

MINISTÈRE DU COMMERCE ET DE L'INDUSTRIE.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

Gr. XIV. — Cl. 8.

N° 634.747

845

Catalyseur de réactions chimiques de l'oxyde de carbone, plus spécialement applicable pour la préparation de l'hydrogène et de l'alcool méthylique.

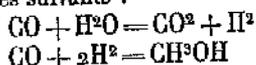
M. HENRI-JEAN-AUGUSTE GRENIER résidant en France (Seine-et-Oise).

Demandé le 20 mai 1927, à 15^h 20^m, à Paris.

Délivré le 30 novembre 1927. — Publié le 24 février 1928.

(Demande de brevet déposée en Belgique le 22 mai 1926. — Déclaration du déposant.)

La présente invention vise l'emploi du carbone à l'état poreux et notamment du charbon de bois comme catalyseur de réactions chimiques dans lesquelles intervient l'oxyde de carbone et en particulier de celle où ce dernier réagit sur la vapeur d'eau avec production d'hydrogène, et de celle où il se combine avec l'hydrogène pour donner naissance à de l'alcool méthylique, réactions représentées par les symboles suivants :



Ces deux réactions sont réversibles et exothermiques dans le sens du passage des premiers membres aux seconds. On sait qu'un abaissement de la température a pour effet de déplacer l'état d'équilibre dans ce même sens et qu'une augmentation de la pression, sans influence sur la première réaction, favorise, dans le cas de la deuxième réaction la production d'alcool méthylique.

Ceci posé, le demandeur a constaté que le carbone à l'état poreux, et notamment le charbon de bois, constitue pour ces réactions un catalyseur dont l'emploi présente des avantages industriels nettement caractérisés sur celui des catalyseurs utilisés jusqu'à ce jour, comme le prouvent les résultats expérimentaux exposés ci-après :

Dans le cas de la fabrication de l'hydrogène, 30 selon la réaction : $\text{CO} + \text{H}^2\text{O} = \text{CO}^2 + \text{H}^2$, l'oxyde de carbone réagissant sur la vapeur d'eau donne naissance à de l'anhydride carbonique et à de l'hydrogène.

Les expériences faites ont permis de constater qu'en faisant passer dans un tube de fer rempli de charbon de bois et chauffé par une rampe à gaz un mélange composé de un volume d'oxyde de carbone et de six volumes de vapeur d'eau environ, on recueille un mélange d'hydrogène, de gaz carbonique, d'oxyde de carbone et de vapeur d'eau. 40

Comme il est indiqué ci-dessus, la proportion de ces gaz varie avec la température. La proportion d'anhydride carbonique notamment 45 passe par un maximum vers 350°-380° C., en même temps que celle d'oxyde de carbone passe par un minimum.

En particulier, et sans que cette expérience citée seulement de même que les suivantes, à titre d'exemple puisse restreindre la généralité de l'invention, si l'on fait passer à la température de 375° C. dans le tube catalyseur un mélange ayant la composition suivante :

CO.....	99 volumes.	55
CO ²	1 —	
H ² O (en vapeur).....	600 —	

on recueille un mélange gazeux dont l'ana-

Prix du fascicule : 5 francs.



lyse indique la composition en volumes, indiquée ci-après :

CO ²	51 %
H ²	49 %
CO.....	traces indécélabes.

La réaction est donc pratiquement complète.

5 Au cours de cette expérience, la durée de contact des gaz avec le catalyseur n'a pas dépassé deux minutes, et elle pourra pratiquement être réduite dans une certaine mesure.

Le léger excès de gaz carbonique par rapport à la quantité théorique correspondant à la réaction complète paraît provenir des dernières traces de ce gaz, dissoutes dans le charbon de bois à l'état normal, et qu'il abandonne difficilement.

15 Il a été aussi constaté que la présence d'un excès d'hydrogène n'est pas susceptible d'entraver pratiquement la réaction par action de masse.

A l'appui de ce qui précède et également à titre d'exemple, le demandeur signale qu'en ajoutant un excès d'hydrogène aux gaz introduits dans le tube catalyseur, on obtient à la sortie de ce tube un mélange gazeux dont la composition a été la suivante au cours de deux expériences qui diffèrent entre elles par la proportion d'hydrogène ajoutée et par la vitesse de passage des gaz dans le tube catalyseur.

1^{re} expérience :

30 CO ²	18,1 %
CO.....	0,4 %
H ²	81,5 %

2^e expérience :

CO ²	10 %
CO.....	0,6 %
H ²	89,4 %

Le pourcentage d'hydrogène ajouté et la vitesse de passage des gaz ont été lors de cette deuxième expérience plus grands que lors de la première.

40 Ainsi donc, l'emploi du charbon de bois comme catalyseur permet d'abaisser la température de la réaction et par suite d'en déplacer l'équilibre dans le sens de l'augmentation du rendement.

En outre, ce nouveau catalyseur, par rapport à ceux ordinairement employés pour cette réaction, permet d'obtenir un mélange gazeux contenant une plus forte proportion de gaz carbonique et par suite d'hydrogène pour une

même dépense de vapeur d'eau, ou un mélange contenant la même proportion de gaz carbonique et par suite d'hydrogène avec une dépense plus faible de vapeur d'eau; d'où économie de vapeur d'eau. 50

Etant donné qu'un excès d'hydrogène n'empêche pas en pratique la réaction de se produire, on pourra utiliser, au lieu d'un mélange d'oxyde de carbone et de vapeur d'eau, un mélange de gaz à l'eau et de vapeur d'eau. 55

La présence d'autres gaz, en particulier de l'azote, de l'éthylène, etc., n'étant pas non plus nuisible, on pourra également utiliser un mélange de gaz industriels contenant le l'oxyde de carbone (gaz pauvre, gaz de fours à coke, etc.) et de vapeur d'eau. 60

Dans le cas de la fabrication de l'alcool méthylique par synthèse, selon la réaction : $CO + 2H^2 = CH^3OH$, un mélange de un volume d'oxyde de carbone et de deux volumes d'hydrogène se combinent sous pression pour donner naissance à un volume d'alcool méthylique gazeux. Lorsque l'équilibre chimique est atteint, la proportion d'alcool méthylique obtenu est d'autant plus grande que la température est moins élevée et que la pression est plus forte. 70

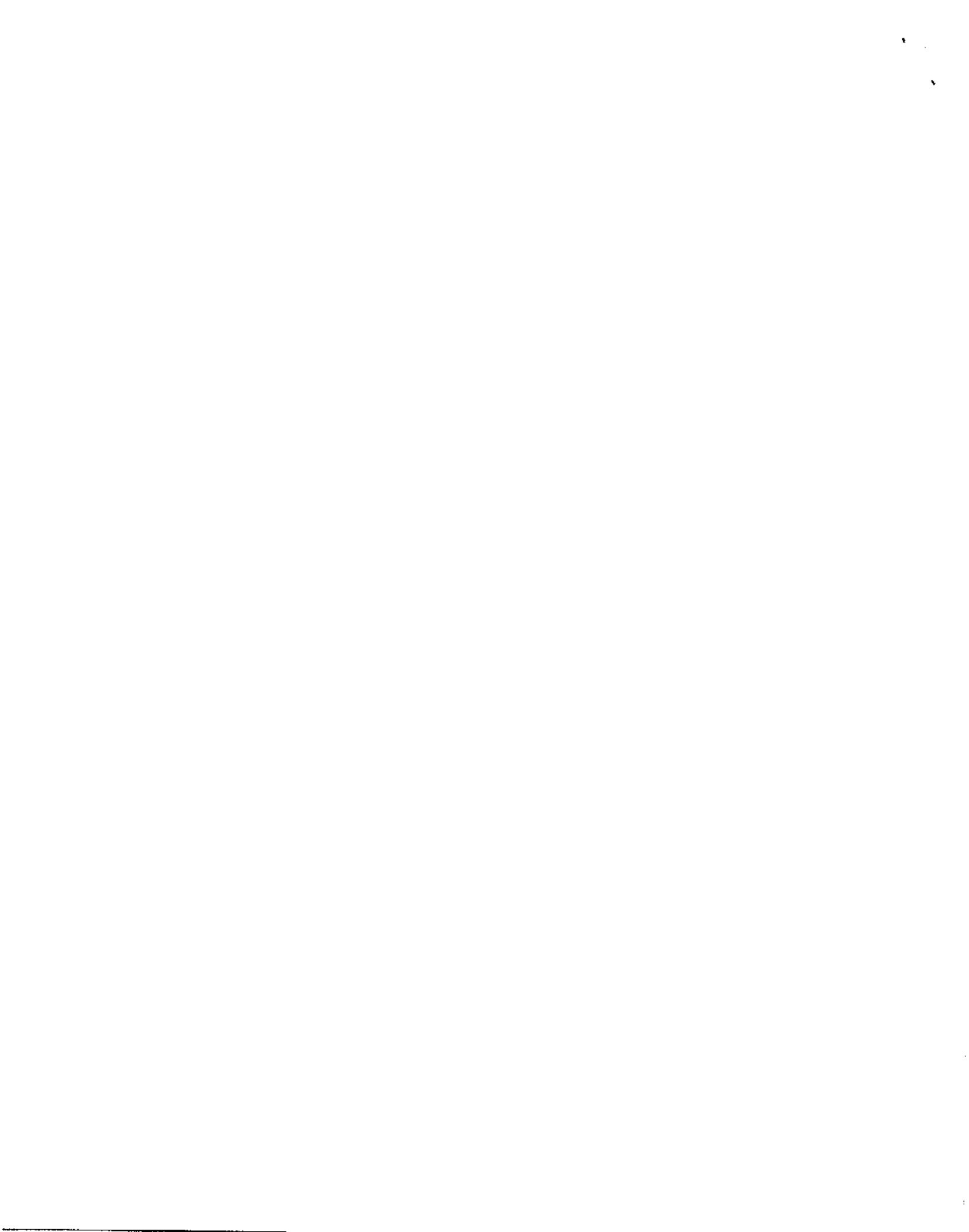
Les expériences faites ont permis de vérifier que vers 350° C. par exemple, et à partir de pressions assez faibles, on obtenait une proportion d'alcool méthylique allant en augmentant avec la pression, par combinaison du mélange ci-dessus spécifié d'oxyde de carbone et d'hydrogène passant dans un tube de fer chauffé et contenant du charbon de bois. 80

Le carbone à l'état poreux, et en particulier, le charbon de bois est donc un excellent catalyseur de la réaction. 85

De même que pour la première réaction, la présence de gaz étrangers n'est pas nuisible, ce qui permet l'utilisation dans le cas actuel des gaz industriels mentionnés précédemment. 90

Il résulte de ce qui précède que le charbon de bois présente au point de vue industriel un grand intérêt comme catalyseur, pour plusieurs raisons dont les principales sont les suivantes :

1° Abaissement de la température à partir de laquelle la vitesse des réactions visées devient appréciable. 95



2° Pour une même température, augmentation de la vitesse de ces réactions.

3° Longue durée d'usage du catalyseur en raison de sa résistance aux agents chimiques.

4° Prix de revient peu élevé du catalyseur.

Il est à noter que l'on peut également employer un charbon poreux activé par les procédés connus.

10

RÉSUMÉ.

L'invention vise :

1° L'emploi du carbone à l'état poreux et en particulier du charbon de bois comme ca-

talyseur de réactions chimiques dans lesquelles intervient l'oxyde de carbone.

2° L'application spéciale de ce catalyseur à la fabrication industrielle de l'hydrogène par action de l'oxyde de carbone sur la vapeur d'eau.

3° L'application spéciale de ce catalyseur à la fabrication industrielle de l'alcool méthylique par combinaison de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène.

RENÉ-JEAN-AUGUSTE GRENIER.

Par procuration :

Société DORY et ARMENGAUD aîné.

