

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE.

MINISTÈRE DU COMMERCE ET DE L'INDUSTRIE.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

Gr. XIV. — Cl. 8.

N° 606.596

3434

Procédé pour la préparation d'une forme spéciale du cuivre et pour l'application de ses propriétés catalytiques à la synthèse du méthanol.

SOCIÉTÉ NATIONALE DE RECHERCHES SUR LE TRAITEMENT DES COMBUSTIBLES résidant en France (Seine).

Demandé le 27 février 1925, à 13<sup>h</sup> 32<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 12 mars 1926. — Publié le 16 juin 1926.

[Brevet d'invention dont la délivrance a été ajournée en exécution de l'art. 11 § 7 de la loi du 5 juillet 1844 modifiée par la loi du 7 avril 1902.]

On sait depuis longtemps que le cuivre constitue un catalyseur de certaines hydrogénations, dont l'activité varie d'ailleurs dans une assez large mesure avec la manière dont il a été préparé; le métal rouge clair compact, réduit avec incandescence a des aptitudes catalytiques nettement inférieures à celles du métal violacé préparé suivant la formule de M. Sabatier, c'est-à-dire en réduisant l'hydrate noir tétracuvrique au voisinage de 200°.

Or, il a été reconnu, suivant la présente invention due à M. Étienne Audibert, que le cuivre peut exister encore sous une autre forme, caractérisée notamment par la propriété qu'elle possède d'être pyrophorique, c'est-à-dire de s'enflammer spontanément à l'air et qu'il est doué, sous cet état, d'une activité catalytique de beaucoup supérieure à celle du cuivre violacé de M. Sabatier.

Pour préparer ce qui sera dénommé le cuivre pyrophorique, on précipite par un alcali une solution aqueuse de nitrate de cuivre parfaitement pur; l'hydrate tétracuvrique ainsi obtenu est débarrassé jusqu'aux dernières traces, par lavage à l'eau distillée, de l'alcali entraîné, puis séché dans le vide à une température d'environ 50°; quand il est

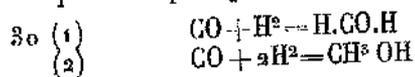
sec, on l'additionne d'une petite quantité de cuivre violacé et on traite le mélange par l'hydrogène à la pression atmosphérique, en prenant soin de faire circuler ce gaz à une vitesse suffisamment faible pour qu'à aucun moment la température ne s'élève, en un point quelconque de la masse à réduire, à une valeur dépassant 130 à 140°. Cette limitation de la température paraît être une condition essentielle du succès de l'opération: la réduction de l'oxyde cuivrique par l'hydrogène est en effet une réaction assez fortement exothermique et autocatalytique et ces deux circonstances sont particulièrement favorables à des surschauffes locales qui provoquent l'agglutination partielle du métal et son passage à un état intermédiaire entre la forme pyrophorique et la forme compacte.

Le cuivre pyrophorique est un agent catalytique incomparablement plus actif que le cuivre violacé qu'on obtient en réduisant, sans précaution spéciale, à 180-200°, l'hydrate tétracuvrique pur. C'est ainsi, par exemple, que les mélanges d'oxyde de carbone et d'hydrogène, au sein desquels le cuivre violacé ne provoque, quelle que soit la pression, aucune réaction, éprouvent à son contact une

Prix du fascicule : 4 francs.

transformation donnant naissance à du formol et à du méthanol.

Le choix judicieux du catalyseur est la condition indispensable de la réussite de ces deux synthèses : l'oxyde de carbone et l'hydrogène peuvent en effet donner lieu à un très grand nombre de réactions, parmi lesquelles certaines sont productrices de méthane et d'anhydride carbonique, et il est facile de voir, en appliquant les lois générales de la mécanique chimique, que, quelles que soient la température, entre 0° et 1000°, et la pression, entre 1 et 1000 atmosphères la forme stable d'un mélange de ces deux gaz, qui contient au moins autant d'hydrogène que d'oxyde de carbone, est celle pour laquelle la totalité du carbone, — à une fraction très petite près, de l'ordre de  $10^{-7}$  à  $10^{-10}$  —, est à l'état de méthane et d'anhydride carbonique. Pour produire du formol ou du méthanol aux dépens d'un tel mélange il faut par conséquent mettre en œuvre un catalyseur qui ait pour effet, non seulement de rompre les résistances passives qui s'opposent à la transformation du système initial, — comme cela suffit, par exemple, pour la synthèse de l'ammoniaque, — mais encore de ne laisser se développer, parmi les réactions possibles, que celles que représentent les équations :



et cela malgré qu'elles aboutissent à un état de faux équilibre.

Le cuivre pyrophorique possède cette aptitude sélective : quand on fait circuler à son contact, sous une pression convenable, par ex-

emple de l'ordre de 100 à 200 atmosphères, un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène, les réactions (1) et (2) s'y produisent seules, au moins tant que la température ne dépasse pas une valeur de l'ordre de 275° à 300°; le rapport dans le liquide recueilli, du formol au méthanol peut d'ailleurs facilement être amené, par un choix convenable des conditions de marche, à n'avoir qu'une valeur tout à fait négligeable.

résumé.

La présente invention a pour objet :

1° Un procédé de préparation d'une forme nouvelle du cuivre, caractérisée par sa propriété d'être pyrophorique, procédé consistant à réduire par l'hydrogène à la pression ordinaire, dans des conditions telles que la température ne s'élève en aucun point de la masse à réduire au-dessus de 130° à 140°, un mélange intime de cuivre actif et d'oxyde tétracuvrique pur en grains secs de très petites dimensions;

2° A titre de produit industriel nouveau, le cuivre pyrophorique résultant du procédé défini sous 1° ou de tout autre procédé;

3° Les applications industrielles des propriétés catalytiques du cuivre pyrophorique, notamment pour la préparation du méthanol et du formol aux dépens des mélanges d'oxyde de carbone et d'hydrogène.

SOCIÉTÉ NATIONALE DE RECHERCHES  
SUR LE TRAITEMENT DES COMBUSTIBLES.

Par procuration :

BÉSTAZ.