(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 2017/186405 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)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2017/056559

(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 :
1653854 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 : **FECANT, Antoine** ; 4, chemin de la colline, 69530 Brignais (FR). **MAURY, Sylvie** ; 170, chemin des cotes, lieu dit La Plaine, 69440 Mornant (FR). **BERLIET, Adrien** ; 8, rue de Saint-Cyr, 69009 Lyon (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), eurasien (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, 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))*

WO 2017/186405 A1

(54) Title: COBALT CATALYST COMPRISING A SUPPORT WITH A MIXED OXIDE PHASE CONTAINING COBALT AND/OR NICKEL, PREPARED USING OXALIC ACID OR OXALATE

(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'ACIDE OXALIQUE OU D'OXALATE

(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 oxalic acid or oxalate. 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 de l'acide oxalique ou de l'oxalate. L'invention porte également sur son utilisation dans le domaine des procédés de synthèse Fischer-Tropsch.

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'ACIDE OXALIQUE OU D'OXALATE

L'invention concerne 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 choisi parmi l'acide oxalique ou un composé oxalate. L'invention porte également sur sa méthode de 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 + H_2, communément appelé gaz de synthèse ou syngas.
L'équation stœchiométrique simplifiée (limitée dans l'équation ci-dessous à la formation d'alcanes) de la synthèse Fischer-Tropsch s'écrit :

$$n\ CO + (2n+1)\ H_2 \rightarrow C_nH_{2n+2} + n\ H_2O$$

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 (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 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 $CnH_{2n+2}O_x$ 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.

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 HOOC-$(CRR^1)_n$-COOH avec n≥ 1 dans la préparation de catalyseurs Fischer-Tropsch (WO98/47618).

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 préparé au moyen d'un composé acide oxalique ou oxalate déposé sur un support contenant une phase d'oxyde mixte contenant du cobalt et/ou du nickel.

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 et de nouveaux procédés de préparation 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 l'acide oxalique ou un oxalate,

les étapes b) et c) étant réalisées séparément, dans un ordre indifférent,

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 l'acide oxalique ou un oxalate 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, ainsi qu'une stabilité améliorée (perte de sélectivité et d'activité limités au cours du temps) par rapport aux catalyseurs contenant une phase d'oxyde mixte contenant du cobalt et/ou du nickel dans leur support mais préparés sans additivation 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, la sélectivité et la stabilité 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 l'acide oxalique ou un oxalate, même si ce composé d'acide oxalique ou d'oxalate 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 aluminate 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 rapport molaire acide oxalique ou oxalate introduits lors de l'étape c) par rapport à l'élément de cobalt introduit à l'étape b) est compris entre 0,01 et 4,0 mol/mol.

Selon une variante, la teneur en élément cobalt introduite 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.

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

Selon une variante, le catalyseur contient en outre un composé organique autre que l'acide oxalique ou l'oxalate, ledit composé organique contenant de l'oxygène et/ou de l'azote.

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, ester, carbonate, 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.

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 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 H_2/CO du gaz de synthèse entre 0,5 et 4.

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, 81ème 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.

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 l'acide oxalique ou un oxalate,

les étapes b) et c) étant réalisées séparément, dans un ordre indifférent,

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 de dégradation 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 appelée 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 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.

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, 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 nickel avantageusement utilisé est le nitrate de nickel, le chlorure de nickel, l'acétate de nickel ou l'hydroxycarbonate de nickel.

La teneur totale en cobalt et/ou en nickel à l'issue de l'étape a) est avantageusement comprise entre 1 et 20 % poids et de préférence entre 2 et 10 % poids par rapport au poids du support 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 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 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 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 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 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, 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 SiO_2-Al_2O_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 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.

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.

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 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.

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 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 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 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 m^2/g et 500 m^2/g, de préférence entre 100 m^2/g et 300 m^2/g, de façon plus préférée entre 150 m^2/g et 250$^2/g$. 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 acide oxalique ou oxalate

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 l'acide

oxalique ou un oxalate,

les étapes b) et c) étant réalisées séparément, dans un ordre indifférent.

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 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 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 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.
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 VIIIB, IA, IB, IIA, IIB, IIIA, IIIB et/ou VA.
Les éventuels éléments du groupe VIIIB 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 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 VIIIB, 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.

Selon une variante, lorsque le catalyseur contient un élément ou plusieurs éléments supplémentaires des groupes VIIIB, 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 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 sec. Ledit composé organique est préférentiellement imprégné sur ledit support après solubilisation en solution aqueuse.

Ledit composé organique comporte au moins acide oxalique ou un oxalate. Dans le cas où un oxalate serait choisi, son contre-ion sera de manière préférée le potassium, le lithium ou le sodium.

Le rapport molaire d'acide oxalique ou d'oxalate introduit lors de l'étape c) par rapport à l'élément de cobalt introduits à l'étape b) est compris entre 0,01 et 4,0 mol/mol, de préférence compris entre 0,05 et 1,0.

Le catalyseur selon l'invention peut comprendre en plus de l'acide oxalique ou de l'oxalate 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 une fonction carboxylique, alcool, éther, aldéhyde, cétone, ester, carbonate, 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, cétone, ester ou carbonate. 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 triéthylèneglycoldiméthyléther, 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-pentenoique, l'acide 3-pentenoique, l'acide 4-pentenoique, un succinate de dialkyle C1-C4, l'acétoacétate de méthyle, une lactone, le dibenzofurane, un éther couronne, l'acide orthophtalique, le glucose et le carbonate de propylène.

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 tétraéthylènepentamine, 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, ester, carbonate, 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, l'acide nitrilotriacétique (NTA), l'acide N-(2-hydroxyéthyl)éthylènediamine-N,N′,N′-triacétique (HEDTA), l'acide diéthylènetriaminepentaacétique (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 l'acide oxalique ou un oxalate 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 l'acide oxalique ou un oxalate, 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.

<u>Mises en œuvre des étapes b) et c)</u>

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 avant l'imprégnation du cobalt de la phase active (pré-imprégnation), soit après l'imprégnation du cobalt de la phase active (post-imprégnation). L'introduction du précurseur de cobalt et de l'acide oxalique ou de

l'oxalate ne peut pas être réalisée simultanément car cela entrainerait la précipitation de l'oxalate de cobalt.

Un premier 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 deuxième 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).
Une étape de séchage est avantageusement effectuée entre les deux 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.

Avantageusement, après chaque étape d'imprégnation, que ce soit une étape d'imprégnation du cobalt ou du composé organique, on laisse maturer 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, 3eme 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 acide oxalique ou oxalate 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 l'acide oxalique ou un oxalate est présent, l'étape de séchage est réalisée de manière 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 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 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 phase active menant ainsi à un catalyseur plus actif, plus sélectif et plus stable.

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 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

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 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).

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 H_2/CO pouvant varier dans un rapport de 0,5 à 4 en fonction du procédé par lequel il a été obtenu. Le rapport molaire H_2/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 H_2/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 H_2/CO du gaz de synthèse est généralement voisin de 2,5 lorsqu'il est obtenu à partir d'un procédé de reformage thermique. Le rapport molaire H_2/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 CO_2.

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 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/Al_2O_3.

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 m^2/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 Co_3O_4).

Exemple 2 (comparatif) : Catalyseur B de formule Co / $Al_2O_3.SiO_2$

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 SiO_2 et possédant une surface spécifique de 180 m^2/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 Co_3O_4).

Exemple 3 (comparatif) : Catalyseur C de formule Co / $CoAl_2O_4$-$Al_2O_3.SiO_2$

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.

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 SiO_2, et présentant une surface spécifique de 180 m^2/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.

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 forme d'oxyde Co_3O_4 de 10,7 % poids.

Exemple 4 (comparatif) : Catalyseur D de formule Co / $CoAl_2O_4$-Al_2O_3.SiO_2 contenant de l'acide citrique.

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 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 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 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 Co / $CoAl_2O_4$-Al_2O_3.SiO_2 contenant de l'acide citrique.

Un catalyseur E 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 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.

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 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.

Exemple 6 (selon l'invention) : Catalyseur F de formule Co / $CoAl_2O_4$-Al_2O_3.SiO_2 contenant de l'acide oxalique.

Un catalyseur F comprenant du cobalt et de l'acide oxalique 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 aqueuse d'acide oxalique 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, l'acide oxalique est déposé sur le solide précédent en une étape, par imprégnation à sec d'une solution contenant de l'acide oxalique (Sigma Aldrich®, >99%) à une concentration permettant d'atteindre un ratio molaire sur le catalyseur final acide oxalique : 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 il 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 14,5% 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 9,5 % poids.

Exemple 7 (selon l'invention) : Catalyseur G de formule Co / $CoAl_2O_4$-Al_2O_3.SiO_2 contenant de l'acide oxalique.

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

L'acide oxalique est déposé sur le support C' de l'exemple 3 en une étape, par imprégnation à sec d'une solution contenant de l'acide oxalique (Sigma Aldrich®, >99%) à une concentration permettant d'atteindre un ratio molaire sur le

catalyseur final acide oxalique : Co de 0,5. Après l'imprégnation à sec, le solide subit un séchage en lit traversé à 120°C pendant 3h sous air.

Dans une deuxième étape, la phase active à base de cobalt est déposée sur le solide précédent en une étape, par imprégnation à sec d'une solution contenant du nitrate de cobalt. 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 14,2% 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 9,2 % poids.

Exemple 8 (selon l'invention) : Catalyseur H de formule Co / $CoAl_2O_4$-Al_2O_3.SiO_2 contenant de l'acide oxalique.

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

Exemple 9 (selon l'invention) : Catalyseur I de formule Co / $CoAl_2O_4$-Al_2O_3.SiO_2 contenant de l'acide oxalique.

Le catalyseur I est préparé d'une manière similaire au catalyseur F à ceci près que le traitement thermique en fin de préparation à 400°C pendant 4h s'effectue sous air plutôt que sous azote.

Exemple 10 : Performances catalytiques des catalyseurs A à I en réaction Fischer-Tropsch

Les catalyseurs A, B, C, D, E, F, G, H et I, 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.

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 $NL/h^{-1}/kg_{catalyseur}$
- Rapport molaire H_2/CO = 2/1

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

Catalyseur	Conversion du CO à 70h sous flux réactionnel (%)	Sélectivité en C_8^+ à 70h sous flux réactionnel (% poids)	Désélectivation (variation sélectivité C_8^+ en % poids par heure)
A (comparatif)	27,5	57,1	-0,0211
B (comparatif)	38,1	65,9	-0,0285
C (comparatif)	44,7	68,0	-0,0254
D (comparatif)	30,8	53,3	-0,0947
E (comparatif)	41,3	56,1	-0,0434
F (invention)	45,73	70,3	-0,0175
G (invention)	46,12	72,3	-0,0142
H (invention)	49,52	72,7	-0,0181
I (invention)	45,83	70,4	-0,0172

Tableau 1 : performances catalytiques de chaque catalyseur

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

5

REVENDICATIONS

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 :

   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 de l'acide oxalique ou un oxalate,

      les étapes b) et c) étant réalisées séparément, dans un ordre indifférent,

   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.

3) Catalyseur selon l'une des revendications 1 ou 2, dans lequel la phase d'oxyde mixte comprend un aluminate 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 rapport molaire acide oxalique ou oxalate introduits lors de l'étape c) par rapport à l'élément de cobalt introduit à l'étape b) est compris entre 0,01 et 4,0 mol/mol.

7) Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 6, dans lequel la teneur en élément cobalt introduite 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.

8) Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 7, dans lequel le catalyseur comprend en outre un élément choisi parmi les groupes VIIIB, IA, IB, IIA, IIB, IIIA, IIIB et VA.

9) Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 8, dans lequel le catalyseur contient en outre un composé organique autre que l'acide oxalique ou l'oxalate, ledit composé organique contenant de l'oxygène et/ou de l'azote.

10) Catalyseur selon la revendication 9, 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, ester, carbonate, amine, nitrile, imide, oxime, urée et amide.

11) Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 10, 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.

12) Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 11, 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.

13) Procédé Fischer-Tropsch de synthèse d'hydrocarbures dans lequel le catalyseur selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 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 H_2/CO du gaz de synthèse entre 0,5 et 4.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/056559

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 Y	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	13 1-12
Y	US 2007/099797 A1 (HU X D [US] ET AL) 3 May 2007 (2007-05-03) paragraph [0034]	1-12
A	US 2005/026776 A1 (YAMADA MUNEYOSHI [JP] ET AL) 3 February 2005 (2005-02-03) paragraphs [0020], [0021]; claims; examples	1-13

☐ 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	Date of mailing of the international search report
1 June 2017	12/06/2017

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

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2017/056559

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 2007099797 A1	03-05-2007	CN 1522178 A	18-08-2004
		EP 1392432 A1	03-03-2004
		EP 2286913 A2	23-02-2011
		JP 2004528176 A	16-09-2004
		RU 2292238 C2	27-01-2007
		US 2007099797 A1	03-05-2007
		US 2009036296 A1	05-02-2009
		WO 02089978 A1	14-11-2002
		ZA 200309032 B	17-09-2004
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/EP2017/056559

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 Y	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	13 1-12

Y	US 2007/099797 A1 (HU X D [US] ET AL) 3 mai 2007 (2007-05-03) alinéa [0034]	1-12

A	US 2005/026776 A1 (YAMADA MUNEYOSHI [JP] ET AL) 3 février 2005 (2005-02-03) alinéas [0020], [0021]; revendications; exemples	1-13

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ 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	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
1 juin 2017	12/06/2017

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	de Cauwer, Robby

1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/EP2017/056559

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 2007099797 A1	03-05-2007	CN 1522178 A	18-08-2004
		EP 1392432 A1	03-03-2004
		EP 2286913 A2	23-02-2011
		JP 2004528176 A	16-09-2004
		RU 2292238 C2	27-01-2007
		US 2007099797 A1	03-05-2007
		US 2009036296 A1	05-02-2009
		WO 02089978 A1	14-11-2002
		ZA 200309032 B	17-09-2004
US 2005026776 A1	03-02-2005	JP 3882044 B2	14-02-2007
		JP 2005046742 A	24-02-2005
		US 2005026776 A1	03-02-2005