

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 876 996

②① N° d'enregistrement national : **04 11367**

⑤① Int Cl⁸ : C 01 B 3/24 (2006.01), B 01 J 23/00, H 01 M 4/48, 8/02

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 25.10.04.

③① Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la demande : 28.04.06 Bulletin 06/17.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑥① Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦① Demandeur(s) : CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE CNRS Etablissement public à caractère scientifique et technologique — FR et UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE — FR.

⑦② Inventeur(s) : ZARROU HANAN et JALOWIECKI LOUISE ep. DUHAMEL.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : CABINET LAVOIX.

⑤④ UTILISATION D'OXYHYDRURES MIXTES DE TERRE RARE ET DE METAL POUR LA CONVERSION D'ALCANES EN CO ET H₂ A BASSE TEMPERATURE.

⑤⑦ 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 d'un alcane en un mélange de H₂ et CO à une température inférieure à 600°C.

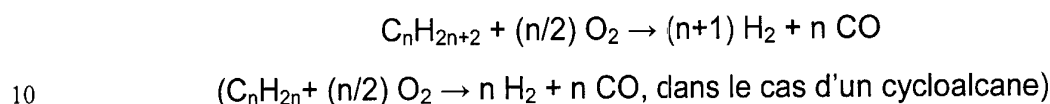
L'invention concerne également des piles à combustibles utilisables à basse température mettant en oeuvre cette réaction.

FR 2 876 996 - A1



La présente invention a trait à un procédé de conversion d'alcanes en un mélange de CO et H₂ par une réaction d'oxydation partielle. Cette réaction d'oxydation partielle est en particulier utilisable pour fournir à l'anode d'une pile à combustible de type SOFC un mélange de CO et H₂, à partir d'un alcane tel que le méthane présent dans le gaz naturel ou bien encore à partir de cycloalcanes.

L'oxydation partielle d'un alcane est une réaction bien connue, dont l'équation bilan peut s'écrire sous la forme suivante :



Pour plus de détails concernant cette réaction, on pourra notamment se reporter à *Science*, vol. 259, p.343 (1993) ou à *Nature*, vol. 344, p. 319 (1990).

Cette réaction d'oxydation partielle est en particulier utilisée pour la préparation d'hydrogène à partir d'alcanes, notamment à partir du méthane qui est l'alcane le plus intéressant à cet égard, dans la mesure où il présente le plus fort rapport H/C. Ainsi, la réaction d'oxydation partielle est notamment employée pour convertir le gaz naturel, riche en méthane, en un mélange de CO et H₂ (mélange dit "gaz de synthèse").

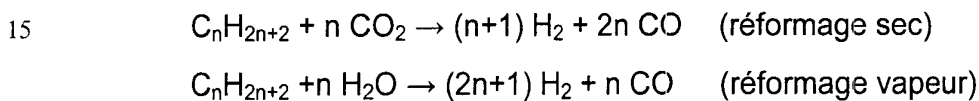
Quelle que soit son utilisation, la réaction d'oxydation partielle des alcanes est généralement conduite en présence d'un catalyseur. Dans ce cadre, de nombreux types de catalyseurs ont été proposés, notamment des catalyseurs à base de métaux supportés ou bien encore des catalyseurs de type oxydes métalliques. Certains de ces catalyseurs se sont révélés intéressants en termes de conversion de l'alcane et de sélectivité en hydrogène formé. Néanmoins, pour obtenir une telle activité catalytique, la mise en œuvre de températures élevées est le plus souvent requise. Ainsi, des activités catalytiques réellement intéressantes sont plutôt obtenues en mettant en œuvre des températures de l'ordre de 700 à 800°C.

Une utilisation particulière de la réaction d'oxydation partielle des alcanes en un mélange de CO et d'H₂ est celui des piles à combustibles, en

particulier les piles à combustibles de type SOFC (pile à combustible à électrolyte oxyde solide).

Les piles à combustibles mettent en œuvre, au niveau de leur anode, une réaction de réduction de l'hydrogène. Classiquement, l'hydrogène utilisé dans ce cadre est introduit en tant que tel dans la pile, ce qui nécessite un stockage d'hydrogène en quantité importante. Notamment pour éviter un tel stockage d'hydrogène, une autre technologie a été développée, qui consiste à introduire dans la pile non pas de l'hydrogène, mais un combustible de type alcane (notamment du gaz naturel, riche en méthane), qui est converti *in situ* en gaz de synthèse ($\text{CO} + \text{H}_2$), fournissant ainsi à l'anode l'hydrogène nécessaire à la réaction de réduction.

Pour convertir le combustible de type alcane en gaz de synthèse au sein de la pile à combustible, un procédé utilisé est celui du réformage, qui met en œuvre des réactions endothermiques, du type suivant :



Compte tenu du caractère endothermique de ces réactions, les procédés de réformage présentent l'inconvénient majeur de nécessiter la mise en œuvre d'une énergie importante, ce qui se répercute notamment en termes de coûts du procédé.

Aux procédés de réformage précités, on préfère donc des procédés mettant en œuvre une oxydation partielle du combustible, qui présente l'avantage d'être exothermique, et donc d'exiger un apport d'énergie moindre que dans les réactions de réformage.

Cela étant, les procédés développés dans ce cadre nécessitent la mise en œuvre de températures élevées, typiquement bien supérieures à 600°C , pour obtenir une conversion efficace de l'alcane associée à une sélectivité importante de formation de l'hydrogène.

Ces températures importantes sont susceptibles de conduire à la formation de carbone (phénomène de cokage), ce qui peut empoisonner le catalyseur, ou plus simplement, encrasser la pile et nuire à son efficacité.

De plus, la nécessité de mettre en œuvre des températures élevées interdit la mise en œuvre de certaines technologies pour les piles à combustibles. Ainsi, par exemple, des piles à combustible mettant en œuvre un dispositif de type réacteur à plaques en acier, envisagées par exemple dans *J. Electrochem. Soc.* 149, vol. 7, p.59 (2002), sont en général utilisées à des températures de l'ordre de 500°C au plus, températures auxquelles la plupart des catalyseurs de l'oxydation partielle des alcanes actuellement connus ont des activités catalytiques médiocres.

Par ailleurs, un enjeu important serait l'obtention de piles à combustibles mettant en œuvre la réaction d'oxydation partielle d'alcane capables de fonctionner à des températures encore plus faibles, par exemple entre 15 et 200°C, et de préférence à température ambiante (typiquement entre 15 et 30°C), ce que les catalyseurs actuellement utilisés pour la réaction d'oxydation partielle d'alcane ne permettent pas d'obtenir avec une efficacité acceptable.

Un but de la présente invention est de fournir un procédé de conversion d'alcanes en H₂ et CO, qui soit économiquement intéressant et qui soit au moins aussi efficace que les procédés actuels en termes de conversion de l'alcane et de sélectivité de la formation d'hydrogène, mais à plus basse température.

Dans ce cadre, l'invention se fixe en particulier pour but de fournir un procédé de conversion d'alcane en hydrogène efficace qui soit adapté à une mise en œuvre au sein d'une pile à combustible, notamment dans une pile à combustible de type SOFC, sans nécessiter des températures de travail élevées.

A cet effet, selon un premier aspect, la présente invention propose 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 d'un alcane en un mélange de H₂ et CO, à une température inférieure à 600°C.

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.

Par ailleurs, au sens de la présente description, le terme "*oxyhydrure mixte d'au moins une terre rare et 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 autre qu'une terre rare, des anions O^{2-} et des ions hydrures.

Selon un premier mode de réalisation, cet oxyhydrure mixte a la structure d'un oxyde intermétallique de la ou 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.

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 du ou des autres élément(s) métallique(s), où tout ou partie de ces oxydes comprennent des ions hydrures au sein de 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.

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 cristallites d'oxyhydrures 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).

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 à base du ou des autres élément(s) métallique(s). Selon ce mode particulier, le catalyseur peut par exemple comprendre des cristallites d'oxydes 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 oxyhydru de la ou des terre(s) rare(s).

Les travaux des inventeurs ont permis de mettre en évidence que, de façon tout à fait inattendue, les matériaux à base d'un oxyhydru mixte d'au moins une terre rare et d'au moins un élément métallique autre qu'une terre rare du type précité se révèlent des catalyseurs particulièrement efficaces de la réaction d'oxydation partielle d'un alcane en CO et H₂, et ce à basse température.

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 600°C.

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 pourcentage) :

$$C = (N_{\text{alcane}}^i - N_{\text{alcane}}^f) / N_{\text{alcane}}^i$$

où : - N_{alcane}^i représente le nombre de mole d'alcane introduit
- N_{alcane}^f représente le nombre de mole d'alcane restant après la réaction

Par ailleurs, par "*sélectivité en hydrogène formé*" dans une réaction d'oxydation partielle d'un alcane, on entend le rapport S suivant (exprimé en pourcentage) :

$$S = N_{\text{H}_2}^f / 2(N_{\text{alcane}}^i - N_{\text{alcane}}^f)$$

où : - N_{alcane}^i représente le nombre de moles d'alcane introduit
- N_{alcane}^f représente le nombre de moles d'alcane restant après la réaction ; et

- $N_{H_2}^f$ représente le nombre de moles d'hydrogène formé au cours de la réaction.

Les inventeurs ont en fait constaté qu'en utilisant un oxyhydru mixte d'au moins une terre rare et d'au moins un élément métallique autre qu'une terre rare, on peut obtenir des taux de conversions d'alcanes qui peuvent être
5 supérieurs à 50%, par exemple supérieurs ou égaux à 60%, et le plus souvent supérieurs ou égaux à 70%, avec, dans le même temps, des sélectivités en hydrogène formé pouvant atteindre 50%, voire au moins 70%, et même 80%, et ce à des températures inférieures à 600°C.

10 Ces propriétés intéressantes de catalyse à basse température sont tout à fait surprenantes au vu des résultats observés avec les catalyseurs de l'oxydation partielle d'alcanes actuellement connus, où des températures élevées sont nécessaires pour obtenir à la fois une conversion de l'alcane élevée, et une sélectivité en hydrogène formé qui soit acceptable.

15 De façon encore plus inattendue, les travaux des inventeurs ont permis de mettre en évidence que des oxyhydru mixtes d'au moins une terre rare et d'au moins un élément métallique autre qu'une terre rare présentent en général une activité catalytique intéressante sur une large gamme de température. Ainsi, le plus souvent, ces oxyhydru permettent d'obtenir une bonne
20 conversion de l'alcane et une bonne sélectivité en hydrogène formé, même à température ambiante (à savoir à des températures de 15 à 30°C, par exemple de l'ordre de 20°C).

Ainsi, il s'avère qu'un oxyhydru mixte d'au moins une terre rare et d'au moins un élément métallique autre qu'une terre rare peut être utilisé pour
25 catalyser une réaction d'oxydation partielle d'un alcane en un mélange de H₂ et CO à une température comprise entre 20 et 500°C, en obtenant à la fois des valeurs élevées de conversion de l'alcane et de sélectivité en hydrogène formé. Des résultats intéressants sont obtenus pour des températures supérieures ou égales à 50°C, et plus encore pour des températures supérieures ou égales à
30 100°C. Néanmoins, dans le cas le plus général, il n'est pas nécessaire que la température de mise en œuvre de la réaction d'oxydation partielle soit

supérieure à 400°C pour que des propriétés catalytiques intéressantes soient observées. Ainsi, des propriétés très avantageuses sont obtenues par exemple à des températures entre 50 et 350°C. Typiquement, des réactions d'oxydation partielle conduites à des températures de l'ordre de 200°C (par exemple entre 5 150°C et 250°C) mènent à l'obtention de résultats intéressants en termes de conversion de l'alcane et de sélectivité en hydrogène formé.

Les travaux des inventeurs ont permis d'établir que des résultats avantageux sont en particulier observés lorsque l'oxyhydrure mis en œuvre est obtenu en traitant par de l'hydrogène un mélange séché ou calciné d'oxydes 10 et/ou d'hydroxydes de la (ou des) terre(s) rare(s) et du ou des élément(s) métallique(s) autre(s) que des terres rares.

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 :

- 15 (A) réaliser un mélange d'hydroxydes de la (ou des) terre(s) rare(s) et du 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 et/ou à un traitement thermique ; et
- (C) mettre en contact le solide issu de l'étape (B) avec de l'hydrogène.

20 Le "*mélange d'hydroxydes*" formé dans l'étape (A) peut, de façon générale, être tout mélange comprenant des cations 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⁻, ce mélange pouvant par exemple être un hydroxyde mixte intermétallique ou un mélange physique de plusieurs hydroxydes 25 métalliques. De façon avantageuse, le mélange d'hydroxydes réalisé dans l'étape (A) est un hydroxyde intermétallique de la (ou des) terre(s) rare(s) et du ou des élément(s) métallique(s) autre(s) que des terres rares.

De préférence, l'étape (A) est effectuée en réalisant une coprécipitation de sels métalliques de la (ou des) terre(s) rare(s) et du ou des élément(s)

métallique(s) autre(s) que des terres rares en milieu basique, en général, en additionnant une solution aqueuse ou hydroalcoolique des sels métalliques correspondants à une base, notamment de type amine (par exemple la triéthylamine). Dans ce cadre, les sels métalliques mis en œuvre sont
5 avantageusement des nitrates.

En règle générale, notamment lorsque le mélange d'hydroxydes de l'étape (A) est obtenu par coprécipitation en milieu basique, le mélange d'hydroxydes obtenu est le plus souvent récupéré par filtration, et il est ensuite avantageusement lavé, par exemple par de l'eau et/ou par un alcool (méthanol
10 ou éthanol par exemple), ce lavage étant, le cas échéant, préférablement effectué par un mélange eau/alcool, par exemple un mélange eau/méthanol.

L'étape (B) peut, selon un mode de réalisation particulier, consister en un simple séchage du mélange d'hydroxydes obtenu dans l'étape (A).

Selon un autre mode de réalisation, l'étape (B) comprend un traitement
15 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.

Lorsqu'un traitement thermique est mis en œuvre dans l'étape (B), il est
20 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 inférieure à 700°C, et plus préférentiellement inférieure à 600°C. De façon particulièrement avantageuse, on préfère que cette température soit de l'ordre de 500° C. De façon préférentielle, ce traitement thermique est
25 réalisé en portant le mélange d'hydroxydes de l'étape (A) à la température de calcination avec un gradient de montée en température contrôlé, 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.

En ce qui concerne l'étape (C), les inventeurs ont mis en évidence que
30 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 des inventeurs permettent d'avancer que les propriétés catalytiques obtenues pour l'oxyhydrure sont

5 d'autant plus intéressantes que la quantité d'ions hydrures incorporés dans le solide lors de l'étape (C) est élevée. Dans ce cadre, les inventeurs ont mis en évidence qu'il existe une température optimale de traitement dans l'étape (C), permettant d'obtenir une incorporation maximale d'ions hydrures. Cette température optimale dépend de la nature de la (ou des) terre(s) rare(s) et du

10 et des autre(s) élément(s) métallique(s) autre(s) que des terres rares. Elle peut aisément être déterminée pour un solide donné en observant la quantité d'hydrogène absorbée par le solide à différentes températures. En règle générale, cette température optimale est comprise entre 25°C et 1000°C, et le plus souvent entre 150 et 350°C.

15 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 d'ions hydrures dans le catalyseur. A 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

20 (typiquement à une température de l'ordre de 200° C).

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

25 (A') déposer un mélange à base d'hydroxydes de la (ou des) terre(s) rare(s) sur un support à base d'un oxyde du ou des élément(s) métallique(s) autre(s) que des terres rares ;

(B') soumettre le mélange d'hydroxydes déposé sur support de l'étape (A') à un séchage et/ou à un traitement thermique ; et

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

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

Quel que soit son mode exact d'obtention, l'oxyhydrure mixte utilisé selon l'invention présente avantageusement un rapport molaire terre(s) rare(s) / autre(s) élément(s) métallique(s) compris entre 1 : 0,01 et 1 : 10, ce rapport étant de préférence compris entre 1:0,05 et 1:6.

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



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 choisi parmi les éléments Zr, 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.

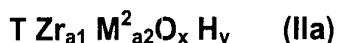
De façon encore plus avantageuse, l'oxyhydrure mixte utilisé répond à la formule générale (II) ci-dessous :



dans laquelle :

- T représente une terre rare, ou un mélange de terres rares ;
- M^1 désigne un métal choisi parmi Zr ou Al ;
- M^2 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, M^2 étant avantageusement le nickel, ou, alternativement le platine ou le palladium (où le nickel est préféré, car moins onéreux) ;
- a_1 est compris entre 0 et 1 ;
- a_2 est compris entre 0,01 et 10, a_2 étant généralement inférieur ou égal à 8, a_2 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.

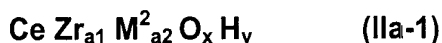
Ainsi, selon une première variante de l'invention, l'oxyhydrure mixte utilisé répond à la formule générale (IIa) ci-dessous :



dans laquelle

- T, M^2 , a_2 , x et y ont les significations précitées ; et
- a_1 est compris entre 0,1 et 1.

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



dans laquelle M^2 , a_1 , a_2 , x et y ont les significations précitées.

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



dans laquelle a_1 , a_2 , x et y ont les significations précitées, a_1 étant de préférence compris entre 0,4 et 0,6, et a_2 étant de préférence entre 0,5 et 5.

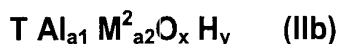
Ainsi, par exemple, l'oxyhydrure utilisé peut avantageusement être un oxyhydrure ternaire de cérium, zirconium et nickel répondant à la formule générale (IIa-3) suivante :



dans laquelle a_2 , x et y ont les significations précitées, a_2 étant de préférence entre 1 et 5.

Ainsi, à titre d'oxyhydrures utilisables selon la première variante de l'invention, on peut notamment citer les oxyhydrures qui sont décrits dans la demande FR 2 846 648. Se révèlent notamment intéressants dans ce cadre les oxyhydrures de formule (IIa-3) où $a_2 = 1, 3, 4$ ou 5.

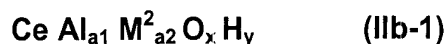
Selon une deuxième variante de l'invention, l'oxyhydrure mixte utilisé répond à la formule générale (IIb) ci-dessous :



dans laquelle

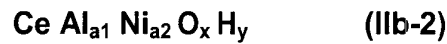
- T , M^2 , a_2 , x et y ont les significations précitées ; et
- a_1 est compris entre 0,1 et 1.

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 :



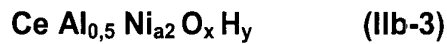
dans laquelle M^2 , a_1 , a_2 , x et y ont les significations précitées.

Plus avantageusement, l'oxyhydru mixte répond à la formule (IIb-2) suivante :



dans laquelle a_1 , a_2 , x et y ont les significations précitées, a_1 étant par exemple compris entre 0,4 et 0,6, et a_2 étant de préférence entre 0,5 et 5.

Ainsi, par exemple, l'oxyhydru utilisé selon cette variante peut avantageusement être un oxyhydru ternaire de cérium, aluminium et nickel, répondant à la formule générale (IIb-3) suivante :



dans laquelle a_2 , x et y ont les significations précitées, a_2 étant de préférence entre 1 et 5. Se révèlent notamment intéressants les oxydes de formule (IIb-3) dans lesquels $a_2 = 1$ ou 3.

Selon une troisième variante de l'invention, l'oxyhydru mixte utilisé répond à la formule générale (IIc) ci-dessous :



dans laquelle T , M^2 , a_2 , x et y ont les significations précitées.

Plus avantageusement, l'oxyhydru mixte répond à la formule (IIc-1) suivante :



dans laquelle M^2 , a_2 , x et y ont les significations précitées.

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



dans laquelle a_2 , x et y ont les significations précitées, a_2 étant de préférence entre 0,05 et 2, par exemple entre 0,1 et 1 et typiquement entre 0,2 et 0,8.

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 H₂ à basse température.

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 H₂, dans les gammes de température précitées, avantageusement entre 15 et 500°C, et de préférence à une température inférieure à 400°C, plus avantageusement à une température inférieure à 300°C, et typiquement entre 20 et 300°C, par exemple entre 50 et 250°C.

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 cycloalcane, par exemple le cyclohexane ou un mélange le contenant, en un mélange de CO et de H₂ dans les gammes de température précitées, et de préférence à une température inférieure à 400°C, par exemple à une température inférieure ou égale à 350°C.

Selon encore un autre aspect plus spécifique, les oxyhydrures de l'invention se révèlent avantageux pour une mise en œuvre au sein d'une pile à combustible, notamment au sein d'une pile à combustible de type SOFC.

Dans ce cadre, l'invention a en particulier pour objet un procédé de génération d'un courant ou d'une tension électrique au moyen d'une pile à combustible, le plus souvent une pile de type SOFC, où ladite pile à combustible comprend, à titre d'anode, 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 tel que défini précédemment, et où la pile à combustible est utilisée en fournissant un alcane au niveau de ladite anode à une température de fonctionnement inférieure 600°C, le procédé pouvant être utilisé dans les gammes de températures faibles précitées, par exemple à des températures inférieures à 400°C, notamment à moins de 300°C, et typiquement entre 25 et 250°C.

L'invention a également pour objet les piles à combustibles, en particulier de type SOFC, pour la mise en œuvre du procédé précité, ces piles à combustibles comprenant :

- 5 - une anode à base d'un oxyhydrure mixte d'au moins une terre rare et d'au moins un élément métallique autre qu'une terre rare tel que défini précédemment ; et
- des moyens d'acheminement d'un alcane à ladite anode.

10 Dans ces piles à combustibles, l'anode peut être essentiellement constituée par l'oxyhydrure mixte. Toutefois, selon un mode de réalisation plus intéressant en particulier d'un point de vue économique, l'anode comprend ledit oxyhydrure mixte à l'état supporté sur un support solide, notamment un support à base d'un oxyde inorganique, comme par exemple un support de silice.

15 Les piles à combustibles de l'invention comprennent en général, en outre, des moyens de régulation de la température de fonctionnement à une température inférieure à 600°C, et de préférence dans les gammes de température précitées.

20 Toutefois, selon un aspect plus particulier, l'invention concerne également des piles à combustibles plus spécifiques, destinées à fonctionner à température ambiante (typiquement à des températures entre 15°C et 30°C), qui sont dépourvues de moyens de chauffage. Les oxyhydrures de l'invention, qui présentent des propriétés catalytiques acceptables, voire très bonnes dans certains cas, permettent la préparation de telles piles à combustibles, en particulier de type SOFC, fonctionnant à très basse température.

25

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

Préparation de catalyseurs à base d'oxyhydrures ternaires de cérium, zirconium et nickel

On a préparé plusieurs catalyseurs (1A à 1E) à base d'oxyhydrures ternaires de cérium, zirconium et nickel présentant un rapport molaire zirconium/cérium de 0,5 et différents rapports molaires nickel/cérium. En d'autres termes, ces catalyseurs sont à base d'un oxyhydrure de formule $\text{CeZr}_{0,5}\text{Ni}_{a2}\text{O}_x\text{H}_y$ (formule IIa-3), présentant différentes valeurs de $a2$ qui sont indiquées dans le tableau 1 ci-après. Ces catalyseurs 1A à 1E ont été préparés selon les étapes 1.1 à 1.3 suivantes :

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

On a réalisé une solution de nitrates de cérium, de zirconium et de nickel en mélangeant :

(i) 20 ml d'une solution aqueuse de nitrate de cérium de concentration 0,5M ;

(ii) 10 ml d'une solution aqueuse de nitrate de zirconium de concentration 0,5M ; et

(iii) un volume $V1$ de $(20 \times a2)$ ml d'une solution aqueuse de nitrate de nickel de concentration 0,5M, où $a2$ 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.

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 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.

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. Séchage, et éventuelle calcination sous air à 500° C

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. On a alors obtenu un solide qui a ensuite été broyé dans un mortier sous la forme d'une fine poudre.

Hormis dans le cas de la préparation du catalyseur 1B, 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.

Les catalyseurs soumis à l'étape de calcination seront désignés ici par le terme de catalyseurs "calcinés", par opposition au catalyseur 1B, dit "séché".

1.3. Traitement par l'hydrogène

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 on a obtenu le catalyseur à l'état activé, prêt pour une mise en œuvre dans la réaction d'oxydation partielle d'un alcane.

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

Tableau 1 : les catalyseurs 1A à 1E (de type $\text{CeZr}_{0,5}\text{Ni}_{a2}$)

Catalyseur	1A	1B	1C	1D	1E	1F
Valeur de a2	3	3	3	1	4	5
Type de catalyseur	Calciné	Séché	Calciné et supporté ^(*)	Calciné	Calciné	Calciné
Volume V1 de solution de nitrate de nickel employé dans le mélange de l'étape 1.1	60 ml	60 ml	60 ml	20 ml	80 ml	100 ml
Volume V2 de solution de triéthylamine utilisée pour la coprécipitation	112 ml	112 ml	112 ml	62,5 ml	138ml	163 ml

(*) : le catalyseur 1C comprend l'oxyhydruce à l'état supporté sur de la silice.

5

Exemple 2

10 Préparation de catalyseurs à base d'oxyhydrures ternaires de cérium, aluminium et nickel

On a préparé deux catalyseurs (2A et 2B) à base d'oxyhydrures ternaires de cérium, aluminium et nickel, présentant un rapport molaire aluminium/cérium de 0,5 et deux rapports molaires nickel/cérium distincts. Ces catalyseurs sont à base d'un oxyhydruce de formule $\text{CeAl}_{0,5}\text{Ni}_{a2}\text{O}_x\text{H}_y$, (formule IIb-3), présentant différentes valeurs de a2 qui sont spécifiées dans le tableau 2 ci-après. Ces catalyseurs 2A et 2B ont été préparés selon les étapes 2.1 à 2.3 suivantes :

20 2.1. Préparation d'un mélange d'hydroxydes de cérium, d'aluminium et de nickel par coprécipitation des nitrates métalliques correspondants en milieu basique.

On a réalisé une solution de nitrates de cérium, d'aluminium et de nickel en mélangeant :

(i) 20 ml d'une solution aqueuse de nitrate de cérium de concentration 0,5M ;

(ii) 10 ml d'une solution aqueuse de nitrate d'aluminium de concentration 0,5M ; et

5 (iii) un volume V1 de (20 x a2) ml d'une solution aqueuse de nitrate de nickel de concentration 0,5M, où a2 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 2 ci-dessous.

10 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 chaque cas est reporté dans le tableau 2 ci-après. Au cours de cette addition, on a observé la formation d'un précipité d'hydroxydes métalliques.

15

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 et calcination sous air à 500° C

20 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. On a alors obtenu un solide qui a ensuite été broyé dans un mortier sous la forme d'une fine poudre.

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.

25

2.3. Traitement par l'hydrogène

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 on a obtenu le

catalyseur à l'état activé, prêt pour une mise en œuvre dans la réaction d'oxydation partielle d'un alcane.

Les différentes caractéristiques des catalyseurs 2A à 2B et de leur procédé de préparation sont reportées dans le tableau 2 ci-dessous.

5

Tableau 2 : les catalyseurs 2A et 2B(de type $\text{CeAl}_{0,5}\text{Ni}_{a2}$)

Catalyseur	2A	2B
Valeur de a_2	1	3
Type de catalyseur	Calciné	Calciné
Volume V1 de solution de nitrate de nickel employé dans le mélange de l'étape 2.1	20 ml	60 ml
Volume V2 de solution de triéthylamine utilisée pour la coprécipitation	62,5 ml	112,5 ml

10

Exemple 3

Préparation de catalyseurs à base d'un oxyhydrure binaire de cérium et nickel

15

On a préparé plusieurs catalyseurs (3A à 3D) 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 $\text{CeNi}_{a2}\text{O}_x\text{H}_y$ (formule IIc-2), avec différentes valeurs de a_2 , indiquées dans le tableau 3 ci-après. Ces catalyseurs 3A à 3D ont été préparés selon les étapes 3.1 à 3.3 suivantes :

20

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

On a réalisé une solution de nitrates de cérium, de zirconium et de nickel en mélangeant :

25

(i) 20 ml d'une solution aqueuse de nitrate de cérium de concentration 0,5M ; et

5 (ii) un volume V1 de $(20 \times a_2)$ ml d'une solution aqueuse de nitrate de nickel de concentration 0,5M, où a_2 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 3 ci-dessous.

Le mélange réalisé a été mis sous agitation pendant 10 minutes.

10 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 chaque cas est reporté dans le tableau 3 ci-après. Au cours de cette addition, on a observé la formation d'un précipité d'hydroxydes métalliques.

15 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.

3.2. Séchage, et éventuelle calcination sous air à 500° C

20 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. On a alors obtenu un solide qui a ensuite été broyé dans un mortier sous la forme d'une fine poudre.

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.

3.3. Traitement par l'hydrogène

25 Le solide issu de l'étape 3.2 a ensuite été traité sous un flux d'hydrogène à une température de 200°C pendant 12 heures, ce par quoi on a obtenu le catalyseur prêt pour sa mise en œuvre dans la réaction d'oxydation partielle d'un alcane.

Les différentes caractéristiques des catalyseurs 3A à 3D et de leur procédé de préparation sont reportées dans le tableau 3 ci-dessous.

Tableau 3 : les catalyseurs 3A à 3D(de type CeNi_{a2})

Catalyseur	3A	3B	3C	3D
Valeur de a2	0,2	0,5	0,7	5
Type de catalyseur	Calciné	Calciné	Calciné	Calciné
Volume V1 de solution de nitrate de nickel employé dans le mélange de l'étape 3.1	4 ml	10 ml	14 ml	100 ml
Volume V2 de solution de triéthylamine utilisée pour la coprécipitation	30 ml	37,5 ml	42,5 ml	150 ml

Exemple 4

Utilisation des catalyseurs des exemples 1 à 3 pour la réaction d'oxydation partielle du méthane.

Les catalyseurs 1A à 1F, 2A, 2B et 3A à 3D, 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 H₂ et CO.

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 CH₄, O₂ et N₂, avec un rapport molaire CH₄ : O₂ : N₂ 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 cm³ de volume, comprenant une première couche de diamètre de grain égal à 2,38 mm (volume : 2cm³), une deuxième couche diamètre de grain égal à 1,19mm (volume : 1,5 cm³) 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)).

En pratique, les étapes 1.3, 2.3 et 3.3 de traitement par de l'hydrogène des exemples 1 à 3 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.

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 « Shimadzu 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 chromatogramme. Cette analyse révèle la présence de H₂, CO, N₂, O₂, CH₄ et CO₂ en sortie du réacteur. Sur la base des données quantitatives issues de la chromatographie, la conversion du CH₄ et de l'oxygène ainsi que la sélectivité en les différents produits formés sont calculées, à l'équilibre par les formules suivantes :

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

$$C_{CH_4} = (d^i_{CH_4} - d^f_{CH_4}) / d^i_{CH_4}$$

- taux de conversion de l'oxygène (exprimé en pourcentage) :

$$C_{O_2} = (d^i_{O_2} - d^f_{O_2}) / d^i_{O_2}$$

- sélectivité en hydrogène formé (exprimée en pourcentage) :

$$S_{H_2} = d^f_{H_2} / 2(d^i_{CH_4} - d^f_{CH_4})$$

- sélectivité en CO formé (exprimée en pourcentage) :

$$S_{CO} = d^f_{CO} / (d^i_{CH_4} - d^f_{CH_4})$$

- sélectivité en CO₂ formé (exprimée en pourcentage) :

$$S_{CO_2} = d^f_{CO_2} / (d^i_{CH_4} - d^f_{CH_4})$$

avec les significations suivantes:

- $d^i_{CH_4}$ et $d^i_{O_2}$ représentent respectivement les débits en méthane et O_2 entrant dans le réacteur ; et
- $d^f_{CH_4}$, $d^f_{H_2}$, $d^f_{O_2}$, d^f_{CO} et $d^f_{CO_2}$ représentent respectivement les débits en méthane, H_2 , O_2 , CO et CO_2 en sortie de réacteur.

5

Les résultats obtenus pour les différents catalyseurs à des températures comprises entre 50° et $200^\circ C$ et avec différents débit du gaz réactif ($CH_4 + O_2 + N_2$) sont reportés dans le tableau 4 ci-après.

10

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 4 : activités catalytique

Catalyseur	Température de réaction	Débit du gaz réactif	Taux de conversion		Sélectivité en produits formés		
			CH ₄	O ₂	H ₂	CO	CO ₂
1A	50° C	1,2 L/h	70%	82%	33%	30%	0%
	100° C	1,2 L/h	70%	82%	38%	30%	0%
	100° C	3 L/h	54%	66%	24%	61%	0%
	200° C	1,2 L/h	70%	82%	42%	30%	0%
	200° C	3 L/h	55%	64%	50%	62%	0%
	300° C	1,2 L/h	70%	82%	50%	30%	0,4%
	400° C	1,2 L/h	70%	86%	37%	38%	6%
	500° C	1,2 L/h	73%	98%	33%	34%	10%
1B	100° C	1 L/h	70%	82%	10%	30%	0 %
	200° C	1 L/h	70%	82%	20%	30%	0,1%
1C	100° C	1,5 L/h	73%	74%	3%	33%	0%
	100° C	3 L/h	38%	24%	30%	23%	0%
	200° C	1,5 L/h	73%	74%	15%	34%	0%
	200° C	3 L/h	38%	43%	43%	13%	0%
1D	100° C	1 L/h	64%	80%	4%	23%	0%
	200° C	1 L/h	66%	86%	14%	26%	0%
1E	100° C	3 L/h	38%	54%	74%	100%	0%
	200° C	3 L/h	38%	54%	94%	100%	0%
1F	50° C	2,6 L/h	53%	41%	16%	8%	0%
	100° C	2,6 L/h	53%	41%	20%	8%	0%
	200° C	2,6 L/h	53%	42%	64%	8%	0%
	500° C	2,6 L/h	100%	81%	90%	39%	12%
2A	100° C	1 L/h	70%	80%	7%	31%	0,16%
	200° C	1 L/h	70%	80%	8%	31%	0%
2B	100° C	1 L/h	70%	86%	9%	30%	0,55%
	200° C	1 L/h	70%	86%	16%	31%	0,1%
3A	100° C	1 L/h	70%	90%	33%	31%	0,03%
	200° C	1L/h	70%	90%	47%	31%	0,1%
3B	50° C	1 L/h	69%	87%	10%	29%	0%
	100° C	1 L/h	70%	89%	10%	30%	0
	200° C	1 L/h	70%	83%	17%	23%	0%
3C	50° C	3 L/h	26%	46%	49%	19%	0%
	100° C	1 L/h	69%	75%	14%	30%	0,08%
	100° C	3 L/h	41%	57%	61%	9%	0%
	200° C	1L/h	70%	75%	24%	30%	0,1%
	200° C	3L/h	41%	64%	64%	10%	0%
3D	100° C	1L/h	69%	46%	2%	30%	0%
	200° C	1L/h	70%	74%	6%	31%	0%

REVENDEICATIONS

1. 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 d'un alcane en un mélange de H_2 et CO à une température inférieure à $600^{\circ}C$.

2. Utilisation selon la revendication 1, pour catalyser une réaction d'oxydation partielle d'un alcane en un mélange de H_2 et CO à une température comprise entre 20 et $500^{\circ}C$.

3. 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'hydroxyde de la (ou des) terre(s) rare(s) et du ou des élément(s) métallique(s) autre(s) que des terres rares.

4. 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 :

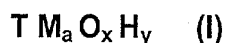
(A) réaliser un mélange d'hydroxydes de la (ou des) terre(s) rare(s) et du ou des élément(s) métallique(s) autre(s) que des terres rares ;

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

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

5. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 4, où, dans l'oxyhydrure mixte, le rapport molaire terre(s) rare(s) / autre(s) élément(s) métallique(s) est compris entre 1 : 0,01 et 1 : 10.

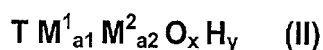
6. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, où l'oxyhydrure mixte répond à la formule générale (I) ci-dessous :



dans laquelle :

- T représente une terre rare, ou un mélange de terres rares ;
- M désigne un élément métallique, ou un mélange d'éléments métalliques autre(s) 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.

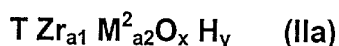
7. Utilisation selon la revendication 6, où l'oxyhydrure mixte répond à la formule générale (II) ci-dessous :



dans laquelle :

- T représente une terre rare, ou un mélange de terres rares ;
- M¹ désigne un métal choisi parmi Zr ou Al ;
- M² désigne un élément métallique, ou un mélange d'éléments métalliques, autre(s) que le zirconium, l'aluminium 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 7, où l'oxyhydrure mixte répond à la formule générale (IIa) ci-dessous :

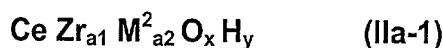


dans laquelle

- T, M², a2, x et y ont les significations données dans la revendication 6 ; et

- a1 est compris entre 0,1 et 1.

9. Utilisation selon la revendication 8, où l'oxyhydrure mixte répond à la formule (IIa-1) suivante :



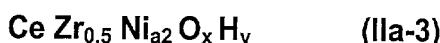
dans laquelle M^2 , a1, a2, x et y sont tels que définis dans la revendication 7.

10. Utilisation selon la revendication 9, où l'oxyhydrure mixte répond à la formule générale (IIa-2) suivante :



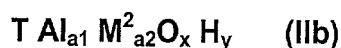
dans laquelle a1, a2, x et y sont tels que définis dans la revendication 7.

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



dans laquelle a2, x et y sont tels que définis dans la revendication 7.

12. Utilisation selon la revendication 7, où l'oxyhydrure mixte répond à la formule générale (IIb) ci-dessous :



dans laquelle

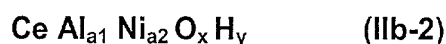
- T, M^2 , a2, x et y ont les significations données dans la revendication 6 ; et
- a1 est compris entre 0,1 et 1.

13. Utilisation selon la revendication 12, où l'oxyhydrure mixte répond à la formule (IIb-1) suivante :



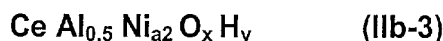
dans laquelle M^2 , a2, x et y sont tels que définis dans la revendication 11.

14. Utilisation selon la revendication 13, où l'oxyhydrure mixte répond à la formule générale (IIb-2) suivante :



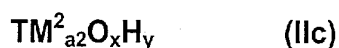
dans laquelle $a1$, $a2$, x et y sont tels que définis dans la revendication 10.

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



dans laquelle $a2$, x et y sont tels que définis dans la revendication 7.

16. Utilisation selon la revendication 7, où l'oxyhydrure mixte répond à la formule générale (IIc) ci-dessous :



dans laquelle T , M^2 , $a2$, x et y ont les significations données dans la revendication 6.

17. Utilisation selon la revendication 16, où l'oxyhydrure mixte répond à la formule (IIc-1) ci-dessous :



dans laquelle M^2 , $a2$, x et y ont les significations données dans la revendication 6.

18. Utilisation selon la revendication 17, où l'oxyhydrure mixte répond à la formule générale (IIc-2) suivante :



dans laquelle $a2$, x et y sont tels que définis dans la revendication 7.

19. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, pour réaliser la conversion de méthane en un mélange de CO et de H_2 à une température inférieure à 600°C .

20. 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_2 à une température inférieure à 600°C .

21. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, pour produire, à partir d'un alcane, un mélange de CO et de H₂ au niveau de l'anode d'une pile à combustible, à une température inférieure à 600°C.

22. Procédé de génération d'un courant ou d'une tension électrique au moyen d'une pile à combustible, ladite pile à combustible étant une pile comprenant, à titre d'anode, 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 tel que défini dans l'une des revendications 1 à 15, et où la pile à combustible est utilisée en fournissant un alcane au niveau de ladite anode à une température de fonctionnement inférieure 600°C.

23. Pile à combustible pour la mise en œuvre du procédé de la revendication 22, comprenant :

- une anode à base d'un oxyhydrure mixte d'au moins une terre rare et d'au moins un élément métallique autre qu'une terre rare tel que défini dans l'une des revendications 1 à 15 ; et
- des moyens d'acheminement d'un alcane à ladite anode.

24. Pile à combustible selon la revendication 23, comprenant des moyens de régulation de la température de fonctionnement à une température inférieure à 600°C.

25. Pile à combustible selon la revendication 23, pour un fonctionnement à température ambiante, qui est dépourvue de moyens de chauffage.

26. Pile à combustible selon l'une quelconque des revendications 23 à 25, où l'anode est essentiellement constituée par ledit oxyhydrure mixte.

27. Pile à combustible selon l'une quelconque des revendications 23 à 25, où l'anode comprend ledit oxyhydrure mixte à l'état supporté sur un support à base d'un oxyde métallique.



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE PARTIEL

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

voir FEUILLE(S) SUPPLÉMENTAIRE(S)

N° d'enregistrement
national

FA 660399
FR 0411367

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendications concernées	Classement attribué à l'invention par l'INPI	
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes			
D,X	FR 2 846 648 A (CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE CNRS; UNIVERSITE DES SCIE) 7 mai 2004 (2004-05-07) * page 9, ligne 12 - ligne 17; revendications 14-17 *	1-21	C01B3/24 B01J23/00 H01M4/480 H01M8/020	
X	US 5 411 927 A (CHOUDHARY ET AL) 2 mai 1995 (1995-05-02) * colonne 6, ligne 21 - ligne 25; revendication 1 *	1-21		
A	SHAN, WENJUAN ET AL: "Reduction property and catalytic activity of Ce1-XNiXO2 mixed oxide catalysts for CH4 oxidation" APPLIED CATALYSIS, A: GENERAL , 246(1), 1-9 CODEN: ACAGE4; ISSN: 0926-860X, 2003, XP002338099 * page 6, colonne de droite, ligne 13 - ligne 32; figure 6 *	1		
A	EP 0 208 405 A (THE BRITISH PETROLEUM COMPANY P.L.C; SOCIETE FRANCAISE DES PETROLES BP) 14 janvier 1987 (1987-01-14) * revendications 1-17; exemple 4 *	1-18		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
A	EP 0 273 575 A (THE BRITISH PETROLEUM COMPANY P.L.C) 6 juillet 1988 (1988-07-06) * page 2, ligne 5 - page 3, ligne 15 *	1-18		C01B H01M B01J
A	FR 2 694 015 A (BP ELF DUNKERQUE RAFFINERIE) 28 janvier 1994 (1994-01-28) * page 3, ligne 10 - page 4, ligne 34 *	1-18		
Date d'achèvement de la recherche		Examineur		
28 juillet 2005		Engelen, K		
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant				

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE**RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0411367 FA 660399**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **28-07-2005**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2846648 A	07-05-2004	FR 2846648 A1	07-05-2004
		AU 2003285412 A1	07-06-2004
		WO 2004041724 A1	21-05-2004
US 5411927 A	02-05-1995	US 5368835 A	29-11-1994
EP 0208405 A	14-01-1987	FR 2582638 A1	05-12-1986
		EP 0208405 A1	14-01-1987
EP 0273575 A	06-07-1988	FR 2607131 A1	27-05-1988
		DE 3778330 D1	21-05-1992
		EP 0273575 A2	06-07-1988
FR 2694015 A	28-01-1994	FR 2694015 A1	28-01-1994

**ABSENCE D'UNITÉ D'INVENTION
FEUILLE SUPPLÉMENTAIRE B**

Numéro de la demande

FA 660399
FR 0411367

La division de la recherche estime que la présente demande de brevet ne satisfait pas à l'exigence relative à l'unité d'invention et concerne plusieurs inventions ou pluralités d'inventions, à savoir :

1. revendications: 1-21

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 d'un alcane à une température inférieure à 600°C.

2. revendications: 22-27

Pile à combustible, comprenant un anode à base d'un oxyhydrure mixte d'au moins une terre rare et d'au moins un élément métallique autre qu'une terre rare et procédé de génération d'un courant ou d'une tension électrique au moyen de cette pile à combustible.

La première invention a été recherchée.

La présente demande ne satisfait pas aux dispositions de l'article L.612-4 du CPI car elle concerne une pluralité d'inventions qui ne sont pas liées entre elles en formant un seul concept inventif général.

Cette Administration considère que les revendications couvrent les 2 inventions suivantes:

- i) Revendications 1-21: 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 d'un alcane à une température inférieure à 600°C.
- ii) Revendication 22-27: Pile à combustible, comprenant un anode à base d'un oxyhydrure mixte d'au moins une terre rare et d'au moins un élément métallique autre qu'une terre rare et procédé de génération d'un courant ou d'une tension électrique au moyen de cette pile à combustible.

Les raisons pour lesquelles la présente demande porte sur 2 inventions non liées entre elles de telle sorte qu'elles ne formeraient qu'un seul concept inventif général sont les suivantes:

Le concept commun reliant les unes aux autres les revendications indépendantes, 1, 22 et 23, est 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.

Le concept commun reliant les unes aux autres les revendications indépendantes, 1, 22 et 23, est déjà connu. Le document FR2846648 (revendications 14-17; page 12, lignes 13-17) décrit une pile à combustible comprenant une anode à base d'un oxyhydrure mixte d'au moins une terre rare et d'au moins un élément métallique autre qu'une terre rare. Les documents FR2694015 (page 3, ligne 14 - page 4, ligne 34), EP0208405 (revendications 1-9) et FR2694015 (page 3, ligne 14 - page 4,

ABSENCE D'UNITÉ D'INVENTION
FEUILLE SUPPLÉMENTAIRE B

Numéro de la demande

FA 660399
FR 0411367

La division de la recherche estime que la présente demande de brevet ne satisfait pas à l'exigence relative à l'unité d'invention et concerne plusieurs inventions ou pluralités d'inventions, à savoir :

ligne 17) décrivent des matériaux à base d'un oxyhydrure mixte d'au moins une terre rare et d'au moins un élément métallique autre qu'un terre rare.

L'analyse ci-dessus montre qu'aucun concept inventif général ne lie entre eux les groupes d'inventions.