

REACTIONS CO, H<sub>2</sub>. INTERVENTION DE FORMIATES DE SURFACE PORTES PAR LE SUPPORT  
DANS LA REACTION DE METHANATION (CATALYSEUR Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni)

R. KIEFFER, R. STUPFLER et A. DELUZARCHE

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

Surface formates supported on alumina are active species in the methanation of CO on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni catalysts. Their reduction occurs concurrently with the hydrogenation of surface carbon. Hydrogen spillover could explain the formate transformation.

L'hydrogénation du carbone de surface semble constituer la voie mécanistique principale dans la formation de méthane à partir de CO, H<sub>2</sub> au moins sur catalyseur au nickel<sup>1</sup>. Cependant Rabo, Risch et Poutsma<sup>2</sup> ont montré qu'à côté de ce mécanisme, un autre concernant le CO chimisorbé et non dissocié, pouvait aussi intervenir. L'espèce  $\overset{\text{H}}{\underset{\text{I}}{\text{C}}}\text{-O}$  a d'ailleurs été mise en évidence sur nickel<sup>3</sup>.

La nature du support peut influencer le cours de la réaction de méthanation<sup>4</sup>. En passant du catalyseur classique SiO<sub>2</sub>/Ni à Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni une différence importante s'introduit au niveau de la chimisorption du CO. Nous observons après action de CO, la présence de formiates sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et leur absence sur SiO<sub>2</sub> et Ni, le contrôle ayant été assuré par piégeage chimique<sup>5</sup> et par d'autres auteurs, par spectroscopie infra-rouge<sup>6</sup>.

Ayant noté dans un travail antérieur<sup>5</sup> que les formiates portés sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni pouvaient être réduits en méthane, il nous a paru intéressant d'étudier leur évolution en fonction du temps d'hydrogénation ainsi que l'importance de cette réaction dans la formation du méthane.

La figure 1 montre que dans nos conditions opératoires (température d'hydrogénation 160°C, catalyseur contenant 8,3 10<sup>-6</sup> moles/g de formiates), la réduction des formiates n'est pas la seule réaction responsable de la formation du méthane.

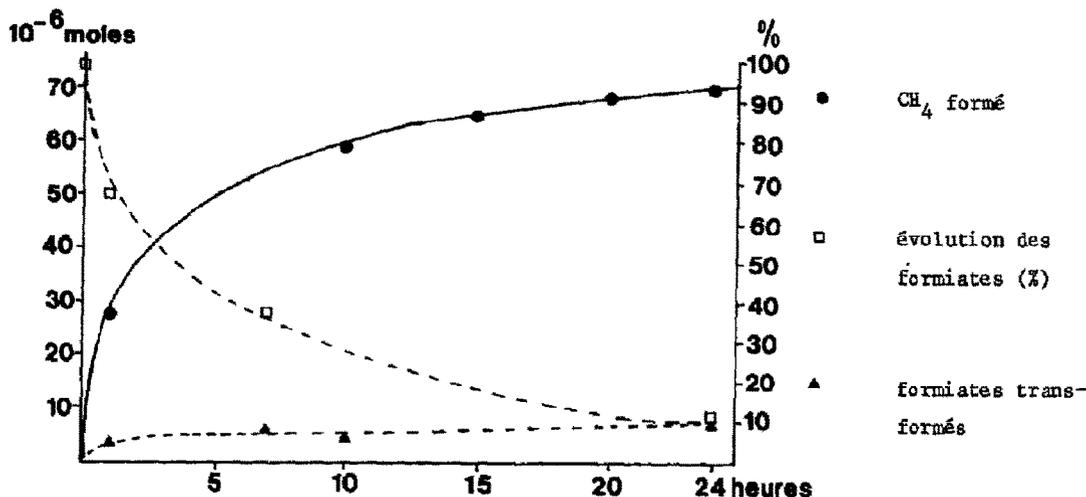


Figure 1. Formation de méthane et évolution des formiates à 160°C (1 g catalyseur  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ )

Le bilan de la réaction, après 24 heures d'hydrogénation à 160°C, fait apparaître que la réduction des formiates représente 10,6% du méthane formé ; la vitesse initiale de formation de ce dernier étant d'autre part dix fois supérieure à la vitesse initiale de disparition des formiates. Ces deux réactions peuvent cependant être considérées comme relativement lentes.

Rabo, Risch et Poutsma<sup>2</sup> ont montré sur  $\text{SiO}_2/\text{Ni}$  à 200°C, que CO conduisait à du carbone de surface et du CO non dissocié et que leur hydrogénation conduisait au méthane même à 23°C. Cependant Heal, Leisegang et Torrington<sup>7</sup> qui ont suivi par infra-rouge la transformation de CO chimisorbé en méthane ont observé que cette réaction ne se produisait qu'au-dessus de 190°C. Ces résultats permettent d'envisager dans notre cas, la possibilité de formation de "carbones variés"<sup>5</sup> (carbures<sup>8</sup>, carbone superficiel<sup>9</sup>, dépôt carboné<sup>10</sup>, espèces carburées<sup>11</sup>), par action de CO sur  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$  à 250°C, puis l'hydrogénation de ces espèces à 160°C.

L'hydrogénation des formiates sur  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  est une réaction directe et non la conséquence de la réaction de CO ou  $\text{CO}_2$  provenant d'une décomposition préalable. En effet à 160°C les formiates de surface fixés sur  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ne sont pas décomposés en absence d'hydrogène. Un échantillon de catalyseur présente après 24 heures de chauffage sous vide la même quantité de formiates qu'avant le traitement ( $8,3 \cdot 10^{-6}$  moles/g catalyseur) ; l'analyse de la phase gazeuse révèle l'absence de  $\text{CH}_4$ , CO,  $\text{CO}_2$ .

La réduction des formiates est observée non seulement sur les espèces fixées sur  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$  mais aussi sur celles supportées par  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mélangées grossièrement à  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$  (b). Ce résultat peut s'expliquer par l'existence d'hydrogène "activé", en relation avec l'effet "spillover" d'hydrogène déjà mis en évidence dans d'autres réactions<sup>12</sup>.

PARTIE EXPERIMENTALE

Nous utilisons l'appareillage et un mode opératoire très proche de ceux décrits dans la référence 6 (10% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>7</sup>)

a) 5 g de catalyseur Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont réduits 24 h à 400°C par H<sub>2</sub> (10 ml mm<sup>-1</sup>), on élimine H<sub>2</sub> sous 10<sup>-1</sup> torr pendant 1 h à 400°C, fait réagir CO pendant 14 h à 250°C (2 mlmm<sup>-1</sup>). Ensuite on élimine CO sous 10<sup>-1</sup> torr pendant 1 h à 170°C et répartit le catalyseur dans 6 bulbesscellés, chauffe sous H<sub>2</sub> à 160°C, de 1 à 24 h, ou sous vide durant 24 h (Témoin).

Analyses en chromatographie en phase gazeuse<sup>(+)</sup>

- Formiates : voir référence 6, p. 1666, 1667.
- CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> : Appareil Hewlett Packard 5700 A, détecteur catharomètre, gaz vecteur H<sub>2</sub>, 30 ml/mm, colonne n° 4<sup>6</sup>.
- CO<sub>2</sub>, CO : appareil F et M 720, détecteur catharomètre, gaz vecteur CH<sub>4</sub>, 10 ml/mm, colonne n° 3<sup>6</sup>.

b) appareil comprenant 2 parties séparées par une paroi fragile.

- 1 g de catalyseur Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est réduit et H<sub>2</sub> éliminé (voir a)
- 5 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>γ sont traités par CO pendant 16 h à 185°C (2 ml mm<sup>-1</sup>), CO est éliminé sous 10<sup>-1</sup> torr, pendant 30 mn à 120°C. On dose les formiates (4,7 10<sup>-6</sup> moles/g) puis mélange grossièrement les 2 solides. 1 g de mélange chauffé 30 mn à 168°C montre la présence de CH<sub>4</sub> et l'absence de CO<sub>2</sub> et CO.

BIBLIOGRAPHIE

- +) Avec la collaboration de Madame S. LIBS et Mademoiselle E. SCHLEIFFER, techniciennes CNRS.
- 1) R. WENTRECK et B.J. WOOD, J. Catal., 43, 363 (1976),  
M. ARAKI et W. PONEC, J. Catal., 44, 439 (1976),  
P.B. TOTTRUP, J. Catal., 42, 29 (1976),  
J.E. TRACY, J. Chem. Phys., 56, 2736 (1972),  
H.H. MEDDEN et C.ERTL, Surface Sci., 35, 211 (1977),  
P. BILOEN, J.N. HELLE et W.M.H. SACHTLER, J. Catal., 58, 95 (1979).
  - 2) J.A. RABO, A.P. RISCH et M.L. POUTSMA, J. Catal., 53, 295 (1978).
  - 3) A. DELUZARCHE, J.P. HINDERMANN et R. KIEFFER, Tetrahedron Letters, 2787 (1978).
  - 4) M.A. VANNICE, J. Catal., 44, 152 (1976).

- 5) A. DELUZARCHE, J. CRESSELY et R. KIEFFER, J. Chem. Research, (S) 136, (M) 1655 (1979).
- 6) M.L. HAIR, Infrared Spectroscopy in surface chemistry, Ed. M. Dekker, 158 (1967),  
P. FLINK, Revue Roumaine de Chimie, 14, 811 (1969),  
W.A. PLISKIN et R.P. EISCHENS, Z. Phys. Chem. (Frankfurt), 24, 11 (1960),  
R.A. DALLA BETTA et M. SHELEF, J. Catal., 48, 111 (1977).
- 7) M.J. HEAL, E.C. LEISEGANG et R.C. TORRINGTON, J. Catal., 42, 10 (1976).
- 8) F. FISCHER, Brennstoff Chem., 24, 489 (1930).
- 9) V. PONEC, Cat. Rev., 18, 151 (1978).
- 10) B.A. SEXTON et G.A. SOMORJAI, J. Catal., 46, 167 (1977).
- 11) P. BILOEN, J.N. HELLE et M.H. SÄCHTLER, J. Catal., 58, 95 (1979).
- 12) G.C. BOND et P.A. SERMON, Cat. Rev., 8, 211 (1973),  
S.J. TEICHNER, A.R. MAZABRARD, G. PAJONK, G.E.E. GARDES et C. HOANG-VAN, J. Colloid Interface Sc., 58, 88 (1977).

(Received in France 12 June 1980)