et/ou la silice en phase d'oxyde mixte contenant du cobalt et/ou du nickel.

Selon une variante, la calcination peut également être effectuée en deux étapes, ladite calcination est avantageusement réalisée à une température comprise entre

300°C et 600°C sous air pendant une durée comprise entre une demi-heure et trois heures, puis à une température comprise entre 700°C et 1200°C, de préférence comprise entre 850 et 1200°C et de manière préférée entre 850 et 900°C, généralement pendant une durée comprise entre une heure et 24 heures, et de
5 préférence comprise entre 2 heures et 5 heures.

Le support comprend de l'alumine, de la silice ou de la silice-alumine.

Lorsque le support comprend de l'alumine, il contient plus de 50 % poids d'alumine par rapport au poids du support avant la formation de la phase oxyde mixte et, de
10 façon préférée, il contient uniquement de l'alumine. L'alumine peut être présente sous une forme cristallographique de type alumine gamma, delta, thêta, alpha, prises seules ou en mélange.

Dans un autre cas préféré, le support comprend de la silice. Dans ce cas, il contient plus de 50 % poids de silice par rapport au poids du support avant la formation de la
15 phase oxyde mixte et, de façon préférée, il contient uniquement de la silice. Les sources de silicium sont bien connues de l'homme du métier.

Dans un autre cas préféré, le support comprend une silice-alumine. On entend par un support comprenant une silice-alumine un support dans lequel le silicium et l'aluminium est sous forme d'agglomérats de silice ou d'alumine respectivement,
20 d'aluminosilicate amorphe ou toute autre phase mixte contenant du silicium et de l'aluminium, étant entendu que le support n'est pas mésostructuré. De préférence, l'alumine et la silice sont présents sous forme de mélange d'oxydes $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. La teneur en silice dans le support silice-alumine varie de 0,5% poids à 30% poids, de manière préférée de 1% poids à 25% poids, et de manière encore plus préférée de
25 1,5 à 20% poids par rapport au poids du support avant la formation de la phase oxyde mixte.

Selon une variante préférée, le support est constitué d'alumine, de silice ou de silice-alumine, et de manière particulièrement préférée le support est constitué de silice-alumine.

30 Le support contient également une phase d'oxyde mixte contenant du cobalt et/ou du nickel. On entend par phase d'oxyde mixte contenant du cobalt et/ou du nickel, une

phase dans laquelle des cations de cobalt et/ou du nickel sont combinés avec les ions oxydes O^{2-} du support d'alumine et/ou de silice formant ainsi une phase mixte contenant des aluminates et/ou des silicates contenant du cobalt et/ou du nickel. La phase d'oxyde mixte peut être sous forme amorphe ou sous forme cristallisée.

5 Lorsque le support est à base d'alumine, la phase d'oxyde mixte peut comprendre un aluminate de formule $CoAl_2O_4$ ou $NiAl_2O_4$, sous forme amorphe ou cristallisée, par exemple sous forme spinelle.

Lorsque le support est à base de silice, la phase d'oxyde mixte peut comprendre un silicate de formule Co_2SiO_4 ou Ni_2SiO_4 (cobalt- ou nickelorthosilicate), sous forme
10 amorphe ou cristallisée.

Lorsque le support est à base de silice-alumine, la phase d'oxyde mixte peut comprendre un aluminate de formule $CoAl_2O_4$ ou $NiAl_2O_4$ sous forme amorphe ou cristallisée, par exemple sous forme spinelle, et/ou un silicate de formule Co_2SiO_4 ou Ni_2SiO_4 , sous forme amorphe ou cristallisée.

15 Généralement, la teneur de la phase d'oxyde mixte dans le support est comprise entre 0,1 et 50 % poids par rapport au poids du support, de préférence entre 0,5 et 30 % poids, et de manière plus préférée entre 1 et 20% poids.

La présence de phase d'oxyde mixte dans le catalyseur selon l'invention se mesure par réduction en température programmée RTP (ou TPR pour "temperature
20 programmed reduction" selon la terminologie anglo-saxonne) tel que par exemple décrit dans *Oil & Gas Science and Technology, Rev. IFP, Vol. 64 (2009), No. 1, pp. 11-12*. Selon cette technique, le catalyseur est chauffé sous flux d'un réducteur, par exemple sous flux de dihydrogène. La mesure du dihydrogène consommé en fonction de la température donne des informations quantitatives sur la réductibilité
25 des espèces présentes. La présence d'une phase d'oxyde mixte dans le catalyseur se manifeste ainsi par une consommation de dihydrogène à une température supérieure à environ 800°C.

Le support peut présenter une morphologie sous forme de billes, d'extrudés (par exemple de forme trilobes ou quadrilobes) ou de pastilles, notamment lorsque ledit
30 catalyseur est mis en œuvre dans un réacteur fonctionnant en lit fixe, ou présenter une morphologie sous forme de poudre de granulométrie variable, notamment

lorsque ledit catalyseur est mis en œuvre dans un réacteur de type colonne à bulles (ou "slurry bubble column" selon la terminaison anglaise). La taille des grains du catalyseur peut être comprise entre quelques microns et quelques centaines de microns. Pour une mise en œuvre en réacteur "slurry", la taille des particules du catalyseur est préférentiellement comprise entre 10 microns et 500 microns, de manière préférée entre 10 microns et 300 microns, de manière très préférée entre 20 et 200 microns, et de manière encore plus préférée entre 30 et 160 microns.

La surface spécifique du support contenant la phase d'oxyde mixte est généralement comprise entre 50 m²/g et 500 m²/g, de préférence entre 100 m²/g et 300 m²/g, de façon plus préférée entre 150 m²/g et 250²/g. Le volume poreux dudit support est généralement compris entre 0,3 ml/g et 1,2 ml/g, et de préférence compris entre 0,4 ml/g et 1 ml/g.

Ainsi, à l'issue de ladite étape a), ledit support comprenant de l'alumine, de la silice ou de la silice-alumine comprend en outre une phase d'oxyde mixte contenant du cobalt et/ou du nickel.

Etape b) et c) : Introduction de la phase active et du composé ester

Après la formation de la phase d'oxyde mixte, on effectue les étapes suivantes dans la préparation du catalyseur selon l'invention :

- b) une étape de mise en contact dudit support contenant ladite phase d'oxyde mixte avec au moins une solution contenant au moins un précurseur de cobalt,
 - c) une étape de mise en contact dudit support contenant ladite phase d'oxyde mixte avec au moins un composé organique comportant au moins une fonction ester,
- les étapes b) et c) pouvant être réalisées séparément, dans un ordre indifférent, ou simultanément.

L'étape b) de mise en contact dudit support avec au moins une solution contenant au moins un précurseur de cobalt, peut être réalisée par toute méthode bien connue de

l'Homme du métier. Ladite étape b) est préférentiellement réalisée par imprégnation du support par au moins une solution contenant au moins un précurseur de cobalt. En particulier, ladite étape b) peut être réalisée par imprégnation à sec, par imprégnation en excès, ou encore par dépôt – précipitation (tel que décrit dans les
5 brevets US 5.874.381 et US 6.534.436) selon des méthodes bien connues de l'Homme du métier. De manière préférée, ladite étape b) est réalisée par imprégnation à sec, laquelle consiste à mettre en contact le support du catalyseur avec une solution, contenant au moins un précurseur de cobalt, dont le volume est égal au volume poreux du support à imprégner. Cette solution contient le précurseur
10 de cobalt à la concentration voulue.

Le cobalt est mis au contact dudit support par l'intermédiaire de tout précurseur de cobalt soluble en phase aqueuse ou en phase organique. Lorsqu'il est introduit en solution organique, ledit précurseur de cobalt est par exemple l'acétate de cobalt. De manière préférée, ledit précurseur de cobalt est introduit en solution aqueuse, par
15 exemple sous forme de nitrate, de carbonate, d'acétate, de chlorure, de complexes formés avec les acétylacétonates, ou de tout autre dérivé inorganique soluble en solution aqueuse, laquelle est mise en contact avec ledit support. On utilise avantageusement comme précurseur de cobalt, le nitrate de cobalt ou l'acétate de cobalt.

20 La teneur en élément cobalt est comprise entre 2 et 40 % poids, de préférence entre 5 et 30 % poids, et de manière plus préférée entre 10 et 25 % poids exprimé en élément cobalt métallique par rapport au poids total du catalyseur.

Le catalyseur peut avantageusement comprendre en outre au moins un élément choisi parmi un élément des groupes VIII B, IA, IB, IIA, IIB, IIIA, IIIB et/ou VA.

25 Les éventuels éléments du groupe VIII B préférés sont le platine, le ruthénium et le rhodium. Les éléments du groupe IA préférés sont le sodium et le potassium. Les éléments du groupe IB préférés sont l'argent et l'or. Les éléments du groupe IIA préférés sont le manganèse et le calcium. L'élément du groupe IIB préféré est le zinc. Les éléments du groupe IIIA préférés sont le bore et l'indium. Les éléments du
30 groupe IIIB préférés sont le lanthane et le cérium. L'élément du groupe VA préféré est le phosphore.

La teneur en élément éventuel des groupes VIII B, IA, IB, IIA, IIB, IIIA, IIIB et/ou VA est comprise entre 50 ppm et 20 % poids, de préférence entre 100 ppm et 15 % poids, et de manière plus préférée entre 100 ppm et 10 % poids exprimé en élément par rapport au poids total du catalyseur.

5

Selon une variante, lorsque le catalyseur contient un élément ou plusieurs éléments supplémentaires des groupes VIII B, IA, IB, IIA, IIB, IIIA, IIIB et/ou VA, ce ou ces éléments peuvent être soit initialement présent sur le support avant la préparation du catalyseur, soit introduit à n'importe quel moment de la préparation et par toutes

10 méthodes connues de l'homme du métier.

La mise en contact du composé organique employé pour la mise en œuvre de ladite étape c) avec ledit support est réalisée par imprégnation, notamment par imprégnation à sec ou imprégnation en excès, préférentiellement par imprégnation à

15 sec. Ledit composé organique est préférentiellement imprégné sur ledit support après solubilisation en solution aqueuse.

Ledit composé organique comporte au moins une fonction ester. Il peut être choisi parmi un ester d'acide carboxylique ou un ester d'acide carbonique, cyclique ou linéaire.

20 Dans le cas d'un ester cyclique d'acide carboxylique, le composé peut être un ester cyclique comportant un atome d'oxygène dans la structure cyclique, tel que les butyrolactones, valérolactones ou caprolactones. De préférence, le composé est la γ -valérolactone.

Dans le cas d'un ester linéaire d'acide carboxylique, le composé peut être un

25 composé comportant une seule fonction d'ester, tel que le méthyl-laurate, ou un composé comportant au moins deux fonctions d'ester, tel que le succinate de dialkyle C1-C4, et en particulier le diméthyl-succinate.

Dans le cas d'un ester cyclique d'acide carbonique, le composé peut être un ester cyclique comportant plus d'un atome d'oxygène dans la structure cyclique, tel que le

30 carbonate de d'éthylène, le carbonate de propylène ou le carbonate de triméthylène. De préférence, le composé est le carbonate de propylène.

Dans le cas d'un ester linéaire d'acide carbonique, le composé peut être le carbonate de diméthyle, le carbonate de diéthyle ou le carbonate de diphényle.

Le rapport molaire de composé organique comportant au moins une fonction ester introduit lors de l'étape c) par rapport à l'élément de cobalt introduit à l'étape b) est compris entre 0,01 et 2,0 mol/mol, de préférence compris entre 0,05 et 1,0.

Le catalyseur selon l'invention peut comprendre en plus du composé organique comportant au moins une fonction ester un autre composé organique ou un groupe de composés organiques connus pour leur rôle d'additifs. La fonction des additifs est d'augmenter l'activité catalytique par rapport aux catalyseurs non additivés. Plus particulièrement, le catalyseur selon l'invention peut en outre comprendre un ou plusieurs composés organiques contenant de l'oxygène et/ou de l'azote.

Généralement, le composé organique est choisi parmi un composé comportant une ou plusieurs fonctions chimiques choisies parmi une fonction carboxylique, alcool, éther, aldéhyde, cétone, amine, nitrile, imide, oxime, urée et amide.

Le composé organique contenant de l'oxygène peut être l'un ou plusieurs choisis parmi les composés comportant une ou plusieurs fonctions chimiques choisies parmi une fonction carboxylique, alcool, éther, aldéhyde ou cétone. A titre d'exemple, le composé organique contenant de l'oxygène peut être l'un ou plusieurs choisis dans le groupe constitué par l'éthylèneglycol, le diéthylèneglycol, le triéthylèneglycol, un polyéthylèneglycol (avec un poids moléculaire compris entre 200 et 1500 g/mol), le propylèneglycol, le 2-butoxyéthanol, 2-(2-butoxyéthoxy)éthanol, 2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol, le triéthylèneglycol-diméthyléther, le glycérol, l'acétophénone, la 2,4-pentanedione, la pentanone, l'acide acétique, l'acide maléique, l'acide malique, l'acide malonique, l'acide malique, l'acide oxalique, l'acide gluconique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide succinique, l'acide γ -cétovalérique, la γ -valérolactone, l'acide 4-hydroxyvalérique, l'acide 2-pentenoïque, l'acide 3-pentenoïque, l'acide 4-pentenoïque, l'acétoacétate de méthyle, le dibenzofurane, un éther couronne, l'acide orthophtalique et le glucose.

Le composé organique contenant de l'azote peut être l'un ou plusieurs choisis parmi les composés comportant une ou plusieurs fonctions chimiques choisies parmi une

fonction amine ou nitrile. A titre d'exemple, le composé organique contenant de l'azote peut être l'un ou plusieurs choisis dans le groupe constitué par l'éthylènediamine, la diéthylènetriamine, l'hexaméthylènediamine, la triéthylènetétramine, la tétraéthylène-pentamine, la pentaéthylènehexamine, l'acétonitrile, l'octylamine, la guanidine ou un carbazole.

Le composé organique contenant de l'oxygène et de l'azote peut être l'un ou plusieurs choisis parmi les composés comportant une ou plusieurs fonctions chimiques choisies parmi une fonction acide carboxylique, alcool, éther, aldéhyde, cétone, amine, nitrile, imide, amide, urée ou oxime. A titre d'exemple, le composé organique contenant de l'oxygène et de l'azote peut être l'un ou plusieurs choisis dans le groupe constitué par l'acide 1,2-cyclohexanediaminetétraacétique, la monoéthanolamine (MEA), la N-méthylpyrrolidone, le diméthylformamide, l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA), l'alanine, la glycine, la proline, la lysine, l'acide nitrilotriacétique (NTA), l'acide N-(2-hydroxyéthyl)éthylènediamine-N,N',N'-triacétique (HEDTA), l'acide diéthylène-triaminepentaacétique (DTPA), la tétraméthylurée, l'acide glutamique, le diméthylglyoxime, la bicine ou la tricine, ou encore un lactame.

Le rapport molaire total de composé(s) organique(s) contenant de l'oxygène et/ou de l'azote autre que le composé organique comportant au moins une fonction ester par rapport à l'élément de cobalt introduit à l'étape b) est compris entre 0,01 à 2 mol/mol, de préférence compris entre 0,1 à 2 mol/mol, de manière préférée compris entre 0,2 et 1,5 mol/mol, calculé sur la base des composants introduits dans la ou les solution(s) d'imprégnation.

Lorsque le catalyseur contient en outre un composé organique autre que le composé organique comportant au moins une fonction ester, ce composé organique peut être soit initialement présent sur le support avant la préparation du catalyseur, soit incorporé au catalyseur à n'importe quel moment de la préparation et par toutes méthodes connues de l'homme du métier.

Mises en œuvre des étapes b) et c)

Le procédé de préparation du catalyseur selon l'invention, notamment les étapes b) et c) comporte plusieurs modes de mises en œuvre. Ils se distinguent notamment par le moment de l'introduction du composé organique qui peut être effectuée soit en même temps que l'imprégnation du cobalt de la phase active (co-imprégnation), soit après l'imprégnation du cobalt de la phase active (post-imprégnation), soit avant l'imprégnation du cobalt de la phase active (pré-imprégnation). De plus, on peut combiner les modes de mise en œuvre.

Un premier mode de mise en œuvre consiste à effectuer lesdites étapes b) et c) de façon simultanée de sorte que ledit composé organique et au moins ledit précurseur de cobalt présent dans la phase active sont co-imprégnés sur ledit support (co-imprégnation). Ledit premier mode de mise en œuvre comprend avantageusement la mise en œuvre d'une ou plusieurs étapes b). En particulier, une ou plusieurs étapes b) précède(nt) et/ou suive(nt) avantageusement ladite étape de co-imprégnation. Ledit premier mode de mise en œuvre peut comprendre plusieurs étapes de co-imprégnation.

Un deuxième mode de mise en œuvre consiste à effectuer ladite étape b) préalablement à ladite étape c) (post-imprégnation). Conformément audit deuxième mode de mise en œuvre, une ou plusieurs étapes b) de mise en contact d'au moins du cobalt présent dans la phase active du catalyseur précède(nt) ladite étape c).

Un troisième mode de mise en œuvre consiste à effectuer ladite étape c) préalablement à ladite étape b) (pré-imprégnation). De manière avantageuse, ladite étape c) est suivie de plusieurs étapes b).

Lorsque les étapes b) et c) sont réalisées séparément (post-imprégnation ou pré-imprégnation), une étape de séchage est avantageusement effectuée entre les étapes d'imprégnation. L'étape de séchage intermédiaire est effectuée à une température inférieure à 200°C, avantageusement comprise entre 50 et 180°C, de préférence entre 70 et 150°C, de manière très préférée entre 75 et 130°C et optionnellement une période de maturation a été observée entre l'étape d'imprégnation et l'étape de séchage intermédiaire.

Chacun des trois modes de mises en œuvre décrits ci-dessus peut être effectué de manière indépendante de sorte que le catalyseur selon l'invention est préparé soit selon ledit premier mode de mise en œuvre, soit selon ledit deuxième mode de mise en œuvre soit encore selon ledit troisième mode de mise en œuvre. Toutefois, il peut être avantageux d'associer ledit premier mode avec ledit deuxième mode ou avec ledit troisième mode : aussi bien le cobalt présent dans la phase active que le composé organique sont déposés au moins à deux reprises sur le support du catalyseur, à savoir au moins une fois par co-imprégnation et au moins une fois par imprégnation successive.

Avantageusement, après chaque étape d'imprégnation, que ce soit une étape d'imprégnation du cobalt ou du composé organique, on laisse mûrir le support imprégné. La maturation permet à la solution d'imprégnation de se disperser de manière homogène au sein du support.

Toute étape de maturation décrite dans la présente invention est avantageusement réalisée à pression atmosphérique, dans une atmosphère saturée en eau et à une température comprise entre 17°C et 50°C, et de préférence à température ambiante. Généralement une durée de maturation comprise entre dix minutes et quarante-huit heures et de préférence comprise entre trente minutes et cinq heures, est suffisante. Des durées plus longues ne sont pas exclues, mais n'apportent pas nécessairement d'amélioration.

Toute solution d'imprégnation décrite dans la présente invention peut comprendre tout solvant polaire connu de l'homme du métier. Ledit solvant polaire utilisé est avantageusement choisi dans le groupe formé par le méthanol, l'éthanol, l'eau, le phénol, le cyclohexanol, pris seuls ou en mélange. Ledit solvant polaire peut également être avantageusement choisi dans le groupe formé par le carbonate de propylène, le DMSO (diméthylsulfoxyde), la N-méthylpyrrolidone (NMP) ou le sulfolane, pris seul ou en mélange. De manière préférée, on utilise un solvant protique polaire. Une liste des solvants polaires usuels ainsi que leur constante diélectrique peut être trouvée dans le livre « Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry » C. Reichardt, Wiley-VCH, 3ème édition, 2003, pages 472-474. De manière très préférée, le solvant utilisé est l'eau ou l'éthanol, et de manière

particulièrement préférée, le solvant est l'eau. Dans un mode de réalisation possible, le solvant peut être absent dans la solution d'imprégnation.

Lorsqu'on effectue plusieurs étapes d'imprégnation, chaque étape d'imprégnation est de préférence suivie d'une étape de séchage intermédiaire à une température inférieure à 200°C, avantageusement comprise entre 50 et 180°C, de préférence entre 70 et 150°C, de manière très préférée entre 75 et 130°C et optionnellement une période de maturation a été observée entre l'étape d'imprégnation et l'étape de séchage intermédiaire.

Etape d) de séchage

Conformément à l'étape de séchage d) de la mise en œuvre pour la préparation du catalyseur, préparé selon au moins un mode de mise en œuvre décrit ci-dessus, le séchage est réalisé à une température inférieure à 200°C, avantageusement comprise entre 50 et 180°C, de préférence entre 70 et 150°C, de manière très préférée entre 75 et 130°C. L'étape de séchage est préférentiellement réalisée pendant une durée comprise entre 1 et 4 heures, de préférence sous une atmosphère inerte ou sous une atmosphère contenant de l'oxygène.

L'étape de séchage peut être effectuée par toute technique connue de l'Homme du métier. Elle est avantageusement effectuée à pression atmosphérique ou à pression réduite. De manière préférée, cette étape est réalisée à pression atmosphérique. Elle est avantageusement effectuée en lit traversé en utilisant de l'air ou tout autre gaz chaud. De manière préférée, lorsque le séchage est effectué en lit fixe, le gaz utilisé est soit l'air, soit un gaz inerte comme l'argon ou l'azote. De manière très préférée, le séchage est réalisé en lit traversé en présence d'azote et/ou d'air. De préférence, l'étape de séchage a une durée courte comprise entre 5 minutes et 4 heures, de préférence entre 30 minutes et 4 heures et de manière très préférée entre 1 heure et 3 heures.

Selon une première variante, le séchage est conduit de manière à conserver de préférence au moins 30 % du composé organique comportant au moins une fonction ester introduit lors d'une étape d'imprégnation, de préférence cette quantité est

supérieure à 50% et de manière encore plus préférée, supérieure à 70%, calculée sur la base du carbone restant sur le catalyseur. Lorsqu'un composé organique contenant de l'oxygène et/ou de l'azote autre que le composé organique comportant au moins une fonction ester est présent, l'étape de séchage est réalisée de manière
5 à conserver de préférence au moins 30 %, de préférence au moins 50 %, et de manière très préférée au moins 70 % de la quantité introduite calculée sur la base du carbone restant sur le catalyseur.

A l'issue de l'étape de séchage d), on obtient alors un catalyseur séché, qui sera soumis à une étape d'activation pour sa mise en œuvre ultérieure en synthèse
10 Fischer -Tropsch.

Selon une autre variante, à l'issue de l'étape d) de séchage, on effectue une étape de calcination e) à une température comprise entre 200°C et 550°C, de préférence comprise entre 250°C et 500°C, sous une atmosphère inerte (azote par exemple) ou sous une atmosphère contenant de l'oxygène (air par exemple). La durée de ce
15 traitement thermique est généralement comprise entre 0,5 heures et 16 heures, de préférence entre 1 heure et 5 heures. Après ce traitement, le cobalt de la phase active se trouve ainsi sous forme oxyde et le catalyseur ne contient plus ou très peu de composé organique introduit lors de sa synthèse. Cependant l'introduction du composé organique lors de sa préparation a permis d'augmenter la dispersion de la
20 phase active menant ainsi à un catalyseur plus actif et/ou plus sélectif.

Activation (Réduction)

Préalablement à son utilisation dans le réacteur catalytique et la mise en œuvre du procédé Fischer-Tropsch selon l'invention, le catalyseur séché obtenu à l'étape d) ou le catalyseur calciné obtenu à l'étape e) subit avantageusement un traitement
25 réducteur, par exemple avec de l'hydrogène, pur ou dilué, à haute température. Ce traitement permet d'activer ledit catalyseur et de former des particules de cobalt métallique à l'état zéro valent. La température de ce traitement réducteur est préférentiellement comprise entre 200 et 500°C et sa durée est comprise entre 2 et 20 heures.

Ce traitement réducteur est effectué soit in situ (dans le même réacteur que celui où est opérée la réaction de Fischer-Tropsch selon le procédé de l'invention), soit ex situ avant d'être chargé dans le réacteur.

Procédé de Fischer-Tropsch

- 5 Enfin, un autre objet de l'invention est l'utilisation du catalyseur selon l'invention dans un procédé de synthèse Fischer-Tropsch.

Le procédé de Fischer-Tropsch selon l'invention conduit à la production d'hydrocarbures essentiellement linéaires et saturés C₅+ (ayant au moins 5 atomes
10 de carbone par molécule). Les hydrocarbures produits par le procédé de l'invention sont ainsi des hydrocarbures essentiellement paraffiniques, dont la fraction présentant les points d'ébullition les plus élevés peut être convertie avec un rendement élevé en distillats moyens (coupes gasoil et kérosène) par un procédé d'hydroconversion tel que l'hydrocraquage et/ou l'hydroisomérisation catalytique(s).

15 La charge employée pour la mise en œuvre du procédé de l'invention comprend du gaz de synthèse. Le gaz de synthèse est un mélange comprenant notamment du monoxyde de carbone et d'hydrogène présentant des rapports molaires H₂/CO pouvant varier dans un rapport de 0,5 à 4 en fonction du procédé par lequel il a été
20 obtenu. Le rapport molaire H₂/CO du gaz de synthèse est généralement voisin de 3 lorsque le gaz de synthèse est obtenu à partir du procédé de vaporeformage d'hydrocarbures ou d'alcool. Le rapport molaire H₂/CO du gaz de synthèse est de l'ordre de 1,5 à 2 lorsque le gaz de synthèse est obtenu à partir d'un procédé d'oxydation partielle. Le rapport molaire H₂/CO du gaz de synthèse est généralement
25 voisin de 2,5 lorsqu'il est obtenu à partir d'un procédé de reformage thermique. Le rapport molaire H₂/CO du gaz de synthèse est généralement voisin de 1 lorsqu'il est obtenu à partir d'un procédé de gazéification et de reformage du CO₂.

Le catalyseur utilisé dans le procédé de synthèse d'hydrocarbures selon l'invention peut être mis en œuvre dans différents types de réacteurs, par exemple en lit fixe, en
30 lit mobile, en lit bouillonnant ou encore en lit fluidisé triphasique. La mise en œuvre du catalyseur en suspension dans un réacteur fluidisé triphasique, préférentiellement

de type colonne à bulle, est préférée. Dans cette mise en œuvre préférée du catalyseur, ledit catalyseur est divisé à l'état de poudre très fine, particulièrement de l'ordre de quelques dizaines de microns, cette poudre formant une suspension avec le milieu réactionnel. Cette technologie est également connue sous la terminologie de procédé "slurry" par l'homme du métier.

Le procédé de synthèse d'hydrocarbures selon l'invention est opéré sous une pression totale comprise entre 0,1 et 15 MPa, de préférence entre 0,5 et 10 MPa, sous une température comprise entre 150 et 350°C, de préférence entre 180 et 270°C. La vitesse volumique horaire est avantageusement comprise entre 100 et 20000 volumes de gaz de synthèse par volume de catalyseur et par heure (100 à 20000 h⁻¹) et de préférence entre 400 et 10000 volumes de gaz de synthèse par volume de catalyseur et par heure (400 à 10000 h⁻¹).

Les exemples qui suivent démontrent les gains en performances sur les catalyseurs selon l'invention.

Exemples

Exemple 1 (comparatif) : Catalyseur A de formule Co/Al₂O₃.

Un catalyseur A comprenant du cobalt déposé sur un support d'alumine est préparé par imprégnation à sec d'une solution aqueuse de nitrate de cobalt de manière à déposer en deux étapes successives de l'ordre de 10% poids de Co sur une poudre d'alumine gamma (PURALOX® SCCa 5/170, SASOL) de granulométrie moyenne égale à 80 µm, de surface 165 m²/g et de volume poreux mesuré par isotherme d'adsorption d'azote à 0,4 ml/g.

Après une première imprégnation à sec, le solide est séché en lit traversé à 120°C pendant 3h sous air puis calciné à 400°C pendant 4h en lit traversé sous flux d'air. Le catalyseur intermédiaire contient environ 6% poids de Co. Il est soumis à une deuxième étape d'imprégnation à sec au moyen d'une solution de nitrate de cobalt. Le solide obtenu est séché en lit traversé à 120°C pendant 3h sous air puis calciné à 400°C pendant 4h en lit traversé sous flux d'air. On obtient le catalyseur final A qui contient 10,5% poids de Co (sous forme d'oxyde Co₃O₄).

Exemple 2 (comparatif) : Catalyseur B de formule Co / Al₂O₃.SiO₂

Un catalyseur B comprenant du cobalt déposé sur un support de silice-alumine est préparé par imprégnation à sec d'une solution aqueuse de nitrate de cobalt de manière à déposer en une étape environ 10% poids de Co sur une silice-alumine contenant initialement 5% poids de SiO₂ et possédant une surface spécifique de 180 m²/g et un volume poreux de 0,8 ml/g

Après l'imprégnation à sec, le solide est séché en lit traversé à 120°C pendant 3h sous air puis calciné à 400°C pendant 4h en lit traversé. On obtient le catalyseur final B qui contient 9,9% poids de Co (sous forme d'oxyde Co₃O₄).

10 Exemple 3 (comparatif) : Catalyseur C de formule Co / CoAl₂O₄-Al₂O₃.SiO₂

Un catalyseur C comprenant du cobalt déposé sur un support, à base d'une phase d'oxyde mixte (sous forme de spinelle) incluse dans une silice-alumine, est préparé par imprégnation à sec d'une solution aqueuse de nitrate de cobalt de manière à déposer en une étape environ 10 % poids de cobalt sur le support.

15 La spinelle présente dans le support du catalyseur C est une spinelle simple formée d'aluminate de cobalt, lequel est inclus dans une silice-alumine contenant 5% poids de SiO₂, et présentant une surface spécifique de 180 m²/g et un volume poreux de 0,8 ml/g. La préparation de la spinelle incluse dans la silice-alumine est effectuée par imprégnation à sec d'une solution aqueuse de nitrate de cobalt de manière à introduire 5% poids de Co dans ladite silice-alumine. Après séchage à 120°C pendant 3 heures, le solide est calciné à 850°C pendant 4 heures sous air. Le support du catalyseur noté C' est formé de 5% poids de cobalt sous forme d'aluminate de cobalt (soit 15% poids de spinelle) dans la silice-alumine.

25 La phase active à base de cobalt est ensuite déposée sur ledit support en une étape, par imprégnation à sec, selon un protocole identique à celui décrit pour la préparation du catalyseur B. Les étapes de séchage et de calcination sont également réalisées dans les mêmes conditions opératoires que celles de l'exemple 2. La concentration en cobalt dans la solution de nitrate de cobalt, utilisée pour les

imprégnations successives, est choisie pour obtenir le catalyseur C avec la teneur finale en Co voulue.

Le catalyseur C final présente une teneur totale en cobalt de 15,7% poids (la teneur en Co présent dans la phase spinelle étant comprise) et une teneur en cobalt sous
5 forme d'oxyde Co_3O_4 de 10,7 % poids.

Exemple 4 (comparatif) : Catalyseur D de formule $\text{Co} / \text{CoAl}_2\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{.SiO}_2$ contenant de l'acide citrique (co-imprégnation).

Un catalyseur D comprenant du cobalt et de l'acide citrique déposés sur un support, à base d'une spinelle incluse dans une silice-alumine, est préparé par imprégnation à
10 sec d'une solution aqueuse de nitrate de cobalt et d'acide citrique de manière à déposer environ 10 % poids de cobalt sur le support.

La phase active à base de cobalt est déposée sur le support C' de l'exemple 3 en une étape, par imprégnation à sec d'une solution contenant du nitrate de cobalt et de l'acide citrique (Sigma Aldrich®, >99%) dans un ratio molaire acide citrique : Co de
15 0,5. Après l'imprégnation à sec, le solide subit une maturation en atmosphère saturée en eau pendant 9 heures à température ambiante, puis est séché en lit traversé à 120°C pendant 3h sous air, puis traité sous azote à 400°C pendant 4h en lit traversé.

Le catalyseur D final présente une teneur totale en cobalt de 14,1% poids (la teneur
20 en Co présent dans la phase spinelle étant comprise) et une teneur en cobalt sous forme d'oxyde Co_3O_4 de 9,1 % poids.

Exemple 5 (comparatif) : Catalyseur E de formule $\text{Co} / \text{CoAl}_2\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{.SiO}_2$ contenant de l'acide citrique (post-imprégnation).

Un catalyseur E comprenant du cobalt et de l'acide citrique déposés sur un support,
25 à base d'une spinelle incluse dans une silice-alumine, est préparé par imprégnation à sec d'une solution aqueuse de nitrate de cobalt, puis d'une solution aqueuse d'acide citrique de manière à déposer environ 10 % poids de cobalt sur le support.

La phase active à base de cobalt est déposée sur le support C' de l'exemple 3 en une étape, par imprégnation à sec d'une solution contenant du nitrate de cobalt. Après l'imprégnation à sec, le solide subit un séchage en lit traversé à 120°C pendant 3h sous air.

- 5 Dans une deuxième étape, l'acide citrique est déposé sur le solide précédent en une étape, par imprégnation à sec d'une solution contenant de l'acide citrique (Sigma Aldrich®, >99%) à une concentration permettant d'atteindre un ratio molaire sur le catalyseur final acide citrique : Co de 0,5. Après l'imprégnation à sec, le solide subit une maturation en atmosphère saturée en eau pendant 9 heures à température
- 10 ambiante, puis est séché en lit traversé à 120°C pendant 3h sous air, puis traité sous azote à 400°C pendant 4h en lit traversé.

Le catalyseur E final présente une teneur totale en cobalt de 14,0% poids (la teneur en Co présent dans la phase spinelle étant comprise) et une teneur en cobalt sous forme d'oxyde Co_3O_4 de 9,0 % poids.

- 15 **Exemple 6 (selon l'invention) : Catalyseur F de formule $\text{Co} / \text{CoAl}_2\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{.SiO}_2$ contenant de la γ -valérolactone.**

Un catalyseur F comprenant du cobalt et de la γ -valérolactone déposés sur un support, à base d'une spinelle incluse dans une silice-alumine, est préparé par imprégnation à sec d'une solution aqueuse de nitrate de cobalt et de γ -valérolactone

20 de manière à déposer environ 10 % poids de cobalt sur le support.

La phase active à base de cobalt est déposée sur le support C' de l'exemple 3 en une étape, par imprégnation à sec d'une solution contenant du nitrate de cobalt et de la γ -valérolactone, dans un ratio molaire γ -valérolactone : Co de 1.0. Après l'imprégnation à sec, le solide subit une maturation en atmosphère saturée en eau

25 pendant 9 heures à température ambiante, puis est séché en lit traversé à 120°C pendant 3h sous air, puis traité sous azote à 400°C pendant 4h en lit traversé.

Le catalyseur F final présente une teneur totale en cobalt de 14,8% poids (la teneur en Co présent dans la phase spinelle étant comprise) et une teneur en cobalt sous forme d'oxyde Co_3O_4 de 9,8 % poids.

Exemple 7 (selon l'invention) : Catalyseur G de formule $\text{Co} / \text{CoAl}_2\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ contenant du diméthyl-succinate.

Un catalyseur G comprenant du cobalt et du diméthyl-succinate déposés sur un support, à base d'une spinelle incluse dans une silice-alumine, est préparé par imprégnation à sec d'une solution aqueuse de nitrate de cobalt, puis d'une solution éthanolique de diméthyl-succinate de manière à déposer environ 10 % poids de cobalt sur le support.

La phase active à base de cobalt est déposée sur le support C' de l'exemple 3 en une étape, par imprégnation à sec d'une solution contenant du nitrate de cobalt. Après l'imprégnation à sec, le solide subit un séchage en lit traversé à 120°C pendant 3h sous air.

Dans une deuxième étape, le diméthyl-succinate est déposé sur le solide précédent en une étape, par imprégnation à sec d'une solution éthanolique contenant du diméthyl-succinate (Sigma Aldrich®, >98%) à une concentration permettant d'atteindre un ratio molaire sur le catalyseur final diméthyl-succinate : Co de 1. Après l'imprégnation à sec, le solide subit une maturation en atmosphère saturée en eau pendant 9 heures à température ambiante, puis est séché en lit traversé à 120°C pendant 3h sous air, puis traité sous azote à 400°C pendant 4h en lit traversé.

Le catalyseur G final présente une teneur totale en cobalt de 15,1% poids (la teneur en Co présent dans la phase spinelle étant comprise) et une teneur en cobalt sous forme d'oxyde Co_3O_4 de 10,1 % poids.

Exemple 8 (selon l'invention) : Catalyseur H de formule $\text{Co} / \text{CoAl}_2\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ contenant du méthyl-laurate.

Un catalyseur H comprenant du cobalt et du méthyl-laurate déposés sur un support, à base d'une spinelle incluse dans une silice-alumine, est préparé par imprégnation à

sec d'une solution aqueuse de nitrate de cobalt, puis d'une solution éthanolique de méthyl-laurate de manière à déposer environ 10 % poids de cobalt sur le support.

La phase active à base de cobalt est déposée sur le support C' de l'exemple 3 en une étape, par imprégnation à sec d'une solution contenant du nitrate de cobalt.

5 Après l'imprégnation à sec, le solide subit un séchage en lit traversé à 120°C pendant 3h sous air.

Dans une deuxième étape, le méthyl-laurate est déposé sur le solide précédent en une étape, par imprégnation à sec d'une solution éthanolique contenant du méthyl-laurate (Sigma Aldrich®, >98%) à une concentration permettant d'atteindre un ratio
10 molaire sur le catalyseur final méthyl-laurate : Co de 0,5. Après l'imprégnation à sec, le solide subit une maturation en atmosphère saturée en eau pendant 9 heures à température ambiante, puis est séché en lit traversé à 120°C pendant 3h sous air, puis traité sous azote à 400°C pendant 4h en lit traversé.

Le catalyseur H final présente une teneur totale en cobalt de 14,7% poids (la teneur
15 en Co présent dans la phase spinelle étant comprise) et une teneur en cobalt sous forme d'oxyde Co_3O_4 de 9,7 % poids.

Exemple 9 (selon l'invention) : Catalyseur I de formule $\text{Co} / \text{CoAl}_2\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ contenant du carbonate de propylène.

Un catalyseur I comprenant du cobalt et du carbonate de propylène déposés sur un
20 support, à base d'une spinelle incluse dans une silice-alumine, est préparé par imprégnation à sec d'une solution aqueuse de nitrate de cobalt et de carbonate de propylène de manière à déposer environ 10 % poids de cobalt sur le support.

La phase active à base de cobalt est déposée sur le support C' de l'exemple 3 en une étape, par imprégnation à sec d'une solution contenant du nitrate de cobalt et de
25 carbonate de propylène, dans un ratio molaire carbonate de propylène :Co de 0,5. Après l'imprégnation à sec, le solide subit une maturation en atmosphère saturée en eau pendant 9 heures à température ambiante, puis est séché en lit traversé à 120°C pendant 3h sous air, puis traité sous azote à 400°C pendant 4h en lit traversé.

Le catalyseur I final présente une teneur totale en cobalt de 14,9% poids (la teneur en Co présent dans la phase spinelle étant comprise) et une teneur en cobalt sous forme d'oxyde Co_3O_4 de 9,9 % poids.

5 **Exemple 10 (selon l'invention) : Catalyseur J de formule $\text{Co} / \text{CoAl}_2\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{.SiO}_2$ contenant du methyl laurate.**

Le catalyseur J est préparé d'une manière similaire au catalyseur H à ceci près qu'il ne subit pas de traitement thermique sous azote à 400°C en fin de de préparation.

Exemple 11 : Performances catalytiques des catalyseurs A à J en réaction Fischer-Tropsch

10 Les catalyseurs A, B, C, D, E, F, G, H, I et J, avant d'être testés en synthèse Fischer-Tropsch, sont réduits in situ sous un flux d'hydrogène pur à 400°C pendant 16 heures. La réaction de synthèse Fischer-Tropsch est opérée dans un réacteur tubulaire de type lit fixe et fonctionnant en continu.

15 Chacun des catalyseurs se trouve sous forme de poudre de diamètre compris entre 40 et 150 microns.

Les conditions de test sont les suivantes:

- Température = 216°C
- Pression totale = 2MPa
- Vitesse volumique horaire (VVH) = $4100 \text{ NL/h}^{-1}/\text{kg}_{\text{catalyseur}}$
- 20 • Rapport molaire $\text{H}_2/\text{CO} = 2/1$

Les résultats, exprimés en termes d'activité (conversion du CO en %) et de sélectivité (pourcentage massique d'hydrocarbures en C_8^+ sur l'ensemble des produits formés), figurent dans le tableau 1.

Catalyseur	Conversion du CO à 70h sous flux réactionnel (%)	Sélectivité en C ₈ ⁺ à 70h sous flux réactionnel (% poids)
A (comparatif)	27,5	57,1
B (comparatif)	38,1	65,9
C (comparatif)	44,7	68,0
D (comparatif)	30,8	53,3
E (comparatif)	41,3	56,1
F (invention)	55,6	67,0
G (invention)	51,8	68,0
H (invention)	56,8	66,6
I (invention)	50,3	69,7
J (invention)	55,7	65,2

Tableau 1 : performances catalytiques de chaque catalyseur

- 5 Les résultats figurant dans le tableau 1 démontrent que les catalyseurs selon l'invention sont plus actifs et/ou plus sélectifs que les catalyseurs connus de l'art antérieur.

REVENDEICATIONS

- 1) Catalyseur contenant une phase active de cobalt, déposée sur un support comprenant de l'alumine, de la silice ou de la silice-alumine, ledit support contenant une phase d'oxyde mixte contenant du cobalt et/ou du nickel, ledit catalyseur étant préparé par un procédé comprenant au moins :
- 5
- a) une étape de mise en contact d'un support comprenant de l'alumine, de la silice ou de la silice-alumine avec au moins une solution contenant au moins un précurseur de cobalt et/ou de nickel, puis on sèche et on calcine à une température entre 700 et 1200°C, de manière à obtenir une phase d'oxyde mixte contenant du cobalt et/ou du nickel dans le support,
- 10
- puis on effectue
- b) une étape de mise en contact dudit support contenant ladite phase d'oxyde mixte avec au moins une solution contenant au moins un précurseur de cobalt,
- 15
- c) une étape de mise en contact dudit support contenant ladite phase d'oxyde mixte avec au moins un composé organique comportant au moins une fonction ester,
- les étapes b) et c) pouvant être réalisées séparément, dans un ordre indifférent, ou simultanément,
- 20
- d) puis on effectue une étape de séchage à une température inférieure à 200°C.
- 2) Catalyseur selon la revendication 1, dans lequel la teneur en phase d'oxyde mixte dans le support est comprise entre 0,1 et 50 % poids par rapport au poids du support.
- 25
- 3) Catalyseur selon l'une des revendications 1 ou 2, dans lequel la phase d'oxyde mixte comprend un aluminat de formule CoAl_2O_4 ou NiAl_2O_4 dans le cas d'un support à base d'alumine ou de silice-alumine.
- 4) Catalyseur selon l'une des revendications 1 ou 2, dans lequel la phase d'oxyde

mixte comprend un silicate de formule Co_2SiO_4 ou Ni_2SiO_4 dans le cas d'un support à base de silice ou de silice-alumine.

- 5) Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel la teneur en silice dudit support est comprise entre 0,5% poids à 30% poids par rapport au poids du support avant la formation de la phase d'oxyde mixte lorsque le support est une silice-alumine.
- 6) Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 5, dans lequel le composé organique comportant une fonction ester introduit lors de l'étape c) est choisi parmi un ester d'acide carboxylique ou un ester d'acide carbonique, linéaire ou cyclique.
- 7) Catalyseur selon la revendication 6, dans lequel le composé organique comportant une fonction ester est choisi parmi le γ -valerolactone, le méthyl-laurate, le diéméthylsuccinate ou le carbonate de propylène.
- 8) Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 7, dans lequel le rapport molaire de composé organique comportant au moins une fonction ester introduit lors de l'étape c) par rapport à l'élément de cobalt introduit à l'étape b) est compris entre 0,01 et 2,0 mol/mol.
- 9) Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 8, dans lequel la teneur en élément cobalt introduit lors de l'étape b) en tant que phase active est comprise entre 2 et 40 % poids exprimé en élément cobalt métallique par rapport au poids total du catalyseur.
- 10) Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 9, dans lequel le catalyseur comprend en outre un élément choisi parmi les groupes VIIIB, IA, IB, IIA, IIB, IIIA, IIIB et VA.
- 11) Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 10, dans lequel le catalyseur contient en outre un composé organique autre que le composé comprenant au moins une fonction ester, ledit composé organique contenant de l'oxygène et/ou de l'azote.

- 12) Catalyseur selon la revendication 11, dans lequel le composé organique est choisi parmi un composé comportant une ou plusieurs fonctions chimiques choisies parmi une fonction carboxylique, alcool, éther, aldéhyde, cétone, amine, nitrile, imide, oxime, urée et amide.
- 5 13) Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 12, dans lequel, après l'étape de séchage d), on effectue une étape de calcination e) à une température comprise entre 200 et 550°C, sous une atmosphère inerte ou sous une atmosphère contenant de l'oxygène.
- 10 14) Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 13, dans lequel on réduit le catalyseur obtenu à l'étape de séchage d) ou obtenu à l'étape de calcination e) à une température comprise entre 200°C et 500°C.
- 15 15) Procédé Fischer-Tropsch de synthèse d'hydrocarbures dans lequel le catalyseur selon l'une quelconque des revendications 1 à 14 est mis en contact avec une charge comprenant du gaz de synthèse sous une pression totale comprise entre 0,1 et 15 MPa, sous une température comprise entre 150 et 350°C, et à une vitesse volumique horaire comprise entre 100 et 20000 volumes de gaz de synthèse par volume de catalyseur et par heure avec un rapport molaire H₂/CO du gaz de synthèse entre 0,5 et 4.

20

25

30

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/056564

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. B01J37/08 B01J37/02 B01J21/12 B01J23/75 B01J23/89
 B01J35/10 C10G3/00
 ADD.
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 B01J C10G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
 EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2013/184361 A1 (DIEHL FABRICE [FR] ET AL) 18 July 2013 (2013-07-18) paragraphs [0026], [0027], [0037], [0039], [0043], [0050]; claims; examples 2.1-2.5	1-15
A	US 2005/026776 A1 (YAMADA MUNEYOSHI [JP] ET AL) 3 February 2005 (2005-02-03) paragraphs [0020], [0021]; claims; examples	1-15

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 1 June 2017	Date of mailing of the international search report 12/06/2017
---------------------------------------------------------------------------------	-------------------------------------------------------------------------

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer de Cauwer, Robby
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	---------------------------------------------------

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2017/056564

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
US 2013184361	A1	18-07-2013	CA 2805812 A1	02-02-2012
			DK 2598240 T3	16-11-2015
			EP 2598240 A1	05-06-2013
			FR 2963345 A1	03-02-2012
			RU 2013108831 A	10-09-2014
			US 2013184361 A1	18-07-2013
			WO 2012013866 A1	02-02-2012
			ZA 201300562 B	25-09-2013

US 2005026776	A1	03-02-2005	JP 3882044 B2	14-02-2007
			JP 2005046742 A	24-02-2005
			US 2005026776 A1	03-02-2005

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2017/056564

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. B01J37/08 B01J37/02 B01J21/12 B01J23/75 B01J23/89 B01J35/10 C10G3/00		
ADD. Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) B01J C10G		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 2013/184361 A1 (DIEHL FABRICE [FR] ET AL) 18 juillet 2013 (2013-07-18) alinéas [0026], [0027], [0037], [0039], [0043], [0050]; revendications; exemples 2.1-2.5 -----	1-15
A	US 2005/026776 A1 (YAMADA MUNEYOSHI [JP] ET AL) 3 février 2005 (2005-02-03) alinéas [0020], [0021]; revendications; exemples -----	1-15
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée	"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets	
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 1 juin 2017	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 12/06/2017	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Fonctionnaire autorisé de Cauwer, Robby	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2017/056564

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2013184361 A1	18-07-2013	CA 2805812 A1	02-02-2012
		DK 2598240 T3	16-11-2015
		EP 2598240 A1	05-06-2013
		FR 2963345 A1	03-02-2012
		RU 2013108831 A	10-09-2014
		US 2013184361 A1	18-07-2013
		WO 2012013866 A1	02-02-2012
		ZA 201300562 B	25-09-2013

US 2005026776 A1	03-02-2005	JP 3882044 B2	14-02-2007
		JP 2005046742 A	24-02-2005
		US 2005026776 A1	03-02-2005
