



(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2004/12/24  
 (87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2005/08/11  
 (85) Entrée phase nationale/National Entry: 2006/05/26  
 (86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 2004/003381  
 (87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2005/072867  
 (30) Priorité/Priority: 2003/12/31 (FR0315623)

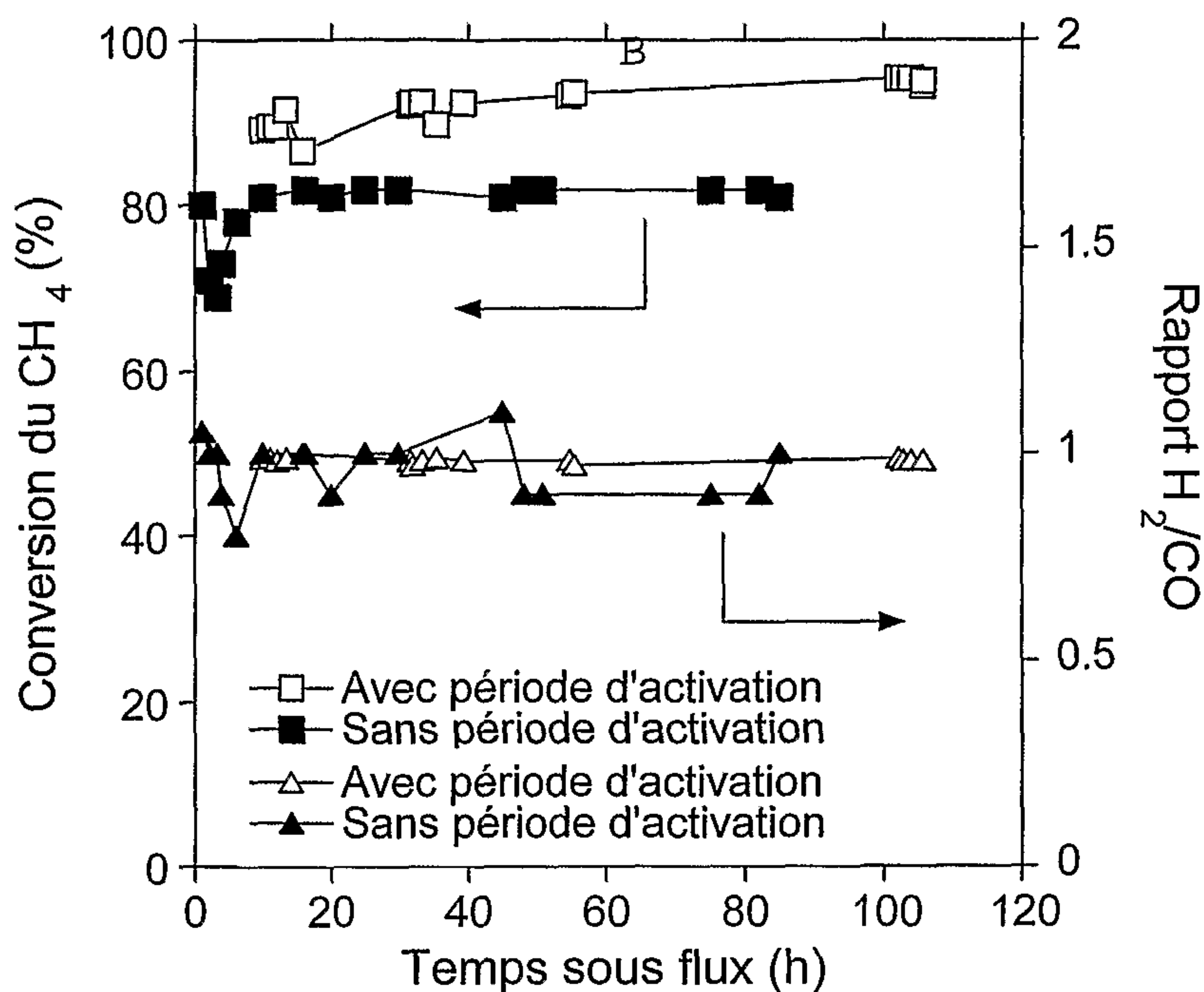
(51) Cl.Int./Int.Cl. *B01J 23/755* (2006.01)

(71) Demandeurs/Applicants:  
TOTAL FRANCE, FR;  
TOTAL S.A., FR

(72) Inventeurs/Inventors:  
PHAM-HUU, CUONG, FR;  
LEDOUX, MARC-JACQUES, FR;  
SAVIN-PONCET, SABINE, FR;  
BOUSQUET, JACQUES, FR;  
LEROI, PASCALINE, FR

(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : PROCÉDE DE TRAITEMENT DES MELANGES METHANE/DIOXYDE DE CARBONE  
 (54) Title: METHOD FOR PROCESSING METHANE-CARBON DIOXIDE MIXTURES



(57) Abrégé/Abstract:

La présente invention concerne un procédé de transformation des mélanges méthane/dioxyde de carbone en mélange monoxyde de carbone/hydrogène caractérisé en ce qu'on utilise un catalyseur comprenant un support contenant du carbure de silicium sous forme bêta.

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international(43) Date de la publication internationale  
11 août 2005 (11.08.2005)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2005/072867 A1**(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :**B01J 23/755**(FR). TOTAL S.A. [FR/FR]; 2, place de la Coupole, La  
Défense 6, F-92400 Courbevoie (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2004/003381

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) :

(22) Date de dépôt international :

24 décembre 2004 (24.12.2004)

PHAM-HUU, Cuong [FR/FR]; 3, rue des Eglises,

F-67700 Saverne (FR). LEDOUX, Marc-Jacques

[FR/FR]; 11, rue d'Ussé, F-67000 Strasbourg (FR).

SAVIN-PONCET, Sabine [FR/FR]; Chemin Langles,

F-64160 Buros (FR). BOUSQUET, Jacques [FR/FR]; 10,

rue de la Carrière, F-69540 Irigny (FR). LEROI, Pascaline

[FR/FR]; 14B, rue Lamartine, F-67300 Schiltigheim (FR).

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

0315623 31 décembre 2003 (31.12.2003) FR

(74) Mandataires : POCHART, François etc.; Cabinet

Hirsch-Pochart et Associés, 58, avenue Marceau, F-75008

Paris (FR).

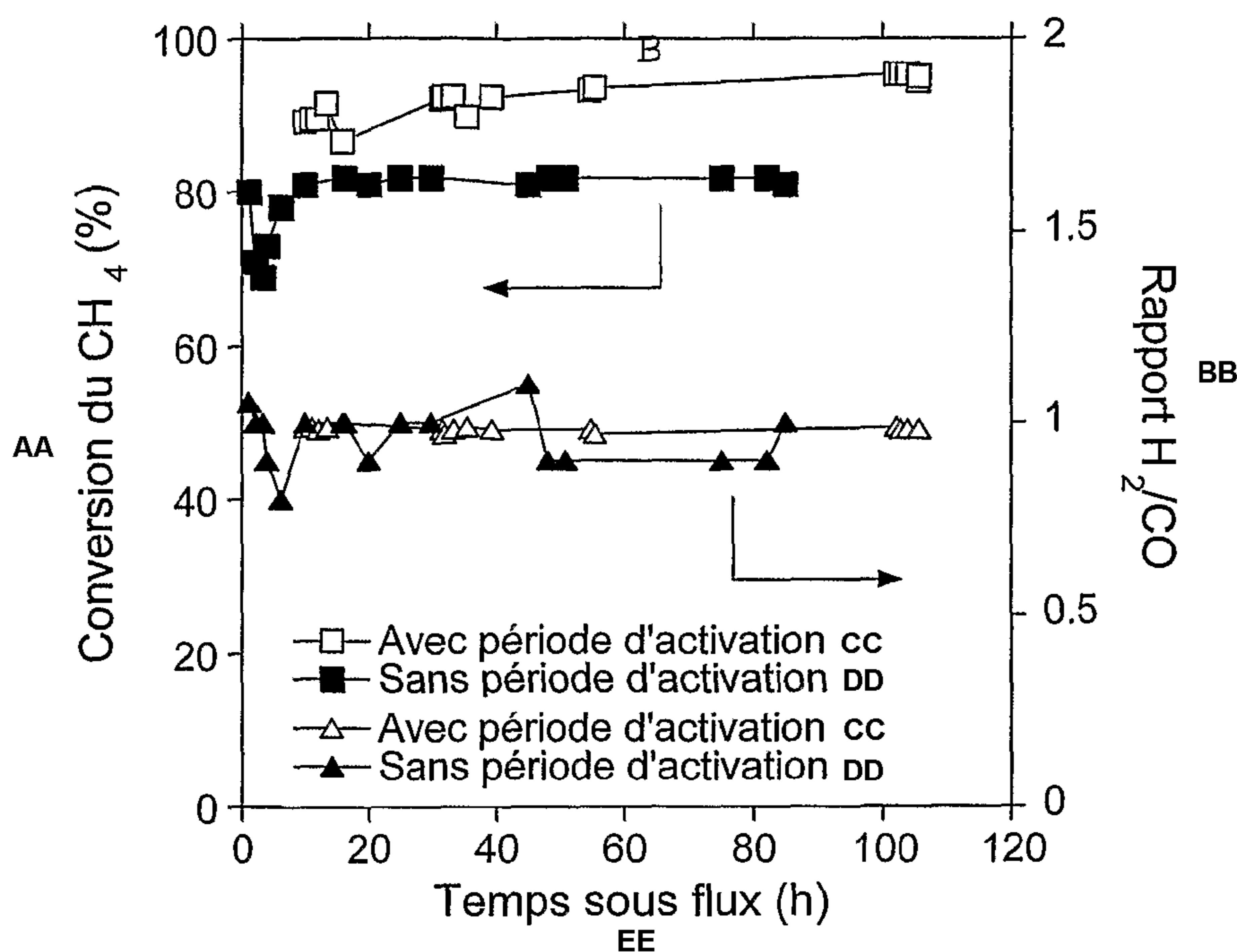
(71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US) : TOTAL

FRANCE [FR/FR]; 24, cours Michelet, F-92800 Puteaux

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD FOR PROCESSING METHANE-CARBON DIOXIDE MIXTURES

(54) Titre : PROCÉDE DE TRAITEMENT DES MELANGES METHANE/DIOXYDE DE CARBONE

(57) Abstract: The invention  
relates to a method for  
transforming methane/carbon  
dioxide mixtures into a carbon  
dioxide/hydrogen mixture  
consisting in using a catalyst  
comprising a support which  
contains beta-silicon carbide.(57) Abrégé : La présente  
invention concerne un procédé  
de transformation des mélanges  
méthane/dioxyde de carbone  
en mélange monoxyde de  
carbone/hydrogène caractérisé  
en ce qu'on utilise un  
catalyseur comprenant un  
support contenant du carbure  
de silicium sous forme bêta.AA CONVERSION OF CH<sub>4</sub> (%)BB RATIO H<sub>2</sub>/CO

CC WITH ACTIVATION PERIOD

DD WITHOUT ACTIVATION PERIOD

EE TIME UNDER FLOW (H)

WO 2005/072867 A1

**WO 2005/072867 A1**

(81) **États désignés** (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) **États désignés** (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,

FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Déclaration en vertu de la règle 4.17 :**

— *relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)) pour US seulement*

**Publiée :**

— *avec rapport de recherche internationale*

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.*



Le but de l'invention est d'effectuer une conversion du méthane par le CO<sub>2</sub>, dans des conditions permettant de limiter, voire de supprimer la consommation d'oxygène.

#### RESUME DE L'INVENTION

5 L'invention permet d'atteindre ce but en utilisant un support catalytique comprenant du SiC sous forme β. Le procédé selon l'invention permet d'éviter le recours à l'oxygène de façon importante; ceci permet d'autoriser éventuellement l'air sans handicaper le procédé par l'investissement d'une unité de  
10 séparation d'oxygène.

Ainsi, l'invention fournit un procédé de transformation des mélanges méthane/dioxyde de carbone en mélange monoxyde de carbone/hydrogène caractérisé en ce qu'on utilise un catalyseur comprenant un support contenant du carbure de silicium sous  
15 forme bêta.

Selon un mode de réalisation, le procédé comprend une étape d'activation périodique du catalyseur par injection d'un gaz oxydant contenant de l'oxygène sur le catalyseur, ce gaz oxydant étant notamment choisi parmi l'air, l'oxygène ou leurs  
20 mélanges.

Selon un mode de réalisation, le procédé est mis en œuvre sur champ pétrolier, avec un gaz naturel riche en CO<sub>2</sub>.

L'invention a encore pour objet un catalyseur pour réformage de méthane comprenant un métal et un support  
25 contenant du carbure de silicium caractérisé en ce que le support contient plus de 50% en poids de carbure de silicium sous forme bêta et en ce que l'espèce catalytique contient un mélange d'un métal sous la forme d'un mélange de métal coordonné au silicium et de métal sous forme métal.

#### 30 BREVE DESCRIPTION DES DESSINS

L'invention est décrite plus en détails en référence aux dessins annexés, dans lesquels:

- la figure 1 donne les résultats de conversion du méthane et rapport H<sub>2</sub>/CO en fonction du temps sous flux pour un premier mode de réalisation; et  
35
- la figure 2A donne les résultats de conversion du méthane et rapport H<sub>2</sub>/CO en fonction du temps sous

3

flux pour un second mode de réalisation, la zone I correspondant à la période d'activation tandis que la zone II correspond au réformage catalytique en l'absence d'oxygène; et

- 5 - la figure 2B reprend les données des figures 1 et 2A à des fins de comparaison.

#### DESCRIPTION DETAILLEE DE MODES DE REALISATION DE L'INVENTION

Le SiC bêta est préparé par une réaction gaz/solide entre du SiO vapeur et du carbone solide intimement mélangés (sans  
10 liquide). Pour plus de détails sur le SiC  $\beta$ , on pourra se référer aux demandes de brevets et brevets suivants, incorporés par référence à la présente demande: EP-A-0 313480, EP-A-0 40569, US-P-5 217 930, EP-A-0 511919, EP-A-0 543751 et EP-A-0543752. Par rapport à la forme alpha, le SiC  $\beta$  se  
15 caractérise notamment par le fait qu'il existe à l'état pur sans liant. Les cristaux sont de type cubique face centrée. En général, la surface spécifique du SiC  $\beta$  est entre 5 et 40 m<sup>2</sup>/g et de préférence entre 10 et 25 m<sup>2</sup>/g.

Le SiC  $\beta$  peut être préparé sous forme de poudre, de  
20 grains, d'extrudés (sans liant), de mousse, de monolithe, etc. La taille du SiC est variable, en fonction du type de procédé mis en œuvre (lit fixe, ébullissant, "slurry"). On peut ainsi, selon une variante, utiliser une taille comprise entre 0,1 et 20 mm, de préférence entre 1 et 15 mm. Selon une autre  
25 variante, on peut utiliser une taille comprise entre 1 et 200  $\mu$ m, de préférence entre 5 et 150  $\mu$ m.

Ce SiC  $\beta$  a des propriétés mécaniques très bonnes. Du fait de sa très bonne conductivité thermique, en général très supérieure à celle des oxydes métalliques, on limite les points  
30 chauds à la surface du catalyseur. On améliore ainsi la sélectivité.

Selon un mode de réalisation, le support du catalyseur contient de 50 à 100% en poids de carbure de silicium bêta à l'état particulaire, et de préférence 100% du dit carbure de  
35 silicium.

En tant que composant catalytique, on peut utiliser de façon classique le nickel, ou les métaux nobles déjà connus à

cette fin, tel que Rh, Ru, Pt, Ir, ou des mélanges de ces espèces catalytiques.

Selon un mode de réalisation, le catalyseur contient de 0,1 à 10% d'un métal du groupe VIII, de préférence le nickel.

5 Notamment on peut utiliser le nickel, éventuellement associé avec un promoteur par exemple choisi parmi les métaux nobles précédemment cités ou les métalloïdes.

10 La teneur en composé(s) catalytiquement actif(s), notamment nickel, est classiquement supérieure à 0,1%, typiquement entre 1 et 10% du poids final du catalyseur.

15 Le dépôt du composé catalytique se fait de façon conventionnelle. Par exemple on peut utiliser l'imprégnation du volume poreux par un sel du métal, par exemple du nitrate de nickel. On peut aussi utiliser la méthode de la goutte évaporée (dite aussi "egg shell"), par goutte à goutte d'une solution de sel métallique à température ambiante sur un support à température élevée conduisant à un dépôt essentiellement en surface, par exemple une solution de nitrate de nickel sous air sur un support à 200°C.

20 Le lit catalytique peut être fixe, ébullissant ou en "slurry". On préférera un lit fixe.

La réaction de reformage du méthane par le dioxyde de carbone est en général réalisée dans les conditions opératoires suivantes :

- 25 - pression totale: 0,1 à 50, de préférence 1 à 20, avantageusement 5 à 20 atmosphères;
- température de réaction: supérieure à 700, de préférence entre 800 et 1200°C;
- 30 - VVH (GHSV) variant de 250 à 20 000h<sup>-1</sup>, de préférence de 500 à 15 000h<sup>-1</sup>, avantageusement de 2000 à 10 000 h<sup>-1</sup>;
- ratio CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> du gaz de départ compris entre 0,5 et 6, de préférence entre 1 et 4;
- ratio CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> du gaz d'activation (ou régénération) compris entre 10 et 60, de préférence entre 20 et 40.

35 Le procédé selon l'invention peut être mis en œuvre en l'absence d'oxygène.

Selon un mode de réalisation, le catalyseur est soumis à un prétraitement ou régénération ou activation périodique avec un gaz oxydant contenant de l'oxygène. Cette étape d'activation du catalyseur est mise en œuvre par injection périodique d'un gaz oxydant sur le catalyseur, ce gaz oxydant étant choisi  
5 parmi l'air, l'oxygène et leurs mélanges.

Cette activation est effectuée de façon générale selon une périodicité de 20 à 100 h, de préférence de 40 à 80 h. La durée d'activation varie entre 0,1 à 10 h, de préférence entre  
10 0,5 et 5 h.

On peut procéder par passage unique de gaz oxydant contenant de l'oxygène sur le catalyseur ou de façon avantageuse, cette injection s'effectue dans le gaz de départ, notamment par injection d'oxygène ou d'air dans ce gaz de  
15 départ. Ce mode d'activation par coinjection d'un oxydant contenant de l'oxygène dans le mélange  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  du gaz de départ est préférée dans la présente invention.

Il est à noter que la concentration de l'oxygène introduite durant la période d'activation peut être variée dans  
20 une large gamme, telle qu'indiquée ci-dessus. Néanmoins, pour des raisons de commodité les rapports  $\text{CH}_4/\text{O}_2$  d'environ 32 sont préférés pour la présente demande.

Sans vouloir être liée par une théorie, la demanderesse pense qu'en l'absence de prétraitement avec de l'oxygène, on  
25 note la présence de pics (tels qu'apparents en diffraction aux rayons X) du  $\text{Ni}_2\text{Si}$  alors que avec prétraitement avec de l'oxygène on note principalement la présence de pics du Ni métallique. La présence d'oxygène lors de la période d'activation inhiberait la formation de la phase  $\text{Ni}_2\text{Si}$  qui  
30 semble être moins active que celle du nickel métallique pour la réaction de reformage selon l'invention. On note en fait un changement de la forme du nickel, passant de la forme coordonnée à la forme métal.

Même si l'absence d'oxygène (avec éventuellement  
35 activation oxydante périodique) est la condition opératoire préférée, il est aussi possible de travailler en milieu

contenant de l'oxygène. Les conditions opératoires sont alors les mêmes que dans l'étape d'activation.

Dans la demande, les ratios sont molaires sauf mention du contraire.

5 Les exemples suivants illustrent l'invention sans la limiter.

Exemple 1.

*Formation du gaz de synthèse par reformage du méthane par le CO<sub>2</sub> sur un catalyseur à base de nickel supporté sur du SiC β.*

10 Le catalyseur est synthétisé de la manière suivante : le support à base de SiC β, sous forme d'extrudés de 2 mm de diamètre et de 5 mm de longueur, est imprégné par la méthode du volume poreux par une solution aqueuse contenant un sel de nitrate de nickel. La surface spécifique du support mesurée par  
15 l'adsorption d'azote à la température de l'azote liquide est de 22 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. La concentration du sel est calculée de manière à obtenir une charge de nickel finale de 5% en poids par rapport au poids du catalyseur après traitements thermiques. Le support après imprégnation est séché à l'air à température ambiante  
20 puis calciné sous air à 400°C pendant 2 h afin de transformer le sel de nickel de départ en son oxyde correspondant. La surface spécifique du catalyseur demeure stable après les traitements thermiques à 21 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>.

La réaction de reformage du méthane par le CO<sub>2</sub> est  
25 effectuée sous les conditions suivantes :

- pression atmosphérique;
- rapport CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> : 1;
- température : 900 °C;
- temps de contact réactifs/catalyseur : 0,6 seconde.

30 Les résultats, i.e. conversion du méthane et rapport H<sub>2</sub>/CO, en fonction du temps sous flux sont présentés sur la Figure 1. La conversion du méthane est stable à environ 81% durant plus de 80 h de test et le rapport H<sub>2</sub>/CO est également stable, dans la fourchette entre 0,9 et 1,1.

35 Exemple 2.

*Formation du gaz de synthèse par reformage du méthane par le CO<sub>2</sub> sur un catalyseur à base de nickel supporté sur du SiC*

*β*. Influence de la période d'activation en présence de trace d'oxygène sur l'activité catalytique en reformage du méthane par le CO<sub>2</sub>.

Le catalyseur est préparé de la même manière que celle  
5 décrite dans l'exemple 1. Les conditions de test sont  
légèrement modifiées par addition d'une étape d'activation  
durant laquelle des traces d'oxygène ont été introduites dans  
le mélange CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>. La composition finale des réactifs entrant  
dans le réacteur est la suivante lors de la période  
10 d'activation: CH<sub>4</sub> : 46,4%, CO<sub>2</sub> : 46,4%, O<sub>2</sub> : 1,4% et de l'azote  
comme gaz restant (l'oxygène et l'azote étant ainsi dans un  
ratio sensiblement égal à celui de l'air). Le rapport molaire  
CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> est de 32 tandis que le rapport molaire CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> est de 1.  
Après la période d'activation (8 h, période I sur la figure 2A)  
15 le flux d'oxygène est arrêté et seul le mélange contenant du  
CH<sub>4</sub> et du CO<sub>2</sub> est passé sur le catalyseur maintenu dans les  
mêmes conditions de pression et de température que  
précédemment.

Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 2A en  
20 fonction du temps sous flux. Comme on peut le constater la  
période d'activation a permis d'augmenter d'une manière  
significative l'activité de reformage du méthane par le CO<sub>2</sub> du  
catalyseur Ni/SiC *β*. Une comparaison des activités obtenues  
après une période d'activation et en absence de la période  
25 d'activation est présentée sur la Figure 2B. La conversion du  
méthane est passée de 80%, en absence de la période  
d'activation, à environ 96% lorsque le catalyseur est activé en  
présence de trace d'oxygène. Les résultats obtenus montrent que  
la période d'activation en présence de trace d'oxygène est  
30 bénéfique pour obtenir un catalyseur actif dans la réaction de  
reformage du méthane par du CO<sub>2</sub>.

REVENDICATIONS

1. Procédé de transformation des mélanges méthane/dioxyde de carbone en mélange monoxyde de carbone/hydrogène caractérisé en ce qu'on utilise un catalyseur comprenant un support contenant plus de 50% en poids de carbure de silicium sous forme bêta.  
5
2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le support du catalyseur contient de 50 à 100% en poids de carbure de silicium bêta à l'état particulaire, et de préférence 100% du dit carbure de silicium.  
10
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce que le SiC bêta est sous forme de poudre, de grains, d'extrudés, de mousse ou de monolithe.  
15
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que le catalyseur contient de 0,1 à 10% d'un métal du groupe VIII, de préférence le nickel.  
20
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisé en ce que le catalyseur est utilisé en lit fixe, en lit ébullissant ou en slurry.  
25
6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 caractérisé en ce qu'il est mis en œuvre en l'absence d'oxygène.
7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 caractérisé en ce qu'il comprend une étape d'activation périodique du catalyseur par injection d'un gaz oxydant contenant de l'oxygène sur le catalyseur.  
30
8. Procédé selon la revendication 7 caractérisé en ce que l'activation du catalyseur est effectuée selon une périodicité de 20 à 100 h, de préférence de 40 à 80 h, pour  
35

une durée d'activation entre 0,1 à 10 h, de préférence entre 0,5 et 5 h.

- 5 9. Procédé selon l'une des revendications 7 ou 8 caractérisé en ce que l'étape d'activation périodique est effectuée par injection d'oxygène, d'air ou leurs mélanges dans le mélange méthane/dioxyde de carbone de départ.
- 10 10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 caractérisé en ce qu'il est mis en œuvre en présence d'oxygène.
- 15 11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10 caractérisé en ce qu'on opère dans les conditions opératoires suivantes:
- pression totale: 0,1 à 50 atmosphères;
  - température de réaction: supérieure à 700°C;
  - VVH (GHSV) variant de 250 à 20000h<sup>-1</sup>;
  - ratio CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> du gaz de départ compris entre 0,5 et 6;
  - ratio CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>, le cas échéant, du gaz d'activation
- 20 compris entre 10 et 60.
- 25 12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11 caractérisé en ce qu'on opère dans les conditions opératoires suivantes:
- pression totale: 1 à 20 atmosphères;
  - température de réaction: entre 800 et 1200°C;
  - VVH (GHSV) variant de 500 à 15 000h<sup>-1</sup>;
  - ratio CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> du gaz de départ compris entre 1 et 4;
  - ratio CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>, le cas échéant, du gaz d'activation
- 30 entre 20 et 40.
- 35 13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 12 caractérisé en ce qu'il est mis en œuvre sur champ pétrolier avec un gaz naturel riche en CO<sub>2</sub>.

1/3

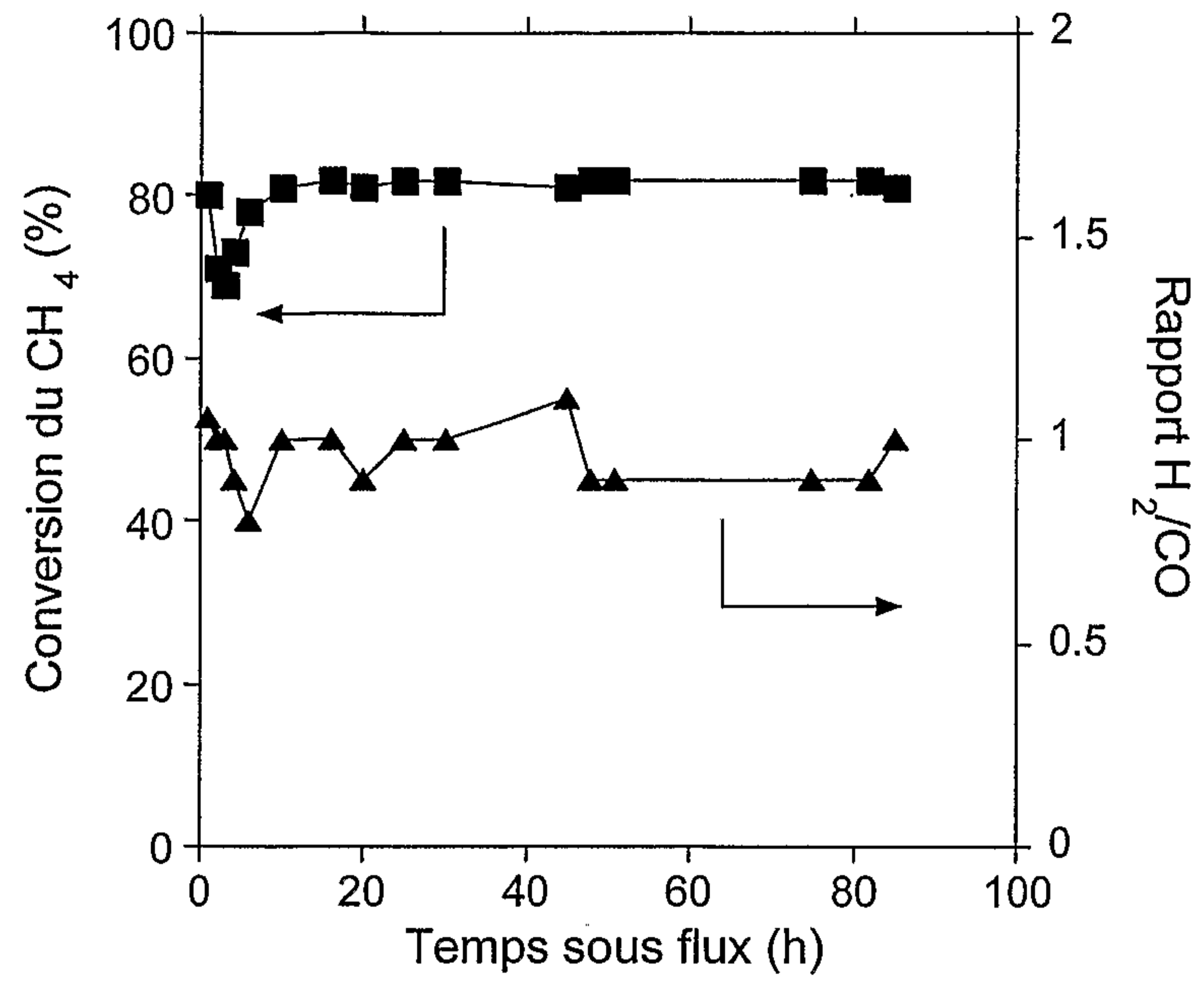


Fig. 1.

2/3

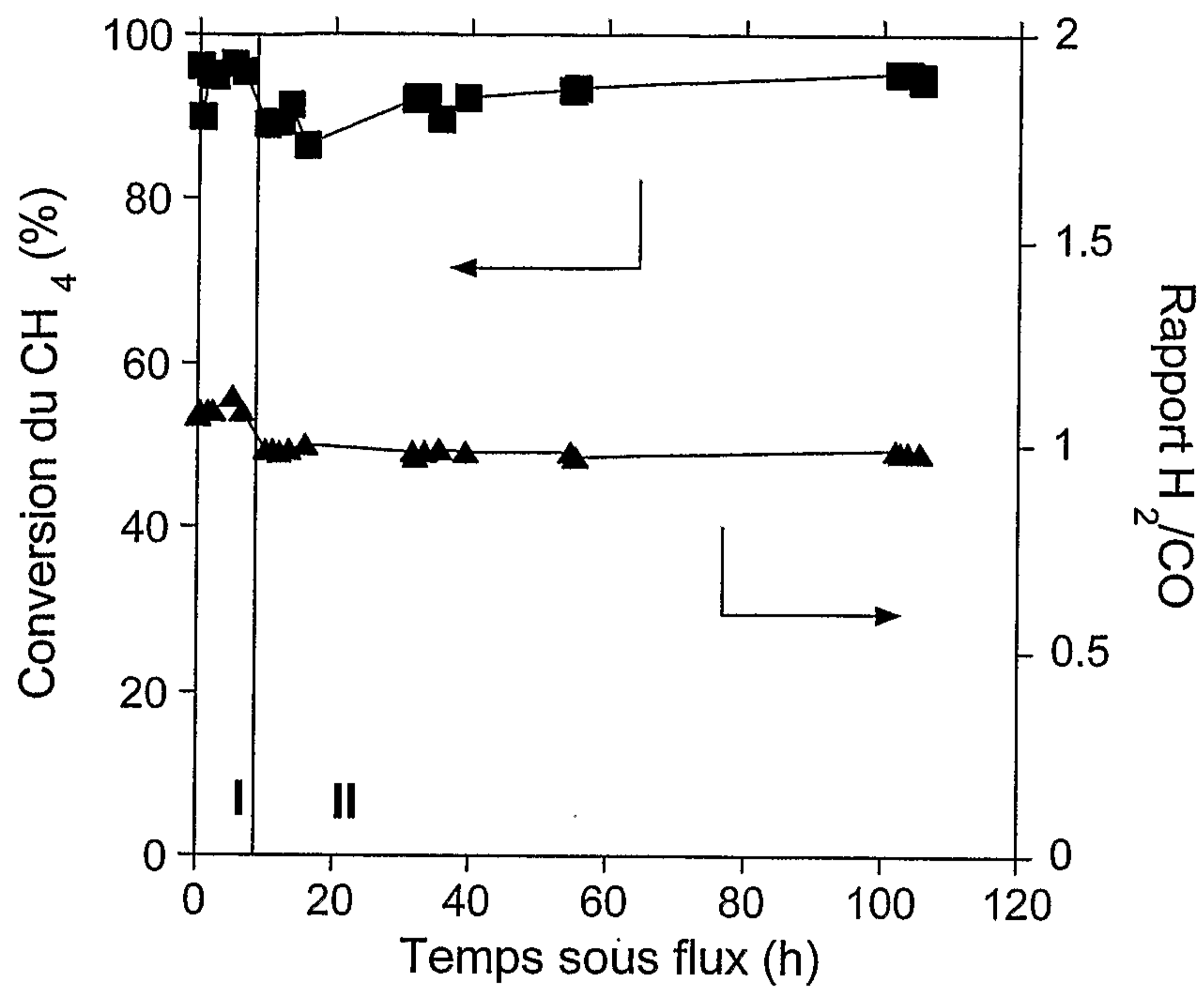


Fig. 2A

3/3

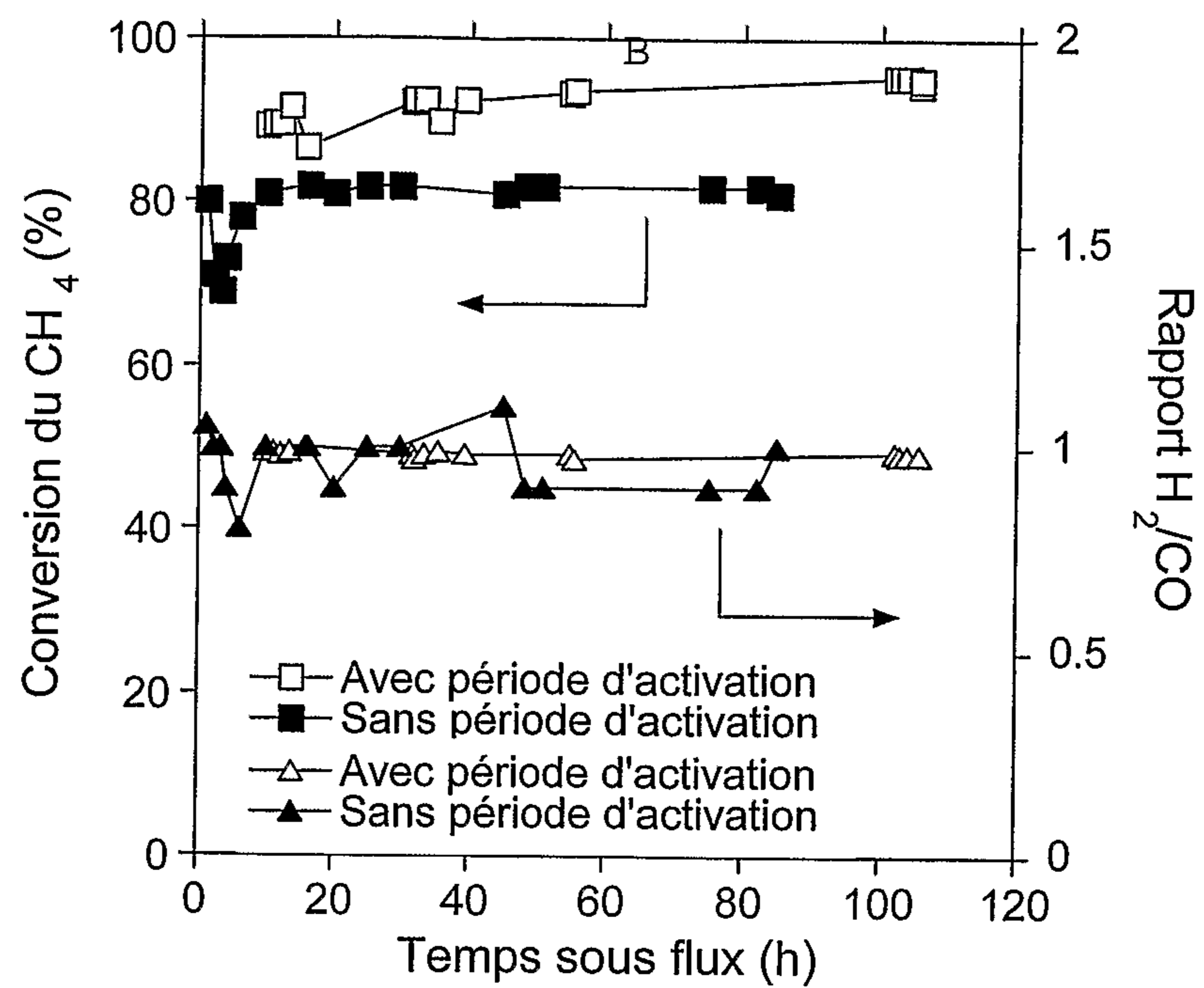


Fig. 2B

