

50.376  
1958  
7

*Exemplaire au V&U*

50376  
1958  
7

**CONTRIBUTION AU CRAQUAGE THERMIQUE DU METHANE**  
-----

**ENTRE 950°c et 1150°c**  
-----



**Christian VANISCOTTE**

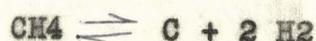
## - INTRODUCTION -

La valorisation industrielle du méthane par craquage de la molécule, comme source de nombreuses synthèses est importante, car le méthane est abondant dans la nature.

On le trouve en grande quantité:

- Dans le gaz de mine (grisou) parfois à l'état de pureté remarquable (teneur supérieure à 90%).
- Dans le gaz naturel.
- Dans le gaz des fours à coke (teneur de l'ordre de 25%).

Toutefois le méthane étant le plus simple et le plus stable des hydrocarbures saturés, son craquage thermique, figuré par la réaction globale équilibrée:



est difficile; il ne devient appréciable qu'au delà de 800°C bien que dès la température de 400°C le méthane soit thermodynamiquement instable par rapport à ses éléments.

Le mécanisme de décomposition est très complexe; les produits intermédiaires plus ou moins stables réagissant à leur tour avec des vitesses de réaction très diverses.

Il importe donc en tout premier lieu de connaître le

mécanisme de décomposition susceptible de permettre une orientation de la réaction dans un but déterminé.

Les travaux effectués en ce sens sont nombreux; les résultats sont très diversement interprétés et souvent contradictoires.

Il s'agit de savoir si la réaction est homogène ou hétérogène, si la réaction se fait par un mécanisme moléculaire ou un mécanisme de chaîne.

La réaction de décomposition thermique du méthane pouvant être catalysée par de nombreuses influences, il est nécessaire de préciser le rôle joué par les parois du réacteur de craquage. Quelques essais préliminaires nous en ont montré toute l'importance; le bilan chimique du craquage du méthane étant différent selon que le réacteur tubulaire dans lequel se fait le craquage est vide ou rempli de silice, ou de coke, ou de carborundum neuf ou ayant servi à de précédents craquages.

Dans un premier chapitre, nous ferons d'abord le point des diverses études connues sur le craquage du méthane en essayant d'en dégager les idées générales.

Au second chapitre, nous présenterons l'installation ayant servi à nos propres essais, ainsi que la technique de ces essais; nous verrons le mode d'analyse chromatographique des gaz craqués, ainsi d'ailleurs que la méthode d'enrichissement de certaines fractions présentes en faibles quantités dans le mélange gazeux, permettant une plus grande précision des résultats.

Dans un troisième chapitre, nous verrons l'effet de

paroi; laissant volontairement de côté le rôle joué par la nature même de la paroi, nous n'étudierons que l'influence du rapport Surface des parois/ Volume du réacteur, sur la cinétique de la réaction.

Un quatrième chapitre sera consacré à la dilution du méthane, soit par un gaz inerte comme l'azote, ce qui revient à abaisser la pression partielle du méthane, soit par l'hydrogène qui est un produit stable de la réaction.

Dans le cinquième chapitre, nous accélérerons la réaction par un "initiateur": l'Ethane, qui est un intermédiaire instable de la réaction.

Enfin au dernier chapitre, nous passerons en revue les produits gazeux du craquage du méthane.

Nous tenons à exprimer à Monsieur le professeur J.E. GERMAIN notre profonde gratitude de nous avoir accueilli dans son laboratoire, où par ses encouragements et ses critiques bienveillantes des méthodes et des résultats expérimentaux ainsi que par les moyens mis à notre disposition, nous avons pu entreprendre ces travaux.



série de polymérisations complexes avec  $\text{C}_2\text{H}_2$  comme intermédiaire.

En 1908 BONE & COWARD (8)(9) décomposant du méthane entre 785 et 980°C au contact de la porcelaine, obtiennent des produits insaturés pour une teneur en méthane, du gaz initial, supérieur à 60%; pour une teneur inférieure, ils ne trouvent que du Carbone et de l'Hydrogène. Le Carbone déposé sur les parois ayant un aspect métallique différent du dépôt terne obtenu à partir de  $\text{C}_2\text{H}_4$  ou  $\text{C}_2\text{H}_2$ , les auteurs (10)(11) s'opposent à l'affirmation de BERTHELOT et de LEWES (12)(13) que la décomposition primaire du méthane met en jeu la formation de  $\text{C}_2\text{H}_2$  et  $\text{H}_2$ ; - BONE & COWARD (14) supposent alors que dans la décomposition de l'Ethane (ainsi que dans celle de  $\text{C}_2\text{H}_4$  ou  $\text{C}_2\text{H}_2$ ) il y a à la fois coupure de la chaîne carbonée et perte d'Hydrogène résultant de la formation de groupes:  $-\text{CH}_3$ ;  $=\text{CH}_2$ ;  $\equiv\text{CH}$ .

Entre 1929 et 1931 HOLLIDAY et al. (15)(16) proposent le mécanisme moléculaire:

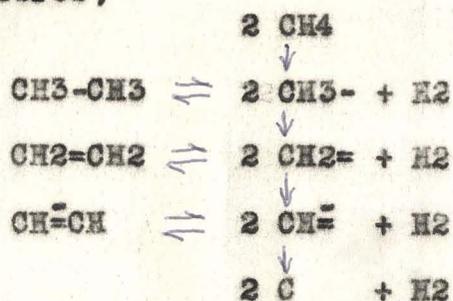


qui sera discuté ensuite par KASSEL (17), lequel déterminant en régime statique l'énergie d'activation de craquage du Méthane, obtiendra une valeur beaucoup trop forte pour correspondre à ce mécanisme  $E=79$  Kcal.

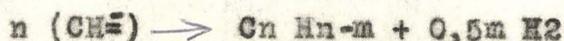
A la même époque, HAGUE et WHEELER (18) supposent les intermédiaires de l'Éthylène et du Butadiène, ce qui permet d'éliminer l'Acétylène dont la formation est faible aux températures inférieures à 1000°C, tout en expliquant la formation des produits aromatiques.

Toujours en 1929 STANLEY et NASH (19)(20) proposent

un mécanisme de décomposition du Méthane par l'intermédiaire de radicaux libres;



concourent il y aurait:

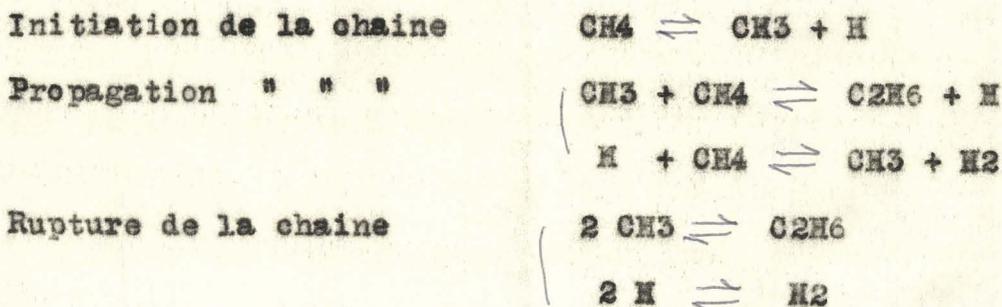


Quelques années après, RICE et DOOLEY (21) mettent en évidence la formation de radicaux  $\text{CH}_3\cdot$ , en utilisant la méthode des miroirs; ils l'isolent ainsi sous forme de composé Telluré:



Ce résultat sera d'ailleurs confirmé plus tard par ELTENTON (22) (23) et par ROBERTSON (24) au spectrographe de masse.

RICE et DOOLEY proposent alors un mécanisme réactionnel mettant en jeu les radicaux Méthyl comme produits primaires de la réaction de décomposition du méthane.

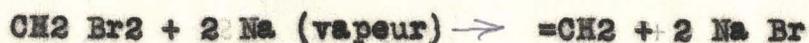


Dans les années suivantes, cherchant à vérifier leur hypothèse, ils ne peuvent mettre en évidence au cours de leurs nombreux essais (25) (26) (27) (28) (29) la formation de radicaux méthylène dans la décomposition du Méthane. - ELTENTON (22) (23)

en 1942 et 1947, puis ROBERTSON (24) en 1949 ne réussissent non plus à les caractériser, bien que les produits de décomposition du méthane soient suivis au spectrographe de masse.

Or le radical méthylène existe, tout au moins hors du draquage du méthane.

RICE et GLASBROOK (30) l'isolent sous forme de composé Telluré:  $(\text{CH}_2\text{Te})_n$ . BAWN et MILSTED (31) le préparent par action du Bromure de Méthylène sur la vapeur de Sodium.



FISHER (32) en donne la chaleur de formation à partir du graphite et de l'Hydrogène: 30 à 40 Kcal. D'autres preuves de l'évidence et des propriétés du radical méthylène furent données par BARROW et al (33)

Toutefois en 1930 MECKE (34) pensait avoir observé ces radicaux méthylène spectroscopiquement en craquant le méthane au contact du Quartz à 800-900°C.

Quelques années plus tard BELCHETZ et al (35)(36) craquant le méthane à très basse pression déclarent avoir isolé les produits de réaction du radical méthylène sous forme de composés Iodé ou Telluré à partir de miroirs refroidis d'iode ou de tellure.

Ces résultats seront par la suite critiqués par STEACIE (37); ils seraient douteux selon l'auteur, car ou ils ne sont reproductibles, ou la quantité de matière travaillée est trop faible

D'autre part BELCHETZ et RIDEAL, par la similitude des énergies d'activation:  $E = 95$  Kcal., qu'ils ont déterminées en craquant respectivement le méthane et l'Ethane, dont la cinétique est connue, trouvent une preuve supplémentaire de la formation des radicaux méthylène.

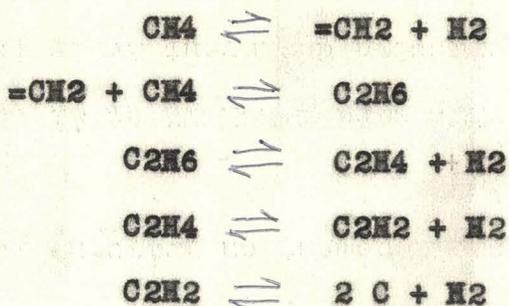


En 1935 KASSEL (38) proposera alors un mécanisme de décomposition totale du méthane dont le premier stade est la formation du radical Méthylène; car ayant trouvé empiriquement une énergie d'activation de 79 Kcal dans la dissociation du Méthane suivant une réaction initiale d'ordre 1, alors que la rupture de la liaison C-H du méthane nécessite une énergie de 95 Kcal, il suppose l'équilibre:

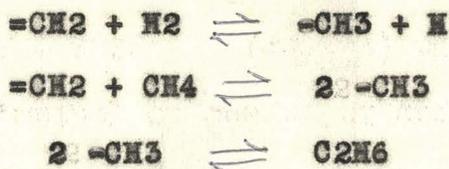


qui n'exige comme énergie d'activation que 45 Kcal.

Le mécanisme serait alors:

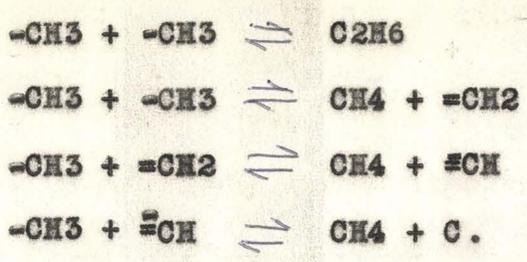


ROSENBLOOM en 1938 (39) étudiant le comportement du Méthylène en atmosphère d'Hydrogène trouve comme principaux produits: l'éthane et l'éthylène et suggère alors un mécanisme différent :



où l'éthane et le radical méthyl sont des produits certains du craquage du méthane.

Plus tard, en 1947, BAWN et TIPPER (40) ayant étudié les réactions du radical méthyl proposeront les mécanismes suivants:



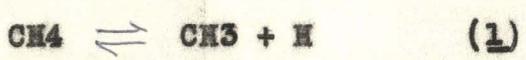
où nous trouvons à la fois les radicaux Méthyl, Méthylène et Méthyne, qui auraient d'ailleurs été identifiés lors d'essais de craquage du méthane dans l'arc électrique (41)(42) ou dans les décharges à haute fréquence (43).

De ces diverses données, ainsi que des compilations bibliographiques faites par EGLOFF en 1930 (44) et par KRAMER et HAPPEL en 1955 (45), nous pouvons supposer:

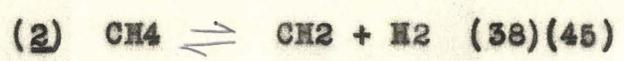
1:/ - Que l'étape initiale est la formation de radicaux

libres:

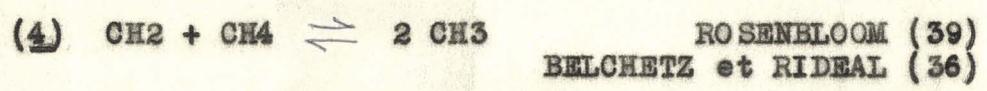
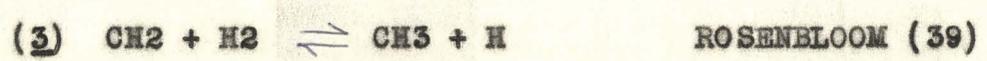
- Soit le radical Méthyl: CH3 observé certainement par RICE et DOOLEY (21).



- Soit le radical Méthylène: CH2 qui n'a jamais été observé par RICE, cette inobservation serait due selon KRAMER et HAPPEL (45) à une disposition des miroirs trop éloignée des zones chaudes où ces radicaux prennent naissance; On aurait ainsi:



Le radical Méthylène donnant ensuite naissance au radical Méthyl:

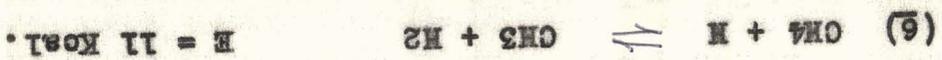
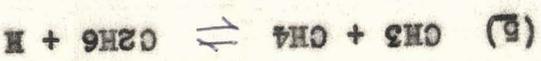


2:/ - La seconde étape qui n'est contestée par personne est la formation d'éthane, mise en évidence principalement par

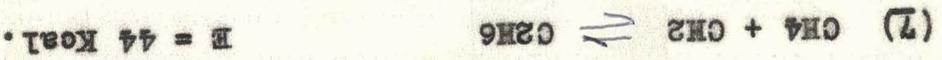
Jusqu'à 95%.

Cette formation se fait:

- Soit par la réaction en chaîne de RICH et DOOLEY (21)



- Soit par la réaction moléculaire de KASSEL (49)



- Soit encore par le mécanisme suggéré par ROSENBLUM (39) et

par BAWN et TIPPER (40) mais qui n'est pas nécessairement évident:



Toutes ces réactions correspondent à des énergies d'activation assez faibles pour rendre compte de leur vitesse élevée.

D'autre part HOBBS et HINSHELWOOD (49) en 1938 montrent

par inhibition du craquage du méthane au moyen de NO, que deux mé-

canismes au moins interviennent dans la formation d'éthane, qui

pourraient être vraisemblablement une réaction en chaîne (5) et

(6) et une réaction moléculaire (7).

3: / - La troisième étape est la formation d'éthylène

Tous les travaux sur le craquage du méthane mention-

nent la présence d'éthylène qui est évidemment formé à partir de

l'éthane dont on connaît le mécanisme de décomposition.

Le mécanisme étudié par RICH et HERRZFIELD en 1934 est

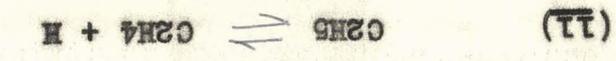
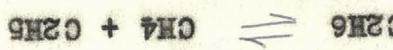
un mécanisme en chaîne avec:

(9)

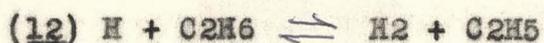


Initiation

(10)



Propagation



Propagation



Rupture

Cependant ce mécanisme ne doit pas jouer le rôle principal dans le craquage du méthane, car l'éthane formé dans la seconde étape étant toujours en faible concentration dans les gaz craqués, les réactions (10) (11) (12) (13) seraient très lentes.

Cette faible teneur en éthane des gaz craqués du méthane s'expliquant d'ailleurs très bien par le fait que la décomposition de l'éthane en éthylène étant rapide dès 650°C. ; sa vitesse de disparition est plus grande que sa vitesse de formation.

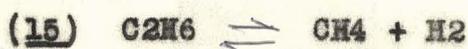
En outre, les essais d'inhibition par NO réalisés en 1937 par STAVELY (51)<sup>(52)</sup> ont montré qu'il existait une réaction moléculaire non inhibée par NO, qui pourrait correspondre à:



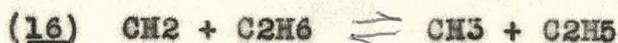
pour une énergie d'activation de 75 Kcal. environ.

C'est cette seconde réaction qui serait prépondérante dans les conditions où l'éthane prend naissance dans le craquage du méthane.

Il faut remarquer que la formation d'éthylène à partir de l'éthane est constamment accompagnée de formation de méthane. Cette formation de méthane s'explique par le mécanisme en chaîne de RICE et HERZFELD; mais comme cette formation n'est pas inhibée par NO, DANBY et al. (53) supposent qu'elle serait due au mécanisme moléculaire suivant:



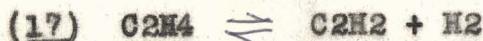
le radical CH<sub>2</sub> pouvant initier par la suite une chaîne:



Qui se ramène à (10) (11) (12) (13) avec une vitesse de réaction pour (15) du même ordre que celle de l'initiation (9).

4:/ - La dernière étape est une réaction complexe de l'Éthylène.

C'est à la fois une réaction de polymérisation et de deshydrogénation directe en acétylène.



qui devient compétitive de la première aux températures supérieures à 1100°C. où elle est thermodynamiquement favorisée, tandis qu'aux basses températures, de l'ordre de 800°C., elle est insignifiante.

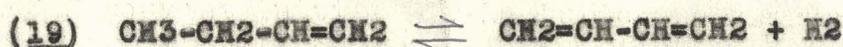
Cependant cette réaction ne pouvant être isolée de la réaction de polymérisation, son étude cinétique est difficile, bien qu'il soit intéressant de connaître sa vitesse de réaction entre 800°C. et 1100°C.

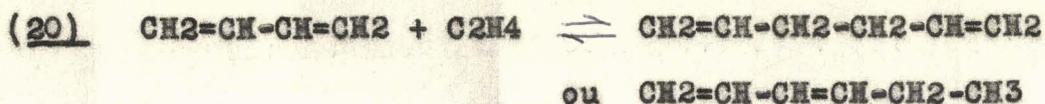
L'Acétylène est ensuite rapidement dissocié en ses éléments.

La réaction de polymérisation de l'éthylène est plus complexe; il se forme des carbures supérieurs: Benzéniques et aromatiques avec deshydrogénation. Il se forme du méthane en réaction secondaire ainsi que de l'acétylène.

L'Éthylène pourrait être à l'origine des Benzols obtenus dans le craquage du méthane ou de l'Éthane.

HAGUE et WHEELER en 1929 (18) ont proposé la suite de réactions:





pouvant donner



lequel se cyclisant donne:



Depuis lors, la polymérisation de l'Ethylène sensible dès 400°C. a été très étudiée.

Il faut remarquer que tous les produits identifiés dans les benzols de craquage du méthane à pression atmosphérique se retrouvent dans les produits de polymérisation de l'Ethylène à pression atmosphérique aux températures où se fait le craquage du méthane.

Il est à noter qu'il ne semble pas se former de carbures en C3; par contre la présence de Butadiène a été signalée (18)(54)

Dans les Benzols de nature aromatique, on a isolé:

Benzène	(55)(56)(18)(19)
Toluène	(55)(56)
Xylène	(55)(56)
Naphtalène	(55)(56)(18)(57)(58)
Anthracène	(55)(56)(18)(58)(57)

Le carbone graphitique déposé pouvant être considéré comme le cas limite de carbures aromatiques polycondensés.

Du point de vue cinétique, la réaction de polymérisation à la pression ordinaire est du 2<sup>o</sup> ordre par rapport à l'Ethylène, (PEASE (59)(60), MOLERA et STUËB (61), BURK et al.(62).) et correspond à une énergie d'activation de l'ordre de 40 Kcal.

TRAVERS (63)

E = 35'5 Kcal.

STORCH (47)

E = 43,5 Kcal.

Selon ce dernier auteur, de faibles traces d'initiateur comme O<sub>2</sub> catalysent la polymérisation et expliquent les divergences dans les énergies d'activation.

Cette réaction de polymérisation serait une réaction de radicaux, par action d'initiateurs comme O<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> et d'inhibiteurs comme NO. (47).

## CHAPITRE - II.      TECHNIQUES OPERATOIRES EMPLOYEES

---

L'Installation ayant servi à nos essais est schématisée par le tableau I.

Elle comprend trois parties:

- Purification du méthane.
- Craquage du méthane.
- Concentration fractionnée des produits de craquage.

### I -/ PURIFICATION DU METHANE EMPLOYE.

---

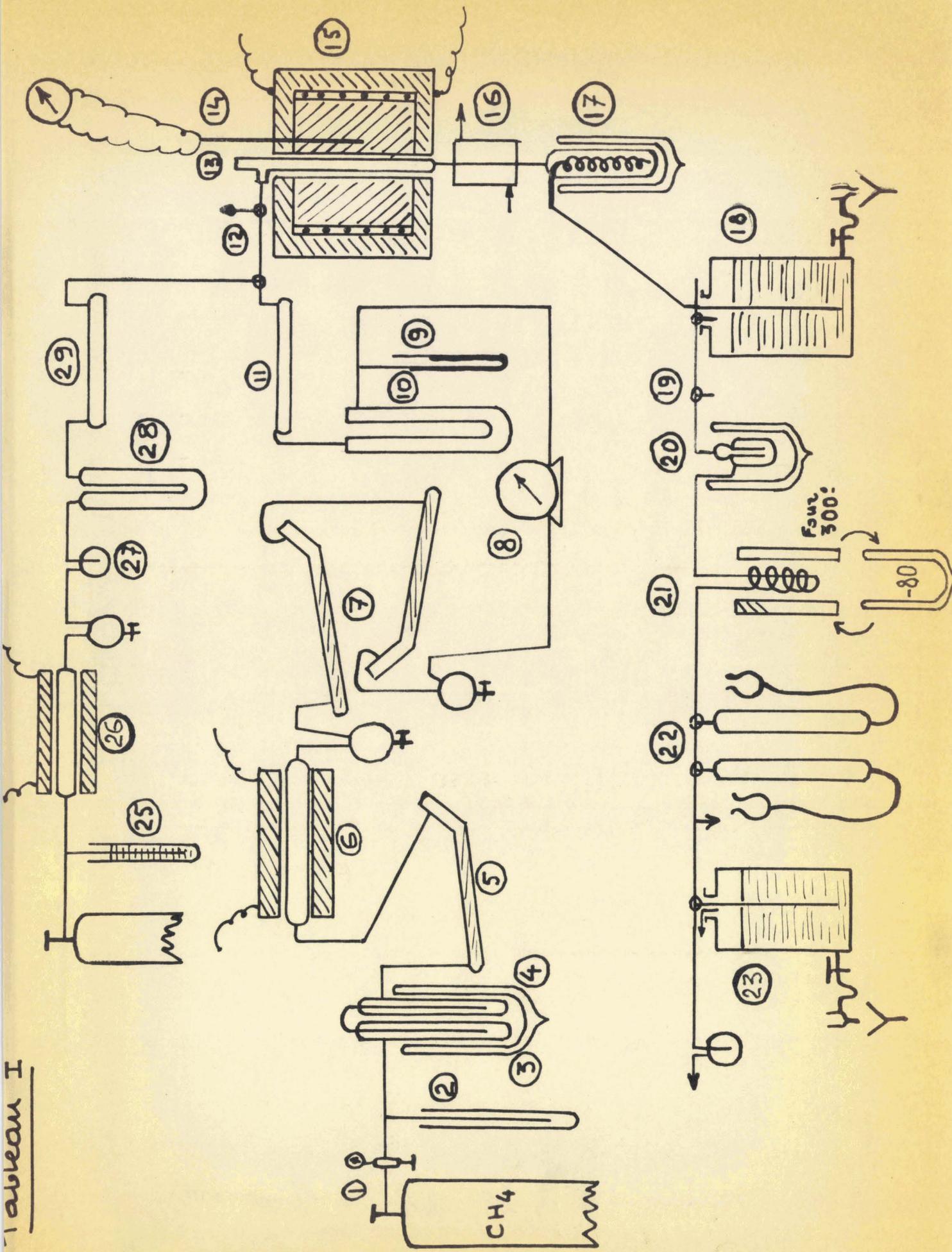
Le gaz que nous avons utilisé est un grisou naturel renfermant 92% de méthane.

Avant d'être craqué, le gaz est épuré par passages successifs:

- Dans une trappe à  $\text{CaCl}_2$  - 80°C (3) (Arrêt de l'humidité).
- Dans une trappe à charbon actif à -80°C (4) (Arrêt des carbures supérieurs),
- Dans un barboteur à potasse (5) (Arrêt du CO<sub>2</sub>).
- Dans un tube à cuivre et oxyde de cuivre (6) chauffé entre 300° et 350°C (Arrêt de l'Oxygène et de l'Hydrogène), complété par un train d'absorbants au pyrogallate (7).

Le gaz est alors enrichi à 95 ou 96% en méthane, selon que l'hydrogène est ou n'est pas éliminé, comme le montrent les analyses ci-après.

Tableau I



## I - PURIFICATION DU METHANE

-----

- (1) - Manomètre détenteur.
- (2) - Soupape de sureté.
- (3) - Trappe vide refroidie à  $-80^{\circ}$ .
- (4) - Trappe à charbon actif à  $-80^{\circ}$ .
- (5) - Absorbent à potasse.
- (6) - Four à cuivre et oxyde de cuivre.
- (7) - Absorbent à pyrogallate.

## II - CRAQUAGE DU METHANE

-----

- (8) - Compteur à gaz.
- (9) - Manomètre à eau.
- (10) - Colonne séchante à chlorure de calcium.
- (11) - Colonne séchante à anhydride phosphorique.
- (12) - Robinet de purge.
- (13) - Réacteur de craquage.
- (14) - Thermocouple du four de craquage.
- (15) - Four de craquage.
- (16) - Réfrigérant à eau.
- (17) - Trappe à  $-10^{\circ}$
- (18) - Gazomètre de stockage ( à  $Cl_2Ca$ )

## III - CONCENTRATION FRACTIONNEE DES PRODUITS

-----

### DE CRAQUAGE

-----

- (19) - Robinet d'entrée pour le balayage par le  $CO_2$

- (20) - Trappe à  $-80^{\circ}$ .
- (21) - Serpentin garni de charbon actif alternativement chauffé à  $300^{\circ}$  et refroidi à  $-80^{\circ}$ .
- (22) - Gazomètre à potasse pour les  $C_2$ .
- (23) - Gazomètre à Chlorure de calcium.
- (24) - Compte bulle vérifiant le passage du gaz.

IV - SYSTEME DE BALAYAGE DU REACTEUR  
-----  
PAR L'AZOTE OU L'HYDROGENE  
-----

- (25) - Soupape de sureté.
- (26) - Four à cuivre ( élimination de l'Oxygène ).
- (27) - Compte bulle.
- (28) - Colonne séchante à chlorure de calcium.
- (29) - Colonne séchante à anhydride phosphorique.

	: Gaz brut :		: Gaz purifié H2 :		: Gaz purifié :	
	:		non éliminé :		H2 éliminé :	
CO2	1,6	%	0	%	0	%
H2	1,1	%	1,05	%	0	%
N2	5	%	4,07	%	3,84	%
O2			0	%	0	%
CH4	92	%	94,82	%	96,15	%
C2H6	0,5	%	0	%	0	%
	<hr/>		<hr/>		<hr/>	
	100,2		99,94		99,99	

Nous avons vérifié qu'aucune influence décelable n'était imputable à la très légère dilution par les 4% d'azote résiduel, ni par le 1% d'hydrogène, lorsque celui-ci n'est pas éliminé, pour une raison quelconque, dans le four à Oxyde de cuivre.

## II -/ CRAQUAGE DU METHANE

Le craquage se faisant à la pression atmosphérique, le gaz épuré entrant, est mesuré par un compteur humide (8) complété par un manomètre à eau (9), séché sur une colonne à chlorure de calcium (10) puis sur un tube à anhydride phosphorique (11), envoyé dans le réacteur tubulaire (13) traversant un four vertical (15) à bloc métallique chauffant, puis rapidement refroidi par une circulation d'eau en (16) dès la sortie du four. Il abandonne les produits condensables jusqu'à -10°C en (17) (Benzols, Goudrons.) et entre à pression constante dans le gazomètre de stockage (18), dans lequel la liqueur de garde est une solution à saturation de

chlorure de calcium légèrement acide.

La mise en régime du débit de méthane, pour un essai déterminé, se fait par l'intermédiaire du robinet de purge (12) ; lorsque le régime est établi, le robinet de purge est fermé et le gaz est envoyé au réacteur (13) où il est craqué.

Les 500 premiers cm<sup>3</sup> de gaz craqué servent à balayer les volumes morts jusqu'au gazomètre (18) ; puis le gazomètre (18) est ouvert aux gaz craqués en même temps qu'est notée l'indication du compteur (8). x litres de gaz craqué sont recueillis dans ce gazomètre (environ 9 litres) qui est alors fermé en même temps qu'est lue la nouvelle indication du compteur (8). - Les volumes respectifs des gaz entrant et sortant se déduisent par différence des lectures.

Remarques ;

1°/ Les goudrons formés restent dans la partie inférieure froide du réacteur ainsi que dans la trappe qui collecte les benzols. Des cristaux de Naphtalène apparaissent dans le réfrigérant à eau.

Aux fortes températures: 1100 et 1150°, lorsque le temps de contact est faible, c'est à dire lorsque le débit gazeux est rapide, du Carbone à aspect terne, apparaît à la sortie du réacteur et n'est pas totalement arrêté dans la trappe (17)

2°/ Entre chaque essai, le réacteur est traité à chaud par un courant d'air sec qui brûle le dépôt de carbone des parois.

3°/ La température du réacteur, pour chaque température employée est préalablement déterminée au moyen d'un thermo-couple Pt-Pt Rhodié placé dans l'axe du réacteur, au milieu de la

zone chaude. On mesure la température correspondante du bloc chauffant par un second thermo-couple identique placé dans un trou latéral prévu à cet effet.

Lors des essais, le thermocouple placé dans l'axe du réacteur est supprimé; la température de la réaction étant réglée par le thermo-couple du bloc chauffant.

La température est réglée à  $\pm 2^\circ$  près jusqu'à  $1050^\circ$  et à  $\pm 5^\circ$  près à  $1100$  et  $1150^\circ$

4°/ Pour les températures supérieures à  $1050^\circ$  nous avons employé un four Kanthal en réfractaire spécial. Nous avons vérifié la correspondance des résultats entre les 2 fours employés aux mêmes temps de contact, tels qu'ils sont définis plus loin, permettant ainsi de passer d'un four à l'autre tout en maintenant les essais comparables.

### III - CONCENTRATION FRACTIONNÉE DES PRODUITS DE CRAQUAGE.

-----

Lors de certains essais effectués à basse température ou avec dilution, les produits intermédiaires du craquage du méthane sont en très faible quantité, l'erreur possible sur leur détermination est considérable? Il est alors nécessaire de concentrer sélectivement ces produits dans un faible volume avant leur dosage. Nous utilisons pour cela le pouvoir adsorbant du charbon actif aux basses températures.

#### Mode Opératoire;

Le gaz craqué mis en légère surpression dans le gazomètre

(18), est envoyé dans la trappe (20) refroidie à  $-80^{\circ}$  où il abandonne l'eau entraînée sous forme de vapeur saturante; passe ensuite dans le serpentin (21) garni de charbon actif, refroidi à  $-80^{\circ}$  où il abandonne totalement les carbures en  $C^2$ ; ce serpentin ayant été au préalable désorbé complètement à  $300 - 350^{\circ}$  sous vide. Le gaz non adsorbé est alors recueilli dans le second gazomètre (23). Le piège (20) est réchauffé à température ambiante et le serpentin (21) désorbé totalement par chauffage à  $300^{\circ}$ . Le gaz ainsi désorbé est recueilli dans une burette à potasse (22); un courant de  $CO_2$  envoyé par le robinet (19), balaie le piège (20) et assure la désorption totale du charbon actif, en même temps qu'il entraîne le gaz enfermé dans les volumes morts. Ce gaz carbonique s'élimine dans la burette à potasse (22).

Il suffit alors de doser indépendamment les gaz du gazomètre (23) et de la burette (22) et en tenant compte des volumes respectifs, de reconstituer le gaz initial par calcul.

Pour éviter une dissolution ou une absorption possible de certains constituants du gaz désorbé, nous employons pour la burette (22) une solution de potasse fortement concentrée (570gs/litre) et nous analysons le gaz ~~carbonique~~ sitôt le gaz carbonique entièrement éliminé.

#### IV - METHODE DE DOSAGE.

-----

Nous avons appliqué à notre cas la méthode chromatographique de JANAK (64) par élution au gaz carbonique.

Les deux fractions gazeuses obtenues par concentration fractionnée du gaz craqué, sont analysées séparément sur deux co-

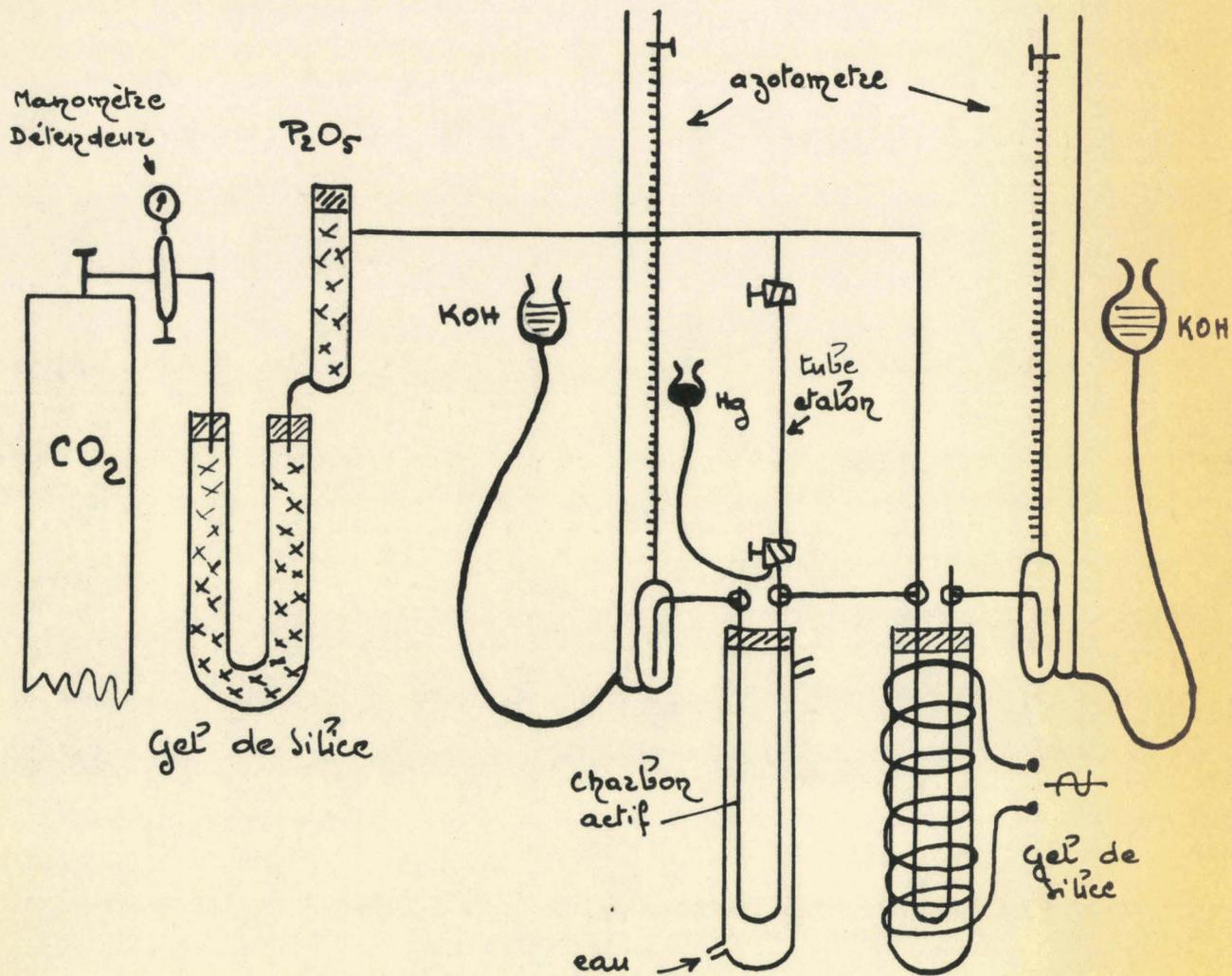


Tableau II.

Appareillage de l'Analyse chromatographique.

lonnes d'adsorbants à la température ambiante (voir Tableau II), l'une remplie de Gel de silice DAVISON analyse : Ethane, Ethylène, Acétylène; L'autre remplie de charbon actif CECA analyse :  $H_2$   $N_2$   $CH_4$  et éventuellement  $CO$ .

Un échantillon de 5 cm<sup>3</sup> environ du gaz à analyser est envoyé sur la colonne adsorbante par un courant de gaz carbonique éluant (à 25 cm<sup>3</sup> minute) pris directement à une bouteille à gaz carbonique liquéfié, après dessiccation sur anhydride phosphorique.

A la sortie de la colonne; les gaz sont recueillis dans un microgazomètre dont le liquide de garde est une solution concentrée de potasse.

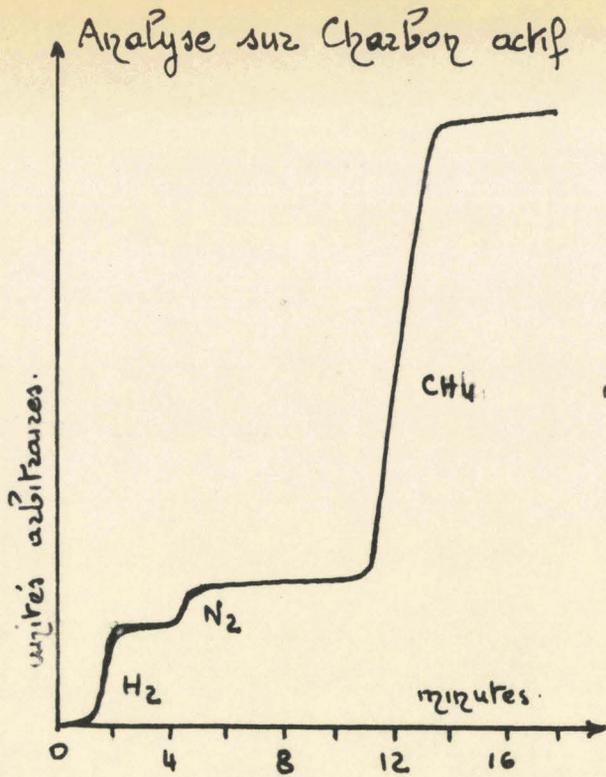
On mesure directement les volumes recueillis en fonction du temps et obtient les chromatogrammes du graphique III.

Pour éviter de tenir compte des résiduels du gaz carbonique non absorbé par la potasse, on peut faire une évaporation du gaz carbonique liquéfié, suivie d'une condensation et utiliser le gaz carbonique ainsi traité.

Voici l'exemple correspondant aux courbes du Graphique III

Gas de départ (à partir des données)	Gas desorbé du charbon actif	Gas non adsorbé par le charbon actif
8 litres	0,48 l.	7,52 litres
$H_2$ : 18,87	1,15	20
$N_2$ : 3,65	0,76	3,94
$CH_4$ : 75,78	70,0	76,15
$C_2H_6$ : 0,11	1,92	0,
$C_2H_4$ : 1,45	24,23	0,
$C_2H_2$ : 0,11	1,92	0,

Gaz non adsorbé



Gaz adsorbé puis désorbé

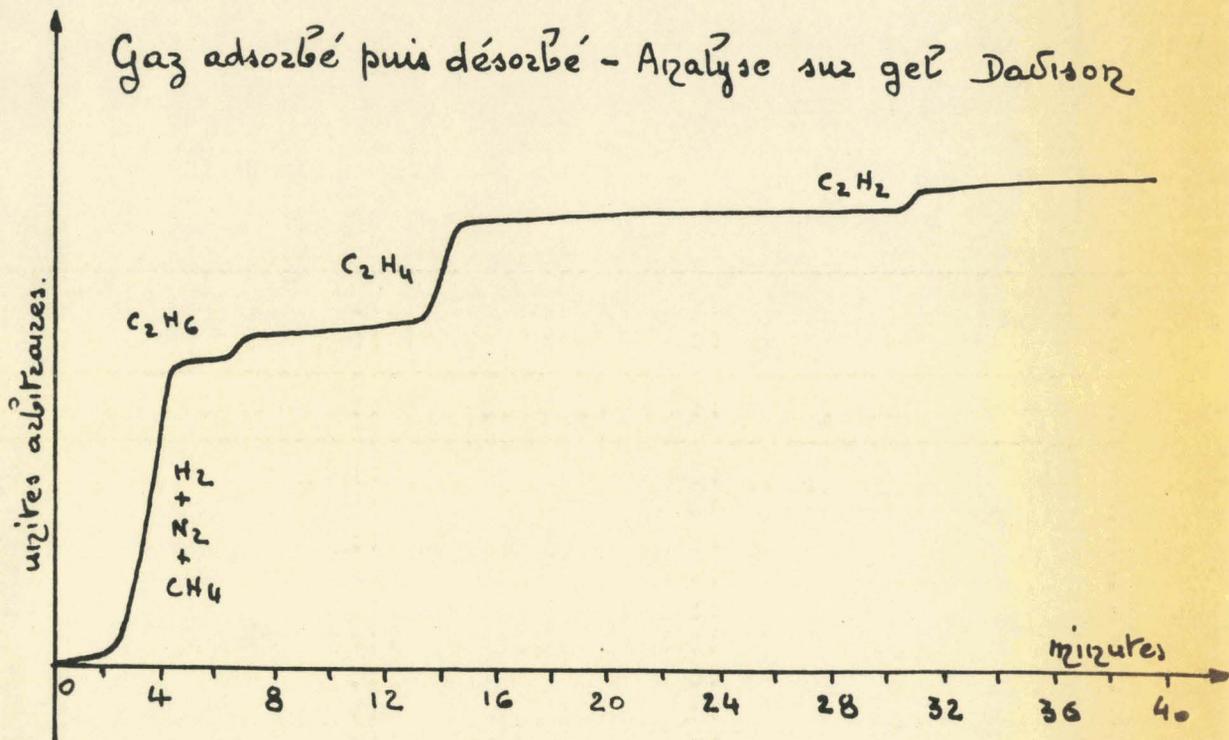
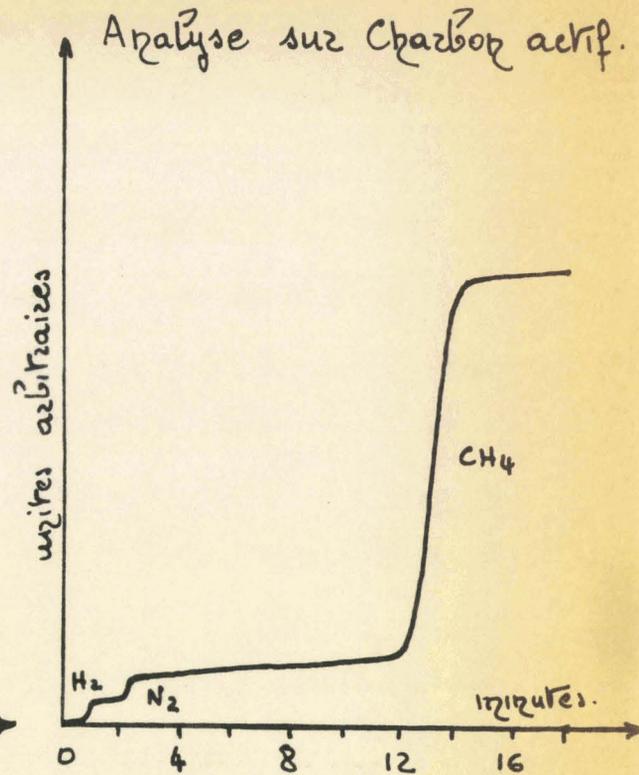


Tableau III - Courbes des Analyses.  
Chromatographiques.

Les gaz sont placés dans l'ordre d'élu-tion.

La durée totale d'une analyse est ainsi réduite à 45 minutes.

La précision de la méthode est plus grande que celle des méthodes d'absorption et combustion (Orsat), surtout en ce qui concerne les Carbures en C2. En particulier, l'appareil d'Orsat donne des valeurs beaucoup trop élevées pour l'Acétylène et ceci explique les différences considérables entre nos résultats et ceux obtenus par d'autres auteurs.

#### V - DEFINITION DES TERMES.

-----

Il nous semble utile de préciser ici quelques termes qui seront employés par la suite.

##### 1/- Temps de contact " $\tau$ "

Nous avons constaté qu'une mauvaise définition du temps de contact, était en partie responsable de divergences, relevées dans la littérature, dans les résultats et les conclusions des auteurs.

Le temps de contact est défini comme:

Volume de gaz introduit par seconde / Volume du réacteur.

Le volume de gaz introduit étant corrigé du facteur de dilatation relatif à la température considérée, compte tenu de la température initiale du gaz.

En outre, aux températures employées, le réacteur n'est pas uniforme en température sur toute sa longueur; il accuse un profil de température avec maximum aigu à la température considé-

rée. Il faut en tenir compte et remplacer le volume du réacteur par un volume plus petit ou volume équivalent dans lequel doit intervenir et le profil de température du réacteur et l'énergie d'activation de la réaction étudiée.

Une explication détaillée de la détermination de ce volume équivalent à déjà été faite (65), nous ne la recommencerons pas.

Rappelons toutefois qu'à chaque température envisagée, le profil de température correspondant du réacteur a été déterminé et que nous avons pris comme valeur déterminée par KASSEL  $E = 79 \text{ Kcal}$  qui s'accorde assez bien avec les valeurs trouvées par d'autres auteurs.

#### 2/- Expansion.

Volume de gaz sortant / Volume de gaz entrant.

#### 3/- Taux de Craquage " $\tau$ "

Volume du méthane disparu / Volume du méthane introduit.

Ce taux peut encore s'exprimer par:

( % CH<sub>4</sub> entrant - % CH<sub>4</sub> sortant x Expansion) / % CH<sub>4</sub> entrant.

Il en résulte une erreur relative qui augmente quand le Taux de craquage diminue. On peut l'estimer à 10% dans les cas les plus défavorables.

#### 4/- Rendement de conversion en Ethylène.

ou Taux de conversion en Ethylène.

Volume de l'Ethylène produit / Volume du gaz entrant.

On exprimera de même le taux de conversion pour l'acétylène et pour les carbures en C<sub>2</sub>.

5/- Rendement chimique en carbures en C2.

Sachant que deux volumes de méthane sont nécessaires pour obtenir un volume de carbures en C2, le rendement chimique en carbures en C2 est défini comme suit:

$$2 \times \frac{\text{Volume des C2 dans le gaz sortant} - \text{Vol. C2 ds gaz entrant}^{(*)}}{\text{Volume de méthane disparu}}$$

(\*) - (Lorsqu'il y en a.)

CHAPITRE - III.    EFFET DE PAROI - INFLUENCE DU RAPPORT  
SURFACE / VOLUME    DU REACTEUR.

Nous avons vu, d'après les études antérieures signalées au chapitre précédent, que le méthane se craque thermiquement suivant un mécanisme où apparaissent successivement l'Ethane, l'Ethylène, l'Acétylène et les produits de polymérisation avec formation de Carbone.

Toutes les réactions considérées sont homogènes, seule la dernière étape donnant un dépôt de carbone est hétérogène. La paroi du réacteur se recouvre à ce stade d'une couche de carbone provenant de la décomposition du méthane, concurremment se produit un fort ralentissement de la réaction aboutissant à un faux équilibre qui est reproductible.

Il apparaît dès lors important de connaître le rôle joué par la paroi dans la décomposition du méthane. La nature même de cette paroi pouvant avoir une influence catalytique, il importe d'abord de préciser l'influence de la Surface en elle même, c'est à dire l'influence du rapport Surface / Volume du réacteur.

Nous n'aborderons pas ici le rôle catalytique de la paroi, ce domaine est très vaste. Précisons cependant que nous avons utilisé pour nos propres essais des réacteurs en silice, ce matériau étant signalé comme peu ou pas catalytique.

Le mécanisme probable de décomposition s'opère en 3<sup>e</sup> stade.

- 1/ Une période d'induction
- 2/ Une phase de décomposition rapide
- 3/ Une phase de décomposition lente qui correspondrait au faux équilibre dont nous venons de parler.

Toutefois les travaux des différents auteurs divergent fortement quant à l'influence du rapport Surface / Volume : S/V du réacteur dans ces trois phases.

Ainsi HOLLIDAY et EXCELL (15) concluent d'essais faits à 800-1100° en tube de silice transparente initialement couvert d'un dépôt de carbone du méthane, que le rapport S/V n'a pas d'influence sur la vitesse initiale de la réaction, ni sur le pseudo équilibre final atteint (16). Une autre série d'essais en système dynamique à 1000° dans des tubes en silice, contenant des remplissages de silice charbon de cornues ou vides; montrent que le temps de contact donnant 32% de décomposition est indépendant du rapport S Surface/Volume, comme du remplissage. Par contre, le pseudo équilibre final semble en dépendre légèrement.

KASSEL (17) par ses essais statiques à 700-850° dans des récipients en quartz confirme les résultats de HOLLIDAY. Il constate une homogénéité de la réaction pour des variations du rapport Surface/Volume de 1 à 20 et avec des Surfaces propres ou sales. En outre, il observe une période d'induction qui semble apparaître quand le récipient est soigneusement débarrassé du dépôt de Carbone et aux faibles pressions initiales.

KODAMA (66)(67) a observé aussi une période d'induction

qui diminue lorsque la pression augmente et lorsque la température augmente. Les essais sur trois vases de rapport Surface/Volume croissant montrent que cette période d'induction diminue quand ce rapport croit.

Selon GORDON (68) un fort effet catalytique de surface, avec un tube en porcelaine, serait sensible dans les premiers moments de la réaction pour disparaître ensuite avec le temps, quand 30% du méthane est décomposé; par contre, il n'y a pas de période d'induction.

Pour d'autres auteurs encore (45) la décomposition thermique du méthane serait homogène, la surface n'aurait que peu d'effets catalytiques sur la conversion et sur le rendement des produits de la réaction; enfin les variations de la période d'induction lorsque cette dernière est observée, serait due plus à un effet de transfert de chaleur qu'à un effet cinétique.

On voit ainsi que selon les auteurs:

1/ La période d'induction est discutée et lorsqu'elle a été observée, semble diminuer quand le rapport Surface/Volume augmente

(17)(67).

2/ La vitesse initiale de la décomposition rapide n'est pas affectée (17)(16)(15) ou est augmentée (67)(68)(69).

3/ Le Taux de craquage atteint au début de la phase de décomposition lente, serait augmenté (69) inchangé (15) ou diminué (68) par l'accroissement du rapport Surface/Volume.

Devant de telles divergences, nous avons cherché à éclaircir l'influence exacte du rapport Surface/Volume du réacteur dans

les trois phases de la réaction.

Pour cela trois réacteurs de silice ont été employés, dont les rapports S/V sont sensiblement:

I	S/V = 25,3 cm-1
II	S/V = 5 "
III	S/V = 2,8 "

Les essais ont été effectués à 1000°C. Rappelons que le Carbone déposé dans le réacteur est brûlé entre chaque essai.

Les résultats sont exprimés par les courbes portées sur les tableaux IV et V.

1/- Ces courbes montrent nettement qu'il existe une Période d'induction qui diminue lorsque le rapport S/V augmente.

Sur le tableau V qui est le détail du tableau IV relatif à la période d'induction, nous avons porté en même temps que nos résultats, ceux obtenus par GORDON (68) avec la porcelaine à 1007° ainsi que ceux de HOLLIDAY et GOODERHAM à 1013° (16), faisant ainsi mieux apparaître la période d'induction que nous avons observé dans la silice.

Ce qui est caractéristique de la période d'induction, c'est que le méthane craqué est transformé intégralement en carbures en C2. Si nous faisons le bilan carbone en entrée et en sortie le rendement chimique des carbures en C2 est sensiblement égal à 100°.

Taux de Craquage		Rendement chimique		
1%	75%	95%	100%	
2%	60%	60%	90%	
		I: S/V = 25,3	II: S/V = 5	III: S/V = 2,8

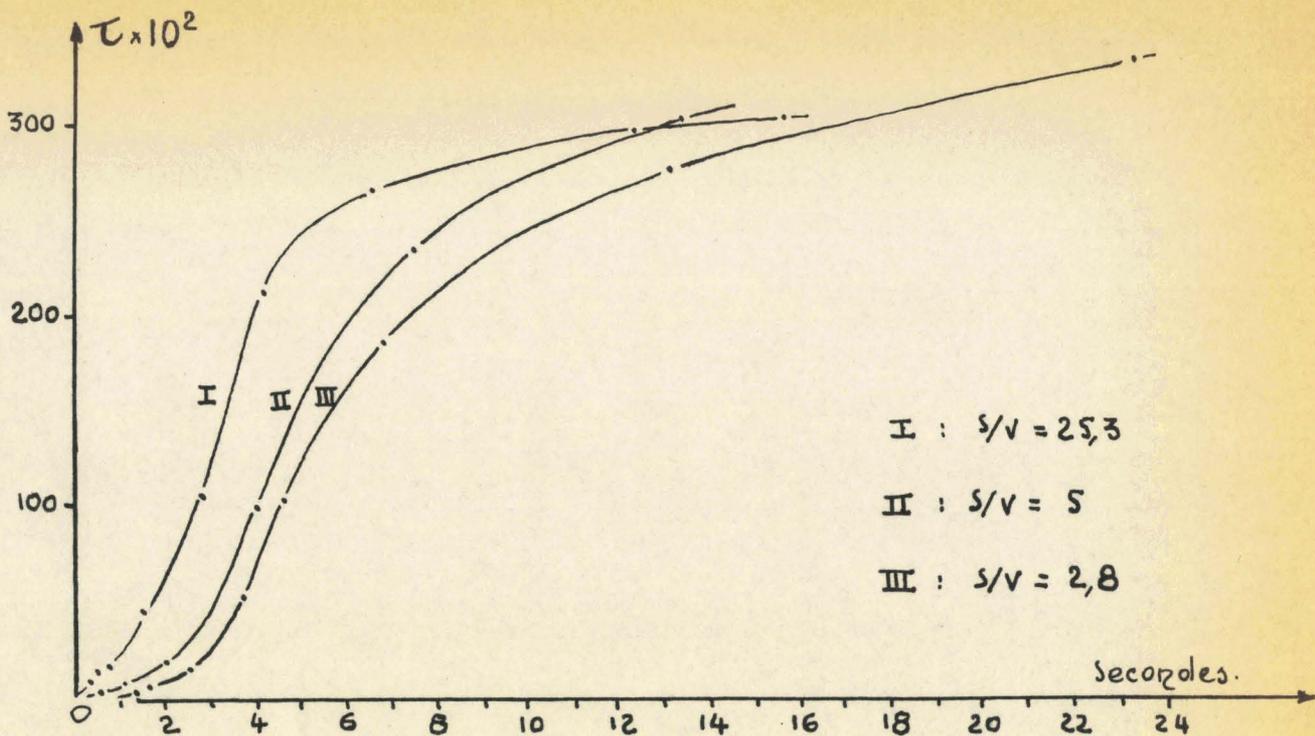


Tableau IV - Effet de Surface sur le Taux de Craquage.

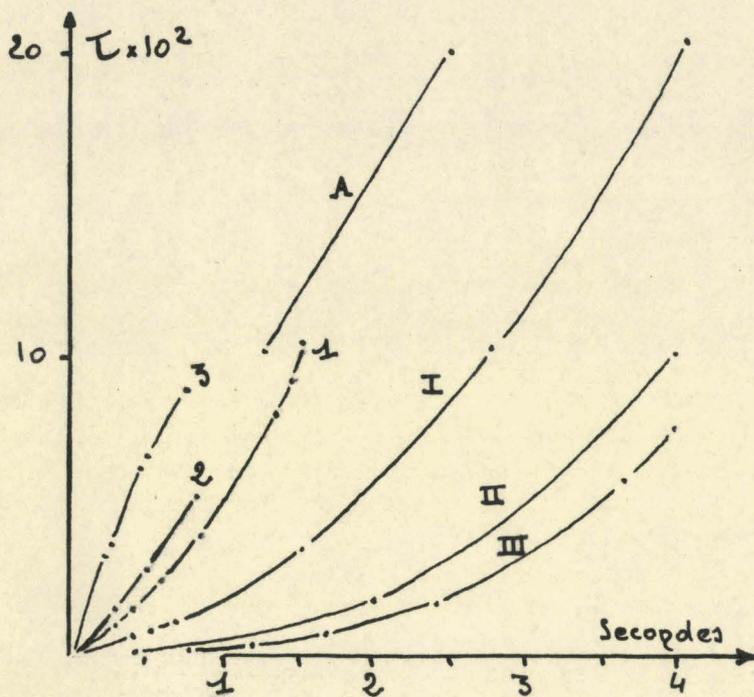


Tableau V - Période d'induction  
Détail de IV.

- Gordoz -  $1.007^{\circ}\text{C}$ .

- (1) Tube non brûlé entre les essais  $s/v = 2,47$
- (2) Tube brûlé par  $\text{O}_2$  entre les essais  $s/v = 2,47$
- (3) Tube brûlé par  $\text{O}_2$  entre les essais  $s/v = 9,52$

- A. Holliday et Goodenham  
à  $1.013^{\circ}\text{C}$ .

- J.F. Germain et C. Vaniscotte  
à  $1.000^{\circ}\text{C}$ .

- (I) Tube brûlé entre les essais  $s/v = 25,3$
- (II) Tube brûlé entre les essais  $s/v = 5$
- (III) Tube brûlé entre les essais  $s/v = 2,8$

Nous montrerons au chapitre IV, que de faibles pourcentages d'Ethane dans le méthane entrant, augmentent considérablement la vitesse initiale en faisant disparaître la période d'induction, Ce qui prouve que cette période d'induction n'est pas due à un effet de transfert de chaleur. (45).

La paroi joue donc un rôle primordial dans l'initiation de la réaction, soit directement, soit en catalysant la formation d'Ethane.

2/- La période d'induction est suivie comme nous l'avons dit, d'une phase de décomposition rapide. Il y a autocatalyse de la réaction par l'Ethane formé qui augmente la vitesse initiale ( voir chapitre V.)

Cette phase de décomposition est très nettement caractérisée au tableau IV. Nous y voyons que la vitesse de réaction, dans cette deuxième phase, est augmentée lorsque le rapport S/V augmente.

Etant admis généralement, à la suite des travaux de KASSEL, que la cinétique du craquage du méthane répond à une loi du premier ordre, nous avons transformé les données expérimentales suivant l'équation:

$$k\delta = \text{Log} \left( \frac{1}{1 - \tau} \right)$$

Nous trouvons pour la "Constante" de vitesse k des valeurs très variables comprises entre 0,07 et 0,004 sec.<sup>-1</sup> selon le taux de craquage et le rapport S/V.

Ces valeurs sont groupées au tableau VI en regard des Taux de craquage et des temps de contact correspondants.

Rappelons que KASSEL mesurant le taux de décomposition

TABLEAU VI - CALCUL DE LA "CONSTANTE" DE VITESSE DU 1<sup>o</sup> ORDRE.

-----  
 Réacteur III - S/V 2,8  
 -----

Taux -----	Temps de Contact -----	k (sec-1) -----
0,003	0,84 s.	0,0036
0,004	1,10	0,0036
0,009	1,69	0,0059
0,014	2,33	0,0064
0,052	3,70	0,0157
0,121	4,55	0,0283
0,190	6,79	0,0309
0,275	13,05	0,0247
0,330	23,25	0,0171

-----  
 Réacteur II - S/V 5  
 -----

0,003	0,35	0,0028
0,005	1,08	0,0046
0,017	2,03	0,0096
0,099	3,98	0,0263
0,235	7,45	0,0360
0,270	9,54	0,0330
0,300	13,62	0,0265

-----  
 Réacteur I - S/V 25,3  
 -----

0,0035	0,42	0,0095
0,006	0,52	0,0115
0,007	0,66	0,0106
0,042	1,53	0,0280
0,106	2,79	0,0400
0,210	4,05	0,0606
0,265	6,48	0,0475
0,295	12,43	0,0281
0,304	16,62	0,0227

3/- La troisième phase ou phase de décomposition lente se caractérise par une chute marquée de la vitesse de réaction, le taux de dosage n'augmente plus que lentement avec le temps de contact. La vitesse de réaction est d'autant plus faible que le rapport S/V est plus élevé, ainsi que le montre l'intersection des courbes = f ( ) du tableau VII correspondant à des S/V de 25, 3 et 5.

Fins de comparaison.

GORDON (68) opérant à 100% avec un tube en porcelaine de rapport S/V = 2,7 obtient une courbe des variations de k semblable aux nôtres. Cette courbe est également portée sur le tableau VII aux

taux de dosage pour les 3 rapports de S/V. Ces variations de k, ainsi que la valeur trouvée par KASSEL sont représentées graphiquement au tableau VII en fonction du

qui sont toutes des déterminations instantanées. Toutefois cette valeur s'insère très bien dans nos déterminations vérifiant les variations de k, il n'est déterminé qu'une valeur moyenne.

De par sa technique opératoire, KASSEL ne pouvait observer et k = 0,04 sec-1 à 1000°C. T: étant la température de la réaction en degrés KELVIN.

R: étant la constante du gaz. E = 79 Kcal. E: étant l'énergie d'activation déterminée à partir des mesures

$$k = 1,0 \times 10^{-12} e^{-E/RT}$$

à une expression de k de la forme: 1130 dans des ampoules de silice en régime statique, a été amené isotherme du méthane, par augmentation de pression entre 976 et

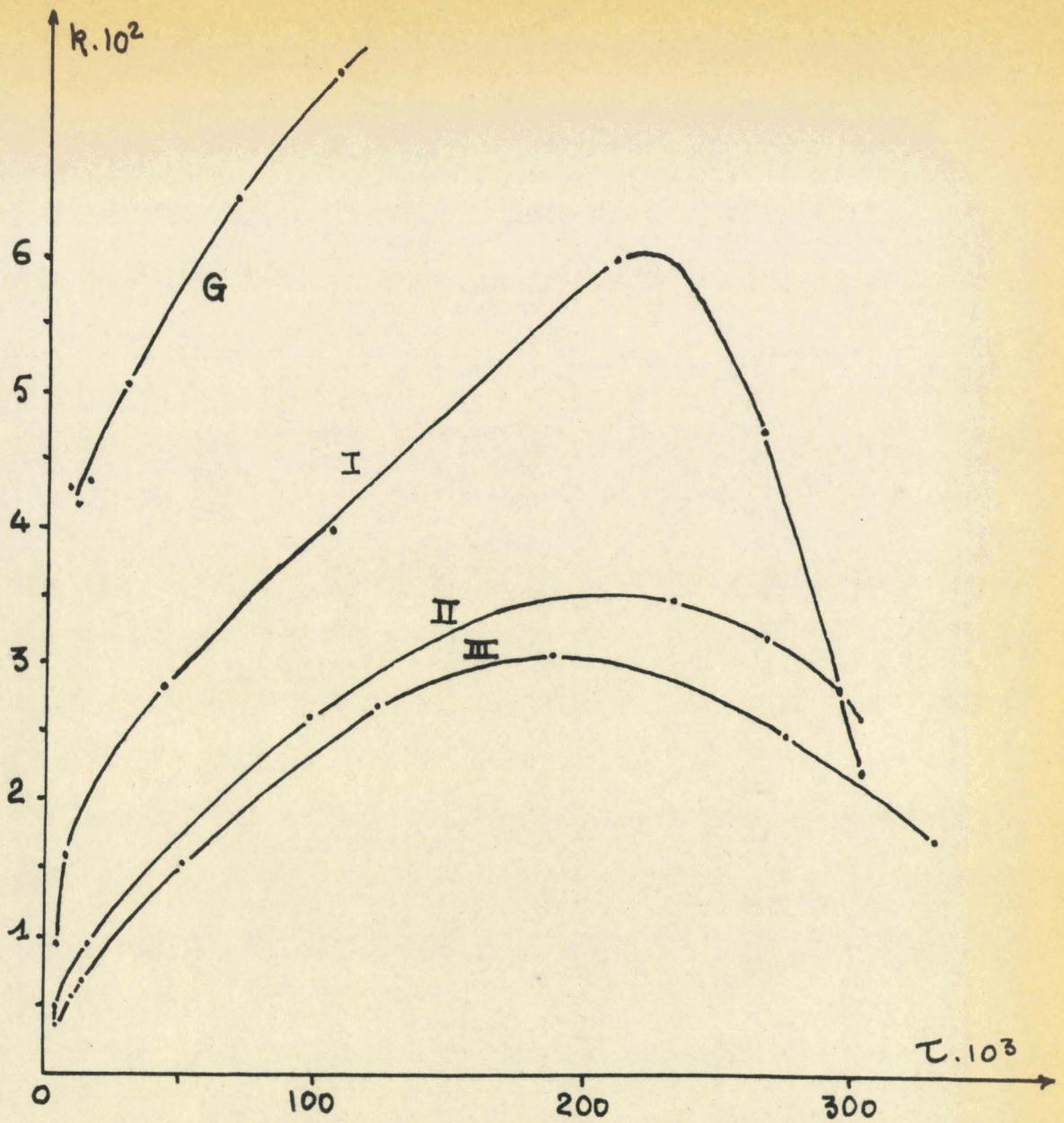


Tableau VII

Expression de  $R$  par rapport à  $\tau$   
 en fonction de  $S/V$

I:  $S/V = 25,3$

II  $S/V = 5,0$

III  $S/V = 2,8$

Gozdov  $S/V = 2,47$

Au cours de cette phase de décomposition lente pour les temps de contact élevés, le rendement chimique en carbures tend vers zéro ; la décomposition du méthane ne donnant que du carbone<sup>o</sup> et de l'hydrogène.

Cette observation a été vérifiée depuis longtemps, dès les premiers essais de synthèse de Benzols par craquage du méthane. (55)(54)(70)(19).

Ces faits montrent que le craquage du méthane dans les conditions expérimentées est en partie une réaction de surface et que la surface a un effet initiateur au début et inhibiteur à la fin de la réaction.

La nature de la paroi doit influencer sur la vitesse de la réaction, ce qui expliquerait les divergences entre auteurs ; or il ne faut pas oublier que le dépôt de carbone qui augmente avec le temps et avec la vitesse de réaction, vient modifier de façon continue les propriétés physico-chimiques de cette paroi.

En vue de vérifier si ce dépôt peut altérer la précision des mesures, nous avons fait un essai de longue durée dans le réacteur I:  $S/V = 25,3$  en maintenant le temps de contact constant. Les mesures groupées au tableau VIII montrent que cet effet est de l'ordre de grandeur des erreurs de l'expérience.

La différence entre l'effet de paroi au cours du premier et du dernier stade de la réaction s'expliquerait aisément par formation à la surface du réacteur du dépôt de carbone.

---

<sup>o</sup> ou un dépôt charbonneux pauvre en hydrogène

**TABEAU VIII - ESSAI DE LONGUE DUREE DANS LE REACTEUR I.**

**( Temps de contact 4 secondes.)**

<u>Volume de gaz craqué</u>	<u>Taux de craquage</u>
entre:	correspondant
0,6 et 0,9 litre	0,208
1,5        2,1	0,208
3,         3,4	0,208
6,         6,71	0,213
9,5        11,22	0,218

0-0-0-0-0-0-0-0-0

On peut aussi l'attribuer à la forte pression partielle d'hydrogène. Il pourrait y avoir recouvrement de la surface du carbone par l'hydrogène adsorbé, ce qui arrête l'adsorption des carbures intermédiaires formés et empêche l'équilibre final de se réaliser; la réaction paraissant alors s'arrêter à ce qui est appelé par certains, un pseudo-équilibre.

Ce pseudo-équilibre n'est pas absolument rigoureux, le taux de réaction continue à augmenter légèrement avec le temps.

WHEELER(71) l'avait d'ailleurs observé.-Il avait remarqué que la réaction ne s'arrête pas complètement après la phase rapide de craquage, mais se continue lentement par une réaction d'ordre cinétique nul, par conséquent hétérogène, à condition que la pression de méthane soit encore assez élevée.

On peut supposer que l'empoisement de la surface du dépôt de carbone par l'hydrogène ne soit pas totale et qu'une faible partie soit encore capable d'adsorber le méthane et le décomposer en ses éléments.

Dans ces conditions, on ne peut admettre que la réaction de craquage thermique du méthane soit une réaction homogène.

Le craquage thermique du méthane est une réaction en partie au moins hétérogène, sa vitesse étant à chaque instant sous la dépendance de l'étendue et de la nature des surfaces de parois.

L'homogénéité de la réaction serait toutefois plausible aux basses pressions, à la suite des travaux de KODAMA et al(67)- qui ayant étudié la décomposition du méthane aux basses pressions (1,5 à 15 mm. de mercure) ont montré que conformément à la théo-

rie de LINDEMAN, la constante de vitesse  $k$ , de l'équation cinétique du premier ordre:

$$- \frac{dp_{\text{CH}_4}}{dt} = k p_{\text{CH}_4}$$

varie avec la pression initiale du méthane ( $k$  diminuant quand la pression diminue).

## CHAPITRE IV - EFFETS DE DILUTION.

-----

Le craquage thermique du méthane étant fortement soumis à l'influence du rapport Surface / Volume du réacteur; cette réaction étant en outre en partie hétérogène; pour en préciser au moins partiellement la cinétique,, il est utile de connaître la modification qu'apporte la dilution du méthane soit par un gaz inerte comme l'azote, soit par un produit de la réaction comme l'hydrogène.

### I- DILUTION PAR L'AZOTE.

-----

La dilution du méthane par l'azote revient à en abaisser la pression partielle, autrement dit à craquer le méthane à plus faible pression. Par ce moyen nous pensions simplifier la réaction de décomposition thermique en réduisant l'importance de l'effet de paroi et en empêchant ou tout au moins en ralentissant les réactions complexes des intermédiaires formés entre-eux.

Or aucun travail antérieur à notre connaissance, n'a été effectué en ce sens. Les travaux sur l'influence de la dilution du méthane par l'azote sont d'ailleurs peu nombreux.

WHEELER et WOOD (54) n'observent que peu d'effet sur le rendement en hydrocarbures aromatiques. De même MOLLIDAY et EXELL (15), FROLICH et WIEZEWICH (72) ainsi que GORDON (68).

Par contre RIMARSKI (73) puis ensuite SCHAPPER et BRUNNER (74) signalent que la dilution par un gaz inerte tend à diminuer la décomposition de l'acétylène.

Par des essais à 625°, BURK et al. (75) confirment par la suite ces résultats en les attribuant à une diminution de la polymérisation de l'Acétylène.

A partir de ces données, nous avons entrepris une étude systématique de l'influence de la dilution par l'azote.

Nos essais ont porté sur les mélanges indiqués ci-dessous aux températures de 1000° 1050° et 1100°c sous une atmosphère et avec un rapport S/V du réacteur = 25,3 cm-1.

Désignation	Analyses			
	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	Total
a/ Méthane pur	94,82	4,07	1,05	99,94
b/ CH <sub>4</sub> 1/2 + N <sub>2</sub> 1/2	50,38	49,61	0	99,99
c/ CH <sub>4</sub> 1/3 + N <sub>2</sub> 2/3	35,38	64,61	0	99,99

Nous avons également craqué ces mélanges aux températures de 950 et 1150°c. Ces essais n'ont pas été retenus, car à 950° le taux de craquage du méthane pur est faible, plus faibles encore sont les taux des deux dilutions; les imprécisions sont en conséquence plus grandes. A 1150°c par contre, c'est l'inverse, nous n'avons pu pousser le craquage du méthane pur très loin, car avec le rapport S/V = 25,3 le réacteur est obstrué rapidement par les produits de la réaction, bien avant que la phase de décomposition lente n'apparaisse. Ce qui ne se produit pas avec les réacteurs de

rapport S/V plus faibles, mais alors aux températures inférieures, avec ces réacteurs, le taux de craquage est trop faible pour qu'une étude soit faite correctement.

Les résultats de nos essais sont groupés au tableau XV et représentés par les graphiques des tableaux IX, X, XI, donnant les taux de craquage ( $\eta$ ) du méthane de nos mélanges a, b, c, en fonction des temps de contact corrigés ( $\delta$ ).

Nous avons observé une action accélératrice de la dilution par l'azote sur la vitesse de décomposition qui jusqu'ici n'a pas été signalée à notre connaissance.

A 1000°C, l'influence de la dilution par le diluant inerte est particulièrement nette aux faibles et forts temps de contact.

Observons que l'effet de dilution n'augmente que faiblement avec celle-ci lorsqu'on passe du mélange à 1/2 d'azote au mélange à 2/3 d'azote. Cet effet n'est notable qu'à partir d'une dilution assez élevée, nous sommes donc fondés à négliger les 4% d'azote présents dans notre méthane "Purifié".

Aux températures supérieures, l'influence de la dilution ne se fait plus sentir que dans la phase finale, la période d'induction du méthane pur disparaissant avec l'élévation de la température.

Cependant à toutes températures, les courbes relatives aux dilutions b et c se placent au dessus des courbes du méthane pur.

Un tel effet de la dilution par un gaz inerte est classi-

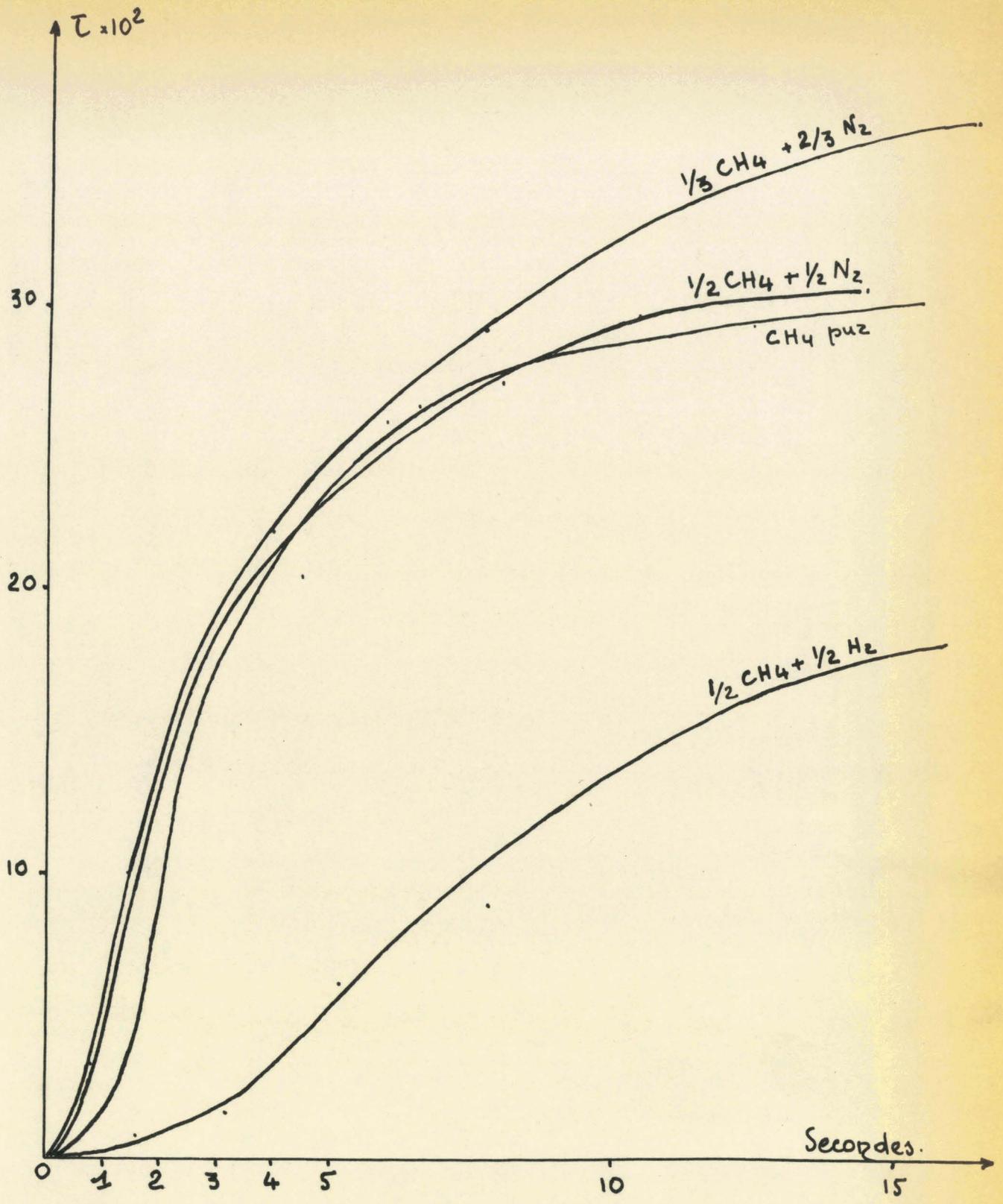


Tableau IX -  $1000^\circ\text{C}$ . Influence des dilutions.  
sur le Taux de Craquage.

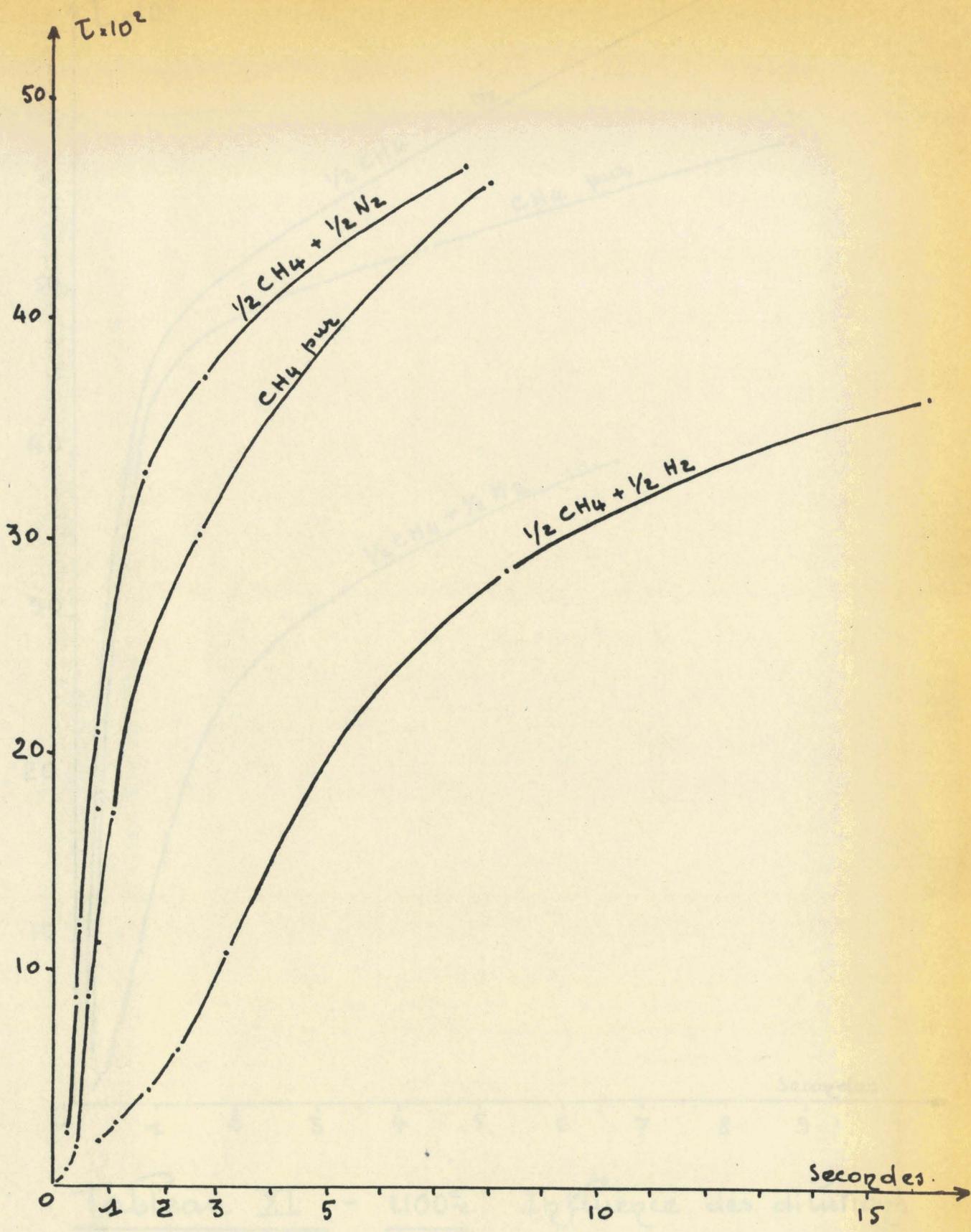


Tableau X - 1.050°

Influence des dilutions.  
sur le Taux de Craquage

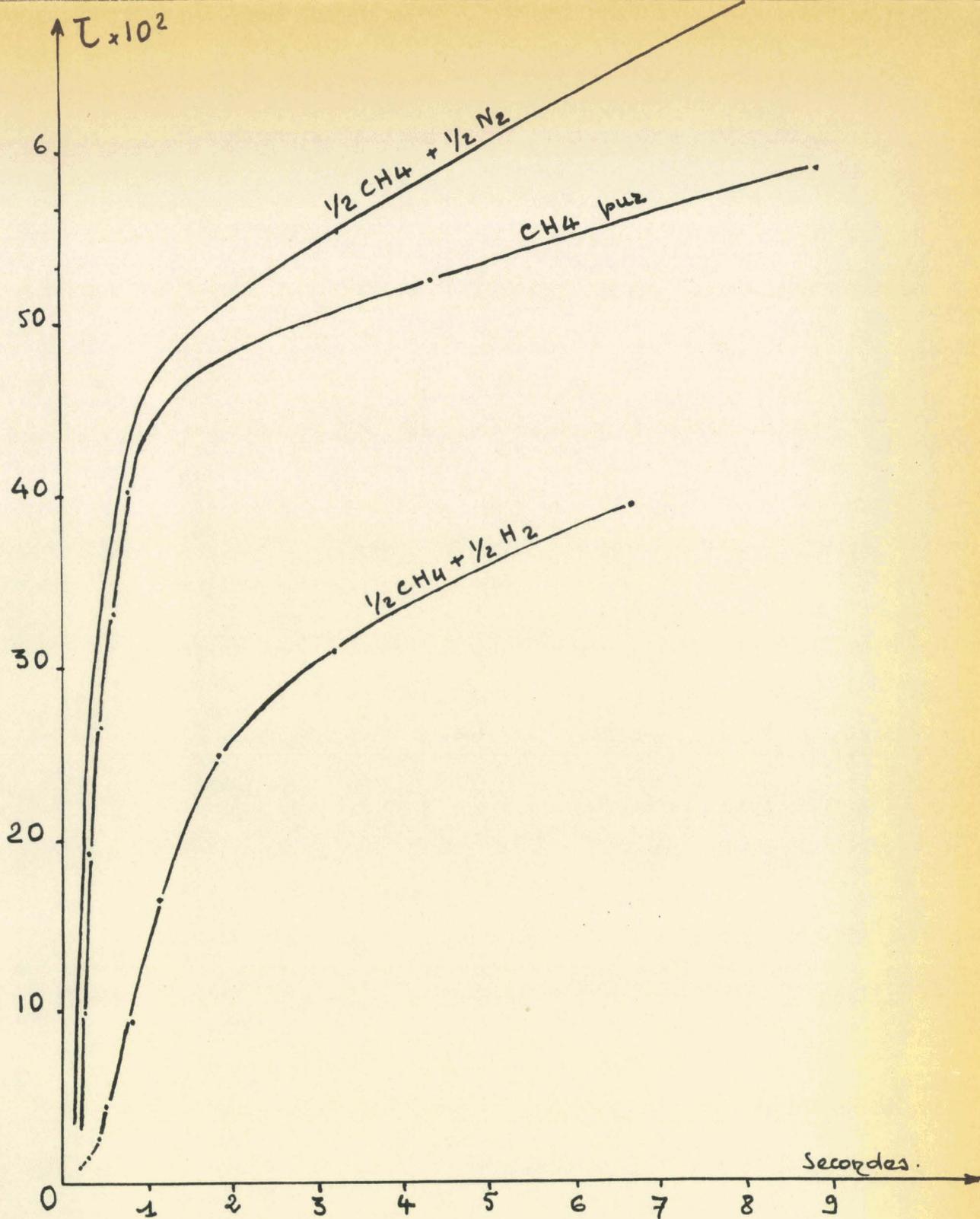


Tableau XI - 1.100°C. Influence des dilutions sur le Taux de Craquage

que pour les réactions homogènes qui se font à pression constante avec augmentation de volume. - La présence du gaz inerte diminue l'expansion et par suite augmente le temps de contact réel du gaz à craquer dans le tube.

On peut le voir sur l'exemple d'une réaction du premier ordre cinétique par laquelle une molécule A se craque en donnant  $\nu$  molécules de gaz.

L'Equation de BENTON (76) applicable alors s'écrit:

$$k\delta = \nu \log \frac{1}{1-\tau} - (\nu-1)\tau \quad (1)$$

lorsque la même molécule A est diluée dans un gaz inerte, l'équation de BENTON doit être modifiée comme suit

$$k\delta = \frac{\nu + D}{1 + D} \log \frac{1}{1-\tau} - \frac{\nu - 1}{1 + D} \tau \quad (2)$$

ou : K - est la constante de vitesse.

$\delta$  - le temps de contact défini par le rapport  $V/F_0$  dont

V représente le volume du réacteur à la température T et

$F_0$  le volume total de gaz introduit par unité de temps.

D - le rapport de dilution, c'est à dire le volume de diluant// volume de A.

Cet exemple montre que les courbes  $\tau = f(\delta)$  pour diverses dilutions, se placent entre la courbe correspondant à  $D=0$  et  $D \rightarrow \infty$  qui est donnée simplement par

$$k\delta = \log \frac{1}{1-\tau} \quad (3)$$

A temps de contact donné:  $\delta$ , le taux de décomposition de A augmente avec le rapport de dilution, mais d'une manière asymptotique. L'augmentation de la dilution n'a plus beaucoup d'effet

au dessus d'une certaine limite de ce rapport de dilution . -

C'est exactement ce que nous constatons en comparant les courbes b et c du tableau IX.

Nous ne pouvons pas vérifier par ce moyen une équation cinétique de ce type, puisque nous avons une réaction en partie hétérogène; cependant si nous calculons les pseudo-constantes de vitesse du premier ordre, à partir des données par la relation:

$$k = \frac{1}{\delta} \log \frac{1}{1-\tau} \quad (4)$$

le rapport  $k$  doit être constant si l'ordre est 1 pour les fortes dilutions.

Les courbes b et c du tableau XII montrent qu'il n'en est pas ainsi.

En conséquence, la dilution du méthane par l'azote ne simplifie pas la cinétique de craquage. Cependant elle prouve qualitativement que cette réaction est en partie homogène .

## II DILUTION PAR L'HYDROGENE.

-----

La dilution par l'hydrogène, qui est un produit de la réaction a, contrairement à la dilution par un gaz inerte comme l'azote, un effet retardateur dans le craquage du méthane, dès que sa pression partielle est suffisamment élevée.

Les travaux des divers auteurs (15)(16)(54)(72)(68)(77) concluent tous en ce sens.

Nos essais ont porté sur un mélange "d" moitié-moitié Methane-Hydrogène, correspondant à l'analyse

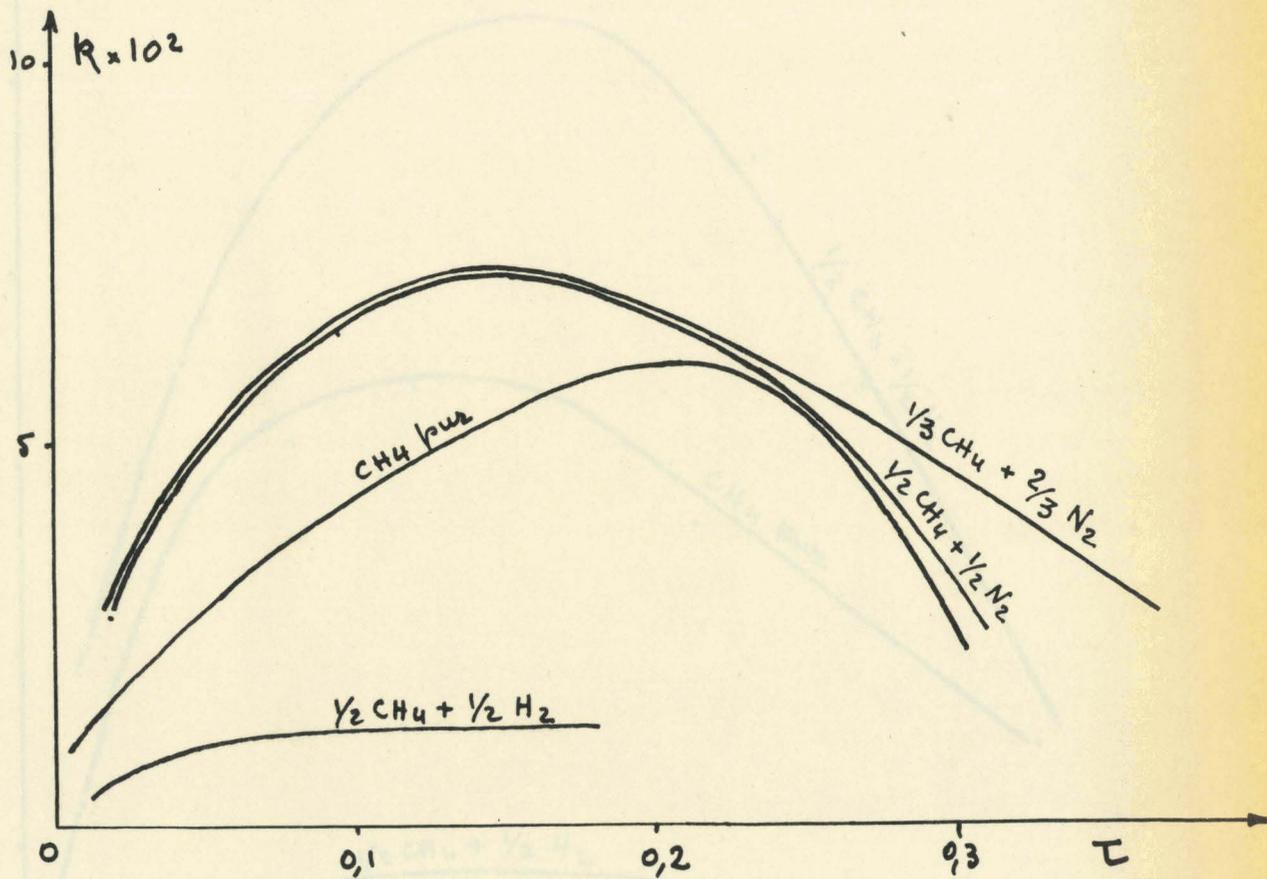


Tableau XII - 1.000°C Variations de la Constante de vitesse calculée du 1<sup>er</sup> Ordre.

Tableau III - 1.050°C Variations de la Constante de vitesse calculée du 1<sup>er</sup> Ordre.

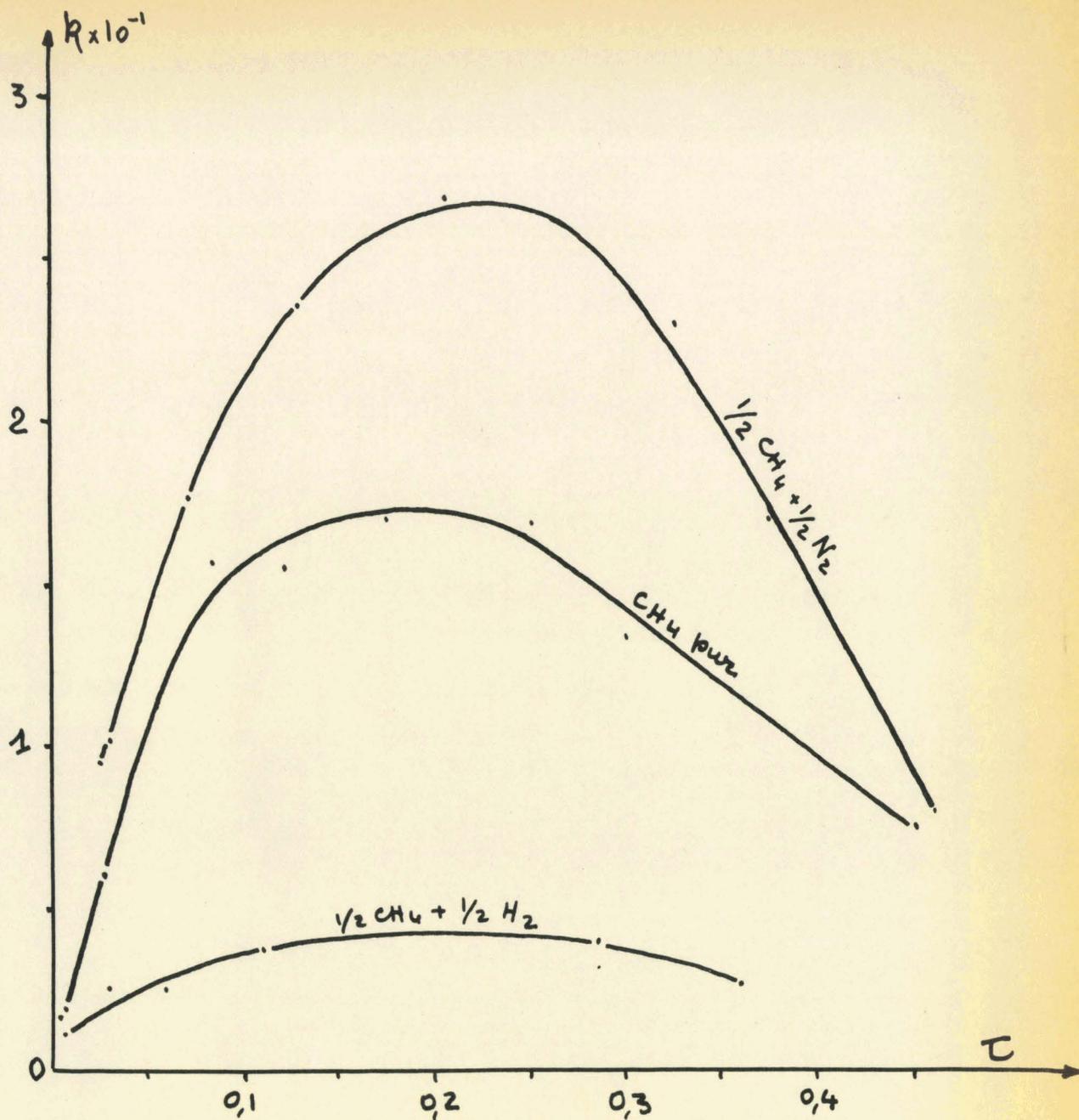


Tableau XIII -1.050°C. Variations de la Constante de vitesse calculée du 1<sup>er</sup> Ordre

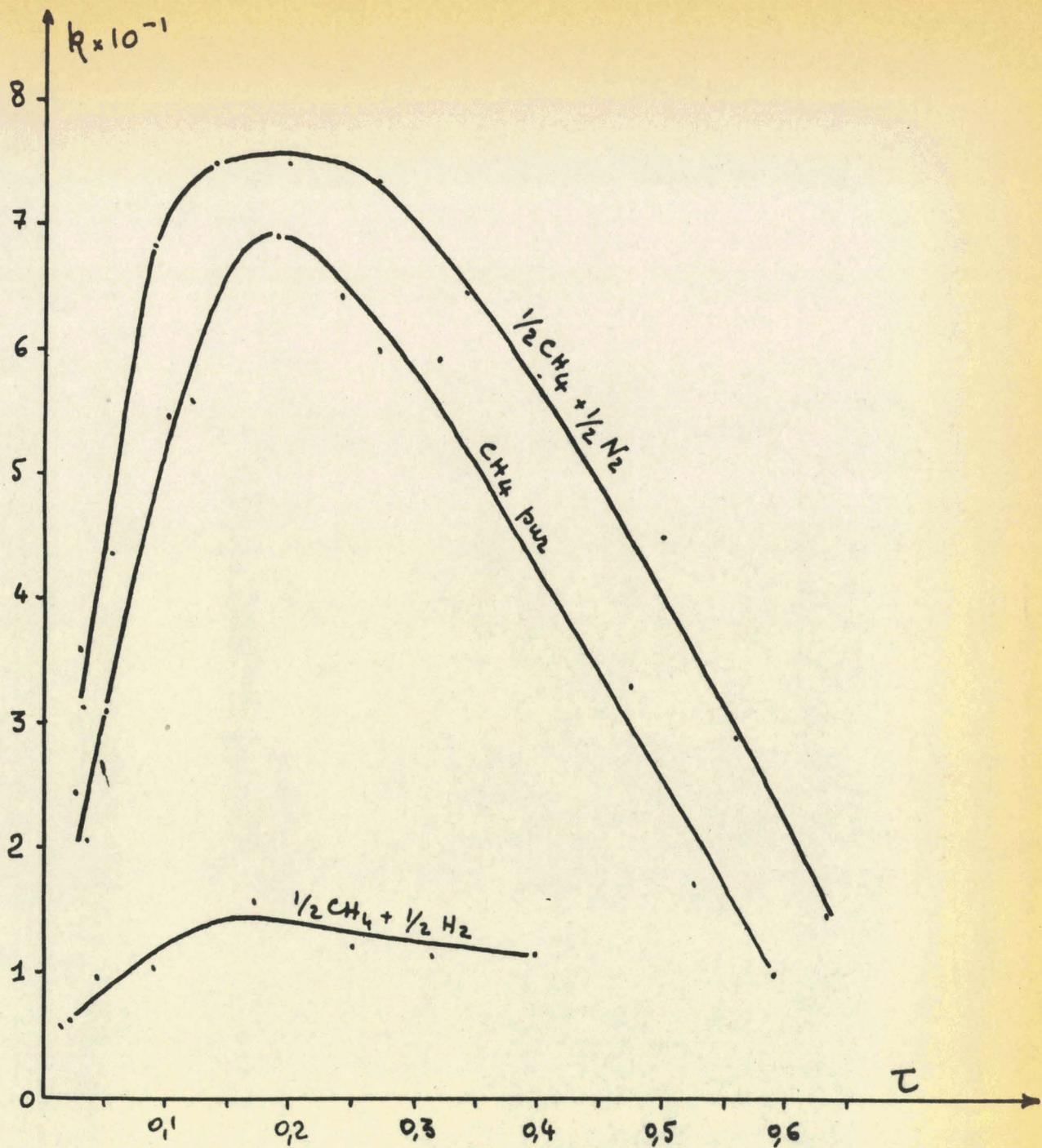


Tableau XIV - 1.100°C.

Variations de la Constante de vitesse calculée du 1<sup>er</sup> ordre

TABLEAU XV - INFLUENCE DES DILUTIONS SUR LE TAUX DE CRAQUAGE  
 -----  
 ET LA CONSTANTE DE VITESSE.  
 -----

Mélange b/ CH<sub>4</sub> + N<sub>2</sub> (1/2 + 1/2)  
 -----

T = 1000°C.

<u>Temps de contact</u>	<u>Taux</u>	<u>k (sec-1)</u>
14,4	0,308	2,56 10 <sup>-2</sup>
10,38	0,297	3,20
8,00	0,273	5,25
6,77	0,261	4,87
3,10	0,189	6,80
2,22	0,144	7,04
1,54	0,095	6,45
1,06	0,049	4,75
0,78	0,032	4,12
0,67	0,018	2,78

T = 1050°C

7,61	0,461	0,8 10 <sup>-1</sup>
2,74	0,375	1,7
1,72	0,326	2,2
1,21	0,244	2,32
0,86	0,207	2,69
0,59	0,131	2,36
0,44	0,081	1,88
0,32	0,031	1,02
0,27	0,025	0,95

T = 1100°C

6,83	0,633	1,45 10 <sup>-1</sup>
3,23	0,558	2,84
1,53	0,501	4,52
0,79	0,382	6,07
0,65	0,342	6,45
0,60	0,323	6,45
0,43	0,272	7,35
0,29	0,200	7,47
0,22	0,141	7,47
0,16	0,093	6,82
0,12	0,054	4,35
0,11	0,034	3,13
0,09	0,033	3,60

Mélange c/ CH<sub>4</sub> + N<sub>2</sub> (1/3 + 2/3)

-----

T = 1000°C.

<u>Temps de contact</u>	<u>Taux</u>	<u>k (sec-1)</u>
16,41	0,366	2,79 10 <sup>-2</sup>
10,67	0,351	3,78
7,68	0,292	4,50
5,97	0,260	5,05
4,00	0,220	6,25
3,02	0,193	7,10
2,21	0,144	7,05
1,42	0,100	7,40
1,11	0,060	5,60
0,81	0,052	4,05
0,67	0,024	3,70
0,54	0,014	2,58

Mélange d/ CH<sub>4</sub> + N<sub>2</sub> (1/2 + 1/2)

-----

T = 1000°C.

15,75	0,181	1,27 10 <sup>-2</sup>
10,35	0,141	1,47
7,78	0,086	1,15
5,90	0,072	1,28
5,13	0,061	1,24
3,14	0,016	0,51
1,57	0,008	0,53
1,03	0,002	0,22

T = 1050°C.

16,04	0,359	0,27 10 <sup>-1</sup>
8,35	0,285	0,40
3,18	0,110	0,37
2,29	0,059	0,26
1,66	0,040	0,24
1,08	0,027	0,25
0,83	0,009	0,11

T = 1100°C.

6,67	0,397	1,16 10 <sup>-1</sup>
3,29	0,313	1,14
2,39	0,249	1,20
1,18	0,170	1,57
0,91	0,091	1,04
0,44	0,041	0,93
0,35	0,021	0,61
0,28	0,017	0,60
0,21	0,010	0,55

CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	total
48,9	4,6	46,5	100,0

L'action retardatrice observée est bien mise en évidence par comparaison des courbes "d" des tableaux IX, X, XI, exprimant le taux en fonction du temps de contact, ainsi que des tableaux XII, XIII, XIV, exprimant la constance de vitesse en fonction du taux de craquage.

Un point particulièrement intéressant et non encore souligné est la constance de la "pseudo-constante"  $k$  relative à ce mélange.

Cette constance de  $k$  après une courte période d'induction est nettement marquée à toutes températures. Sa valeur à 1000°C ( $1,2 \cdot 10^{-2} \text{ sec}^{-1}$ ) est environ le sixième de la valeur maxima de  $k$  pour le méthane pur.

Il semblerait ainsi que la loi du premier ordre soit beaucoup plus approchée par les mélanges (CH<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>) que par le méthane pur; il n'est cependant pas possible de préciser si cet effet retardateur résulte d'une action homogène ou d'une action hétérogène de l'hydrogène.

#### III. ENERGIES D'ACTIVATION.

-----

Nous avons explicité les énergies d'activation correspondantes à nos essais aux fins de comparaison avec les énergies trouvées par d'autres auteurs.

Nous avons pris pour valeur de la constante de vitesse  $k$  dans l'équation d'ARRHENIUS

$$k = A e^{-E/RT} \quad (°)$$

Les valeurs maxima de  $k$ . A partir de ces valeurs nous avons tracé

les droites d'ARRHENIUS reproduites au tableau XVI.

Pour chaque mélange étudié aux trois températures, les

trois points obtenus s'alignent et donnent aux erreurs près des

droites parallèles; leur pente donne une valeur de :

$$E = 27 \text{ Kcal/mole.}$$

L'énergie d'activation apparente est donc la même pour

le méthane pur et le méthane dilué.

L'extrapolation de ces droites à l'origine fournit la va-  
leur du facteur préexponentiel voisin de  $10^{14}$ , valeur normale pour

une réaction homogène d'ordre un.

Nous avons porté sur le même tableau (Tableau XVII)

comparativement à nos résultats, les valeurs de  $A$  et  $E$  données par

KASSEL (17) et par KRAMER et HAPPEL (46). Ces derniers ayant pris

pour  $k$  des valeurs moyennes calculées à partir de données de di-

vers auteurs.

Ces résultats divergent, mais il n'y a pas lieu de s'en

étonner puisque nous avons montré au chapitre III que  $k$  dépend du

taux de mélange et peut varier d'un facteur de 10 à une tempéra-

ture donnée.

Signalons cependant qu'une publication récente (78) donne une va-

(c) où  $A$  est le facteur préexponentiel propre à la réaction

$\bullet -E/RT$  est le facteur énergétique de cette même réaction

dont:  $E$  représente l'énergie d'activation apparente cherchée

$= R$  la constante des gaz parfaits.

$= T$  la température en degrés absolus.

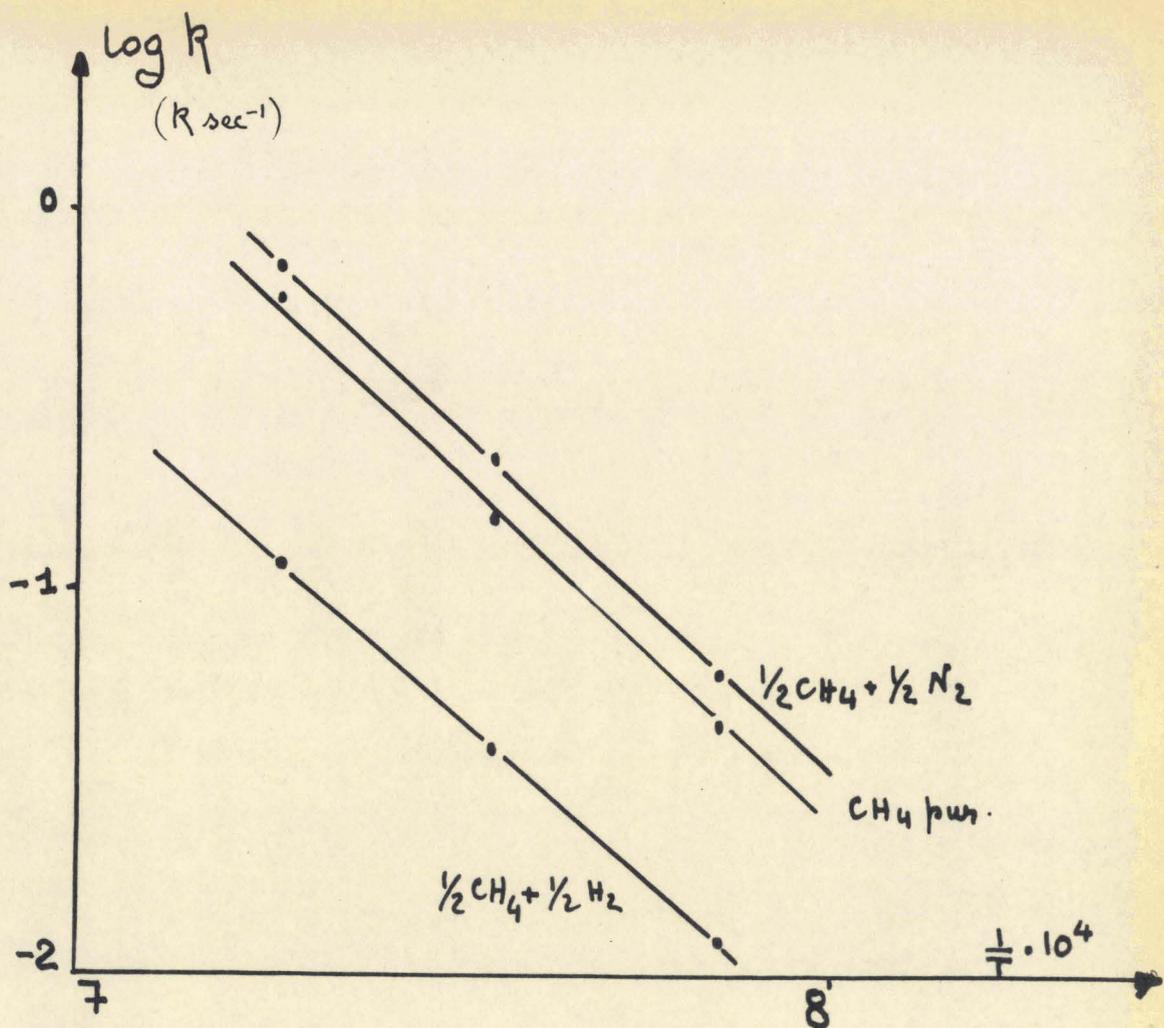


Tableau XVI - Energies d'activation pour la Réaction de  $\text{CH}_4$  pur et dilué entre  $1.000^\circ$  et  $1.100^\circ$

$$\frac{d \log k}{d \left( \frac{1}{T} \right)} = - \frac{E}{R.T.}$$

une valeur assez faible, mais bien avant que le taux n'approche  
 quatre voisins de 20% à 100%. Puis décroît continuellement jusqu'à  
 part, passe ensuite par un maximum correspondant à un taux de 20-  
 nous voyons que la vitesse de réaction, sensiblement nulle au de-  
 En suivant la réaction dans le temps (Tableaux IX à XIV)

res comprises entre 1000° et 1100°).  
 dans les conditions utilisées (pression atmosphérique, température  
 que le craquage du méthane est une réaction en partie hétérogène  
 Arrive à ce point de notre étude, il semble bien établi

IV - Essai d'interprétation des résultats.

77,25	11,23	KRAMER
79,4	11,86	KASSEL
87	13,0	CH <sub>4</sub> + N <sub>2</sub> (1/2, 1/2)
87	13,8	CH <sub>4</sub> + N <sub>2</sub> (1/2, 1/2)
87	13,7	CH <sub>4</sub>
Lg A		Nos Résultats
2 en kcal.		

$K = A \cdot e^{-E/RT}$   
 sec-1

TABLÉAU XVII - CONSTANTE DE VITESSE DU PREMIER ORDRE

(17) (47) (36) (45) (79).  
 leur de H (86 kcal.) plus voisins de la nôtre que celles de

L'interprétation des variations de  $k$  précise ces points car la "Constante"  $k$  calculée comme si la réaction de craquage est du premier ordre, nous donne une idée précise de la vitesse. En effet, le taux de craquage étant défini comme le rapport du nombre de molécules de méthane disparues ( $N_0 - N$ ) au nombre total de molécules de méthane introduites  $N_0$ .

$$\tau = (N_0 - N) / N_0 \quad (5)$$

il résulte de l'équation (4) que  $k = - \frac{1}{N} \frac{dN}{dt} \quad (6)$

( $N$  étant le nombre de molécules de méthane à l'instant  $t$ .)

L'inverse de (6) :  $1/k$  exprime ainsi la durée de vie moyenne d'une molécule de méthane aux conditions données de la réaction.

Les graphiques des tableaux XII, XIII, XIV montrent que cette vie moyenne passe par un minimum.

A  $1000^\circ$  par exemple, pour un rapport  $S/V = 25,3 \text{ cm}^{-1}$ , ce minimum de vie moyenne est de :

17 sec. pour  $\text{CH}_4$  pur

14 sec. pour  $\text{CH}_4 + \text{N}_2$  (mélange b)

75 sec. pour  $\text{CH}_4 + \text{H}_2$  (mélange d)

Ces mêmes tableaux XII, XIII, XIV, montrent que la vie moyenne d'une molécule de méthane est allongée quand le rapport  $S/V$  diminue et quand la teneur en hydrogène augmente.

Cette vie moyenne est fonction à chaque instant d'un certain nombre de facteurs :

pressions partielles du méthane et des produits de décomposition, température, surface des parois, nature des parois modifiées progressivement par le dépôt de carbone produit par la réaction ;

Facteurs qui ne peuvent encore être mis en équation, ce qui explique que l'échec de toutes les tentatives faites jusqu'ici pour trouver une loi cinétique simple explicitant les faits expérimentaux.

Cependant nos résultats s'interprètent au mieux si l'on admet que le craquage du méthane est une réaction en chaîne de radicaux libres, quoique la nature des radicaux porteurs de chaîne (  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  ) ne soit pas totalement élucidée.

Cette chaîne de radicaux est initiée aux parois et terminée dans la phase gaz, ce qui entraîne la diminution observée de la vitesse initiale lorsque le rapport Surface/Volume du réacteur diminue. Ce fait est rare (80) mais admissible car une initiation aux parois semble plus facile qu'une initiation homogène pour une molécule aussi stable que le méthane, dont la coupure primaire, à la différence de ses homologues supérieurs est celle d'au moins une liaison C-H, nécessitant une énergie considérable. ( De l'ordre de 100 Kcal. )

Cette initiation aux parois explique la sensibilité de la cinétique à l'état et la nature du réacteur de craquage.

Une fois formés à la paroi, ces radicaux passent dans la phase gaz et propagent une chaîne cinétique assez courte.

La réaction est alors auto-inhibée par certains de ses produits:

- Soit par rupture de la chaîne en phase gaz par l'hydrogène par exemple qui joue le rôle d'inhibiteur en captant les radicaux avec formation de méthane.
- Soit par empoisonnement des parois par les produits lourds, le carbone, voir l'hydrogène, lorsque leur concentration dans la

phase gaz devient suffisante.

La vitesse d'initiation est alors diminuée et la réaction ralentie. L'Hydrogène dans ce cas, outre son rôle de poison peut encore inhiber la propagation de chaîne par capture hétérogène de radicaux.

Lorsque le méthane est dilué par l'azote, l'empoisonnement des parois est ralenti, ce qui augmente la vitesse d'initiation jusqu'à une valeur limite ne dépendant que de la surface. Ce qui explique le faible accroissement de vitesse quand on passe d'une dilution de moitié à une dilution aux  $2/3$  l'azote.

On voit ainsi qu'en chaque point du réacteur, la vitesse de disparition du méthane est proportionnelle à la concentration en radicaux initiateurs.

Cette concentration est fonction des vitesses d'initiation et de rupture de chaîne, donc soumise aux diverses influences que nous venons de voir.

En outre, le fait que l'énergie d'activation apparente pour le méthane pur, le méthane dilué à l'azote et le méthane dilué à l'hydrogène soit la même, indique que le mécanisme ne change pas avec la dilution, mais que seule la concentration maximum en radicaux initiateurs est affectée.

CHAPITRE V - EFFET INITIATEUR DE L'ETHANE.  
 -----

Nous avons vu au chapitre précédent que le craquage du méthane est une réaction en chaîne, dont la première étape est vraisemblablement une initiation aux parois.

On pouvait donc penser que l'introduction d'un initiateur comme l'Ethane se craquant rapidement aux températures étudiées, accroîtrait fortement la vitesse de réaction.

Ce chapitre rapporte nos essais effectués en ce sens.

o-o-o-o-o-o-o

Cette idée d'initiation n'est pas nouvelle; de nombreux auteurs se sont penchés sur ce sujet, soit par exemple lors d'une étude cinétique, soit encore en valorisant le méthane en le transformant en carbures plus lourds.

Des brevets ont d'ailleurs été pris en ce sens.

Un certain nombre d'initiateurs ont été essayés:

La vapeur d'eau, l'anhydride carbonique (81), le tétrachlorure de titane et le gaz chlorhydrique (82) seraient sans effet sur la réaction.

Une telle assertion nous surprend, en particulier pour la vapeur d'eau, car nous avons observé que la moindre trace d'eau introduite avec le gaz à craquer amenait des variations du taux de craquage et une diminution du rendement des carbures en C<sub>2</sub>. (°)

Le propane, le chlorure d'éthyle ont été essayés par HESSEL, VAN KREVELEN et WAERMAN (83) (84). Pour ces auteurs à temps de contact égal, le rendement en carbures liquides serait nettement accru par l'inducteur, son effet serait d'autant plus grand que la dilution est élevée.

Le chlorure de méthyle étudié par HUNTINGTON et LU (85) aurait aussi quelque effet sur le craquage du méthane.

SMITH, GRANDONE et RALL (86) déclarent pouvoir augmenter le rendement en produits liquides, dans la décomposition du méthane, en ajoutant 5 à 15% d'Ethane au méthane.

GORDON (68) et KODAMA (67) ont étudié l'effet initiateur de : l'éthane, l'éthylène et l'acétylène, mais dans des conditions de travail différentes des nôtres et uniquement sur la vitesse initiale ou à des taux de craquage très faibles.

Ces résultats épars nous ont conduit à étendre l'étude de l'effet initiateur de l'éthane aux trois phases de décomposition thermique du méthane; cet emploi de l'éthane comme initiateur ayant l'intérêt d'expliquer le caractère " auto-catalytique " du craquage du méthane, puisque ce carbure est un des premiers produits de la réaction, mais rappelons toutefois qu'aux températures

---

(°) Nous n'avons toutefois pas poursuivi la catalyse du craquage du méthane en ce sens, car nous désirons nous limiter à l'initiation par un produit de la réaction.

supérieures à 1000° l'Éthane thermodynamiquement instable est très rapidement deshydrogéné en Ethylène comme nous l'avons vu au premier chapitre.

Nous avons opéré sur trois mélanges, correspondant aux analyses:

	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
a/ CH <sub>4</sub> + 0,5% C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	94,26	0,5	4,0	1,03
b/ CH <sub>4</sub> + 1,6% C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	94,65	1,6	3,73	0
c/ CH <sub>4</sub> + 3 % C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	92,16	2,99	4,82	0

et comparé leur comportement à celui du méthane pur sans initiateur ( Voir Chapitre III et IV ) pour un rapport S/V du réacteur, égal à 25,3 cm<sup>-1</sup> aux températures de 1000°, 1050°, et 1100°.

#### I - INFLUENCE DE L' INITIATION SUR LA VITESSE DE REACTION.

Nos résultats sont exprimés par les graphiques des tableaux XVIII, XIX, XX, donnant en fonction du temps de contact les taux de craquage du méthane pour les trois mélanges a, b, c, comparés au méthane pur m, aux températures de 1000°, 1050° et 1100°.

La période d'induction observée avec le méthane pur au cours du troisième chapitre et mise à nouveau en évidence sur la courbe m, disparaît sous l'influence de l'initiation par l'éthane; cette disparition est très nette à 1000° et 1050°.

Pour des temps de contact inférieurs à 3 secondes aux trois températures étudiées, les quatre courbes se superposent

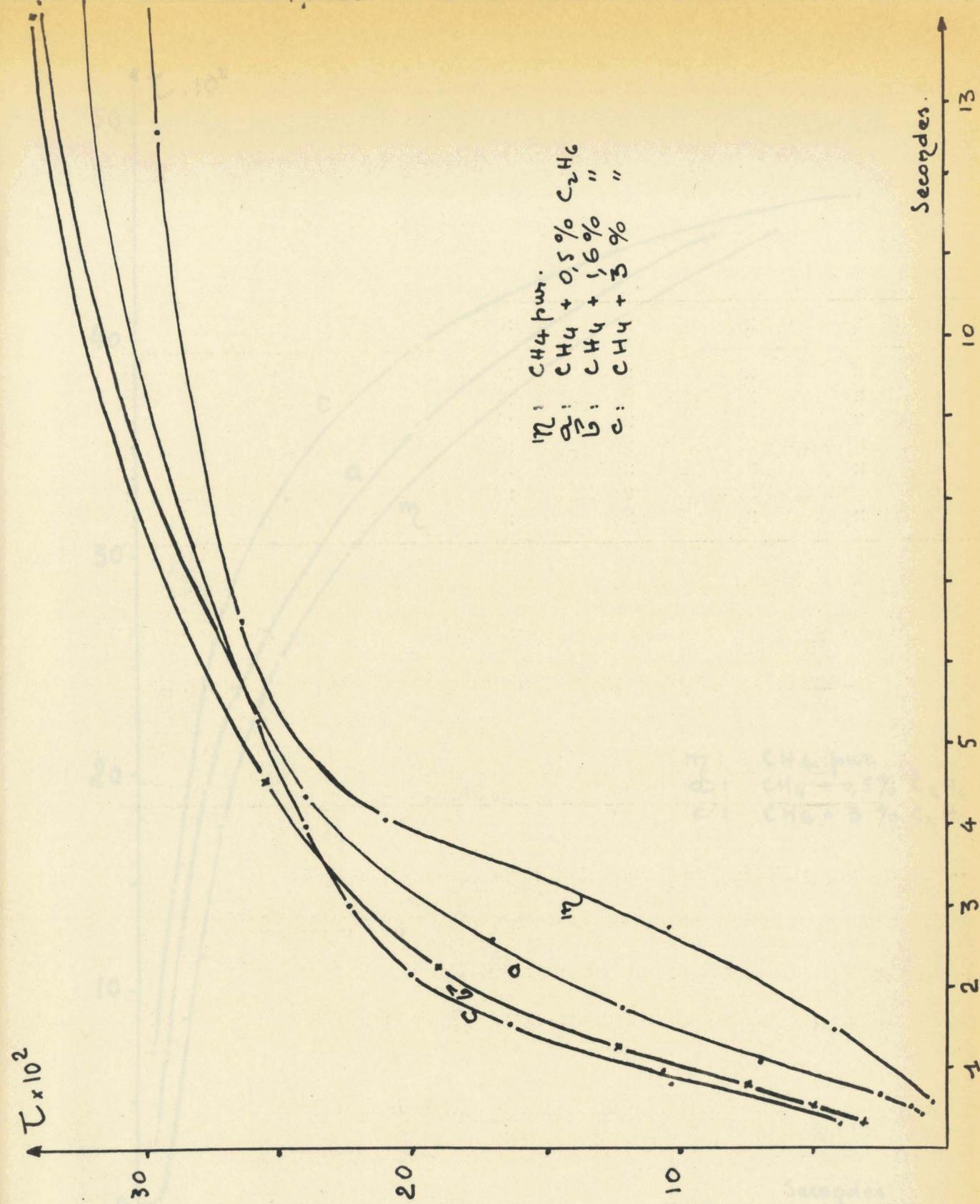


Tableau XVIII  
 1.000°

Influence de l'initiateur  
 sur le Taux de Craquage.

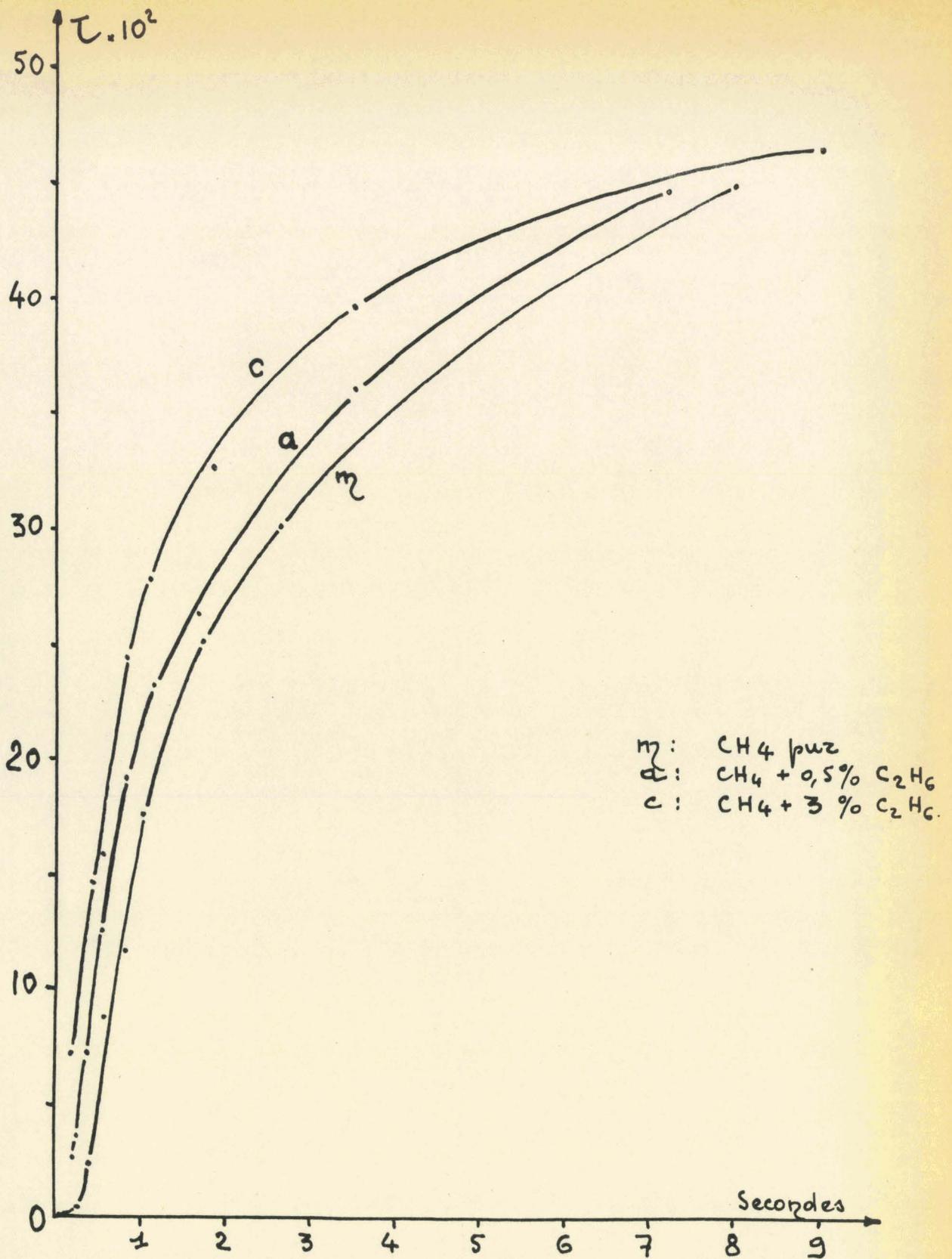


Tableau XIX

1.050°

- Influence de l'initiateur.  
sur le Taux de Craquage

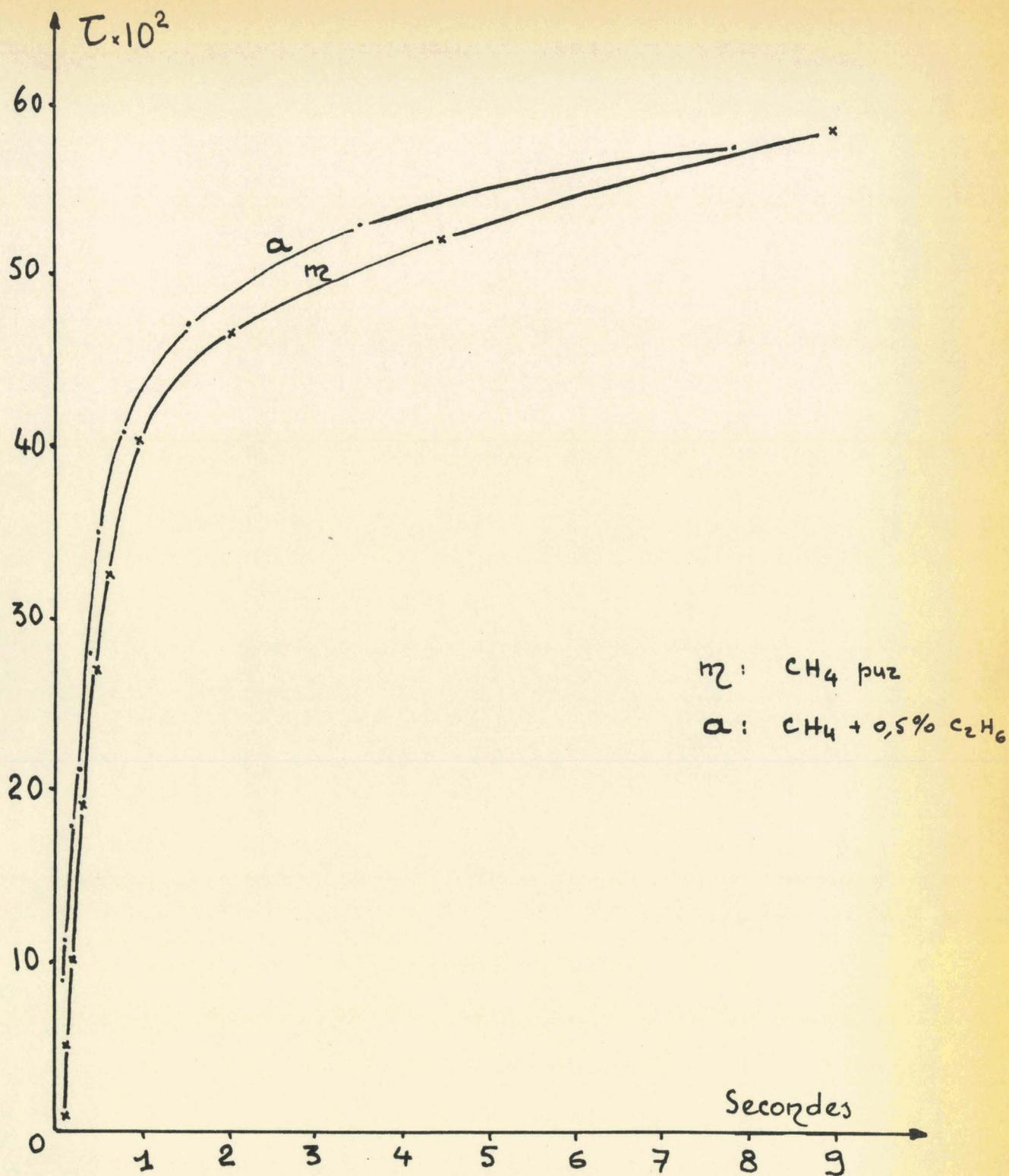


Tableau XX - Influence de l'initiateur  
 sur le Taux de Craquage  
 1.100°C

dans l'ordre croissant des teneurs en éthane du mélange initial.

Ces deux faits prouvent nettement un effet initiateur de l'Éthane, mais cet effet est relativement faible, ce qui fait suspecter une chaîne cinétique très courte.

Par ailleurs les courbes du tableau XVIII se croisent, la même tendance à l'intersection se retrouve aux tableaux XIX et XX où cependant le croisement n'est pas rigoureusement caractérisé, faute de temps de contact suffisamment longs inhérents à des empêchements matériels, (dimension du réacteur, bouchage par les produits lourds de la réaction). - L'ordre des vitesses pour les 3 mélanges doit donc s'inverser aux temps de contact élevés.

La vitesse de la réaction de décomposition, d'autant plus grande au début, est d'autant plus ralentie ensuite. - L'effet initiateur se transforme en effet inhibiteur.

Ceci est à rapprocher d'un même phénomène observé au chapitre III où les courbes du Tableau IV se croisent par variation du rapport Surface / Volume des réacteurs, vraisemblablement pour la même raison.

Les constantes de vitesse ont été calculées.

A 1000° pour des taux de craquage inférieurs à 15%, les courbes b et c suivent avec une très bonne approximation une loi du premier ordre cinétique.

Ces constantes sont groupées au tableau XXI.

Il est remarquable que l'accroissement de la constante de vitesse par effet initiateur est sensiblement proportionnel à la teneur initiale en éthane.

Ce n'est toutefois plus vrai pour les valeurs initiales de ces

TABLEAU XXI - VALEUR MAXIMA DE LA "CONSTANTE" DE VITESSE  
 DU PREMIER ORDRE A 1000°C.

	Teneur en Ethane	k (sec-1)
Méthane pur	0 %	$6 \cdot 10^{-2}$
mélange a/	0,5 %	$7 \cdot 10^{-2}$
mélange b/	1,6 %	$9,5 \cdot 10^{-2}$ (Cte de 0 à 15%)
mélange c/	3 %	$11,5 \cdot 10^{-2}$ (Cte de 0 à 15%)

constantes, obtenues par extrapolation à temps de contact nul ; car alors la constante initiale pour le méthane pur et pour le méthane à 0,5% d'éthane sont très petites (Voisines de zéro) et l'effet initiateur initial, c'est à dire à temps de contact nul, doit être beaucoup plus considérable pour les teneurs très faibles en éthane.

## II - INFLUENCE DE L'INITIATION SUR LES PRODUITS DE LA REACTION.

.....

La complexité des produits liquides et solides formés lors du craquage, ainsi que la très faible quantité recueillie au cours de chaque essai, ne nous permettent pas d'avoir d'opinion sur une variation possible de leur composition qualitative.

Par contre nous pouvons affirmer que l'initiateur ne modifie pas la composition qualitative des gaz craqués, en effet nous trouvons toujours à côté du méthane non craqué, de l'hydrogène ainsi que des petites quantités de carbures en C2.

Quelle que soit la quantité introduite avec le méthane, la concentration en éthane après la période d'induction se fixe à une valeur très faible ( 0,15% à 1000°.) et sensiblement constante qui semble indépendante du temps de contact et de la teneur initiale.

L'initiateur est donc détruit au cours de l'opération, conformément aux prévisions.

Si nous faisons un bilan de l'opération sur les carbures gazeux (incluant uniquement les carbures en C2) et sur les carbures condensables ( y compris le dépôt de carbone), d'après les définitions des rendements postulées au premier chapitre, il faudra

1° - Le rendement en carbures en  $\text{C}_2$  n'est positif que pour des teneurs en initiateur inférieures à 1,6%, autrement dit, pour des teneurs en éthane supérieures à 1,6%. Le craquage à 1000° détruit plus de carbures en  $\text{C}_2$  qu'il n'en produit.

2° - Le rendement en carbures en  $\text{C}_2$ , pour une teneur en initiateur inférieure à 1,6% diminue dans tous les cas avec le

suivantes:

Ces résultats nous permettent de tirer les conclusions présentées graphiquement au tableau XXII.

Les rendements chimiques des carbures en  $\text{C}_2$  pour les différentes teneurs en initiateur du méthane ont été calculés et re-

rendement des carbures en  $\text{C}_2$  devient négatif.

Le rendement peut devenir supérieur à 100% lorsque le dans les benzols, goudrons ou coke.

ne craqué, qui n'apparaît pas dans les gaz, rentre nécessairement plément à 100 du rendement précédent, puisque le carbone du méthane en  $\text{C}_2$ , que le rendement en hydrocarbures lourds est le com-

Il résulte de la définition du rendement chimique des carbures en  $\text{C}_2$  que le rendement en hydrocarbures lourds est le com-

On voit que cette définition du rendement chimique des carbures en  $\text{C}_2$  est assez arbitraire; c'est ainsi que ce rendement peut devenir négatif si l'opération détruit plus de carbures en  $\text{C}_2$  qu'elle n'en fabrique. On aura alors la preuve que l'initiateur en tre, au moins partiellement, dans la formation des hydrocarbures

leur compte de l'éthane introduit avec le méthane, qui sera déduit des carbures en  $\text{C}_2$  du gaz sortant.

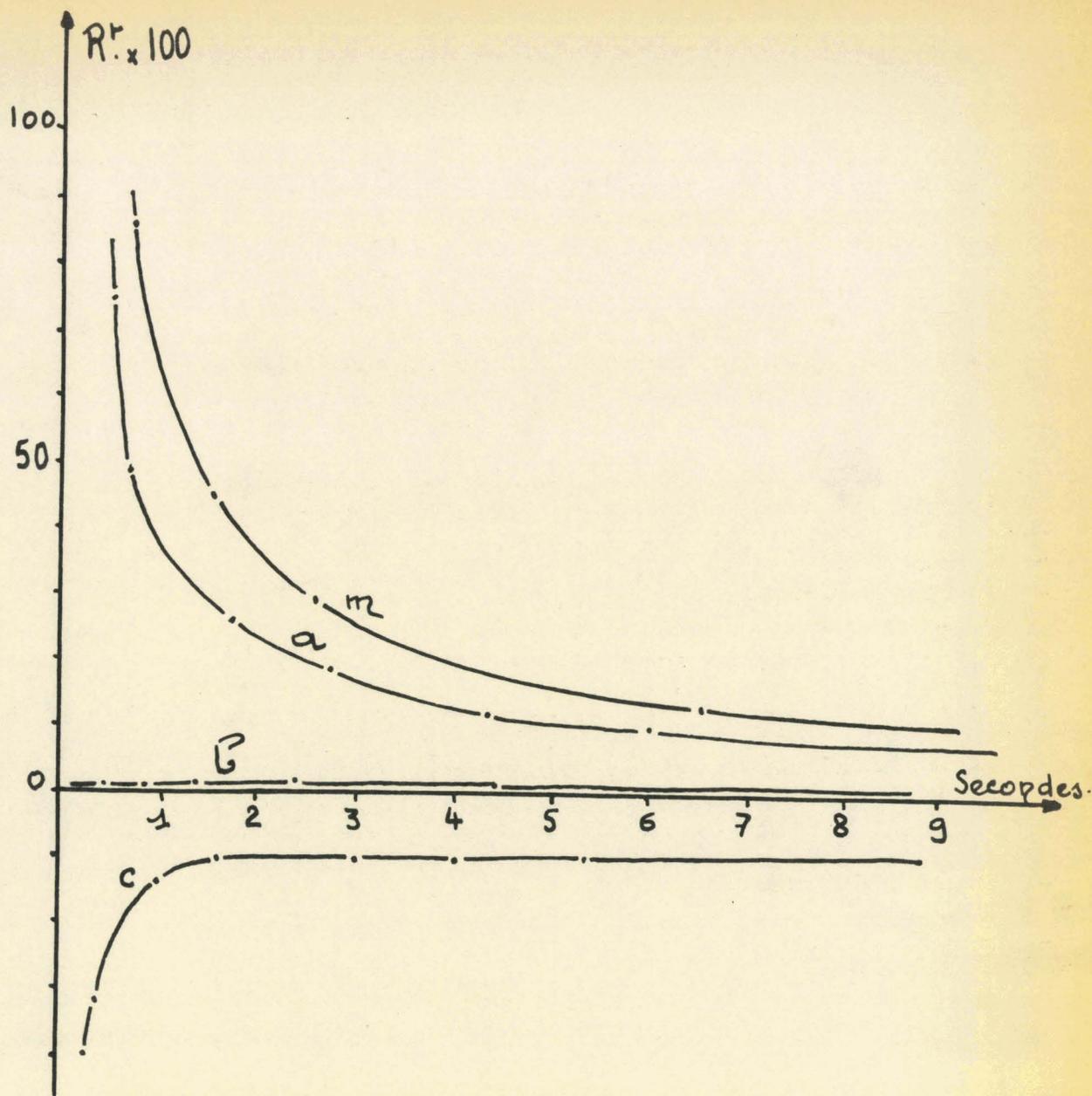


Tableau XXII

1.000°C

- Rendement Chimique % des Carburants en C<sub>2</sub> en fonction du Temps de Contact.

- m : CH<sub>4</sub> pur
- a : CH<sub>4</sub> + 0,5 % C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>
- b : CH<sub>4</sub> + 1,6 % C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>
- c : CH<sub>4</sub> + 3 % C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>.

temps de contact à partir d'une valeur initiale voisine de 100% pour les temps de contact très courts (voir les courbes m et a)

3°/ - Le rendement en carbures en  $\text{CO}_2$ , pour un temps de contact donné diminue quand la teneur en initiateur augmente.

4°/ - Le rendement en carbures lourds, pour un temps de contact donné augmente quand la teneur en initiateur augmente.

Ces deux dernières conclusions peuvent d'ailleurs s'exprimer graphiquement en portant sur un même tableau (Tableau XXIII) les rendements chimiques pour un temps de contact donné en fonction de la quantité d'initiateur dans le gaz de départ.

Remarquons en passant que ces deux derniers résultats corroborent les observations de HESSEL, VAN KREVELEN et WATERMAN (83)(84), ainsi que l'effet de dilution de l'initiateur signalé par ces auteurs, à savoir que plus l'excès de méthane est grand comparé à la quantité d'inducteur introduit, plus il y a de méthane entrant en réaction pour une quantité donnée d'inducteur.

### III - CONCLUSIONS.

-----

La réaction de décomposition thermique du méthane, supposée se faire par un mécanisme de radicaux au chapitre IV, l'est à nouveau prouvée ici par l'effet de l'éthane.

Cet éthane qui est un des produits primaires du craquage du méthane explique l'auto-accélération initiale de la réaction en l'absence d'initiateur.

Mais l'accroissement de la vitesse initiale est aussi accompagné d'un accroissement de la vitesse des réactions secondai-

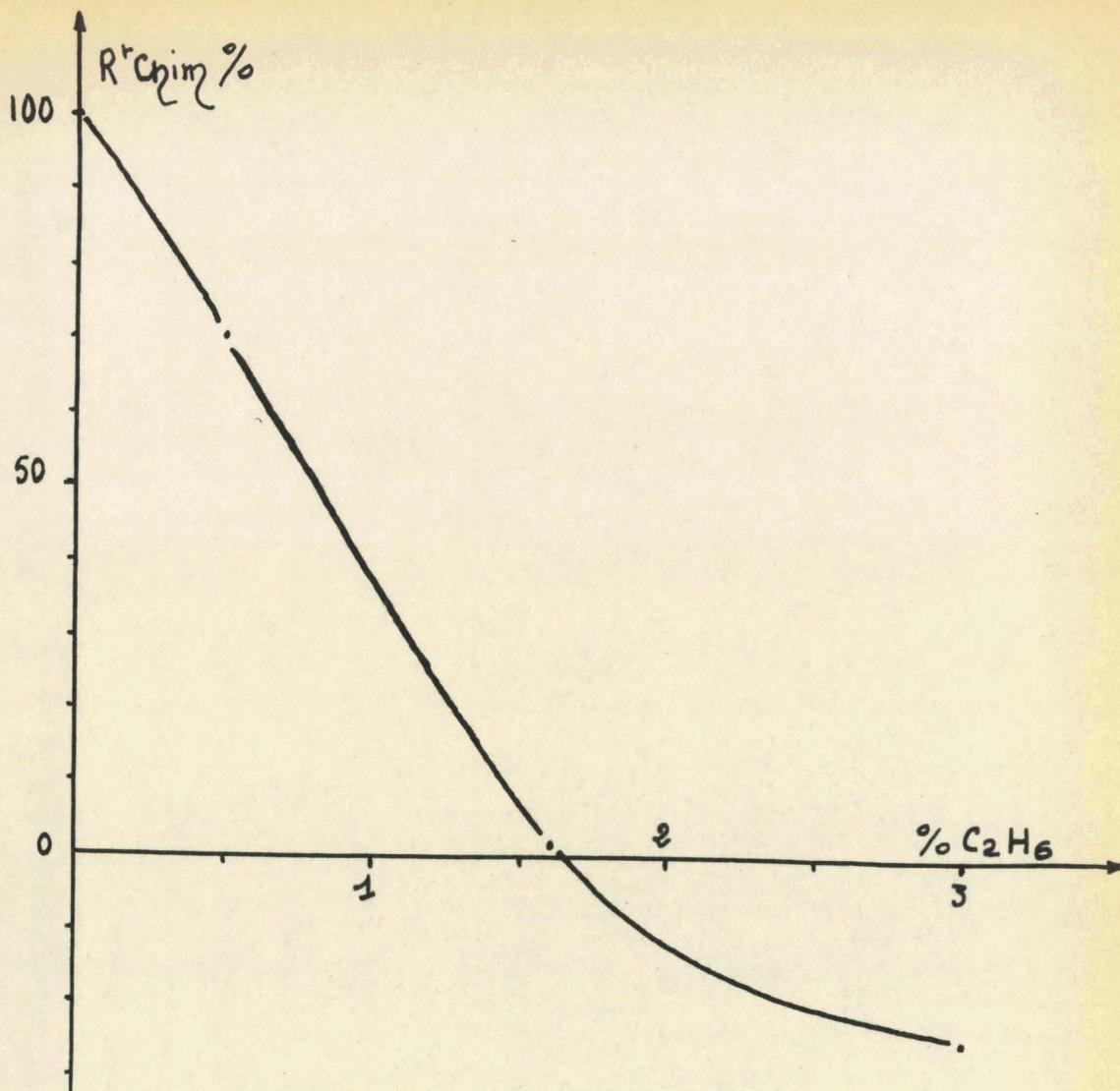


Tableau XXIII - 1.000°

Rendement Chimique % pour un temps de contact donné.  
 en fonction de la quantité d'initiateur dans le gaz de départ.

res de condensation, par lesquelles les carbures en C2 donnent des carbures lourds comme le démontre la diminution du rendement en carbures en C2 en présence de l'initiateur.

L'inversion de l'effet initiateur en effet inhibiteur aux temps de contact élevés, caractérisé par l'intersection des courbes  $\tau = f(b)$  peut s'interpréter aisément par une rupture de la chaîne radicalique occasionnée par certains produits de la réaction, agissant en inhibiteurs de chaîne par capture des radicaux.

Cette concentration en inhibiteurs et par suite la vitesse de rupture augmente d'autant plus vite que la réaction est au début plus rapide.

Les faits semblables observés au chapitre consacré à l'effet de paroi s'expliquent également ainsi.

Etant donnée la complexité des produits de la réaction, il n'est guère possible de préciser lesquels peuvent être considérés comme inhibiteurs; il est toutefois bien connu que les hydrocarbures insaturés et aromatiques, certainement présents dans les benzols et goudrons, sont des capteurs de radicaux très efficaces. Dès que la concentration de ces produits dans le milieu devient suffisamment élevée, les réactions d'initiation aux parois ou en phase gaz perdent leur efficacité et la vitesse de craquage diminue très rapidement.

En résumé nous pouvons dire que le craquage du méthane est une réaction auto-accélérée par ses produits primaires et auto-inhibée par ses produits secondaires hydrocarbonés et par l'hydrogène.

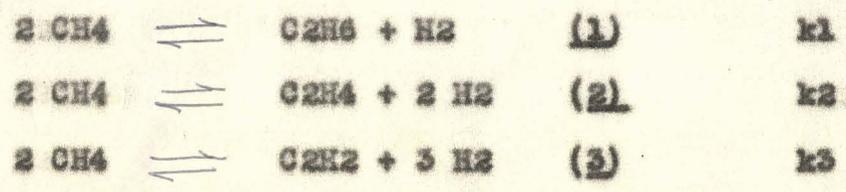
**CHAPITRE VI : - FORMATION D'HYDROCARBURES EN C2 DANS LE CRAQUAGE  
DU METHANE ENTRE 950 ET 1150° c**



La formation des hydrocarbures en C2 entre les limites de températures étudiées a été volontairement laissée de côté au cours des chapitres précédents, de manière à grouper comparative-ment dans ce chapitre les observations relatives à la formation de ces carbures en fonction des diverses influences auxquelles le cra-quege du méthane a été soumis.

**I : CONSIDERATIONS THERMODYNAMIQUES :**

D'après les données thermodynamiques, la formation d'hydro-carbures en C2 ( Ethane, Ethylène, Acétylène ) à partir du méthane est possible dans le domaine des températures étudiées.



Les variations des équilibres (1) (2) (3) en fonction de la température sont représentées graphiquement au Tableau XXIV .

-----  
\* Tableau tiré du rapport de E. AUDIBERT (83) sur " Les procédés de fabrication de produits organiques liquides aux dépens des gaz industriels."

Taux de Transformation %.

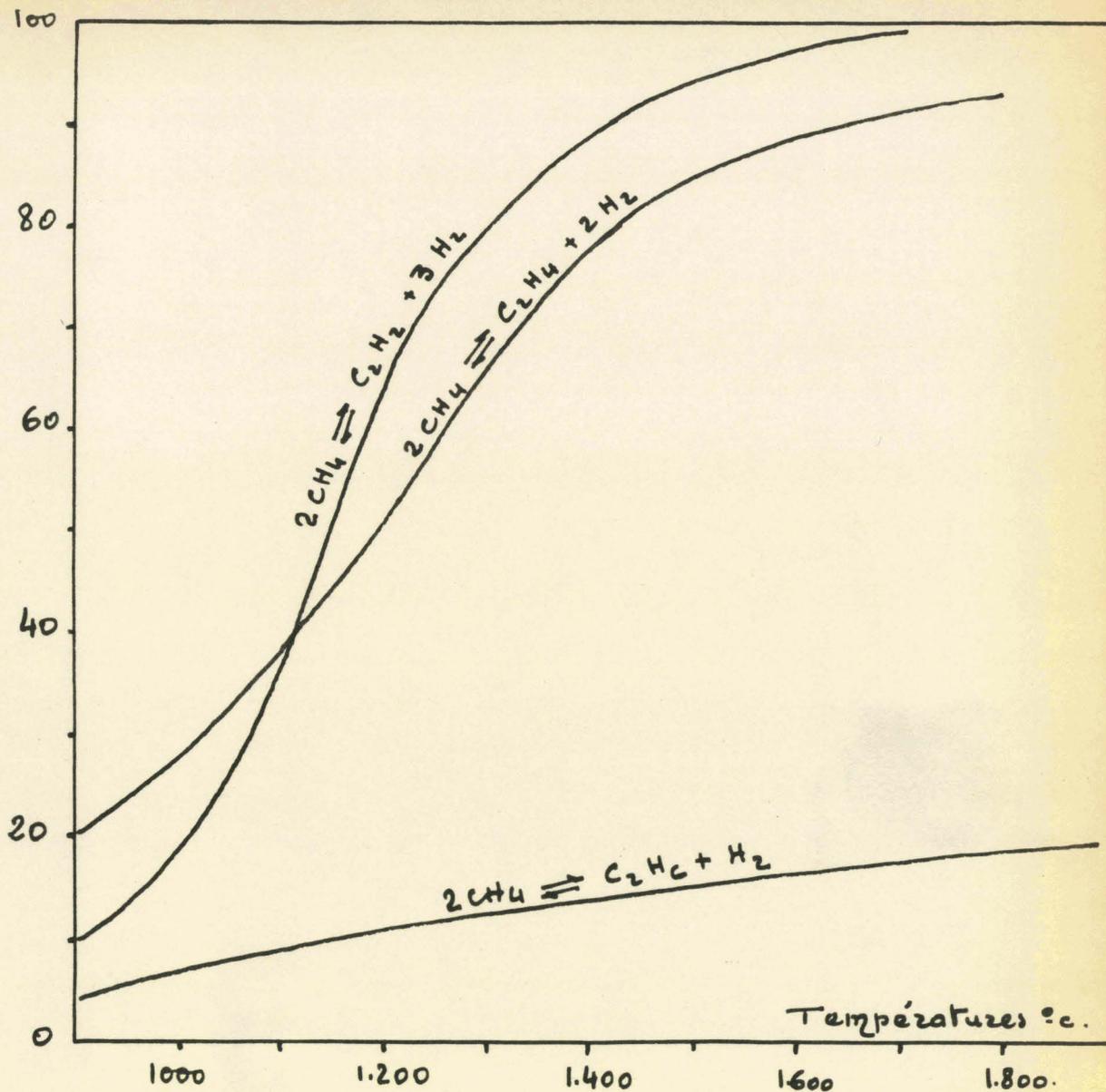


Tableau XXIV - Equilibres limitant la pyrogéneration du Méthane.

Nous y voyons immédiatement que des trois carbures obtenus, l'éthylène et l'acétylène sont les plus abondants.

La réaction donnant naissance à l'éthane ne peut être complète, tandis que les réactions donnant naissance à l'éthylène et à l'acétylène sont théoriquement totales lorsque la température est suffisamment élevée; (au delà de 1.700°c) sans pour cela que les hydrocarbures soient nécessairement en équilibre.

- A toutes températures la formation d'éthane est toujours très faible.

- En deçà de 1.100° il se forme principalement de l'éthylène.

- Tandis qu'au delà de 1.100° la formation d'acétylène est prépondérante.

Envisageons maintenant les deux équilibres possibles entre les carbures en C2 :



KRAMER ET HAPPEL (45), dans leur compilation de travaux sur le craquage du méthane, ont représenté graphiquement les droites  $\log. k, 1/T.$  (Tableau XXV)

Les valeurs de k et T étant tirées de l'équation de

VAN'T HOFF  $\frac{d \log k}{dT} = \frac{Q}{RT^2}$

exprime la variation de la constante d'équilibre k en fonction de la température T et de la chaleur de réaction Q.

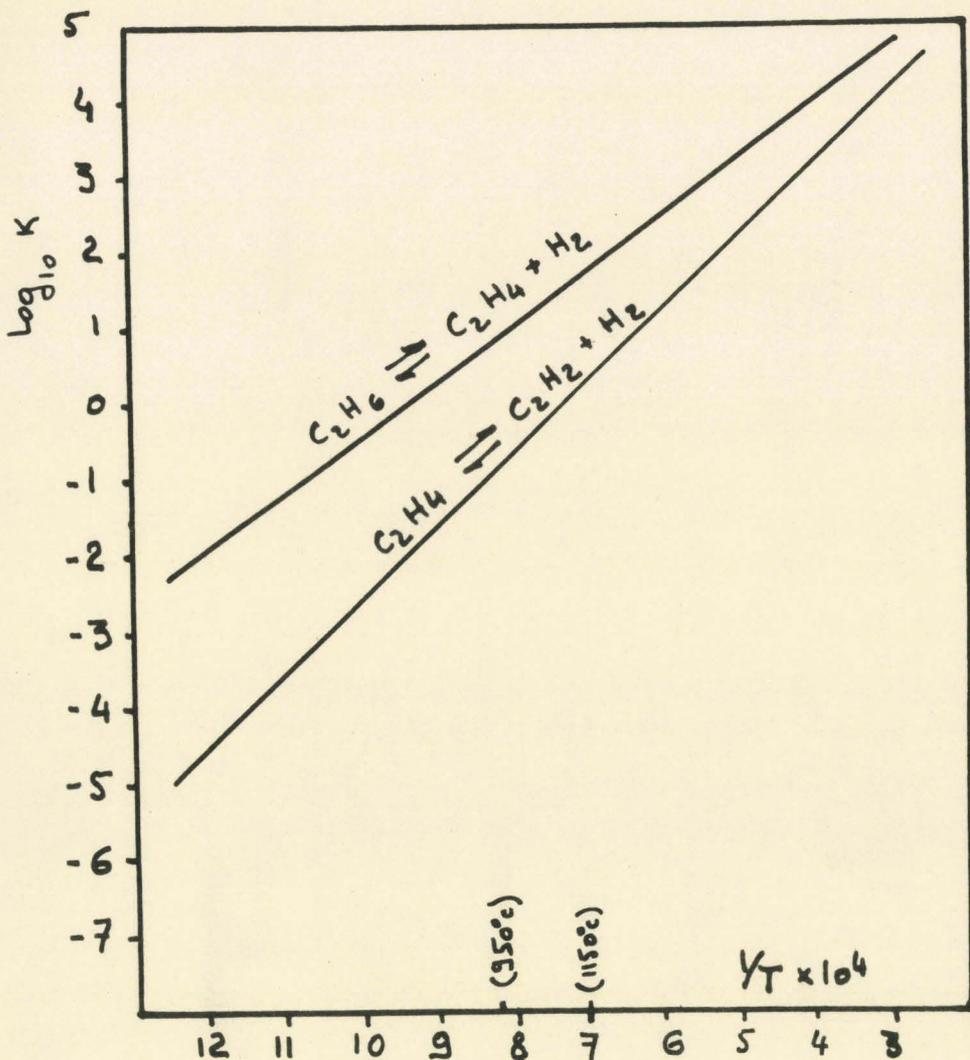


Tableau XXV - Constante d'équilibre en fonction de l'inverse de la Température.

(pour les équilibres thermiques entre les Carburés en  $C_2$ )

Ces droites nous permettent de préciser le sens du déplacement des équilibres (4) et (5) en fonction de la température.

Dans l'intervalle de température considéré, les équilibres sont favorables à la formation de l'éthylène, mais cette orientation bénéfique diminue avec l'élévation de température.

Il ressort néanmoins des deux tableaux XXIV et XXV concrétisant les divers équilibres possibles (1) à (5) que dans le domaine des températures étudiées, la formation d'éthylène est thermodynamiquement la plus favorisée.

II - OBSERVATIONS EXPERIMENTALES.

Effectivement, la plupart des travaux signalent la présence des trois carbures en C2 dans le craquage thermique du méthane à des temps de contact suffisamment courts.

Des trois carbures l'éthylène est le plus abondant dans le domaine des températures étudiées, mais à partir de 1100° la production d'acétylène tend à surpasser celle de l'éthylène.

Il serait fastidieux de citer ici les travaux signalant la formation des C2; nous avons préféré grouper en un tableau les principaux résultats obtenus, en soulignant au passage, lorsque c'est possible, les maxima en éthylène et acétylène. (Tableau XXVI.)

On ne peut cependant, pour beaucoup de résultats, qu'attacher une valeur relative, car nous observons souvent : soit des divergences dans l'estimation des temps de contact, soit des erreurs d'analyses dues aux méthodes insuffisamment précises et tout particulièrement aux méthodes d'absorption chimique.

En outre de nombreux résultats publiés sont à rejeter

TABLEAU XXVI - TENEURS MAXIMA EN ETHYLENE ET ACETYLENE DANS LE GAZ  
 -----  
 CRAQUE Obtenues par différents auteurs.  
 -----

Référence	T°c	$\delta$ (sec)	Nature du tube	Teneur dans		Remarques
				gas craqué		
				C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	
68	1007	1,45	Baselaine	0,41	0,91	Analyses au spectro de masse
69	1050°	6,2	Quartz	0,43		
		2,6				1,85
19	1100	2,4	Silice	1,05	0,84	Les teneurs en C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> paraissent surestimées vraisemblablement à cause de la méthode d'analyse
	1150	0,6		2,21	1,25	

parce que le méthane utilisé n'était pas absolument purifié et contenait notamment de l'éthane ou d'autres carbures légers en quantité comparable à celles produites par le craquage.

Sans avoir la prétention de présenter des résultats expérimentaux inattaquables, nous pensons cependant avoir obtenu des résultats admissibles tant par une meilleure définition du temps de contact, que par la pureté du méthane employé ou que par l'exactitude analytique de la méthode chromatographique.

Les analyses de gaz de craquage du méthane purp montrent que la teneur en éthylène passe par un maximum. Il se fait aussi toujours un peu d'éthane dont la concentration (0,1 % environ) varie peu avec le temps de contact et la température. Il n'en est pas de même pour l'acétylène car si aux basses températures, sa teneur dans le gaz craqué est faible, au delà de 1050° , elle devient suffisamment appréciable pour qu'apparaisse un maximum.

Nous avons groupé dans le tableau XXVII les valeurs maxima des teneurs en éthylène et en acétylène en regard des temps de contact correspondants pour chaque S/V aux diverses températures étudiées.

On peut se demander si ces trois carbures en C2 forment un mélange en équilibre thermodynamique, selon les réactions (4) et (5) caractérisées par leur constante respective k4 et k5.

Ces constantes peuvent être explicitées à partir des pressions partielles des constituants à l'équilibre.

**TABLÉAU XXVII - NOS ESSAIS -**  
**-----**  
**TENEURS MAXIMA EN ETHYLENE ET ACETYLENE DANS LE**  
**-----**  
**GAZ CRAQUE**  
**-----**

T°c	$\delta$ (sec)	Nature du tube	Teneur dans gaz craque	
			C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
950	4,13	Silice	0,02	
	12,28	"		1,0
1000	0,60	"	0,07	
	6,48	"		1,28
1050	0,54	"	0,37	
	1,72	"		1,67
1100	0,40	"	0,94	
	0,70	"		1,60
1150	0,16	"	1,48	1,52

On a ainsi :

$$k_4 = \frac{P_{C_2H_4} \cdot P_{H_2}}{P_{C_2H_6}}$$

$$k_5 = \frac{P_{C_2H_2} \cdot P_{H_2}}{P_{C_2H_4}}$$

S'il y a équilibre thermodynamique entre les carbures en C2, on doit vérifier pour une température donnée la relation

$$k_4/k_5 = C^{te} ;$$

Soit en remplaçant ces constantes par leur expression en fonction des pressions partielles des constituants

$$P_{C_2H_4}^2 / P_{C_2H_2} \cdot P_{C_2H_6} = C^{te}$$

Les calculs basés sur nos résultats montrent qu'il n'en est rien. Les proportions des divers carbures en C2 sont uniquement réglées par des facteurs cinétiques.

III - RENDEMENTS

Nous avons déjà défini au Chapitre II le rendement chimique des carbures en C2 comme étant le rapport

$$R = \frac{2 \cdot \text{nombre de moles de carbures en C2 formées}}{\text{nombre de moles de méthane disparues}} \quad (°)$$

Cette définition intéressante du point de vue théorique, nous l'avons vu au chapitre précédent, représente la fraction du carbone du méthane craqué qui a apparu sous forme de carbures en C2

(°) Pour simplifier nos calculs, nous avons utilisé les volumes gazeux qui sont proportionnels au nombre de moles.

Nous observons pour une température donnée que contrairement à la teneur en éthylène, ce rendement diminue constamment lorsque le temps de contact ou le taux de craquage augmentent (voir Tableau XXVIII).

Remarquons encore que le rendement le meilleur est obtenu pour le plus petit rapport S/V à 1000°.

Par extrapolation nous voyons facilement que ce rendement tend vers 100 % lorsque le taux de craquage tend vers zéro; cette remarque importante a déjà été mentionnée au cours du troisième chapitre (page 27).

Il apparait ainsi très clairement que les carbures en C2 sont les produits primaires du craquage du méthane.

Ceci confirme l'observation de STORCH (46) qui ayant craqué le méthane sur un filament de carbone chauffé suspendu dans un ballon refroidi dans l'azote liquide (-195°c) obtient de l'éthane avec 95 % du rendement théorique. En relevant un peu la température du ballon (-182°c) (oxygène liquide) il se forme l'éthylène et l'acétylène; ce qui avait amené STORCH à conclure que l'éthane est le produit primaire stable du craquage du méthane.

Ce résultat important reste vrai à toute température. Nous le vérifions au tableau XXIX représentant le rendement chimique en fonction du taux de craquage pour le méthane pur de 950 à 1150°c.

Ce résultat est encore vérifié pour les dilutions par l'azote Tableau XXX ou par l'hydrogène, Tableau XXXI entre 950 et 1150°c.

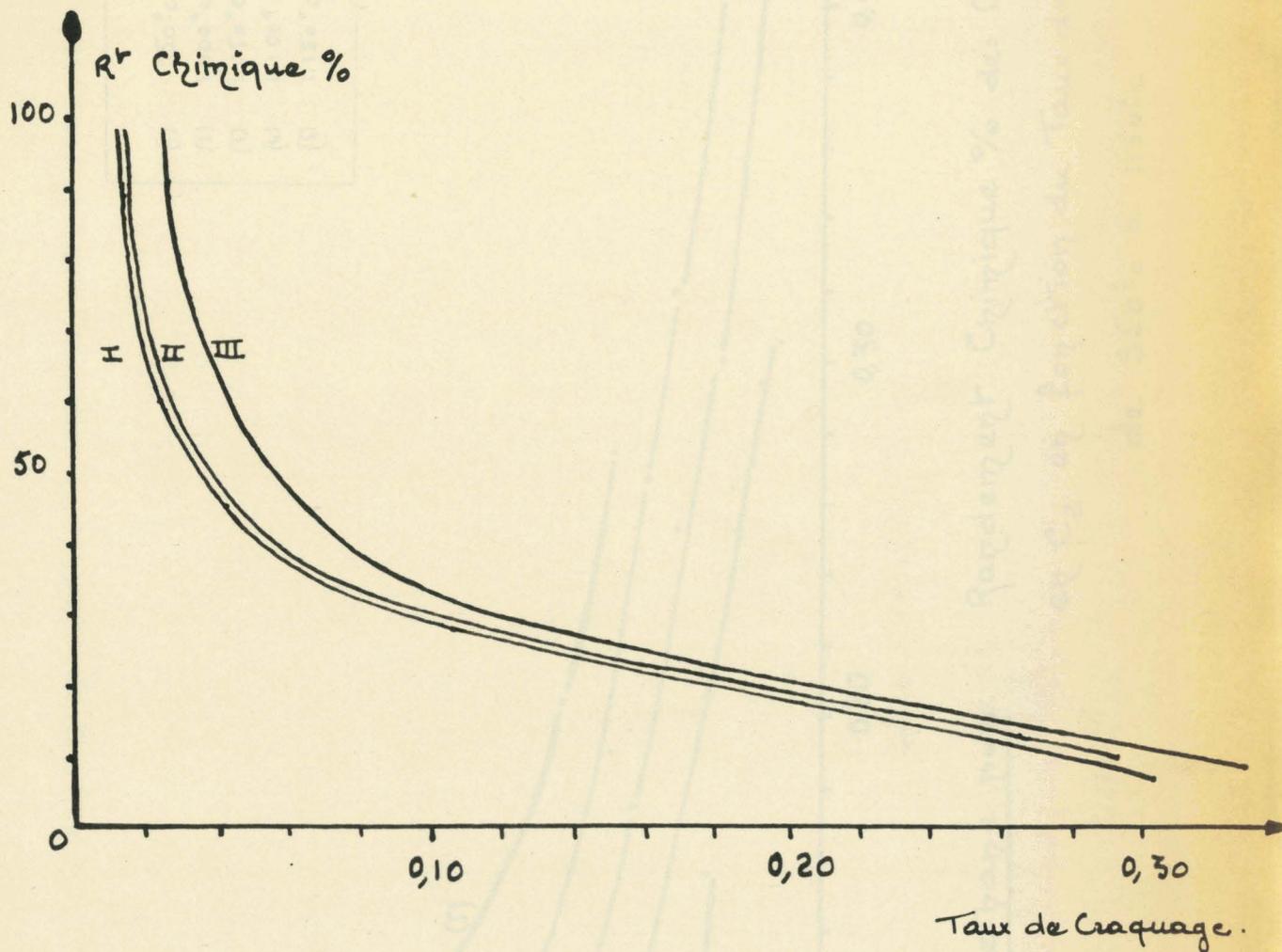


Tableau XXVIII - 1.000° Rendement Chimique des Carburants et  $C_2$  en fonction du Taux de craquage et du rapport S/V

I:  $S/V = 25,3$   
 II:  $S/V = 5$   
 III:  $S/V = 2,8$

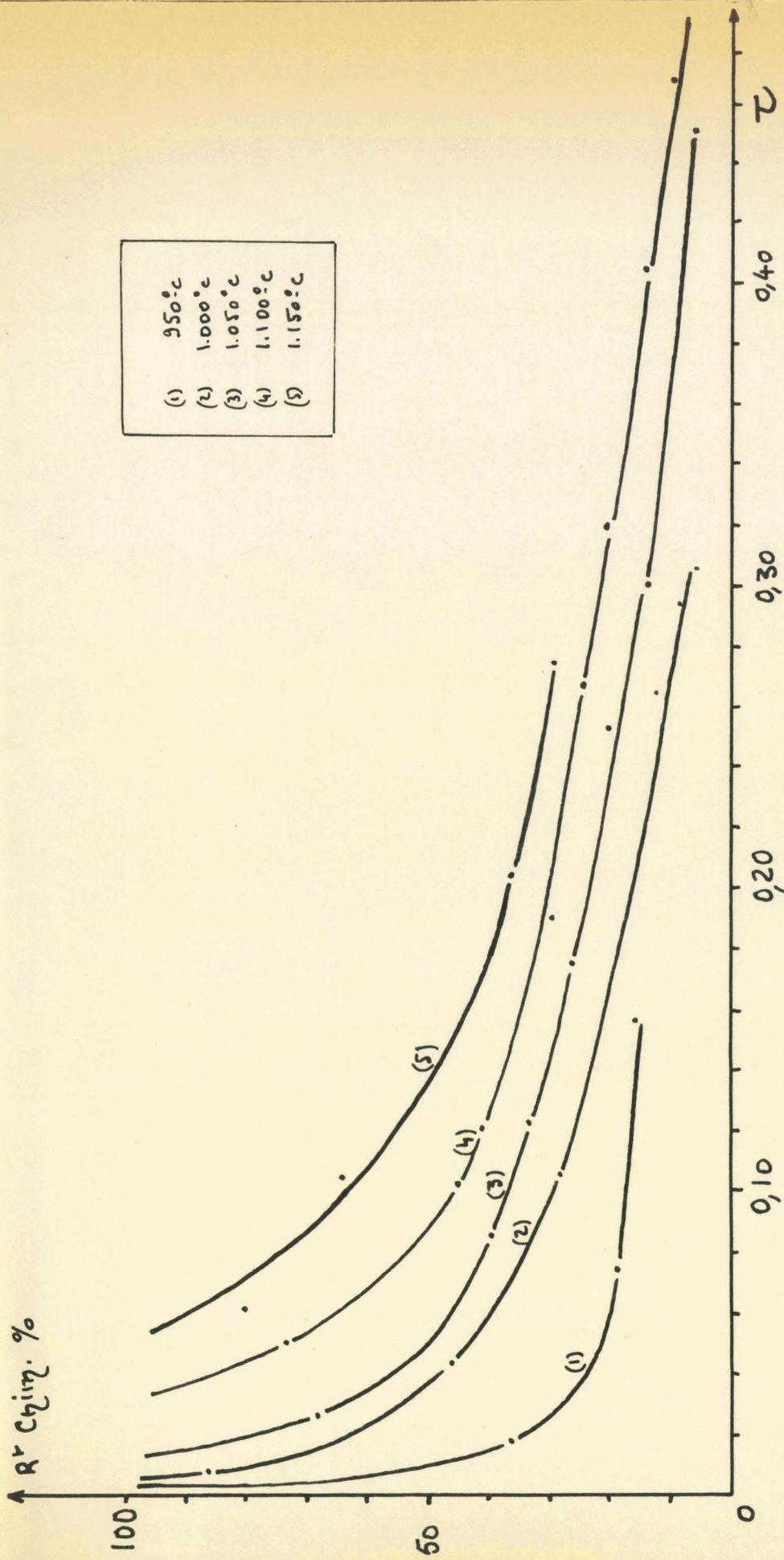


Tableau XXIX - Méthane pur. Rendement Chimique % des Carburants  
 en C<sub>2</sub> en fonction du Taux de Craquage  
 de 950°C à 1150°C

↑ Rend. Chim %

(1)	950°C
(2)	1.000°C
(3)	1.050°C
(4)	1.100°C
(5)	1.150°C

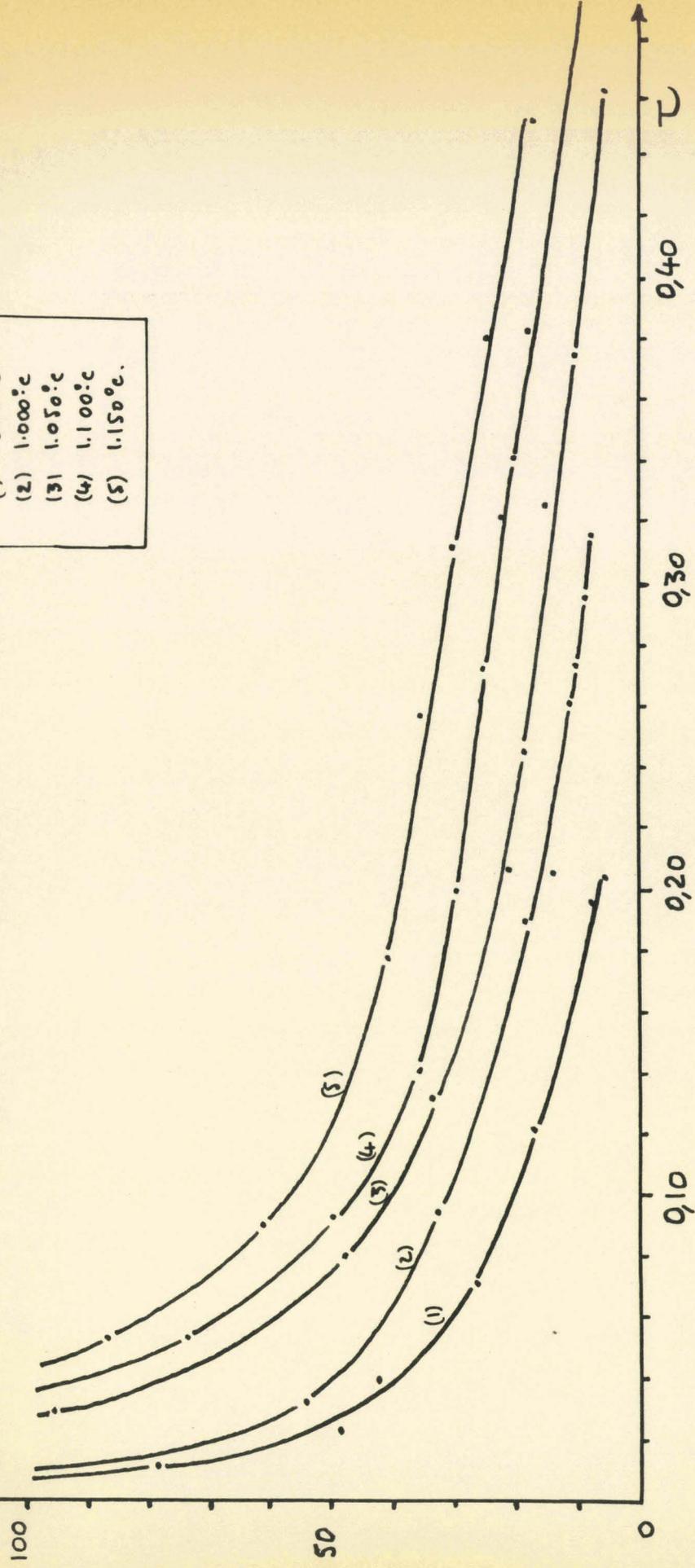


Tableau XXX - Dilution Azote :  $(CH_4 \frac{1}{2} + N_2 \frac{1}{2})$

Rendement Chimique % des Carbones en  $C_2$  en fonction du Taux de Craquage de 950°C à 1150°C.

R<sup>r</sup> Chimique %

- |     |         |
|-----|---------|
| (1) | 950°C.  |
| (2) | 1.000°C |
| (3) | 1.050°C |
| (4) | 1.100°C |
| (5) | 1.150°C |

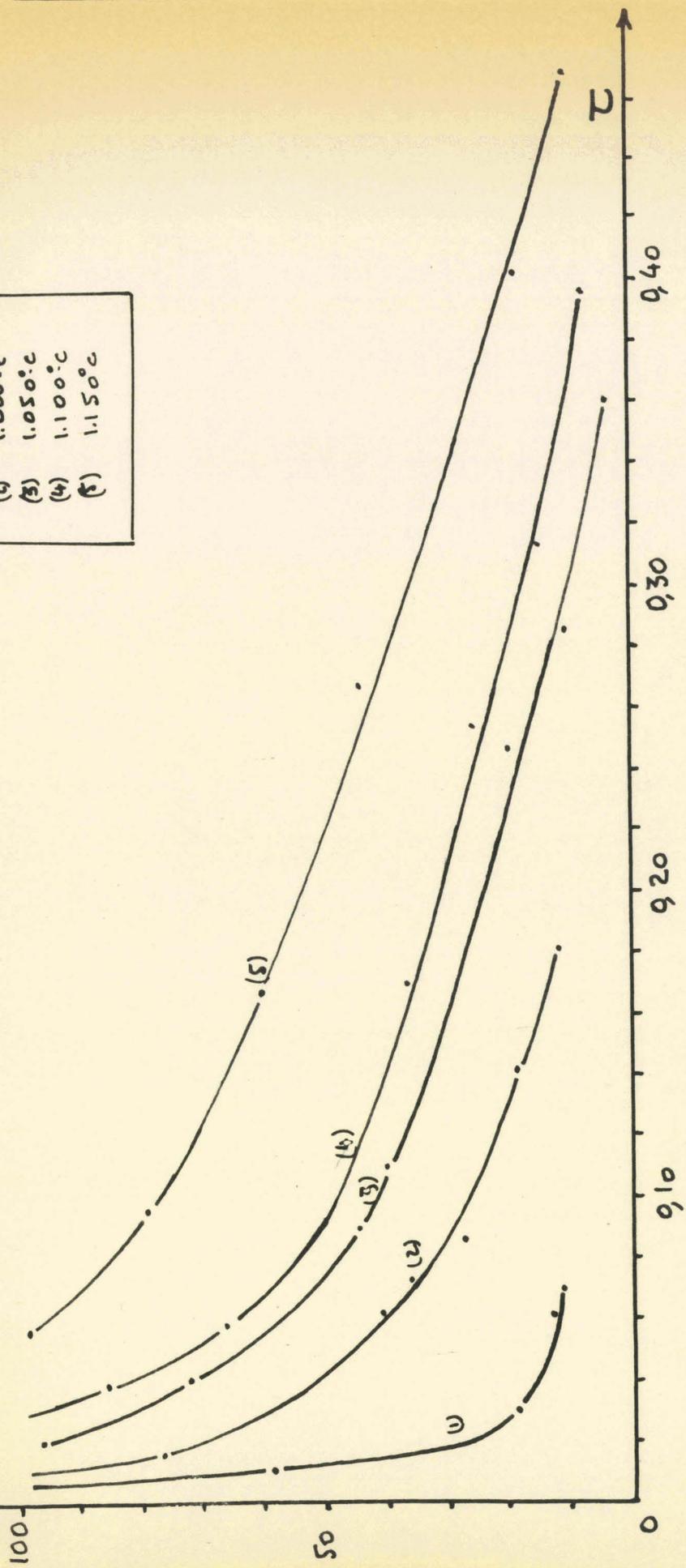


Tableau XXXI - Dilution Hydrogène: (CH<sub>4</sub> 1/2 + H<sub>2</sub> 1/2)

Rendement Chimique % des Carburés en C<sub>2</sub> en fonction du Taux de Craquage de 950°C à 1150°C.

Nous avons vu au chapitre précédent que par sa définition même, le rendement chimique, qui tient compte de l'éthane entrant, peut devenir négatif si l'opération détruit plus de carbures en C2 qu'elle n'en fabrique.

C'est ainsi qu'au delà de 1,6 % d'éthane, le rendement est négatif (Tableau XXIII du chapitre V).

Si nous portons sur un même graphique les rendements chimiques en fonction de la teneur en éthane à divers temps de contact (Tableau XXII) nous observons :

- d'une part , qu'au delà de 1,6 % en éthane, le rendement est toujours négatif.

- d'autre part que pour une teneur donnée en initiateur inférieure à 1,6 % le rendement diminue dans tous les cas lorsque le temps de contact augmente.

CONCLUSIONS.

L'étape primaire du craquage du méthane est bien la formation de carbures en C2; les carbures supérieurs (benzols et goué drons) résultent de la rapide polycondensation de ces produits primaires.

La teneur du gaz sortant en carbures en C2 reste faible aux températures étudiées, parce que la vitesse des réactions primaires n'est pas très grande devant celle des réactions secondaires qui les détruisent.

Pour obtenir un taux de conversion acceptable en carbures

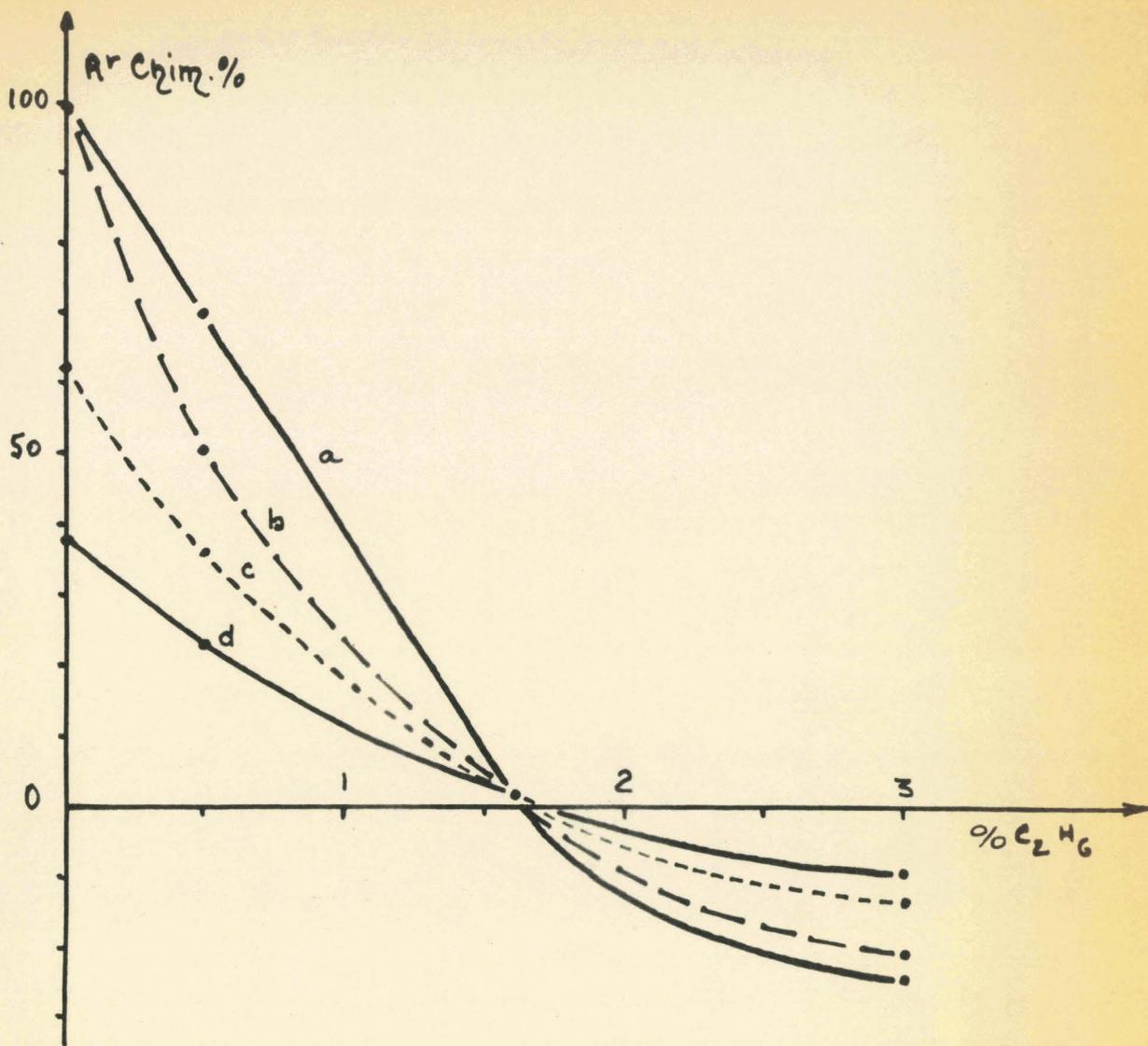


Tableau XXXII - 1.000°C Rendement Chimique % des Carburés en  $C_2$  à un temps de contact  $\delta$  donné pour des rendus en initiateurs variables.

a :	$\delta = 0,5$ sec.
b :	$\delta = 0,6$ sec.
c :	$\delta = 1$ sec.
d :	$\delta = 2$ sec.

en C2, il faudrait se placer à des températures beaucoup plus élevées (1.600 à 2.000°) mais dans ce domaine, le seul carbure en C2 stable est l'acétylène. Nous rejoignons les divers procédés d'obtention d'acétylène à partir du méthane : (procédés WULFF, SCHOCH SACHSSE) .

## RESUME ET CONCLUSIONS

-: -: -: -: -: -: -: -: -: -: -:

Le craquage thermique du méthane ayant fait l'objet de très nombreuses recherches, nous avons d'abord présenté une synthèse des connaissances acquises tout en faisant apparaître les points imprécis ou inconnus. (voir Chapitre I).

Le craquage thermique du méthane nécessitant une importante installation tant pour le craquage que pour la purification du gaz, nous avons schématisé notre appareillage et expliqué nos techniques. (voir chapitre II).

Les analyses de gaz, faites par chromatographie, ont l'avantage d'être précises, rapides, et ne nécessitent qu'un appareillage très simple.

Nous avons encore augmenté la précision de nos résultats en concentrant par adsorption sélective les carbures en C2 présents en faible quantité dans le gaz craqué.

Nous avons mis en évidence le rôle important joué par l'étendue de la surface du réacteur. Dans les conditions expérimentées le craquage du méthane est en partie une réaction de surface; cette surface ayant un effet initiateur au début et inhibiteur à la fin de la réaction. (voir chapitre III).

Apparemment le craquage du méthane à la pression atmosphérique est une réaction en partie hétérogène ne pouvant être décrite facilement comme une décomposition du premier ordre cinétique, ainsi qu'il était admis jusqu'à présent. Cependant les essais sur des dilutions par l'azote, diluant inerte, ont montré que la réaction est en partie homogène.

La décomposition doit se faire par un mécanisme radicalique. Les radicaux libres initiés à la paroi passent dans la phase gaz et propagent une chaîne cinétique assez courte. La réaction s'inhibe par certains de ses produits et d'autant plus rapidement que l'initiation est plus forte.

L'hydrogène est un puissant inhibiteur (voir chapitre IV).

L'Ethane est un initiateur; dans les premiers moments de la réaction, il a une influence favorable sur la vitesse de décomposition, mais plus cet effet initiateur est marqué, plus la réaction s'inhibe ensuite.

Cette initiation par l'Ethane est sans effet sur la composition <sup>qualitative</sup> du gaz craqué. (voir chapitre V).

Les produits primaires de la décomposition sont les carbures en C<sub>2</sub>, dont l'Ethane est le premier formé.

Une période d'induction a été caractérisée pendant laquelle tout le Méthane craqué est transformé en carbures en C<sub>2</sub>. Cette période d'induction est soumise à l'influence de la température et à la géométrie du réacteur.

Des carbures en C<sub>2</sub>, l'Ethylène est le plus abondant dans le domaine de température étudié, mais au delà de 1.100°C l'Acétylène est compétitif de l'Ethylène.

Dans la valorisation industrielle du méthane il est donc plus intéressant de se tourner vers l'obtention d'acétylène à haute température que vers celle de l'éthylène comme source de synthèse organique.

- ( 1 ) BERTHELOT Bull. Soc. Chim. Fr. ( 2 ), 6, 272-4 (1866)
- ( 2 ) " " Ann. Chim. Phys. (4) 9, 451 (1866)
- ( 3 ) " " Les Carbures d'Hydrogène 2, 15 (1901)
- ( 4 ) BONE & JERDAN Chem. News 84, 7 (1901)
- ( 5 ) " " Proc. Chem. Soc. 17, 164 (1901)
- ( 6 ) BERTHELOT Compt. Rend. 140, 905-14 (1905)
- ( 7 ) BERTHELOT Ann. Chim. Phys (8), 6, 184 (1905)
- ( 8 ) BONE & COWARD Chem. News 98, 20 (1908)
- ( 9 ) BONE & COWARD Proc. Chem. Soc. 24, 167 (1908)
- ( 10 ) BONE J. Gas. Lighting 103, 319-26 (1908)
- ( 11 ) BONE Gas World 48, 836-7 (1908)
- ( 12 ) LEWES J. Chem. Soc. 61, 322-9 (1892)
- ( 13 ) LEWES Proc. Roy. Soc. 55A, 90-107 (1894)
- ( 14 ) BONE & COWARD J. Chem. Soc. 93, 1197-1216 (1908)
- ( 15 ) HOLLIDAY G.C. & EXELL H.C. J. Chem. Soc. 1066, (1929)
- ( 16 ) HOLLIDAY G.C. & GOODERHAM W.J. J. Chem. Soc. 1594 (1931)
- ( 17 ) KASSEL L.S. J. Am. Chem. Soc. 54, 3949 (1932)
- ( 18 ) HAGUE E.N. & WHEELER R.V. J. Chem. Soc. 378, (1929)
- ( 19 ) STANLEY & NASH J. Soc. Chem. Ind. 48, 1-8T (1929)
- ( 20 ) STANLEY & NASH Oil Gas J. 28 N°36, 125 (1930)
- ( 21 ) RICE & DOOLEY J. Am. Chem. Soc. 56, 2747 (1934)
- ( 22 ) ELTENTON G.C. J. Chem. Phys. 10, 403 (1942)
- ( 23 ) ELTENTON G.C. J. Chem. Phys. 15, 455, -465, -474 (1947)
- ( 24 ) ROBERTSON A.J.B. Proc. Roy. Soc. A, 199, 394 (1949)
- ( 25 ) ~~RICE F.O.~~ RICE F.O. J. Am. Chem. Soc. 55, 4329 (1933)
- ( 26 ) RICE F.O. J. Am. Chem. Soc. 61, 213 (1939)
- ( 27 ) RICE F.O. & DOOLEY M.D. J. Am. Chem. Soc. 56, 2747 (1934)

- ( 28 ) RICE F.O. & EVERING B.L. J. Am. Chem. Soc. 56, 2105 (1934)
- ( 29 ) RICE F.O. & HAYNES W.S. J. Am. Chem. Soc. 70, 964 (1948)
- ( 30 ) RICE F.O. & GLASSEROOK A.L. J. Am. Chem. Soc. 56, 2381 (1934)
- ( 31 ) BAWN C.E.H. & MILSTED J. Trans. Faraday Soc. 35, 889 (1939)
- ( 32 ) FISCHER F. Ber. A, 71, 56 (1938)
- ( 33 ) BARROW R.F. PEARSON T.G. & PURCELL R.H. Trans. Faraday Soc. 35, 880 (1939)
- ( 34 ) MECKE R. Zt. Physik Chem 7, B, 108, 120 (1930)
- ( 35 ) BELCHETZ L. Trans. Faraday Soc. 30, 170 (1934)
- ( 36 ) BELCHETZ L. & RIDDAL E.K. J. Am. Chem. Soc. 51, 116 (1935)
- ( 37 ) STACIE E.W.R. " Atomic and free Radical Reactions " New-York Reinhold Publishing Corp. 1946.
- ( 38 ) KASSID I.S. J. Am. Chem. Soc. 57, 835 (1935)
- ( 39 ) ROSENBLUM C. J. Am. Chem. Soc. 60, 2819 (1938)
- ( 40 ) BAWN C.E.H. & TIPPER C.F.H. Discussions of Faraday Soc. No 2, 104 (1947)
- ( 41 ) PETERS K. & WAGNER O.H. Z. Physik Chem. 153A 161 (1931)
- ( 42 ) LETORT M. & DUVAL X. Compt. Rend. 219 452 (1944)
- ( 43 ) BRINER E. DESBAILLETTS J. & PAILLARD H. Helv. Chim. Acta 21, 115 (1938)
- ( 44 ) EGLOFF. SCHAAD & LOWRY J. Phys. Chem. 34, 159 (1930)
- ( 45 ) KRAMER & HAPPEL in " Chemistry of Petroleum Hydrocarbons (1955), Vol. II p.71
- ( 46 ) STORCH H.H. J. Am. Chem. Soc. 54, 4185 (1932)
- ( 47 ) STORCH H.H. Ind. Eng. Chem. 26, 56 (1934)
- ( 48 ) STORCH H.H. Bur. Mines Information Circ. G, 549 (1932)
- ( 49 ) HOBBS J.E. & HINSHLWOOD C.N. Proc. Roy. Soc. A, 167, 447 (1938)
- ( 50 ) RICE F.O. & HERTZFELD K.F. J. Am. Chem. Soc. 56, 284 (1934)
- ( 51 ) STAVELY L.A.K. Proc. Roy. Soc. (London) 162A, 557 (1937)

- ( 52 ) STAVELY L.A.K. & HINSHELWOOD C.N. J.Chem.Soc. 15 (1937)
- ( 53 ) WHEELER & WOOD Fuel 7, 535 (1928)
- ( 54 ) FISCHER F. Brenns. Chem. 9, 309-16 (1928)
- ( 56 ) FISCHER F. Chem. Markets 23, 587-91 (1928)
- ( 57 ) FISCHER F. & BAHR H. Ges. Abh. Kenntniss Kohle 8, 27-94  
(1928)
- ( 58 ) FISCHER F. & BAHR H. Chem. Zentr. (1930), I, 31
- ( 59 ) PEASE R.N. J. Am. Chem. Soc. 51, 3470 (1929)
- ( 60 ) PEASE R.N. J. Am. Chem. Soc. 54, 1878 (1932)
- ( 61 ) MOLERA M.J. & STUBBS F.J. J. Chem. Soc. 381 (1952)
- ( 62 ) BURK R.E. LASKOWSKI L. & LANKELMA H.P. J. Am. Chem. Soc.  
63, 3248 (1941)
- ( 63 ) TRAVERS M.W. Trans Faraday Soc. 32, 236 (1936)
- ( 64 ) JANAK J. Chem. Listy 47 (1953) p. 464 817 828 837 1184
- ( 65 ) GERMAIN J.E. Bull. Soc. Chim. Fr. 4, 484-485 (1957)
- ( 66 ) KODAMA et Coll. J. Chem. Soc. Japan 71, 83-93 (1950)
- ( 67 ) KODAMA et Coll. J. Chem. Soc. Japan 70, 421 (1949)
- ( 68 ) GORDON J. Am. Chem. Soc. 70, 395 (1948)
- ( 69 ) WHEELER & WOOD Fuel 9, 567 (1930)
- ( 70 ) WHEELER Fuel 8, 121 (1929)
- ( 71 ) WHEELER Fuel 10- 175 (1931)
- ( 72 ) FROLICH & WIEZEWICH Ind. and Eng. Chem. 27, 1055 (1935)
- ( 73 ) RIMARSKI W. Z. Angew. Chem. 42, 933 (1929)
- ( 74 ) SCHAPFER P. & BRUNNER M. Helv.Chim.Acta 13, 1125 (1930)
- ( 75 ) BURK R.E. BALDWIN B.G. WHITACRE C.H. Ind. Eng. Chem.  
29, 326 (1937)
- ( 76 ) BENTON J. Am. Chem. Soc. 53, 2984 (1931)

- ( 77 ) FROLICH P.K. WHITE A. UHRMACHER R.R. & TUFTS L.T.  
Ind. Eng. Chem. 22, 20 (1930)
- ( 78 ) SHANTAROVICH & PAVLOV J. Chim. Phys. URSS 30, 811 (1956)
- ( 79 ) MAYOR Y. Industrie Chimique Mars 1941
- ( 80 ) DAINTON " Chain Reactions " 1956
- ( 81 ) STORCH H.H. & GOLDEN P.L. Ind. Eng. Chem. 25, 768 (1933)
- ( 82 ) RUDDER D. & BIEDERMANN H. Bull. Soc. Chim. 47, 710 (1930)
- ( 83 ) HESSELS W.J. VAN KREVELEN D.W. WATERMAN H.I. J. Soc. Chem.  
Ind. 58, 323 (1939)
- ( 84 ) HESSELS W.J. VAN KREVELEN D.W. WATERMAN H.I. Brevet U.S.  
2.221.658 (1940)
- ( 85 ) HUNTINGTON R.L. & LU H.C. Refiner Natural Gasoline  
Mfr. 20, 390 (1941)
- ( 86 ) SMITH GRANDONE & RAIL U.S. Bureau of Mines Rept. Invest  
N° 3143 (1931)
- ( 87 ) KASSEL L.S. & STORCH H.H. J. Am. Chem. Soc. 59, 1240  
(1937)
- ( 88 ) AUDIBERT E. Annales des Combustibles Liquides 5, 858  
(1933)

