

REACTIONS CO, H<sub>2</sub> - METHANATION (NICKEL) (P. ATM.). ESPECE FORMYLE  $\left( \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C}=\text{O} \\ | \end{array} \right)$

A. DELUZARCHE, J.P. HINDERMANN, R. KIEFFER

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

(Received in France 3 May 1978; received in UK for publication 5 June 1978)

Les propositions mécanistiques relativement anciennes sont signalées dans une publication de 1973<sup>1</sup>.

Récemment,<sup>2</sup> par une étude des énergies de liaison et de la géométrie des espèces chimisorbées sur des clusters de nickel, deux possibilités ont été retenues : mécanisme dissociatif donnant C<sub>ads</sub> et O<sub>ads</sub> puis hydrogénation de C<sub>ads</sub> en CH<sub>4</sub>, et mécanisme faisant intervenir l'espèce formyle.

Un support expérimental sérieux a été apporté au schéma dissociatif,<sup>3-8</sup> les espèces hydroxyméthyléniques  $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C}-\text{OH} \\ | \end{array}$  étant exclues<sup>5</sup>.

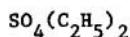
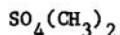
Cependant l'hypothèse de formes acylées a été retenue dans des propositions traitant du mécanisme Fischer-Tropsch,<sup>9, 10</sup> couvrant la méthanation et aussi pour cette dernière seule<sup>11</sup>. On peut ainsi se demander si à côté du mécanisme dissociatif une intervention de l'espèce formyle n'est pas possible.

Des arguments cinétiques sont en sa faveur<sup>12</sup> et des résultats obtenus<sup>13</sup> en infra-rouge dans l'adsorption de CH<sub>3</sub>OH sur nickel peuvent être interprétés comme lui correspondant.

En raison de l'intérêt de cette espèce et des doutes sur son existence nous nous sommes proposés de la mettre en évidence en appliquant une méthode de piégeage chimique<sup>14, 15</sup> d'espèces chimisorbées à la surface des catalyseurs, qui sur chromite de zinc (synthèse du méthanol) nous a permis de noter l'alternance d'entités formiate  $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{O} \end{array}$  et méthoxy  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{O} \end{array}$ .

Nous avons appliqué cette technique à un catalyseur au nickel non supporté (catalyseur fournissant du méthane) pour éviter les interférences éventuelles d'espèces dues au support, et après traitement à CO puis H<sub>2</sub> nous obtenons les résultats suivants :

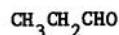
Réactifs de traitement du catalyseur



Solution aqueuse de dinitro-2,4  
phénylhydrazine

Composés obtenus

(Chromatographie en Phase Gazeuse)

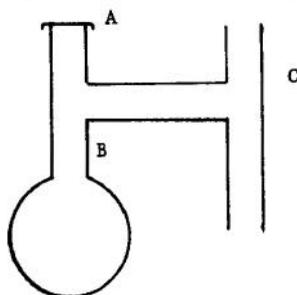


dinitro-2,4 phénylhydrazone de  $\text{CH}_2\text{O}$

Ces résultats sont cohérents avec l'existence en surface du nickel, au moins dans nos conditions opératoires, d'espèces formyles. Elles sont relativement instables et ceci nous a conduit à renoncer à leur détermination quantitative.

PARTIE EXPERIMENTALE

Pression atmosphérique. Réacteur tubulaire en verre à paroi de verre fritté supportant les catalyseurs. Robinets haut et bas. Réceptacles latéraux



- A Capuchon à jupe rabattable
- B Endroit de scellement
- C Réacteur

Catalyseur : Oxyde de Nickel Prolabo (N° 25882) réduit 48 h à 400°C. Pompage (1 h, 0,1 mm Hg, 100°C), argon 5 mn, pompage, argon (absence de  $\text{H}_2$ , contrôle C.P.G.). CO (1 h, 250°C). Pompage, argon, pompage, argon (absence de CO, C.P.G.). Température portée à 250° sous argon, puis  $\text{H}_2$  (5%) argon 5 mn. On bascule le catalyseur dans le piège (dans un essai refroidi à -80°C),,, scelle, vérifie la présence de méthane et injecte le réactif à travers A.

Traitement : 2 g catalyseur, 2 g de réactif à 80°C. (Pour  $\text{ICH}_3$  à 40°C). En C.P.G. (Head Space) on injecte au bout de 5 minutes.

A chaque essai, on effectue un contrôle par un essai à blanc du réactif.

RESULTATS

- SO<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>      3 essais (CH<sub>3</sub>OH, CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>CHO (+ 2 autres composés représentant 20% environ de l'acétaldéhyde).  
Détermination C.P.G. : conditions A et B, Head Space.
- SO<sub>4</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>      1 essai (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CHO)  
Détermination C.P.G. : condition B, Head Space.
- ICH<sub>3</sub>              2 essais (CH<sub>3</sub>OH, CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>CHO)
- a) C.P.G. : conditions A et B (2 essais), Head Space.
- b) C.P.G. : condition B (1 essai), liquide (mais dans ce cas le piège était refroidi à - 80°C et la température de réaction était de 220°, 2 mn (au lieu de 250°, 5 mn).

2-4 DNP hydrazone de CH<sub>2</sub>O : 2 g catalyseur, 2 g eau puis 2 g d'une solution saturée de 2,4 DNP hydrazine dans HCl 2N. On extrait par 2 g d'acétate d'éthyle.

CONDITIONS CHROMATOGRAPHIQUES (+)

A      Tenax                      B      Chromosorb 101

2-4 DNP hydrazone<sup>16</sup> : SE 30, 5% sur chromosorb AW DMCS, t° d'injection 320°C, détecteur 220°C, colonne 200°C, 4°C/mn, 280°C.

BIBLIOGRAPHIE

- +) Avec la collaboration de Madame S. LIBS, Technicienne C.N.R.S.
- 1) G.A. MILLS et F.W. STEFFGEN, Cat. Rev., 8, 159 (1973)
  - 2) W.A. GODDART, S.P. WALCH, A.K. RAPPE, T. HUPTON et C.F. MELIUS, J. Vac. Sci. Technol., 14, 416 (1977)
  - 3) R. WENTRECK, B.J. WOOD et H. WISE, J. of Cat., 43, 363 (1976)
  - 4) M. ARAKI et V. PONEC, J. of Cat., 44, 439 (1976)
  - 5) G.A. MERLIN, J.A. DELMON et M. PRIMET, C. R. Acad. Sci. Paris, 284, 163 (1977)
  - 6) J.E. TRACY, J. Chem. Phys., 56, 2736 (1972)
  - 7) H.H. MADDEN, C. ERTL, Surf. Sci., 35, 211 (1973)
  - 8) P.B. TOTTRUP, J. of Cat., 42, 29 (1976)

- 9) H. SCHULZ, Erdöl und Kohle, 123 (1977)
- 10) G. HENRICI-OLIVÉ et S. OLIVÉ, Ang. Chem., 15, 135 (1976)
- 11) J.L. BOUSQUET, P.C. GRAVELLE et S.T. TEICHNER, Bull. Soc. Chim. Fr., 3693 (1972)
- 12) M.A. VANNICE, J. of Cat., 37, 462 (1975) références citées
- 13) G. BLYHOLDER et D. NEFF, J. Phys. Chem., 70, 1738 (1966)
- 14) A. DELUZARCHE, J.P. HINDERMANN, R. KIEFFER, A. MUTH, M. PAPADOPOULOS et C. TANIELIAN, Tetrahedron Letters, 797 (1977)
- 15) A. DELUZARCHE, R. KIEFFER et A. MUTH, Tetrahedron Letters, 3357 (1977)
- 16) J. SOUKUP, R.S. SCARPELLIUS et E. DANIELCZIK, Anal. Chem., 36, 2255 (1964)