

SYNTHESE DE FISCHER-TROPSCH (CO,H₂)

II. (X) MECANISME DE REACTION ET APPLICATION DE LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE
A SON ETUDE EN CATALYSE HETEROGENE

A. DELUZARCHE, J.P. HINDERMANN, R. KIEFFER, A. MUTH, M. PAPADOPOULOS, C. TANIELIAN

Laboratoire de Chimie Organique Appliquée, associé au CNRS,
Institut de Chimie, Université Louis Pasteur
1, rue Blaise Pascal, 67000 STRASBOURG, France

(Received in France 26 November 1976; received in UK for publication 28 January 1977)

En plus de la synthèse du méthanol dont le développement industriel est important, la réaction de Fischer-Tropsch permet d'exploiter les mélanges CO et H₂ en accédant aux alcanes linéaires ou ramifiés, alcools primaires, α-oléfines, polyols et polyméthylènes de masse moléculaire élevée.

Dans le premier mécanisme de réaction proposé en 1926¹, un carbure métallique constituait l'espèce intermédiaire de la réaction : cette hypothèse s'est révélée inexacte².

La théorie d'ELVIN et NASH³ et d'ANDERSON⁴ supposait une chimisorption initiale de CO à la surface du catalyseur, une deuxième étape de réduction conduisant à des espèces " $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$ " où M représente un métal. La troisième étape expliquait le début de la formation des espèces en croissance par élimination d'eau à partir de deux groupes H-C-OH voisins: il y a création d'une chaîne C-C et séparation d'un carbone de la surface du catalyseur par saturation avec l'hydrogène, etc...

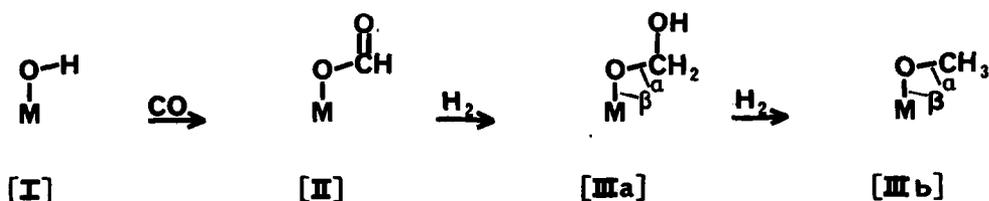
Récemment G. HENRICI-OLIVÉ et S. OLIVÉ⁵ dans une analyse des résultats de la littérature concernant les hydrocarbures et les alcools ont montré que la distribution des masses moléculaires peut être décrite par une équation de Schultz-Florey⁶, donc par croissance en chaîne. Ils ont proposé à titre d'hypothèse de travail, un mécanisme postulant en première étape un hydrure métallique sur lequel s'insère CO en donnant l'espèce $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{M} \end{array}$ qui est ensuite réduite et peut donner du méthanol ou, par perte d'eau, H₃C-M sur lequel CO réagit à nouveau, etc...

D'autre part, bien qu'aucun mécanisme précis n'ait été proposé, la présence d'espèces carboxylates a été montrée par infrarouge dans l'adsorption et l'interaction de C₂H₄, H₂ et CO sur Fe, Co, Ni⁷.

Nous montrons, ci-dessous, que l'on peut expliquer par un mécanisme d'ensemble les faits expérimentaux décrits dans la littérature, et nous le justifions en caractérisant par chromatographie en phase gazeuse les différentes étapes.

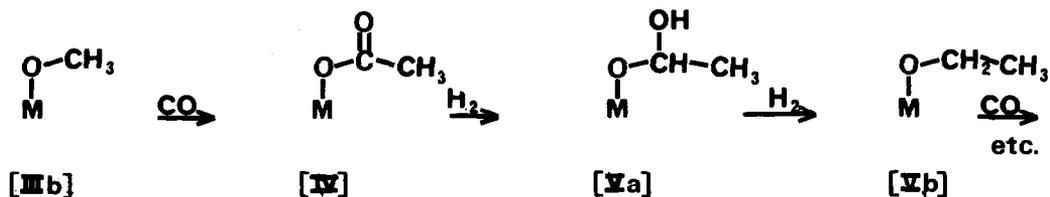
(X) Publication précédente en cours de parution à Chemie-Ingenieur-Technik.

Ce mécanisme implique une insertion de CO sur les sites hydroxyles en surface du catalyseur et une hydrogénolyse ultérieure.



L'hydrogénolyse α sur [IIIa] donne du méthanol, sur [IIIb] du méthane. Des coupures β sont cependant possibles².

Le même mécanisme fondamental peut se poursuivre par insertion de CO dans la liaison O-C :



L'hydrogénolyse α de [Va] conduit à l'éthanol, celle de [Vb] à l'éthane. La croissance se fait ainsi à partir de sites OH présents au départ par étapes alternées (alcoxydes, carboxylates). La rupture se produit, quant à elle, essentiellement par hydrogénation ou hydrolyse des alcoxydes avec formation d'alcools primaires et d'alcane non ramifiés et non à partir des carboxylates puisque l'on sait qu'il ne se forme que peu d'esters en Fischer-Tropsch.

L'obtention d'oléfines s'expliquerait bien par une réaction de déshydratation accompagnant une hydrogénolyse, les oléfines étant essentiellement α .

ARGUMENTATION EN FAVEUR DU MECANISME PROPOSE

Il s'agit aussi d'une croissance en chaîne conduisant à la répartition de Schultz-Flory qui a été constatée⁵.

Contrairement aux mécanismes proposés antérieurement, nous postulons la nécessité de sites OH et expliquons ainsi le rôle des promoteurs alcalins et l'utilisation de catalyseurs partiellement réduits (catalyseurs au fer) ou d'oxydes (ThO₂ par exemple).

L'insertion de CO sur CH_3OH (donc liaison C-O) donnant l'acide acétique est connue. Cette réaction effectuée sur acide phosphorique / phosphate de cuivre a eu une application industrielle.

Dans les mécanismes précédents^{3,4,5} la possibilité de l'existence d'espèces carboxylates n'est pas mentionnée, alors qu'elles interviennent dans une séquence sur deux dans notre proposition. L'obtention de formates par action de CO sur les bases, celle de formate de méthyle à côté du méthanol (catalyseur Cu, ZnO)⁸, les résultats obtenus dans la décomposition de certains formates métalliques, (formate de nickel⁹ donnant du méthane, formate de zinc du méthane et du méthanol) rappelant des catalyses industrielles au nickel ou zinc donnant respectivement du méthane et du méthanol, militent en faveur du schéma donné.

D'autre part, dans une étude consacrée à la synthèse d'alcools supérieurs, NATTA et COLOMBO¹⁰ indiquent que la potasse réagit avec CO pour donner un formate qui est aisément réduit en méthanol et en méthylate, ce dernier réagissant facilement avec CO pour conduire ultérieurement aux sels des acides supérieurs.

VERIFICATION EXPERIMENTALE DU MECANISME PROPOSE

Dans le cas d'un catalyseur au fer, nous avons d'autre part apporté un argument expérimental nouveau en étudiant la réaction par séquences alternées : $\text{H}_2 - \text{CO} - \text{H}_2 - \text{CO} - \text{H}_2$.. et en déterminant la nature des espèces fixées sur le catalyseur et libérées par un réactif convenable.

Nous avons mis en évidence les produits dérivant des espèces suivantes :

- [II] : traitement par éthanol à 3% HCl (obtention exclusive de formate d'éthyle);
- [IIIb]: présence de méthane dans les gaz et traitement du catalyseur par l'eau (obtention de méthanol:environ 85%, à côté d'un produit mineur, 15%) ;
- [IV] : traitement par méthanol à 3% HCl (obtention d'acétate de méthyle, 85% environ, à côté de formate de méthyle et de quelques pour cent d'éthanol) ;
- [Vb] : présence d'éthane dans les gaz et traitement du catalyseur par l'eau (obtention d'éthanol, 83% environ, le reste étant constitué de méthanol et quelques pour cent de propionaldéhyde).

Dans le traitement par l'eau du catalyseur provenant de l'étape [IV]→[V] on a également mis en évidence de l'acétaldéhyde qui pourrait éventuellement provenir de [Va].

Lors de la détection de l'espèce [IV] on a également trouvé du formate ce qui confirme le caractère catalytique de la synthèse.

Le mécanisme proposé nous paraît ainsi étayé par un certain nombre d'arguments. Bien que notre expérimentation n'ait porté que sur un catalyseur au fer, il ne nous paraît pas déraisonnable, à titre d'hypothèse de travail, de l'étendre, au moins actuellement, à l'ensemble des catalyseurs hétérogènes de Fischer-Tropsch.

REMARQUES :

1. Le mécanisme proposé représente une réaction de croissance accompagnée d'élimination d'eau. La formation de CO_2 dans la réaction de Fischer-Tropsch peut trouver une explication dans la réaction de conversion. La coupure réductrice des restes carboxylates pouvant donner CO_2 et alcanes serait une autre possibilité. Nous nous proposons de l'étudier.

2. Chromatographie en phase gazeuse

Les identifications ont été faites par chromatographie en phase gazeuse.

PARTIE EXPERIMENTALE

Réacteurs tubulaires en acier (+), 245°C, 40 bars.

Après réduction partielle du catalyseur à 350° par H_2 et élimination de l'hydrogène résiduel, on envoie successivement CO puis H_2 , puis de nouveau CO, puis enfin H_2 . Après chacune de ces séquences (4 Heures), le gaz résiduel est éliminé par pompage et balayage d'azote et une partie du catalyseur est prélevée pour traitement et mise en évidence des espèces adsorbées. Ces dernières sont constituées de façon majeure par les produits indiqués plus haut.

Conditions chromatographiques

Dosage méthane - éthane : Catharomètre Intersmat IGC 12 M gaz porteur H_2 , 30 ml/mn, colonne : 5 m., diamètre : 3,1 mm, Silicagel, T° 80°C.

Dosage formaldéhyde, acétaldéhyde, méthanol, formate de méthyle, éthanol, formate d'éthyle, acétate de méthyle, acétate d'éthyle : Chromatographe Hewlett Packart 7620 A, ionisation de flamme, colonne : 4 m., diamètre : 3,1 mm, FFAP 5% sur chromosorb 101 (80-100 mesh), 75° durant 8 mn puis 8°/mn jusqu'à 210°C, t° injecteur : 100°.

BIBLIOGRAPHIE

- +) Conception G. JENNER, Chargé de Recherche CNRS, Laboratoire de Chimie Organique Appliquée
Des informations plus détaillées peuvent être fournies sur demande.
- 1) F. FISCHER et H. TROPSCH, Brennstoff Chem. 7, 97 (1926)
 - 2) R.B. ANDERSON, Catalysis, Reinhold, New York 4, 1-371, (1956)
 - 3) O.C. ELVINS et A.W. NASH, Nature 118, 154 (1926)
 - 4) H.H. STORCH, H. GOLUMBIC et R.B. ANDERSON, The Fischer-Tropsch and related syntheses, Wiley, New York (1951)
 - 5) G. HENRICI-OLIVÉ et S. OLIVÉ, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 136 (1976)
 - 6) P.J. FLORY, Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, New York (1953)
 - 7) G. BLYHOLDER, D. SHIBAH, W. WYATT et R. BARTLETT, J. Catal. 43, 122 (1976)
 - 8) W. KOTOVSKI, Chem. Techn. (Berlin) 19, 418 (1967)
 - 9) B.B. ALLEN, W. WYATT et H.R. HENZE, J. Amer. Chem. Soc. 61, 844 (1939)
 - 10) G. NATTA, V. COLOMBO et I. PASQUON, Catalysis, Reinhold, New York, 5, 131 - 174, (1957).