

1174

203

Reprinted from

PROCEEDINGS OF
THE INTERNATIONAL SYMPOSIUM
ON
THE REACTIVITY OF SOLIDS
GOTHENBURG 1952

INFLUENCE DES REACTIONS A L'ETAT SOLIDE SUR L'ACTIVITE DES CATALYSEURS A BASE D'OXYDE DE ZINC

PAR

G. NATTA et P. CORRADINI

L'oxyde de zinc, employé comme catalyseur dans certaines réactions qui intéressent la chimie organique, présente une remarquable spécificité. Dans le cas des réactions d'hydrogénation de l'oxyde de carbone il permet la synthèse sélective du méthanol et, en présence de promoteurs alcalins, la synthèse des alcools supérieurs. Les catalyseurs qui contiennent l'oxyde de zinc permettent la réduction sélective du groupement carboxylique des acides gras non saturés avec formation des correspondants alcools non saturés. A ces caractéristiques des catalyseurs qui contiennent ZnO est dû leur emploi pratique dans certaines synthèses de grande importance industrielle, mais l'utilisation de l'oxyde de zinc n'est possible que lorsqu'il est préparé par des méthodes convenables en présence de promoteurs qui en augmentent l'activité et la résistance au vieillissement.

L'étude des phénomènes qui ont lieu à l'état solide pendant la préparation ou l'emploi des catalyseurs présente une particulière importance pour la production des catalyseurs qui aient les caractéristiques désirées. L'oxyde de zinc parfaitement pur présente en général une faible activité catalytique; une bonne activité ne peut être obtenue que lorsqu'il est préparé sous forme de cristaux assez fins ($100 \div 200 \text{ \AA}$), mais cette action dure assez peu. On peut cependant augmenter la résistance au vieillissement et parfois l'activité catalytique de l'oxyde de zinc en ajoutant certains promoteurs constitués d'oxydes métalliques non réductibles. Puisque tous les meilleurs catalyseurs contiennent d'autres oxydes (en général oxyde de chrome) on avait attribué leur activité élevée à une action topo-chimique des promoteurs; autrement dit on avait supposé que les centres particulièrement actifs fussent constitués par les zones de contact entre le promoteur et l'oxyde de zinc. Cette hypothèse avait été d'abord admise par les techniciens de la firme allemande I. G. Farbenindustrie A. G. qui dans leurs premiers brevets sur la synthèse de l'alcool méthylique avaient

protégé l'emploi de nombreux mélanges hétérogènes d'oxydes de métaux non réductibles [1]. Natta dans ses travaux précédents avait obtenu des formes actives de l'oxyde de zinc par décomposition thermique à 350° C de la smithsonite [2] ou de l'acétate de zinc fondu [3]. Il avait supposé que, même dans la plupart des catalyseurs mixtes, la substance catalytiquement active soit le ZnO et que les promoteurs exercent simplement une action mécanique en empêchant l'accroissement des petits cristaux de ZnO obtenus par décomposition des sels de zinc (carbonate neutre, carbonate basique, acétate, etc.) à basse température. Les promoteurs les plus efficaces sont les oxydes métalliques qui ont une haute température de fusion et qui présentent une faible tendance à la cristallisation dans les conditions d'emploi (par exemple Cr₂O₃ [5]) ou à la formation de composés avec l'oxyde de zinc difficilement cristallisables.

L'action catalytique et la résistance au vieillissement du ZnO, obtenu par décomposition de l'acétate, qui est déjà le plus actif entre les oxydes de zinc purs, sont augmentées lorsque le ZnO est mouillé par une solution d'acide chromique. Dans ce cas on remarque une corrosion des surfaces des cristaux: le chromate de zinc obtenu après sa réduction à chromite fonctionne comme promoteur en empêchant l'accroissement des cristaux de ZnO. Il faut souligner que l'oxyde de chrome (Cr₂O₃) et le chromite de zinc (ZnCr₂O₄) ne présentent par eux-même qu'une faible action catalytique. Ce fait confirmerait l'hypothèse que l'action promotrice de l'oxyde de chrome soit essentiellement une action mécanique qui empêche la recristallisation de l'oxyde de zinc.

Toutes ces hypothèses manquaient cependant jusqu'ici d'une confirmation. Dans notre étude nous avons prévu et réalisé une série de déterminations (analyse roentgenographique, détermination des dimensions moyennes des cristaux, examen au microscope électronique, mesures directes d'activité catalytique, détermination de l'énergie apparente d'activation) en vue d'établir l'action des promoteurs et les réactions à l'état solide qui ont lieu entre l'oxyde de zinc et l'oxyde de chrome pendant la préparation et l'emploi des catalyseurs. Nous avons employé pour nos mesures d'intensité des rayons X diffractés, des angles de diffraction et des largeurs des raies, un spectrographe enregistreur de la North American Philips Company. Cet appareil permet la détermination des angles de diffraction avec une précision de $\pm 1/100^\circ$; il nous a permis des mesures de haute précision et reproductibilité de l'intensité et de la largeur des raies de diffraction. Nous avons pu mesurer le degré de cristallinité des différents catalyseurs (% de substance cristalline par rapport au total) et déduire les dimensions moyennes des cristaux.

Nous avons considéré dans nos déterminations comme produit bien cristallisé l'oxyde de zinc obtenu par sublimation. Nous avons employé

Table I°

	Dimensions moyennes des grains
ZnO préparé à partir du:	
Nitrate (à 500°)	≫ 1.000 Å
Oxalate (à 500°)	~ 500 »
Formiate (à 500°)	~ 500 »
Acétate (décomposé à 300°)	250 »
Carbonate basique (décomposé à 300°)	200 »
Carbonate basique (chauffé à 500°)	400 »
Carbonate neutre (smithsonite) (décomposé à 350°)..	90 »
Carbonate neutre » (chauffé à 500°)	170 »
ZnO préparé:	
par combustion du Zn	> 1.000 »
par sublimation du ZnO	≫ 1.000 »

pour nos calculs la formule de Warren [7]; on doit admettre dans l'application de cette formule que la radiation soit monochromatique, que les raies soient bien marquées et que les dimensions des cristaux soient uniformes. Toutes ces conditions ne sont presque jamais complètement vérifiées, mais on peut obtenir malgré tout des données comparables et reproductibles.

Nous avons tout d'abord examiné l'oxyde de zinc sans promoteurs. La Tabl. I donne les résultats obtenus. On peut remarquer les variations des dimensions des cristaux, déterminées aux rayons X, en fonction du mode de préparation du catalyseur. L'activité catalytique dépend strictement de ces dimensions. On remarque en effet que le catalyseur obtenu par décomposition à basse température du carbonate basique de zinc, présente une activité catalytique qui diminue rapidement (de 50 % après 20 heures d'emploi) [6].

L'examen aux rayons X indique que cette diminution dépend d'un accroissement des dimensions des cristaux. Celles-ci pour l'oxyde de zinc, obtenu à 300° C par décomposition du carbonate, passent de 200 Å à 350 Å après 15 heures de chauffage à 400° C. L'oxyde de zinc obtenu de la smithsonite présente une activité catalytique plus élevée et une meilleure résistance au vieillissement. Un morceau de ce minéral décomposé à température inférieure à 400° C ne change pratiquement pas de dimensions et aucune variation ne se vérifie même après chauffage prolongé à 400° C. L'activité catalytique élevée de l'oxyde de zinc, obtenu de la smithsonite, est probablement due à la porosité des grains qui, à son tour, dépend de la variation du volume moléculaire qui a lieu pendant la décomposition. Cette variation est de 49.2 % [8] et elle n'est pas associée à une variation du volume apparent. Les dimensions des cristaux

Table II°

ZnO obtenu à partir de:	après chauffage pendant 2 h. à 400°	après 6 h.	après 15 h.
Smithsonite	90 Å	110 Å	130 Å
Carbonate basique Zn.....	250 »	300 »	350 »
Carbonate basique (Zn : Cr = 10 : 1)	130 »	150 »	170 »
Carbonate basique (Zn : Cr = 5 : 1)	110 »	150 »	170 »

de ZnO obtenus par calcination à 350° C passent de 100 Å à 130 Å après une dizaine d'heures de chauffage à 400° C. Pour les autres types de ZnO pur nous avons observé que l'accroissement des dimensions des cristaux pendant un certain temps est environ proportionnel au logarithme du temps de chauffage.

La Tabl. 2 indique les dimensions des cristaux de plusieurs catalyseurs en fonction du temps de chauffage. Parmi les différents oxydes de zinc examinés l'oxyde obtenu de la smithsonite présente la plus grande résistance au vieillissement. Les traces d'impuretés, qui sont toujours contenues dans les smithsonites même les plus pures, jouent un rôle d'activation sur la catalyse (carbonates de Cd et Cu qui sont présents en solution solide dans les smithsonites et qui se réduisent à métaux en créant des lacunes moléculaires) ou retardent le vieillissement (carbonates de Mg et Mn qui sont eux aussi présents en solution solide).

Influence des promoteurs

Pour étudier l'influence des promoteurs nous avons préparé différents types de catalyseurs contenant oxyde de zinc et oxyde de chrome. L'oxyde de zinc, obtenu à partir du carbonate basique, vieillit beaucoup moins rapidement si le carbonate basique est, avant sa décomposition, mouillé par une solution d'acide chromique et ensuite réduit en atmosphère d'hydrogène. Un effet analogue peut être obtenu en décomposant les carbonates basiques de Zn et de Cr après les avoir précipités ensemble. L'influence de la calcination à températures croissantes sur le grossissement des cristaux apparaît évidente de la fig. 1. Cette figure met aussi en relief l'action de l'oxyde de chrome. Les différents mélanges de ZnO et de Cr₂O₃ ont été obtenus par calcination des produits de précipitation de mélanges de sels de zinc et de chrome avec le carbonate de sodium.

Le mélange 2 ZnO — 1 Cr₂O₃ donne par chauffage à 300° un catalyseur presque complètement amorphe. Il ne présente pas les raies caractéristique

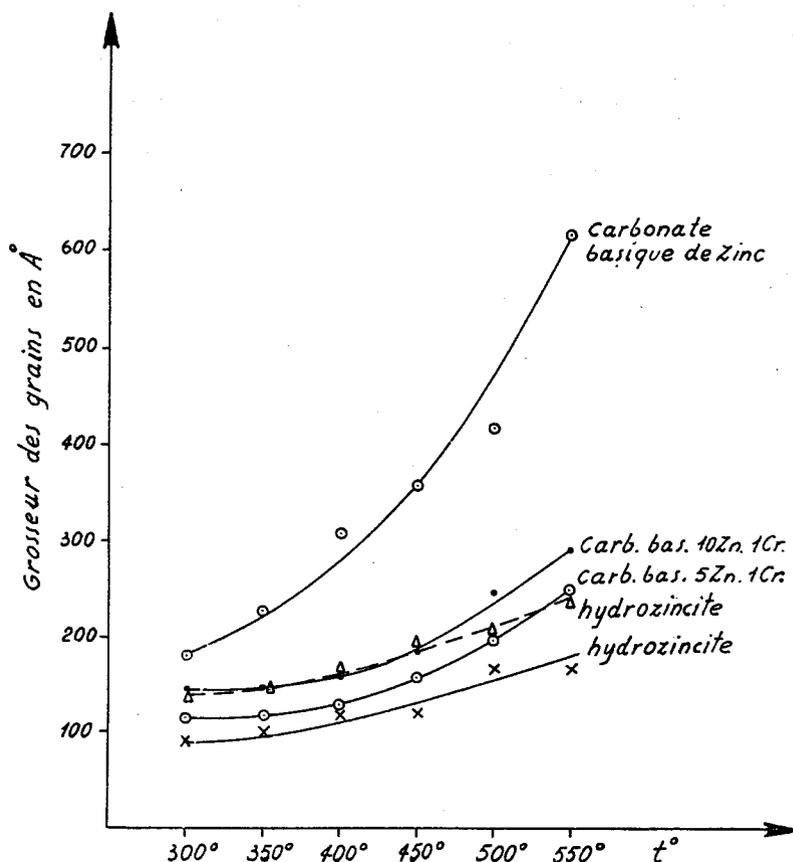


Fig. 1. Variation des dimensions des cristaux de l'oxyde de zinc en fonction de la température de chauffage (1 h. 30' pour chaque température).

du ZnO et il présente, assez faibles et très estompées, les raies du chromite de zinc.

Nous avons observé une partielle formation de spinelle déjà à températures relativement basses (300° C), inférieures à celles qui étaient considérées nécessaires par Hüttig : à ces températures la plupart de l'oxyde est combiné comme chromite amorphe. Par réchauffement à températures plus élevées apparaissent bien nettes les raies du ZnO et du chromite ZnCr_2O_4 (fig. 2). On doit donc admettre que même dans les catalyseurs les plus riches en oxyde de zinc le chrome présent est combiné ou tend à se combiner pendant l'emploi avec formation de chromite. Celui-ci, même s'il est présent en petite quantité, augmente l'activité catalytique et la résistance au vieillissement de l'oxyde de zinc pourvu qu'il en empêche la cristallisation.

Tout en présentant une surface totale supérieure à celle des mélanges plus pauvres en oxyde de chrome les catalyseurs très riches en Cr_2O_3 présentent une activité catalytique inférieure à celle de certains catalyseurs moins riches [5]. Un phénomène analogue est présenté par les catalyseurs obtenus de la réduction du bichromate de zinc par rapport à ceux qui sont produits par réduction du chromate basique de zinc. Quantités

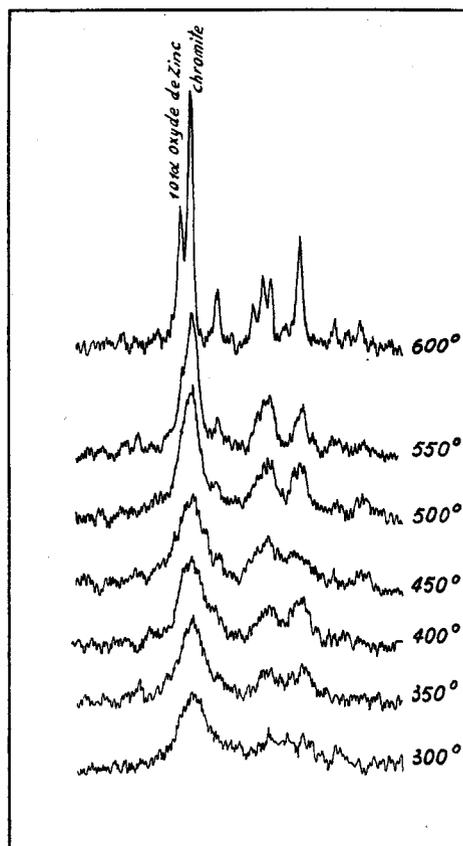


Fig. 2. Comparaison de la même portion des spectres aux rayons X, après chauffage à différentes températures, du produit obtenu à partir des carbonates basiques de Zn et Cr (Zn:Cr = 1:1) précipités ensemble.

accessives d'oxyde de chrome, même si elles stabilisent les cristaux les plus petits de ZnO, ne sont plus avantageuses parce qu'elles se combinent avec l'oxyde de zinc pour donner le chromite catalytiquement peu actif. Elles réduisent les masses et en conséquence la surface de l'oxyde de zinc présent qui est le catalyseur effectif. Le chromite de zinc est présent sous forme de grains extrêmement fins et très dispersés et il a une faible tendance à la recristallisation: cela explique son action comme promoteur. Les produits obtenus à basse température révèlent déjà des bandes à peine perceptibles et très larges en correspondance des raies principales du spinelle. Ces raies n'apparaissent bien nettes que pour les produits calcinés longtemps à températures supérieures à 600° C.

Examen au microscope électronique

Les différents catalyseurs ont été examinés avec un microscope électronique Philips dans le Laboratoire de Mécanique Industrielle de l'École Polytechnique de Milan. Les cristaux, dont les dimensions à l'examen

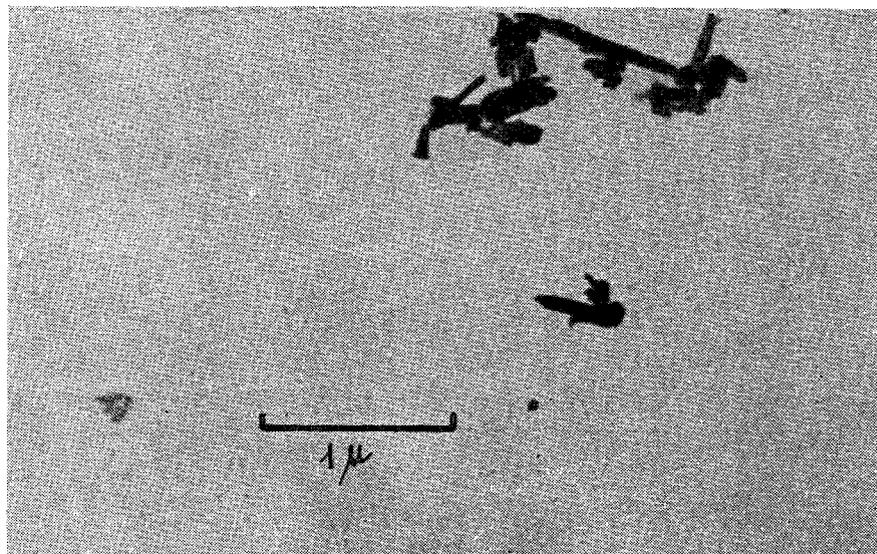


Fig. 3. Micrographie électronique du ZnO obtenu à partir de l'acétate.

aux rayons X sont de 200—300 Å, sont visibles au microscope électronique (fig. 3). L'oxyde de zinc obtenu à partir de l'acétate, qui aux rayons X est cristallin (dimensions 250 Å), est constitué par des aiguilles. Son aspect est complètement différent de celui de l'oxyde de zinc obtenu par combustion du zinc métallique qui présente des cristaux à forme d'étoiles. Les aiguilles de ZnO ont des dimensions très hétérogènes; elles présentent une longueur qui arrive jusqu'à quelques milliers d'ångström et une largeur de 100 à 1000 Å. Le ZnO calciné à températures plus élevées (570° C) présente aux rayons X des dimensions moyennes de 350 Å. Il apparaît plus gros même au microscope électronique et ses cristaux atteignent des largeurs de 1000 Å (fig. 4). L'oxyde de zinc produit à

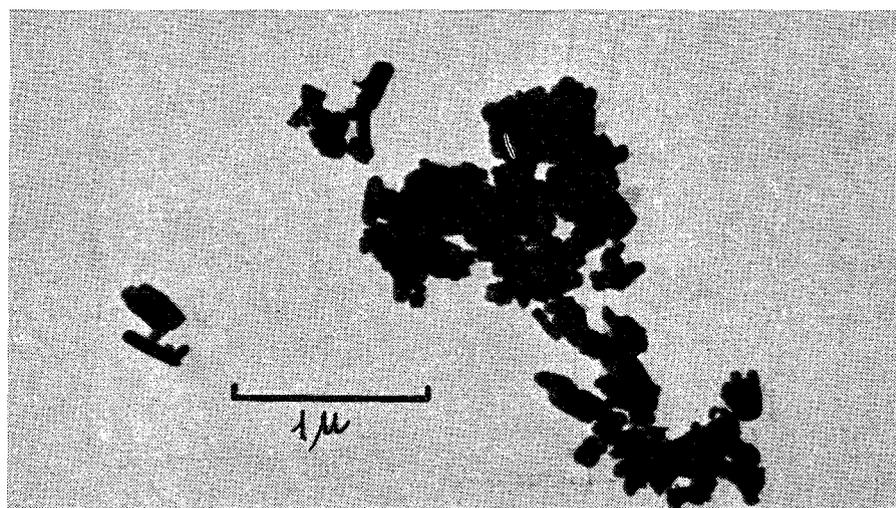


Fig. 4. Micrographie électronique du ZnO obtenu à partir de l'acétate calciné à 600° C.

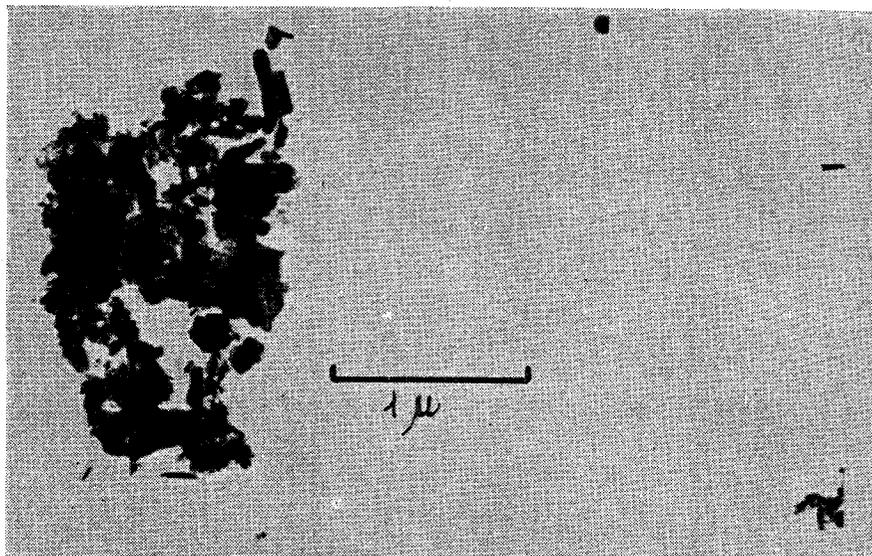


Fig. 5. Micrographie électronique du ZnO obtenu à partir de l'acétate mouillé d'acide chromique.

partir de l'acétate et traité par l'acide chromique contient au contraire des cristaux plus petits (fig. 5).

On ne peut avoir une relation qualitative entre l'examen au microscope électronique et les déterminations aux rayons X que si l'on considère la dimension la plus petite (perpendiculaire à l'axe des aiguilles) et si l'on néglige les quelques gros cristaux qui accompagnent les plus petits. On doit tenir compte du fait que l'examen au microscope électronique indique que les cristaux ne sont pas très bien formés, qu'ils ont des dimensions irrégulières et que chaque gros cristal paraît constitué d'agrég-

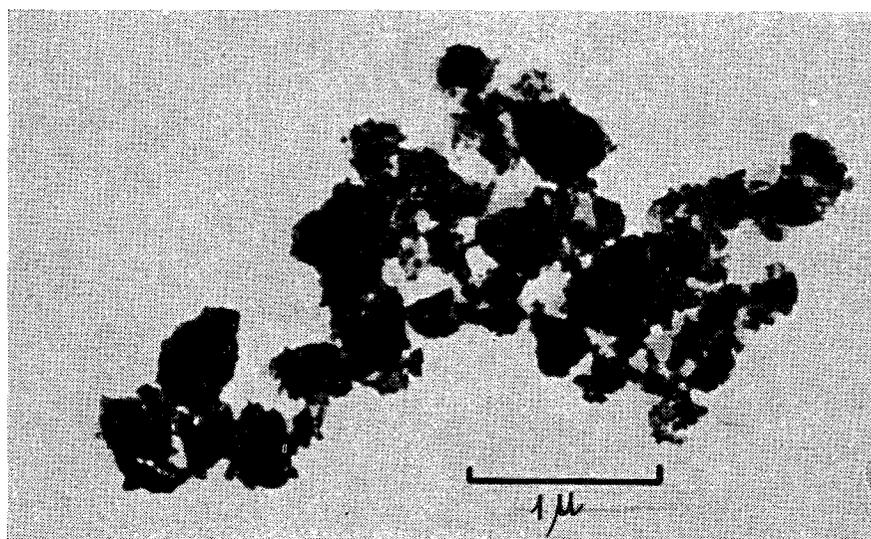


Fig. 6. Micrographie électronique du chromite de Zn presque complètement amorphe.

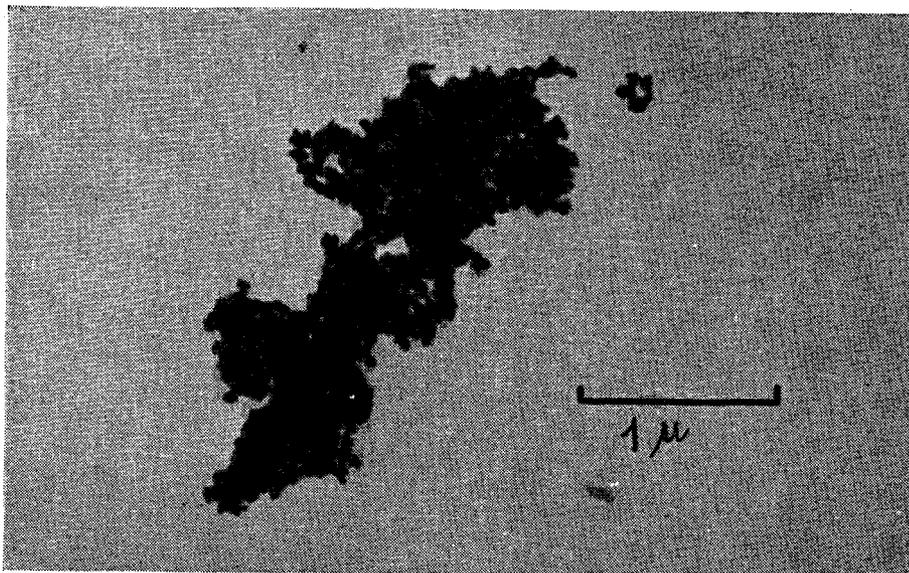


Fig. 7. Micrographie électronique du ZnO obtenu à partir du carbonate à 350°.

gats de cristaux plus petits. Les produits qui aux rayons X ont des dimensions de 100 Å, examinés au microscope électronique avec un grossissement de 20.000, apparaissent constitués de grains dans lesquels on ne distingue plus les différents cristaux simples (fig. 6). Les produits obtenus par précipitation des carbonates basiques de zinc et de chrome (fig. 7 et 8) présentent des zones à l'aspect de gels. Celles-ci donnent des bandes de diffraction électronique très larges; dans les bandes qui correspondent aux petits angles de diffraction on peut remarquer des points qui indiquent la grande hétérogénéité des catalyseurs examinés.

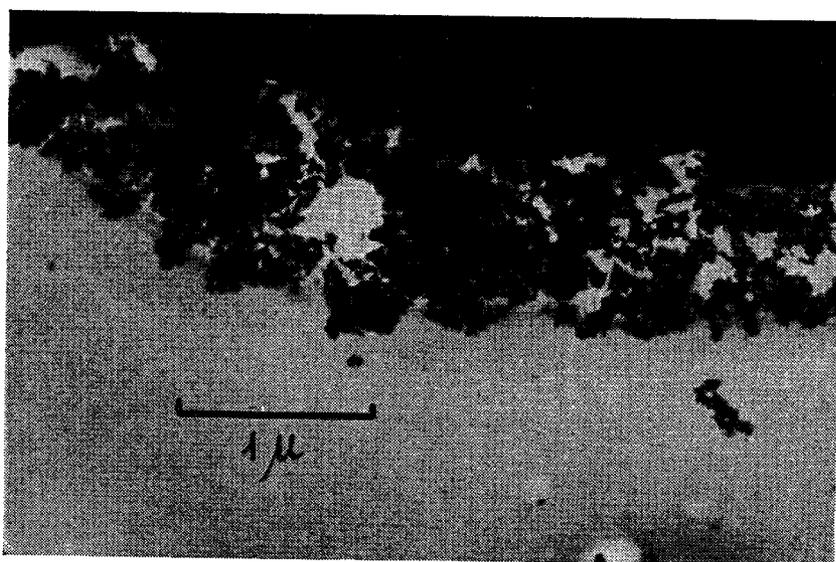


Fig. 8. Micrographie électronique du ZnO obtenu à partir du carbonate à 550°.

On déduit de l'examen au microscope électronique que les dimensions des cristaux déterminées aux rayons X ont seulement une valeur approximative et comparative comme on pouvait s'attendre dans le cas de produits qui n'ont pas de dimensions uniformes. Les mesures permettent de déterminer la valeur moyenne de la dimension perpendiculaire à l'axe des aiguilles.

Énergie apparente d'activation de la réaction de synthèse du méthanol en présence de catalyseurs mixtes

L'hypothèse que l'oxyde de chrome et le chromite de zinc agissent mécaniquement comme promoteurs, en conduisant à cristaux de ZnO plus petits et en empêchant l'accroissement des cristaux, a été confirmée par nos mesures de l'activité catalytique et de l'énergie apparente d'activation. En effet une éventuelle action synergétique de l'oxyde de chrome devrait être accompagnée par une variation de l'énergie apparente d'activation. Les mesures cinétiques ont été effectuées dans nos laboratoires par le Dr. Mazzanti.

Puisque la réaction de synthèse du méthanol est très exothermique nous avons effectué les déterminations cinétiques dans un réacteur de grande masse thermique qui contenait le catalyseur dans un espace annulaire de 2.2 mm d'épaisseur et de 100 mm. de longueur. Nous avons conduit les opérations de façon que les variations de température pour chaque point du catalyseur fussent de $\pm 0.5^\circ \text{C}$. Le long de l'axe du réacteur les variations de température étaient de $\pm 1^\circ \text{C}$ pour 90 % du catalyseur.

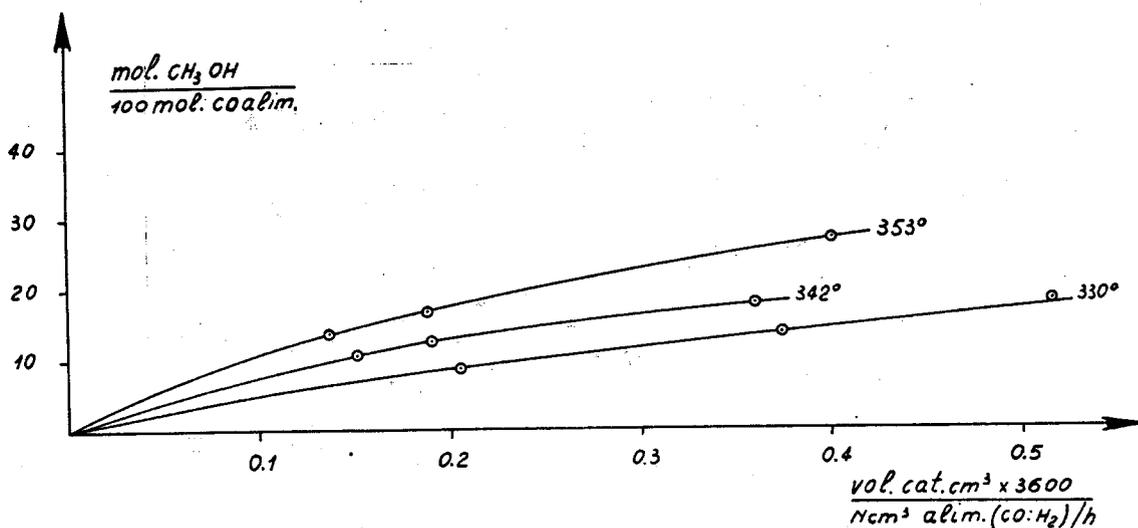


Fig. 9. Mol. CH_3OH produites par rapport à 100 mol. de CO alimentées en fonction du temps de contact à différentes températures. Pression 250 At. Gaz d'alimentation $\text{CO:H}_2 = 1:10$. Catalyseur ZnO obtenu à partir de l'acétate.

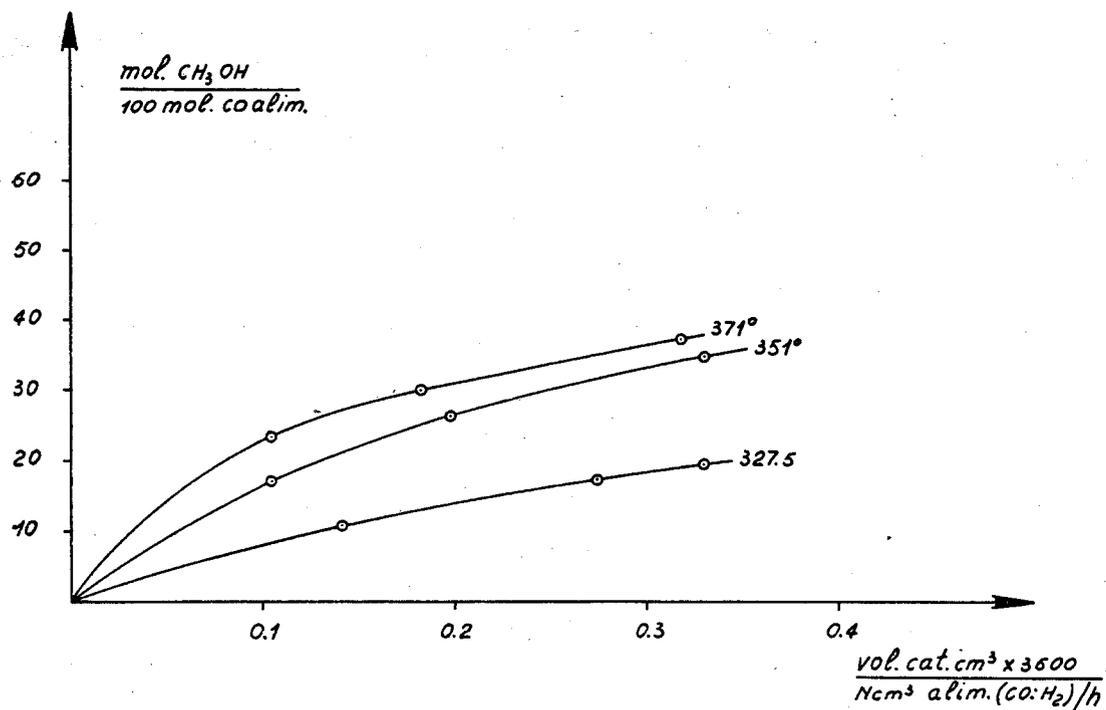


Fig. 10. Mol. CH₃OH produites par rapport à 100 mol. de CO alimentées en fonction du temps de contact à différentes températures. Pression 250 At. Gaz CO:H₂ = 1:10. Catalyseur ZnO obtenu à partir de la smithsonite.

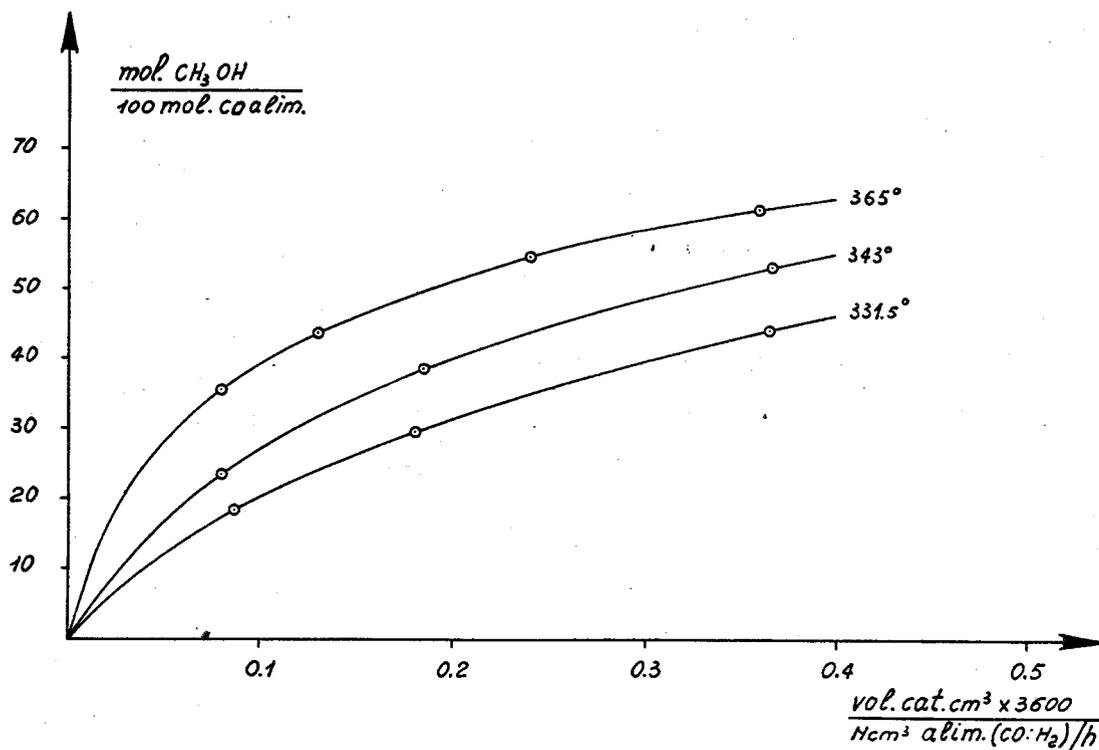


Fig. 11. Mol. CH₃OH produites par rapport à 100 mol. de CO alimentées en fonction du temps de contact à différentes températures. Pression 250 At. Gaz d'alimentation CO:H₂ = 1:10. Catalyseur Zn:Cr = 9:1 obtenu à partir d'un mélange d'acétates de Zn et de Cr mouillé d'acide chromique.

Nous donnons dans les fig. 9 et 10 les courbes cinétiques obtenues avec les catalyseurs à base de ZnO préparés à partir de l'acétate ou de la smithsonite. La fig. 11 donne les mêmes courbes dans le cas d'un catalyseur très actif contenant du chrome.

Les énergies apparentes d'activation sont pour:

ZnO obtenu à partir de l'acétate:	30.000 cal. pour un intervalle de température de 330° C—355° C
ZnO obtenu à partir de la smithsonite:	27.000 cal. pour un intervalle de température de 330° C—370° C
ZnO obtenu à partir d'un mélange d'acétates de Zn et de Cr mouillé d'acide chromique:	28.000 cal. pour un intervalle de température de 330° C—365° C
ZnO-Cr ₂ O ₃ obtenus par précipitation des sels de chrome et de zinc:	29.000 cal. pour un intervalle de température de 330° C—365° C.

On peut considérer coincidentes ces valeurs compte tenu des erreurs expérimentales.

Les catalyseurs qui contiennent les oxydes de zinc et de cuivre agissent différemment. Ils possèdent au début [9] une activité beaucoup plus élevée que celle des catalyseurs à base d'oxyde de zinc et de chrome, mais ils sont très sensibles aux poisons. Leur tendance au vieillissement est remarquable et peut être réduite mais non éliminée en ajoutant de l'oxyde de chrome. Cette tendance est due à la recristallisation rapide du cuivre qui se forme par réduction de l'oxyde pendant l'emploi du catalyseur et à la formation de laiton qui accompagne la réduction de l'oxyde de zinc. Ce phénomène a été vérifié par plusieurs auteurs [10].

La réduction de l'oxyde de zinc à zinc métallique est une intéressante réaction à l'état solide qui n'a pas lieu d'une façon appréciable en absence de cuivre. Au point de vue thermodynamique l'oxyde de zinc ne peut être réduit avec l'hydrogène ou l'oxyde de carbone à températures inférieures à 400° C et la pression ne peut avoir aucune influence sur l'équilibre de réduction du ZnO. Il s'agit en effet d'une réaction hétérogène sans variation du volume de la phase gazeuse. La réduction qui a lieu semble due à plus grande énergie libre et aux différences entre la pression de vapeur du zinc dans les alliages avec le cuivre et celle du zinc pur.

Un catalyseur ayant une composition Zn:Cu:Cr = 6:3:1 présente à 320° C une activité très élevée, qui diminue d'environ 40 % après trois jours de fonctionnement (fig. 12). Par l'examen aux rayons X nous

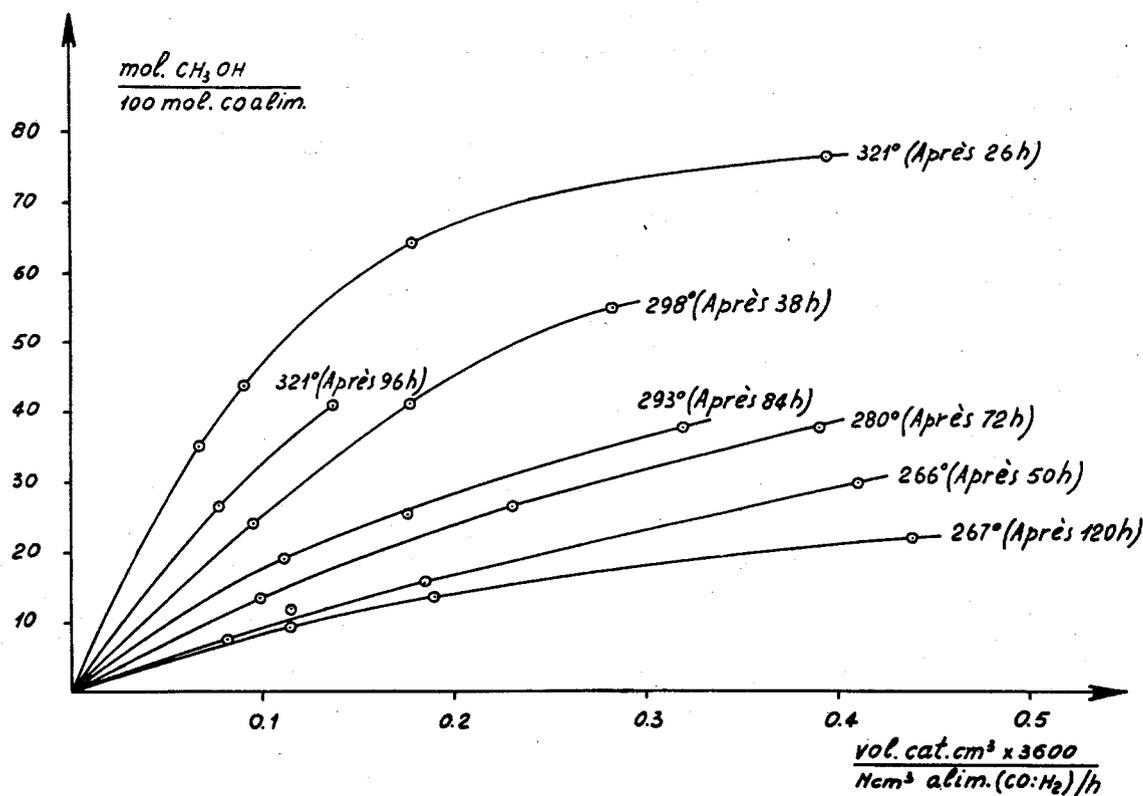


Fig. 12. Mol. CH_3OH produites par rapport à 100 mol. de CO alimentées en fonction du temps de contact à différentes températures. Pression 250 At. Gaz d'alimentation $\text{CO:H}_2 = 1:10$. Catalyseur $\text{Zn:Cu:Cr} = 6:3:1$.

avons remarqué que le catalyseur réduit présente les raies du cuivre et que ces raies augmentent d'intensité avec le vieillissement.

A basse température la formation du laiton n'est pas remarquable. Les dimensions des cristaux de ZnO restent à peu près les mêmes après 120 heures de fonctionnement, tandis que les dimensions des cristaux de cuivre à la fin des essais étaient supérieures à 500 Å.

L'énergie apparente d'activation de la réaction de synthèse du méthanol en présence de catalyseurs $\text{ZnO-CuO-Cr}_2\text{O}_3$ est beaucoup plus faible que celle de la même réaction en présence de ZnO ou de catalyseurs $\text{ZnO-Cr}_2\text{O}_3$.

D'après les premières courbes cinétiques il n'a pas été possible de trouver une valeur constante pour l'énergie apparente d'activation parce que le vieillissement était très rapide. Après 70 heures de fonctionnement nous avons pu trouver une valeur à peu près constante d'environ 16.000 cal. pour les températures entre 265° C et 300° C. A cette basse énergie d'activation doit être attribuée l'activité exceptionnelle des catalyseurs mixtes qui contiennent du cuivre. Ceux-ci peuvent être employés à températures inférieures à 300° C: température à laquelle l'activité des catalyseurs $\text{ZnO-Cr}_2\text{O}_3$ est négligeable.

Bibliographie

1. E. P. 254 860 (2.6.1926)
E. P. 229 715 (23.2.1925)
E. P. 227 147 (29.12.1924)
D. R. P. 441 433 (7.3.1927)
Br. It. 225 011 (8.10.1923)
Br. Fr. 571 355 (16.5.1924)
Br. It. 224 293 (27.9.1923)
2. D. R. P. 612 267 (1935)
Br. It. 267 608 (1929)
3. Br. It. 342 930 (10.6.1936)
4. O. KOSTELITZ et G. HENSINGER, *Chimie et Industrie* 42, 757 (1939)
5. M. C. MOLSTAD et B. F. DODGE, *Ind. and Eng. Chem.* 27, 134 (1935)
6. G. NATTA, *Giorn. Chim. Ind. Appl.* 12, 13 (1930)
7. M. H. JELLINEK et I. FANKUCHEN, *The Application of X-Ray Diffraction to the Study of Solid Catalysts* — en «*Advances in Catalysis*». Vol. I — Ac. Press. Inc., publ.
8. G. NATTA, Travail présenté au Colloque International «*Réactions dans l'état solide*» (1949)
9. E. AUDIBERT, *Chimie et Industrie* 20, 1023 (1928)
10. IVANOV, *Mem. Inst. Chem. All. Ukrain Akad. Sci.* 1, 49 (1934)