

REACTIONS CO, H₂ - SYNTHÈSE DU METHANOL SUR CHROMITE DE ZINC
 ETUDE D'ESPECES CHIMISORBÉES A LA SURFACE DU CATALYSEUR
 SCHEMAS REACTIONNELS POSSIBLES

A. DELUZARCHE, R. KIEFFER, A. MUTH

(Received in France 19 June 1977; received in UK for publication 2 August 1977)

Laboratoire de Chimie Organique Appliquée, Associé au CNRS,
 Institut de Chimie, Université Louis Pasteur
 1, rue Blaise Pascal, 67008 STRASBOURG - France

Dans la synthèse du méthanol à partir de CO et H₂, on a admis la formation d'un complexe de surface, ¹⁻⁴ CH_3O dont la réduction et l'élimination sous forme de CH₃OH sont déterminantes du point de vue cinétique.

On a d'autre part montré que la synthèse de CH₃OH pouvait prendre place directement à partir de CO₂ et H₂⁵ et, la réaction s'arrêtant avec un gaz sans CO₂ et H₂O, on en a conclu que le méthanol était obtenu par hydrogénation de CO₂ et non de CO⁶.

Dans une précédente note,⁷ nous avons décrit une méthode d'étude d'espèces chimisorbées à la surface d'un catalyseur au fer et nous avons pu montrer des alternances de restes carboxylates et alcoxydes.

Dans la présente étude, nous avons appliqué la même méthodologie à un catalyseur industriel au chromite de zinc utilisé dans la synthèse du méthanol, les conditions expérimentales (250°, 50 bars) étant choisies pour éviter la formation de diméthyléther.

Les résultats obtenus conduisent à écrire (sans faire d'hypothèses sur l'existence de sites différents CO ou H), le schéma I.

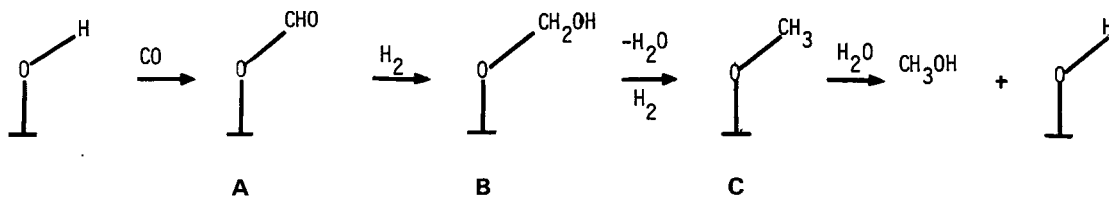


Schéma I

A a été mis en évidence sous forme de formate de méthyle (action de $\text{SO}_4(\text{CH}_3)_2$) sur une petite partie du catalyseur prélevée du réacteur, C sous forme de CH_3OH (action de H_2O) et de $\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_5$ (action de $\text{SO}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$). B n'a pas été identifié.

Le schéma I propose l'élimination de CH_3O par action de l'eau et non par l'hydrogène.^{1, 3, 4} Les catalyseurs utilisés dans les essais précédents^{1, 3, 4} ayant été traités préalablement par CO , H_2 portaient vraisemblablement des restes formates.

On peut expliquer l'arrêt de la réaction en absence de CO_2 , H_2O ⁶ en supposant qu'une partie même faible de l'eau formée dans un système en équilibre est éliminée du réacteur. Il en résulte que l'élimination des restes méthoxy serait bloquée (Schéma I). C'est donc la présence de CO_2 ou H_2O qui serait indispensable dans le gaz de synthèse. On ne peut exclure cependant des coupures hydrogénantes de radicaux OCH_3 et le schéma II est aussi possible.

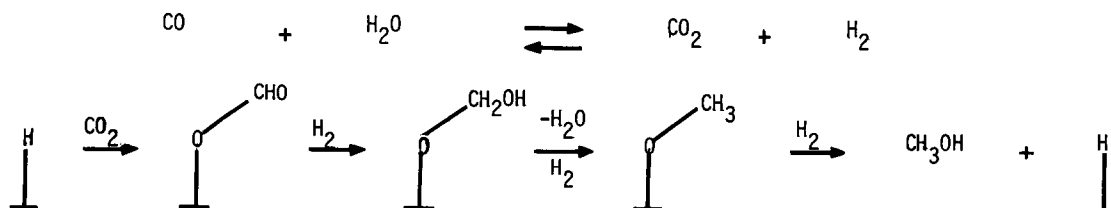
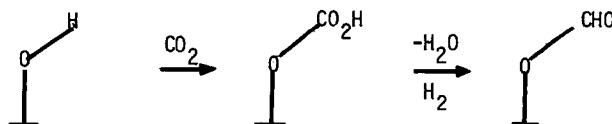


Schéma II

Il en est de même de la réduction en formates de carbonates ou bicarbonates pouvant être obtenus par action de CO_2 sur des sites OH.



Tous ces schémas, n'excluant pas d'autres possibilités, font cependant alterner des restes formate et méthoxy sur le catalyseur. En régime permanent (CO , H_2), nous obtenons 0,5% environ de formate de méthyle dans le méthanol et le rapport des espèces adsorbées $\text{CH}_3\text{O}^-/\text{HCOO}^-$ est d'environ 8, ce résultat étant cohérent avec le passage de CH_3O^- à CH_3OH , comme étape lente.

PARTIE EXPERIMENTALE

Catalyseur BASF 65% ZnO , 14% Cr (sous forme CrO_3) réduit 72 h à 400°C .

Réacteur chemisé de cuivre et muni de vannes permettant de travailler éventuellement en discontinu.

Après réduction on maintient 4 h à 150°C ; pression : 0,1 torr, puis on traite 1 h par CO à 250°C , 50 bars (système fermé) ; enfin on pompe 4 h à 150° sous 0,1 torr et laisse refroidir 14 h sous N_2 .

On prélève 2 g de catalyseur, et les traite par 2 ml de $\text{SO}_4(\text{CH}_3)_2$. Chromatographie en phase gazeuse (phases A et B) :

Formate de méthyle 63%, méthanol 13%, diméthyléther 24%. (Le méthanol et le diméthyléther peuvent être rapportés à des sites OH).

Traitement à l'hydrogène du reste de catalyseur pendant 30 mn à 250° en système fermé.

Pompage 3 h (0,1 torr à 150°C)

a) 2 g catalyseur, 2 ml H_2O . Chromatographie phases B et C : méthanol 100%

b) 2 g catalyseur, 2 ml $\text{SO}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Chromatographie phases A, B, D : formate d'éthyle 27,8%, éthylméthyléther 14,6%, diéthyléther 50,2%, éthanol 7,4%.

Etude en régime permanent (250° , 50 bars, $\text{H}_2/\text{CO} = 2$). Présence simultanée de méthoxy et formate, $\text{CH}_3\text{O}^-/\text{HCOO}^- = 7,9$, 0,5% de formate de méthyle dans le méthanol formé.

CONDITIONS CHROMATOGRAPHIQUES⁽⁺⁾

A Chromosorb 101 B Tenax C Carbowax 1540 10% + Igepal 10%

D Chromosorb 108

⁺) Avec la collaboration de Madame S. LIBS, Technicienne C.N.R.S.

Nous remercions CdF Chimie de son aide financière et la Société Courrière - Kuhlmann pour la fourniture du catalyseur.

BIBLIOGRAPHIE

- 1) T. SAIDA et A. OZAKI, Bull. Chem. Japan, 37, 1817 (1964)
- 2) G. AHARONI et H. STARER, Can. J. Chem., 52, 4044 (1974)
- 3) S. TSUCHIYA et T. SHIBA, Bull. Chem. Japan, 40, 1086 (1967)
- 4) J.L. BOROWITZ, J. Catal., 13, 106 (1969)
- 5) YU. B. KAGAN, A. YA. ROZOVSKII, G.I. LIN, E.V. SLIVINSKII, S.M. LOKTEV, L.G. LIBEROV et A.N. BASHKIROV, Kinetika I Kataliz, 16, 809 (1975)
- 6) A. YA. ROZOVSKII, YU. B. KAGAN, G.I. LIN, E.V. SLIVINSKII, S.M. LOKTEV, L.G. LIBEROV et A.N. BASHKIROV, Kinetika I Kataliz, 16, 810 (1975)
- 7) A. DELUZARCHE, J.P. HINDERMANN, R. KIEFFER, A. MUTH, M. PAPADOPOULOS et C. TANIELIAN, Tetrahedron Letters, 797 (1977)