

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 8.

N° 734.032

354

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

M. MAURICE CHAFFETTE résidant en Belgique.

Demandé le 23 mars 1932, à 14^h 4^m, à Paris.

Délivré le 25 juillet 1932. — Publié le 14 octobre 1932.

(Demande de brevet déposée en Belgique le 19 mars 1932. — Déclaration du déposant.)

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.

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 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 dès 350°, cette action commence à se manifester. Son rôle serait donc de scinder la molécule de méthane en ses constituants, 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 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 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 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, comme l'alumine, la magnésite, 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, 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 industriel.

Prix du fascicule : 5 francs.

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 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 beauzite, 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 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 gaz obtenus dans certains cracking du méthane à haute température.

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

D'autre part, si l'emploi des catalyseurs utilisés 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 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 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 employé seul s'était transformé après 30 heures de marche, en une masse vert-olive à peu près dépourvue d'activité catalytique.

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.

RÉSUMÉ.

L'invention concerne un 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, dans lequel on emploie comme catalyseur, des mélanges à base de nickel et de métaux du groupe des terres rares, en particulier du groupe des terres cériques.

CHAFFETTE.

Par procuration :
Émile BARR.