

N° d'ordre 4

50376  
1960  
2

# THÈSE

Présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Lille

pour obtenir le titre de

**DOCTEUR 3<sup>ME</sup> CYCLE**

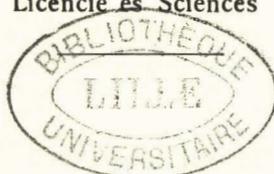
(CHIMIE DE LA HOUILLE)

par

**Jacques FRÉMAUX**

Ingénieur E. N. S. C. Lille

Licencié ès Sciences



## **EFFETS CATALYTIQUES DANS LE CRAQUAGE DU MÉTHANE**

---

---

**Soutenue à Lille le 24 Juin 1960**

**devant la Commission d'Examen :**

M. J.-E. GERMAIN, *Président*

M. Ch. GLACET  
M. J. MARRION } *Examineurs*

UNIVERSITE DE LILLE

FACULTE DES SCIENCES

Doyen M. LEFEBVRE, Professeur de Chimie appliquée  
et Chimie de la Houille

Assesseur M. ROUELLE, Professeur de Physique et  
Electricité industrielles

Doyens  
Honoraires MM. CHATELET  
PRUVOST

Professeurs  
Honoraires MM. ARNOULT  
BEGHIN  
CAU  
CHAPPELLON  
CHAUDRON  
CORDONNIER  
DECARRIERE  
DEHORNE  
DOLLE  
FLEURY  
P. GERMAIN  
LAMOTTE  
LELONG  
Mme LELONG  
MM. MAZET  
A. MICHEL  
NORMANT  
PARISELLE  
PASCAL  
PAUTHENIER  
ROUBINE  
WIEMANN  
ZAMANSKY

Professeurs MM. BONNEMAN DEMIA, Chimie et Physic  
Chimie industrielles  
BROCHARD, Physique  
CORSIN, Paléobotanique  
DECUYPER, Mathématiques  
DEHEUVELS, Analyse supérieure et calcul  
des Probabilités  
DEHORS, Physique industrielle  
Melle DELWAULLE, Chimie Minérale  
MM. DESCOMBES, Calcul différentiel et Intégral  
DUPARQUE, Géologie et Minéralogie  
DURCHON, Zoologie  
GABILLARD, Radioélectricité et Electronique  
J. GERMAIN, Chimie Générale et Chimie Organique  
HEIM DE BALSAC, Zoologie  
HOCQUETTE, Botanique générale et appliquée  
KAMPE DE FERIET, Mécanique des fluides  
KOURGANOFF, Astronomie  
LEBEGUE, Botanique  
PARREAU, Mathématiques  
POITOU, Algèbre supérieure  
ROIG, Physique générale  
ROSEAU, Mécanique rationnelle et expérimentale  
WATERLOT, Géologie H ouillère

Professeurs  
sans chaire MM. BONTE, Géologie appliquée  
DEFRETIN, Zoologie  
DELATTRE, Géologie  
GLACET, Chimie  
MARTINOT-LAGARDE, Mécanique des fluides  
PEREZ, Physique P.C.B.  
SAVARD, Chimie générale

Maîtres de  
Conférences MM. BOUISSET, Physiologie animale  
CERF, Mathématiques  
Mlle CHAMFY, Mathématiques  
MM. GUILBERT, Physique  
HEUBEL, Chimie P.C.B.  
LEBRUN, Radioélectricité et Electronique  
LINDER, Botanique  
LUCQUIN, Chimie Minérale  
LURCAT, Physique  
Mlle MARQUET, Mathématiques  
MM. MARION, Chimie  
MONTREUIL, Chimie biologique  
TILLIEU, Physique  
TRIDOT, Chimie appliquée  
WERTHELMER, Physique

Secrétaire Mme BOUCHEZ

A MON MAITRE

Monsieur le Professeur J.E. GERMAIN

A MES PARENTS

Témoignage de gratitude

A MA SOEUR

Ce travail a été effectué dans les Laboratoires de  
Chimie Générale de la Faculté des Sciences de Lille.

Qu'il nous soit permis, avant de commencer cet exposé,  
d'exprimer à Monsieur J.E. GERMAIN Notre profonde gratitude pour  
avoir dirigé ces travaux.

Nous remercions Monsieur GLACET et Monsieur MARION pour  
avoir voulu si aimablement examiner notre travail.

Que tous nos camarades de Laboratoire trouvent notre  
profonde sympathie pour leur soutien tant matériel que moral.

# I N T R O D U C T I O N

-----

Vu l'importance croissante des tonnages d'Hydrocarbures mis sur le marché, il devient urgent de valoriser ceux qui semblent être désavantagés dans leurs emplois chimiques tels que le Méthane.

La molécule de méthane ne comporte dans son édifice que des liaisons C - H. A l'inverse de ses homologues, qui possèdent dans leur molécule une ou plusieurs liaisons C - C, elle présente une stabilité thermique nettement plus grande.

De nombreux auteurs, et tout récemment M. Germain, ont mis en évidence la complexité du mécanisme de destruction de la molécule de méthane.

M. Germain et M. Vaniscotte, de leur étude sur le craquage thermique entre 950° et 1.150°C, ont élaboré une théorie radicalique.

Dans le but d'améliorer les performances de la conversion du méthane en ses éléments, des remplissages, à priori plus actifs, tels que Carborundum, Alumine et alumine additionnée d'une faible quantité de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,5 % de chrome), ont été essayés.

Le Chapitre I, qui a trait au craquage sur carborundum, est en quelque sorte une justification du mécanisme radicalique proposé par MM. Germain et Vaniscotte.

L'effet catalytique de l'Alumine commerciale et de son emploi le plus avantageux feront l'objet du 2ème chapitre.

Le 3ème Chapitre, en dehors de l'effet catalytique de l'Alumine additionnée d'oxyde de chrome, étudiera principalement des relations entre le support d'alumine et de son addition.

Faisant suite aux travaux de MM. Germain et Vaniscotte, l'appareillage et la méthode d'analyse chromatographique des gaz employés au cours de cette étude, sont sensiblement identiques. Pour tout renseignement complémentaire, l'on peut se référer à la thèse de M. Vaniscotte soutenue le 25 Juin 1958 à Lille.

---

MM. Germain et Vaniscotte (1) en conclusion de leurs études sur le craquage thermique du méthane, dans un four tubulaire de Silice rempli de grains de silice, révèlent l'influence primordiale du rapport : Surface / Volume de ce remplissage, sur la vitesse de conversion du Méthane et soupçonnent une aussi grande influence de la nature de la paroi.

Ainsi, les courbes I et 2 du diagramme I, qui se réfèrent à deux remplissages de silice et carborandum, pour le craquage du Méthane à 1.000 °C, différents au point de vue nature mais identiques dans leur rapport  $\frac{S}{V}$ , justifient la véracité de leurs suppositions.

Les formes géométriques sensiblement semblables de ces deux courbes, nous suggèrent de poser, pour interpréter le craquage sur carborandum, le même mécanisme qui régit le craquage du méthane sur silice.

### 1°) Période d'induction.

MM. Germain et Vaniscotte montrent que la période d'induction, aux temps de contact les plus bas, est le siège d'une transformation intégrale du méthane détruit en Carbures en C<sub>2</sub>.

L'adjonction d'un initiateur tel que l'éthane au méthane entrant prouve, d'une façon irréfutable, la formation de radicaux libres dont la nature n'est pas complètement élucidée.

De l'influence du rapport  $\frac{S}{V}$  sur l'importance de la période d'induction, ils en concluent à une initiation de radicaux libres à la paroi de silice.

Des positions respectives des courbes 1 et 2, aux faibles temps de contact, il s'en déduit un effet catalytique de la paroi de carborun-

dum par rapport à celle de silice dans l'initiation des radicaux libres.

### 2°) Période de décomposition rapide.-

Les radicaux libres se désorbent et passent dans le milieu réactionnel. Ils provoquent, par une réaction en chaîne très courte, une augmentation de la vitesse du craquage du Méthane avec destruction des radicaux.

La vitesse de décomposition du méthane est sensiblement proportionnelle à la concentration des radicaux d'où l'influence essentielle de l'initiation au cours de la période d'induction selon (1).

Etant admis généralement, à la suite des travaux de Kassel (2) que la cinétique répond à une loi du 1er ordre, l'on transforme les données expérimentales suivant l'équation :

$$k \delta = \text{Log} \frac{1}{1-\tau}$$

$\delta$  et  $\tau$  étant respectivement le temps de contact corrigé (3) et le taux de conversion.

Les variations de la "constante"  $k$ , pour les remplissages de silice et carborundum sont représentées au diagramme II. Dans la phase de décomposition rapide, le craquage du Méthane sur silice et carborundum ne présente aucune différence fondamentale et reste conforme à la théorie initialement posée.

### 3°) Période de décomposition lente.-

Cette phase se caractérise par une chute très nette de la vitesse de réaction, le taux de craquage n'augmentant plus que lentement avec le temps de contact mis en évidence par les courbes du diagramme I.

MM. Germain et Vaniscotte ont mis en valeur dans cette phase, l'influence inhibitrice de la paroi. Cette inhibition provient d'un empoisonnement de la surface carbonée par adsorption d'hydrogène. L'inhibition est d'autant plus grande que l'initiation est plus grande.

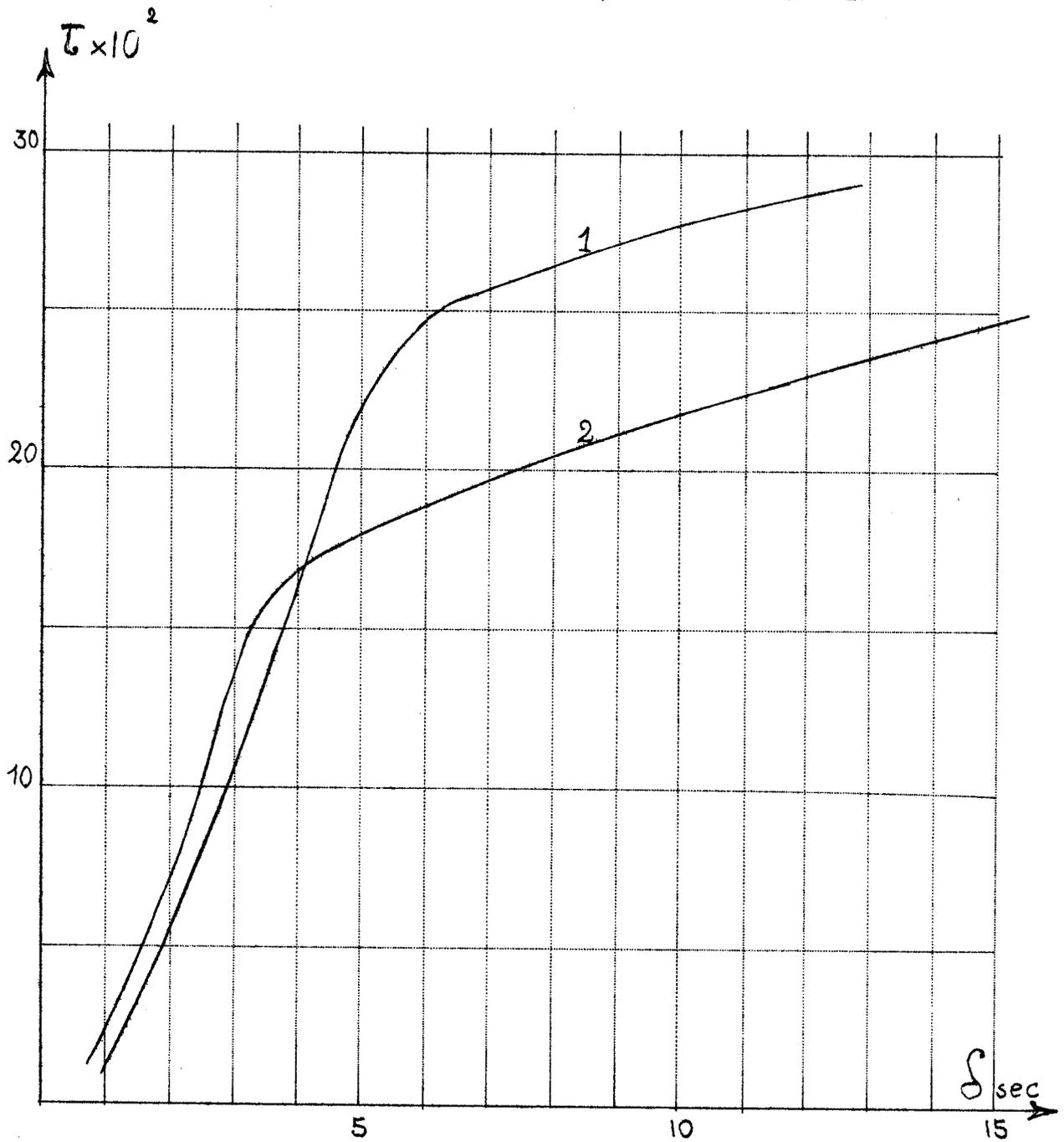
Cette théorie justifie les positions relatives des courbes du diagramme I puisque lors du craquage sur carborundum l'on atteint plus rapidement les pressions partielles maxima d'Hydrogène.

Il s'ensuit un empoisonnement plus rapide de la paroi de carborundum d'où une inhibition de la réaction plus prépondérante que celle marquée lors du craquage sur silice. La surface de carborundum influence l'inhibition de la réaction plus fortement que celle de la silice.

En conclusion, la nature de la paroi, en l'occurrence du carborundum, influence la conversion du Méthane à 1.000 °C. Dans ces conditions, on ne peut affirmer que le craquage du méthane soit une réaction essentiellement homogène.

La sensibilité de la paroi de carborundum dans l'initiation des radicaux libres et dans son empoisonnement par l'hydrogène, confirme l'idée que la réaction est en partie hétérogène.

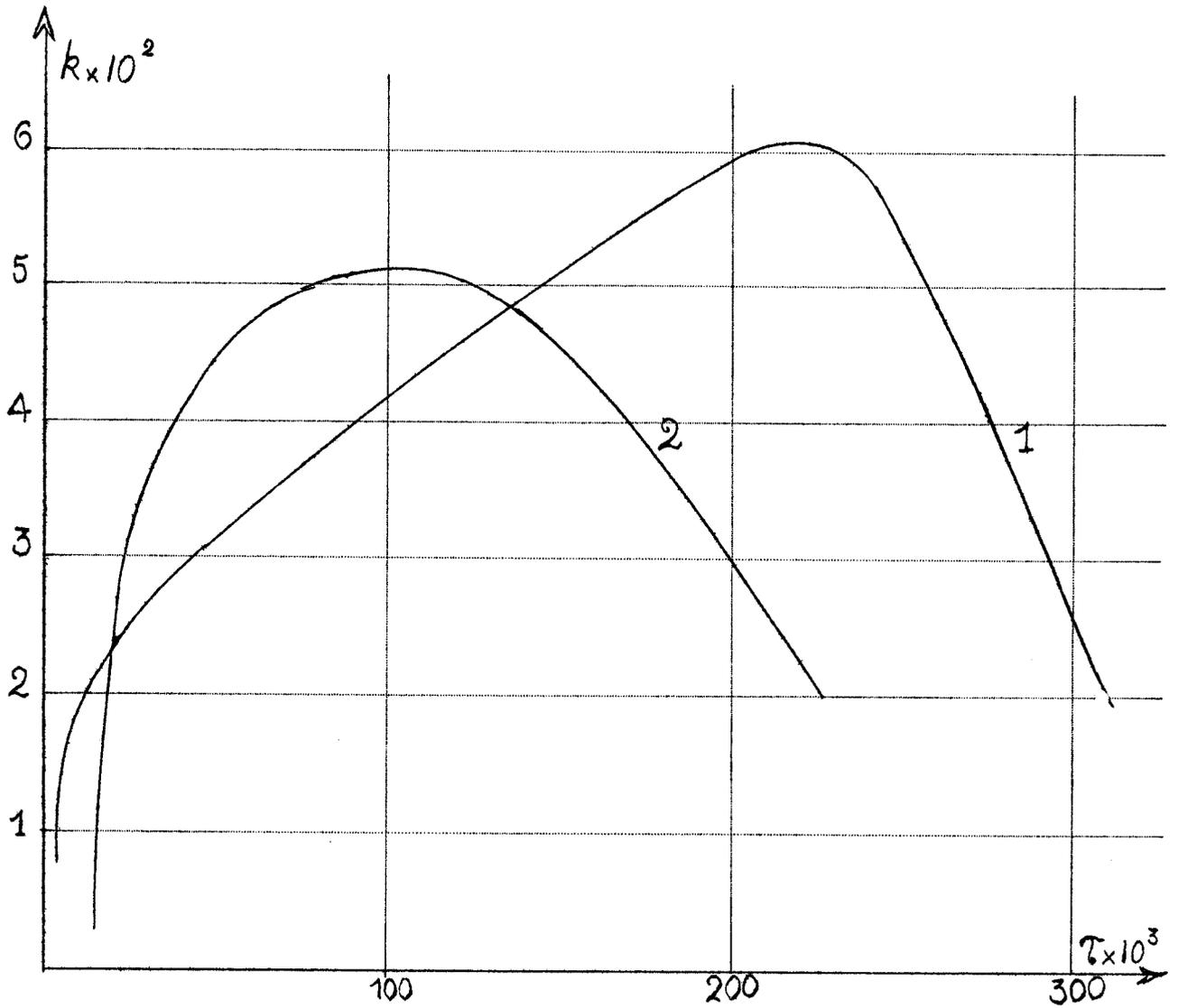
# DIAGRAMME I



Craquage du Methane à  $1000^{\circ}\text{C}$   
sur

- 1 Silice
- 2 Carborandum

# DIAGRAMME II



Variations de la Pseudo-Constante  $k$   
sur

1. Silice

2. Carborandum

$$\frac{S}{V} = 25$$

CHAPITRE II

Quel que soit le remplissage envisagé, silice ou carborundum, le craquage du méthane, dans le domaine de température considéré dans le Chapitre I, est une réaction en partie hétérogène.

Il est intéressant, à présent, d'évaluer le rôle de remplissages plus actifs tel que l'alumine dans le mécanisme et bilan de la conversion du méthane.

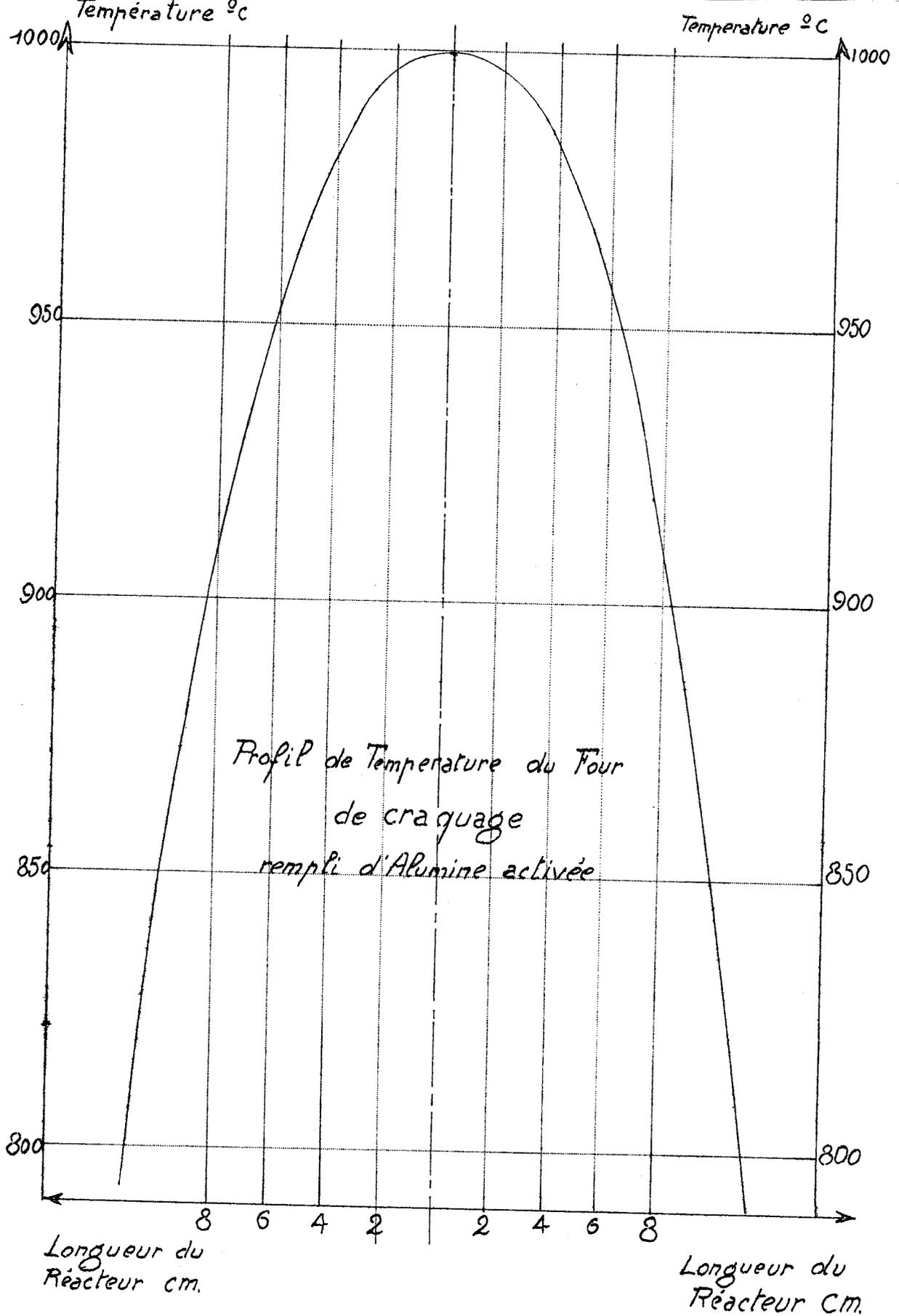
A - Effet de l'Alumine.-

Au réacteur tubulaire en silice, identique à celui employé antérieurement, on ajoute, en un lit de tassement aussi uniforme que possible, des grains d'alumine de 2 à 3 mm (34-36 AFNOR), dite activée

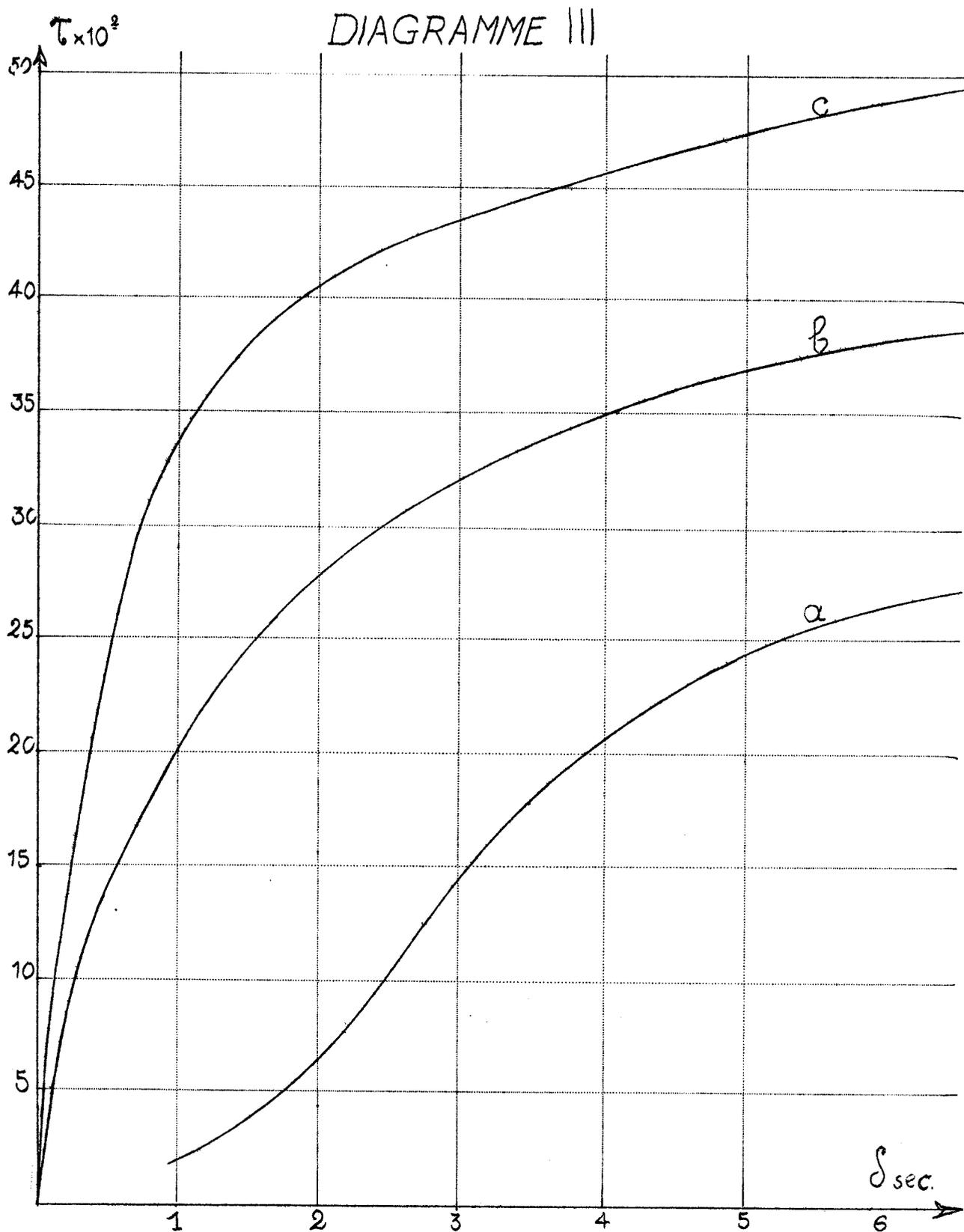
On stabilise cette charge comme il est indiqué dans la partie B, et étudie aux quatre températures de 900, 950, 1.000 et 1.050 °C le taux de craquage du méthane purifié analysant : 94 % CH<sub>4</sub>, 6 % N<sub>2</sub>, en fonction du temps de contact, corrigé selon (3) pour tenir compte du profil de température du four.

Le diagramme III permet de comparer les résultats obtenus à 1.000 °C sur un remplissage :

- a) de silice en grains
- b) d'alumine activée hydratée
- c) d'alumine activée stabilisée et déshydratée.



GRAPHIQUE I



Craquage du METHANE sur {
 

- a. Silice
- b. Alumine non déshydratée
- c. Alumine déshydratée et stabilisée

En considérant l'importance de l'aire spécifique de la paroi mise en contact du milieu réactionnel, la comparaison des courbes a) et c) dans la détermination d'un effet catalytique de l'alumine par rapport à la silice est purement qualitative.

Les aires spécifiques ne sont pas comparables.

Nous verrons que l'Alumine stabilisée a une aire spécifique de l'ordre de  $50 \text{ m}^2/\text{g}$ , tandis que celle des grains de silice peut être estimée à quelques  $\text{cm}^2/\text{g}$ .

Ce résultat est donc insuffisant pour prouver un effet catalytique de l'alumine.

Inhérentes au même remplissage d'alumine stabilisée, les courbes, représentées graphiquement par le diagramme IV et dont les résultats sont donnés au diagramme V, ne correspondent pas à une loi cinétique simple.

Un essai de transformation par la loi cinétique du premier ordre conduit à une variation de la pseudo-constante  $k$  analogue au diagramme II (Chapitre I). Ces pseudo-constantes  $k$ , déduites de l'équation cinétique du 1er ordre :

$$k \delta = \log \frac{1}{1 - \tau}$$

sont représentées au diagramme VI.

Des valeurs des  $k$  maxima relatives à l'alumine et silice, on obtient le tableau suivant :

T °C	k (alumine)	k (silice) (l)
900	0,45 sec <sup>-1</sup>	
950	0,160	0,018
1000	0,490	0,060
1050	1,350	0,170

Ces valeurs, auxquelles  $k$  ne varie pas avec le taux de conversion, vérifient l'équation d'Arrhénius

$$k = A e^{-\frac{E}{RT}}$$

où - A est le facteur préexponentiel propre à la réaction

-  $e^{-\frac{E}{RT}}$  est le facteur énergétique,

dont E représente l'énergie d'activation apparente cherchée

R la constante des gaz parfaits

T la température en degrés absolus.

La droite du diagramme VII confirme cette vérification. On en déduit l'énergie d'activation apparente  $E = 68$  Kilo-calories, et le facteur préexponentiel  $A = 10^{17,6}$

En comparant à l'énergie d'activation trouvée pour les remplissages de silice qui est de 87 Kilo calories (1), on peut en conclure à une activité catalytique plus grande de l'alumine.

#### B - Altération de l'Alumine.-

Plusieurs phénomènes observés au cours de ces essais manifestent l'altération rapide de l'alumine activée qu'on pouvait d'ailleurs prévoir aux températures ici employées.

1) On a observé au cours des premiers essais la présence d'oxyde de carbone dans les gaz de craquage (jusqu'à 6 %). Après révision complète du système de purification du méthane par élimination de l'oxydène dans un four à cuivre et plusieurs laveurs de pyrogallate, élimination de l'eau par l'anhydride phosphorique, on exclue la possibilité d'introduction accidentelle d'oxygène ou de vapeur d'eau.

Il est donc probable que l'oxyde de carbone provient de la

réaction de conversion du méthane par l'eau de constitution de l'alumine.

On le démontre par les essais suivants :

On amène l'alumine neuve à 1.000° C, sous azote, et on la maintient pendant 15 minutes à cette température : on recueille environ 6 % de CO dans les gaz.

On évacue à 1.000° C sous 1 mm de Hg pendant 15 minutes une alumine neuve : on observe que des traces de CO.

Le protocole de régénération modifie notablement les résultats. Ainsi, si entre chaque essai on brûle le dépôt carboné par un courant d'air atmosphérique sans précaution de séchage, on obtient la courbe b du diagramme (III), le gaz craqué contenant environ 2 % de CO.

Au contraire, si on remplace l'air par de l'oxygène sec, on obtient la courbe (c) du diagramme (III) et les gaz sortant ne renferment plus de CO.

Nous verrons dans le chapitre III, toute l'importance de cette remarque.

Dans les deux cas, la durée de combustion du dépôt de carbone est de 30 minutes.

La perte de poids à 1.000° C de l'alumine activée, comptée comme eau, donne la proportion :  $Al_2O_3, 0,565 H_2O$  (Poids constant en 2 Heures dans un courant d'azote).

Cette formule correspond sensiblement à celle des aluminés activées, obtenues en déshydratant les gels d'alumine vers 300° C jusqu'à la composition  $Al_2O_3, 0,5 H_2O$ .

Dans tous les essais rapportés au paragraphe A, on a pris soin de déshydrater l'alumine de départ et de faire la régénération dans

l'oxygène sec. L'absence de CO dans les gaz permet de vérifier cette déshydratation. Cette remarque est quand même fonction des limites de sensibilité de la chromatographie des gaz dans la détection de l'oxyde de carbone.

2) L'alumine déshydratée subit au cours des premiers craquages un vieillissement irréversible notable, illustré par le diagramme VIII représentant la conversion en fonction du nombre d'essais, tous effectués à 1.000° C, à une vitesse de passage de 400 cm<sup>3</sup> de méthane à la minute. Il faut atteindre le 8ème essai pour que l'activité atteigne un palier, preuve d'une stabilisation. Dans cette série, l'alumine neuve a été évacuée à 1.000° C sous 1 mm de Hg pendant 30 minutes lors du 1er essai, puis régénérée par combustion dans l'oxygène, pendant 30 minutes entre chacun des essais suivants.

Cette perte d'activité a surtout lieu pendant les régénérations la chute étant faible au cours d'un essai malgré un fort dépôt carboné.

Un essai correspond au passage de 6,5 L de méthane environ. Il est possible, qu'au cours de la combustion du dépôt carboné, la température de la masse atteigne des valeurs très supérieures à 1.000° C.

3) La mesure des aires spécifiques par la méthode B.E.T. (5) fournit des précisions supplémentaires sur ce vieillissement. L'alumine de départ a une aire voisine de 290 m<sup>2</sup>/g, un volume total de pores de 0,44 cm<sup>3</sup>/g et un rayon moyen de pores de 30 Å. Elle donne un isotherme d'adsorption d'azote du type II selon (5), avec hystérésis.

Lorsqu'on décharge soigneusement l'alumine stabilisée dans le four de craquage, on peut étudier les fractions correspondant aux divers points du profil de température (Graphique I) du four et noter que l'aire

spécifique est d'autant plus faible que l'alumine a été dans une zone plus chaude (Tabl. I) \*

Zone de Température ° C	Aire spécifique $m^2/g$
I 000	46,8
I 000 - 995	47,6
995 - 990	47,8
990 - 975	46,1 (?)
975 - 950	61,5
950 - 900	69,4
900 - 800	80,1

TABLEAU I

Il est clair que la baisse d'activité est liée à une perte considérable d'aire spécifique et à une perte d'eau de constitution.

Il est remarquable que l'aire spécifique ( $47 m^2/g$ ) trouvée dans les zones de température élevée (I.000 - 975° C) correspond sensiblement à celle que signalent Tertian et Papée (6) dans une étude de déshydratation de l'hydrargillite pour la variété  $\chi$  de l'alumine ( $50 m^2/g$ ).

En définitif, l'alumine stabilisée et déshydratée ne perturbe pas de façon sensible le mécanisme de craquage du méthane.

Abstraction faite d'une baisse d'énergie d'activation apparente, des 87 Kilocalories inhérentes au craquage thermique aux 68 Kilocalories du craquage sur alumine stabilisée et déshydratée, la conversion du méthane reste en partie homogène.

Il est, par contre, intéressant de noter la nette régression des pourcentages de carbures éthyléniques et acétyléniques formés en rapport de la production des carbures correspondants, lors du craquage thermique. (Voir diagramme X et (1)).

\* Mesures d'aire spécifique effectuées par M. PONSOLLE

Cette constatation met en cause la fonction hydrogénante et déshydrogénante de l'alumine à haute température. On sait que les théories actuelles de la catalyse lient l'activité déshydrogénante ou hydrogénante des oxydes à leur semi-conductivité. L'alumine est un isolant aux températures inférieures à 400° C environ, mais prend une conductivité du type IV (semi-conducteur par réduction) au-dessus de cette température par chauffage prolongé sous vide ou sous hydrogène (7).

Il est difficile de décider si cette propriété est intrinsèque à  $Al_2O_3$  ou si elle est due à certaines impuretés notamment  $Fe(O, O_2)$  (8).

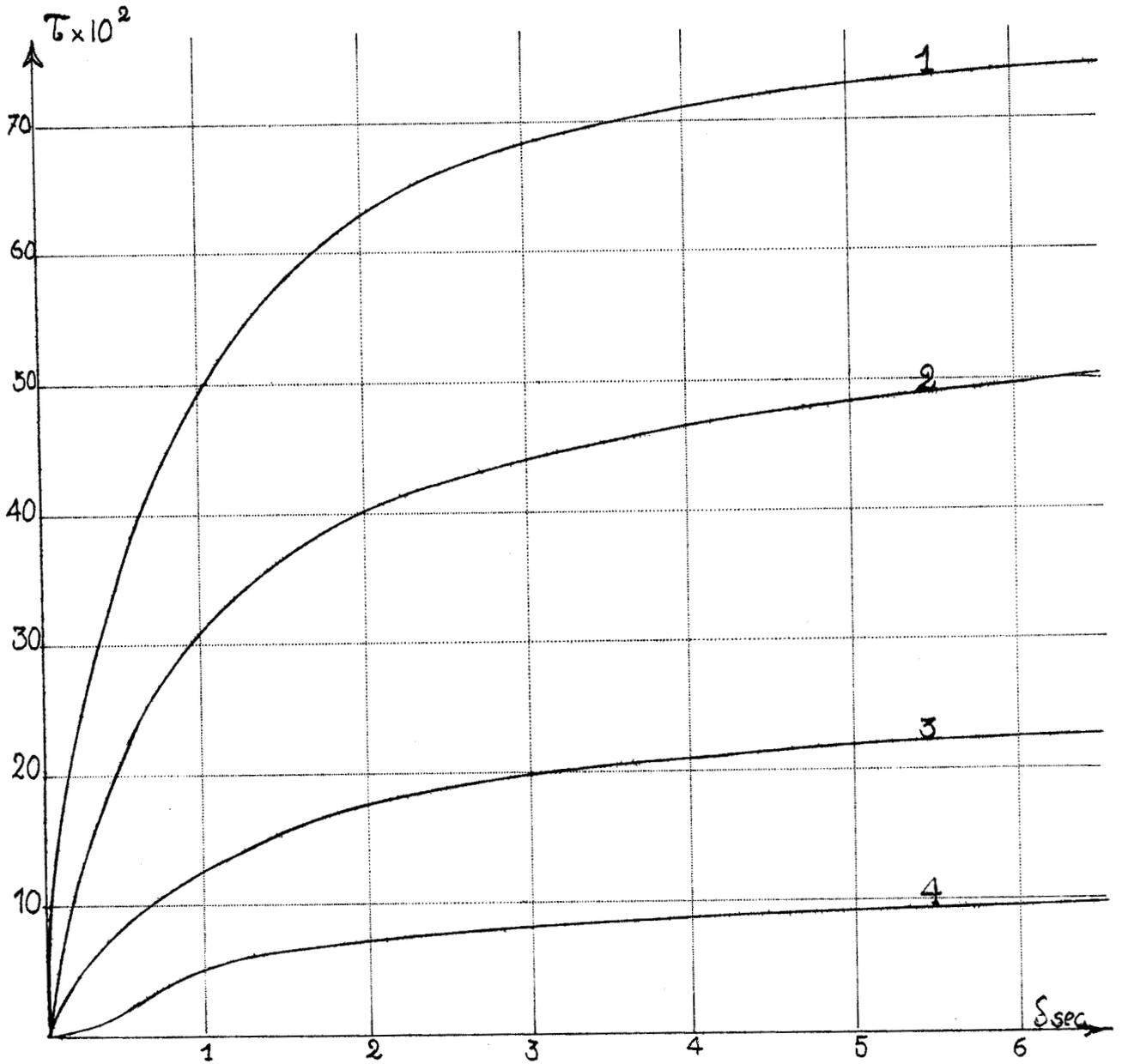
Les centres actifs dans la déshydrogénation ressembleraient donc à ceux de l'oxyde de zinc semi-conducteur N typique. Un argument supplémentaire en faveur de cette hypothèse se trouve dans l'observation de Greenfelder, Voge et Good (9) qui ont étudié le craquage du cétane sur silice-alumine, alumine et charbon actif.

La distribution des produits de craquage à 500° C sur le premier catalyseur peut être prédite par la théorie du carbonium, ce qui démontre son mécanisme ionique. Celle du craquage sur charbon actif ressemble davantage à celle du craquage thermique, ce qui implique un mécanisme radicalique.

Celle du craquage sur alumine est intermédiaire des deux précédents : le mécanisme n'est donc pas purement ionique mais en partie radicalique. Ceci revient à admettre la coexistence de deux types de centres actifs.

L'inhibition par des traces d'eau de la chimisorption mise en évidence par Vance et Dixon (10), Hindin et Weller (11), Holm et Bleu (12) corrobore son caractère ionique. Effectivement, l'alumine hydratée possède une activité catalytique sur le craquage du méthane inférieure à celle de l'alumine déshydratée et stabilisée.

# DIAGRAMME IV

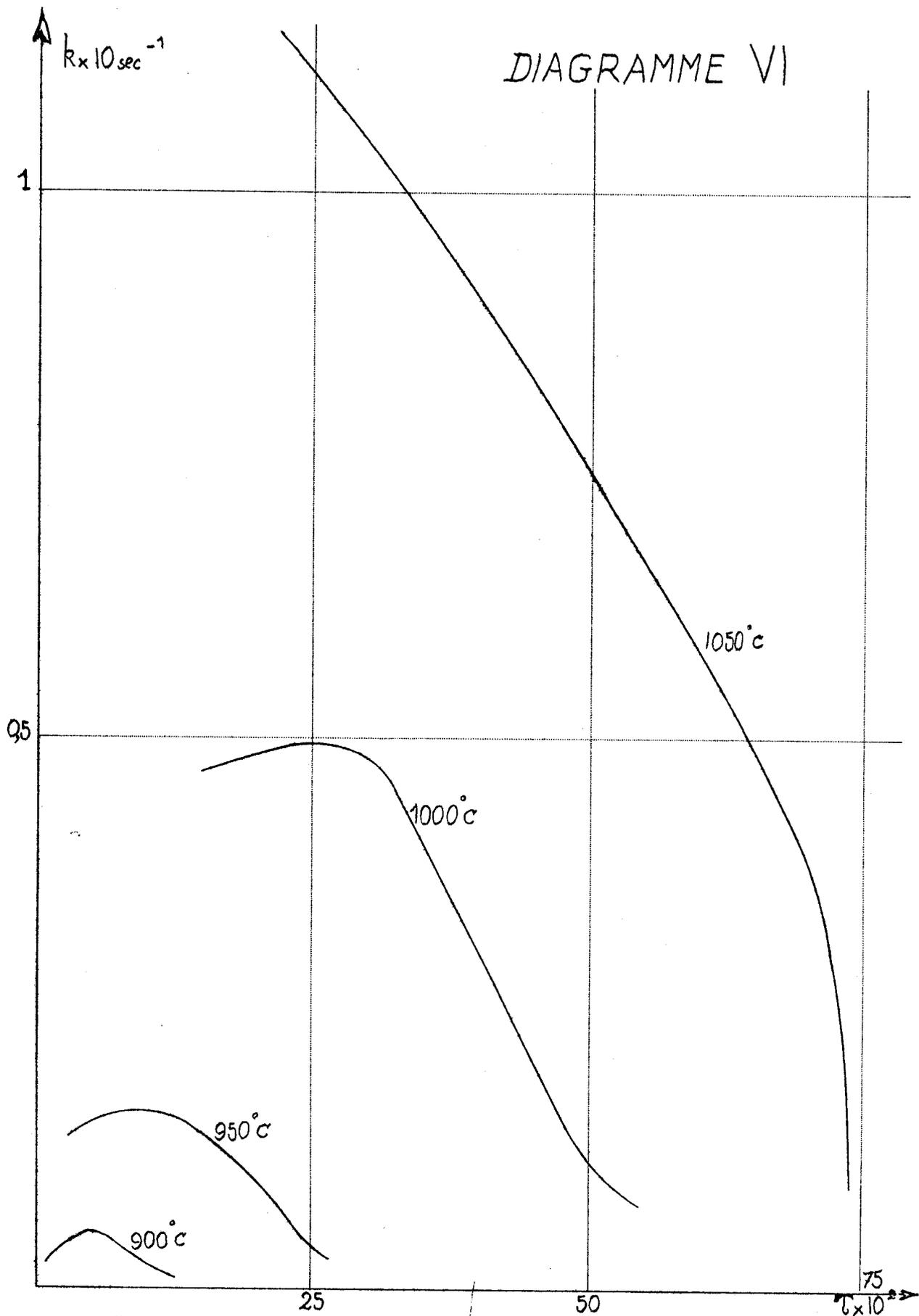


Craquage du METHANE à

1	→	1050 °C
2	→	1000 °C
3	→	950 °C
4	→	900 °C

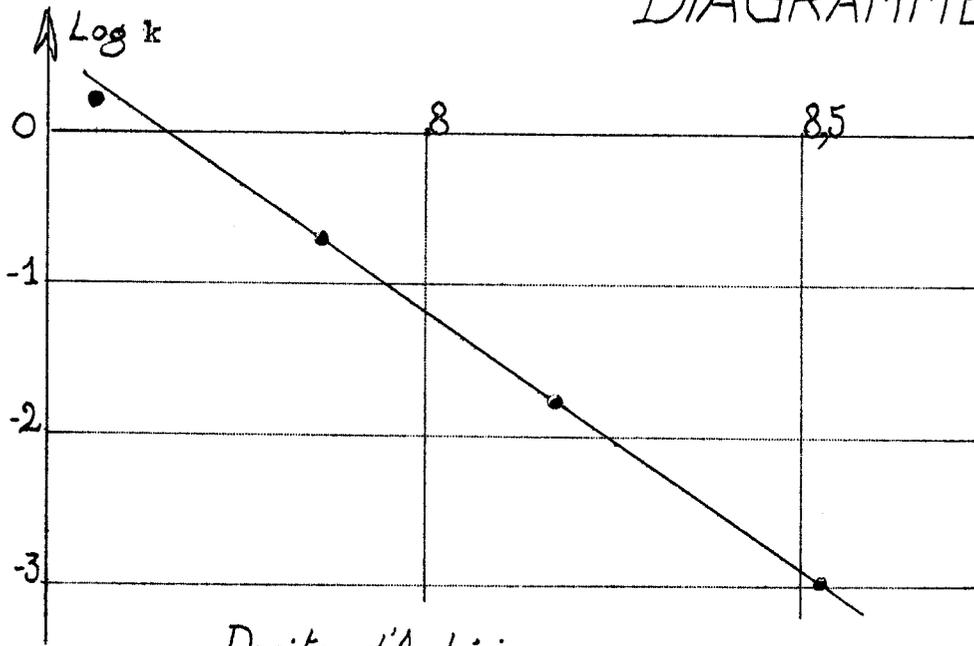
DIAGRAMME V  
*Craquage du Méthane  
sur Alumine Stabilisée*

Température : 900° C		
$\delta$ Sec	$\tau_x 10^2$	k sec. <sup>-1</sup>
0,375	0,78	0,0207
0,380	0,73	0,0191
0,675	3,06	0,0458
1,035	4,6	0,04552
1,51	6,4	0,04366
1,80	6,8	0,03912
2,4	7,6	0,033
7,54	11,8	0,0165
Température : 950° C		
$\delta$ Sec	$\tau_x 10^2$	k sec. <sup>-1</sup>
0,35	6,47	0,157
0,70	11,0	0,166
0,94	12,9	0,147
1,45	16,87	0,130
2,04	18,24	0,099
3,14	15,94	0,071
Température : 1.000° C		
$\delta$ Sec	$\tau_x 10^2$	k sec. <sup>-1</sup>
0,385	17,05	0,485
0,504	21,9	0,49
0,6	26,2	0,506
0,71	28,98	0,482
1,39	37,9	0,343
2,36	41,73	0,229
2,44	41,79	0,221
7,3	52,26	0,101
Température : 1.050° C		
$\delta$ Sec	$\tau_x 10^2$	k sec. <sup>-1</sup>
0,319	30,38	1,31
0,356	30,81	1,026
0,65	41,0	0,812
1,34	56,7	0,625
0,92	49,5	0,730
1,95	63,0	0,51
3,2	69,2	0,368
9,2	73,6	0,145



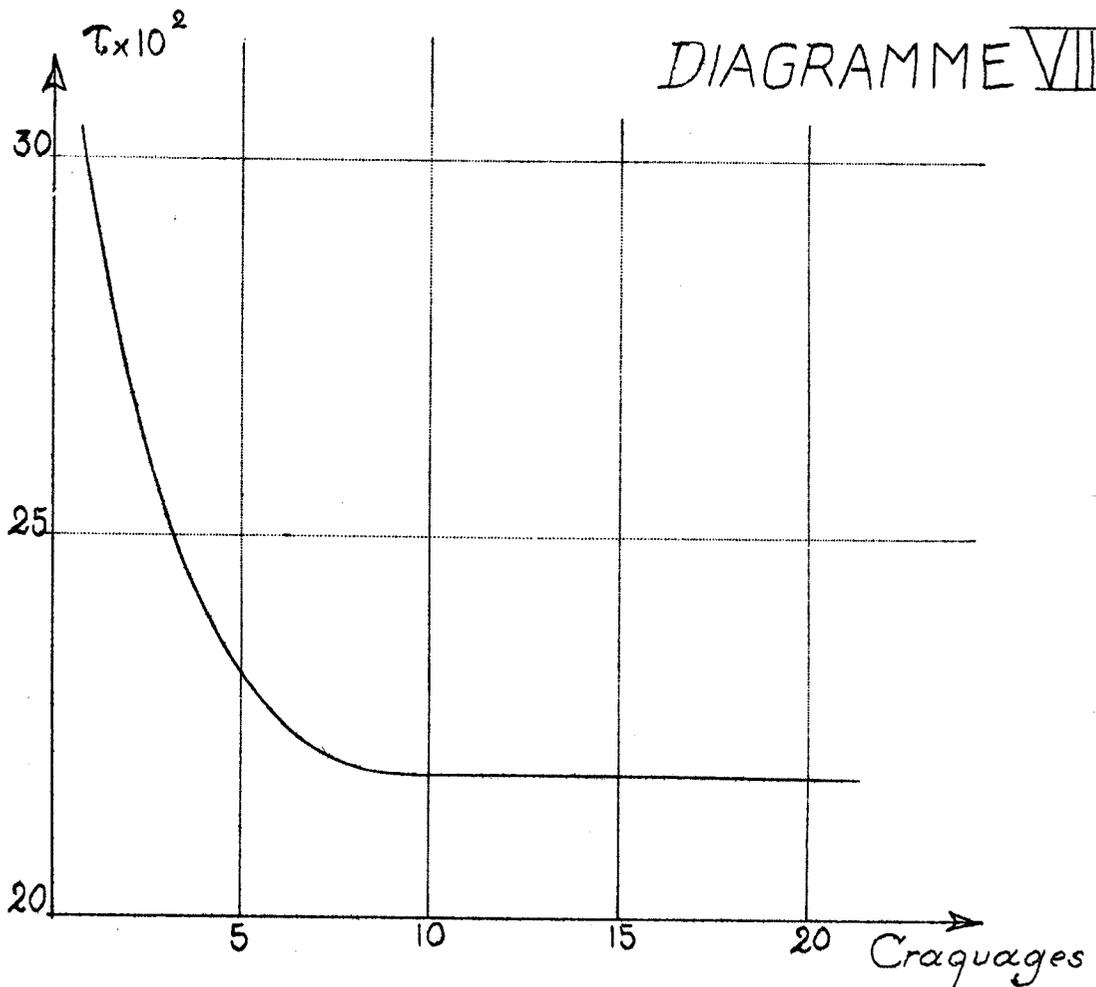
Craquage du METHANE sur Alumine Stabilisée

# DIAGRAMME VII



Droite d'Arrhénius

# DIAGRAMME VIII



Courbe de Vieillissement  
de l'Alumine déshydratée

CHAPITRE III
--------------

Ce chapitre sera consacré à l'effet catalytique de l'alumine additionnée d'une très faible quantité d'oxyde de chrome, titrant en chrome 0,5 % du poids total du catalyseur.

Cette étude nous conduira à la recherche de l'état d'oxydation du chrome, avant, pendant et après l'emploi du catalyseur lors du craquage du méthane à 1 000° C.

Préparation du Catalyseur.-

On imprègne une masse de 71,5 g d'alumine dite activée, identique à celle décrite au chapitre précédent (II - A), déshydratée au préalable à 1 000° C d'une solution de nitrate de chrome contenant 2,86 g de  $(\text{No}_3)_3 \text{Cr}, 9 \text{H}_2\text{O}$ .

Le catalyseur possède alors en surface 0,372 g ou :  
 $7,15 \times 10^{-3}$  atome/gramme de chrome.

Pour établir une comparaison valable des résultats établis au 2ème Chapitre et ceux obtenus sur  $\text{Cr}_2 \text{O}_3 - \text{Al}_2 \text{O}_3$  à 1.000° C, il est indispensable de se mettre dans les mêmes conditions expérimentales .

En particulier, le catalyseur sera déshydraté et stabilisé comme indiqué au chapitre précédent. La régénération, entre chaque essai, sera effectuée par combustion du dépôt carboné à l'aide de l'oxygène sec pendant 30 minutes.

A - EFFET CATALYTIQUE
-----------------------

a) Prétraitement.-

De l'observation des courbes du diagramme IX et X, il importe de définir le processus de prétraitement du catalyseur avant son emploi.

- Prétraitement oxydant : Il consiste en une régénération (brûler le dépôt de carbone) et une oxydation simultanées par de l'oxygène sec pendant 30 minutes à 1.000° C.

- Prétraitement réducteur : Il ne diffère du prétraitement oxydant que par une hydrogénation supplémentaire de 2 Heures par de l'hydrogène sec à 1.000° C.

b) Variations du taux de craquage avec le temps.

Au cours d'un craquage, le taux de conversion ne reste pas constant, contrairement à ce que nous avons remarqué lors de la pyrolyse du méthane sur alumine (Chapitre II).

Les droites du diagramme XI représentent les variations  $\Delta \bar{\tau}_v$  tel que  $\Delta \bar{\tau}_v = \bar{\tau}_v - \bar{\tau}_o$

-  $\bar{\tau}_v$  : le taux global calculé de mesures effectuées sur un volume  $V^{cc}$  de gaz de craquage recueilli depuis l'instant zéro jusqu'à l'obtention finale de ce volume  $V^{cc}$ .

-  $\bar{\tau}_o$  : le taux de conversion à l'instant zéro obtenu par extrapolation, jusqu'à  $V^{cc} = 0$ , des droites de variations de  $\bar{\tau}_v$  en fonction de  $V^{cc}$  de gaz de craquage.

Remarque : Par commodité de représentation graphique, il est préférable de tracer les droites de variation de  $\Delta \bar{\tau}_v$  en fonction de  $V^{cc}$  de gaz de craquage que celles de variation de  $\bar{\tau}_v$  en fonction de la même variable.

Notons que pour des temps de contact inférieurs à 0,4 secondes le taux de conversion reste sensiblement stable au cours du craquage du méthane : cette constance sera d'autant plus nette que le temps de contact sera plus petit, cet état de fait étant valable quelque soit le type de prétraitement subi au préala-

c) Calcul de la Constante de Vitesse k.

Pour établir une comparaison simultanée des effets catalytiques propres à l'alumine (Chapitre II) et de Cr<sub>2</sub> O<sub>3</sub> - Al<sub>2</sub> O<sub>3</sub> , il est nécessaire de se reporter à un état de référence identique pour les deux catalyseurs.

En conséquence, tous les résultats relatifs aux courbes du diagramme IX sont ceux extrapolés à l'instant zéro, appelés précédemment (b) τ<sub>0</sub> , du temps de craquage, ce qui élimine toute influence des perturbations subies par les catalyseurs au cours de la pyrolyse.

Le calcul de la constante de vitesse k se déduit de l'équation cinétique du 1er ordre  $k \int = \log \frac{1}{1 - \tau}$  (1) par analogie au calcul des constantes de vitesse données aux chapitres I et II.

Puisque le profil de température du lit du catalyseur : Cr<sub>2</sub> O<sub>3</sub> - Al<sub>2</sub> O<sub>3</sub> est identique à celui du catalyseur Al<sub>2</sub> O<sub>3</sub> à 1.000° C l'on a pris soin de remplir le réacteur tubulaire lors de l'emploi de ces deux catalyseurs, de grains de diamètre identique tassés de la même façon dans le but d'obtenir un volume libre identique. De ces deux facteurs communs, volume libre et profil de température, l'on en déduit un volume équivalent commun  $V_e = 9,5 \text{ cm}^3$  à 1.000° C.

Ainsi, le calcul des temps de contact, relatifs au catalyseur Cr<sub>2</sub> O<sub>3</sub> - Al<sub>2</sub> O<sub>3</sub> est analogue à celui se rapportant au catalyseur Al<sub>2</sub> O<sub>3</sub> (voir Chapitre II -A).

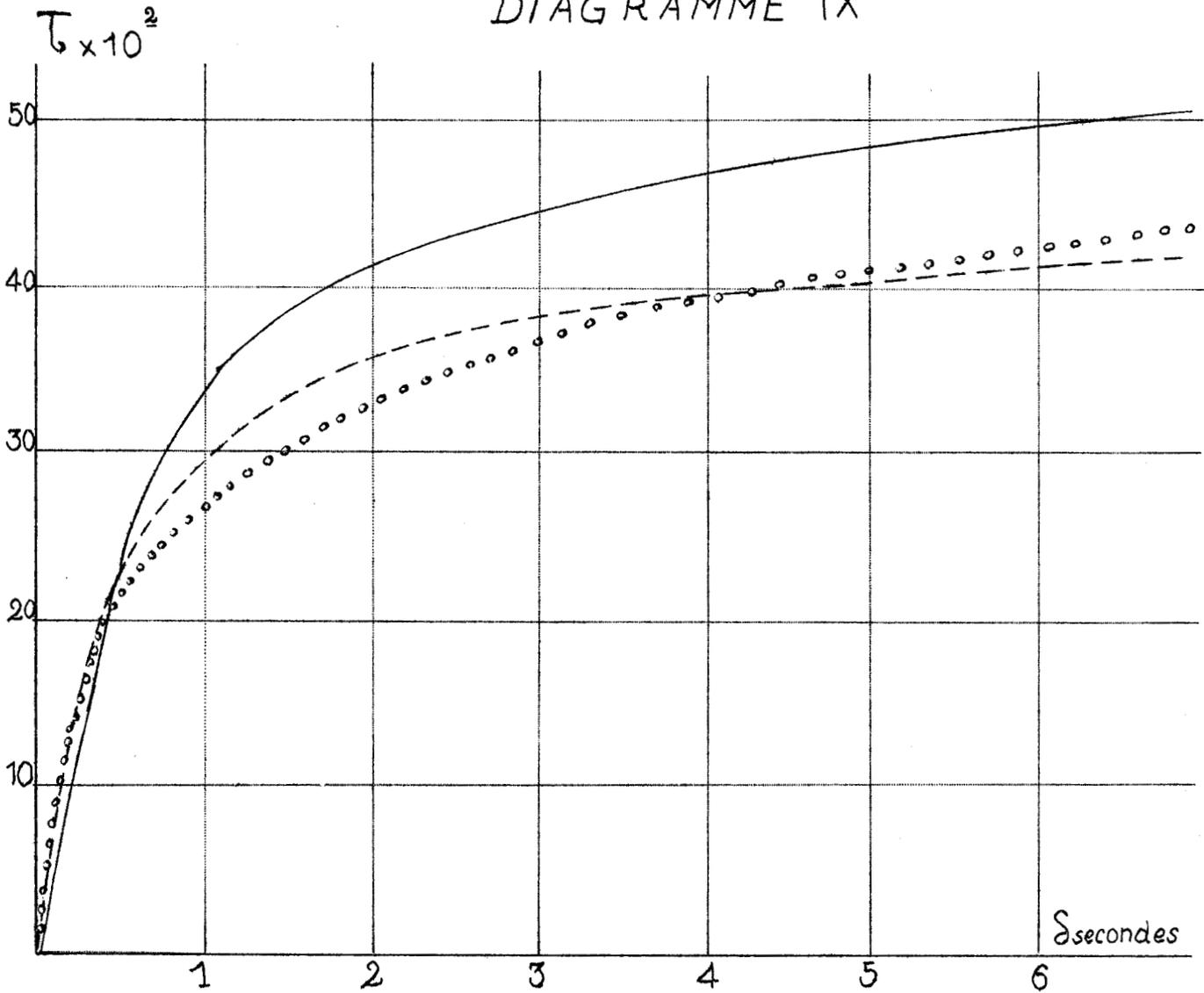
Des courbes schématisées sur le diagramme XIII, l'on peut en conclure les valeurs des k maxima à 1.000° C de craquage de méthane sur remplissages de :

- Cr<sub>2</sub> O<sub>3</sub> - Al<sub>2</sub> O<sub>3</sub> oxydé ou réduit : 6 sec.<sup>-1</sup>

- Al<sub>2</sub> O<sub>3</sub> ..... : 5 sec.<sup>-1</sup>

- Si O<sub>2</sub> ..... : 0,06 sec.<sup>-1</sup>

# DIAGRAMME IX



Craquage du Méthane à 1000° C

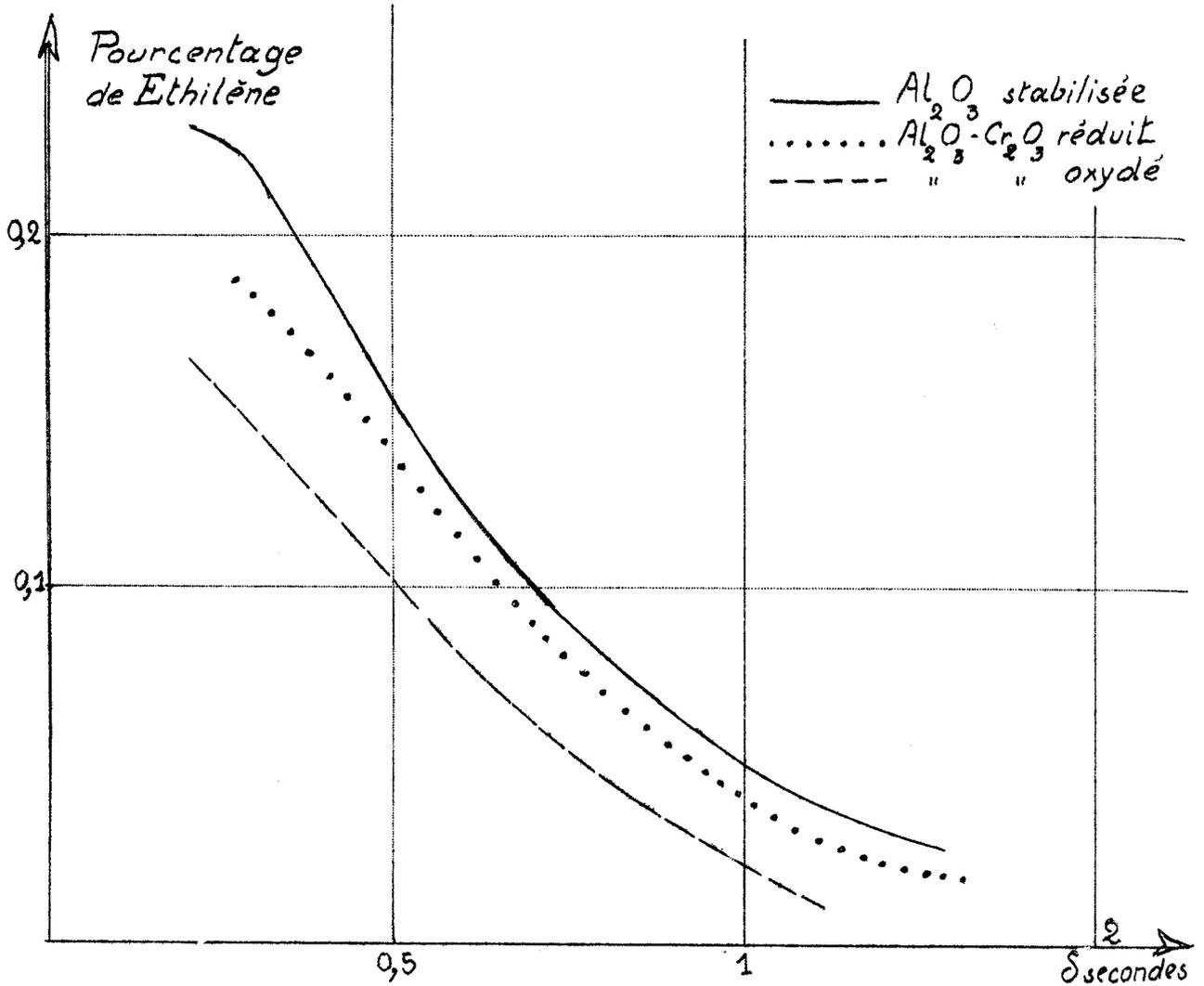
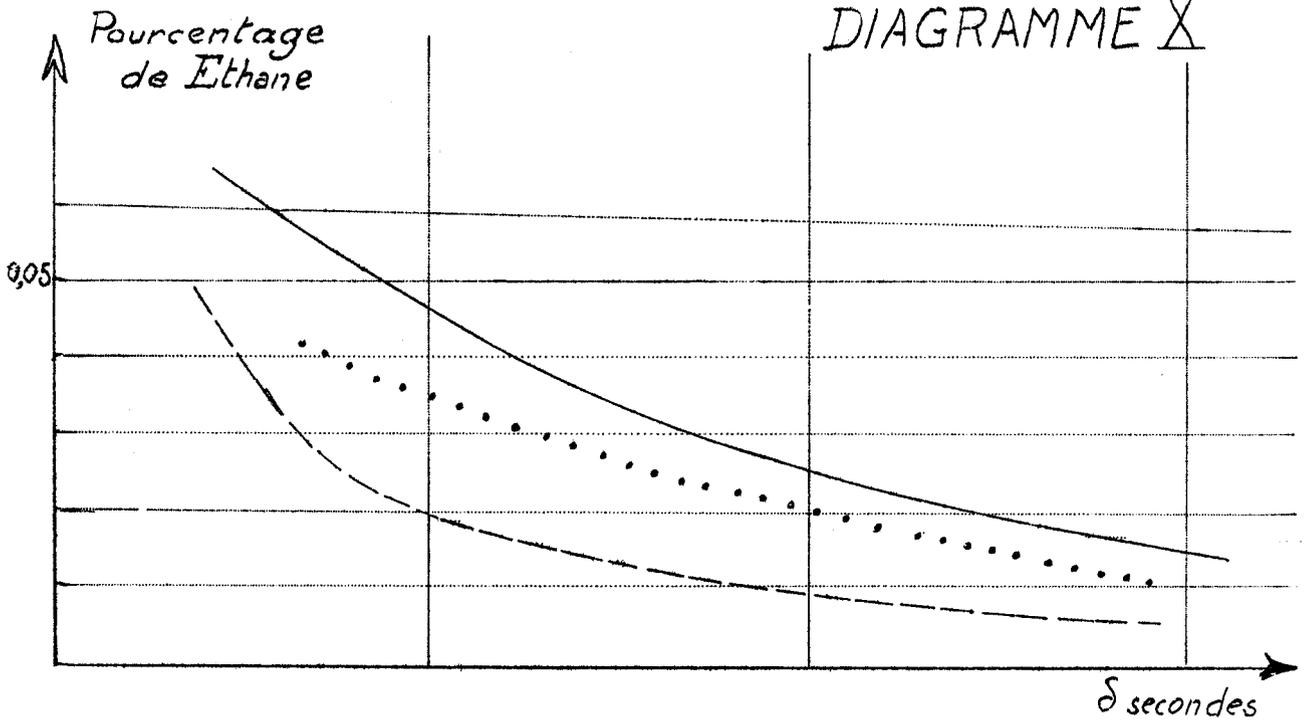
sur

— Alumine Stabilisée

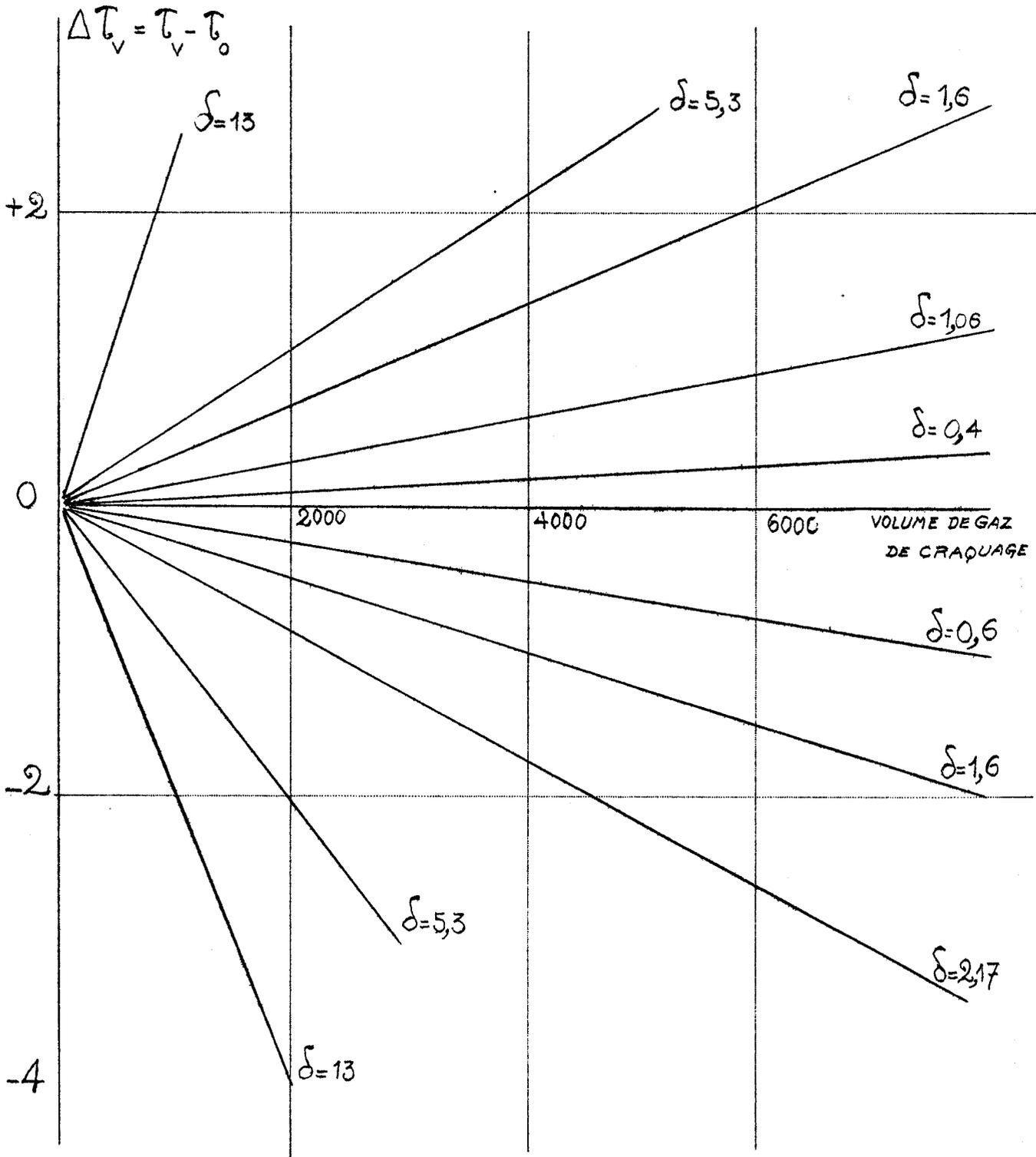
---  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$  Oxydé

..... " " Réduit

# DIAGRAMME X



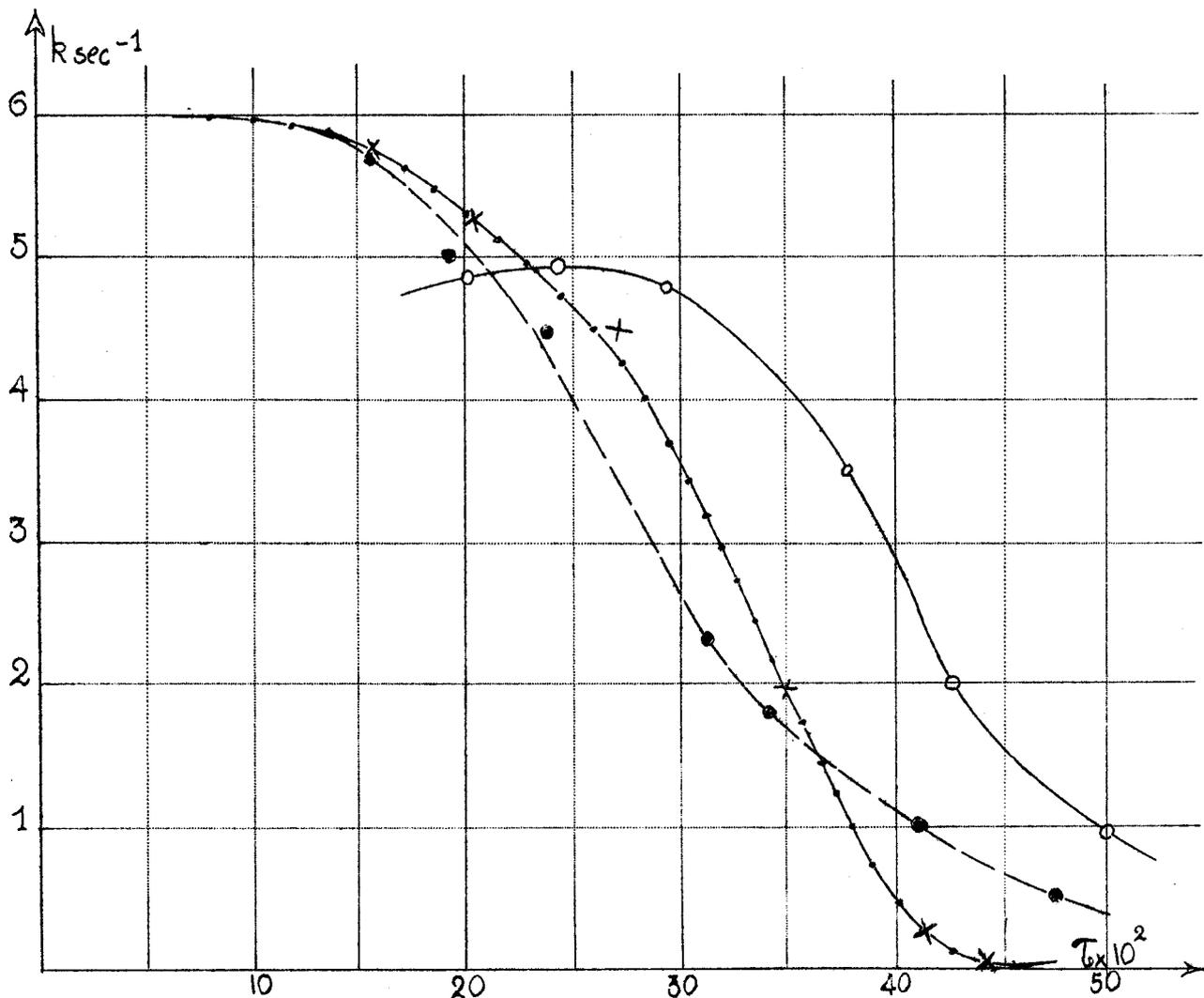
# DIAGRAMME XI



$\Delta T_v < 0$  avec Catalyseur Oxydé

$\Delta T_v > 0$  avec Catalyseur Réduit

# DIAGRAMME XII



Craquage du METHANE à 1000°  
sur

- x- - - -  $Al_2O_3 - Cr_2O_3$  Oxydé
- - - - - " " Réduit
- o - - - -  $Al_2O_3$  Stabilisée

Au sujet de la formation des carbures en  $C_2$  (éthane, éthylène) l'on peut remarquer, tel que nous le montre le diagramme X, la décroissance de production de ces carbures lors du passage de remplissages d'  $Al_2 O_3$ , de  $Cr_2 O_3 - Al_2 O_3$  réduit et de  $Cr_2 O_3 - Al_2 O_3$  oxydé.

Remarque : Des passages systématiques de méthane à différentes températures (800-810-830-840-850° C) sur le catalyseur  $Al_2 O_3 - Cr_2 O_3$  réduit ou oxydé, à des temps de contact de 15 sec., furent effectués dans le but de connaître la température minima de pyrolyse du méthane. Aux températures inférieures à 840° C, la méthode chromatographique ne met en évidence aucune trace d'hydrogène, produit de décomposition du méthane. Par contre, dès 840° C, elle nous révèle des traces d'hydrogène dans les gaz recueillis accompagnées de traces de CO.

Pour préciser la température minima de conversion, plusieurs essais furent entrepris à des températures voisines de 840° C et il faut signaler, à leur sujet, que l'obtention de traces d'hydrogène a toujours été suivie de traces d'oxyde de carbone.

**B - FORMATION D' OXYDE DE CARBONE**

La formation de l'oxyde de carbone lors de la pyrolyse du  $CH_4$  à 1.000° C est un indice de l'altération du catalyseur. On élimine la contribution possible du support dans la formation de CO par la méthode décrite au chapitre précédent (II - B)

a) Teneurs de CO dans les gaz de craquage.-

Les courbes du diagramme XIII illustrent les teneurs de CO en  $cm^3$  à la pression atmosphérique et à 20° C, recueillies lors de craquages à 1.000° C totalisant, en majeure partie, 4.000 ou 8.000  $cc$  de gaz de pyrolyse. Pour une durée de craquage constante, les quantités de CO recueillies varient avec le temps de contact. Le dégagement est d'autant plus

rapide que le temps de contact est plus petit.

b) Essai de longue durée .-

Il était intéressant de connaître, à tout moment du craquage, les variations du taux de la pyrolyse et de la quantité de Co mesurées sur une quantité de gaz minimum.

La durée des analyses chromatographiques limite cette quantité minimum (200 °C) en dépit d'un temps de contact maximum 15 sec. Les courbes du diagramme XIV montrent parfaitement les variations réciproques de la pyrolyse et de la formation de CO.

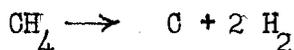
Notons que la courbe du taux de conversion du méthane à 1.000°C du diagramme XIV se rapporte à un catalyseur ayant subi au préalable un prétraitement réducteur suivi d'un vide de 1 mm de Hg pendant 2 Heures.

c) Bilans d'Hydrogène .-

A la suite d'une série de craquages analogues à ceux des courbes du diagramme précédent, l'on peut établir pour chacun d'eux un bilan d'hydrogène.

Au préalable, l'on suppose que le dépôt de carbone est très pauvre en goudrons, ou assimilables à de très grosses macromolécules possédant très peu d'atomes d'hydrogène. Au temps de contact considéré (15 sec.), les carbures en C<sub>2</sub> sont à l'état de traces : voir diagramme X.

Les quantités d'hydrogène de ces hydrocarbures sont donc négligeables. Toutes ces considérations nous amènent à supposer la conversion presque intégrale du méthane en ses éléments selon la réaction :



- Si l'on appelle H<sub>2</sub> théorique : l'Hydrogène déduit de la quantité de méthane disparu

H<sub>2</sub> recueilli : l' H<sub>2</sub> recueilli effectivement

ment dans les gaz de pyrolyse, l'on vérifie la formule expérimentale établie sur une quantité de gaz de craquage équivalente à 200 cc .

$$\text{Nombre de cm}^3 \text{ d'H}_2 \text{ recueilli} = \text{nombre de cm}^3 \text{ d'H}_2 \text{ théorique} + \text{nombre de cm}^3 \text{ de CO recueilli}$$

Cette relation est toujours vérifiée, lors de 4 à 5 premières fractions (200 cm<sup>3</sup>) de gaz de craquage, quelque soit le prétraitement envisagé.

Au delà du 5ème essai, le nombre de cm<sup>3</sup> d'Hydrogène théorique et d'Hydrogène recueilli est identique indépendamment de la quantité de CO produite.

Ainsi, de la relation expérimentale, il faut en déduire que, uniquement au cours des 5 premières fractions de 200 cm<sup>3</sup> de gaz de craquage, le volume d'Hydrogène excédentaire sur la quantité théorique que l'on devrait recueillir reste égal au volume de CO produit.

Remarque : Tous les essais de longue durée mentionnés dans le paragraphe précédent B b et B c, furent mis au point, initialement, dans la recherche du comportement de la production de CO en fonction du prétraitement subi par le catalyseur. L'on a donc pris soin d'éliminer au "maximum" l'eau de constitution de l'alumine par un vide de 1 mm de Hg pendant 2 Heures et d'employer des gaz secs avant chaque pyrolyse de méthane.

#### d) Oxyde de carbone total mesuré expérimentalement .-

Dans le but de mesurer la quantité maximum d'oxygène sous forme de CO que l'on peut extraire du catalyseur, un appareillage très simple fut conçu comme l'indique le schéma du diagramme XV.

Tous les travaux effectués sur cet appareillage ont en commun

une série de manipulations qu'il est nécessaire de respecter pour admettre la validité des résultats.

- Le catalyseur, avant tout travail préliminaire, est soumis à un vide de 1 mm de Hg à 1.000° C pendant 1 Heure.

- On "injecte" dans l'appareillage vide un volume de gaz mesuré dans une burette graduée.

- Malgré la faible tension de vapeur d'eau à 20° C du Ca Cl<sub>2</sub> saturé, il est indispensable de trapper toutes traces d'eau. Pour atteindre aussi rigoureusement que possible ce but, il est nécessaire de régler le débit d'introduction du gaz au minimum à travers des pièges plongés dans des bains réfrigérants Co<sub>2</sub> - Acétone. Une pompe constituée d'une grosse seringue entraînée par un moteur asynchrone à faible vitesse de rotation (1 tour/mn) assure la circulation des gaz dans le circuit fermé, au moyen d'un jeu de valves.

Par cette méthode, l'on peut convertir, jusqu'à un taux de 97 à 98 %, un volume de méthane connu, à la pression atmosphérique et à 1.000°C.

Ces essais durent en général 4 à 5 Heures.

Après homogénéisation des gaz de craquage, tel qu'on peut le concevoir d'après le diagramme XV, on les recueille et les analyse à la chromatographie des gaz.

Les courbes 1 et 2 du diagramme XVI sont le résultat de toute une série de craquages successifs sans régénération préliminaire menés selon la méthode décrite plus haut. Les points expérimentaux de ces courbes représentent les valeurs moyennes relatives à la pyrolyse de 350 cm<sup>3</sup> de CH<sub>4</sub> mesurés à 20° C et sous 760 mm de Hg. Signalons, qu'entre chaque point, l'on anène le vide dans l'appareillage pendant 1/4 d'Heure, temps limite aux manipulations accessoires.

Les deux courbes diffèrent entre elles par le prétraitement du catalyseur

l'une :	courbe 1	→	prétraitement oxydant
l'autre :	"	2	→ " réducteur

Il s'ensuit, que par intégration de ces courbes, l'on déduit une quantité extraite de CO de 98,7 cm<sup>3</sup> pour la courbe 1 et de 81,7 cm<sup>3</sup> pour la courbe 2, tous ces résultats étant mesurés à 20° C sous 760 mm de Hg.

Remarque : Après les 9 essais relatifs aux 9 points expérimentaux propres à chaque courbe du diagramme XVI, l'on est limité dans le dosage de CO par la mesure chromatographique, qui, à ce stade, ne donne plus que des traces de Co.

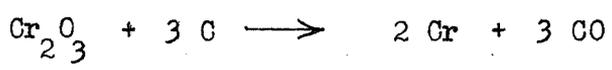
e) Calcul du nombre de cm<sup>3</sup> maximum de CO que l'on peut extraire du catalyseur .-

Entre les zones de température comprises entre 840° et 1.000° C, le catalyseur, selon le profil de température du four, possède :

$$7,15 \times 10^{-3} \times \frac{21}{52} = 2,89 \times 10^{-3} \text{ atones-gramme de chrome}$$

calcul dans lequel :  $7,15 \times 10^{-3}$  représente la quantité totale de chrome réparti sur les 52 cm du lit total du catalyseur, les zones de températures ou zones de craquage (A, c remarque) envisagées précédemment limitent 21 cm du lit du catalyseur.

Si l'on suppose la formation du CO selon la réaction :



l'on doit alors extraire du catalyseur après un prétraitement réducteur :

$$2,89 \times 10^{-3} \times \frac{3}{2} \times 22.400 \left(1 + \frac{20}{273}\right) = \frac{104 \text{ cm}^3}{760 \text{ mm de Hg.}}$$

f) Ebat du catalyseur réduit à "Fond" par le CH<sub>4</sub> .-

La réduction à "fond" du catalyseur par le CH<sub>4</sub> correspond à l'extraction complète atteinte, chromatographiquement, au 9ème essai. Il est légitime de penser à une réduction de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par le CH<sub>4</sub> puisque le Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est réductible, entre 350 et 500° C, par les hydrocarbures, tels que hexane, cyclohexène, benzène et décahydronaphtalène selon Griffiths,

Hill et Plant (13). Le 10ème essai est constitué, non plus d'une "injection" de  $\text{CH}_4$ , mais de celle d'Hydrogène, le catalyseur n'ayant, bien entendu, subi aucune régénération entre le 9ème et le 10ème essai.

Après une circulation des gaz dans le circuit fermé, pendant 12 Heures environ, il s'ensuit une contraction mesurée de la quantité totale initiale des gaz.

L'analyse chromatographique de ces gaz révèle la formation de  $\text{CH}_4$  ( $14 \text{ cm}^3$ ), ainsi que celle de  $\text{CO}$  ( $3 \text{ cm}^3$ ). Une injection supplémentaire d'Hydrogène (11ème essai) provoque encore la formation de méthane mais n'est plus suivie, par contre, de celle de  $\text{CO}$ .

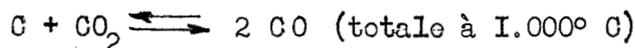
De ces 11 essais, 9 de méthane et 2 d'Hydrogène, l'extraction maximum de  $\text{CO}$  sera donc évaluée par :

Après prétraitement oxydant :  $98,7 + 3 \rightarrow 101,7 \text{ cm}^3$  de  $\text{CO}$

" " réducteur :  $81,7 + 3 \rightarrow 84,7 \text{ cm}^3$  de  $\text{CO}$

mesurés à  $20^\circ \text{C}$  sous 760 mm de Hg.

Le catalyseur ainsi réduit, est ensuite régénéré non plus par de l' $\text{O}_2$  sec à  $1.000^\circ \text{C}$ , mais par du  $\text{CO}_2$  à la même température, ce qui a pour but d'éliminer le dépôt carboné d'après la réaction de Boudouart :



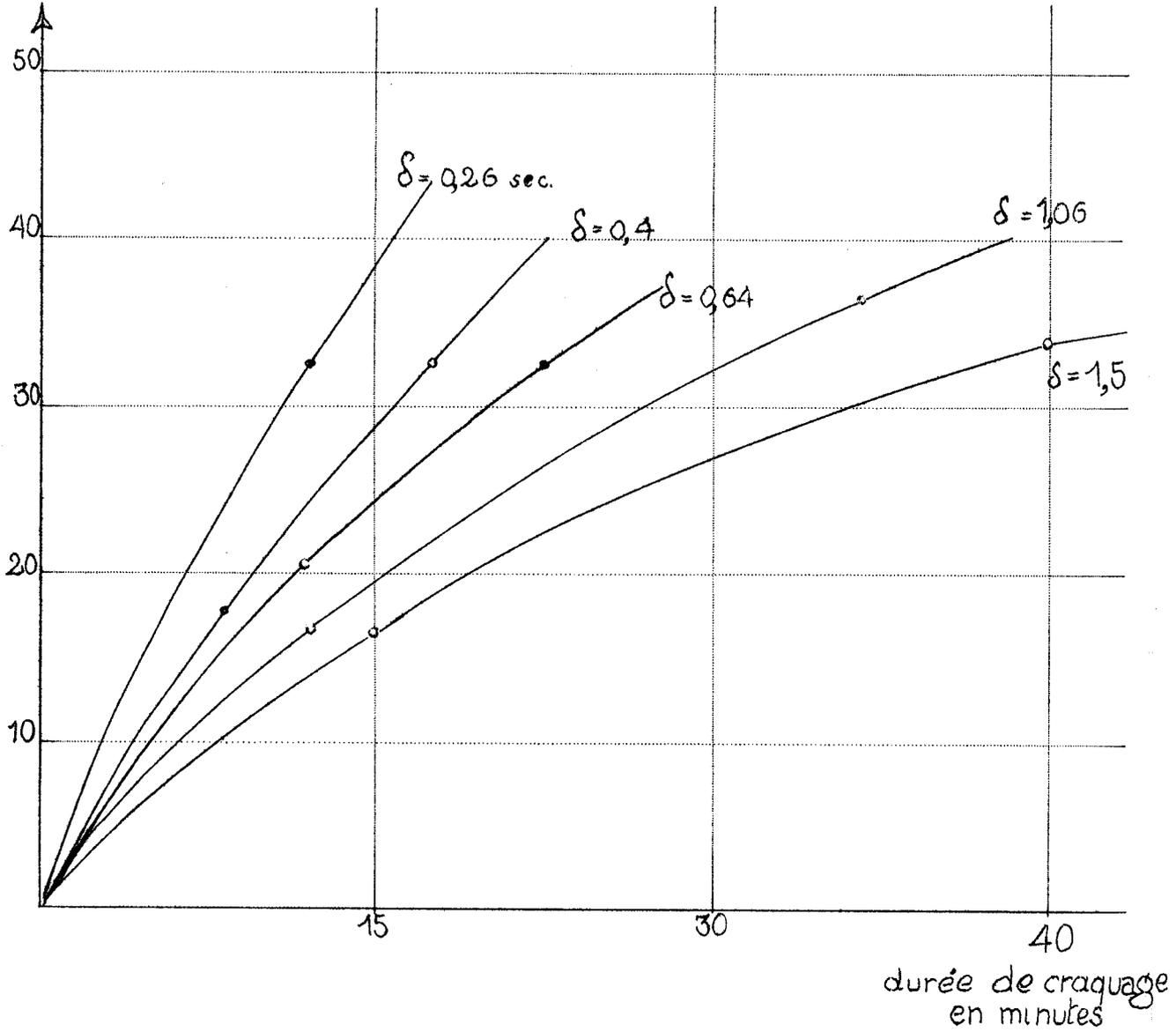
mais réoxyde le Cr d'après la réaction :



Après le passage de  $\text{CO}_2$  pendant 24 Heures, les gaz ne révèlent plus, à la chromatographie, de formation de  $\text{CO}$ . A la suite de cette régénération du catalyseur par  $\text{CO}_2$ , l'on "injecte" de l'hydrogène. Cette manipulation caractérisée par une contraction des gaz provoque encore la formation simultanée de  $\text{CO}$  et  $\text{CH}_4$ , ce qui prouve bien la réoxydation du chrome par  $\text{CO}_2$ .

# DIAGRAMME XIII

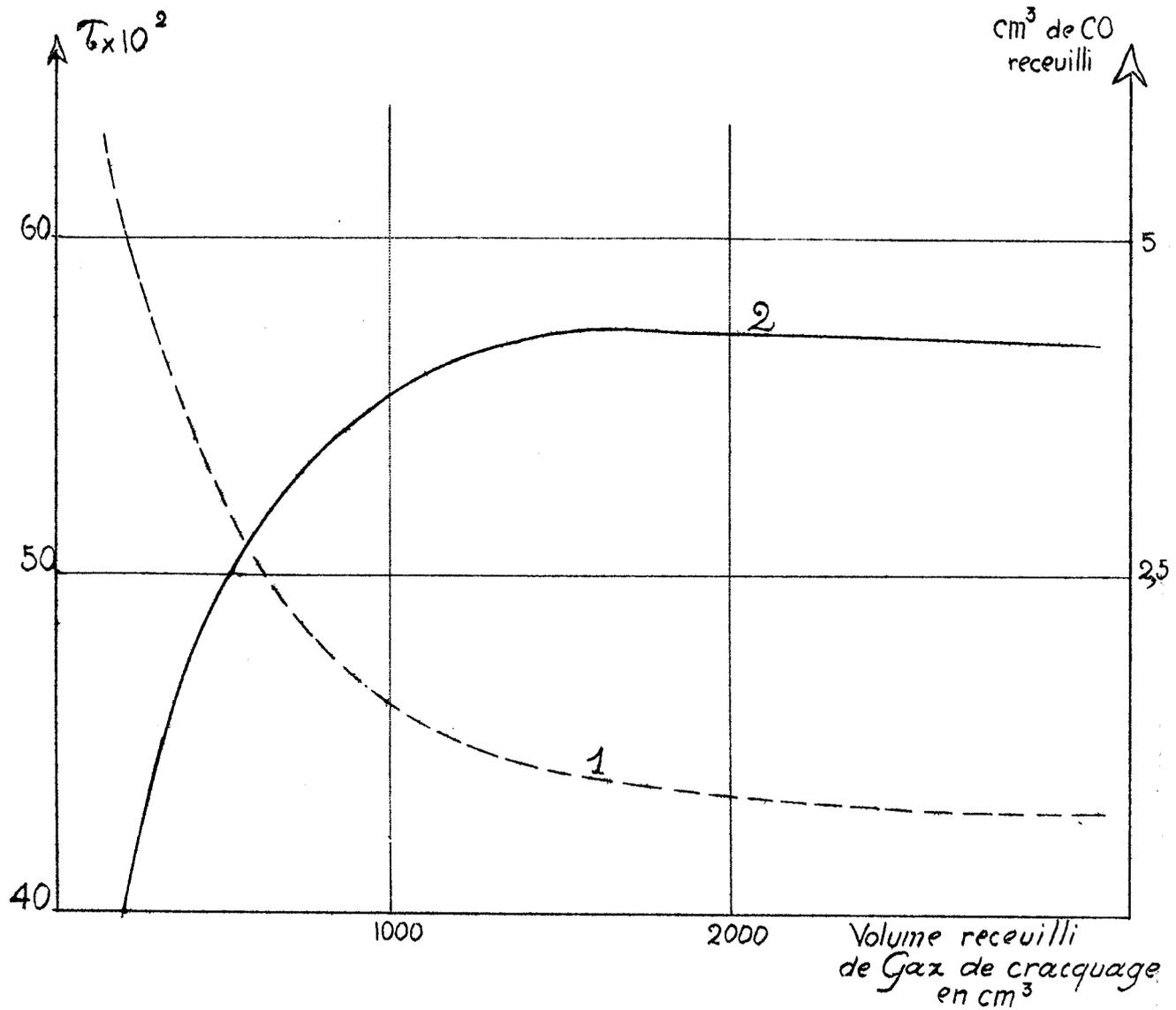
Cm<sup>3</sup> de CO  
reueillis



Craquage du Méthane à 1000°C  
sur

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> réduit

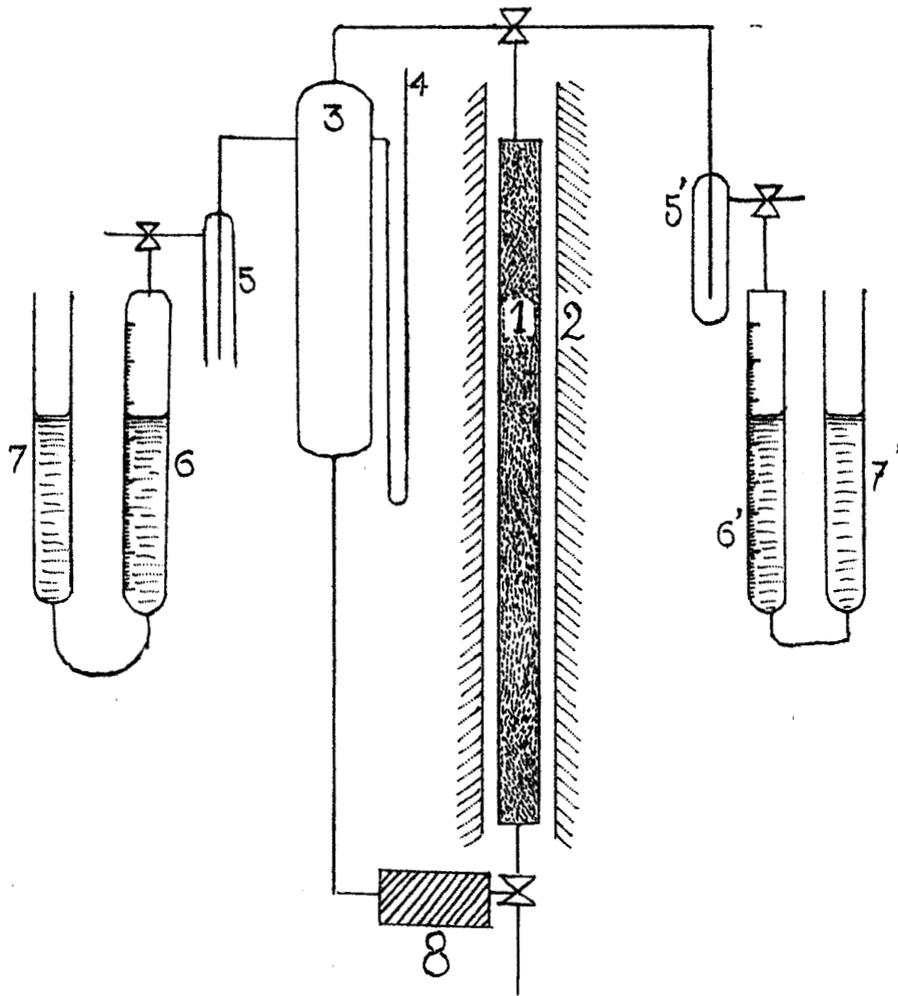
# DIAGRAMME XIV



Craquage de METHANE à  $1000^\circ\text{C}$  sur  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$  réduit

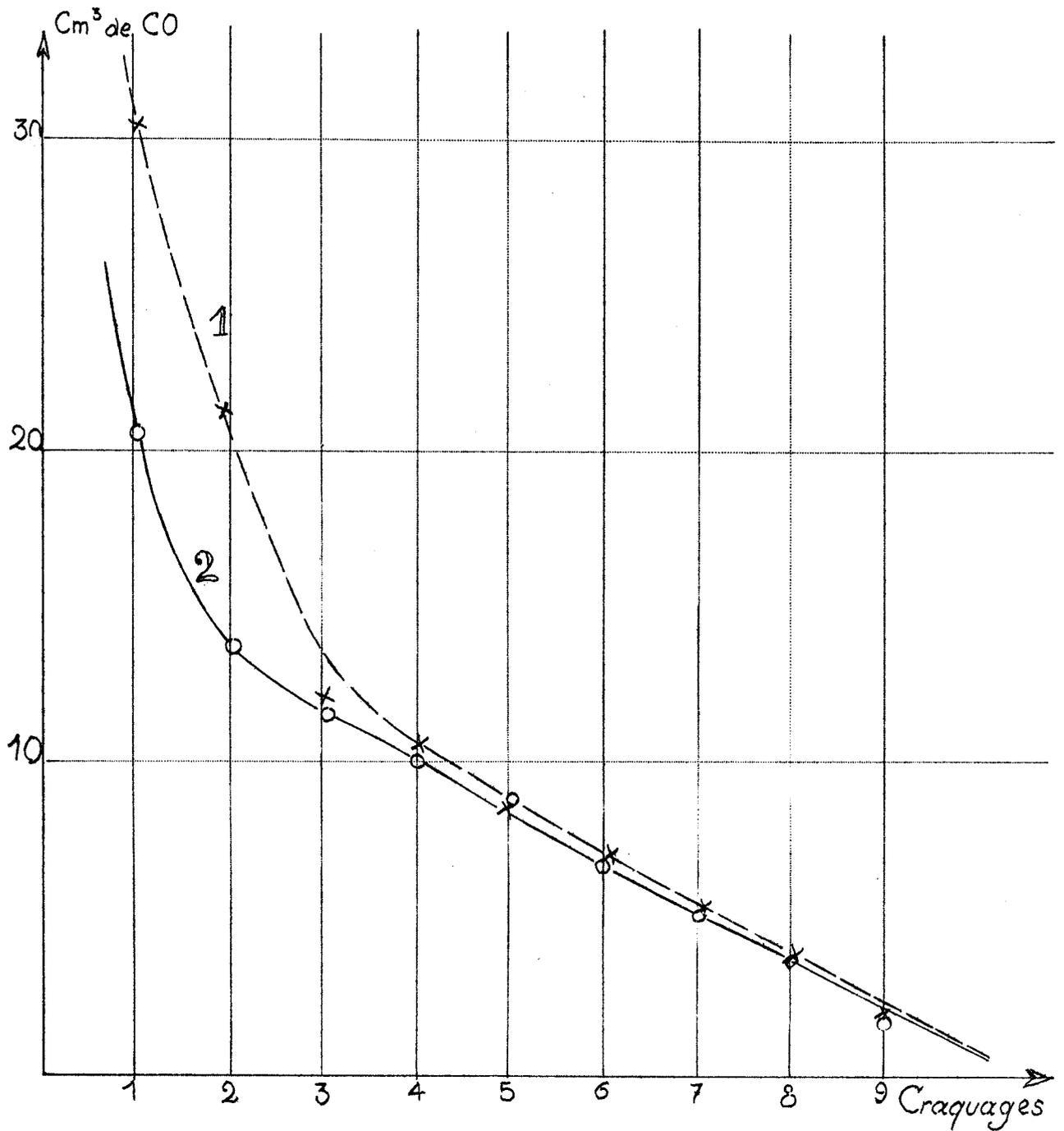
—  $T = f(\text{Volume de Gaz de craquage})$   
 --- Volume de CO =  $f(\text{Volume de Gaz de Craquage})$

# DIAGRAMME XV



- 1 Lit du Catalyseur
- 2 Four
- 3 Réserve de Gaz
- 4 Manomètre
- 5 Pièges
- 6 Burettes à Gaz
- 7  $\text{CaCl}_2$  saturé
- 8 Pompe de circulation

# DIAGRAMME XVI

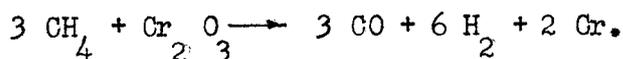


Réduction du  $Cr_2O_3$  { 1 x — Après prétraitement Oxydant  
 2 o — " " Réducteur

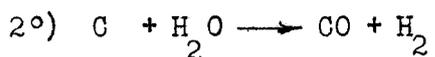
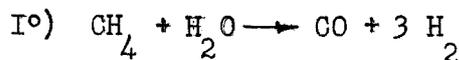
Il est remarquable de noter, qu'à la suite d'une régénération complète du catalyseur par de l' $O_2$  sec suivie d'une réduction par de l' $H_2$  sec pendant 2 Heures selon le processus habituel de prétraitement réducteur, une "injection" d'Hydrogène après celle de  $350\text{ cm}^3$  de  $CH_4$ , amène un départ de CO sensiblement égal à celui que l'on aurait obtenu par une injection de  $CH_4$ .

INTERPRETATION

- Les variations de formation de CO en fonction du temps de contact, pour une durée de craquage constante, suggèrent une action réductrice du méthane sur l'oxyde de chrome selon la réaction :



- L'hypothèse d'une attaque des molécules d'eau de constitution du catalyseur selon les réactions



serait conforme, du point de vue quantitatif à l'équation expérimentale :

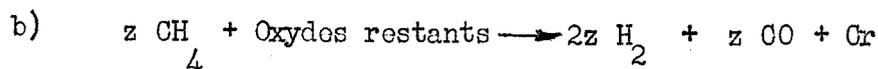
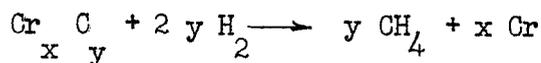
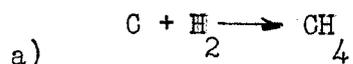
$$\text{nombre de cm}^3 \text{ d' } H_2 \text{ recueilli} = \text{nombre de cm}^3 \text{ d' } H_2 \text{ théorique} + \text{Nombre de cm}^3 \text{ de CO.}$$

- La mesure expérimentale de la quantité maximum de CO extraite du catalyseur à  $1.000^\circ\text{C}$ , ayant subi au préalable un prétraitement réducteur, a été menée en deux étapes, selon le principe du circuit fermé décrit dans le Chapitre III B - d. :

1°) Par une réduction de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  par le méthane, correspondant à la production de  $81,7\text{ cm}^3$  de CO.

2°) Par une réduction de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  à l'aide d'Hydrogène correspondant à la formation de  $3\text{ cm}^3$  de CO.

Cette deuxième étape de réduction semble être basée sur les réactions chimiques suivantes :

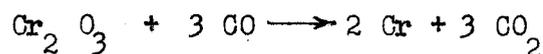


réactions vérifiées par les mesures des volumes de gaz de CO et de CH<sub>4</sub> formés lors des injections d' H<sub>2</sub> sur le catalyseur aux IOène et IIène essais et également par les contractions du volume total de gaz circulant dans l'appareillage.

Ainsi le CH<sub>4</sub> "naissant", très actif, achève la réduction en chrome ou carbures de chrome des oxydes de chrome.

Au total on recueille 84,7 cm<sup>3</sup> de CO contre 104 cm<sup>3</sup> d'après le calcul (c).

Au cours d'un essai de réduction en circuit fermé, le CO produit est en contact de toute la masse du catalyseur. En dehors des régions de craquage, c'est à dire, celles comprises entre 20° C et 840° C, le catalyseur peut-il être réduit par le CO ? La littérature ne nous mentionne pas une telle action réductrice aux températures mises en cause et une étude thermodynamique ( \* ) de la réaction

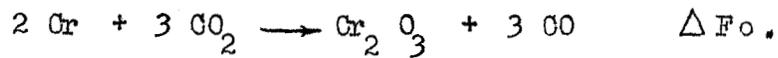


prouve qu'elle est impossible à 1.000° C.

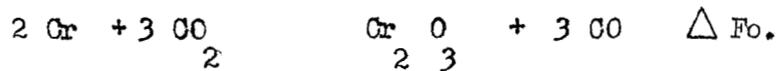
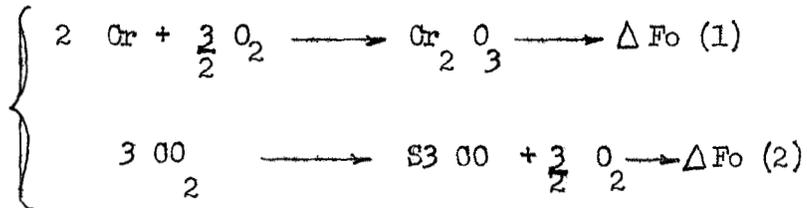
---

( \* ) voir page suivante .

( \* ) Calcul de  $\Delta F_0$  à  $1.000^\circ \text{C}$  de :



$\Delta F_0$  est la somme des 2 énergies libres standard  $\Delta F_0 (1)$  et  $\Delta F_0 (2)$  relatives aux équations à  $1.000^\circ \text{C}$  :



d'où  $\Delta F_0 = \Delta F_0 (1) + \Delta F_0 (2).$

à  $1.000^\circ \text{C}$   $\Delta F_0 (1) = - 189 \text{ Kcal} \quad (14)$

$F_0 (2) = + 140 \text{ Kcal}$

d'où  $\Delta F_0 = - 49 \text{ Kcal}.$

En conclusion, l'équation inverse de réduction du  $\text{Cr}_2 \text{O}_3$  par le CO à  $1.000^\circ \text{C}$  est thermodynamiquement impossible.

a) Dosage du chrome à l'état hexavalent par colorimétrie .-

- L'hydrolyse de l'oxyde de chrome hexavalent  $\text{CrO}_3$  transforme cette molécule en ion  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}$  en milieu acide.
- La diphenylcarbazine complexe les ions  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}$  en milieu sulfurique. Il en résulte une coloration violette, valable quand la concentration des ions  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}$  est de l'ordre de  $10^{-8}$  g de chrome par  $\text{cm}^3$  de solution.
- Le maximum d'absorption d'un faisceau monochromatique a lieu pour une longueur d'onde égale à  $540 \mu$  (solution de coloration violette).
- Entre des concentrations de  $10$  à  $80 \times 10^{-8}$  g/ $\text{cm}^3$  de  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}$ , la solution suit la loi de Beer (15).
- Le réactif contient 0,25 g de s. diphenylcarbazine dont la coloration de la solution dans l'éthanol est stabilisée par 4 g d'anhydride phtalique
- Le passage de  $\text{CrO}_3$  formé sur le catalyseur dans l'eau n'est pas instantané.
- Huit à neuf extractions de  $100 \text{ cm}^3$  d'eau sont nécessaires pour constater une disparition complète de l'oxyde de chrome hexavalent du catalyseur.
- Il est remarquable de noter qu'en dépit de sa grande solubilité dans l'eau et de sa grande dispersité sur le catalyseur, l'extraction soit aussi pénible

b) Résultats .-

L'on a soumis à l'analyse colorimétrique l'ensemble du lit du catalyseur ayant subi des températures s'échelonnant entre 20 et  $1.000^\circ \text{C}$ .

Le lit, dont le catalyseur a été traité selon le processus de

prétraitement oxydant à  $1.000^{\circ}\text{C}$  donne :  $2,5 \times 10^{-2}$  g de Cr à l'état hexavalent, soit 14,9 % du Cr total transformé en chrome hexavalent.

Si l'on dénitrate sous vide à  $1.000^{\circ}\text{C}$  le nitrate de chrome déposé sur le catalyseur, l'analyse colorimétrique de ce lit du catalyseur n'ayant subi, par conséquent, aucune oxydation ou réduction préalable, nous révèle que 14,9 % de chrome s'est également transformé en chrome hexavalent.

La corrélation de ces deux résultats prouve que lors de sa décomposition, l'anion  $\text{NO}_3^-$  oxyde l'ion chrome trivalent  $\text{Cr}^{3+}$ . L'analyse colorimétrique sur un lit de catalyseur ayant subi un prétraitement réducteur prouve qu'il reste encore, malgré la réduction,  $0,07 \times 10^{-2}$  g de chrome à l'état hexavalent. Vu la finesse de la méthode colorimétrique, l'on peut espérer à priori déceler des traces d'oxydes de chrome hexavalent sur le catalyseur porté à des températures supérieures à  $250^{\circ}\text{C}$ .

En effet, dès  $250^{\circ}\text{C}$ , le  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  se décompose avec formation de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et d'oxygène (14). En faisant abstraction d'une influence possible de stabilisation de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  du support, il semble être logique de ne trouver aucune trace d'oxyde de chrome hexavalent, au-delà de cette température limite de stabilité thermique. Cette supposition est mise en défaut par la courbe 1 du diagramme XVII représentative des pourcentages de chrome à l'état d'oxydation maximum. Cette courbe est propre à des échantillons de 3,7 g de catalyseur calciné pendant 12 Heures au four à moufle.

La courbe 2 de ce même diagramme est relative aux variations d'oxyde de chrome hexavalent pour des échantillons de 2 g de catalyseur soumis à une réduction supplémentaire de 24 Heures à des températures allant de 20 à  $1.000^{\circ}\text{C}$ , analogues à celles de la courbe 1. A son sujet, il est nécessaire de remarquer, qu'entre  $840^{\circ}\text{C}$  et  $1.000^{\circ}\text{C}$ , le lit de catalyseur, après prétraitement réducteur, est constitué exclusivement d'oxyde de chrome à l'état trivalent.

Des deux courbes précédentes, l'on peut en déduire les deux faits expérimentaux suivants :

- le catalyseur oxydé (courbe 1) possède le maximum de chrome à l'état hexavalent (70 %) après une calcination à 525° C.

- Le catalyseur réduit retient le maximum de chrome à l'état hexavalent (3 %) après réduction par l'hydrogène pendant 24 Heures vers les 250° C.

c) Comparaison des résultats de l'analyse colorimétrique de ceux obtenus par craquage du méthane.

La réduction de l'oxyde de chrome par le méthane est caractérisée par deux résultats expérimentaux. Ils diffèrent uniquement par les conditions de prétraitement initial du catalyseur. La réduction par le méthane à 1.000° C du catalyseur après un prétraitement oxydant, donc contenant le pourcentage maximum d'oxydes de chrome à l'état hexavalent ( $2,5 \times 10^{-2}$  g de Cr), se mesure par l'extraction de 101,7 cm<sup>3</sup> de CO à 20° C sous 760 mm de Hg. Après un prétraitement réducteur, ne contenant que  $0,07 \times 10^{-2}$  g de Cr à l'état hexavalent, le catalyseur ne s'est appauvri que de 84,7 cm<sup>3</sup> de CO.

Des deux manipulations précédentes de réduction du catalyseur par le méthane, les 17 cm<sup>3</sup> de CO différentiels, équivalent au dégagement correspondant d'oxygène lors de la transformation intégrale de tous les oxydes à l'état de valence supérieure à +3 en oxyde de chrome trivalent.

D'après les analyses colorimétriques, les deux catalyseurs se différencient de  $2,5 \times 10^{-2} - 0,07 \times 10^{-2} = 2,43 \times 10^{-2}$  g de Cr<sup>6+</sup> correspondant au passage du prétraitement oxydant au prétraitement réducteur. Or, ces  $2,43 \times 10^{-2}$  g de chrome hexavalent se transforment en

chrome trivalent en rendant disponible :

$$\frac{2,43 \times 10^{-2}}{52,01} \times \frac{3}{4} = 3,5 \times 10^{-4}$$
 molécules d'oxygène, ce qui correspond sensiblement au 17 cm<sup>3</sup> de CO des analyses faites du craquage de méthane (exactement 16,9 cm<sup>3</sup> à 20° C sous 760 mm de Hg.).

Or, en fonction de la répartition des pourcentages de chrome à l'état hexavalent déduite de la courbe 1 du diagramme XVII et du profil de température (voir diagramme XVIII), l'on remarque qu'entre 840° C et 1.000° C, le lit possède une faible fraction de chrome à l'état hexavalent.

Il faut admettre, que lors de la circulation des gaz de craquage dans le circuit fermé au cours de la réduction par le méthane, l'oxyde de carbone réduit le chrome hexavalent à l'état de chrome trivalent.

La littérature nous révèle que le CrO<sub>3</sub> est très réductible à froid donc sa réduction par le CO est très plausible.

d) Intégration graphique le long du lit du catalyseur .-

Des mesures effectuées à différentes températures de chrome hexavalent relatives au diagramme XVII et du profil de température, l'on peut en déduire le diagramme XVIII représentant le long du réacteur tubulaire la répartition de chrome hexavalent en fonction de la température.

L'intégration, effectuée le long de la courbe du diagramme XVIII donne une quantité globale de chrome hexavalent égale à 2,01 x 10<sup>-2</sup> g de Cr au lieu de 2,50 x 10<sup>-2</sup> mesurée directement.

Les erreurs proviennent des mesures de températures le long du catalyseur et surtout de l'intégration graphique.

e) Etat du Lit .-

Le catalyseur, le long de son lit, se divise en zones de coloration relativement distinctes.

Après séparation de ces zones de coloration, des mesures de BET effectuées par M. Pensolle d'aire spécifique furent entreprises sur ces échantillons. Le tableau ci-dessous relate ces faits :

Température	Couleur	Masse (g)	Pourcentage	Aire spécifique m <sup>2</sup> /g.
1.000	Rose	14	25	41,8
980	Noir	6,1	10	77
900	Marron	10	17	189
900	Vert	26,7	46	145

## D DISCUSSION

1 Réduction de l'oxyde de chrome par le méthanea) Données bibliographiques.-

La réduction de l'oxyde de chrome par le CH<sub>4</sub> pouvait se prévoir d'après les travaux de Griffiths, Hill et Plant (13). Ces auteurs mirent en évidence l'action réductrice d'hydrocarbures tels que hexane, cyclohexane, benzène et décahydronophtalène sur l'oxyde de chrome à des températures inférieures à 500° C.

Si l'on se réfère à la littérature (14) concernant les réductions totales, jusqu'au chrome métallique, de tous les oxydes à l'état d'oxydation inférieur à celui de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, l'on peut, à fortiori, conclure à celle, totale, de l'oxyde de chrome par le CH<sub>4</sub> ou par ses éléments de conversion.

b) Processus de réduction par le méthane.

La coïncidence des températures (840°C), l'une correspondant à la réduction commengante de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et l'autre au début de craquage du  $\text{CH}_4$  (A e, remarque), ne suffit pas pour conclure au sujet du processus de réduction de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

L'on peut, en effet, imaginer deux "modes" de réduction :

1- Craquage préliminaire du  $\text{CH}_4$  suivi de la réduction de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  par C ou  $\text{H}_2$ , éléments de craquage de la molécule de  $\text{CH}_4$ .

2- Réduction directe par le méthane.

De nombreux faits expérimentaux corroborent l'hypothèse 2.

- A 1.000° C, la réduction de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  par l' $\text{H}_2$  et C est très difficile (I9).  
 - Les courbes 1 et 2 du diagramme XVI, 1 du diagramme XIV, toutes schématisant la formation de CO en fonction du temps lors de craquages de méthane, révèlent la difficulté de plus en plus grande d'une attaque réductrice des oxydes de chrome. Le dépôt carboné, de plus en plus abondant semble être le facteur déterminant dans la formation retardée du CO. La dualité entre la vitesse de diffusion du méthane à travers la couche carbonée et la durée de vie d'une molécule de méthane au contact du catalyseur règle la probabilité de réduction des oxydes. Les molécules de méthane formées lors d'une injection d' $\text{H}_2$  selon les réactions a et b du paragraphe "Interprétation", surtout celles provenant de la décomposition des carbures, possèdent l'avantage d'être directement au contact des oxydes au moment de leur naissance. Cela explique leur très grande réactivité vis à vis des oxydes restants.

Ainsi, quelque soit le processus de réduction de l'oxyde de chrome dans les zones de craquage du méthane, quelques faits expérimentaux bien établis corroborent l'hypothèse d'une réduction complète.

- Le fait expérimental mis en évidence par l'équation :

nombre de  $\text{cm}^3$  d' $\text{H}_2$  recueilli = nombre de  $\text{cm}^3$  d' $\text{H}_2$  théorique + nombre de  $\text{cm}^3$  de  $\text{CO}$ .

peut nous procurer quelque connaissance nouvelle dans la recherche approfondie de l'état du catalyseur avant craquage. Il importe de rappeler, selon le chapitre 2, que l'alumine stabilisée, après avoir subi un vide de 1 mm de Hg pendant 1 Heure, perd toute trace d'eau de constitution.

Si l'on s'intéresse à la composition chimique, à la surface de l'alumine stabilisée et déshydratée, les atomes d'oxygène qui ne sont que partiellement coordonnés aux atomes d'aluminium, doivent, pour rétablir la neutralité électrique du réseau d'alumine, se lier à des atomes d'hydrogène en formant des groupes OH.

En considération de la grande surface spécifique du support, en l'occurrence de l'alumine stabilisée et déshydratée, de la quantité infime d'oxydes de chrome ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) déposés sur ce support, l'on peut, à priori, imaginer soit une répartition uniforme des atomes de Cr entourés d'atomes d'oxygène groupés en octaèdres, ou soit une répartition en microcristaux, au hasard, sur le catalyseur. Quelque soit le mode de répartition de l'oxyde de chrome, les deux systèmes cristallins, hexagonal rhomboédrique, des oxydes de chrome et d'alumine,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , étant très proches, l'on peut supposer, par analogie, la coordination à des atomes d'oxygène du réseau de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  partiellement coordonnés au Cr, des atomes d'hydrogène de façon similaire à celle de l'alumine.

- Par contre, si les groupes, OH, dont l'oxygène fait partie intégralement au réseau de l'alumine, ne peuvent disparaître sans provoquer la réduction impossible quoique partielle de l'alumine lors du craquage du  $\text{CH}_4$ , ceux du réseau de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  peuvent subir l'attaque réductrice du méthane en entraînant la destruction simultanée de ce réseau d'où la réduction commengante de l'oxyde de chrome. L'hypothèse de la réduction commengante par action

réductrice du méthane sur les groupes OH, explique la continuité de la courbe 1 du diagramme XIV, représentative de la formation instantanée de CO au cours d'un craquage dès le début de ce craquage.

Si l'on suppose la formation d' $H_2$  excédentaire d'après l'attaque d'une molécule d'eau par le méthane l'on doit scinder la production de CO en deux étapes successives :

- d'abord formation de CO à partir des molécules d'eau de constitution

- puis formation de CO par la réduction de  $Cr O_{23}$ .

Il devient, dès lors, difficile de concilier la forme continue de la courbe 1 du diagramme XIV dès que l'équation expérimentale n'est plus vérifiée et la formation discontinue de CO en deux étapes déduite des hypothèses précédentes.

## 2 - Effet d'induction du support dans la stabilisation des oxydes de chrome de valence supérieure à trois.

### a) Résultats bibliographiques.-

S.W. Weller et Voltz (16), Yoshio Matsunaga (17) et plus récemment Corlateanu, R. Mihail et Ionesco (18), mesurent, aux températures comprises entre 250° C et 600° C, l'état d'oxydation de l'oxyde de chrome, à des teneurs de 3 à 35 % déposés sur support Silice-Alumine ou Alumine seule.

Ils emploient, dans ce but, la méthode analytique basée sur le dosage de l'iode formé par oxydation de l'iodure de potassium grâce aux états d'oxydation supérieure à 3+ du chrome de  $Cr O_{23}$  déposé.

Ils en déduisent un effet inducteur du support qui stabilise la formation d'oxydes de chrome de valence supérieure à 3 sans en spécifier leur degré d'oxydation.

En particulier, Mihail, Corlateanu et Ionesco, toujours pour des teneurs de chrome comprises entre 3 et 35 %, concluent en une dualité de deux influences qui caractérisent la stabilisation

1- Influence oxydante superficielle du milieu d'activation (air).

2- Influence de réduction induite du support, l'influence (1) devenant prépondérante pour des teneurs de plus en plus faibles d'oxyde de chrome. A la limite, tout le chrome doit donc être à l'état d'oxydation maximum  $6+$ . Les conclusions finales de ces auteurs semblent se contredire. En effet, puisque l'influence de réduction induite du support devient de plus en plus marquée pour des teneurs de plus en plus faibles de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , à la limite, il devient logique de considérer que seule l'influence de réduction du support est effective donc tendrait à ramener les oxydes de chrome d'oxydation supérieure à  $3+$  vers l'état d'oxydation  $3+$ , ce qui est contraire à ce que prédisent Mihail, Corlateanu et Ionesco.

#### b) Résultats expérimentaux .-

La courbe (1) du diagramme XVII de variations des pourcentages de Cr hexavalent après calcination d'échantillon d' $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$  à des températures différentes, nous prouve, sans aucune ambiguïté, la présence de  $\text{CrO}_3$  à des températures bien supérieures à celle ( $400^\circ\text{C}$ ) de leur décomposition chimique.

Ce résultat s'intègre bien dans l'hypothèse d'un effet d'induction du support sur la stabilisation des oxydes de chrome d'état d'oxydation supérieure à  $3+$ .

Mais, de la comparaison des volumes différentiels de  $\text{CO}$  ( $17 \text{ cm}^3$ ) l'un déduit par des mesures de  $\text{CO}$  lors de la réduction du catalyseur par le  $\text{OH}_4$ , l'autre ( $16,9 \text{ cm}^3$ ) par les mesures colorimétriques, prouve l'existence unique d'un seul état d'oxydation du catalyseur après oxygénation : l'oxyde

de chrome hexavalent. De même, puisque l'oxydation supplémentaire du catalyseur après dénitration sous vide des nitrates déposés, n'amène aucun changement dans l'état d'oxydation du catalyseur, l'on en déduit que l'influence oxydante superficielle est négligeable devant celle du support.

c) Hypothèses d'un mécanisme d'influence induite du support dans la stabilisation de l'oxyde de chrome hexavalent .-

La corrélation des températures marquant ces évolutions relatives aux pourcentages d'oxydes de chrome hexavalent, et celles relatives au réseau cristallin de l'alumine, suggère un mécanisme de l'effet de support.

- De la courbe 1 du diagramme XVII, il est intéressant de remarquer trois faits expérimentaux qui ne prennent toute valeur qu'en les intégrant dans la comparaison citée précédemment.

- 1) Entre 300 et 400° C, la courbe 1 subit une brusque variation.
- 2) Le pourcentage maximum de chrome à l'état hexavalent se situe sensiblement entre 520° et 530° C.
- 3) Dans la région des hautes températures (1.000° C), la courbe extrapolée atteint la droite représentative des températures vers 1.200° C.

- Si à présent, nous nous intéressons aux évolutions du réseau cristallin caractérisées surtout par les transformations irréversibles à différentes températures, des sites tétraédriques propres à l' $\text{Al}_2\text{O}_3 \gamma$  aux sites octaédriques propres à l' $\text{Al}_2\text{O}_3 \alpha$ , l'on peut noter les températures qui marquent ces transformations.

- 1) L'alumine  $\gamma$  cristallise dès 250° C, à partir de l'hydrargillite  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .
- 2) L'hydrargillite vers 500° C est complètement transformée en alumine  $\gamma$ .

3) Dès cette température, le réseau d' $Al_2O_3 \gamma$  se convertit progressivement en un réseau d' $Al_2O_3 \alpha$  jusqu'à l'achèvement complet vers 1.200° C.

Cette similitude est à la base d'une recherche d'un mécanisme possible des liaisons certaines entre les oxydes de chrome et de leur support.

D'après la littérature, le phénomène d'isomorphisme entre les réseaux d'alumine  $\alpha$  et de  $Cr_2O_3$  est un fait expérimental. Aussi, sur un réseau d'alumine  $\alpha$  peut s'accroître, sans aucune discontinuité, un réseau de  $Cr_2O_3$ .

De ce phénomène, imaginer l'accroissement du réseau cristallographique de l'oxyde de chrome trivalent par influence isomorphique de l'alumine  $\alpha$  du support à 1.000° C, peut être, à priori, envisagé. La progression du réseau cristallin de l' $Al_2O_3 \alpha$  au dépend de celui d' $Al_2O_3 \gamma$ , peut amener la destruction des oxydes de chrome hexavalents pour se transformer en oxydes de chrome trivalents. Ce raisonnement s'appliquerait pour la branche de variation décroissante de  $CrO_3$  en fonction de la température de la courbe 1 du diagramme XVII, et en conséquence expliquerait que, dès la disparition complète de l' $Al_2O_3 \gamma$  vers 1.200° C de l'ensemble du support, il s'ensuit une disparition complète des oxydes de chromes hexavalents.

Si, effectivement, les réseaux de  $Cr_2O_3$  et d'alumine  $\alpha$  sont continus, entre 840° et 1.000° C, il s'ensuit qu'un atome d'oxygène est commun au réseau de  $Cr_2O_3$  et d'alumine  $\alpha$ ; lors de la réduction de  $Cr_2O_3$  par le méthane, cet atome d'oxygène restera dans le réseau d'alumine.

Ainsi, le bilan de  $cm^3$  de CO maximum que l'on peut extraire du catalyseur entre les zones de craquage 840° et 1.000° C, doit être basé sur la formule :

$CrO_3 - \frac{1}{4}$  d'où  $CrO_2 + \frac{1}{4}$ , ce qui correspond à l'extra-

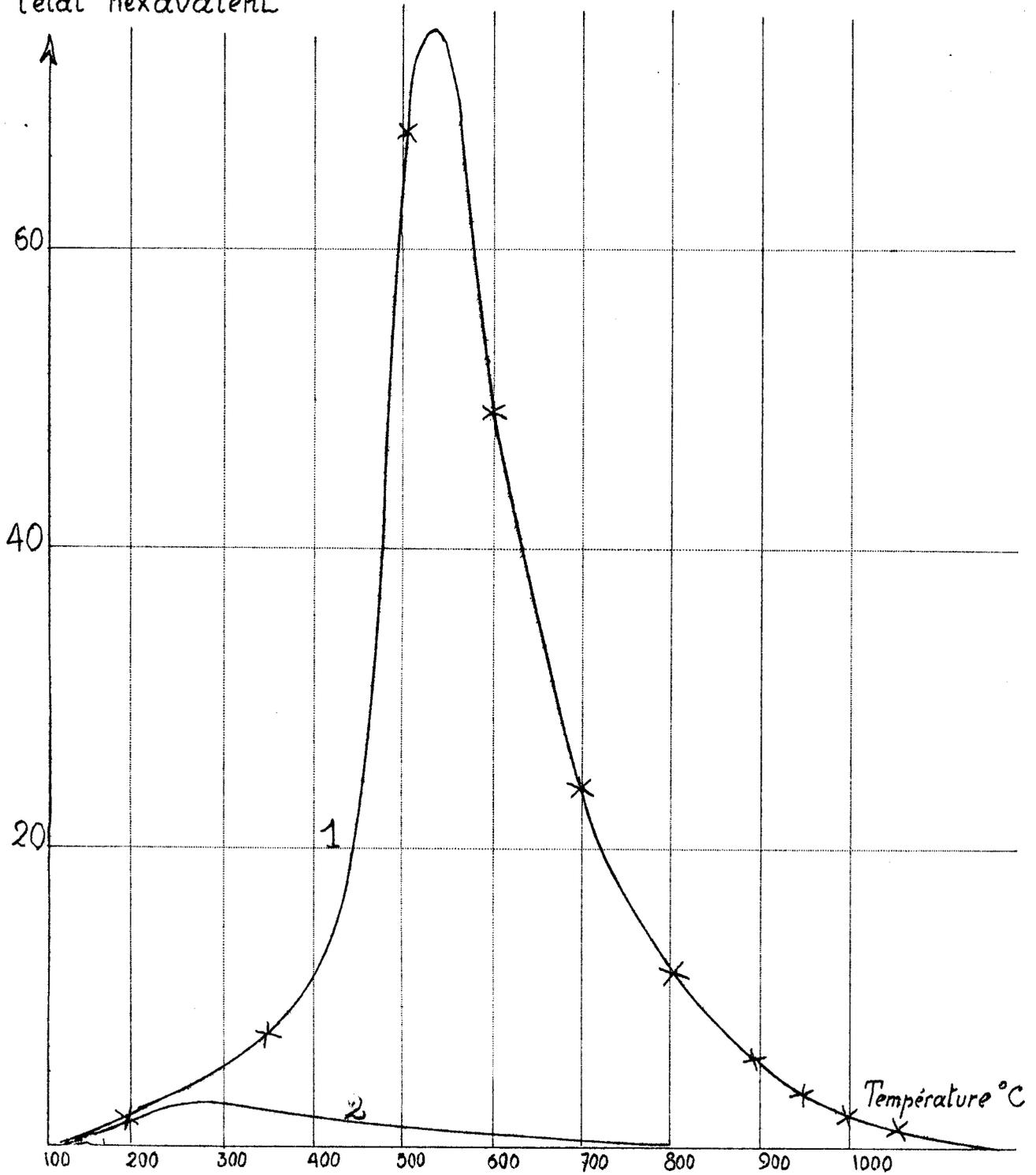
tion possible de 86,5 cm<sup>3</sup> de CO à 20° C sous 760 mm de Hg.

Du calcul de cm<sup>3</sup> de CO maximum effectué dans le paragraphe B,e, basé sur la formule Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, de la quantité expérimentale (84,7 cm<sup>3</sup> de CO) extraite du catalyseur, il s'ensuit que le rapport de ces quantités est très proche de  $\frac{5}{4}$ . Donc, ce qui, à priori, pouvait faire douter de la réduction complète du Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans les zones de craquage, semble corroborer le mécanisme d'isomorphisme de l'influence induite du support.

Néanmoins, l'on ne possède pas assez de données bibliographiques pour expliquer la formation du réseau de l'oxyde de chrome hexavalent, telle que le montre la branche de variation croissante de CrO<sub>3</sub> de la courbe 1 du diagramme XVII. Y-a-t-il influence isomorphique du réseau cristallin d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, au dépend d'une certaine distorsion, sur l'accroissement des oxydes de chrome hexavalents ?

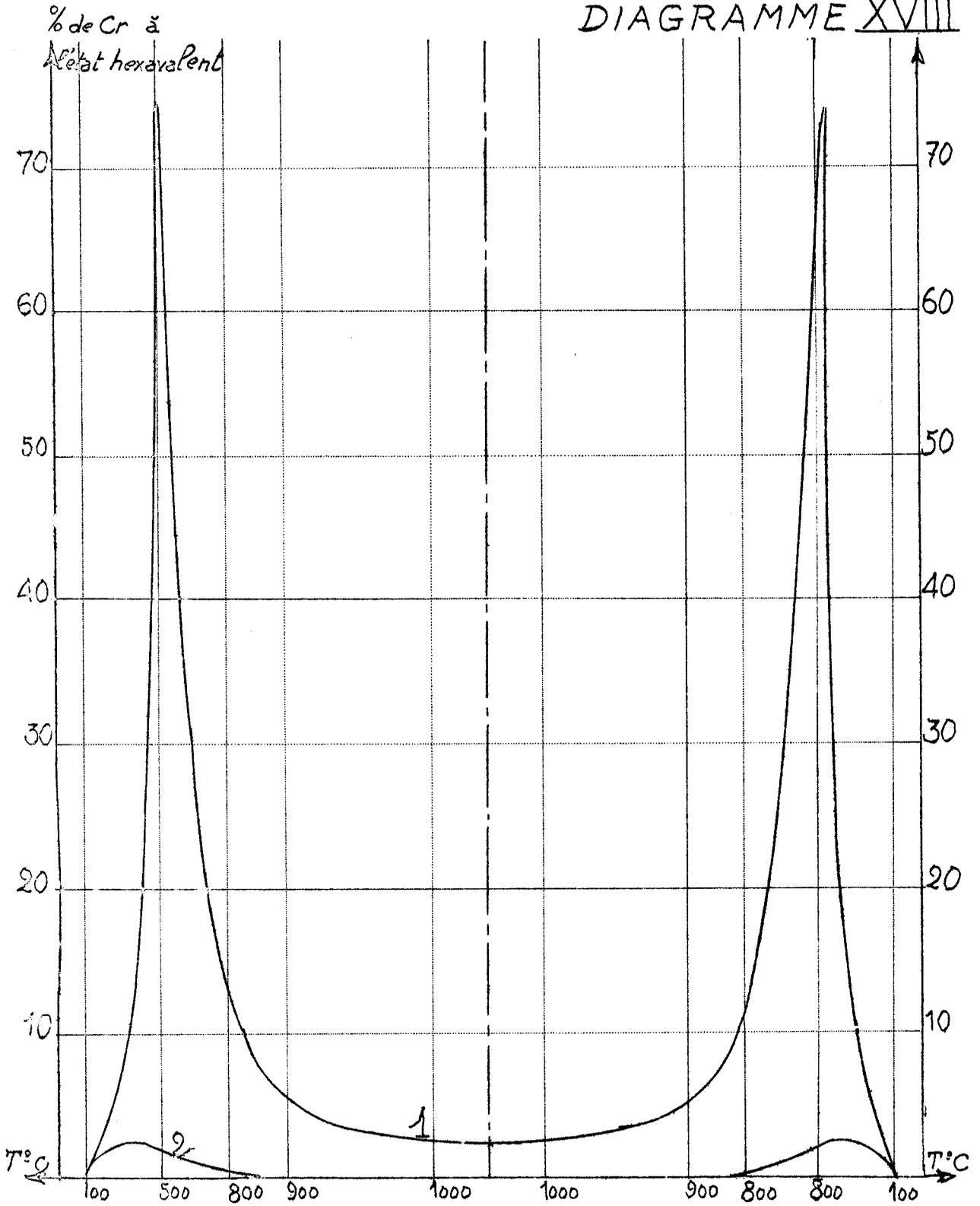
% de Cr à l'état hexavalent

DIAGRAMME XVII



Etat d'oxydation du { 1 Catalyseur Oxydé  
2 Catalyseur Réduit

DIAGRAMME XVIII



Etat d'oxydation du Catalyseur le long du lit  
1 catalyseur Oxydé  
2 catalyseur Réduit

CONCLUSION GÉNÉRALE
---------------------

Quelle que soit la nature du remplissage carborundum, alumine, alumine-oxyde de chrome, le craquage du méthane est une réaction en partie homogène.

D'après les courbes cinétiques relatives au craquage du méthane sur alumine et alumine-oxyde de chrome, nous observons toujours les trois phases de décomposition tel qu'il a été indiqué dans le chapitre I. Si la phase d'induction des radicaux initiateurs n'est plus apparente pour les deux derniers remplissages, les grandes surfaces mises en contact avec le milieu réactionnel en sont seules responsables.

L'énergie d'activation apparente de la pyrolyse du méthane est égale à 68 Kilocalories pour des remplissages de grains d'alumine. L'activité catalytique de l'alumine est subordonnée au protocole de régénération qu'elle subit avant tout craquage de méthane.

L'addition en surface d'une faible quantité de chrome à l'état d'oxyde, n'amène aucun changement notable au caractère catalytique de l'alumine.

L'oxyde de chrome semi-conducteur du type P, renforce l'activité déshydrogénante et hydrogénante de l'alumine.

De l'étude poussée relative à la réduction de l'oxyde de chrome déposé sur un support d'alumine, complétée d'une étude colorimétrique des concentrations des oxydes de chrome à l'état hexavalent formés après oxydation ou réduction du catalyseur, l'on peut conclure à la réduction complète de l'oxyde de chrome dans la zone de craquage du méthane.

Cette étude met également en évidence l'effet inducteur du support, en l'occurrence l'alumine, sur la stabilisation de l'état hexavalent de l'oxyde de chrome à des températures inférieures à 1.200 ° C environ.

## B I B L I O G R A P H I E

- 1 - J.E. GERMAIN - VANISCOTTE : Bull 1958, 319
- 2 - L.S. KASSEL : J.An-Chem.Soc 57, 833, 1935
- 3 - J.E. GERMAIN : Bull 1957, 484
- 4 - J. SANLAVILLE : Génie chimique 1957, 78, Lor
- 5 - BRUNMAUER - DEMING - TELLER : J.An.Chem.Soc. 1940-62- 1723
- 6 - TERTIAN et PAPEE : J.Chem. Phy. 1958-341
- 7 - HARTMANN : L.f. Phy. - 1936-102-709
- 8 - SHULMAN : Chem abst 35, 2383
- 9 - GREENFELDER, VOGEL et GOOD : Ind Eng Chem 1949, 41, 2573
- 10 - VANCE et DIXON : J.An.Chem.Soc 1941, 63, 176
- 11 - HINDIN et WELLER : ( J Phys. Chim. 1956, 60, 1501, 1506  
 ( Advances in catalysis 1957, IX, 70
- 12 - HULM et BLUE : Ind Eng Chem 1951, 43, 501
- 13 - GRIFFETH, HILL et PLANT : Trans Faraday Soc. 33- 1419, 1937
- 14 - PASCAL : Nouveau Traité de Chimie Minérale  
 Tome XIV
- 15 - CHARLOT : Analyse Quantitative
- 16 - S.W. WELLER et VOLTZ : J. An. Chem. Soc. 1954, 76, 4695
- 17 - YOSHIO MATSANAGA : Bull of Chem Soc of Japan. Nov. 1957, 30.8.868
- 18 - CORLATEANU - MIHAIL et IONESCO : J.Chem phy 56 - 6 - 1959

T A B L E des M A T I E R E S

	Pages
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I	
1) - Période d'induction	3
2) - " de décomposition rapide	4
3) - " de décomposition lente	4
CHAPITRE II	
- A - EFFET de L'ALUMINE	6
- B - ALTERATION de L'ALUMINE	8
CHAPITRE III	
- A - EFFET CATALYTIQUE	
a) Prétraitement	13
b) Variations du taux de craquage avec le temps	14
c) Calcul de la constante de vitesse k	15
- B - FORMATION D'OXYDE DE CARBONE	
a) Teneurs de CO dans les gaz de craquage	16
b) Essai de longue durée	17
c) Bilans d'Hydrogène	17
d) Oxyde de Carbone total mesuré expérimentalement	18



e) Calcul du nombre de $\text{cm}^3$ maximum de CO que l'on peut extraire du catalyseur	20
f) Etat du Catalyseur réduit "à fond" par le $\text{CH}_4$	22

#### INTERPRETATION

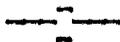
#### - C - ETAT D' OXYDATION DU CHROME SUR LE CATALYSEUR

a) Dosage du Chrome à l'état hexavalent par colorimétrie	25
b) Résultats	25
c) Comparaison des résultats de l'analyse colorimétrique de ceux obtenus par craquage du méthane.	
d) Intégration graphique le long du lit du catalyseur	28
e) Etat du lit	29

#### - D - DISCUSSION

1) - Réduction de l'oxyde de Chrome par le Méthane	29
2) - Effet d'induction du support dans la stabilisation des oxydes de chrome de valence supérieure à trois	32

#### CONCLUSION



TITRE DE LA THESE  
POUR L'OBTENTION DU TITRE DE DOCTEUR DE 3<sup>e</sup> CYCLE  
(CHIMIE DE LA HOUILLE)

---

EFFETS CATALYTIQUES  
DANS LE CRAQUAGE DU METHANE

---

Vu et approuvé,  
LILLE, le 18 Juin 1960

Le Doyen  
de la Faculté des Sciences de Lille,  
H. LEFEBVRE.

Vu et permis d'imprimer,  
LILLE, le 20 Juin 1960,

Le Recteur  
de l'Académie de Lille,  
G. DEBEYRE.