

Quelques observations sur le rôle des réactions dans l'état solide dans la formation et le vieillissement des catalyseurs; par G. NATTA.

(Institut de Chimie Industrielle de l'Université de Milan (Italie)).

En prenant comme exemple la préparation du fer pour la synthèse de NH_3 et celle de ZnO utilisé dans la synthèse du méthanol l'auteur explique que les meilleurs catalyseurs des réactions entre gaz sont obtenus par des décompositions ou des réductions à l'état solide, accompagnées d'une diminution de volume qui conserve la forme extérieure de chaque grain de catalyseur, et sa résistance mécanique.

Dans de nombreux cas, l'action des promoteurs, par exemple Cr_2O_3 pour ZnO est mécanique: elle empêche le vieillissement, c'est-à-dire la destruction de la structure favorable par des phénomènes de recristallisation.

La préparation des catalyseurs sélectifs est en général plus laborieuse que celle des catalyseurs simples. Dans certains cas, les oxydes n'agissent que s'ils sont complètement combinés (molybdate de fer dans l'oxydation du méthanol); dans d'autres, l'activité diminue fortement dès qu'une proportion notable de l'un des corps est entrée en combinaison. L'auteur résume ses travaux sur le catalyseur utilisé dans la synthèse du butadiène à partir de l'alcool: mélange de MgO et SiO_2 , qu'il est nécessaire de régénérer fréquemment pour éviter la formation de silicate de Mg .

On sait que dans la catalyse hétérogène avec des gaz ou des liquides réagissant en présence d'un catalyseur solide, les réactions ont lieu entre les produits d'absorption activée sur le catalyseur. On peut considérer ces réactions comme des réactions à l'état solide, parce que les molécules qui sont liées par l'adsorption activée à la surface d'un réseau cristallin sont fixées dans un état particulier qui a les mêmes caractères que l'état solide.

La fixation des molécules sur la surface des plans de plus faible densité atomique du réseau des catalyseurs cristallins a été démontrée dans beaucoup de cas, par exemple dans l'adsorption activée de l'éthylène. TWIGG et RIDEAL (1) ont observé qu'il y a entre la forme et les dimensions du réseau cristallin du métal adsorbant une correspondance telle que les distances entre les atomes de carbone de la molécule adsorbée et les atomes adsorbants seraient les mêmes que celles qu'on aurait dans le réseau d'un composé solide.

Nous avons observé parfois une solidification de la couche adsorbée même dans l'adsorption physique. Les couches monomoléculaires des corps gras adsorbés sur la surface des solides présentent, à l'examen par diffraction électronique, les phénomènes d'interférence des réseaux cristallins, même si le corps gras est examiné à une température à laquelle il serait liquide à l'état non adsorbé (2). En effet, pendant l'examen par rayons électroniques, les échantillons examinés s'échauffent de plusieurs dizaines de degrés au-dessus de la température de fusion des corps gras.

On peut pourtant généraliser l'hypothèse que les substances (même les gaz) fixées par l'adsorption activée sur les catalyseurs se trouvent dans un état qui a les caractères de l'état solide et que toute réaction catalytique avec des catalyseurs solides serait pour cette raison une réaction à l'état solide. Mais je ne considérerai pas ici les réactions catalytiques en elles-mêmes, même si elles sont des réactions à l'état solide. Je me bornerai à examiner les réactions à l'état solide qui ont lieu dans la formation et le vieillissement des catalyseurs, c'est-à-dire la formation et la conservation d'une surface et d'une porosité des grains des catalyseurs qui permettent une adsorption activée rapide et importante.

Réactions à l'état solide dans la préparation de catalyseurs.

La plupart des catalyseurs solides employés dans la catalyse hétérogène sont obtenus, au moins dans la dernière phase de leur préparation, par une réaction à l'état solide. En général, les catalyseurs métalliques

sont obtenus par réduction des oxydes (Fe dans la synthèse de l'ammoniac, Ni sur kieselguhr pour l'hydrogénation, etc) ou par décomposition thermique de certains composés solides (Ni obtenu par décomposition du formiate, etc.). Les oxydes utilisés comme catalyseurs sont préparés par décomposition de sels (carbonates, oxalates, hydroxydes). En effet, une porosité suffisante avec de nombreux centres actifs est en général obtenue facilement par une réduction à l'état solide, qui conduit à une diminution du volume moléculaire initial. Dans le cas où le catalyseur est fixe et non supporté, on obtient ainsi une résistance mécanique suffisante pour l'emploi pratique, mais ceci n'a lieu que si la diminution du volume moléculaire n'est pas supérieure à 50-55 % du volume initial.

Catalyseur	Composition initiale	Diminution du volume moléculaire	Activité et durée du catalyseur
Fe (synthèse de NH_3)	Fe_2O_3	52 %	bonnes
	95 % Fe_2O_3 + 5 % FeCr_2O_4 (sol. solide)	50	très élevées
	Fe_2O_3	67	mauvaises
ZnO (synthèse du méthanol)	ZnCO_3	49,2	bonnes
	90 % ZnCO_3 + 10 % ZnCrO_4	47,9	très élevées
	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	56,4	mauvaises
	$\text{Zn}_2\text{C}_2\text{O}_4$	75,9	mauvaises
	$\text{Zn}(\text{HCO}_3)_2$	78,2	mauvaises

Dans les cas (Fe provenant de Fe_2O_3 et ZnO provenant de ZnCO_3 par exemple), où le volume apparent, c'est-à-dire les dimensions extérieures des grains des catalyseurs ne se modifient pas pendant la réaction de décomposition, on obtient une très grande porosité et une résistance mécanique suffisante. Mais lorsque la contraction du volume moléculaire est plus élevée, le produit obtenu n'a pas de cohésion et tombe facilement en poudre ou se fritte. Il ne peut être employé que mis en suspension pour les réactions en phase liquide, ou comme catalyseur sur support. C'est le cas du chromite de cuivre obtenu par décomposition du chromate de cuivre et d'ammonium, du nickel obtenu par décomposition du formiate, etc. Le fer obtenu par réduction de la magnétite et l'oxyde de zinc obtenu par décomposition à basse température de la smithsonite présentent à l'examen aux rayons X des raies plus fines que d'autres catalyseurs préparés par décomposition de substances amorphes et qui sont

des catalyseurs moins bons. Il n'y a pas de relation entre l'activité catalytique des catalyseurs préparés par des méthodes différentes et les diagrammes de rayons X. MATHIEU (3) avait observé le même fait dans l'examen d'autres catalyseurs.

L'activité catalytique d'un catalyseur qui est en pratique employé en gros morceaux et qui doit avoir une bonne conductibilité thermique, ne dépend pas seulement de la surface totale des germes cristallins, qui peut être déterminée sur les diagrammes X, mais de la facilité avec laquelle les molécules réagissantes pénètrent dans le catalyseur, s'y fixent et peuvent en être éliminées. Des catalyseurs formés par des cristaux relativement grands, séparés par des lacunes perméables sont plus actifs que ceux formés par des cristaux plus petits mais moins perméables.

Il semblerait, selon Mathieu, que l'on puisse affirmer l'existence d'un caractère commun à toutes les structures des meilleurs catalyseurs : ce sont toutes des structures lacunaires.

Je crois que ce sont surtout les lacunes entre les cristaux et non pas seulement les lacunes réticulaires qui ont une très grande importance. Une plus grande facilité de diffusion et d'adsorption des molécules réagissantes peut expliquer le phénomène de « souvenir » : par exemple la grande activité de ZnO obtenu par décomposition des carbonates de zinc dans les réactions de conversion de CO et CO₂ ou de réduction de CO₂ en CH₃OH (4), l'activité du cobalt obtenu par décomposition du formiate dans l'oxosynthèse, etc.

Voici par exemple les vitesses de réaction dans la transformation $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ avec des catalyseurs constitués de ZnO obtenu par décomposition thermique de différents sels de zinc.

Sels de zinc	Produits de décomposition gazeux	Vitesse de réaction dans la conversion de CO
Smithsonite (ZnCO_3)	CO_2	421
$5 \text{ZnO} \cdot 2 \text{CO}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	678
Zn_2CO_3	$\text{CO}_2 + \text{CO}$	366
$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	$\text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{CO}_2$	145,5
$\text{Zn}(\text{OH})_2$	H_2O	91,5
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	$\text{NO} + \text{NO}_2$	13,5

Les catalyseurs dont la formation s'accompagne d'un départ de CO₂ sont les plus actifs. Le ZnO obtenu par décomposition de la smithsonite est plus résistant au vieillissement.

Les structures obtenues par décomposition des composés à volume moléculaire élevé ont laissé dans leur formation une voie livrant passage aux molécules des gaz libérés dans la réaction de décomposition. Si le produit solide de réaction possède le même volume initial apparent que le composé initial, il possède une porosité favorable à la circulation des molécules réagissantes lorsqu'on l'emploie comme catalyseur.

Les promoteurs.

Dans une monographie sur les catalyseurs mixtes que j'avais préparée avec R. RIGAMONTI, mais qui, à cause de la guerre n'a pas encore été publiée, nous avons établi une classification des catalyseurs mixtes d'après leur structure cristalline. Parmi les promoteurs on a distingué ceux qui forment des solutions solides et entrent dans le réseau cristallin en le déformant, ceux qui se combinent à la surface de la substance catalytique, ceux qui sont mécaniquement dispersés à l'extérieur de la substance catalytiquement active. Une autre classe est formée par les catalyseurs

supportés et une autre encore par les mélanges de constituants à action spécifique catalytique différente.

Dans tous les cas, cependant, au cours de l'usage, on peut avoir des réactions chimiques ou des phénomènes de recristallisation, qui sont d'autant plus rapides que la différence entre la température de travail et celle de fusion ou de sublimation des constituants est plus faible.

Aussi, dans les solutions solides, la température de fusion du promoteur dissous a une grande importance. Parmi les solutions solides des oxydes bivalents, l'oxyde de magnésium, qui fond très haut, est un des meilleurs promoteurs de l'oxyde de zinc par exemple, qui, seul, recristallise facilement (5).

Dans la formation des solutions solides on a des déformations réticulaires, qui dépendent des modalités de leur préparation, et qui peuvent avoir une influence sur l'activité catalytique. En outre, les cristaux plus petits présentent en général une constante réticulaire plus grande que ceux qui sont plus développés, comme l'ont montré JONES et FINCH (6).

J'ai pu observer un cas assez intéressant de solutions solides anormales préparées en précipitant le platine sur une lame d'argent et en dissolvant ensuite l'argent par l'acide azotique. On obtient des pellicules très minces qui, examinées par diffraction électronique ont donné la même constante réticulaire que l'argent sur lequel elles ont été déposées (4,08 Å). Il suffit de chauffer ces pellicules pendant une heure et demie à 90° pour observer une contraction de la constante réticulaire à 4,035 Å, et pendant 17 heures à 90° pour obtenir une constante réticulaire de 4,005 Å, qui est celle des solutions solides Ag-Pt stables (7).

Cet exemple est un peu exceptionnel, mais dans beaucoup de cas de catalyse on observe que les solutions solides, employées comme catalyseurs à haute température présentent aux rayons X des lignes de diffraction plus étroites après un long usage. Ceci correspond à une homogénéisation et à une recristallisation. En général ces phénomènes sont accompagnés d'une diminution de l'activité catalytique.

Il est souvent difficile de distinguer l'influence de l'homogénéisation de celle de la recristallisation. RIENACKER (8) cependant a montré que dans le cas des alliages Cu-Au et Cu-Pd l'énergie d'activation est plus petite pour les structures à atomes ordonnés que pour les structures désordonnées.

Depuis longtemps on sait que, dans les catalyseurs à base de fer métallique employés dans la synthèse de l'ammoniac, la persistance de l'action catalytique pendant 1 ou 2 ans de travail est obtenue par l'action de promoteurs, qui sont des oxydes difficilement fusibles et réductibles (MgO , Cr_2O_3 , Al_2O_3 ,...) formant des spinelles qui se dissolvent à l'état solide dans la magnétite, avant la réduction de celle-ci en fer métallique. Ces oxydes non réductibles, dispersés presque à l'état moléculaire dans le fer réduit, empêchent sa recristallisation et exaltent donc son activité catalytique.

J'avais pu également montrer que dans la synthèse du méthanol, avec les catalyseurs sélectifs à l'oxyde de zinc, la plupart des promoteurs ont surtout une action physique (5).

Les catalyseurs les plus connus sont les catalyseurs mixtes $\text{ZnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$. On peut préparer ces catalyseurs par des méthodes différentes :

1° En coprecipitant les hydroxydes ou les carbonates basiques de zinc et de chrome qui sont transformés en oxydes par chauffage.

2° En précipitant le chromate basique de zinc ou en préparant un mélange d'oxyde de zinc et de chromate de zinc et en les réduisant ensuite par l'hydrogène.

Dans tous les cas l'action catalytique sélective

dans la synthèse du méthanol est due à l'oxyde de zinc. A mon avis, l'action du chrome n'est que d'empêcher la recristallisation du ZnO , qui se produirait très vite si on employait le corps pur. Dans la réduction du chromate de zinc ou dans la déshydratation de l'oxyde de zinc trivalent il y a une réduction de volume qui favorise une structure lacunaire et une porosité du catalyseur.

A mon avis l'activité catalytique n'est pas due à des influences topochimiques des surfaces de contact entre les molécules de ZnO et de Cr_2O_3 . Il est en effet possible d'obtenir des catalyseurs très actifs avec le seul ZnO , mais ils ont une vie éphémère : après quelques heures de travail leur activité a beaucoup diminué. Les diagrammes de Debye-Scherrer montrent que l'oxyde, qui donnait auparavant des bandes larges, fournit ensuite les raies très étroites de l'oxyde de zinc bien cristallisé.

En présence du chrome la cristallisation est empêchée et le catalyseur maintient son activité avec l'âge.

Ce n'est pas le chromite de zinc qui est la substance active, mais l'oxyde de zinc, et, en réalité, de très petites quantités de Cr_2O_3 sont suffisantes pour obtenir de bons catalyseurs. Les meilleurs ne donnent presque pas d'interférences aux rayons X, ou ils donnent seulement les bandes très larges des substances presque amorphes, parce que l'oxyde de chrome très divisé empêche la cristallisation de l'oxyde de zinc.

Si l'on chauffe jusqu'à une température à laquelle il se forme du ZnO cristallin ou le composé cristallisé $\text{ZnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ qui a la structure des spinelles, l'activité catalytique disparaît presque complètement. En outre, le produit de réduction du chromate neutre de zinc pur est moins actif que ceux qui proviennent des chromates basiques ou de l'imbibition de l'oxyde de zinc très divisé avec de petites quantités d'une solution d'acide chromique.

La température élevée de fusion de Cr_2O_3 qui est en relation avec la lenteur de la diffusion à l'état solide empêche les phénomènes de recristallisation de l'oxyde de zinc.

L'oxyde d'aluminium est également un promoteur, mais il a une action moins favorable, parce qu'il n'empêche pas autant que l'oxyde de chrome, la recristallisation, et parce que, par son action déshydratante, il provoque la formation de l'éther méthylique.

Les catalyseurs ZnO-Cu obtenus par réduction des mélanges des oxydes ont une activité extraordinaire à basse température, mais ils sont plus sensibles à la surchauffe et aux poisons. Dans ce cas, le promoteur a non seulement une action physique, mais aussi une action catalytique. On sait que la plus grande activité est présentée par les mélanges d'oxydes obtenus par coprécipitation (5).

L'hypothèse admise par beaucoup de chimistes de l'industrie allemande, que l'action catalytique est due à la surface de contact entre des phases solides différentes n'est pas, à mon avis, justifiée dans la plupart des cas.

J'ai pu préparer de bons catalyseurs pour la synthèse du méthanol qui sont homogènes et contiennent le promoteur en solution solide. Quelques variétés du minéral cristallin smithsonite (carbonate neutre de zinc) qui contiennent seulement de très petites quantités d'oxydes bivalents en solution solide sont de très bons catalyseurs.

L'oxyde de zinc obtenu par décomposition de l'acétate fondu (décomposition accompagnée d'un important dégagement gazeux) est un bon catalyseur pour les réactions de synthèse du méthanol et pour les cétonisations. Il est formé par des cristaux qui donnent aux rayons X des raies très fines, mais entre la texture des cristaux il y a des vides assez grands qui favorisent la diffusion dans l'intérieur des grains du catalyseur.

Dans ce cas on pourrait penser que la petite quantité de carbone (quelques millièmes) qui se forme dans la décomposition thermique de l'acétate et qui colore quelquefois légèrement le catalyseur en gris a une action promotrice, mais cette action ne pourrait être que physique ; elle empêcherait la recristallisation. La smithsonite décomposée à 450° , aussi bien que le ZnO obtenu à partir de l'acétate présentent des raies plus fines que les catalyseurs $\text{ZnO} + \text{Cr}_2\text{O}_3$.

Action promotrice des oxydes dans les catalyseurs métalliques.

Beaucoup de catalyseurs employés dans l'industrie pour les réactions d'hydrogénation ou de déshydrogénation sont des métaux (Ni , Co , Cu ...). On a observé dans plusieurs cas que l'activité catalytique est meilleure si, dans la préparation du catalyseur par réduction de l'oxyde, la réduction n'est pas complète.

La fabrication de l'aldéhyde acétique par déshydrogénation thermique de l'alcool était obtenue, dans l'industrie, à $300^\circ\text{--}350^\circ$ par l'oxyde de cuivre fritté, qui est partiellement réduit par l'hydrogène formé lors de la déshydrogénation de l'alcool. Le catalyseur a une vie de plusieurs mois, mais son activité diminue avec la progression de la réduction de l'oxyde de cuivre et disparaît presque quand le catalyseur est complètement réduit.

Seul l'oxyde fritté, qui est moins facilement réductible, peut être employé en pratique, comme catalyseur : il transforme quelques centaines de fois son poids en acétaldéhyde, tandis que l'oxyde obtenu par calcination à basse température de l'hydroxyde ou du carbonate précipité, qui a une plus grande surface et contient des cristaux plus petits et plus facilement réductibles, n'a qu'une activité éphémère. L'oxyde fritté conserve son volume apparent pendant le travail et, à l'état partiellement réduit, il doit avoir une structure lacunaire et poreuse qui favorise la diffusion des gaz dans l'intérieur du catalyseur.

Dans la synthèse Fischer-Tropsch des hydrocarbures, le cobalt métallique, supporté sur kiesekguhr n'est un bon catalyseur que s'il n'est pas complètement réduit à haute température. Il semble qu'une quantité résiduelle d'oxyde de 20 à 30 % donne la meilleure activité. On observe la même chose dans l'oxosynthèse des aldéhydes.

Dans tous ces cas, on observe une réduction ultérieure de l'oxyde pendant l'usage comme catalyseur, et on peut attribuer la persistance de l'action catalytique, d'abord à la formation de nouveaux centres actifs remplaçant ceux qui disparaissent par recristallisation du métal formé, et ensuite à la structure lacunaire produite par la réduction à basse température.

Formation de centres actifs par corrosion.

Je ne parlerai pas ici des nombreux catalyseurs qui, comme le nickel Raney, sont bien connus et que l'on obtient par corrosions des alliages. A. TAYLOR et J. WEISS (9) attribuent l'activité du nickel Raney à l'alliage NiAl_3 , qui maintient sa structure et son arrangement des atomes de nickel sans s'effondrer, même lorsque 95 % environ de l'aluminium ont été dissous. MATHIEU (3) a établi une relation entre l'activité et la structure lacunaire qui en résulte. Je signalerai seulement quelques cas intéressants où la corrosion se produit pendant l'emploi du catalyseur.

Nous avons observé dans une étude sur l'oxosynthèse que j'avais effectuée avec E. BEATI (10), que le cobalt est plus actif lorsqu'il contient de petites quantités de fer. Au cours de l'emploi, le fer est len-

tement enlevé du catalyseur sous forme de fer-pentacarbonyl gazeux. On a ici une espèce de corrosion des cristaux constitués par des solutions solides cobalt-fer. Le cobalt qui reste est plus actif et devrait posséder une structure plus lacunaire que celui qui ne contenait pas de fer.

L'emploi, comme catalyseurs, de composés formés d'oxydes.

J'ai déjà parlé du chromite de zinc que l'on obtient par réduction du chromate de zinc, comme catalyseur dans la synthèse du méthanol. Dans ce cas, on n'a pas pu montrer que le chromite de zinc est, par lui-même, un catalyseur plus actif que l'oxyde de zinc et il semble agir plutôt comme promoteur de ZnO. Les mélanges intimes avec excès de ZnO libre sont plus actifs que le chromite seul.

Il existe des combinaisons formées d'oxydes, qui ont une très grande importance dans la catalyse. Le chromite de cuivre est un exemple très intéressant. Parmi tous les catalyseurs d'hydrogénation contenant du cuivre, c'est certainement le plus important. Il possède une certaine action sélective, puisqu'il permet l'hydrogénation des acides en alcools, même à température assez élevée, sans réduction ultérieure de l'alcool en hydrocarbure, et il peut réduire les aldéhydes cycliques non saturés en alcool sans hydrogéner le noyau.

On avait déjà remarqué dans d'autres cas que le cuivre pur a une très faible action catalytique, due probablement à sa facile recristallisation, et que l'oxyde de cuivre, partiellement réduit, est un bon catalyseur. Si on emploie l'oxyde de cuivre, même en présence d'autres oxydes en mélange ou en solution solide comme promoteurs dans l'hydrogénation des acides gras en alcools, on obtient de bons catalyseurs; cependant, ils sont très sensibles à la surchauffe, parce qu'ils peuvent être complètement réduits dès que la température de travail s'élève un peu. Le chromite de cuivre d'ADKINS (11), obtenu par décomposition thermique du chromate de cuivre et d'ammonium, doit sa résistance à la surchauffe à la propriété être moins réductible que l'oxyde de cuivre pur et que ses mélanges ou solutions solides. On pourrait prévoir thermodynamiquement d'une façon approximative l'augmentation de la température de réduction des oxydes lorsqu'ils sont combinés avec des oxydes non réductibles si l'on connaît la variation d'énergie libre due à la formation du composé entre les oxydes.

On observe aussi une légère augmentation de la température de réduction dans les solutions solides d'un oxyde réductible avec des oxydes non réductibles, mais elle est toujours plus faible que celle que l'on obtient dans le cas de combinaison entre les oxydes.

Catalyseurs sélectifs.

La préparation des catalyseurs sélectifs présente en général plus de difficultés que celle des catalyseurs ordinaires. Dans certains cas, les oxydes qui composent le catalyseur n'agissent que s'ils sont complètement combinés. Les catalyseurs sélectifs au molybdate de fer employés pour l'oxydation du méthanol en formaldéhyde, et qui ont une très grande importance pratique, donnent de bons rendements si tout le fer est combiné. Nous avons observé qu'il suffit qu'une très petite quantité de l'oxyde de fer soit libre pour que le rendement de la catalyse diminue fortement à cause de la combustion de la formaldéhyde formée. Les conditions de précipitation et de chauffage du molybdate de fer ont une très grande importance, parce que l'hydroxyde de fer, qui peut se former dans

la précipitation, réagit complètement avec l'excès de molybdène présent. Même si l'on réduit le catalyseur par un excès d'alcool avec séparation du fer, le catalyseur perd complètement sa sélectivité.

L'oxyde de fer, facilement réductible à l'état de fer métallique, est très nuisible dans la synthèse du méthanol parce qu'il conduit à la synthèse du méthane, thermodynamiquement plus facile. Cependant, s'il se trouve complètement en solution solide sous forme bivalente dans l'oxyde de zinc il n'est pas nuisible et il agit comme promoteur (5).

Dans l'hydrogénation de l'acétylène en éthylène, la préparation de catalyseurs sélectifs à base de nickel présente beaucoup de difficultés. Le nickel métallique réduit l'acétylène en éthane ou en polymères de l'éthylène et c'est seulement lorsqu'il est combiné avec les oxydes de molybdène ou de chrome et fort dispersé dans l'excès de ces oxydes qu'il présente une action sélective. Il est nécessaire, à mon avis, que les centres actifs soient suffisamment éloignés les uns des autres, pour que la molécule d'éthylène, se trouvant au moment de sa formation à l'état activé, ne réagisse pas ultérieurement avec l'hydrogène et ait le temps de se désactiver.

Catalyseurs mixtes contenant des substances ayant des actions spécifiques différentes.

Dans plusieurs réactions et synthèses organiques, on emploie des catalyseurs qui sont des mélanges de substances ayant des actions catalytiques très différentes. Par exemple, on peut obtenir plus facilement une hydrogénation accompagnée par une formation d'eau en utilisant un catalyseur constitué par un mélange de métal avec un oxyde polyvalent ayant une action déshydratante. On peut citer comme exemple le mélange $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$, dans lequel l'alumine n'a pas seulement une action de promoteur pour le nickel, mais encore un effet déshydratant spécifique.

Dans la synthèse des alcools supérieurs à partir de mélanges de CO et H_2 , on emploie des catalyseurs contenant du ZnO et des composés de métaux alcalins, qui ont une action condensante. La synthèse de l'acétone à partir de l'alcool éthylique est obtenue grâce à un catalyseur qui contient un composant oxydant et un composé cétonisant ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaCO}_3$). Dans les réactions de cracking, on emploie comme catalyseurs des mélanges ayant une action hydrogénante et une action dépolymérisante.

Dans tous les cas, les réactions à l'état solide qui ont lieu entre les différents constituants du catalyseur ont une très grande importance sur leur activité. Je ne parlerai ici que d'un cas très intéressant, que j'ai étudié avec R. RIGAMONTI : la synthèse du butadiène à partir de l'alcool éthylique (12). Le catalyseur employé doit avoir une action déshydrogénante, une action condensante et une action déshydratante. Toutes ces actions doivent être exactement réglées, si on veut produire du butadiène, et non de l'éthylène, de l'acétaldéhyde ou des huiles lourdes sans aucune valeur. On a utilisé pour cette synthèse un catalyseur mixte MgO-SiO_2 dans lequel MgO possède l'action déshydrogénante et condensante, et SiO_2 l'action déshydratante. Ces catalyseurs sont préparés en mélangeant MgO et SiO_2 avec de l'eau, à froid, et en séchant rapidement le mélange à température peu élevée. On obtient des rendements très différents dans la catalyse selon les conditions de préparation et l'âge du catalyseur. Une cause de la diminution des rendements est la formation de silicate de magnésium. Celle-ci doit être insignifiante dans la préparation des catalyseurs et sa formation doit être empêchée au cours du vieillissement. On a pu le

montrer par l'analyse chimique et roentgenographique. Les catalyseurs contenant moins de 10 % de MgO combinés à SiO₂ sont assez bons, ceux qui en contiennent davantage sont mauvais. La diminution de l'activité avec l'âge est due à l'augmentation de la proportion de MgO combinée.

Numéros des catalyseurs	Composition			Rendement en butadiène par rapport à l'alcool décomposé, en %	
	SiO ₂	MgO libre	MgO com- binée	dans les 3 premiers jours	dans les 3 derniers jours
70	44,6	48,4	7,0	55,5 - 61	
le même après usage	42,9	41,4	15,7		54 - 55
69	43,1	47,5	9,4	54,5 - 59	54 - 57
3 B	42,4	41,3	16,3	46,5 - 52	39,5 - 43,5
25	37,6	56,0	6,4	47,5 - 53	
le même après usage	38,8	35,4	25,8		38 - 42

Certains catalyseurs donnaient de mauvais rendements dès le début de leur emploi parce qu'ils contenaient 21,7 et 21,2 % de MgO combinée. Un autre était encore plus mauvais et contenait 27,9 % de MgO combinée. Un catalyseur obtenu en maintenant un mélange de MgO et SiO₂ avec de l'eau pendant 12 heures à 100°, dans lequel presque toute la magnésie était combinée, n'a donné qu'un rendement de 18 %.

On a pu améliorer les rendements jusqu'à près de 60 % en employant pour la préparation du mélange de l'eau contenant des sels (par exemple de l'acétate de Mg) qui abaissent la solubilité de MgO et ralentissent la combinaison avec SiO₂.

La formation de silicate de Mg dans le vieillissement du catalyseur a lieu pendant les opérations de régénération lorsqu'on brûle les composés organiques non volatils adsorbés par les catalyseurs qui ont travaillé. Pour éviter d'atteindre des températures trop élevées pendant la régénération, on doit faire celle-ci très souvent. Les Américains ont obtenu des rendements encore plus élevés (jusqu'à 80 %) et des catalyseurs plus résistants en conduisant la réaction en deux phases : on réalise d'abord la déhydrogénation d'une partie de l'alcool en aldéhyde, et pour la seconde phase on utilise des catalyseurs contenant de l'oxyde de tantale ou de zirconium qui ont une température de fusion très élevée, et par conséquent une faible tendance à la recristallisation (13).

On pourrait encore ajouter plusieurs exemples (catalyseurs MgO-Fe₂O₃ pour la conversion de CO, Al₂O₃-SiO₂ pour les réactions de polymérisation,...) qui montrent l'importance des réactions à l'état solide dans les catalyseurs qui sont employés dans la pratique industrielle.

Les états intermédiaires dans les réactions à l'état solide dans les catalyseurs.

Dans le volume VI du « Handbuch der Katalyse, Hurrig (14) a montré une relation entre l'activité catalytique et les états intermédiaires que l'on observe pendant les réactions à l'état solide. JANDER a fait beaucoup de recherches dans ce domaine. A mon avis, il n'est pas encore certain que l'existence de ces états intermédiaires augmente l'activité catalytique par la présence de structures locales particulières, correspondant à une combinaison partielle, qui permettrait

à la catalyse de se produire avec une chaleur d'activation plus basse, ou bien parce que le commencement de la destruction des anciens réseaux cristallins provoque un accroissement de la surface active et des irrégularités superficielles.

Naturellement, on ne peut pas chercher des interprétations ayant une valeur générale, parce que le cas où le composé final est catalytiquement actif est bien différent de celui où le composé final stable n'a pas d'action catalytique en lui-même.

Même dans le cas des mélanges MgO-SiO₂, où l'importance des états intermédiaires semble plus évidente, étant donné que ni le mélange physique ni la combinaison complète des deux oxydes ne donnent des résultats favorables dans la synthèse du butadiène, nous sommes très incertains quant à l'interprétation du mécanisme de l'action catalytique. On doit admettre que les phases intermédiaires de la réaction de synthèse du butadiène à partir de l'alcool ne sont pas encore bien connues. Les molécules instables provenant des molécules réagissant sur un composé du catalyseur ayant une action déshydrogénante et condensante doivent réagir tout de suite sur l'autre composant déshydratant lorsqu'elles se trouvent encore dans un état activé par leur réaction de formation (état naissant).

Nous avons vu qu'il était nécessaire de préparer le mélange MgO-SiO₂ avec de l'eau pour obtenir de bons rendements en butadiène. Le mélange avec l'alcool n'a pas la même action. Ceci pourrait être dû au fait que la présence de l'eau, lors de la préparation, améliore le contact entre les deux oxydes et donne ainsi la possibilité d'une réaction successive des produits intermédiaires de condensation de l'alcool avec l'acétaldéhyde. Si la magnésie et la silice sont dans un état presque entièrement non combiné, on obtient de bons rendements en butadiène, mais un mélange physique des deux oxydes à l'état sec n'est pas suffisant. On a pu le montrer par analyse chimique, par l'examen aux rayons X et par des mesures d'absorption de solutions colorées. Une certaine quantité de MgO est adsorbée à la surface de SiO₂ à cause de la solubilité de MgO dans l'eau, mais pour obtenir de bons catalyseurs, on doit réduire cette solubilité par addition de certains sels.

La synthèse du butadiène que nous venons de considérer est un des cas les plus compliqués et les plus difficiles à interpréter de la catalyse hétérogène. Mais même des réactions plus simples nécessitent encore beaucoup de recherches, et en particulier des mesures exactes de la chaleur d'activation, pour que l'on puisse comprendre le rôle des états intermédiaires dans la préparation et dans le vieillissement des catalyseurs.

CONCLUSIONS.

On n'observe de relations entre les dimensions des cristaux, déduites des diagrammes de rayons X, et l'activité catalytique, que si l'on compare des catalyseurs préparés par la même méthode chimique. Si l'on compare des catalyseurs, ayant la même composition chimique, mais préparés par des méthodes différentes, on trouve parfois que les produits mieux cristallisés ont une activité supérieure aux produits formés de germes cristallins plus petits.

Les meilleurs catalyseurs fixes pour les réactions entre les gaz sont obtenus par des réactions de décomposition ou de réduction à l'état solide, accompagnées d'une diminution du volume moléculaire, sans modification du volume extérieur de chaque grain de catalyseur. Les réactions à l'état solide les plus favorables pour la préparation des catalyseurs sont celles qui

donnent lieu à des dégagements de gaz identiques ou analogues à ceux qui prennent part à la catalyse.

Si on décompose une substance solide compacte et mécaniquement résistante, en obtenant, pour chaque molécule décomposée, une ou plusieurs molécules ayant un volume inférieur à 50-55 % du volume initial, on n'obtient pas, en général, une diminution du volume extérieur des grains du catalyseur, et il reste entre les cristaux des vides très favorables à la diffusion des gaz réagissants à l'intérieur de ce catalyseur.

Les catalyseurs formés de germes bien cristallisés, obtenus par cette méthode, sont en général meilleurs et plus résistants que les catalyseurs incohérents et moins bien cristallisés obtenus par des réactions à l'état solide accompagnées d'une plus grande diminution du volume moléculaire.

La présence de promoteurs n'a dans beaucoup de cas qu'une action mécanique, qui empêche la destruction de la texture favorable des pores par des phénomènes de recristallisation.

Les meilleurs catalyseurs employés en suspension pour des réactions à l'état liquide sont préparés par des réactions de décomposition à l'état solide, ou de corrosion, qui sont accompagnées de fortes contractions du volume moléculaire, supérieures même à la limite de 55 % que nous avons indiquée pour les catalyseurs fixes.

Les réactions à l'état solide sont aussi une très grande importance sur le vieillissement des catalyseurs, surtout pour les catalyseurs mixtes qui con-

tiennent des substances ayant des actions spécifiques différentes. En particulier, on examine le cas des catalyseurs MgO-SiO_2 pour la fabrication du butadiène à partir de l'alcool.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) G. H. TWIGG et E. K. RIDEAL, *Proc. Roy. Soc.*, 1939, **171**, 55; *Trans. Faraday Soc.*, 1940, **36**, 533.
- (2) G. NATTA, M. BACCAREDDA et R. RIGAMONTI, *Monats.* 1935, **66**, 64; *Gazz. Chim. Italiana*, 1935, **65**, 182.
- (3) Marcel MATHIEU, *Bull. Soc. Chim. France*, 1947, t. **14**.
- (4) G. NATTA et R. RIGAMONTI, *Chimica e Industria*, 1936, **18**, 623.
- (5) G. NATTA, *Giorn. Chim. Ind. Applic.*, 1930, **12**, 13; R. RIGAMONTI, *Gazz. Chim. Italiana*, 1946, **76**, 474.
- (6) J. E. LENNARD-JONES, *Z. Krist.*, 1930, **75**, 215; G. I. FINCH et S. FORDHAM, *Proc. Phys. Soc.*, 1936, **48**, 85.
- (7) G. NATTA, *Naturw.*, 1935, **23**, 527; *Gazz. Chim. Italiana*, 1937, **67**, 32.
- (8) G. RIENACKER, *Z. anorg. Chem.*, 1936, **227**, 353; 1938, **236**, 252; G. A. HEDWALL, *Umwandlung und Katalyse*. Schwab-Handbuch der Katalyse, Springer, Vienne, **6**, 616.
- (9) A. TAYLOR et J. WEISS, *Nature*, 1938, **141**, 1055.
- (10) G. NATTA et E. BEATI, Brevet italien 412.338 (8-10-1948).
- (11) R. CONNOR, K. FOLCKERS et H. HADKINS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1932, **54**, 1138.
- (12) G. NATTA et R. RIGAMONTI, *La Chim. et l'Ind.*, 1947, t. **29**.
- (13) TOUSSENT, DUNN et JACKSON, *Ind. Eng. Chem.*, 1947, **39**, 120.
- (14) F. G. HUTTIG, *Zwischenzustände bei Reaktion in Festenzustand und ihre Bedeutung für die Katalyse*. Schwab-Handbuch der Katalyse, **3**, 318, 377.

Imprimé avec le périodique *Bulletin de la Société chimique de France*,
Autorisation S. 7. Dépôt légal, 1949. 1^{er} trimestre N° 2234.
Masson et C^{ie}, éditeurs, Paris.
