



CONFÉDÉRATION SUISSE  
INSTITUT FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

(11) **CH** **704 017 A2**

(51) Int. Cl.: **B01J** **23/10** (2006.01)  
**C01B** **3/26** (2006.01)

**Demande de brevet pour la Suisse et le Liechtenstein**

Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

(12) **DEMANDE DE BREVET**

(21) Numéro de la demande: 01687/10	(71) Requéant: France Services Environnement sarl, 4 rue Edmond Guillaume 59300 FAMARS (FR)
(22) Date de dépôt: 16.10.2010	(72) Inventeur(s): Hanan Zarrou, 59300 / Roubaix (FR)
(43) Demande publiée: 30.04.2012	(74) Mandataire: France Services Environnement sarl, C.P. 215 1233 BERNEX (CH)

(54) **Procédé de préparation d'un oxyhydrure contenant au moins une terre rare et son utilisation pour catalyser une oxydation partielle d'un alcane**

(57) Procédé de préparation de l'oxyhydrure mixte comprenant les étapes suivantes:

(A) réaliser un mélange d'hydroxydes de la (ou des) terre(s) rare(s) et de l'(ou des) élément(s) métallique(s) autre(s) que des terres rares;

(B) soumettre le mélange d'hydroxydes de l'étape (A) à un séchage puis à un traitement thermique; et

(C) mettre en contact le solide issu de l'étape (B) avec de l'hydrogène;

et utilisation d'un tel oxyhydrure mixte, pour catalyser une réaction d'oxydation partielle d'un alcane en un mélange de H<sub>2</sub> et CO à une température inférieure à 200 °C.

**Description**

**Objet et domaine technique:**

[0001] La présente invention concerne l'utilisation d'un matériau à base d'un oxyhydrure mixte d'au moins une terre rare et d'au moins un élément métallique autre qu'une terre rare, pour catalyser une réaction d'oxydation partielle de méthane ou d'un alcane en H<sub>2</sub> et CO à basse température.

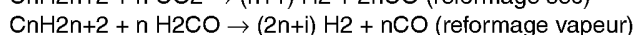
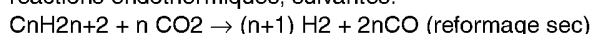
**Description de l'invention:**

[0002] La présente invention complète les procédés de conversion du méthane ou d'un alcane en un mélange de H<sub>2</sub> et CO par une réaction d'oxydation partielle à basse température. Cette réaction d'oxydation est possible pour le gaz naturel mais aussi pour les cycloalcanes.

[0003] À cet effet, l'invention consiste en l'utilisation d'un matériau à base d'oxyhydrure mixte d'au moins une terre rare est d'au moins un élément métallique, le Palladium, autre qu'une terre rare pour catalyser une réaction d'oxydation partielle du méthane ou d'un l'alcane en un gaz de synthèse (H<sub>2</sub> et CO) à une température comprise entre 15° C et 200° C avec des taux de conversion jamais atteints dans ces conditions.

**Inconvénients:**

[0004] La conversion d'un combustible de type alcane en gaz de synthèse, peut être le procédé de reformage, avec les réactions endothermiques, suivantes:



[0005] Compte tenu de leur caractère endothermique, ces procédés de reformage ont l'inconvénient majeur de nécessiter la mise en œuvre d'une quantité d'énergie importante, avec son impact en terme de cout.

[0006] L'oxydation partielle nécessite des températures élevées, supérieures à 500°C et le taux de conversion de l'alcane s'avère insuffisant pour la formation de l'hydrogène lors de l'utilisation de matériaux à base d'oxyhydrures mixtes pour catalyser une réaction d'oxydation partielle à basse température.

**Problème technique:**

[0007] Le but de la présente invention est de fournir un procédé de conversion du méthane et d'alcanes en H<sub>2</sub> et CO qui soit économiquement intéressant et qui soit plus efficace que les procédés actuels en terme de conversion de l'alcane et de sélectivité de la formation d'hydrogène, mais à température ambiante.

**Solution:**

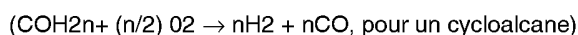
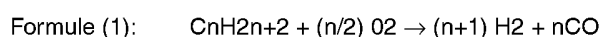
[0008] Les travaux d'inventeur ont permis de mettre en évidence que, les matériaux à base d'oxyhydrures mixtes d'au moins une terre rare et d'au moins un élément métallique, judicieusement choisi, autre qu'une terre rare du type précité sont particulièrement efficaces pour la réaction d'oxydation partielle d'un alcane en H<sub>2</sub>+CO, et ce à basse température.

**Avantages:**

[0009] Ainsi, ces catalyseurs permettent d'obtenir des résultats très intéressants à la fois en termes de taux de conversion de l'alcane et de sélectivité en hydrogène formé, à des températures inférieures à 200 °C mais également à une température ambiante.

**Enumération des Formules:**

[0010] L'équation bilan de cette réaction d'oxydation partielle d'un alcane est la suivante:

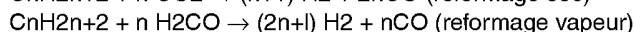
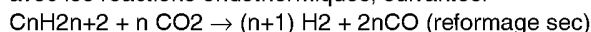


**Réalisation de l'invention:**

[0011] Cette réaction d'oxydation partielle est utilisée pour obtenir de l'hydrogène sous forme de gaz de synthèse (H<sub>2</sub> et CO) à partir du méthane qui est l'alcane le plus intéressant dans la mesure où son rapport H/C est le plus élevé. La conversion du gaz naturel, riche en méthane, en gaz de synthèse (H<sub>2</sub> et CO) est à cet égard intéressante.

[0012] Pour cette réaction de nombreux types de catalyseurs ont été proposés, notamment des catalyseurs à base de métaux supportés ou bien encore des catalyseurs du type oxydes métalliques. Ces catalyseurs sont intéressants en termes de conversion de l'alcane et de sélectivité en hydrogène formé mais ont l'inconvénient de requérir des températures souvent élevées.

**[0013]** La conversion d'un combustible de type alcane en gaz de synthèse, peut également être le procédé de reformage, avec les réactions endothermiques, suivantes:



**[0014]** Compte tenu de leur caractère endothermique, ces procédés de reformage ont l'inconvénient majeur de nécessiter la mise en œuvre d'une quantité d'énergie importante, avec son impact en terme de cout.

**[0015]** On préfère donc des procédés d'oxydation partielle du combustible, exothermiques, qui exige un apport d'énergie moindre. Toutefois quand l'oxydation partielle ne nécessitent pas des températures élevées, bien supérieure à 500 °C, le taux de conversion de l'alcane peut s'avérer décevant pour la formation de l'hydrogène.

**[0016]** En outre des températures élevées peuvent conduire à la formation de carbone ou en (phénomène de cokage), ce qui peut bloquer le catalyseur. Pour les températures de l'ordre de 500°C au plus, la plupart des catalyseurs de l'oxydation partielle des alcanes actuellement connus ont des activités catalytiques médiocres et les difficultés techniques rencontrées avec les composants du réacteur sont particulièrement fortes.

**[0017]** Il faut donc atteindre pour des activités catalytiques réellement intéressantes des températures de l'ordre de 700 °C à 800 °C.

**[0018]** Une utilisation particulière est la réaction d'oxydation partielle des alcanes en un mélange de H<sub>2</sub> et CO (gaz de synthèse).

**[0019]** Un enjeu important est de réussir la réaction d'oxydation partielle du méthane ou d'alcanes à des températures encore plus faibles, entre 15 et 200 °C, et de préférence à des températures ambiantes (entre 15 et 30° C), ce que les catalyseurs actuellement utilisés pour la réaction d'oxydation partielle d'alcanes ne permettent pas d'obtenir avec une bonne efficacité.

**[0020]** L'apport de la présente invention est de fournir un procédé de conversion du méthane et d'alcanes en H<sub>2</sub> et CO qui soit économiquement intéressant et qui soit plus efficace que les procédés actuels en terme de conversion de l'alcane et de sélectivité de la formation d'hydrogène, mais à température ambiante. L'invention se fixe en particulier pour but de fournir un procédé de conversion du méthane ou d'alcanes en hydrogène efficace, éventuellement pour l'obtention d'un gaz de synthèse, étape pouvant être prolongée par le stockage d'H<sub>2</sub> plus aisé que le biogaz ou la mise en œuvre au sein d'une pile à combustible.

#### Publications:

**[0021]** Pour plus de détails concernant cette réaction, on pourra notamment se reporter à science, volume 259, page 343 (1993) ou à nature, volume 344, page 319 (1990).

**[0022]** Il existe de rares documents décrivant des catalyses réalisés à moins de 500° C. Par exemple le brevet U.S. 5,411,927 décrit des oxydations partielles conduites entre 200 °C et 1000 °C ainsi que le brevet FR 2 876 996-A1.

#### Le catalyseur:

**[0023]** Par «terre rare», on entend, au sens de la présente description, un élément choisi parmi le groupe constitué par le scandium, l'yttrium et les lanthanides, les lanthanides étant les éléments de numéro atomique compris entre 57 et 71, à savoir les éléments allant du lanthane au lutécium, de façon inclusive.

**[0024]** Par ailleurs, au sens de la présente description le terme «oxyhydrure mixte d'au moins une terre rare est d'au moins un élément métallique autre qu'une terre rare» désigne un solide qui comprend des cations métalliques d'une ou plusieurs terres rares, des cations métalliques d'un ou plusieurs éléments métalliques autres qu'une terre rare, des anions O<sup>2-</sup> et des ions hydrures.

**[0025]** Selon un premier mode de réalisation, cet oxyhydrure mixte a la structure d'un oxyde intermétallique de la (des) terre(s) rare(s) et du (ou des) élément(s) métallique(s) et comprend en outre des ions hydrures au sein de lacunes anioniques du réseau cristallin de cet oxyde intermétallique.

**[0026]** Alternativement, l'oxyhydrure utilisé selon l'invention peut également être un mélange de plusieurs oxydes métalliques distincts à base de la (ou des) terre(s) rare(s) et de l' (ou des) élément(s) métallique(s), où tout ou partie de ces oxydes comprennent des ions hydrures au sein lacunes anioniques de leur réseau cristallin. Le cas échéant, l'oxyhydrure mixte contient de préférence au moins un oxyhydrure de la (ou des) terre(s) rare(s), à savoir un oxyde de la (ou des) terre(s) rare(s) incluant des ions hydrures au sein de lacunes anioniques de son réseau cristallin.

**[0027]** Ainsi, selon une variante, l'oxyhydrure mixte peut être constitué d'un mélange de plusieurs oxyhydrures, ce mélange étant par exemple sous la forme de cristallite d'oxyhydrure à base du (ou des) élément(s) métallique(s) autre(s) que des terres rares dispersés au sein d'une matrice à base d'un oxyhydrure de la (ou des) terre(s) rare(s).

**[0028]** Selon une autre variante possible, l'oxyhydrure mixte peut également être à base d'un mélange comprenant d'une part des oxyhydrures et d'autre part des oxydes ne comprenant pas d'ions hydrures. Le cas échéant les oxyhydrures comprennent avantageusement un ou plusieurs oxyhydrures à base de la (ou des) terre(s) rare(s) et un oxyde de base du

(ou des) élément(s) métallique(s). Selon ce mode particulier, le catalyseur peut par exemple comprendre des cristallites d'oxyde à base du (ou des) élément(s) métallique(s) autre(s) que des terres rares dispersées au sein d'une matrice à base d'oxyhydrure de la (ou des) terre(s) rare(s).

**[0029]** Les travaux d'inventeur ont permis de mettre en évidence que, les matériaux à base d'oxyhydrure mixte d'au moins une terre rare et d'au moins un élément métallique, judicieusement choisi, autre qu'une terre rare du type précité sont particulièrement efficaces pour la réaction d'oxydation partielle d'un alcane en H<sub>2</sub>+CO, et ce à basse température.

**[0030]** Ainsi, ces catalyseurs permettent d'obtenir des résultats très intéressants à la fois en termes de taux de conversion de l'alcane et de sélectivité en hydrogène formé, à des températures inférieures à 200 °C mais également à une température ambiante.

**[0031]** Par «taux de conversion de l'alcane» dans une réaction d'oxydation partielle d'un alcane, on entend, au sens de la présente description, le rapport C suivant (exprimé en %):

$$C = (N_I \text{ alcane} - N_f \text{ alcane}) / N_I \text{ alcane}$$

Où:

- N<sub>I</sub> alcane représente le nombre de moles d'alcane introduit
- N<sub>f</sub> alcane représente le nombre de moles d'alcane restant après la réaction.

**[0032]** Par ailleurs, par «sélectivité en hydrogène formé» dans une réaction d'oxydation partielle d'un alcane, on entend le rapport S suivant (exprimé en %):

$$S = N_f \text{ H}_2 / 2 (N_I \text{ alcane} - N_f \text{ alcane})$$

- N<sub>I</sub> alcane représente le nombre de moles d'alcane introduit
- N<sub>f</sub> alcane représente le nombre de moles d'alcane restant après la réaction; et
- N<sub>f</sub> H<sub>2</sub> représentent le nombre de moles d'hydrogène formé au cours de la réaction.

**[0033]** L'utilisation d'un oxyhydrure mixte d'au moins une terre rare est d'au moins un élément métallique, autre qu'une terre rare, permet d'obtenir des taux de conversion d'alcane qui peuvent être supérieur à 50 %, par exemple supérieurs ou égaux à 60 %, mais l'atteinte d'un taux supérieur à 70 %, avec une sélectivité en hydrogène formé d'au moins 70 %, et même supérieure à 80 %, et ce à des températures inférieures à 200 °C, voire inférieures à 100 °C a pu être démontrée.

**[0034]** Ces propriétés sont bien supérieures à celles de l'oxydation partielle d'alcane à des températures élevées. De façon encore plus inattendue, les travaux d'inventeurs ont permis de mettre en évidence que des oxyhydrure mixtes d'au moins une terre rare est d'au moins un élément métallique judicieusement choisi autre qu'une terre rare présentent en général une activité catalytique intéressante sur une large gamme de températures. Des oxyhydrures permettent d'obtenir une excellente conversion de l'alcane et une bonne sélectivité en hydrogène formé, à température ambiante (à savoir à des températures de 15 à 30 °C, par exemple de l'ordre de 20 °C).

**[0035]** Ainsi, il s'avère qu'un oxyhydrure mixte d'au moins une terre rare est d'au moins un élément métallique autre qu'une terre rare et tel que le Palladium, peut être utilisé pour catalyser une réaction d'oxydation partielle d'un alcane en un mélange de H<sub>2</sub> et CO à une température comprise entre 10° C et 100° C, avec des valeurs élevées de conversion de l'alcane et de sélectivité de l'hydrogène formé. Ainsi, des propriétés très avantageuses sont obtenues par exemple à des températures entre 15 et 100 °C.

**[0036]** Les travaux d'inventeur ont permis d'établir que ces résultats avantageux sont en particulier observé lorsque l'oxyhydrure mis en œuvre est obtenu en traitant par de l'hydrogène un mélange calciné d'oxyde et/ou d'hydroxyde de la (ou des) terre(s) rare(s) et de l' (ou des) élément (s) métallique(s) à base de Palladium autre(s) que des terres rares.

**[0037]** Ainsi selon un mode de réalisation particulièrement intéressant, il est avantageux que l'oxyde mixte utilisé selon l'invention soit obtenu selon un procédé comprenant les étapes suivantes:

- (A) réaliser un mélange d'hydroxyde de la (ou des) terre(s) rare(s) et de l' (ou des) élément(s) métallique(s) autre(s) que des terres rares;
- (B) soumettre le mélange d'hydroxyde de l'étape (A) à un traitement thermique; et
- (C) mettre en contact le solide issu de l'étape (B) avec de l'hydrogène.

**[0038]** Le «mélange d'hydroxyde» formé dans l'étape (A) peut, de façon générale, être tout mélange comprenant un des quatre ions métalliques de la (ou des) terre(s) rare(s) et du (ou des) élément(s) métallique(s) autre(s) que des terres rares et des ions OH<sup>-</sup>, ce mélange pouvant par exemple être un hydroxyde mixte interne métallique ou un mélange physique de plusieurs hydroxydes métalliques. De façon avantageuse, le mélange d'hydroxyde réalisé dans l'étape (A) est un hydroxyde interne métallique de la (ou les) terre(s) rare(s) et de l' (ou des) élément(s) métallique(s) autre(s) que des terres rares.

**[0039]** De préférence, l'étape (A) est effectuée en réalisant une coprécipitation de sels métalliques de la (ou des) terre(s) rare(s) et de l'(ou des)élément(s) métallique(s) autre(s) que des terres rares en milieu basique, en général, en additionnant une solution aqueuse ou hydro alcoolique des sels métalliques correspondant à une base, notamment de type aminé (par exemple la triéthylamine). Dans ce cadre, les sels métalliques mis en œuvre sont avantageusement des nitrates.

**[0040]** En règle générale, notamment lorsque le mélange d'hydroxyde de l'étape (A) est obtenu par coprécipitation en milieu basique, le mélange d'hydroxyde obtenu est le plus souvent récupéré par filtration, et il est ensuite avantageuse-

ment lavé, par exemple par de l'eau et par un alcool (méthanol ou éthanol par exemple), ce lavage étant le cas échéant, préalablement effectués par un mélange eau alcool (par exemple un mélange au méthanol).

**[0041]** L'étape (B) comprend un traitement thermique du mélange d'hydroxyde. Le cas échéant, ce traitement thermique est avantageusement précédé par une étape de séchage du mélange d'hydroxyde, notamment pour permettre une montée en température homogène lors du traitement thermique.

**[0042]** Pour le traitement thermique mis en œuvre dans l'étape (B), il est de préférence réalisé à une température au moins égale à 300 °C, avantageusement au moins égale à 400 °C, cette température restant toutefois de préférence <700 °C, et plus préférentiellement inférieure à 600 °C.

**[0043]** De façon particulièrement avantageuse, on préfère que cette température soit de l'ordre de 500° C. De façon préférentielle, ce traitement thermique réalisé emportant le mélange d'hydroxyde de l'étape (A) à la température de calcination avec un gradient de montée en température contrôlée, ce gradient de montée en température étant avantageusement compris entre 10 °C par heure et 500 °C par heure, et de préférence entre 25°C par heure et 100°C par heure.

**[0044]** En ce qui concerne l'étape (C), les travaux d'inventeur ont mis en évidence que le solide obtenu à l'issue de l'étape (B) se comporte comme un «réservoir d'hydrogène» particulièrement apte à incorporer des ions hydrures dans sa structure cristalline lorsqu'il est mis en contact avec de l'hydrogène. Sans vouloir être lié à une théorie particulière, les travaux d'inventeur permettent d'avancer que les propriétés catalytiques obtenues pour de l'oxyhydrure sont d'autant plus intéressantes que la quantité des hydrures incorporés dans le solide lors de l'étape (C) était élevée. Dans ce cadre, il a été mis en évidence qu'il existe une température optimale de traitement de l'étape (C), permettant d'obtenir une incorporation maximale des ions hydrures. Cette température optimale dépend de la nature de la (ou des) terre(s) rare(s) et du prix des autres éléments métalliques autres que des terres rares. Elle peut aisément être déterminée pour un solide donné en observant la quantité d'hydrogène absorbé par le solide à différentes températures en règle générale, cette température optimale est comprise entre 25° et 1000 °C, et le plus souvent entre 150 et 350 °C.

**[0045]** Il est avantageux que le traitement de l'étape (C) soit effectué à une température de l'ordre de la température optimale précitée permettant une incorporation maximale des ions hydrures dans le catalyseur. À cet effet, l'étape (C) est typiquement conduite à une température comprise entre 25 °C et 500 °C, par exemple entre 150 °C et 350 °C, par exemple entre 180 et 250 °C (typiquement à une température de l'ordre de 200 °C).

**[0046]** Selon un autre mode de réalisation envisageable, l'oxyde mixte utilisé selon invention peut également être obtenu selon un procédé comprenant les étapes suivantes:

(A') déposer un mélange à base d'hydroxyde de la (ou des) terre(s) rare(s) sur un support à base d'un oxyde du ou des dits éléments métalliques autres que des terres rares;

(B1) soumettre le mélange d'hydroxyde déposé sur support de l'étape (A') à un traitement thermique; et

(C') mettre en contact le solide issu de l'étape (B') avec de l'hydrogène.

**[0047]** Le cas échéant, les étapes (B') et (C) sont avantageusement mis en œuvre dans les mêmes conditions de température que les étapes (B) et (C) précitées.

**[0048]** Quel que soit son mode exact d'obtention, l'oxyhydrure mixte utilisé selon invention présente avantageusement un rapport molaire terre rares / autres éléments métalliques compris entre 1: 0,01 et 1: 10, ce rapport étant de préférence comprise entre 1: 0,05 et 1: 6.

**[0049]** Ainsi, selon un mode de réalisation particulièrement intéressant, l'oxyhydrure mixte utilisé selon invention répond à la formule générale (I) ci-dessous:

$TMaOxHy$  (I)

dans laquelle:

- T représente une terre rare, ou un mélange de terres rares, T étant avantageusement le cérium ou un mélange de terres rares comprenant le cérium;

- M désigne un élément métallique, ou un mélange d'éléments métalliques, autre(s) qu'une terre rare, M étant avantageusement choisis parmi les éléments Al, Ni, Pt, Pd, Cu, Mn, Fe, Cr, Co, Rh, Ru, Ir, Os, Mo, V, Ti, W, Au, Zn, Nb, et les mélanges de ces éléments;

- a est compris entre 0,01 et 10, par exemple entre 0,02 et 8 (typiquement entre 0,05 et 6);

- x est compris entre 1 et 10; et

- y est compris entre 0,1 et 100.

**[0050]** De façon encore plus avantageuse, l'hydroxyde mixte utilisé répond à la formule générale (II) ci-dessous:

$TM1a1M2a2OxHy$  (II)

dans laquelle:

- T représente une terre rare, ou un mélange de terre rare;

- M1 désignent un métal choisi parmi Al ou Pd

- M2 désigne un élément métallique, ou un mélange d'éléments métalliques, autre(s) que le zirconium, l'aluminium et les terres rares, par exemple Ni, Pt, Pd, Cu, Mn, Fe, Cr, Co, Rh, Ru, Ir, Os, Mo, V, Ti, W, Au, Zn, Nb, ou un mélange de deux ou plusieurs éléments, M2 étant avantageusement le nickel, ou alternativement le platine, le palladium (où le nickel est préféré, car moins onéreux);

## CH 704 017 A2

- a1 est compris entre 0 et 1;
- a2 est compris entre 0,01 et 10, a2 étant généralement inférieur ou égal à 8, a2 étant le plus souvent entre 0,05 et 5;
- X est compris entre 1 et 10; et
- Y est compris entre 0,1 et 100.

**[0051]** Ainsi, selon une première variante de l'invention, l'oxyhydrure mixte utilisé répond à la formule générale (IIa) ci-dessous:

$TPda1M2a2OxHy$  (IIa)

dans laquelle

- T, M2, a2, x et y ont les significations précitées; et
- a1 est compris entre 0,1 et 1.

**[0052]** Dans le cadre de sa première variante, T représente avantageusement le cérium. Ainsi, l'oxyhydrure mixte répond avantageusement à la formule (IIa-1) suivante:

$CePd1M2a2OxHy$  (IIa-1)

dans laquelle M2, a1, a2, x et y ont les significations précitées.

**[0053]** Plus préférentiellement encore, l'oxyhydrure mixte répond à la formule (IIa-2) suivante:

$CePd1Nia2OxHy$  (IIa-2)

dans laquelle a1, a2, x et y ont les significations précitées, a1 étant de préférence comprise entre 0,4 et 0,6, et a2 étant de préférence entre 1 et 5.

**[0054]** Ainsi, par exemple, l'oxyhydrure réutilisé peut avantageusement être un oxyhydrure ternaire de cérium, palladium et nickel répondant à la formule générale (IIa-3) suivante:

$CePd0,5Nia2OxHy$  (IIa-3)

dans laquelle a2, x et y ont les significations précitées, a2 étant de préférence entre 1 et 5 se révélant notamment intéressant les oxyhydrures de formule (IIa-3) dans lesquels a2=1 ou 3.

**[0055]** Selon une deuxième variante de l'invention, l'oxyhydrure mixte utilisé répond à la formule générale (IIb)

$TPda1M2a2OxHy$  (IIb) dans laquelle

- T, M2, a2, x et y ont les significations précitées à l'exception du palladium pour M2; et
- a1 est compris entre 0,1 et 1.

**[0056]** Là encore, T représente avantageusement le cérium et l'oxyhydrure mixte (IIb) selon cette deuxième variante répond de préférence à la formule (IIb-1) suivante:

$CePd1M2a2OxHy$  (IIb-1)

dans laquelle M2, a1, a2, x et y ont les significations précitées.

**[0057]** Plus avantageusement, l'oxyhydrure mixte répond à la formule (IIb-2) suivante:

$CePd1Nia2OxHy$  (IIb-2)

dans laquelle a1, a2, x et y ont les significations précitées, a1 étant par exemple compris entre 0,4 et 0,6 et a2 étant de préférence entre 0,5 et 5.

**[0058]** Ainsi, par exemple, l'oxyhydrure réutilisé selon cette variante peut avantageusement être un oxyhydrure ternaire de cérium, palladium et nickel, répondant à la formule (IIb-3) suivante:

$CePd0,5Nia2OxHy$  (IIb-3)

dans laquelle a2, x et y ont les significations précitées, a2 étant de préférence entre un et 5.

**[0059]** Selon une troisième variante de l'invention, l'oxyhydrure mixte utilisé répond à la formule générale (IIc) ci-dessous:

$TM2a2OxHy$  (IIc)

dans laquelle T, M2, a2, x et y ont les significations précitées.

**[0060]** Plus avantageusement, l'oxyhydrure mixte répond à la formule (IIc-1) suivante:

$CeM2a2OxHy$  (IIc-1)

dans laquelle M2, a2, x et y ont les significations précitées.

**[0061]** Ainsi, par exemple, l'oxyhydrure utilisé selon cette variante peut avantageusement être un oxyhydrure binaire de cérium et nickel répondant à la formule générale (IIc-2) suivante:

$CeNia2OxHy$  (IIc-2)

dans laquelle a2, x et y ont les significations précitées, a2 étant de préférence entre 0,05 et 2, par exemple entre 0,1 et 1 et typiquement entre 0,2 et 0,8.

**[0062]** Quelle que soit leur nature exacte, les oxyhydrures de la présente invention se révèlent particulièrement utiles pour réaliser la conversion d'alcane en un mélange de CO et de H<sub>2</sub> à basse température.

**[0063]** Dans ce cadre, selon un aspect particulier, la présente invention a spécifiquement pour objet l'utilisation des oxyhydrures de l'invention pour réaliser la conversion de méthane, par exemple du méthane contenu dans du gaz naturel, en un mélange de CO et de H<sub>2</sub>, dans les gammes de température précitées, avantageusement entre 10 et 200 °C, et de préférence à une température inférieure à 180 °C, plus avantageusement à une température inférieure à 150 °C, et typiquement entre 15 et 100 °C, par exemple entre 50 et 100 °C.

[0064] Selon un autre aspect particulier, la présente invention a également pour objet l'utilisation des oxyhydrures de l'invention pour réaliser la conversion d'un cyclo-alcane, par exemple le cyclohexane ou un mélange le contenant, en un mélange de CO et de H<sub>2</sub> dans les gammes de température précitées, et de préférence à une température inférieure à 200 °C, par exemple une température comprise entre 15 et 100 °C.

[0065] Les caractéristiques et différents avantages de la présente invention apparaîtront de façon encore plus nette au vu des exemples illustratifs exposés ci-après.

## EXEMPLES

### Exemple 1

[0066] Préparation de catalyseurs à base d'oxyhydrure ternaire de cérium, palladium et nickel

[0067] Il a été préparé plusieurs catalyseur (1A à 1C) à base d'oxyhydrures ternaires de cérium, palladium et nickel présentant un rapport molaire palladium / cérium de 0.5 les différents rapports molaires nickel / cérium. En d'autres termes, ces catalyseurs sont à base d'un oxyhydrure de formule

[0068] CePd<sub>0,5</sub>Ni<sub>a</sub>O<sub>x</sub>H<sub>y</sub> (formule Ila-3), présentant différentes valeurs de a<sub>2</sub> qui sont indiquées dans le tableau un ci-après. Ce catalyseur 1A à 1C ont été préparés selon les étapes 1.1 à 1.3 suivantes:

#### 1.1 Préparation d'un mélange d'hydroxydes de cérium, de palladium et de nickel par coprécipitation des nitrates métalliques correspondants en milieu basique.

[0069] On a réalisé une solution de nitrates de cérium, de palladium et de nickel en mélangeant:

- (i) 20 ml d'une solution aqueuse de nitrates de cérium de concentration 0,5M;
- (ii) 10 ml d'une solution aqueuse de nitrate de palladium de concentration 0,5 M; et
- (iii) un volume V<sub>1</sub> de (20 X a<sub>2</sub>) ml d'une solution aqueuse de nitrates de nickel de concentration 0,5 M, où a<sub>2</sub> est le rapport molaire nickel / cérium recherché pour l'oxyhydrure du catalyseur. Les volumes de solution aqueuse de nitrate de nickel utilisés dans chaque cas sont reportés dans le tableau 1 ci-dessous.
- (iv) Le mélange réalisé a été mis sous agitation pendant 10 minutes.
- (v) La solution obtenue à l'issue du mélange a été additionnée goutte à goutte dans un volume V<sub>2</sub> d'une solution de triéthylamine à 1,5M dans le méthanol. Le volume V<sub>2</sub> utilisé dans chaque cas est reporté dans le tableau 1. Ci-après. Au cours de cette addition, on a observé la formation d'un précipité d'hydroxydes métalliques.
- (vi) Le mélange d'hydroxydes ainsi formé a été récupéré par filtration (filtre de porosité 3), puis il a été lavé et rincé par un volume total équivalent au volume récupéré, et ce 5 fois, par de l'eau et par du méthanol.

#### 1.2 Séchages puis calcination sous air à 500 °C

[0070] Le mélange d'hydroxyde lavé obtenu à l'issue de la précédente a été séché à 120 °C à l'étuve pendant 12 heures. Il a été alors obtenu le solide qui a ensuite été broyé dans un mortier sous la forme d'une fine poudre.

[0071] La poudre obtenue à l'issue du broyage précédent a ensuite été portée à 500 °C sous air, avec une vitesse de montée en température de 30 °C par heure. Le solide a été maintenu à 500 °C pendant 4 heures, suite à quoi on l'a laissé refroidir jusqu'à la température ambiante.

[0072] Les catalyseurs soumis à l'étape de calcination seront désignés ici par le terme de catalyseurs «calcines».

#### 1.3 Traitement par l'hydrogène

[0073] Le solide issu de l'étape 1.2 a ensuite été traité sous un flux d'hydrogène à une température de 200 °C pendant 12 heures, ce par quoi il a été obtenu le catalyseur à l'état activé, prêt pour une mise en œuvre dans la réaction d'oxydation partielle d'un alcane.

[0074] Les différentes caractéristiques des catalyseurs 1A à 1C et de leur procédé de préparation sont reportées dans le tableau 1 ci-après.

**Tableau 1: les catalyseurs 1A à 1C (de type Ce Pd0.5Nia2)****[0075]**

Catalyseur	1A	1E	1F
Valeurs de a2	3	4	5
Type de catalyseur	Calciné	Calciné	Calciné
Volume V1 de solution de nitrate de nickel employé dans le mélange de l'étape 1.1	60 ml	80 ml	100 ml
Volume V2 de solutions de triéthylamine utilisé pour la coprécipitation	112 ml	138 ml	163 ml

**Exemple 2****Préparation de catalyseur à base d'un oxyhydrure binaire de cérium et nickel**

**[0076]** Il a été préparé plusieurs catalyseur (2A à 2B) à base d'oxyhydrures binaires de cérium et de nickel présentant différents rapports molaires nickel / cérium. Ainsi ces catalyseurs sont à base d'un oxyhydrure de formule CeNia2OxHy (formule 1lc-2), avec différentes valeurs de a2, indiquées dans le tableau 2 ci-après. Ces catalyseurs 2A à 2B ont été préparés selon les étapes 2.1 à 2.3 suivantes:

**2.1 Préparation d'un mélange d'hydroxydes de cérium et de nickel par coprécipitation des nitrates métalliques correspondants en milieu basique.**

**[0077]** Il a été réalisé une solution de nitrates de cérium, de palladium et de nickel en mélangeant:

- (i) 20ml d'une solution aqueuse de nitrate de cérium de concentration 0,5M; et
- (ii) un volume V1 de (20 X a2) ml une solution aqueuse de nitrate de nickel de concentration 0,5M, où a2 la le rapport molaire nickel / cérium recherché pour l'oxyhydrure du catalyseur. Les volumes de solutions aqueuses de nitrate de nickel utilisés dans chaque cas sont reportés dans le tableau 2 ci-dessous.  
Le mélange réalisé a été mis sous agitation pendant 10 minutes.  
La solution obtenue à l'issue du mélange a été additionnée goutte-à-goutte dans un volume V2 d'une solution de triéthylamine à 1,5M dans le méthanol. Le volume V2 utilisé dans chacun est reporté dans le tableau 2 ci-après.  
Au cours de cette addition, on a observé la formation d'un précipité d'hydroxydes métalliques.  
Le mélange d'hydroxydes ainsi formé a été récupéré par filtration (filtre de porosité 3), puis il a été lavé et rincé par un volume total équivalent au volume récupéré, et ce 5 fois, par de l'eau et par du méthanol.

**2.2 Séchage puis calcination sous air à 500 °C**

**[0078]** Le mélange d'hydroxyde lavé obtenu à l'issue de l'étape précédente a été séché à 120 °C à l'étuve pendant 12 heures. Il a été alors obtenu un solide qui a ensuite été broyé dans un mortier sous la forme d'une fine poudre.

**[0079]** La poudre obtenue à l'issue du broyage précédent a ensuite été portée à 500 °C sous air, avec une vitesse de montée en température de 30 °C par heure. Le solide a été maintenu à 500 °C pendant 4 heures, suite à quoi on l'a laissé refroidir jusqu'à la température ambiante.

**2.3 Traitements par l'hydrogène**

**[0080]** Le solide issu de l'étape 2.2 a ensuite été traité sous un flux d'hydrogène à une température de 200° C pendant 12 heures, ce par quoi il a été obtenu le catalyseur prêt pour sa mise en œuvre dans la réaction d'oxydation partielle d'un alcane.

**[0081]** Les différentes caractéristiques des catalyseurs 2A à 2B et de leurs procédés de préparation sont reportées dans le tableau 2 ci-dessous.

**Tableau 2: les catalyseurs 2A à 2B (de type CeNia2)****[0082]**

Catalyseur	2A	2B
Valeur de a2	0,2	0,9
Type de catalyseur	Calciné	Calciné

## CH 704 017 A2

Catalyseur	2A	2B
Volume V1 de solution de nitrate de nickel employé dans le mélange de l'étape 2.1	4 ml	18 ml
Volume V2 de solutions de triéthylamine utilisé pour la coprécipitation	30 ml	47,5 ml

### Exemple 3

**[0083]** Utilisation des catalyseurs des exemples 1 à 2 pour la réaction d'oxydation partielle du méthane.

**[0084]** Les catalyseurs 1A à 1C, 2A et 2B, obtenus dans les exemples précédents, ont été mis en œuvre pour réaliser la catalyse de la réaction d'oxydation partielle du méthane en un mélange de H<sub>2</sub> et CO.

**[0085]** Dans chaque cas, la réaction a été réalisée en faisant circuler, dans un réacteur tubulaire à lit fixe en acier inoxydable contenant 200 mg de catalyseur, un flux gazeux à base d'un mélange de CH<sub>4</sub>, O<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>, avec un rapport molaire CH<sub>4</sub> / O<sub>2</sub> / N<sub>2</sub> de 3 / 1 / 3. Dans chaque cas, le catalyseur est déposé dans le réacteur sur un lit de carborundum inerte (SiC) organisé en une succession de couches de diamètre de grains décroissants (lit d'environ 5 cm<sup>3</sup> de volume, comprenant une première couche de diamètre de grain égal à 2,38 mm (volume: 2 cm<sup>3</sup>), une deuxième couche diamètre de grain égal à 1,19 mm (volume: 1,5 cm<sup>3</sup>) et une troisième couche diamètre de grain égal à 0,48 mm (cette troisième couche contient un volume de carborundum inerte égal à celui du catalyseur, mélangé au catalyseur).

**[0086]** En pratique, les étapes 1.3 et 2.3 de traitement par de l'hydrogène des exemples 1 à 2 sont effectuées au sein du réacteur tubulaire qui est utilisé pour la réaction d'oxydation partielle. Suite au traitement sous hydrogène, le réacteur est purgé par un courant d'hélium pendant 30 minutes, avant l'introduction du mélange de gaz réactifs pour la réaction d'oxydation partielle.

**[0087]** Une fois l'équilibre atteint pour la réaction d'oxydation partielle, le flux gazeux sortant du réacteur est analysé par chromatographie en phase gazeuse à l'aide d'un chromatographe de type «Shimatdzu GC 9» associé à une interface permettant le traitement des signaux du FID et du catharomètre, utilisant le logiciel de données pour établir et traiter le chromatographe. Cette analyse révèle la présence de H<sub>2</sub>, CO, N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> et CO en sortie de réacteur. Sur la base des données quantitatives issues de la chromatographie, la conversion du CH<sub>4</sub> et de l'oxygène ainsi que la sélectivité en les différents produits formés sont calculés, à l'équilibre par les formules suivantes:

- taux de conversion du méthane (exprimé en pourcentage):

$$CH_4 = (dICH_4 - dfCH_4) / dI CH$$

- taux de conversion de l'oxygène (exprimé en pourcentage):  $SO_2 = (dIO_2 - dfO_2) / dIO_2$

- sélectivité en hydrogène formé (exprimée en pourcentage)  $SH_2 = dIH_2 / 2(dICH_4 - dfCH_4)$

- sélectivité en CO formé (exprimée en pourcentage)  $SCO = dfCO / (dICH_4 - dfCH_4)$

- sélectivité en CO<sub>2</sub> formé (exprimé en pourcentage):  $Sco_2 = dfCO_2 / (dICH_4 - dfCH_4)$

avec les significations suivantes:

- dICH<sub>4</sub> et dIO<sub>2</sub> représentent respectivement les débits en méthane et O<sub>2</sub> entrant dans le réacteur; et

- dfCH<sub>4</sub>, dfH<sub>2</sub>, dfO<sub>2</sub>, dfCO et df CO<sub>2</sub> représentent respectivement les débits en méthane, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO et CO<sub>2</sub> en sortie de réacteur.

**[0088]** Les résultats obtenus pour les différents catalyseurs à des températures comprises entre 50° et 200° C et avec les différents débits du gaz réactif (CH<sub>4</sub>+O<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>) sont reportées dans le tableau 3 ci-après.

**[0089]** Dans la réaction un grand soin a été porté à la régulation de la température. En particulier, on utilise notamment un thermocouple permettant le contrôle de la température effective du lit catalytique.

**Tableau 3: activités catalytiques**

**[0090]**

Catalyseur	Température de réaction	Débit du gaz réactif	Taux de conversion CH <sub>4</sub> %	Taux de conversion O <sub>2</sub> %	Sélectivité en produits formés H <sub>2</sub> %	Sélectivité en produits formés CO %	Sélectivité en produits formés CO <sub>2</sub> %
1A	50 °C	1,2 L/h	75	84	32	28	0
	100 °C	1,2 L/h	71	84	41	32	0
	100 °C	3 L/h	38	68	82	68	0
	200 °C	1,2 L/h	69	86	44	35	0

## CH 704 017 A2

Catalyseur	Température de réaction	Débit du gaz réactif	Taux de conversion CH4 %	Taux de conversion O2 %	Sélectivité en produits formés H2 %	Sélectivité en produits formés CO %	Sélectivité en produits formés CO2 %
	200 °C	3 L/h	42	70	100	69	0
1B	100 °C	3 L/h	41	56	72	100	0
	100 °C	3 L/h	41	57	93	97	0
1C	100 °C	2,6 L/h	55	42	15	9	0
	100 °C	2,6 L/h	55	42	23	10	0
	100 °C	2,6 L/h	55	44	65	9	0
2A	100 °C	1L/h	70	90	33	32	0,03
	100 °C	1L/h	70	90	49	32	0,12
2B	100 °C	3L/h	26	46	49	19	0
	100 °C	1 L/h	69	75	14	30	0,08
	100 °C	3L/h	41	57	61	9	0
	100 °C	1L/h	70	75	24	30	0,1
	100 °C	3L/h	41	64	64	10	0

### Revendications

- Utilisation d'un matériau à base d'un oxyhydrure mixte d'au moins une terre rare et d'au moins un élément métallique autre que le zirconium et qu'une terre rare, pour catalyser une réaction d'oxydation partielle d'un alcane en un mélange de H2 et CO à une température inférieure à 200°C.
- Utilisation selon la revendication 1, pour catalyser une réaction d'oxydation partielle d'un alcane en un mélange de H2 et CO à une température comprise entre 15 et 100°C.
- Utilisation selon la revendication 1 ou selon la revendication 2, où l'oxyhydrure mixte mis en œuvre est obtenu en mettant en contact de l'hydrogène avec un mélange d'oxydes et / ou d'hydroxydes de la (ou des) terre(s) rare(s) et de l' (ou des) élément(s) métallique(s) autre(s) que de terres rares.
- Utilisation selon la revendication 1 ou selon la revendication 2, où l'oxyhydrure mixte mis en œuvre est obtenu selon un procédé comprenant les étapes suivantes:  
(A) réaliser un mélange d'hydroxydes de la (ou des) terre(s) rare(s) et de l'(ou des) élément(s) métallique(s) autre(s) que des terres rares;  
(B) soumettre le mélange d'hydroxydes de l'étape (A) à un séchage puis à un traitement thermique; et  
(C) mettre en contact le solide issu de l'étape (B) avec de l'hydrogène.
- Utilisation selon l'une des revendications 1 à 4, où, dans l'oxyhydrure mixte, le rapport molaire terre(s) rare(s) / autres(s) élément(s) métallique(s) est compris entre 1: 0,01 et 1: 10.
- Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, où l'oxyhydrure mixte répond à la formule générale (I) ci-dessous:  
TMaOxHy (I)  
dans laquelle:  
- T représente une terre rare, ou un mélange de terres rares sans élément métallique;  
- M désigne un élément métallique, ou un mélange d'éléments métalliques autre(s) que le zirconium et qu'une terre rare;- a est compris entre 0,01 et 10;  
- x est compris entre 1 et 10; et  
- y est compris entre 0,1 et 100.
- Utilisation selon la revendication 6, où l'oxyhydrure mixte répond à la formule générale (II) si dessous;  
TM1a1M2a2OxHy (II)

## CH 704 017 A2

dans laquelle:

- T représente une terre rare, ou un mélange de terres rares;
- M1 désigne le métal Pd ou Al.
- M2 désigne un élément métallique, ou un mélange d'éléments métalliques autre(s) que le zirconium, l'aluminium, le palladium et les terres rares;
- a1 est compris entre 0 et 1;
- a2 est compris entre 0,01 et 10;
- x est compris entre 1 et 10; et
- y est compris entre 0,1 et 100.

8. Utilisation selon la revendication 10, où l'oxyhydrure mixte répond à la formule (IIa-3) suivante:

$CePd_{0,5}Ni_{a2}OxHy$  (IIa-3)

dans laquelle:

- a2, x et y ont les significations données dans la revendication 7.

9. Utilisation selon la revendication 7, où l'oxyhydrure mixte répond à la formule (Mb) suivante:

$TPd_{a1}M_{2a2}OxHy$  (Nb)

dans laquelle:

- T, M2, a2, x et y ont les significations données dans la revendication 6 et M est autre que le zirconium et le Palladium.
- a1 est compris entre 0,1 et 1.

10. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, pour réaliser la conversion de méthane en un mélange de CO et de H<sub>2</sub> à une température inférieure à 200 °C.

11. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, pour réaliser la conversion d'un cycloalcane en un mélange de CO et de H<sub>2</sub> à une température inférieure à 200 °C.