



BREVET D'INVENTION

Le Ministre de l'Industrie, du Travail et de la Prévoyance Sociale,

Vu la loi du 24 mai 1854;

Vu le procès-verbal dressé le 19 mars 1932, à 11 h 55,

au Greffe du Gouvernement provincial du Brabant de Liège;

ARRÊTE :

Article 1^{er}. — Il est délivré à M^{rs} M. Chaffetie,

M. rue de Roux, à Halloyne-aux-Pierres,
rep. par M^{rs} M. Hender Haeghen, à Liège,

un brevet d'invention pour : Procédé de préparation de
mélanges gazeux riches en hydrogène,
oxyde de carbone et anhydride carbonique.

Article 2. — Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques
et périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention,
soit de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.

Au présent arrêté demeure joint un des doubles de la spécification de l'inven-
tion (mémoire descriptif et dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui de
sa demande de brevet.

Bruxelles, le 20 avril 1932

Pour le Ministre et par délégation :
Le Directeur Général de l'Industrie :

E. F. Brunning



DEMANDE DÉPOSÉE LE 19. III. 1932

VU POUR ÊTRE ANNEXÉ À L'ARRÊTE MINISTÉRIEL DU 30. IV. 1932
POUR LE MINISTRE & PAR DÉLÉGATION
LE DIRECTEUR GÉNÉRAL DE L'INDUSTRIE.

H. Brohier

Maurice CHAFFETTE

Procédé de préparation de mélanges gazeux riches en hydrogène ,
oxyde de carbone et anhydride carbonique.



La conversion du méthane par la vapeur d'eau en vue
de la réalisation de mélanges gazeux renfermant de l'hydrogène ,
de l'oxyde de carbone et de l'anhydride carbonique est un
problème étudié depuis de très longues années .

- 5 Les réactions envisagées sont nettement endothermiques ,
elles nécessitent des apports de chaleur considérables . A
des températures voisines de 1000° et même avec des vitesses
volumétriques très réduites , la conversion du méthane est
loin d'être complète , aussi doit-on nécessairement faire
10 appel à des catalyseurs , si l'on envisage d'effectuer la
conversion à une température inférieure à 1000°.

- On sait depuis fort longtemps que le nickel jouit d'une
activité catalytique spécifique dans la décomposition du
méthane et des hydrocarbures paraffiniques en général , puisque
15 dès 350° , cette action commence à se manifester . Son rôle
serait donc de scinder la molécule de méthane en ses consti-
tuants , l'eau intervenant par la suite , pour oxyder le
carbone en oxyde de carbone et anhydride carbonique .

- Malheureusement le nickel , s'il est un catalyseur
20 efficace de conversion du méthane , ne garde pas longtemps son

activité catalytique .

Avec des catalyseurs composés d'oxyde de nickel réduit sur support on doit progressivement élever la température pour maintenir un même taux de conversion du méthane et
5 si l'on examine les catalyseurs fatigués , on voit que la couleur brun-noir de départ a fait place à une couleur vert-olive , qui commence à apparaître vers 700° et qui est la teinte normale vers 800° . Sous cette forme , le nickel ou le composé dans lequel il s'est transformé , a
10 perdu toute activité catalytique et une réduction même prolongée ne permet pas de la lui rendre .

Aussi de nombreuses tentatives ont-elles été faites dans le but de stabiliser les catalyseurs au nickel , délicats à l'usage , au moyen d'oxydes irréductibles ,
15 comme l'alumine , la magnésie , qui en jouant le rôle d'activateurs , engageraient en même temps le nickel ou l'oxyde de nickel dans une sorte de solution solide stable.

En fait, ces activateurs permettent d'augmenter sensiblement la durée des catalyseurs à base de nickel ,
20 toutefois leur vie n'est pas encore suffisamment prolongée pour être compatible avec une utilisation industrielle . Ils n'empêchent pas notamment , même à des températures assez élevées , des dépôts de carbone fort préjudiciables à l'activité du catalyseur et à la marche d'un appareil
25 industriel .

L'invention a permis de trouver des activateurs particulièrement efficaces dans le groupe des terres rares et spécialement dans celui des terres cériques extraites de la monazite . Les terres cériques employées
30 sous forme de nitrates et mélangées au nitrate de nickel

dans les proportions où on les rencontre dans les nitrates mixtes , donnent des catalyseurs activés mixtes remarquables, tant au point de vue de l'efficacité que de la robustesse . Ces catalyseurs fixés sur support convenable comme la beauxite, 5 le kaolin , l'argile blanche et autres produits réfractaires fonctionnent de façon continue pendant des mois et les mélanges de méthane et de vapeur d'eau réagissent à leur contact dès la température de 500° . A partir de 800° , la 10 réaction se fait d'une façon pratiquement complète dans le sens de la formation d'hydrogène , d'oxyde de carbone et d'anhydride carbonique . Il est à remarquer que cette réaction s'effectue , même avec de faibles concentrations de méthane , ce qui est , par exemple , le cas lorsque l'on emploie les 15 gaz obtenus dans certains cracking du méthane à haute température.

On a constaté également que le catalyseur proposé était 15 insensible aux composés sulfurés , lorsque la température ne s'abaissait pas en-dessous de 700°.

D'autre part , si l'emploi des catalyseurs utilisés 20 jusqu'à présent conduit très souvent , même à des températures de l'ordre de 800 - 900° , à des arrêts provoqués par des dépôts de carbone , cet inconvénient est évité lorsque l'on utilise le mélange proposé nickel-terres cériques , lequel 25 doit à l'activité du cérium de catalyser énergiquement la réaction entre le carbone qui prend naissance et la vapeur d'eau .

La stabilisation obtenue par l'adjonction de terres 30 cériques est montrée de façon remarquable , par le fait que le catalyseur , après 1200 heures de marche industrielle ininterrompue , se retrouve identique à ce qu'il était au départ , alors que dans les mêmes conditions réactionnelles , le nickel

387296

employé seul s'était transformé après 30 heures de marche,
en une masse vert-olive à peu près dépourvue d'activité
catalytique .

5 En résumé , les terres cériques et en particulier
le cérium joueraient vis à vis du nickel ,un rôle triple:
activateur , stabilisateur et catalyseur d'oxydation du
carbone par la vapeur d'eau .

R E V E N D I C A T I O N

10 Procédé de décomposition , par la vapeur d'eau ,
du méthane ou des gaz en renfermant , à des températures
de 500° ou plus en présence de catalyseur , c a r a c -
t é r i s é en ce que l'on emploie comme catalyseur,
des mélanges à base de nickel et de métaux du groupe des
terres rares , en particulier du groupe des terres
15 cériques .

LINGE, Le 19-mars 1932

P. P. de Maurice Choffette

P. P. de G. VERDEN HOERHEN

M. Jacquemin

387296