



(11) **EP 1 436 360 B1**

(12) **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
07.04.2010 Bulletin 2010/14

(51) Int Cl.:
C10G 2/00 (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **02803430.4**

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/FR2002/003415

(22) Date de dépôt: **08.10.2002**

(87) Numéro de publication internationale:
WO 2003/044126 (30.05.2003 Gazette 2003/22)

(54) **PROCEDE DE SYNTHESE D'HYDROCARBURES DANS UN REACTEUR TRIPHASIQUE EN PRESENCE D'UN CATALYSEUR COMPRENANT UN METAL DU GROUPE VIII SUPPORTE SUR ZIRCONOUE OU SUR OXYDE MIXTE ZIRCONOUE-ALUMINE**

VERFAHREN ZUR KOHLENWASSERSTOFFSYNTHESE IN EINEM DREIPHASENREAKTOR IN GEGENWART EINES KATALYSATORS, DER EIN METALL DER GRUPPE VIII AUF ZIRCONIUMOXID ODER ZIRCONIUMOXID-ALUMINIUMOXID-MISCHOXID GETRÄGERT ENTHÄLT

METHOD FOR HYDROCARBON SYNTHESIS IN A THREE-PHASE REACTOR IN THE PRESENCE OF A CATALYST COMPRISING A GROUP VIII METAL SUPPORTED ON ZIRCONIA OR MIXED ZIRCONIA-ALUMINA OXIDE

(84) Etats contractants désignés:
DE IT NL

(30) Priorité: **11.10.2001 FR 0113138**

(43) Date de publication de la demande:
14.07.2004 Bulletin 2004/29

(73) Titulaires:
• **Institut Français du Pétrole**
92852 Rueil-Malmaison Cedex (FR)
• **ENI S.p.A.**
Roma (IT)

(72) Inventeurs:
• **ROY-AUBERGER, Magalie**
F-38300 Bourgoin Jallieu (FR)

- **REVEL, Renaud**
F-38200 Serpaize (FR)
- **TISSOT, Virginie**
F-92260 Fontenay Aux Roses (FR)
- **ENACHE, Dan Ion**
Cardiff, CF23 6HG (GB)
- **ZENNARO, Roberto**
IT-30132 Venezia (IT)
- **PEDERZANI, Giovanni**
IT-20097 S. Donato Milanese, Milano (IT)

(56) Documents cités:
EP-A- 0 266 727 EP-A- 0 716 883
US-A- 5 958 985 US-B1- 6 180 555

EP 1 436 360 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la publication de la mention de la délivrance du brevet européen au Bulletin européen des brevets, toute personne peut faire opposition à ce brevet auprès de l'Office européen des brevets, conformément au règlement d'exécution. L'opposition n'est réputée formée qu'après le paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

[0001] La présente invention concerne un procédé de synthèse d'hydrocarbures à partir d'un mélange comprenant CO-(CO₂)-H₂, c'est-à-dire un mélange comprenant du monoxyde de carbone, de l'hydrogène et éventuellement du dioxyde de carbone, appelé gaz de synthèse. Ce procédé comprend la mise en oeuvre d'un catalyseur comprenant au moins un métal du groupe VIII supporté sur une zircone ou un oxyde mixte zircone-alumine particulier.

[0002] Il est connu de l'homme du métier que le gaz de synthèse peut être converti en hydrocarbures en présence d'un catalyseur contenant des métaux de transition. Cette conversion 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 de la classification périodique des éléments tels que le fer, le ruthénium, le cobalt et le nickel catalysent la transformation de mélanges CO-(CO₂)-H₂, c'est-à-dire de mélanges comprenant du monoxyde de carbone, de l'hydrogène et éventuellement du dioxyde de carbone, en hydrocarbures liquides et/ou gazeux.

[0003] Différentes méthodes ont été décrites et développées dans l'art antérieur et sont destinées à améliorer la préparation de catalyseurs Fischer-Tropsch à base de cobalt supporté sur différents supports. Les supports les plus utilisés sont l'alumine, la silice et le dioxyde de titane, parfois modifiés par des éléments additionnels.

[0004] La demande de brevet internationale WO-A-99/42214 décrit l'addition d'un élément stabilisant au support Al₂O₃ utilisé pour la préparation d'un catalyseur actif en synthèse Fischer-Tropsch. L'élément stabilisant peut être Si, Zr, Cu, Zn, Mn, Ba, Co, Ni et/ou La. Il permet de diminuer sensiblement la solubilité du support dans des solutions aqueuses acides ou neutres. Il est ajouté sur le support d'alumine préformé.

[0005] Les brevets US-A-5,169,821 et US-A-5,397,806 décrivent l'inclusion de silicium, de zirconium ou de tantale dans un catalyseur à base de cobalt supporté sur TiO₂ sous forme anatase pour le stabiliser vis-à-vis de la régénération à haute température.

[0006] La demande de brevet EP-A-0 716 883 décrit des catalyseurs et des supports catalytiques formés essentiellement de zircone monoclinique préparée à partir de nitrate de zirconium ou de chlorure de zirconium en solution aqueuse. De tels catalyseurs, après ajout de métaux comme le nickel, le cuivre, le cobalt ou le platine, peuvent être utilisés pour la mise en oeuvre de diverses réactions et notamment pour la synthèse Fischer-Tropsch.

[0007] Le brevet US 5.958.985 divulgue un procédé de préparation d'hydrocarbures à partir d'un gaz de synthèse en présence d'un catalyseur comprenant un support choisi parmi l'alumine, la silice, l'oxyde de titane, la zircone et leurs mélanges sur lequel est déposé du cobalt et du manganèse dans une proportion telle que le rapport molaire cobalt / manganèse soit compris entre 13/1 et 9/1 de manière à optimiser la sélectivité en C₅₊.

[0008] Le brevet US-A-5,217,938 décrit un procédé de préparation d'un catalyseur à base de zircone contenant éventuellement des métaux additionnels des groupes IB-VIIB et VIII mais préférentiellement du groupe VIII. Le catalyseur se présente sous la forme d'extrudés et est utilisé pour la synthèse Fischer-Tropsch.

[0009] La demande de brevet EP-A-0 908 232 décrit la préparation d'un catalyseur acide contenant une quantité substantielle de zircone sulfatée massique ou supportée se présentant sous forme cristallisée (monoclinique ou quadratique) et un métal de transition hydrogénant. Ce catalyseur est utilisé dans des réactions chimiques de transformation des hydrocarbures nécessitant l'emploi d'un catalyseur de type acide telles que dans les réactions d'isomérisation de paraffines, oléfines, de composés cycliques, des aromatiques, les réactions d'alkylation, d'oligomérisation ou encore de déshydratation d'hydrocarbures légers.

[0010] Toutefois, l'ensemble des catalyseurs connus de l'art antérieur et utilisés en synthèse Fischer-Tropsch présentent une sélectivité élevée en faveur des hydrocarbures les plus légers et notamment du méthane, indésirables, au détriment de celle en faveur d'hydrocarbures plus lourds, c'est-à-dire d'hydrocarbures contenant au moins cinq atomes de carbone par chaîne hydrocarbonée. La présente invention se propose de pallier cet inconvénient lié en particulier à la structure et au type de catalyseurs employés pour la conversion du gaz de synthèse et vise à modifier la distribution des produits formés au cours de la synthèse Fischer-Tropsch en améliorant la production d'hydrocarbures contenant au moins cinq atomes de carbone par chaîne hydrocarbonée.

[0011] Ainsi, la présente invention concerne un procédé de synthèse d'hydrocarbures à partir d'un mélange comprenant du monoxyde de carbone et de l'hydrogène (CO-H₂), éventuellement du dioxyde de carbone CO₂, en présence d'un catalyseur supporté comprenant au moins un métal du groupe VIII, le support comprenant de la zircone ou un oxyde mixte zircone-alumine et dans lequel la zircone est sous forme quadratique et/ou amorphe. Le catalyseur est utilisé en suspension dans une phase liquide dans un réacteur triphasique, généralement appelé réacteur slurry. Le plus souvent, le réacteur triphasique est du type colonne à bulles, également appelé *slurry bubble column* selon la terminologie anglosaxonne.

La Demanderesse a en effet découvert de manière surprenante que l'utilisation d'un support comprenant de la zircone sous forme quadratique et/ou amorphe, contenant éventuellement une phase alumine, permettait après imprégnation d'au moins un métal du groupe VIII, de préférence le cobalt, d'obtenir un catalyseur plus actif et plus sélectif que les catalyseurs antérieurs dans le procédé de synthèse d'hydrocarbures à partir d'un mélange comprenant du monoxyde de carbone et de l'hydrogène. De tels catalyseurs présentent des performances particulièrement stables et conduisent

à la conversion du gaz de synthèse en un mélange d'hydrocarbures linéaires et saturés contenant au moins 50% poids d'hydrocarbures C₅+ et moins de 20% de méthane par rapport à l'ensemble des hydrocarbures formés. L'utilisation d'un tel catalyseur en suspension dans une phase liquide dans un réacteur triphasique permet d'obtenir un solide stabilisé vis-à-vis des phénomènes d'attrition. De plus ce catalyseur présente une résistance mécanique améliorée par rapport à un catalyseur formé d'un support d'alumine seule ou de dioxyde de titane, la résistance mécanique étant déterminée par la mesure de l'évolution de la taille des particules pour une durée de test donnée dans une mise en oeuvre de type colonne à bulles.

[0012] La structure cristalline de type quadratique de la zircone est caractérisée par diffraction des rayons X. Pour une telle structure, l'affinement du diagramme de diffraction conduit à une structure cristallographique dont les angles α , β et γ sont égaux à 90° et dont les paramètres de maille sont tels que $a=b \neq c$. La zircone amorphe est caractérisée par l'absence de raie de diffraction significative sur le diagramme de diffraction.

Il est essentiel pour la mise en oeuvre du procédé de synthèse d'hydrocarbures selon l'invention que la zircone comprise dans le support catalytique soit entièrement dépourvue de structure cristalline de type monoclinique. Elle ne doit par ailleurs pas être sulfatée.

[0013] Le support utilisé dans le procédé de synthèse d'hydrocarbures selon la présente invention contient au moins 10% poids de zircone sous forme quadratique et/ou amorphe par rapport à la masse totale du support et contient de 0 à 90% poids de Al₂O₃, de préférence de 1 à 75%, de manière encore plus préférée de 5% à 60% poids de Al₂O₃ par rapport à la masse totale du support.

[0014] Avantageusement, le support comprenant de la zircone ou un oxyde mixte zircone-alumine et dans lequel la zircone est sous forme quadratique et/ou amorphe présente une surface spécifique supérieure à 50 m²/g, de manière préférée supérieure à 80 m²/g et de manière encore préférée supérieure à 100 m²/g.

Ainsi tout procédé de synthèse de zircone connu de l'homme du métier conduisant à une zircone quadratique et/ou amorphe présentant avantageusement une surface spécifique supérieure à 50 m²/g convient pour préparer les supports de catalyseurs utilisés dans le procédé de synthèse d'hydrocarbures selon l'invention. Lorsque le support comprend un oxyde mixte zircone-alumine, une phase alumine est associée à la zircone sous forme quadratique et/ou amorphe.

A titre d'exemple, le support de catalyseur utilisé dans le procédé de synthèse d'hydrocarbures selon l'invention peut être préparé par précipitation vraie ou coprécipitation en solution aqueuse, dans des conditions opératoires stationnaires maîtrisées (pH, concentration, température, temps de séjour moyen) par réaction d'une solution acide contenant le zirconium par exemple le nitrate de zirconium ou le chlorure de zirconium, optionnellement de l'aluminium par exemple le sulfate d'aluminium, le nitrate d'aluminium, avec une solution basique telle que l'ammoniaque ou l'hydrazine. Une méthode particulière de préparation de tels supports et issue de l'enseignement de la demande de brevet EP-A-0 908 232 consiste à coprécipiter ZrO(NO₃)₂ et Al(NO₃)₃ à pH égal à 9. Une autre méthode inspiré du travail de Gao (Top. Catal., 6 (1998), 101) consiste à coprécipiter ZrOCl₂ et Al(NO₃)₃ avec de l'ammoniaque. Une autre méthode préférée est la précipitation de ZrO(NO₃)₂ par l'hydrazine, en présence ou non d'Al(NO₃)₃ comme par exemple, la méthode citée par Ciuparu (J. Mater. Sci. Lett. 19 (2000) 931).

Le support est alors obtenu par filtration et lavage, séchage avec mise en forme puis calcination. L'étape unitaire de séchage avec mise en forme est réalisée de manière préférée par atomisation, qui permet d'obtenir des microbilles sensiblement sphériques de taille inférieure à 500 microns. Après séchage, le produit est calciné préférentiellement sous air et dans un four rotatif à une température comprise entre 400°C et 1200°C, de préférence entre 400°C et 800°C et pendant un temps suffisant de manière à ce que la surface spécifique BET du support présente avantageusement une valeur supérieure à 50 m²/g, de préférence supérieure à 80 m²/g et de manière encore plus préférée supérieure à 100 m²/g.

[0015] Dans l'ensemble des méthodes précitées, il peut enfin être souhaité d'ajouter une proportion mineure d'au moins un élément stabilisant choisi dans le groupe formé par le silicium, le niobium, le lanthane, le praséodyme et le néodyme. L'élément stabilisant est ajouté en proportion de 0,5 à 5% en poids par rapport au support zircone ou zircone-alumine préformé, sous forme d'un sel soluble par exemple le nitrate.

Le support est en général sous forme de poudre fine calibrée présentant une taille de grain inférieure à 500 microns, de préférence comprise entre 10 et 150 microns et de manière encore plus préférée entre 20 et 120 microns, pour une utilisation optimale en présence de phase liquide dans une colonne à bulles. Avantageusement, le support présente les propriétés texturales suivantes : un volume poreux supérieur à 0,1 cm³/g et un diamètre de pores moyen supérieur à 6 nm, de préférence supérieur à 8 nm.

[0016] Le catalyseur utilisé dans le procédé de synthèse d'hydrocarbures selon l'invention comprend au moins un métal du groupe VIII de la classification périodique des éléments, supporté sur une zircone quadratique et/ou amorphe, contenant éventuellement une phase alumine et/ou éventuellement au moins un stabilisant. L'élément du groupe VIII de la classification périodique des éléments est choisi dans le groupe constitué par le fer, le cobalt et le ruthénium. De préférence, le métal du groupe VIII est le cobalt. La teneur en poids par rapport au poids total de catalyseur en métal du groupe VIII est comprise entre 0,1 et 50%, préférentiellement entre 1 et 30%. Une technique de préparation du catalyseur qui convient particulièrement est l'imprégnation sur le support comprenant de la zircone ou un oxyde mixte

zircon-alumine d'une solution aqueuse d'un précurseur du métal du groupe VIII de la classification périodique des éléments, de préférence le cobalt, par exemple une solution aqueuse de sels tels que les nitrates de cobalt.

[0017] Le catalyseur peut aussi contenir d'autres éléments additionnels notamment des promoteurs d'activité, tels que par exemple au moins un élément choisi parmi le ruthénium, le molybdène et le tantale ou des promoteurs de réductibilité tels que par exemple le platine, le palladium ou le ruthénium. La teneur, en poids, d'un élément additionnel par rapport au poids total de catalyseur est généralement comprise entre 0,01 et 5%. Ces éléments additionnels peuvent être introduits en même temps que le métal du groupe VIII ou dans au moins une étape ultérieure.

[0018] Dans un mode particulier de réalisation de l'invention, le catalyseur contient du cobalt et du ruthénium.

[0019] Dans un autre mode particulier de réalisation de l'invention, le catalyseur contient du cobalt et du tantale.

[0020] En vue d'être utilisé dans le procédé de synthèse d'hydrocarbures selon l'invention, le catalyseur comprenant au moins un métal du groupe VIII imprégné sur le support comprenant de la zircone quadratique et/ou amorphe et contenant éventuellement une phase alumine est soumis à des étapes de séchage et de calcination, puis est pré-réduit par au moins un composé réducteur, par exemple choisi dans le groupe formé par l'hydrogène, le monoxyde de carbone et l'acide formique, éventuellement mis en contact avec un gaz inerte tel que l'azote, par exemple dans un rapport molaire composé réducteur/(composé réducteur + gaz inerte) compris entre 0,001 :1 et 1 :1. La réduction peut être menée en phase gazeuse à une température comprise entre 100°C et 600°C, de préférence entre 150°C et 400°C, à une pression comprise entre 0,1 et 10 MPa et à une vitesse volumétrique horaire entre 100 et 40 000 volumes de mélange par volume de catalyseur et par heure. Cette réduction peut également être menée en phase liquide, le catalyseur étant mis en suspension dans un solvant inerte, par exemple une coupe paraffinique comprenant au moins un hydrocarbure ayant au moins 5, de préférence au moins 10 atomes de carbone par molécule si par la suite la réaction de synthèse d'hydrocarbures se déroule en phase liquide comprenant au moins un hydrocarbure ayant au moins 5, de préférence au moins 10 atomes de carbone par molécule.

[0021] La conversion du gaz de synthèse en hydrocarbures est ensuite opérée sous une pression totale habituellement comprise entre 0,1 et 15 MPa et de préférence entre 1 et 10 MPa, la température étant généralement comprise entre 150 et 350°C et de préférence entre 170 et 300°C. La vitesse volumétrique horaire est habituellement comprise entre 100 et 20 000 volumes de gaz de synthèse par volume de catalyseur et par heure et de préférence entre 400 et 5000 volumes de gaz de synthèse par volume de catalyseur et par heure, et le rapport H_2/CO dans le gaz de synthèse est habituellement compris entre 1 : 2 et 5 :1, de préférence entre 1,2 :1 et 2,5 :1.

[0022] Le catalyseur est préférentiellement utilisé sous forme de poudre fine calibrée présentant une taille de grain inférieure à 500 microns, de préférence entre 10 et 150 microns, de manière plus souhaitée entre 20 et 120 microns, en présence d'une phase liquide laquelle peut être constituée par au moins un hydrocarbure ayant au moins 5, de préférence au moins 10, atomes de carbone par molécule. L'utilisation du catalyseur en suspension dans une phase liquide dans un réacteur triphasique de type colonne à bulles est avantageuse car ce type de mise en oeuvre permet une utilisation optimale des performances du catalyseur (activité et sélectivité), par limitation des phénomènes diffusio-nnels intra-granulaires, ainsi qu'une limitation très importante des effets thermiques dans le grain de catalyseur, qui est entouré d'une phase liquide. Ce type de mise en oeuvre impose une séparation du catalyseur des produits de réaction. Dans ces conditions, le catalyseur présente des propriétés mécaniques améliorées permettant une séparation du catalyseur et des produits optimale et une durée de vie dudit catalyseur augmentée.

[0023] Les exemples qui suivent illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée. Dans ces exemples les pour-centages sont en poids.

Exemple 1 (selon l'invention) : catalyseur A

[0024] Un catalyseur A, Co/ZrO_2 , est préparé par imprégnation de nitrate de cobalt sur une poudre de zircone. La teneur en cobalt métallique est de 13%.

La zircone est préalablement préparée par précipitation de nitrate de zirconium par l'hydrazine : elle est amorphe et présente une surface spécifique de 250 m^2/g après calcination à 550°C. La suspension obtenue est atomisée et le support ainsi obtenu se présente sous forme de poudre de granulométrie comprise entre 20 et 150 microns. Le catalyseur issu de l'imprégnation est séché et calciné à 400°C.

Exemple 2 (selon l'invention) : catalyseur B

[0025] Un catalyseur B, $Co/ZrO_2-Al_2O_3$, est préparé par imprégnation de nitrate de cobalt sur une zircone-alumine. La teneur en cobalt métallique est égale à 12,5%.

La zircone-alumine est préalablement préparée par coprécipitation d'un mélange $ZrOCl_2$ et $Al(NO_3)_3$ auquel est ajouté NH_4OH . Après séchage et calcination à 700°C, le support est amorphe, sa surface spécifique est de 158 m^2/g . Le support contient 15% d'alumine. Le catalyseur issu de l'imprégnation est séché et calciné à 400°C.

Exemple 3 (selon l'invention) : catalyseur C

[0026] Un catalyseur C, Co/ZrO_2 , est préparé par imprégnation de nitrate de cobalt sur une zircone. La teneur en cobalt métallique est égale à 13%.

La zircone est préalablement préparée par précipitation de ZrOCl_2 avec NH_4OH suivie d'un mûrissement à pH constant. Après séchage et calcination à 500°C , la zircone est quadratique et présente une surface spécifique de $135 \text{ m}^2/\text{g}$. Le catalyseur issu de l'imprégnation est séché et calciné à 400°C .

Exemple 4 (selon l'invention) : catalyseur D

[0027] Un catalyseur D est préparé par imprégnation de nitrate de cobalt sur un support contenant 70% d'alumine, 25% de zircone et 5% de silice. La teneur en cobalt métallique est égale à 12%.

Le support est préparé comme dans l'exemple 2 par coprécipitation d'un mélange ZrOCl_2 et $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ auquel est ajouté NH_4OH . Simultanément à l'ajout de NH_4OH , une petite quantité de silicate d'ammonium est additionnée de manière à obtenir la composition du support catalytique décrite ci dessus. Après séchage et calcination à 550°C , le support obtenu est amorphe et présente une surface de $90 \text{ m}^2/\text{g}$. Le catalyseur issu de l'imprégnation est séché et calciné à 400°C .

Exemple 5 (comparatif) : catalyseur E

[0028] Un catalyseur E, $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$, est préparé par imprégnation de nitrate de cobalt sur un support constitué d'une poudre d'alumine Puralox Scca 5-170 de surface spécifique égale à $180 \text{ m}^2/\text{g}$. La teneur finale en cobalt est de 12,5%. Le support d'alumine employé se présente sous forme de poudre de granulométrie comprise entre 20 et 150 microns. Le catalyseur issu de l'imprégnation est séché et calciné à 400°C .

Exemple 6 (comparatif) : catalyseur F

[0029] Un catalyseur F est préparé par imprégnation de nitrate de cobalt sur un support contenant 90% d'alumine, 10% de zircone. La teneur en cobalt métallique est égale à 13%.

Le support est préparé par imprégnation d'isopropoxyde de zirconium sur une poudre d'alumine Puralox Scca 5-170 de surface spécifique égale à $180 \text{ m}^2/\text{g}$. Après séchage et calcination à 550°C , le support obtenu présente de la zircone sous forme monoclinique. Le catalyseur issu de l'imprégnation est séché et calciné à 400°C .

Exemple 7 (comparatif) : catalyseur G

[0030] Un catalyseur G, Co/ZrO_2 , est préparé par imprégnation de nitrate de cobalt sur une zircone. La teneur en cobalt métallique est égale à 13%.

La zircone est préparée par précipitation de ZrOCl_2 avec NH_4OH . Le gel fraîchement préparé est lavé à l'éthanol. Après séchage et calcination à 500°C , la zircone est monoclinique et présente une surface de $112 \text{ m}^2/\text{g}$. Le catalyseur issu de l'imprégnation est séché et calciné à 400°C .

Exemple 8 : Tests catalytiques en réacteur triphasique

[0031] Les catalyseurs A, B, C, D, E, F et G dont les préparations sont décrites dans les exemples 1 à 7 ci-dessus sont testés dans un réacteur triphasique, (type slurry), parfaitement agité, fonctionnant en continu et opérant avec une concentration de 10% (mol) de catalyseur en suspension.

Les catalyseurs sont préalablement réduits à 400°C pendant 8 heures sous un mélange d'hydrogène et d'azote contenant 30% d'hydrogène, puis pendant 12 heures sous hydrogène pur.

Les conditions de test des catalyseurs sont les suivantes :

- $T(^{\circ}\text{C}) = 230^\circ\text{C}$,
- Pression = 2MPa
- Vitesse volumique horaire (VVH) = 1000 h^{-1}
- Rapport molaire $\text{H}_2/\text{CO} = 2/1$

Tableau 1 : Conversion du gaz de synthèse en hydrocarbures

Catalyseur	Conversion CO (%vol après 100h)	Distribution des produits formés (% poids)	
		C1	C5+
A(invention)	55	9	77
B(invention)	53	10	76
C(invention)	55	10	76
D(invention)	52	9	79
E(comparatif)	50	11	54
F(comparatif)	48	13	65
G(comparatif)	51	12	60

[0032] Les résultats du tableau 1 montrent que le procédé selon l'invention en présence d'un catalyseur supporté sur zirconium amorphe ou quadratique contenant ou non une phase alumine présente une sélectivité en méthane plus faible et un rendement en produits lourds sensiblement amélioré.

[0033] Après 500 heures de test, la résistance mécanique des catalyseurs A à G a été évaluée par mesure de la granulométrie des catalyseurs obtenus après séparation des produits de réaction. - Le tableau 2 ci-dessous donne le pourcentage de particules de catalyseur présentant une taille inférieure à 20 microns formées lors des tests des catalyseurs A à G.

Tableau 2 : Résistance à l'attrition

Catalyseur	% particules inférieures à 20 microns
A (invention)	4
B (invention)	4
C(invention)	5
D(invention)	3
E (comparatif)	10
F(comparatif)	8
G(comparatif)	8

[0034] Les catalyseurs utilisés dans le procédé selon l'invention (A à D) présentent une résistance mécanique nettement supérieure par rapport aux catalyseurs E, F et G.

Revendications

- Procédé de synthèse d'hydrocarbures à partir d'un mélange comprenant du monoxyde de carbone et de l'hydrogène, éventuellement du dioxyde de carbone CO₂, en présence d'un catalyseur comprenant au moins un métal du groupe VIII dont la teneur est comprise entre 0,1 et 50% poids par rapport au poids total du catalyseur et un support contenant au moins 10% poids de zirconium sous forme quadratique et/ou amorphe par rapport à la masse totale de support, ledit support comprenant de la zirconium ou un oxyde mixte zirconium-alumine, ledit catalyseur étant mis en oeuvre en suspension dans une phase liquide dans un réacteur triphasique.
- Procédé selon la revendication 1 tel que ledit support contient de 0 à 90% poids d'alumine par rapport à la masse totale dudit support.
- Procédé selon la revendication 2 tel que ledit support contient au moins 10% poids de zirconium sous forme quadratique et/ou amorphe par rapport à la masse totale du support et de 1 à 75% poids d'alumine par rapport à la masse totale du support.

EP 1 436 360 B1

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 tel que ledit support présente une surface spécifique supérieure à 50 m²/g.
- 5 5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 tel que ledit support présente une surface spécifique supérieure à 80 m²/g.
6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 tel que ledit support contient au moins un élément stabilisant choisi dans le groupe formé par le silicium, le niobium, le lanthane, le praséodyme, le néodyme.
- 10 7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 tel que le métal du groupe VIII est choisi dans le groupe constitué par le fer, le cobalt et le ruthénium.
8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7 tel que le métal du groupe VIII est le cobalt.
- 15 9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 tel que le catalyseur contient au moins un promoteur d'activité.
10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9 tel que le catalyseur contient au moins un promoteur de réductibilité.
- 20 11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10 tel que le catalyseur est sous la forme d'une poudre fine présentant une taille de grain inférieure à 500 µm.

Claims

- 25 1. A process for synthesising hydrocarbons from a mixture comprising carbon monoxide and hydrogen and possibly carbon dioxide CO₂, in the presence of a catalyst comprising at least one group VIII metal in the range 0.1% to 50% by weight with respect to the total catalyst weight and a support containing at least 10% by weight of zirconia in the quadratic and/or amorphous form compared with the total weight of support, said support comprising zirconia or a mixed zirconia-alumina oxide, said catalyst being used in suspension in a liquid phase in a three-phase reactor.
- 30 2. A process according to claim 1, in which said support containing from 0 to 90% by weight of alumina compared with the total weight of said support.
- 35 3. A process according to claim 2, in which said support contains at least 10% by weight of zirconia in the quadratic and/or amorphous form compared with the total weight of support and 1% to 75% by weight of alumina compared with the total weight of said support.
4. A process according to one of claims 1 to 3, in which said support has a specific surface area of more than 50 m²/g.
- 40 5. A process according to one of claims 1 to 4, in which said support has a specific surface area of more than 80 m²/g.
6. A process according to one of claims 1 to 5, in which said support contains at least one stabilizing element selected from the group formed by silicon, niobium, lanthanum, praseodymium and neodymium.
- 45 7. A process according to one of claims 1 to 6, in which the group VIII metal is selected from the group formed by iron, cobalt and ruthenium.
8. A process according to one of claims 1 to 7, in which the group VIII metal is cobalt.
- 50 9. A process according to one of claims 1 to 8, in which the catalyst contains at least one activity promoter.
10. A process according to one of claims 1 to 9, in which the catalyst contains at least one reducibility promoter.
- 55 11. A process according to one of claims 1 to 10, in which the catalyst is in the form of a fine powder with a grain size of less than 500 µm.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Synthese von Kohlenwasserstoffen aus einem Gemisch, das Kohlenmonoxid und Wasserstoff, gegebenenfalls Kohlendioxid CO₂, umfasst, in Gegenwart eines Katalysators, der mindestens ein Metall der Gruppe VIII umfasst, dessen Gehalt im Bereich zwischen 0,1 und 50 Gew.-% liegt, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, und einen Träger, der mindestens 10 Gew.-% Zirkoniumdioxid in quadratischer und/oder amorpher Form enthält, bezogen auf die Gesamtmasse des Trägers, wobei der Träger Zirkoniumdioxid oder ein Zirkoniumdioxid-Aluminiumoxid-Mischoxid umfasst, wobei der Katalysator in Suspension in einer flüssigen Phase in einem Dreiphasenreaktor eingesetzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Träger mindestens 0 bis 90 Gew.-% Aluminiumoxid enthält, bezogen auf die Gesamtmasse des Trägers.
3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei der Träger mindestens 10 Gew.-% Zirkoniumdioxid in quadratischer und/oder amorpher Form, bezogen auf die Gesamtmasse des Trägers, und 1 bis 75 Gew.-% Aluminiumoxid, bezogen auf die Gesamtmasse des Trägers, enthält.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei der Träger eine spezifische Oberfläche größer als 50 m²/g aufweist.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei der Träger eine spezifische Oberfläche größer als 80 m²/g aufweist.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei der Träger mindestens ein stabilisierendes Element, ausgewählt aus der Gruppe gebildet aus Silicium, Niob, Lanthan, Praseodym, Neodym, enthält.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei das Metall der Gruppe VIII ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Eisen, Cobalt und Ruthenium.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei das Metall der Gruppe VIII Cobalt ist.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei der Katalysator mindestens einen Aktivitätspromotor enthält.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei der Katalysator mindestens einen Reduzierbarkeitspromotor enthält.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei der Katalysator in Form eines feinen Pulver vorliegt, der eine Korngröße von weniger als 500 µm aufweist.

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Documents brevets cités dans la description

- WO 9942214 A [0004]
- US 5169821 A [0005]
- US 5397806 A [0005]
- EP 0716883 A [0006]
- US 5958985 A [0007]
- US 5217938 A [0008]
- EP 0908232 A [0009] [0014]

Littérature non-brevet citée dans la description

- **Gao.** *Top. Catal.*, 1998, vol. 6, 101 [0014]
- **Ciuparu.** *J. Mater. Sci. Lett.*, 2000, vol. 19, 931 [0014]