

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(10) Numéro de publication internationale
WO 2012/164231 A1

(43) Date de la publication internationale
6 décembre 2012 (06.12.2012)

WIPO | PCT

- (51) Classification internationale des brevets :
C10G 2/00 (2006.01) *B01J 27/224* (2006.01)
B01J 21/06 (2006.01) *B01J 37/02* (2006.01)
B01J 27/22 (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2012/051224
- (22) Date de dépôt international :
31 mai 2012 (31.05.2012)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
1101704 1 juin 2011 (01.06.2011) FR
1157096 2 août 2011 (02.08.2011) FR
- (71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US) : **SICAT LLC** [US/US]; 448 Madison Avenue, New York, New York 10022 (US). **TOTAL S.A.** [FR/FR]; 2 place Jean Millier, F-92400 Courbevoie (FR). **CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE** [FR/FR]; 3 rue Michel Ange, F-75794 Paris Cedex 16 (FR). **UNIVERSITE DE STRASBOURG** [FR/FR]; 4 rue Blaise Pascal, CS 90032, F-67081 Strasbourg Cedex (FR).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **LUCK, Francis** [FR/FR]; 52 rue de la Baignade, F-93160 Noisy-le-grand (FR). **PHAM, Charlotte** [FR/FR]; 5 rue de Sarreguemines, F-67000 Strasbourg (FR). **NGUYEN, Patrick** [FR/FR]; 17 rue de Molsheim, F-67000 Strasbourg (FR). **PHAM-HUU Cuong** [FR/FR]; 48C rue Sélestat, F-67100 Strasbourg (FR). **DE TYMOWSKI Benoît** [FR/FR]; 6 rue du Moulin de la pointe, F-75013 Paris (FR).
- (74) Mandataire : **SCHMIDT, Martin**; Ixas Conseil, 15 rue Emile Zola, F-69002 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : CATALYTIC PROCESS FOR THE CONVERSION OF A SYNTHESIS GAS TO HYDROCARBONS

(54) Titre : PROCÉDÉ CATALYTIQUE POUR LA CONVERSION D'UN GAZ DE SYNTHÈSE EN HYDROCARBURES

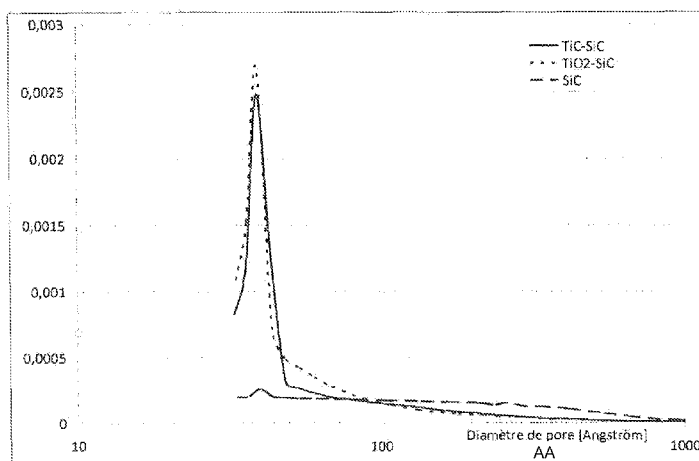


Figure 3

AA Pore diameter (Angström)

(57) Abstract : Catalytic process for the at least partial conversion of a gaseous mixture containing carbon monoxide and hydrogen into a mixture of hydrocarbons, comprising a step of bringing said gaseous mixture into contact with a solid catalyst, said solid catalyst comprising - a porous support comprising a composite material comprising SiC and a titanium carbide (composite referred to as "SiC/TiC") and/or a titanium oxide (composite referred to as "SiC/TiO₂"), and - an active phase. The support may be prepared in the form of grains, beads, or extrudates, or in the form of cylinders or sheets of cellular foam. Its molar content of titanium with respect to the molar sum Si + Ti is advantageously between 0.5% and 15%.

(57) Abrégé :

[Suite sur la page suivante]

WO 2012/164231 A1

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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

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

Procédé catalytique de conversion au moins partielle d'un mélange gazeux contenant du monoxyde de carbone et de l'hydrogène en mélange d'hydrocarbures, comportant une étape de mise en contact dudit mélange gazeux avec un catalyseur solide, ledit catalyseur solide comportant - un support poreux comportant un matériau composite comportant du SiC et un carbure de titane (composite appelé « SiC/TiC ») et/ou un oxyde de titane (composite appelé « SiC/TiO₂ »), et - une phase active. Le support peut être préparé sous la forme de grains, billes, ou extrudés, ou sous la forme de cylindres ou plaques de mousse alvéolaire. Sa teneur molaire en titane par rapport à la somme molaire Si + Ti est avantageusement comprise entre 0,5% et 15%.

Procédé catalytique pour la conversion d'un gaz de synthèse en hydrocarbures

Domaine technique de l'invention

- 5 La présente invention concerne la synthèse Fischer-Tropsch, et plus particulièrement les catalyseurs pour cette réaction. Elle concerne un nouveau catalyseur qui comprend du cobalt déposé sur un support de SiC/TiC et/ou SiC/TiO₂ à haute surface spécifique et un procédé de préparation pour ce catalyseur.

Etat de la technique

- 10 La synthèse de Fischer – Tropsch (appelé ici aussi « SFT »), inventée en 1923, transforme un mélange de monoxyde de carbone (CO) et d'hydrogène (H₂) appelé « gaz de synthèse », obtenu à partir de matières premières carbonées (notamment le charbon), en un mélange d'hydrocarbures gazeux et liquides. La réaction est exothermique et procède en présence d'un catalyseur. Depuis quelque temps, on
- 15 observe un regain d'intérêt pour ce procédé. Les raisons sont multiples : le prix élevé du pétrole brut, les contraintes législatives sur les carburants et les émissions qu'engendre leur combustion, des considérations géopolitiques visant à réduire la dépendance énergétique (surtout aux Etats-Unis qui disposent de la plus grande réserve de charbon au monde), les besoins énergétiques croissants de la Chine et
- 20 de l'Inde (deux pays qui disposent de peu de ressources en pétrole, mais d'énormes ressources de charbon), la possibilité d'utiliser de la biomasse (la seule ressource carbonée inépuisable) pour la SFT.

- Ainsi, de très nombreuses recherches ont porté sur la géométrie du réacteur, sur le
- 25 catalyseur, et sur les conditions de réaction. En particulier, le catalyseur a fait l'objet de très nombreuses recherches, tant pour la composition et structure microscopique de la phase active que pour le support du catalyseur.

- D'une manière générale, il existe deux grandes familles de procédés, exploitant deux types de catalyseurs différents, qui ont été utilisés pour la SFT: Les procédés
- 30 de type slurry (utilisant un catalyseur à base de cobalt ou de fer) et les procédés en lit fixe (dont la plupart utilisent un catalyseur à base de cobalt).

Le catalyseur pour la SFT doit successivement casser des liaisons (dissociation de CO et de H₂) puis en reformer d'autres (hydrogénation et croissance de chaîne par couplage C-C à la surface du métal). On sait que les métaux permettant la meilleure dissociation et le meilleur couplage sont ceux du groupe 8 (Co, Fe et Ru) ainsi que le Ni. Le choix du métal est déterminant à la fois pour la sélectivité et pour le prix du catalyseur.

On sait que les catalyseurs à base de fer forment une grande quantité de CO₂ via la réaction appelée « *water gas shift* » ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$). De tels catalyseurs ne conviennent pas pour le GTL (« *Gas To Liquids* ») mais plutôt pour des gaz de synthèse issus de la gazéification du charbon ou de la biomasse (« *Coal to Liquids* », « *Biomass to Liquids* », faible ratio H₂/CO). Par ailleurs ces catalyseurs produisent des oléfines linéaires aussi bien que des alcools, aldéhydes et cétones. Le ruthénium est le plus actif mais aussi le plus cher. C'est donc le cobalt, qui présente le meilleur équilibre entre stabilité, activité et prix qui est majoritairement utilisé.

Les catalyseurs à base de cobalt connus comprennent en général une phase active comprenant entre 10 et 30% massiques de cobalt, un second métal comme promoteur (typiquement Pt, Ru ou Pd) et un dopant structurel (typiquement Zr, Ba, La), déposés sur un support à base d'oxyde réfractaire à haute surface spécifique (souvent modifié par un dopant structurel). On sait que la taille des particules de Co est déterminante pour l'activité et la sélectivité du catalyseur FT. Au-dessous de 8 nm, l'activité et la sélectivité diminuent fortement, la taille optimale des particules de cobalt semble se situer autours de 8 à 10 nm.

Le cobalt doit se trouver sous sa forme métallique, et donc la réduction de son oxyde doit être complète. Or, sur les supports à base d'oxydes (typiquement SiO₂, Al₂O₃, TiO₂ ou une combinaison de ces derniers), les petites particules de Co sont difficilement réductibles du fait de la forte interaction métal/support. Pour cette raison, un promoteur (typiquement Ru, Pt, Pd) est associé à la phase active pour favoriser sa réduction. Ces métaux nobles sont connus pour former des particules bimétalliques et des alliages qui influent sur la sélectivité et l'activité et sur la dispersion du Co ; par ailleurs ils inhibent la désactivation. Cependant, une trop grande quantité de promoteur peut bloquer les sites actifs du Co. L'addition de zirconium à un support de catalyseur à base d'alumine favorise la réduction des oxydes de cobalt déposés sur ce support ; le Zr limite la formation d'aluminates. Les particules de cobalt doivent être convenablement dispersées sur le support. Si la

dispersion des particules est mauvaise, les sites actifs du cobalt ne sont pas employés de manière optimale. En revanche une bonne dispersion des particules de cobalt entraîne une augmentation de la conversion catalytique du monoxyde de carbone.

5 D'une manière générale, le support de catalyseur joue un rôle très important dans la SFT. Sur le plan fonctionnel, il doit pouvoir disperser les particules de Co, avoir une très bonne résistance mécanique (surtout en mode « *slurry* »), et apporter une stabilité thermique aux particules de Co.

Par ailleurs, le support doit résister aux conditions hydrothermales ainsi qu'aux
10 acides et alcools formés lors de la synthèse Fischer-Tropsch. Or, aussi bien l'alumine que le dioxyde de titane et la silice ne montrent pas une stabilité élevée en présence de pressions partielles élevées d'eau, d'alcools et d'acides formés par la SFT. De tels supports doivent donc être stabilisés pour pallier les problèmes de solubilité.

15

Le brevet US 6,875,720 enseigne l'amélioration de la résistance de l'alumine par protection avec du silicium, du zirconium et du titane ; un support à base de dioxyde de titane (référence P25 ex-Degussa), après transformation en rutil et mise en forme par atomisation est protégé par l'addition de Si.

20 La demande de brevet US 2005/0124490 décrit l'utilisation d'une alumine promue à la silice pour accroître sa résistance aux acides et aux alcools. Le brevet US 7,163,963 décrit le dopage d'une alumine aux terres rares (notamment La ou Nd) pour accroître la résistance chimique du support.

25 Les supports à base d'alumine et de silice sont le plus couramment utilisés, bien qu'un support à base de TiO₂ présente également d'excellentes performances. Il est habituellement admis par l'homme du métier que le TiO₂ mis en forme (notamment sous la forme de granules par extrusion, ou de microsphères par atomisation) présente une résistance mécanique inférieure aux supports oxydes précités. Le
30 brevet US 5,484,757 décrit un procédé de fabrication de supports de catalyseur en TiO₂ à tenue mécanique améliorée.

Dans l'article paru dans *Journal of Catalysis* 236 (2005) 139-152, il a été démontré que des catalyseurs à base de cobalt et cobalt promu au rhénium déposés sur du TiO₂ rutil de faible surface spécifique ayant des macropores (diamètre 790 nm)
35 étaient plus sélectifs que ses homologues préparés sur γ -alumine et silice. Les auteurs ont noté que la distribution poreuse du support a une très grande influence sur la taille et la morphologie des particules de cobalt.

Pour soustraire l'influence de la nature chimique du support la même équipe de recherche a étudié l'influence de la taille des pores de différents supports en alumine envers la sélectivité C₅₊ (c'est-à-dire la sélectivité envers des hydrocarbures possédant au moins 5 atomes de carbone). Il a été clairement
5 démontré que plus le diamètre moyen des pores est grand meilleure sera la sélectivité en C₅₊.

Dans l'article *Journal of Catalysis* 259 (2008) 161-164, les auteurs se sont affranchis de la taille des particules de cobalt et ont synthétisé plusieurs séries de
10 catalyseurs préparés sur γ -Al₂O₃ et α -Al₂O₃. Les catalyseurs préparés sur alumine alpha se sont montrés systématiquement plus sélectifs que leurs homologues préparés sur alumine gamma. Dans l'article *Applied Catalysis A : General* 154 (2010) 162-182, les auteurs ont observé l'influence de la phase cristallographique
15 d'une même alumine mais ayant subi des traitements thermiques à différentes températures. Plus la taille des pores est importante, plus la sélectivité en C₅₊ est améliorée. Les catalyseurs préparés sur une alumine alpha de faible volume poreux et de faible surface spécifique se sont montrés plus sélectifs que leurs homologues préparés sur alumine gamma.

20 Dans le brevet US 7,351,679 une γ -alumine a été traitée thermiquement pour avoir au moins 10% en masse d'alumine- α et une surface spécifique inférieure à 50 m²/g. Ce document fait référence à l'article « *Selectivity control and catalyst design in the Fischer-Tropsch synthesis : sites, pellets and reactors* » paru dans *Advances in Catalysis*, Vol. 39, 1993, p 221-302, qui décrit qu'un maximum de sélectivité C₅₊ est
25 atteint en concevant un support (ou grain de catalyseur) ayant une diffusion réactifs/produits optimale. En effet, dans les larges pores, les alpha-oléfines auront tendance à désorber avant de prolonger leur chaîne de carbone. Dans les pores étroits, la diffusion de CO sera ralentie, conduisant à un défaut de CO au sein des particules de catalyseur et à un enrichissement en hydrogène. Cet enrichissement
30 va conduire à une hydrogénation des oléfines, diminuant la sélectivité en hydrocarbures plus lourds.

Un paramètre χ , fonction de la taille des particules, de la porosité, de la charge de cobalt et de la dispersion de cobalt, a été introduit pour exprimer la résistance
35 diffusionnelle dans une particule de catalyseur ; il est défini par :

$$\chi = R_o^2 \phi \Theta / r_p$$

avec :

R_o : diamètre de la particule de catalyseur (m)

ϕ : porosité du catalyseur

Θ : densité des sites catalytiques (site/m²)

r_p : rayon moyen des pores (m)

5 L'optimum de la sélectivité C_{5+} est donné pour une valeur de χ comprise entre 500 et $1000 \times 10^{16} \text{ m}^{-1}$. Pour faire varier χ , le paramètre le plus sensible est la taille macroscopique du grain de catalyseur. Or en lit fixe, le catalyseur doit avoir une taille supérieure au millimètre pour limiter la perte de charge. En lit fluidisé, la valeur de χ est inférieure à l'optimum car on ne peut pas faire varier indépendamment la
10 dispersion du cobalt, le volume poreux et la charge de cobalt.

Le document US 7,351,679 précité propose un catalyseur au cobalt sur une alumine de basse surface spécifique ($< 50 \text{ m}^2/\text{g}$) ayant de larges pores. Une telle alumine peut être obtenue en traitant thermiquement une alumine gamma entre 700 et
15 1300°C pendant 1 à 15 heures. Idéalement, le support doit contenir au moins 80% d'alumine alpha et une surface spécifique inférieure à $30 \text{ m}^2/\text{g}$. Un tel support permet de synthétiser un catalyseur pour la réaction de Fischer-Tropsch plus sélectif en C_{5+} . Cependant, la faible surface spécifique du support ne permet pas de déposer une grande quantité de cobalt et les inventeurs se limitent à 12% en masse
20 de cobalt pour ne pas affecter la sélectivité C_{5+} .

L'homme du métier est donc confronté à un équilibre entre surface spécifique, diamètre des pores et volume poreux : plus le matériau contient d'alumine alpha, moins sa surface spécifique sera élevée et plus la taille des pores sera grande ;
25 inversement, plus le matériau contient de phase gamma alumine, plus sa surface spécifique sera importante, en revanche plus les pores seront étroits. Une grande surface spécifique permet une meilleure dispersion du cobalt ce qui se traduit par une meilleure activité (meilleure conversion du monoxyde de carbone) et de larges pores conduisent à une augmentation de sélectivité C_{5+} .

30 Il existe donc un besoin de disposer d'un support pouvant résister aux conditions hydrothermales drastiques de la synthèse Fischer-Tropsch, ayant suffisamment de surface spécifique pour disperser la phase active et de larges pores pour améliorer la sélectivité en C_{5+} .

35 Par ailleurs, il existe également un besoin d'avoir un support à base de TiO_2 , connu par l'homme de l'art pour améliorer la sélectivité en C_{5+} , et qui est suffisamment stable mécaniquement pour être utilisé dans la réaction de Fischer-Tropsch.

Un autre problème des catalyseurs Fischer-Tropsch est lié à leur résistance mécanique. En effet, l'une des exigences d'un catalyseur Fischer-Tropsch utilisé dans un réacteur à lit fluidisé est que les grains de catalyseur doivent maintenir leur intégrité aussi longtemps que possible. En effet, l'une des causes de la diminution de la durée de vie des catalyseurs Fischer-Tropsch est la perte de cobalt actif par attrition. Par ailleurs, les produits de réaction peuvent être pollués par les fines poudres de catalyseurs formées par leur dégradation mécanique. Bien que donnant de très bons résultats notamment en sélectivité C_{5+} , les supports de TiO_2 ne sont pas envisagés en lit fluidisé par manque de résistance à l'attrition. La silice ne semble pas apporter de satisfaction et seule l'alumine modifiée supporte les contraintes du procédé. Comme mentionné ci-dessus, il n'existe cependant pas de matériau qui présente à la fois une grande surface spécifique, c'est à dire au moins supérieure à $30 \text{ m}^2/\text{g}$ et préférentiellement supérieure à $50 \text{ m}^2/\text{g}$ ayant en plus de larges pores (supérieurs à 30 nm), et une résistance mécanique acceptable. De plus, compte tenu des résultats prometteurs obtenus avec les catalyseurs de SFT sur support TiO_2 , concernant plus particulièrement la sélectivité en C_{5+} , il serait avantageux d'avoir un support de catalyseur avec une surface chimique identique ou proche de celle du TiO_2 , avec préférentiellement une surface spécifique supérieure à $30 \text{ m}^2/\text{g}$ et surtout des propriétés mécaniques permettant au catalyseur d'être employé dans un réacteur à lit fixe et dans un réacteur à lit fluidisé.

Objets de l'invention

Le but de la présente invention est de fournir un catalyseur pour la réaction de Fischer-Tropsch extrêmement actif avec une forte sélectivité en C_{5+} .

Un autre but de la présente invention est de fournir un support de catalyseur, utilisable notamment pour la réaction de Fischer-Tropsch, présentant une grande robustesse mécanique pour permettre son utilisation dans un lit fluidisé, réputé pour générer de dommages importants aux particules de catalyseurs.

Enfin, un autre but de l'invention est de fournir un catalyseur qui offre la possibilité de faciliter la récupération de la phase active et les éléments dopants des catalyseurs usagés.

Par la présente invention, les inventeurs apportent une solution aux problèmes posés en proposant un matériau à base de carbure permettant de modifier de manière quasi indépendante la surface spécifique, le volume macroporeux et la distribution macroporeuse. Ce type de matériau est particulièrement adapté pour réaliser un catalyseur pour la réaction de Fischer-Tropsch, qui pourra être utilisé

aussi bien en lit fluidisé qu'en lit fixe. Selon l'invention, ce type de matériau contient au moins une phase de carbure de silicium (SiC), la phase préférée pour le carbure de silicium étant la phase beta, et au moins une phase comportant du titane sous la forme du carbure de titane (TiC) et/ou de l'oxyde de titane (TiO₂).

5

Ce type de matériau peut être soumis à un traitement thermique oxydant qui conduit à l'oxydation partielle ou totale des carbures, et plus particulièrement du TiC en TiO₂, ce dernier pouvant se présenter soit sous forme anatase, soit sous forme rutil, ou bien sous la forme d'un mélange des deux, ou encore sous forme

10

amorphe.

Un tel matériau convient aussi bien pour la synthèse de catalyseurs à base de cobalt qu'à base de fer ou encore de ruthénium ou de nickel. On peut ajouter des métaux des groupes 7, 8, 9 et 10. Un catalyseur à base de cobalt préparé sur ce

15

nouveau support permet en outre d'accroître l'activité tout en gardant une sélectivité en C₅₊ très élevée.

Enfin, un tel matériau permet de réaliser un catalyseur pour la réaction de Fischer-Tropsch économiquement avantageux car la capacité de recyclage des métaux et du support est supérieure à celle connue par l'homme de l'art.

20

Un premier objet de l'invention est donc un procédé catalytique de conversion au moins partielle d'un mélange gazeux contenant du CO et du H₂ en mélange d'hydrocarbures, comportant une étape de mise en contact dudit mélange gazeux avec un catalyseur solide, ledit catalyseur solide comportant :

25

- un support poreux comportant un matériau composite comportant du SiC et un carbure de titane (composite appelé « SiC/TiC ») et/ou un oxyde de titane (composite appelé « SiC/TiO₂ »), et
- une phase active.

30

Ledit support peut se présenter notamment sous la forme de grains, billes, extrudés ou sous la forme de mousse alvéolaire, et dans ce dernier cas notamment sous la forme de plaques ou cylindres.

35

Dans un mode de réalisation, ladite phase active comprend majoritairement du cobalt ou du fer, et optionnellement l'autre des deux métaux, et optionnellement un ou plusieurs métaux de transition des groupes 7, 8, 9 et/ou 10. Elle peut comprendre également un promoteur, de préférence à une teneur ne dépassant pas 2% massiques. Ledit promoteur peut être sélectionné dans le groupe formé par :

ruthénium (promoteur préféré), platine, rhénium, rhodium, iridium, palladium, les terres rares et leurs oxydes, les éléments alcalino-terreux et leurs oxydes.

5 Dans un autre mode de réalisation, qui peut être combiné avec les autres, ledit support poreux présente une surface spécifique BET supérieure à $5 \text{ m}^2/\text{g}$, préférentiellement supérieure à $30 \text{ m}^2/\text{g}$, plus préférentiellement supérieure à $40 \text{ m}^2/\text{g}$ et encore plus préférentiellement supérieure à $60 \text{ m}^2/\text{g}$.

10 Dans un autre mode de mode de réalisation, qui peut lui aussi être combiné avec les autres, ledit support poreux présente une surface microporeuse supérieure à $10 \text{ m}^2/\text{g}$, et de préférence supérieure à $20 \text{ m}^2/\text{g}$. Avantagement, son volume poreux, développé dans des pores de diamètres compris entre 30 nm et 300 nm, et mesuré par intrusion de mercure, est supérieur à $0,12 \text{ cm}^3/\text{g}$, de préférence supérieur à $0,15 \text{ cm}^3/\text{g}$ et encore plus préférentiellement supérieur à $0,20 \text{ cm}^3/\text{g}$.

15 Un aspect particulier de l'invention est la réalisation et l'utilisation d'un catalyseur pour la synthèse Fischer-Tropsch qui comprend du cobalt déposé sur un support mixte comportant, d'une part, du $\beta\text{-SiC}$ et, d'autre part, du TiC et/ou du TiO_2 , ledit support ayant une surface spécifique supérieure à $30 \text{ m}^2/\text{g}$, de préférence supérieure à $40 \text{ m}^2/\text{g}$, et plus particulièrement supérieure à $60 \text{ m}^2/\text{g}$.

25 On appelle ici le composite non-oxydé comportant du SiC et du TiC « composite SiC/TiC », et le composite comportant du SiC et du TiO_2 « composite SiC/ TiO_2 », sachant que sauf mention contraire et sauf contexte particulier, dans le composite SiC/ TiO_2 une faible partie du titane pourra être présente sous la forme de carbure ; l'expression « SiC/ TiO_2 /(TiC) » est ici parfois utilisée pour désigner un composite dans lequel le TiC a été incomplètement oxydé en TiO_2 .

30 Préférentiellement le support comporte au moins 0,5% de Ti (notamment sous la forme de TiC et / ou TiO_2) et préférentiellement plus de 1%, ces pourcentages étant des pourcentages molaires par rapport à la somme Ti + Si du support ; ils ne prennent pas en compte la phase active. Une teneur molaire en titane comprise entre 0,5% et 15% (et de préférence entre 1% et 10%) est préférée.

35 Dans un mode de réalisation particulier, on prépare un composite SiC/ TiO_2 présentant une surface spécifique BET supérieure à $60 \text{ m}^2/\text{g}$ et un volume poreux mesuré par intrusion de mercure supérieur à $0,12 \text{ cm}^3/\text{g}$ pour des pores d'un diamètre compris entre 30 nm et 300 nm. Ce composite est utilisable comme support pour un catalyseur de la synthèse Fischer-Tropsch. Un tel composite peut

être préparé par exemple en déposant une source organique de titane (i.e. un précurseur de TiO_2) sur un support poreux en SiC, sans passer par la phase TiC. Ce dépôt peut prendre la forme d'une couche, continue ou non : il est ensuite converti en TiO_2 .

5

Préférentiellement, la charge de phase active (par exemple la charge de cobalt métallique) est comprise entre 1 et 50% massiques par rapport à la masse totale du catalyseur (cette masse totale correspondant à la somme des masses du support et de la phase active déposée sur ce support), et plus particulièrement entre 5% et 35%, et encore plus préférentiellement entre 5% et 30%.

10

Avantageusement, le catalyseur comporte au moins un promoteur, de préférence jusqu'à 2% massiques. Le promoteur peut être le ruthénium, le platine, le rhénium, le rhodium, l'iridium, le palladium. On préfère le ruthénium ; avantageusement sa teneur ne dépasse pas les 2%. Le promoteur peut être également choisi parmi les terres rares, les oxydes de terres rares, les éléments alcalino-terreux et leurs oxydes, ainsi que les métaux de transition et leurs oxydes. A titre d'exemple, on peut utiliser du ZrO_2 et/ou un oxyde de manganèse.

15

L'invention concerne également l'utilisation d'un catalyseur pour la réaction de Fischer-Tropsch à base de cobalt supporté sur un composite poreux SiC/TiC, SiC/ TiO_2 ou SiC/ TiO_2 /(TiC) ayant une surface spécifique supérieure à $30 \text{ m}^2/\text{g}$, de préférence supérieure à $40 \text{ m}^2/\text{g}$, et plus particulièrement supérieure à $60 \text{ m}^2/\text{g}$, avantageusement avec de larges pores.

25

Un autre objet de l'invention est de fournir une méthode de préparation d'un catalyseur pour la synthèse de Fischer-Tropsch qui comprend un support à base de SiC/TiC, SiC/ TiO_2 ou SiC/ TiO_2 /(TiC). Cette méthode comprend la préparation d'un mélange comportant au moins une source de silicium, au moins une source de carbone et au moins une source de titane et éventuellement des liants et agents de mise en forme, cette préparation étant suivie d'au moins un traitement thermique qui a pour objet de transformer ladite source de silicium au moins partiellement en carbure de silicium et au moins une partie de ladite source de titane en carbure de titane. Avantageusement, ce traitement thermique est au moins en partie effectué à une température comprise entre 1200°C et 1450°C .

30

35

De manière optionnelle, une étape d'oxydation additionnelle à une température d'au moins 350°C , et préférentiellement d'au moins 400°C peut être réalisée pour

transformer partiellement ou totalement le carbure de titane en dioxyde de titane. Un tel matériau SiC/TiO₂/(TiC) présente en outre une excellente résistance mécanique. Sa surface spécifique peut être supérieure ou égale à 60 m²/g, avec de larges pores.

5

Toutes les autres techniques de préparations pouvant conduire à un composite SiC/TiC ou SiC/TiO₂ ayant les mêmes propriétés peuvent être utilisées dans le cadre de la présente invention, tel que par exemple une préforme contenant du silicium et/ou du carbone et/ou un précurseur de carbone sur laquelle est déposée du TiO₂ ou un précurseur de titane. Cette technique permet en outre de concentrer la phase TiC en surface de la préforme après synthèse du composite.

10

Encore un autre objet est un procédé de préparation et d'activation d'un catalyseur pour utilisation dans le procédé catalytique de conversion selon l'invention, ledit procédé de préparation et d'activation comprenant :

15

(a) au moins une étape de dépôt de précurseur de phase active sur un support poreux comportant un matériau composite de type SiC/TiC et/ou de type SiC/TiO₂ ;

20

(b) au moins une phase d'activation dudit précurseur de phase active pour former la phase active.

Ladite phase de dépôt de précurseur comprend au moins une phase d'imprégnation dudit support avec une solution d'un précurseur de phase active, suivie d'une étape de séchage et d'une étape de calcination.

25

Ladite calcination se fait avantageusement à une température comprise entre 250°C et 450°C pendant 1 à 14 heures, de préférence entre 300°C et 400°C pendant 4 à 16 heures.

30

L'invention vise également l'utilisation du catalyseur selon la présente invention pour la réaction de Fischer-Tropsch et qui consiste à convertir un mélange de H₂ et de CO (syngas ou gaz de synthèse) majoritairement en hydrocarbures C₅₊.

Figures

35

Les figures 2 à 4 illustrent des modes de réalisation de l'invention, mais ne la limitent pas.

La figure 1 montre une micrographie obtenue par microscopie électronique à balayage d'un échantillon de support β-SiC poreux selon l'état de la technique,

avant imprégnation. La tension d'accélération était de 3 kV, la barre blanche en bas à droite indique la longueur de 1 μm .

La figure 2 montre une micrographie obtenue par microscopie électronique à balayage d'un échantillon de support $\beta\text{-SiC/TiC}$ poreux selon l'invention, avant
5 imprégnation. La tension d'accélération était de 3 kV, la barre blanche en bas à droite indique la longueur de 100 μm .

La figure 3 montre la distribution poreuse obtenue par sorptométrie à l'azote pour un support en $\beta\text{-SiC}$ poreux connu, pour un support en SiC/TiC selon l'invention, et pour un support en SiC/TiO_2 selon l'invention.

10 La figure 4 montre la distribution du volume poreux (en cm^3/g) obtenue par intrusion du mercure en fonction du diamètre de pores (en nanomètres) pour un support en $\beta\text{-SiC}$ poreux connu et pour un support en TiO_2/SiC selon l'invention.

Description détaillée de l'invention

15

D'une manière générale, dans le présent document, le terme « surface spécifique » fait référence à la surface spécifique dite BET, mesurée à l'aide de la méthode de Brunauer, Emmet et Teller, bien connue de l'homme du métier.

La « porosité » d'un matériau est habituellement définie par référence à trois catégories
20 de pores qui se distinguent par leur taille : la microporosité (diamètre inférieur à 2 nm), la mésoporosité (diamètre compris entre 2 et 50 nm) et la macroporosité (diamètre supérieur à 50 nm), voir à ce sujet l'article de F. Rouquerol et al., « Texture des matériaux pulvérulents ou poreux », paru dans la collection Techniques de l'Ingénieur, vol. P 1050.

25 Sauf mention contraire, tous les pourcentages qui caractérisent une composition chimique sont des pourcentages massiques.

A) Préparation du support

Nous décrivons ici un mode de préparation typique du support. On approvisionne une source de silicium finement divisé, tel que du silicium métallique (toute source
30 de silicium peut convenir) sous la forme d'une poudre, et au moins une source de carbone ou précurseur de carbone. Dans un mode de réalisation, cette source de carbone ou ce précurseur de carbone agit comme un liant lors du procédé de fabrication ; il peut s'agir d'une résine carbonisable.

On forme un mélange de la source de silicium et de la source de carbone. On
35 ajoute à ce mélange une source de titane, telle que du TiO_2 en poudre (toutes les sources de TiO_2 peuvent convenir). On peut ajouter des porogènes pour générer

des méso et/ou macropores. Le mélange ainsi obtenu est homogénéisé par les techniques connues de l'homme de l'art.

5 A ce mélange peut être ajouté un liant temporaire, tel que de l'eau, de l'alcool polyvinylique (PVA), du polyéthylène glycol (PEG) ou tout autre liant connu de l'homme de l'art. Des agents de dispersion tels que des dispersants ou des agents de peptisation peuvent être ajoutés (par exemple avant ou après introduire la poudre de TiO_2 dans le mélange) afin de mieux disperser la poudre de TiO_2 .
10 Ensuite, ce mélange est mis en forme, par exemple par atomisation et séchage de gouttelettes, ou par extrusion pour obtenir des cylindres, polylobes ou d'autres formes. Si l'extrusion est préférée, des additifs tels que des plastifiants peuvent être ajoutés pour conférer au mélange une consistance qui facilite l'extrusion. Ces plastifiants sont avantageusement carbonisables.

15 Dans une variante du procédé, on infiltre ce mélange dans une mousse poreuse d'un polymère carbonisable (telle qu'une mousse polyuréthane); cette variante permet notamment la préparation de mousses alvéolaires de $\text{SiC/TiC}/(\text{TiO}_2)$.
Après l'étape de mis en forme, le précurseur séché subit un cycle thermique sous atmosphère inerte à une température inférieure à 1450°C (de préférence inférieure
20 à 1400°C) et pendant au moins une heure. On obtient ainsi un composé mixte comportant une phase carbure de titane et une phase carbure de silicium beta (β - SiC). De manière optionnelle, ce support peut être traité sous air à une température comprise entre 350°C et 500°C pendant 2 à 10 h pour oxyder, totalement ou partiellement, le TiC en TiO_2 .

25 Le support selon l'invention comporte à la fois des micro-, méso- et macropores. La figure 2 montre un cliché obtenu par microscopie électronique à balayage d'un support selon l'invention avant imprégnation. Les macropores sont bien visibles et présentent un diamètre poreux supérieur au micron. Les figures 3 et 4 caractérisent
30 la porosité de quelques supports typiques correspondant à l'état de la technique (β - SiC) et à la présente invention.

B) Préparation et activation du catalyseur

Nous décrivons ici des procédés pour la préparation et l'activation du catalyseur. En
35 partant d'un support de catalyseur selon l'invention comme décrit ci-dessus, un catalyseur selon l'invention peut être préparé par n'importe quelle technique connue de l'homme du métier. Une technique avantageuse d'imprégnation des métaux et promoteurs est celle de l'imprégnation du volume poreux (*incipient wetness*

impregnation). Elle consiste à dissoudre les métaux et promoteurs dans un volume de solvant approximativement égal au volume poreux du support, et à imprégner le support par cette solution.

- 5 Le précurseur de cobalt préféré est le nitrate de cobalt, qui est soluble dans l'eau et d'autres solvants alcooliques. Mais d'autres sels ou composés de cobalt peuvent également convenir, par exemple l'acétate de cobalt, le chlorure de cobalt et le carbonyle de cobalt.
- 10 Si on souhaite ajouter un promoteur, ce dernier peut être déposé par exemple par co-imprégnation (c'est-à-dire qu'on introduit un de ses sels solubles dans la solution qui comporte le sel du cobalt), ou encore par une deuxième imprégnation (avec une solution d'un sel approprié) qui suit l'étape d'imprégnation du cobalt.
Dans le cas où l'on procède par une deuxième imprégnation, on préfère d'abord
- 15 décomposer le sel (de préférence le nitrate) de cobalt par un traitement thermique, avant de procéder à la seconde imprégnation introduisant le promoteur. Mais on peut également procéder à la réduction de l'oxyde de cobalt en cobalt métallique avant de procéder à ladite seconde imprégnation.
- 20 Le promoteur préféré est le ruthénium. Son précurseur peut être un sel de ruthénium capable d'être dissout soit dans une solution aqueuse soit dans une solution organique. On préfère le nitrate de ruthénium ; d'autres sels tels que le chlorure de ruthénium ou l'acétylacétonate de ruthénium peuvent être utilisés.
- 25 Parmi les solvants organiques qui conviennent, à la fois pour le sel de cobalt (notamment pour le nitrate de cobalt) et pour le sel du promoteur (et notamment pour le sel de ruthénium, et plus particulièrement pour le nitrate de ruthénium), on peut citer l'acétone, le méthanol, l'éthanol, le diméthyle formamide, le diéthyl éther, le cyclohexane, le xylène et le tetrahydrofurane.
- 30
- Après l'imprégnation le solide est séché à température ambiante, typiquement pendant 10 heures, puis à une température plus élevée, avantageusement comprise entre 100 et 130°C (typiquement à 110°C) pendant plusieurs heures. Si des solvants organiques sont utilisés, une évaporation lente à l'évaporateur rotatif
- 35 est préférée.
- Le catalyseur séché est calciné, de préférence sous air, à une température comprise entre 200°C et 500°C, préférentiellement entre 200°C et 350°C. Dans un mode de réalisation avantageux, la montée en température se fait à une vitesse

comprise entre 0,5°C/min et 5°C/min. La durée du traitement peut être comprise entre 1 et 24 heures et préférentiellement entre 2 et 6 heures.

5 Avant son utilisation, le catalyseur doit être activé. Cela peut se faire par réduction sous flux d'hydrogène. Cette activation peut se faire à une température comprise entre 250°C et 450°C, plus particulièrement entre 300°C et 400°C pendant 1 à 24 heures et plus particulièrement entre 4 et 16 heures. Elle peut se faire *in situ* dans le réacteur Fischer-Tropsch. Lors de cette réduction, les éléments métalliques (y compris les promoteurs), qui se trouvent après calcination de leurs précurseurs en
10 général à l'état oxydé, sont réduits en une forme métallique, finement divisée sur la surface poreuse du support, pour former la phase dite active du catalyseur.

C) Utilisation du catalyseur dans la synthèse Fischer-Tropsch

Pour la synthèse Fischer-Tropsch, le catalyseur selon l'invention peut être mis en
15 œuvre dans les réacteurs connus de l'homme du métier pour cette synthèse, et notamment dans un réacteur à lit fixe multitubulaire et dans un réacteur à lit circulant bouillonnant. On peut utiliser le catalyseur notamment sous la forme de billes (avantageusement des microbilles d'un diamètre compris entre 20 µm et 400 µm) ou d'extrudés ou sous la forme de mousse alvéolaire.

20

D) Avantages de l'invention

Un premier avantage du support selon l'invention est qu'il permet d'accroître considérablement l'activité du catalyseur sans altérer sa sélectivité en C₅₊. Un autre avantage de ce support et catalyseur est sa remarquable résistance mécanique, sa
25 résistance hydrothermale et sa résistance aux attaques chimiques. Sa haute résistance à l'attrition est particulièrement avantageuse lors de la mise en œuvre de ce support et catalyseur en réacteur de type « slurry ». Un autre avantage de ce catalyseur est sa stabilité sous flux. Enfin, un autre avantage de ce catalyseur est la possibilité de faciliter la récupération de la phase active et le/les promoteurs du
30 catalyseur usagé ; en effet, ce nouveau support résiste très bien aux traitements acides ou basiques humides qui sont utilisés pour récupérer les éléments métalliques de la phase active. Le composite SiC/TiC et/ou SiC/TiO₂ permet, grâce à sa haute surface spécifique, de mieux disperser les particules de cobalt, augmentant de ce fait la productivité du catalyseur. La présence de mésopores d'un
35 diamètre supérieur à environ 30 nm et de macropores d'un diamètre supérieur à 500 nm, ou même supérieur à 1 µm permet d'éliminer les phénomènes de diffusion (ou au moins de réduire fortement les limitations diffusionnelles), ce qui conduit à une augmentation de la sélectivité C₅₊.

Le catalyseur selon l'invention est également avantageux pour les procédés lit fixe, car la forte tenue mécanique des grains de catalyseurs permet de limiter la formation de fines lors des chargements et déchargements des réacteurs.

5

Un catalyseur préparé sur ce nouveau type de support permet en outre d'accroître l'activité, d'améliorer significativement la sélectivité en C₅₊, et de supporter les contraintes hydrothermales de la synthèse Fischer-Tropsch.

10 Les inventeurs ont constaté que l'utilisation du composite selon l'invention peut permettre de diminuer la charge en phase active lors de la synthèse Fischer-Tropsch. A titre exemple, de bons résultats ont été obtenus avec une charge de cobalt de l'ordre de 10% massiques, alors que les procédés selon l'état de la technique utilisent des catalyseurs avec une charge de cobalt supérieure à 30%, qui
15 peut atteindre 40% ou même 45%.

Exemples

20 Pour illustrer l'invention et pour permettre à l'homme du métier de l'exécuter, nous décrivons ici des modes de réalisation ; cependant cela ne saurait limiter la portée de l'invention. L'exemple 1 concerne l'état de la technique, les exemples 2 et 3 l'invention. Certains aspects de ces exemples sont illustrés par les figures 1 à 4.

25 Dans ces exemples, la surface spécifique a été déterminée à partir des isothermes d'adsorption d'azote à pression variable, et à la température de l'azote liquide, à l'aide d'un appareil automatique Micromeritics Tristar 3000™. La surface spécifique totale (appelée « surface spécifique BET ») a été obtenue par la méthode BET, bien connue de l'homme du métier. La surface externe a été obtenue par la méthode t-
30 plot. La surface microporeuse a été obtenue par la différence entre la surface spécifique BET totale et la surface externe. Les distributions micro- et mésoporeuses ont été obtenues à partir de l'isotherme de désorption d'azote. Les distributions méso- et macro-poreuses et le volume poreux total ont été obtenus par intrusion de mercure sur un porosimètre automatique Micromeritics Autopore III™
35 type 9420.

Exemple 1 : Préparation du catalyseur de référence 30% Co sur un support de SiC

Une masse de 20 g de support de catalyseur en carbure de silicium beta (β -SiC) de surface spécifique moyenne ($26 \text{ m}^2/\text{g}$), voir la figure 1, a été imprégnée avec 42,32 g de nitrate de cobalt dissous dans 20 g d'eau distillée. Après imprégnation, le
5 solide a été séché à température ambiante pendant 12 heures puis étuvé à 110°C pendant 2 heures. Ensuite le solide a été calciné sous air à 350°C pendant 2 heures. L'oxyde de cobalt ainsi obtenu a été réduit sous $300 \text{ cc}/\text{min}$ d'hydrogène à 300°C pendant 6 heures. Le catalyseur a été passivé à température ambiante sous un flux contenant 1 vol.% d' O_2 dilué dans de l'hélium.

10

Exemple 2 : Préparation d'un catalyseur 30% Co sur un support de SiC/TiO₂ selon l'invention

Une masse de 20 g de support de catalyseur en SiC/TiO₂ (voir la figure 2)
15 présentant une micro, méso et macroporosité et ayant une surface spécifique de $86 \text{ m}^2/\text{g}$ a été imprégnée avec 42,32 g de nitrate de cobalt dissous dans 20 g d'eau distillée. Après imprégnation, le solide a été séché à température ambiante pendant 12 heures puis étuvé à 110°C pendant 2 heures. Ensuite le solide a été calciné sous air à 350°C pendant 2 heures. L'oxyde de cobalt ainsi obtenu a été réduit sous
20 $300 \text{ cm}^3/\text{min}$ d'hydrogène à 300°C pendant 6 heures. Le catalyseur a été passivé à température ambiante sous un flux contenant 1 vol.% d' O_2 dilué dans de l'hélium.

25

Exemple 3 : Préparation d'un catalyseur 10% Co sur un support de SiC/TiO₂ selon l'invention

Une masse de 20 g de support de catalyseur en SiC/TiO₂ présentant un micro, méso et macroporosité et ayant une surface spécifique de $86 \text{ m}^2/\text{g}$ a été imprégnée avec 10,97 g de nitrate de cobalt dissous dans 20 g d'eau distillée. Après imprégnation, le solide a été séché à température ambiante pendant 12 heures puis
30 étuvé à 110°C pendant 2 heures. Ensuite le solide a été calciné sous air à 350°C pendant 2 heures. L'oxyde de cobalt ainsi obtenu a été réduit sous $300 \text{ cc}/\text{min}$ d'hydrogène à 300°C pendant 6 heures. Le catalyseur a été passivé à température ambiante sous un flux contenant 1 vol.% d' O_2 dilué dans de l'hélium.

35 Exemple 4 : Préparation d'un catalyseur 10% Co sur un support de SiC/TiC selon l'invention

Une masse de 20 g de support de catalyseur en TiC/SiC présentant une micro, méso et macroporosité et ayant une surface spécifique de 72 m²/g a été imprégnée avec 10,97 g de nitrate de cobalt dissous dans 20 g d'eau distillée. Après imprégnation, le solide a été séché à température ambiante pendant 12 heures puis étuvé à 110°C pendant 2 heures. Ensuite le solide a été calciné sous air à 350°C pendant 2 heures. L'oxyde de cobalt ainsi obtenu a été réduit sous 300 cc/min d'hydrogène à 300°C pendant 6 heures. Le catalyseur a été passivé à température ambiante sous un flux contenant 1 vol.% d'O₂ dilué dans de l'hélium.

Exemple 5 : Activité en Synthèse Fischer-Tropsch

10

Les catalyseurs décrits dans les exemples 1 à 4 ont été testés en synthèse de Fischer-Tropsch. 5 g de catalyseur sous forme de grains de 250-400 µm de diamètre ont été placés dans un réacteur en acier inoxydable ayant un diamètre de 6 mm. La pression du système a été augmentée jusqu'à 4 MPa (avec une rampe de 4 MPa.h⁻¹) sous un flux d'argon. Lorsque la pression désirée a été atteinte, on a augmenté la température du réacteur jusqu'à 210°C (rampe de chauffe de 2°C.min⁻¹). Lorsque la température désirée a été atteinte, on a remplacé le flux d'argon par un mélange 50 :50 v:v d'argon et de gaz de synthèse (H₂/CO, 2 :1 v :v). Le catalyseur a été activé pendant 3 jours sous flux dilué avant d'être soumis à un mélange réactionnel de H₂/CO pur, la température du réacteur pouvait alors être variée. Les activités et sélectivités des catalyseurs des exemples 1 à 4 à différentes températures et vitesses spatiales horaires sont consignées dans les tableaux 1 à 3. L'activité d'un catalyseur à base de SiC/TiC est plus que doublée comparée à celle d'un catalyseur à base de SiC. Le surcroît d'activité peut être mesuré dans le réacteur par une élévation de la température plus élevée pour le catalyseur selon l'invention.

Tableau 1 : Activité et sélectivité en synthèse Fischer-Tropsch

	GHSV [h ⁻¹]	CO conversion [%]		C ₅₊ [% massiques]		g _{C5+} /g _{catalyst} /h	
		T= 215°C	T= 220°C	T= 215°C	T= 220°C	T= 215°C	T= 220°C
Exemple 1 (30%Co sur SiC)	1900	43,37	57,38	91	90,23	0,23	0,26
Exemple 2 30%Co sur SiC/TiO ₂	2750	58,78	68,23	92,42	93,08	0,41	0,48

Tableau 2 : Activité et sélectivité en synthèse Fischer-Tropsch

	GHSV [h ⁻¹]	CO conversion [%]		C ₅₊ [% massiques]		g _{C5+} /g _{catalyst} /h	
		T= 225°C	T= 227°C	T= 225°C	T= 227°C	T= 225°C	T= 227°C
Exemple 1 (30% Co sur SiC)	1900	71,23	-	90,28	-	0,32	-
Exemple 2 (30% Co sur SiC/TiO ₂)	3800	58,61	62,49	92,32	90,84	0,54	0,57

5

Tableau 3 : Activité et sélectivité en synthèse Fischer-Tropsch

	GHSV [h ⁻¹]	CO conversion [%]	C ₅₊ [% massiques]	g _{C5+} /g _{catalyst} /h
		T = 215°C	T = 215°C	T = 215°C
Exemple 3 (10% Co sur SiC/TiO ₂)	2750	36	93,49	0,17
Exemple 4 (10% Co sur SiC/TiC)	2750	53,05	91,54	0,24

Tableau 4 : Données physiques des supports

10

	Surface spécifique BET [m ² /g]	Surface spécifique due aux micropores [m ² /g]	Surface spécifique externe [m ² /g]	Volume poreux cumulé obtenu par intrusion au mercure [cm ³ /g]
SiC	25,6	1,2	24,4	0,52
SiC/TiC	72	43	29	0,43
SiC/TiO ₂	86	50	36	0,43

Revendications

1. Procédé catalytique de conversion au moins partielle d'un mélange gazeux contenant du CO et du H₂ en mélange d'hydrocarbures, comportant une étape
5 de mise en contact dudit mélange gazeux avec un catalyseur solide, ledit catalyseur solide comportant
 - un support poreux comportant un matériau composite comportant du SiC et un carbure de titane (composite appelé « SiC/TiC ») et/ou un oxyde de titane (composite appelé « SiC/TiO₂ »), et
 - 10 - une phase active.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel ledit matériau composite a été préparé par une méthode comprenant la préparation d'un mélange comportant
15 au moins une source de silicium, au moins une source de carbone et au moins une source de titane et éventuellement des liants et agents de mise en forme, cette préparation étant suivie d'au moins un traitement thermique qui a pour objet de transformer ladite source de silicium au moins partiellement en carbure de silicium et au moins une partie de ladite source de titane en carbure de titane, ledit traitement thermique étant de préférence au moins en partie
20 effectué à une température comprise entre 1200°C et 1450°C.

3. Procédé selon la revendication 2, dans lequel ladite méthode de préparation dudit matériau composite comprend en plus une étape d'oxydation additionnelle à une température d'au moins 350°C, et préférentiellement d'au moins 400°C,
25 pour transformer partiellement ou totalement le carbure de titane en dioxyde de titane.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel la teneur en phase active par rapport à la masse totale dudit support poreux avec sa
30 phase active est comprise entre 1 à 50% massiques, de préférence entre 5% et 35% et encore plus préférentiellement entre 5% et 30%.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel ladite phase active comprend majoritairement du cobalt ou du fer, et optionnellement
35 l'autre des deux métaux, et optionnellement un ou plusieurs métaux de transition des groupes 7, 8, 9 et/ou 10.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel ladite phase active comprend un promoteur, de préférence à une teneur ne dépassant pas 2% massiques.
- 5 7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que ledit promoteur est sélectionné dans le groupe formé par : ruthénium (promoteur préféré), platine, rhénium, rhodium, iridium, palladium, les terres rares et leurs oxydes, les éléments alcalino-terreux et leurs oxydes, les métaux de transition et leurs oxydes.
- 10 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel ledit support poreux présente une surface spécifique BET supérieure à 5 m²/g, préférentiellement supérieure à 30 m²/g, plus préférentiellement supérieure à 40 m²/g et encore plus préférentiellement supérieure à 60 m²/g.
- 15 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel ledit support poreux présente une teneur molaire en titane par rapport à la somme molaire Si + Ti comprise entre 0,5% et 15%, et de préférence entre 0,5% et 10%.
- 20 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel ledit support poreux présente une surface microporeuse supérieure à 10 m²/g, et de préférence supérieure à 20 m²/g.
- 25 11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que ledit support poreux présente un volume poreux dans la gamme 30 nm à 300 nm mesuré par intrusion de mercure supérieur à 0,12 cm³/g, de préférence supérieure à 0,15 cm³/g et encore plus préférentiellement supérieur à 0,20 cm³/g.
- 30 12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que ledit support se présente sous la forme de grains, de billes, d'extrudés, ou sous la forme de mousse alvéolaire.
- 35 13. Procédé de préparation et d'activation d'un catalyseur pour utilisation dans le procédé catalytique de conversion selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, ledit procédé de préparation et d'activation comprenant :

- (a) au moins une étape de dépôt de précurseur de phase active sur un support poreux comportant un matériau composite de type SiC/TiC et/ou de type SiC/TiO₂ ;
- (b) au moins une phase d'activation dudit précurseur de phase active pour former la phase active.
- 5
14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que ladite phase de dépôt de précurseur comprend au moins une phase d'imprégnation dudit support avec une solution d'un précurseur de phase active, suivie d'une étape de séchage et d'une étape de calcination.
- 10
15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que ladite calcination se fait à une température comprise entre 250°C et 450°C pendant 1 à 14 heures, de préférence entre 300°C et 400°C pendant 4 à 16 heures.
- 15

1/2

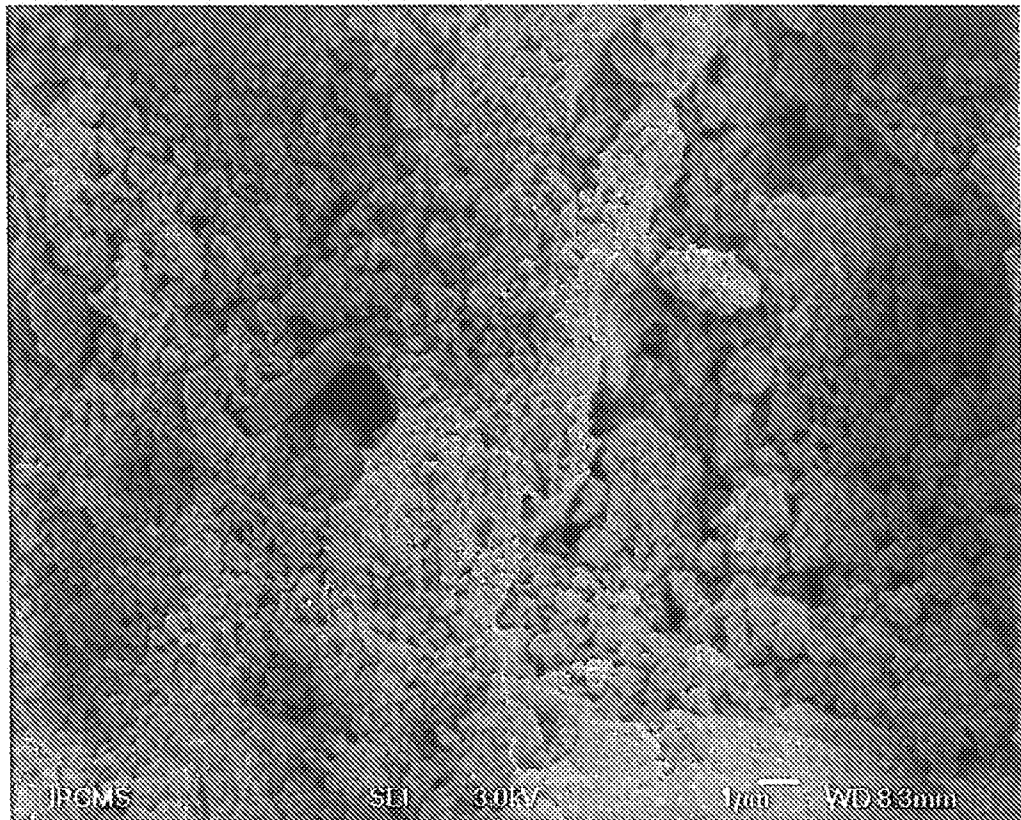


Figure 1

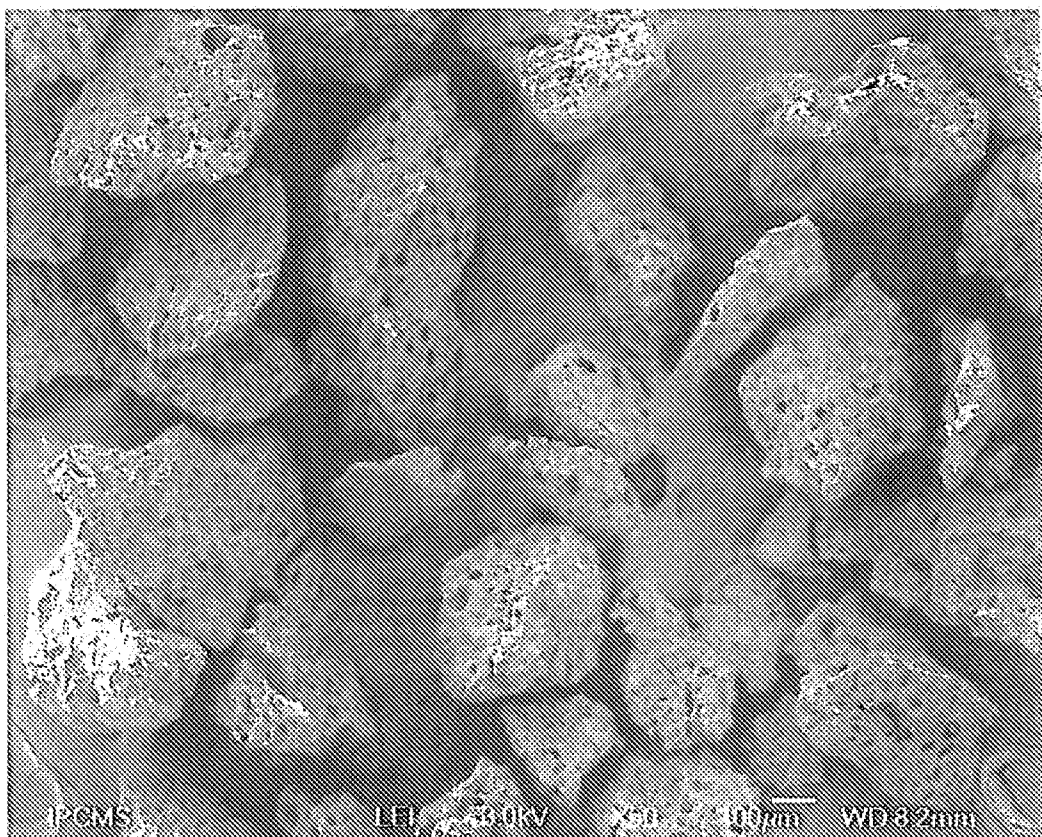


Figure 2

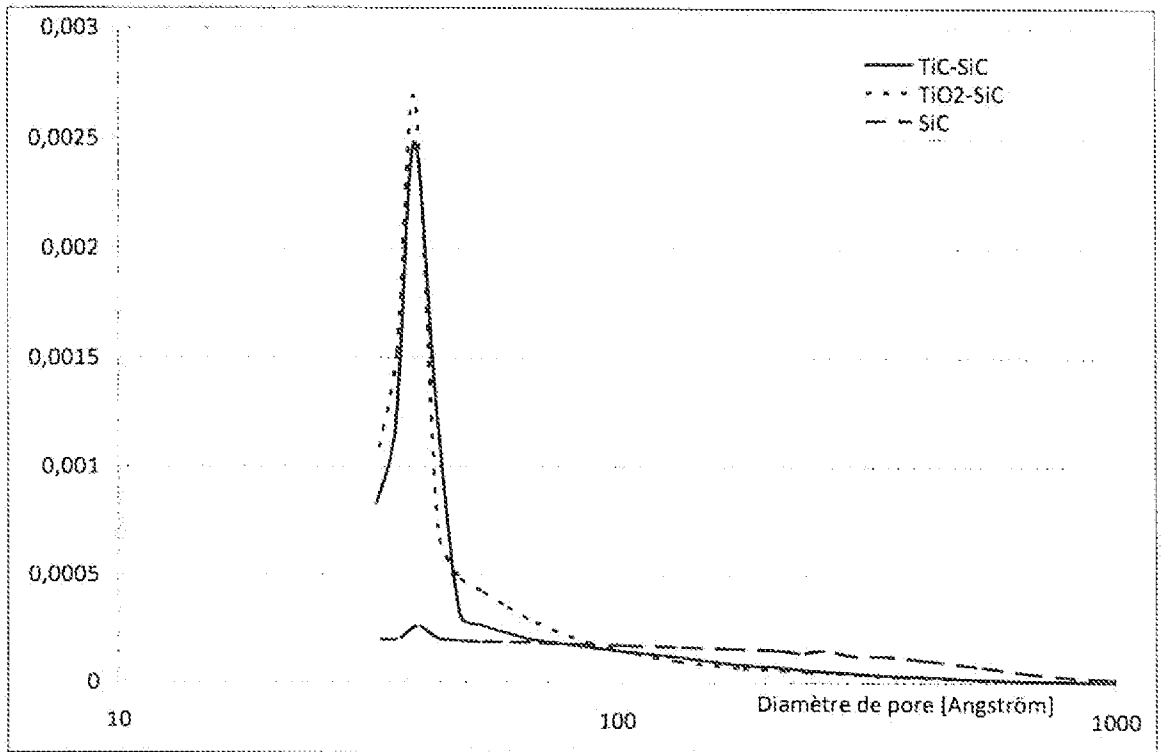


Figure 3

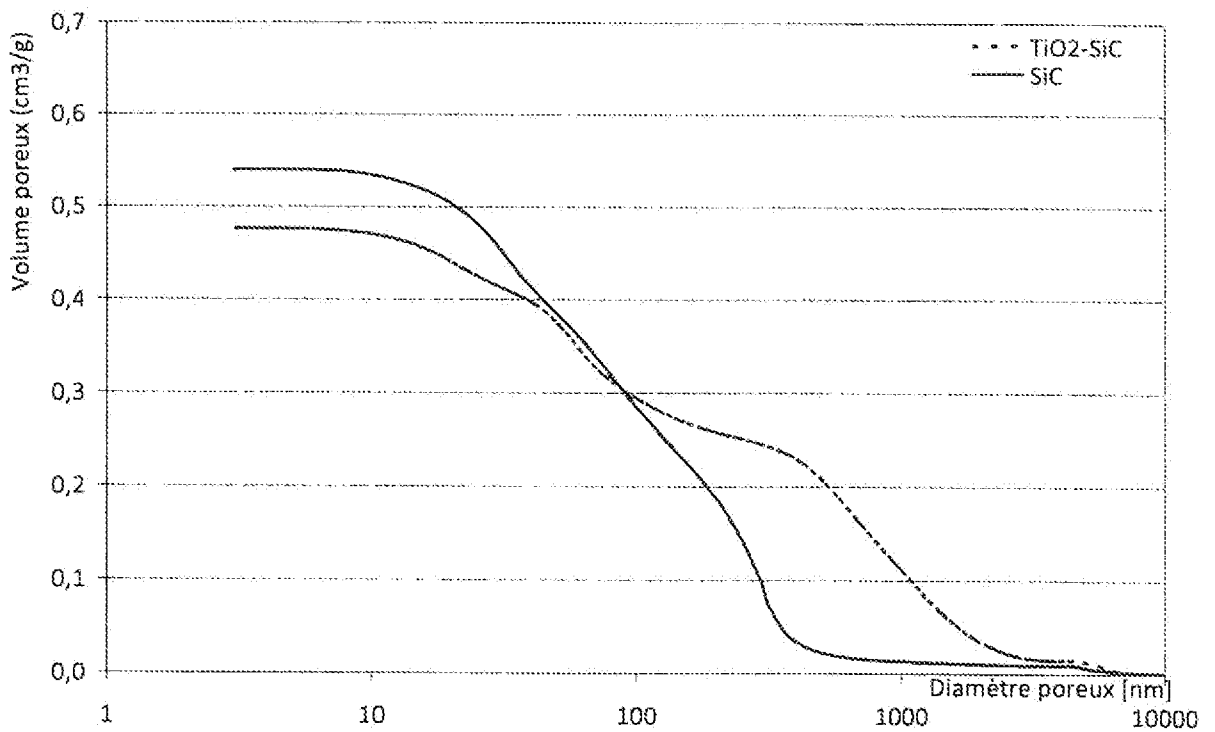


Figure 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2012/051224

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C10G2/00 B01J21/06 B01J27/22 B01J27/224 B01J37/02
 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)
 C10G B01J
 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	EP 1 985 361 A1 (JAERAES SVEN [SE]; LOEGDBERG SARA [SE]; BOUTONNET MAGALI [SE]) 29 October 2008 (2008-10-29) paragraph [0039]	1-12
X	US 5 648 312 A (RIVAS LUIS A [VE] ET AL) 15 July 1997 (1997-07-15) column 9, line 6 - line 8 claims 1-2	1-12
X	US 2005/002838 A1 (MOGENSEN GURLI [DK]) 6 January 2005 (2005-01-06) examples 1-3	13-15

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

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

Date of the actual completion of the international search 26 July 2012	Date of mailing of the international search report 06/08/2012
---	--

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2012/051224

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1985361	A1	29-10-2008	NONE
US 5648312	A	15-07-1997	US 5648312 A 15-07-1997
			US 5677257 A 14-10-1997
			US 5710093 A 20-01-1998
US 2005002838	A1	06-01-2005	AT 355884 T 15-03-2007
			AU 2004202990 A1 20-01-2005
			CA 2472839 A1 02-01-2005
			CN 1576528 A 09-02-2005
			DE 602004005107 T2 28-06-2007
			EP 1493484 A1 05-01-2005
			ES 2281714 T3 01-10-2007
			JP 2005046836 A 24-02-2005
			KR 20050004108 A 12-01-2005
			US 2005002838 A1 06-01-2005

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2012/051224

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C10G2/00 B01J21/06 B01J27/22 B01J27/224 B01J37/02 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) C10G B01J		
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	EP 1 985 361 A1 (JAERAES SVEN [SE]; LOEGDBERG SARA [SE]; BOUTONNET MAGALI [SE]) 29 octobre 2008 (2008-10-29) alinéa [0039]	1-12
X	US 5 648 312 A (RIVAS LUIS A [VE] ET AL) 15 juillet 1997 (1997-07-15) colonne 9, ligne 6 - ligne 8 revendications 1-2	1-12
X	US 2005/002838 A1 (MOGENSEN GURLI [DK]) 6 janvier 2005 (2005-01-06) exemples 1-3	13-15
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée		"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 26 juillet 2012		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 06/08/2012
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Bernet, Olivier

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2012/051224

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1985361	A1	29-10-2008	AUCUN	

US 5648312	A	15-07-1997	US 5648312 A	15-07-1997
			US 5677257 A	14-10-1997
			US 5710093 A	20-01-1998

US 2005002838	A1	06-01-2005	AT 355884 T	15-03-2007
			AU 2004202990 A1	20-01-2005
			CA 2472839 A1	02-01-2005
			CN 1576528 A	09-02-2005
			DE 602004005107 T2	28-06-2007
			EP 1493484 A1	05-01-2005
			ES 2281714 T3	01-10-2007
			JP 2005046836 A	24-02-2005
			KR 20050004108 A	12-01-2005
			US 2005002838 A1	06-01-2005
