

CORRÉLATION ENTRE LA STRUCTURE, L'ACTIVITÉ CATALYTIQUE ET LES CONSTANTES DES ÉQUILIBRES D'ADSORPTION RELATIVES AUX CATALYSEURS MIXTES POUR LA SYNTHÈSE DU MÉTHANOL

par G. NATTA

(Milan, Istituto di Chimica industriale del Politecnico)

SOMMAIRE

Certaines réactions de catalyse hétérogène sont cinétiquement déterminées par la réaction partielle qui a lieu à la surface du catalyseur. Dans ce cas, la vitesse de réaction dépend de la concentration des molécules des réactifs qui sont adsorbées sur la surface du catalyseur.

Si l'on emploie une méthode dynamique, le régime permanent s'établit rapidement et les concentrations des réactifs restent constantes dans le temps en chaque point de la masse catalytique. Si l'on admet que les phénomènes d'adsorption qui intéressent la catalyse atteignent rapidement l'équilibre, on peut exprimer les concentrations en question en fonction de l'activité que les gaz ont, dans la phase gazeuse, des constantes d'adsorption relatives à chaque gaz qui prend part à la réaction, et du nombre des centres actifs présents.

Nous avons déterminé ces constantes d'adsorption pour l'oxyde de carbone, l'hydrogène et le méthanol, sur certains catalyseurs mixtes pour la synthèse du méthanol. Nous nous sommes servis pour cela de données cinétiques que nous avons déduites d'un grand nombre d'isothermes de réaction, mesurées avec grande précision et reproductibilité.

Nous avons constaté que ces constantes, dans l'intervalle examiné (pression : 100-300 atm, température : 300-400°, rapport initial CO/H₂ = 1/20:1/5), sont indépendantes des pressions partielles des réactifs et de la présence de gaz inerte ; elles sont fonction de la température suivant une expression logarithmique de 1/T.

Ces constantes d'adsorption, déterminées indirectement sur la base des données cinétiques de la réaction, n'intéressent que les centres actifs pour lesquels l'équilibre d'adsorption est atteint rapidement (ces centres sont d'ailleurs les seuls qui intéressent pratiquement les phénomènes catalytiques rapides) et elles ne peuvent donc être établies d'après les isothermes normales d'adsorption qui sont généralement déterminées pour des durées de minutes ou d'heures.

Ces constantes d'adsorption, qui intéressent la catalyse hétérogène, semblent liées aux tangentes à l'origine des isothermes d'adsorption plutôt qu'à la quantité totale de gaz adsorbée.

Nous avons examiné de nombreux catalyseurs à grande activité catalytique contenant de l'oxyde de zinc et des promoteurs divers, et nous les avons comparés avec des variétés actives d'oxyde de zinc. Nous avons déterminé l'influence des promoteurs sur la structure et la texture des catalyseurs, sur la vitesse de réaction, sur la forme des isothermes de réaction, et sur les rapports des constantes d'adsorption des diverses espèces de gaz qui prennent part à la réaction.

Dans plusieurs cas examinés, les promoteurs introduits avec l'oxyde de zinc semblent ne pas modifier le mécanisme de la catalyse, les rapports entre les constantes d'adsorption des gaz, mais tout simplement le nombre des centres actifs.

Le comportement est différent dans le cas de catalyseurs qui contiennent du cuivre, en plus de l'oxyde de zinc, et pour lesquels l'énergie apparente d'activation apparaît beaucoup plus petite.

Pour tous les catalyseurs examinés, nous avons déterminé, aux rayons X, les dimensions des cristaux et certains d'entre eux ont été examinés au microscope électronique. Les phénomènes de vieillissement sont accompagnés par une variation des dimensions des cristaux et du nombre des centres actifs, tandis que l'on ne constate pas une variation du rapport des constantes d'adsorption et de l'énergie apparente d'activation.

Chaque étude de l'influence exercée par les facteurs structuraux sur l'activité d'un catalyseur exige, en général, des mesures cinétiques rigoureuses. Presque tous les anciens travaux cinétiques et particulièrement ceux avec des réactions à haute pression, ne peuvent être pris en considération, n'ayant pas été faits dans des conditions appropriées, pour obtenir des températures constantes dans toute la masse catalytique.

Ayant eu l'occasion d'étudier soigneusement la cinétique de la synthèse du méthanol, j'ai cherché à réunir les données pouvant mettre en relation l'activité pratique d'un catalyseur avec sa constitution et sa structure (1).

Nos recherches concernent des catalyseurs du type de ceux qui sont appliqués dans la grande industrie chimique et dans des réactions en phase gazeuse. Ces catalyseurs doivent avoir des propriétés particulières :

- 1° activité catalytique élevée ;
- 2° sélectivité élevée ;
- 3° persistance de ces activité et sélectivité dans le temps (résistance au vieillissement) ;
- 4° stabilité dimensionnelle dans le temps ;
- 5° résistance mécanique élevée ;
- 6° résistance à l'effritement sous l'effet des variations de température ;
- 7° conductibilité thermique autant que possible élevée.

qui peut être écrit :

$$r = \frac{f_{CO} p_{CO} / f_{H_2} p_{H_2} - f_{CH_3OH} \cdot p_{CH_3OH} / K_{eq}}{(A + B / f_{CO} p_{CO} + C / f_{H_2} p_{H_2} + D / f_{CH_3OH} \cdot p_{CH_3OH})^2}$$

ou K est la constante de vitesse de la réaction de surface, S est le nombre de centres adjacents à chaque centre actif, où A, B, C, D sont des grandeurs positives, fonctions de la température (indépendantes des autres conditions, pressions partielles, vitesse spatiale etc.), et p_{CO} , p_{H_2} , p_{CH_3OH} et f_{CO} , f_{H_2} , f_{CH_3OH} sont respectivement des pressions partielles et des coefficients d'activité et K_{eq} est la constante d'équilibre. Les constantes A, B, C, D ont été déterminées très soigneusement pour un catalyseur ZnO-Cr₂O₃ (89 % ZnO-11 % Cr₂O₃) et ont été vérifiées sur des essais cinétiques effectués dans des conditions différentes de celles ayant servi à leur détermination.

L'examen des rapports entre les constantes B, C, D et la constante A est intéressant, car ces rapports correspondent aux constantes des équations d'adsorption :

$$K_{CO} = \frac{B}{A}; K_{H_2} = \frac{C}{A}; K_{CH_3OH} = \frac{D}{A};$$

$$1/A = (1/2 K S^2 C_{LO} K_{CO} K_{H_2}^2)^{1/3}$$

Ces constantes d'adsorption sont indiquées sur la figure 1. Des essais effectués avec plusieurs catalyseurs contenant des rapports différents entre le ZnO et le Cr₂O₃, ou même avec des catalyseurs spéciaux très résistants à base de ZnO ne contenant

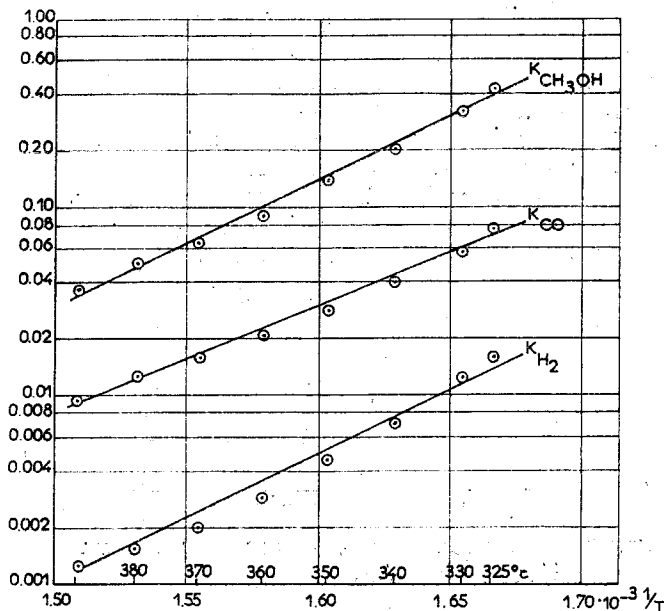


Fig. 1. — Constantes d'adsorption d'un catalyseur mixte ZnO 89 % - Cr₂O₃ 11 % (% en poids).

pas de chrome (ZnO obtenu à partir de l'acétate et de la smithsonite), ont démontré que les courbes cinétiques effectuées dans les mêmes conditions, mais avec des catalyseurs différents, sont superposables, si on multiplie par une constante l'échelle du facteur temps.

Sur la fig. 2 on compare une courbe, calculée pour la réaction de surface avec les constantes indiquées sur la fig. 1, les données théoriques pour une réaction homogène et les données cinétiques expérimentales déterminées à 342° et 220 atm

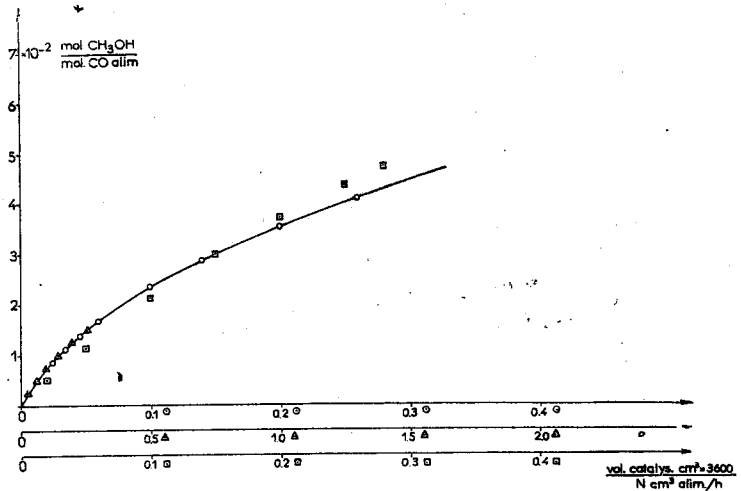


Fig. 2. — Comparaison entre la courbe cinétique de la réaction de surface, les données théoriques pour la réaction homogène □ et les données expérimentales d'un catalyseur mixte ZnO-Cr₂O₃ ○ et d'un catalyseur ZnO à partir de l'acétate Δ.

(rapport H₂/CO = 10/1) avec un catalyseur mixte 89 % ZnO — 11 % Cr₂O₃ (% en poids) et avec un catalyseur ZnO obtenu par décomposition de l'acétate de Zn. Sur la fig. 3 on compare les données cinétiques correspondantes déterminées à 371° et 220 atm avec la même composition du gaz, avec le même catalyseur mixte et avec l'oxyde de zinc obtenu à partir de la smithsonite.

Déjà, dans des essais précédents, on avait observé que la chaleur apparente d'activation est pratiquement la même (environ 30.000) pour des catalyseurs très actifs, contenant seulement de l'oxyde de zinc et pour des catalyseurs mélangés ZnO-Cr₂O₃ comme pour le catalyseur 89 % ZnO-11 % Cr₂O₃ que nous avons étudié. Dans le tableau I, on compare les chaleurs d'activation de quelques catalyseurs, que nous avons examinés.

La constatation faite auparavant que les courbes peuvent se superposer en multipliant l'échelle des

TABLEAU I

Catalyseur	Méthode de préparation	E _{app.} cal/mole
ZnO	Déc. acétate de Zn	30.000
ZnO	Calcination smithsonite	29.000
ZnO-Cr ₂ O ₃	Déc. acétate Zn (90 %) et Cr (5 %) + 5 % CrO ₃	28.000
Zn:Cu:Cr = 6:3:1	Décomp. acét. de Cu, Zn, Cr	20.000
Zn:Cu:Cr = 5:2,5:2,5	Décomp. acét. de Cu, Zn, Cr	20.000
Zn:Cu:Cr = 8:1:1	Décomp. acét. de Cu, Zn, Cr	18.000
Chromite de cuivre ...	Déc. chromate de cuivre et ammonium	16.000

facteurs temps par une constante, démontre que le type d'équation cinétique est le même pour les différents catalyseurs ZnO-Cr₂O₃, ce qui prouve que pour tous les catalyseurs la phase déterminante est la réaction de surface et qu'en outre les constantes d'adsorption (au moins celle du CO et de l'hydrogène) présentent des valeurs égales ou des valeurs se trouvant entre elles dans des rapports constants (dans le sens que les courbes des rapports K_{CO}/K_{H_2} en fonction de la température sont pratiquement les mêmes pour tous les catalyseurs).

Il résulte, en outre, que :

1° les centres actifs pour un même catalyseur sont du même type, ou au moins sont du même type que ceux qui intéressent pratiquement la catalyse ;

2° les centres actifs qui intéressent la catalyse dans les catalyseurs ZnO-Cr₂O₃ ne varient pas dans leurs caractéristiques, par suite de la variation de la teneur en chrome, mais c'est leur nombre seulement qui varie ;

3° le CO est adsorbé beaucoup plus que l'hydrogène, le méthanol beaucoup plus que le CO ;

4° on obtient, par conséquent, les vitesses maximum de réaction pour des rapports H₂:CO beaucoup plus grands que les rapports stoechiométriques, ce qui avait déjà été observé dans le fonctionnement d'installations industrielles ;

5° la valeur élevée de la constante d'adsorption du méthanol explique son action de ralentissement dans l'obtention de hautes transformations jusqu'aux limites possibles du point de vue thermodynamique.

La chaleur d'activation de la réaction superficielle (50.000 cal) est plus élevée que la chaleur d'activation apparente pour la réaction globale.

Si l'on compare les valeurs de la constante d'adsorption, déterminées par l'interprétation des mesures cinétiques, avec les valeurs obtenues dans des mesures

expérimentales de SARTORI (8), on parvient aux conclusions suivantes :

1° des mesures d'adsorption pendant des temps longs donnent des valeurs peu différentes entre les quantités totales de CO et de H₂, tandis que les données cinétiques démontrent que la concentration du CO dans les centres actifs, qui intéressent la catalyse, est 5-6 fois plus grande que celle du H₂ ;

2° les mesures d'adsorption faites par SARTORI (8) démontrent cependant que pendant un temps très court, le CO est adsorbé plus fortement que l'hydrogène.

On doit en déduire que ce n'est pas toute la quantité des réactifs, pouvant être adsorbés, qui intéresse la catalyse, mais seulement ceux qui sont adsorbés au début, c'est-à-dire ceux qui correspondent aux processus les plus rapides, ou probablement ceux qui sont adsorbés par les centres les plus actifs. Les quantités élevées de H₂, qui sont adsorbées dans des temps de contact de longue durée, sont dues probablement à la diffusion de l'hydrogène à l'intérieur du réseau cristallin et ne présentent, par conséquent, aucun intérêt pour la catalyse.

D'autres observations intéressantes peuvent être faites en considérant la variation des constantes d'équilibre d'adsorption avec la température (fig. 1). Ces variations sont très fortes, et on calcule pour cela une chaleur d'adsorption élevée pour le ZnO (ou pour les catalyseurs ZnO-Cr₂O₃). Les points expérimentaux s'éloignent légèrement d'une ligne droite dans un diagramme semi-logarithmique et, particulièrement dans le cas de H₂, correspondant à une allure légèrement concave. Aux basses températures, on calculerait une chaleur d'adsorption un peu plus élevée qu'à des températures plus hautes (pour lesquelles on a une adsorption moindre). Ces données ne sont pourtant pas suffisantes pour prouver qu'il existe différents types de centres actifs parmi lesquels ceux qui prévalent aux basses températures présentent des chaleurs d'adsorption plus fortes, car l'écart par rapport à une ligne droite est de l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales.

Un comportement bien différent est présenté par les catalyseurs contenant seulement du CuO et du Cr₂O₃, ou des catalyseurs ternaires CuO-ZnO-Cr₂O₃. Nous n'avons pas eu la possibilité d'examiner des catalyseurs exempts de chrome, car ils présentent une résistance insuffisante au vieillissement.

Les catalyseurs contenant du cuivre ont été, avant leur emploi, stabilisés selon les indications précédentes.

Pour un de ceux-ci (Zn:Cu:Cr = 5:2,5:2,5), on a fait une nombreuse série d'isothermes à différentes températures et à différentes pressions et composi-

tions des gaz. Même dans ce cas, on a pu établir que la phase déterminante, du point de vue cinétique, est la réaction entre les composants adsorbés. On a trouvé une expression cinétique analogue à celle trouvée avec les catalyseurs Zn-Cr. Il en résulte pourtant des variations quelque peu différentes pour les deux catalyseurs, et surtout la variation avec la température des constantes d'adsorption est très différente (voir fig. 4).

Dans les tableaux II et III, on compare les valeurs des constantes des deux catalyseurs. Il est intéressant d'observer que le catalyseur contenant du cuivre, tout en donnant des plus grandes vitesses de réaction dans le processus d'ensemble, présente à certaines températures des valeurs plus petites des constantes d'adsorption pour les gaz de réaction, en comparaison du catalyseur ZnO-Cr₂O₃. Celui-ci présente cependant une valeur du facteur cinétique $K S^2 C_{Lo}$ considérablement plus petite, ce qui est peut-être dû à une valeur plus basse de la constante K de la vitesse de réaction, ou alors à un nombre plus petit de centres actifs, ou à ces deux causes.

Aussi bien la chaleur apparente d'activation, que celle calculée pour la réaction superficielle, sont beaucoup plus basses que celles que l'on trouve pour les catalyseurs ZnO-Cr₂O₃. Cela permet d'utiliser ces catalyseurs à des températures inférieures à 320°, auxquelles les catalyseurs ZnO-Cr₂O₃ ne peuvent pas être employés pratiquement.

En ce qui concerne la structure des catalyseurs, on observe : pour les catalyseurs ZnO-Cr₂O₃ la présence de chrome et son pourcentage n'ont pas d'influence sensible sur la chaleur apparente d'activation. Bien que les centres actifs, comme nous l'avons vu, paraissent du même type, indépendamment de la quantité de chrome présent, la présence de chrome agit toutefois sur l'activité, sur la résistance au vieillissement et on doit pour cela penser que celui-ci fait augmenter le nombre de centres actifs et qu'il les stabilise.

L'examen aux rayons X montre que le vieillissement des catalyseurs est accompagné normalement par un grossissement des cristaux. La présence de chrome empêche ce grossissement. Dans l'oxyde de

TABLEAU II - Constantes cinétiques à 325° C

Catalyseurs	A	B	C	D	K	K _{H₂}	K _{CH₃OH}	$k \frac{S^2}{2} C_{Lo}$	Rapports			
									K _{CO}	K _{H₂}	K _{CH₃OH}	k
39 % ZnO - 11 % Cr ₂ O ₃	50	3,80	0,82	21,2	$6,60 \cdot 10^{-3}$	$14 \cdot 10^{-3}$	$3,90 \cdot 10^{-1}$	0,37	1,44	1,52	1,44	0,36
Zn : Cu : Cr = 5:2,5:2,5	62,5	2,85	0,57	17,1	$4,60 \cdot 10^{-2}$	$9,2 \cdot 10^{-2}$	$2,70 \cdot 10^{-1}$	1,03				

TABLEAU III - Constantes cinétiques à 330° C

Catalyseurs	A	B	C	D	K _{CO}	K _{H₂}	K _{CH₃OH}	$k \frac{S^2}{2} C_{Lo}$	Rapports			
									K _{CO}	K _{H₂}	K _{CH₃OH}	k
89 % ZnO - 11 % Cr ₂ O ₃	60	3,55	0,73	19,0	$5,9 \cdot 10^{-3}$	$12,2 \cdot 10^{-3}$	$3,17 \cdot 10^{-1}$	0,53	1,31	1,34	1,22	0,44
Zn:Cu:Cr = 5:2,5:2,5 ..	61	2,75	0,55	15,9	$4,5 \cdot 10^{-2}$	$9,1 \cdot 10^{-2}$	$2,60 \cdot 10^{-1}$	1,20				

A la différence du catalyseur ZnO-Cr₂O₃, on calcule pour les catalyseurs ZnO-CuO-Cr₂O₃ une basse chaleur d'adsorption des gaz de réaction et, par conséquent, une petite variation des constantes d'adsorption avec la température (tableau IV).

TABLEAU IV

Catalyseurs	Chaleur d'adsorption			Energie d'act.	
	ΔH_{CO}	ΔH_{H_2}	ΔH_{CH_3OH}	E _{app.}	E _{sup.}
ZnO 89 % - Cr ₂ O ₃ 11 % ..	24.000	31.000	30.000	30.000	50.000
Zn:Cu:Cr = = 5:2,5:2,5 ..	2.000	1.500	7.000	21.000	22.000

zinc très pur, même s'il est formé par des cristaux très petits (ZnO obtenu à partir de carbonate précipité), le grossissement des cristaux est rapide par chauffage à 400° (voir fig. 6).

La fig. 5 montre la variation des dimensions des cristaux après des chauffages successifs d'une heure et demie aux températures de 300°, 350°, 400°, 450°, 500°.

L'oxyde de zinc obtenu à partir de la smithsonite minérale est beaucoup plus résistant au vieillissement et cela est dû probablement à certaines impuretés présentes en solution solide dans le ZnO. Sa porosité bien distribuée (due au dégagement de CO₂ pendant la décomposition du carbonate neutre) et

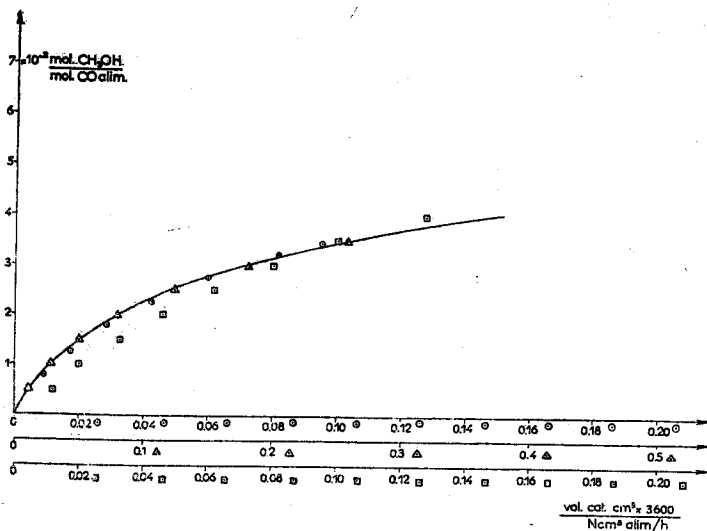


Fig. 3. — Comparaison entre la courbe cinétique de la réaction de surface, les données expérimentales d'un catalyseur simple (ZnO de smithsonite) Δ et d'un catalyseur mixte $\text{ZnO} - \text{Cr}_2\text{O}_2$ \circ , et les données théoriques pour la réaction homogène \square .

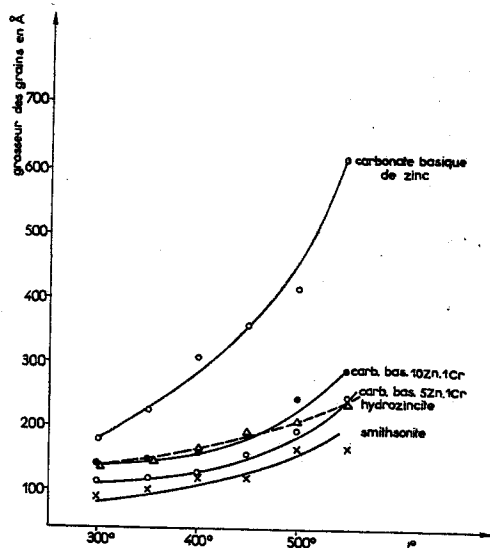


Fig. 5. — Grossissement des cristaux de différents catalyseurs à diverses températures.

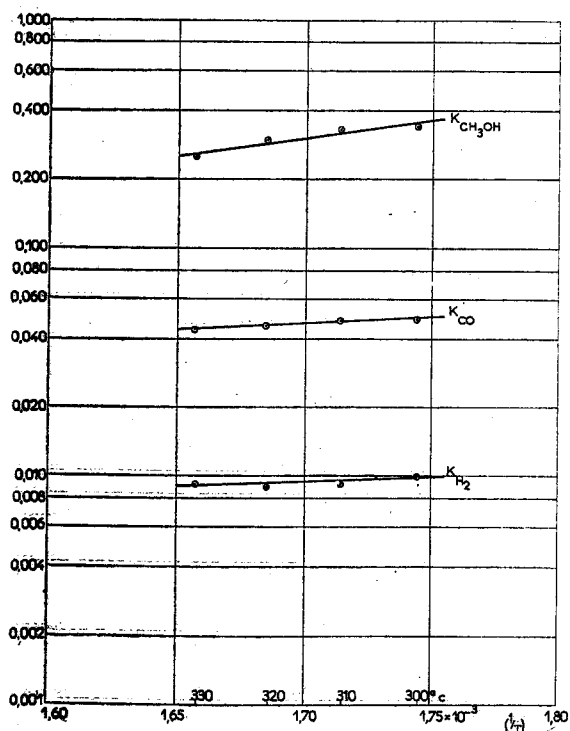


Fig. 4. — Constantes d'adsorption d'un catalyseur mixte $\text{Zn} : \text{Cu} : \text{Cr} = 50 : 25 : 25$.

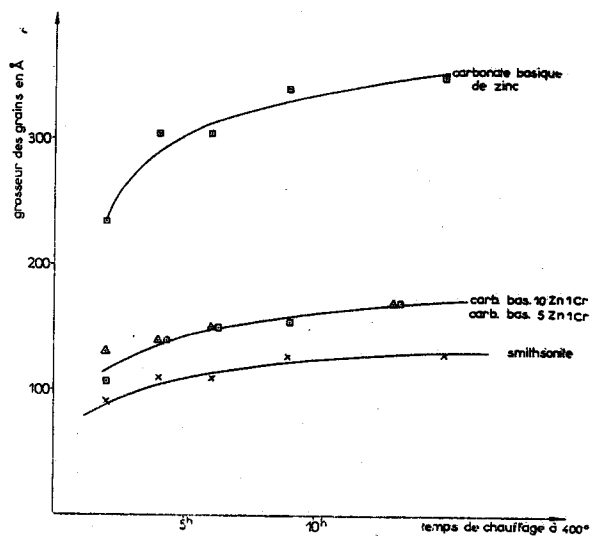


Fig. 6. — Grossissement des cristaux avec le temps.

la densité des granules (particle density) relativement élevée sont la cause de sa remarquable activité catalytique et de sa résistance au vieillissement. L'oxyde de zinc obtenu à partir de l'acétate doit son activité catalytique non seulement aux petites dimensions des cristaux, mais plutôt à leur forme particulière allongée et à la présence d'environ 1-2 pour mille de carbone élémentaire, qui agit comme promoteur, en empêchant la cristallisation du ZnO.

Des activités catalytiques identiques ont été observées dans les meilleurs catalyseurs ZnO-Cr₂O₃, indépendamment de la façon dont le chrome est introduit, c'est-à-dire par précipitation de sels de chrome trivalent avec l'oxyde de zinc, ou alors par imprégnation de l'oxyde de zinc avec de l'acide chromique. Si dans la deuxième méthode de préparation on emploie un oxyde de zinc déjà actif, le chrome agit dans ce cas comme stabilisant. L'examen roentgenographique montre que l'oxyde de chrome, ajouté de n'importe quelle façon, a tendance à se transformer en chromite de zinc, dépourvu ou presque de toute activité catalytique. L'action du chrome est, par conséquent, d'empêcher le grossissement des cristaux de ZnO.

Le chrome produit un effet analogue sur les catalyseurs ZnO-CuO-Cr₂O₃.

Il ne nous a pas été possible cependant d'obtenir des catalyseurs très actifs et stables, constitués seulement par du CuO et du Cr₂O₃. Un catalyseur stable que nous avons obtenu à partir du chromite de cuivre est beaucoup moins actif que les catalyseurs Cu-Zn-Cr. Si l'on opère à des températures basses, inférieures à 330°, la réduction du catalyseur avec formation de laiton n'a pas été observée. Probablement, la réduction du cuivre est seulement partielle et a lieu déjà dans la phase de stabilisation du catalyseur. Il est intéressant de noter que des chaleurs apparentes d'activation plus basses que celles des catalyseurs ZnO-Cr₂O₃ ont été trouvées, non seulement dans les catalyseurs contenant du cuivre et du chrome, mais aussi dans ceux qui contenaient du cuivre, du chrome et du zinc, ayant des teneurs en ZnO relativement hautes.

Etant donné que les constantes d'adsorption du CO et du H₂ sont, comme l'on a dit, plus petites pour des catalyseurs contenant du cuivre, par rapport aux meilleurs catalyseurs contenant seulement du ZnO-Cr₂O₃, et comme il est probable que les catalyseurs ZnO-Cr₂O₃ ne présentent pas une surface plus petite que ceux à base de ZnO-CuO-Cr₂O₃, il faut supposer que la plus forte activité de ces derniers serait due à la moindre chaleur d'activation de la réaction superficielle (22.000 cal au lieu de 50.000 cal).

La chaleur apparente d'activation du processus d'ensemble est également moindre, mais la différence entre les deux types de catalyseurs est moins évidente (20.000 au lieu de 30.000).

BIBLIOGRAPHIE

- (1) G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI et I. PASQUON. — *La Chim. et l'Ind.* (1953), **35**, 705.
G. NATTA et P. CORRADINI. — *Proceedings of the Intern. Symposium on the Reactivity of Solids*, Gothenburg, 1952.
- (2) R. M. EVANS et W. L. NEWTON. — *Ind. Eng. Chem.* (1926), **18**, 513.
W. K. LEWIS et P. K. FROLICH. — *Ind. Eng. Chem.* (1928), **20**, 285.
R. L. BROWN et A. E. GALLOWAY. — *Ind. Eng. Chem.* (1928), **20**, 961.
I. R. HUTTMAN et B. F. DODGE. — *Ind. Eng. Chem.* (1929), **21**, 1056.
M. C. MOLSRAD et B. F. DODGE. — *Ind. Eng. Chem.* (1935), **27**, 134.
- (3) FIAT. — *Final Report* (1946), n° 388.
- (4) G. NATTA. — *Brevetto Ital.* (1929), 267.698 ; *D. R. P.* (1935), **612**, 267.
G. NATTA. — *Giorn. Chim. Ind. Appl.* (1930), **12**, 13.
O. KOSTELIZ et G. HENSINGER. — *Chim. Ind.* (1939), **42**, 577.
- (5) G. NATTA. — *Brev. Ital.* (1936), 342.930 ; *Brev. Fr.* (1937), **822**, 818.
- (6) R. NUSSKAMM et P. K. FROLICH. — *Ind. Eng. Chem.* (1931), **23**, 1386.
IVANOV. — *Mem. Inst. Chem. Bl. Ukrain Acad. Sci.* (1934), **1**, 49.
- (7) O. A. HOUGEN et K. H. WATSON. — *Ind. Eng. Chem.* (1943), **35**, 529.
- (8) G. SARTORI. — *Gazz. Chim. It.* (1937), **67**, 69, 98.

DISCUSSION

M. Schwab. — Il est très intéressant d'observer, dans cette analyse cinétique totale que M. NATTA a donnée de la synthèse du méthanol, que le troisième ordre donne la meilleure représentation des mesures. Cela veut dire que ce n'est pas toujours la chimisorption qui détermine la vitesse de la réaction catalytique, mais que, dans ce cas, c'est la réaction chimique entre les molécules chimisorbées à la surface.

En outre, nous avons observé que dans la coprécipitation du zinc et du chrome, il se forme du chromite de zinc et que seul l'oxyde de zinc en excès cristallise comme tel. M. NATTA est-il d'avis que, dans ce cas, l'action promotrice de l'oxyde de chrome se ramène à une action du chromite de zinc ?

M. Natta. — Nous avons examiné des catalyseurs ZnO-Cr₂O₃ que nous avons obtenus par des méthodes différentes : par coprécipitation des hydroxydes ou des carbonates basiques de zinc et chrome, par décomposition de mélanges d'acétates, par attaque de l'oxyde de zinc avec des solutions d'acide chromique. Dans tous les cas, l'oxyde de chrome a tendance à se combiner avec le zinc, dans les conditions d'emploi, et à former du chromite de zinc.

A la température de 350° C, le chromite de zinc est imparfaitement cristallin et donne aux rayons X des lignes très élargies ; à des températures plus élevées, il est mieux cristallisé.

Le chromite de zinc par lui-même n'est pas un catalyseur pour la synthèse du méthanol, mais il agit comme un excellent promoteur en empêchant la cristallisation de l'oxyde de zinc et en stabilisant ses centres actifs.

Il est probable, en outre, qu'à l'interface entre les phases oxyde de zinc et oxyde de chrome (ou chromite de zinc) le contact, ou l'insertion dans la surface de l'oxyde de zinc, des molécules d'un oxyde trivalent stabilise les centres actifs et en particulier la conservation de zones, à la surface de l'oxyde de zinc, dans lesquelles des ions zinc soient réductibles à l'état de zinc élémentaire.

Il est très improbable que, dans les catalyseurs préparés à basse température, l'oxyde de chrome entre en solution solide dans l'oxyde de zinc, mais il est possible que des molécules de Cr_2O_3 soient combinées à la surface des cristaux de ZnO. L'oxyde de chrome, cependant, ne modifie pas la nature et les caractéristiques de la chimisorption des centres actifs qui sont à la surface du réseau de l'oxyde de zinc, et cela est prouvé par le fait que les constantes d'adsorption de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène par l'oxyde de zinc ne sont pas modifiées par la présence d'oxyde de chrome.
