



Procédé pour la préparation de catalyseurs pour la conversion en méthane.

Société dite : RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT résidant en Allemagne.

Demandé le 8 septembre 1948, à 14<sup>h</sup> 30<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 26 mars 1952. — Publié le 12 juin 1952.

(Brevet d'invention dont la délivrance a été ajournée en exécution de l'article 11, § 7, de la loi du 5 juillet 1844 modifiée par la loi du 7 avril 1902.)

Dans la conversion catalytique des oxydes du carbone (CO et CO<sub>2</sub>) en méthane, telle que celle qui est effectuée pour améliorer le pouvoir calorifique de mélanges gazeux techniques, on connaît l'emploi de catalyseurs qui contiennent du nickel et du magnésium. Ces catalyseurs de contact ont déjà été préparés aussi bien par décomposition thermique que par précipitation à partir de solutions salines correspondantes. Cependant, les méthodes de préparation employées jusqu'ici n'ont pas permis d'obtenir des catalyseurs susceptibles de satisfaire à toutes les conditions que l'on doit exiger aujourd'hui des catalyseurs de conversion en méthane, en ce qui concerne leur activité et leur durée de vie.

Or, il a été constaté qu'on obtient des catalyseurs de conversion en méthane particulièrement actifs et durables si l'on prend les mesures suivantes au cours de leur préparation.

La précipitation des composés métalliques nécessaires pour la fabrication du catalyseur a lieu ainsi : on verse, sous forte agitation, une solution contenant des sels de nickel et de magnésium dans une solution bouillante de carbonate alcalin, par exemple du carbonate de sodium, le rapport entre la solution de sel métallique et la solution de carbonate de sodium étant choisi de telle sorte que la valeur du pH de la solution, après la précipitation, soit de 8-11, de préférence 9; après la fin de la précipitation, pour 100 parties de nickel, on ajoute de 30 à 100 parties de terre d'infusoires, de préférence 50 à 60 parties, ou d'un support analogue en remuant jusqu'à dégagement de gaz carbonique. De cette façon, on parvient à obtenir la plus grande partie du magnésium sous forme de précipité.

La terre d'infusoires utilisée est choisie convenablement de manière que sa densité apparente soit de 80 à 120 gr par litre. A cet effet, il est avantageux de soumettre la terre d'infusoires, avant utilisation, à un traitement thermique préa-

lable entre 500 et 800° C, opération qu'on appelle grillage. Au lieu de terre d'infusoires, on peut également employer d'autres supports, par exemple de l'oxyde d'aluminium ou des terres à blanchir.

La masse de contact précipitée en même temps que la terre d'infusoires ou matière de support analogue est ensuite lavée à l'eau jusqu'à ce que 100 cc de l'eau de lavage effluant consomment, pour leur neutralisation, moins de 10 cc, de préférence 4 à 6 cc d'acide chlorhydrique  $\frac{N}{10}$ .

La substance de contact séchée et moulée d'une façon appropriée est ensuite réduite avec des gaz contenant de l'hydrogène, exempts d'oxydes du carbone, pendant environ 10 minutes à une vitesse de circulation élevée d'environ 1 m/s, puis finalement pendant environ 40 à 50 minutes avec une vitesse de circulation inférieure environ 0,2 m/s.

Un avantage particulier du catalyseur de transformation en méthane préparé suivant l'invention réside dans le fait que, on peut le mettre en service immédiatement à une température élevée, par exemple 220° C environ, et l'utiliser constamment à cette température. Pendant la transformation en méthane, on n'a pas ensuite à se soucier d'une augmentation graduelle de la température et à surveiller soigneusement la marche, mais au contraire on peut s'en tenir de la façon la plus simple à une température de marche réglée et fixe.

De plus, les nouveaux catalyseurs peuvent être utilisés sous des charges très élevées qui atteignent jusqu'à 10 à 30 fois la charge normale d'une hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone, de sorte que sur un volume du catalyseur suivant l'invention, on peut faire passer, par heure, 1.000 à 3.000 volumes de gaz à transformer en méthane.

Un autre avantage du catalyseur de transfor-

mation en méthane, préparé suivant l'invention réside dans le fait qu'il convertit en ammoniac et élimine les cyanurées gazeux à action corrosive. En plus de l'augmentation du pouvoir calorifique obtenue, cela est particulièrement important pour des gaz destinés au remplissage des récipients sous une pression élevée et destinés à être utilisés comme carburants gazeux pour des véhicules. Avec les nouveaux catalyseurs de transformation en méthane suivant l'invention on obtient des carburants gazeux qui, contrairement à ceux obtenus jusqu'ici par les procédés habituels de transformation en méthane, sont tout à fait inoffensifs pour les réservoirs accumulateurs.

*Exemple.* — On verse aussi rapidement que possible et en agitant 125 litres d'une solution chauffée à température d'ébullition et contenant, par litre, 40 gr de Ni et 6 gr de MgO, sous forme de nitrate, dans 160 litres d'une solution bouillante de carbonate de soude contenant 100 gr de  $\text{CO}_3\text{Na}^2$  par litre. Après avoir bien mélangé les deux solutions on incorpore au mélange 3.000 gr de terre d'infusoires. La terre d'infusoires utilisée a une densité apparente de 90 gr par litre et a été préalablement grillée à 700° C.

A cet effet, on agite le mélange suffisamment longtemps pour que le dégagement de gaz carbonique soit pratiquement terminé. Après cette phase, on sépare aussi rapidement que possible la masse du catalyseur de la solution à l'aide d'un filtre presse. Le gâteau de filtration pressé est ensuite lavé avec de l'eau pure de condensation jusqu'à ce que 100 cc de l'eau de lavage sortant consomment pour leur neutralisation, moins de 5 cc d'acide chlorhydrique  $\frac{N}{10}$ . Environ

80% de l'oxyde de magnésium introduit passent dans la masse de contact précipitée et séparée.

Cette masse de contact lavée est ensuite séchée et moulée selon le procédé habituel. Ensuite on la réduit, à 380°C, à l'aide d'un mélange gazeux contenant en volume 75% d'hydrogène et 25% d'azote. Au commencement, pour éliminer l'eau adhérente on soumet la masse à un traitement d'environ 10 minutes, à l'aide d'un gaz dont la vitesse d'écoulement est d'environ 1 m/s. Ensuite on procède à une réduction ultérieure pendant 45 minutes avec le même mélange gazeux mais à

une vitesse d'écoulement de 0,2 m/s seulement. Le catalyseur réduit et terminé contient 75% de nickel métallique.

#### RÉSUMÉ.

La présente invention a pour objet un procédé pour la fabrication de catalyseurs pour effectuer une transformation en méthane de mélange gazeux, catalyseurs qui contiennent du nickel et du magnésium, le procédé présentant les caractéristiques suivantes considérées isolément ou en combinaison :

1° On verse, en agitant fortement, une solution contenant des sels de nickel et de magnésium, dans une solution bouillante d'un carbonate alcalin, par exemple du carbonate de sodium, en choisissant le rapport entre la solution de sel métallique et la solution alcaline de façon que la valeur du pH de la solution, après la précipitation, soit de 8 à 11 et de préférence 9, puis, lorsque la précipitation est terminée, on ajoute, pour 100 parties de nickel, de 30 à 100 parties, et de préférence de 50 à 60, de terre d'infusoires ou matière support analogue, en agitant jusqu'à dégagement du gaz carbonique;

2° On utilise une terre d'infusoires ayant une densité apparente de 80 à 120 gr par litre;

3° La terre d'infusoires avant son utilisation, est soumise à un traitement thermique préalable (grillage) à 500-800° C;

4° On lave à l'eau la masse de contact précipitée additionnée de la terre d'infusoires ou d'un support analogue jusqu'à ce que 100 cc de l'eau de lavage effluante consomment pour leur neutralisation moins de 10 cc, de préférence 4 à 6 cc d'acide chlorhydrique  $\frac{N}{10}$ .

5° La masse de contact séchée et moulée est ensuite réduite à l'aide de gaz contenant de l'hydrogène, exempts d'oxydes du carbone, et cela pendant 10 minutes à une vitesse de circulation des gaz d'environ 1 m/s et enfin pendant 40 à 50 minutes à une vitesse de circulation gazeuse réduite, environ 0,2 m/s.

Société dite :

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT.

Par procuration :

G. BEAU DE LOMÉNIE, André ARMENGAUD & G. HOUSARD.