

50376

1966

N° d'ordre 63

37

50376

1966

37

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ
DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR-INGÉNIEUR

Mention Chimie de la houille

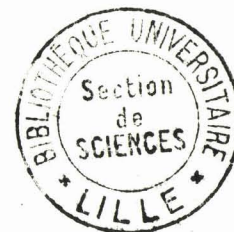
par

André DESGUERRE

Ingénieur E.N.S.C.L. - Licencié ès-Sciences

**DEMETHYLATION CATALYTIQUE DU TOLUENE
PAR LA VAPEUR D'EAU**

Thèse soutenue le 20 Décembre 1966.



JURY :

Président : Monsieur M. BLANCHARD

Examineurs { Monsieur J.E. GERMAIN
Monsieur J.P. BEAUFILS

UNIVERSITE de LILLE

FACULTE des SCIENCES

DOYENS HONORAIRES :

MM. PRUVOST, LEFEBVRE, PARREAU.

PROFESSEURS HONORAIRES :

MM. ARNOULT, BEGHIN, CAU, CHAPELON, CHAUDRON,
CORDONNIER, DEHEUVELS, DEHORNE, DOLLE,
FLEURY, GERMAIN, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG
Mme LELONG, MM. MAZET, MICHEL, NORMANT,
PARISELLE, PASCAL, PAUTHENIER, ROIG, ROSEAU,
ROUBINE, WIEMANN, ZAMANSKY, KAMPE de FERIET.

DOYEN :

Monsieur TILLIEU, Professeur de Physique

ASSESSEURS :

MM. DURCHON Professeur de Zoologie
HEUBEL Professeur de Chimie Générale

PROFESSEURS :

MM. BACCHUS Astronomie Calcul Numérique
BECART Physique
BERKER Mécanique des Fluides
BLOCH Psychophysiologie
BONNEMA-BEMIA Chimie et Physico-Chimie Industri-
BONTE Géologie appliquée elles
BOUGHON Mathématiques
BOUISSET Physiologie animale
BOURIQUET Botanique
CELET Géologie
CORSIN Paléobotanique
DECUYPER Mathématiques
DEDEKER Professeur associé de Mathématiques
DEFRETIN Biologie Marine
DEHORS Physique Industrielle
DELATRE Géologie
DELEAU Géologie
DELHAYE Chimie Minérale
DESCOMBES Calcul différentiel et intégral
GABILLARD Radioélectricité et Electronique
GERMAIN Chimie Générale et Chimie Organique
GLACET Chimie
GONTIER Mécanique des Fluides
HEIM de BALZAC Zoologie
HOCQUETTE Botanique Générale et Appliquée
LEBEGUE Botanique
Mme LEBEGUE Physique

M.	LEBRUN	Radioélectricité et Electronique
Mlle	LENOBLE	Physique
MM.	LIEBART	Radioélectricité
	LINDER	Botanique
	LUCQUIN	Chimie Minérale
	MARION	Chimie
Mlle	MARQUET	Mathématiques
MM.	MARTINOT-LAGARDE	Mécanique des Fluides
	MAUREL	Chimie
	MENESSIER	Géologie
	MONTREUIL	Chimie Biologie
	PARREAU	Mathématiques
	PEREZ	Physique Expérimentale
	PHAM MAU QUAN	Mécanique Rationnelle et Expérimentale
	POUZET	Calcul Numérique
	PROUVOST	Géologie
	SAVARD	Chimie Générale
	SCHALLER	Zoologie
	SCHILTZ	Physique
Mme	SCHWARTZ	Analyse Supérieure
MM.	TRIDOT	Chimie
	VIVIER	Biologie animale
	WATERLOT	Géologie et Minéralogie
	WERTHEIMER	Physique

MAITRES de CONFERENCES :

MM.	BEAUFILS	Chimie Appliquée
	BLANCHARD	Chimie Générale
	BOILLET	Physique
	BUI TRONG LIEU	Mathématiques
	CHASTRETTE	Chimie Générale
	COMBET	Mathématiques
	CONSTANT	Physique
	DERCOURT	Géologie et Minéralogie
	DEVRAINNE	Chimie Minérale
Mme	DRAN	Chimie Appliquée
MM.	FOATA	Mathématiques
	FOURET	Physique
	GAVORET	Physique
	HERZ	Mathématiques
	HUARD DE LA MARRE	Calcul Numérique
	LACOMBE	Mathématiques
	MAES	Physique
	METTETAL	Zoologie
	MONTARIOLO	Chimie
	MORIAMEZ	Physique
	MOUVIER	Chimie
	NGUYEN PHONG CHAU	Physique
	PANET	Electromécanique
	RAUZY	Mathématiques
	SAADA	Physique

MM. SEGARD	Chimie Biologique
TUDO	Chimie Minérale Appliquée
VAZART	Botanique
VAILLANT	Mathématiques
VIDAL	Physique Industrielle

SECRETAIRE GENERAL, ATTACHE PRINCIPAL : Monsieur LEGROS

ATTACHES D'ADMINISTRATION :

MM. COLLIGNON
FACON
JANS
LEROY

A mes Parents

avec l'expression de toute ma reconnaissance

A ma Femme

et à mes Filles

toute ma tendresse

En hommage à

Monsieur J.E. GERMAIN

Directeur de l'E.N.S.C.L.

Professeur à la Faculté des Sciences de Lille

Ce travail a été effectué dans les laboratoires de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, sous la direction de Monsieur le Professeur J.E. GERMAIN dont les conseils avisés m'ont été très précieux au cours de ces trois années de recherche.

Je remercie Monsieur BLANCHARD et Monsieur BEAUFILS d'avoir accepté de juger ce travail.

Qu'il me soit permis aussi, d'adresser à Monsieur DUHAMEL et à Mademoiselle HEUDE toute ma reconnaissance pour l'aide que j'ai été heureux de trouver auprès d'eux.

Que la direction des laboratoires de recherche du C.E.R.CHAR trouve ici l'expression de ma sincère gratitude pour leur aide financière qui m'a permis de faire ces années d'études complémentaires.

A tous mes camarades, j'adresse avec mes remerciements, pour l'aide qu'ils m'ont apportée, l'expression de ma sincère amitié.

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

La désalkylation des Alkyl-Benzènes est devenue au cours des récentes dernières années un problème d'actualité. Le but poursuivi étant la mise au point d'un procédé de transformation des Aromatiques méthyl substitués en un produit chimique de base mieux adapté aux besoins actuels de l'industrie.

Dans la plupart des cas le procédé utilisé est une hydrogénolyse sous pression (5 à 10 Ath) et à haute température (700°C) avec ou sans catalyseur : celui-ci étant le plus souvent à base d'oxydes de métaux de transition (Fe, Co, Ni, Cr) déposés sur support d'Alumine ou de Kieselguhr ou bien préparé par coprécipitation. Les publications relatives à ces travaux sont nombreuses et d'origines variées : Allemandes, Russes ou Américaines (1) (2).

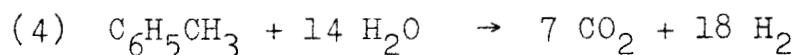
Plus récemment certains chimistes ont pensé utiliser, pour ces réactions, la vapeur d'eau qui remplacerait avantageusement l'hydrogène si l'on réussissait à mettre au point un procédé catalytique industrialisable. A.A. BALANDIN et T.A. SLOVOKHOTOVA en Russie (3) (4) (5) (6) (7) sont avec les Allemands C. KROEGER et V. BARON (8) les auteurs les plus souvent cités pour leurs travaux relatifs à cette recherche. Certains brevets de fabrication ont même été déposés en Grande-Bretagne (9) concernant

la déméthylation des xylènes par la vapeur d'eau sur un catalyseur Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , K_2CO_3 .

Dans le cadre de cette recherche générale notre travail s'est limité à l'étude de la réaction de déméthylation catalytique du Toluène par la vapeur d'eau.

Les publications faites à ce jour sur ce problème précis sont encore d'origine Russe pour la plupart (10)(11) (12) les travaux commencés depuis peu en France n'ayant pas encore fait l'objet de communications scientifiques.

On peut choisir pour cette désalkylation par la vapeur d'eau l'écriture réactionnelle suivante qui permet de justifier la présence de tous les produits recueillis.



Les 3 premières réactions conduisent à la production de benzène qui est le produit principal industriellement très intéressant.

Les réactions (4) et (5) sont celles du craquage du noyau aromatique par l'eau et du craquage thermique. Elles abaissent toutes deux le rendement de l'opération et le coke produit est la cause de la désactivation rapide du catalyseur par encrassement, c'est-à-dire par un recouvrement des sites actifs du catalyseur par un dépôt de carbone.

Le but de notre recherche a donc été de trouver, si possible, un nouveau catalyseur ou un promoteur donnant une plus grande stabilité de l'activité en évitant cet encrassement, et qui pourrait économiquement justifier la transformation du Toluène en benzène ; la différence de prix entre ces deux Aromatiques étant assez faible.

Notre travail a donc consisté en une suite d'essais exploratoires qui nous ont conduit, après avoir employé un certain nombre d'oxydes métalliques comme catalyseurs, à rechercher un procédé de dopage d'un catalyseur de base satisfaisant et à déterminer la quantité optimum de promoteur à ajouter.

C H A P I T R E I

-:-

- M O D E O P E R A T O I R E -

-:-:-:-:-

I - M A T E R I E L U T I L I S E E T T E C H N I Q U E D ' I N J E C T I O N .

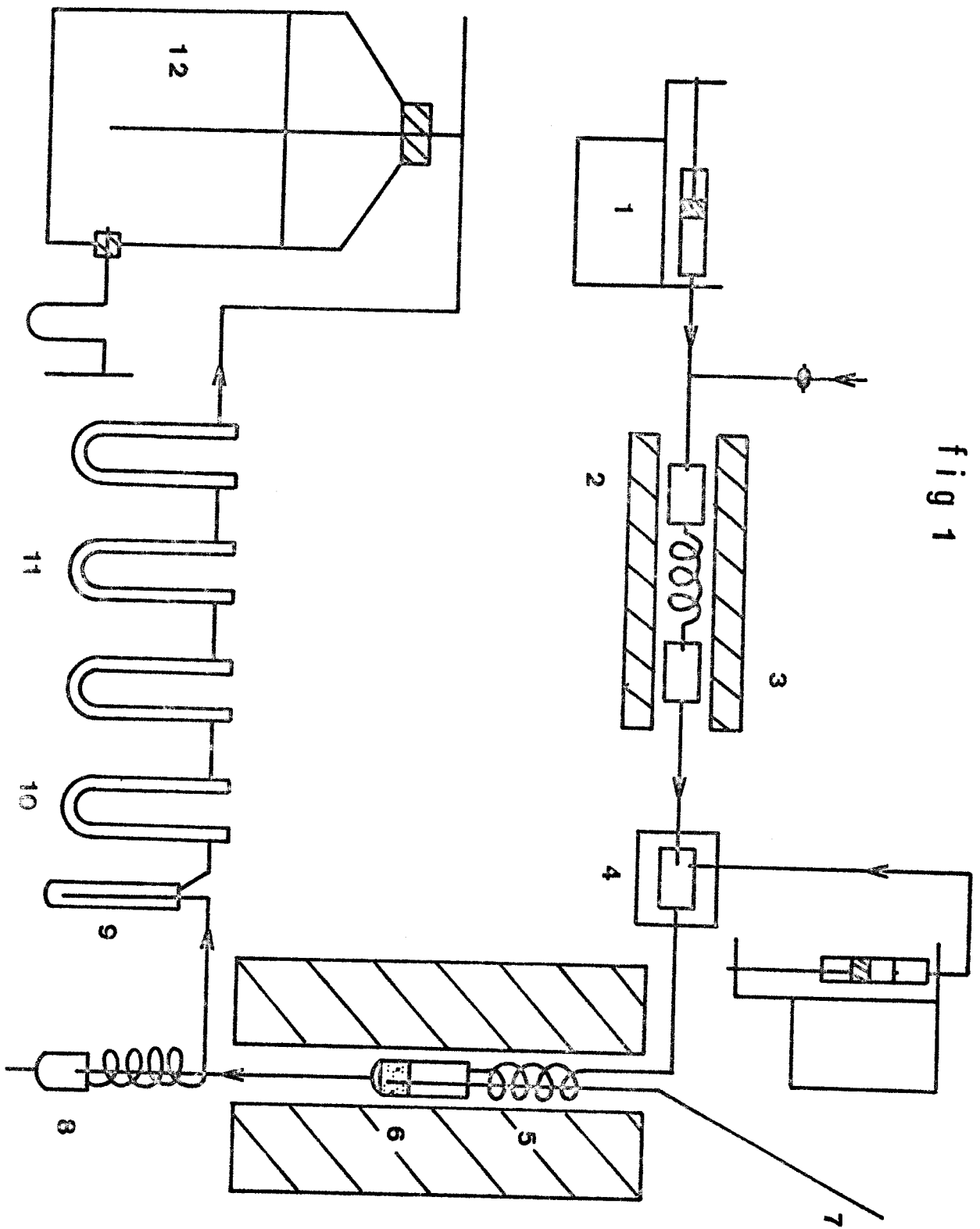
Le montage utilisé comprenait trois parties distinctes (Fig. 1).:

- Un circuit d'épuration des gaz de régénérateur du catalyseur.
- Un système d'injection de l'eau et du toluène et le réacteur.
- Un circuit de récupération et de dosage des produits de la réaction.

1°) Circuit d'épuration.

Il est classiquement composé d'un four à cuivre réduit permettant l'élimination de l'oxygène présent dans l'hydrogène et d'un système d'épuration comprenant un piège à charbon actif et deux autres à actigel.

fig 1



2°) Le système d'injection.

Il comprend essentiellement deux seringues, mues chacune par un perfuseur à vitesse variable. Ces seringues sont en verre et le piston est muni d'un joint torique afin de supprimer les fuites observées avec les seringues à piston de verre rôdé. Celle qui est utilisée pour le toluène travaille en position verticale ; un joint d'eau évitant le contact direct de l'hydrocarbure et du joint torique.

L'eau est injectée (1) dans un évaporateur (2) et la vapeur surchauffée à 350°C (3).

Le toluène est alors admis dans cette vapeur sèche et instantanément vaporisé dans une enceinte chauffée (4).

Le mélange des deux produits à l'état gazeux, après un nouveau préchauffage dans un serpentin en pyrex à la température du réacteur (5), passent sur le lit catalytique (6) retenu par une plaque frittée.

Le réacteur, lui aussi en pyrex, est placé dans un four électrique dont la température est maintenue constante par une régulation électronique.

La température du lit catalytique est mesurée par un couple thermo-électrique placé dans un puits ménagé dans le réacteur (7).

3°) Circuit de récupération des produits. Dosages.

Les produits de la réaction après passage dans un réfrigérant à glace (8) puis dans un piège à carboglace (9) sont séparés en produits liquides et gazeux.

La fraction liquide qui comprend l'eau est décantée et les hydrocarbures, après séchage sur CaCl_2 , sont analysés par chromatographie en phase gazeuse, sur un appareil Perkin-Elmer F-20. La colonne utilisée est en acier. Elle mesure 2 mètres de long et a une section interne de 2,7 mm. Sa phase stationnaire est le Di.n.décylphtalate déposé sur chromosorbs R 60/80 mesh.

Le mélange des hydrocarbures est injecté, à 110°C . L'appareil utilisé est étalonné en traçant $\log \frac{N_B}{N_T}$ en fonction de $\log H_B/H_T$: N_B et N_T étant le nombre de moles de benzène et de toluène dans le mélange ; H_B et H_T la hauteur des pics correspondant obtenus sur l'enregistrement.

La précision de cette analyse est de l'ordre de 3 %.

Les gaz sont analysés par fractionnement. On dose le CO_2 par gravimétrie en l'absorbant sur amiante sodé (10), le CO par gravimétrie après son oxydation en CO_2 sur ponce sulfo-iodique (11). Le mélange restant est récupéré dans un gazomètre (12) à pression constante et analysé sur un appareil de chromatographie des gaz Fisher.

Ce mélange ne comprenant que de l'hydrogène ou du méthane, ce dernier seul est dosé. Pour ce faire, nous avons étalonné l'appareil utilisé au moyen de mélange étalon de méthane et d'hydrogène de composition connue. En portant sur un graphique la hauteur du pic de méthane en fonction du pourcentage en méthane dans le mélange gazeux on obtient une droite passant par l'origine.

II - DESCRIPTION D'UN ESSAI. INTERPRETATION DES RESULTATS.

Nous avons effectué, sur tous les catalyseurs utilisés, deux types de manipulations ;

- Une étude de l'encrassement.
- Un bilan global effectué sur 2 heures.

1°) Essai d'encrassement.

Au cours de ces manipulations nous avons suivi les variations de l'activité spécifique du catalyseur pour la réaction de déméthylation. Pour ce faire, nous avons effectué, toutes les 10 mn., de petites prises d'essais des hydrocarbures liquides à la sortie du réacteur et nous les avons analysées. Nous avons ainsi tracé, en fonction du temps, la courbe représentative des variations de la fraction molaire en benzène dans les hydrocarbures liquides récupérés. Cette courbe est aussi la représentation de la variation de l'état d'encrassement du catalyseur au cours de la manipulation.

2°) Bilan. Mesure de la sélectivité.

Nous avons calculé les bilan sur les atomes-grammes de carbone injectés et récupérés sous forme de produits gazeux, liquides ou solides.

Soient :

- n_o : Le nombre d'atomes-grammes de carbone injectés
- n_g : Le nombre d'atomes-grammes de carbone dans les gaz récupérés (CO_2 , CO , CH_4).
- n_s : Le nombre d'atomes-grammes de carbone dans le coke déposé sur le catalyseur et que l'on brûle après la réaction.

- $n_l = n_o - (n_g + n_s)$: Le nombre d'atomes-grammes de carbone dans les hydrocarbures liquides.
- N_T^o : Le nombre de molécules-grammes de toluène injectées.
- N_B : Le nombre de molécules-grammes de benzène dans les hydrocarbures liquides récupérés.
- N_T : Le nombre de molécules-grammes de toluène dans les hydrocarbures liquides récupérés.

Si on obtient par analyse chromatographique la valeur de

$$\frac{N_B}{N_T} = a$$

Nous avons alors : n_l étant égal à $6 N_B + 7 N_T$

$$N_B = \frac{n_l}{\frac{7}{a} + 6} \quad \text{et} \quad N_T = \frac{n_l}{7 + 6a}$$

Ce qui permet de calculer :

- $\frac{N_B}{N_T^o}$: Le taux de transformation utile.
- $\frac{N_T^o - N_T}{N_T^o}$: Le taux de transformation global.
- $\frac{TTU}{TTG} = \frac{N_B}{N_T^o - N_T}$: Le rendement de la réaction.

Remarques : Il a été effectué sur chaque charge de catalyseurs plusieurs essais. Entre chaque manipulation le catalyseur était régénéré par passage d'un gaz ou d'un mélange gazeux. La méthode utilisée sera précisée pour chaque catalyseur.

C H A P I T R E II

-:-

- ESSAIS PRELIMINAIRES -

-:-:-:-

Nous avons voulu, en utilisant le même catalyseur, Ni, $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, vérifier que nous trouvions des résultats comparables à ceux fournis par les laboratoires du CERCHAR.

I - PREPARATION DU CATALYSEUR.

Le catalyseur est préparé par imprégnation d'un support inactif pour la réaction considérée.

Après avoir fait un essai, nous avons choisi l'alumine Péchiney activée en poudre. Après tamisage la fraction conservée, 20-21 granulométrie Afnor, est calcinée au four à moufle à 550°C pendant 4 heures.

La méthode utilisée pour le dépôt des métaux sur le support consiste en une imprégnation, sous vide, de l'alumine dégazée à 350°C, par des solutions de nitrates de nickel et de chrome (Fig. 2).

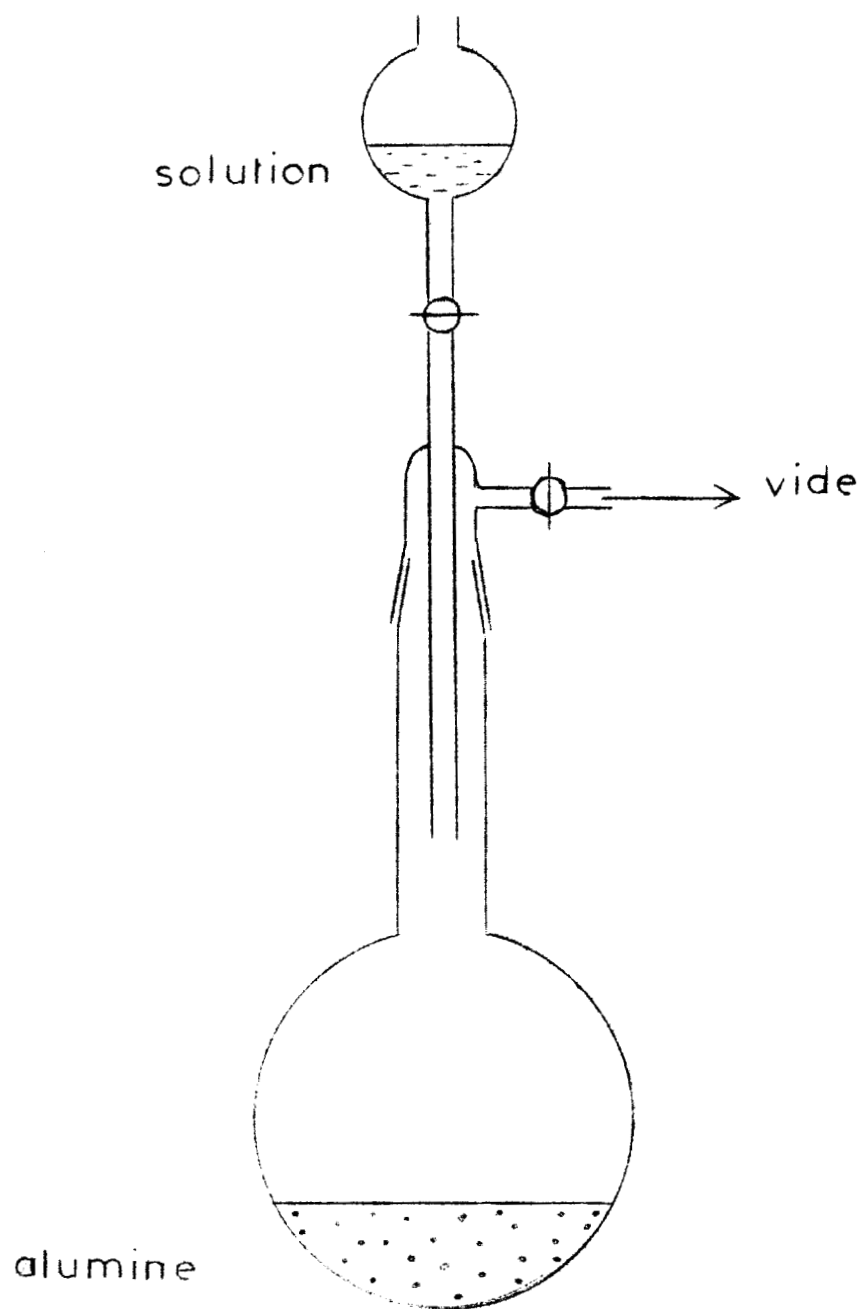


fig 2



Le mode opératoire suivi a été celui mis au point par M. OSTYN dans le Laboratoire de Chimie Générale (13) :

- 25 g. d'alumine sont dégazés à 350°C sous un vide de 0,3 mmHg pendant 4 heures.
- On laisse refroidir sous vide.
- 50 cm³ de la solution d'imprégnation sont introduits dans le ballon toujours sous vide. On agite.
- On rétablit la pression et l'on fait bouillir sous réfrigérant ascendant pour ne pas concentrer et éviter un dépôt.
- On filtre sur Buchner puis on sèche l'alumine imprégnée à l'étuve à 110°C pendant 20 heures.
- Le nitrate est décomposé sous H₂ à 300°C pendant 3 heures.

Nous avons procédé de la même façon et successivement pour le Ni puis pour le chrome.

Les masses de matières actives déposées sont déterminées par le dosage du Ni et du Cr dans les solutions d'imprégnation et dans les filtrats.

Le nickel est dosé par la précipitation de la diméthyl-glyoxime du nickel (14) et le chrome par oxydymétrie (15).

Nous avons ainsi obtenu un catalyseur désigné par la nomenclature A₄₅ et dont la composition est la suivante :

Ni : 8,4 g.
Cr : 0,84 g.
Al₂O₃ : 100 g.

et dont l'aire spécifique mesurée au B.E.T. gravimétrique est de :
105 m²/g.

II - ETUDE DU CATALYSEUR A₄₅.

1°) Conditions opératoires.

La charge catalytique utilisée est de 16,7 g. de A₄₅. Les températures de réaction : 375°C et 410°C. Les vitesses d'injections sont :

pour l'eau 2,95 g/h.
pour le toluène 2,45 g/h.

Ce qui donne pour $R = \frac{\text{Nb de moles de H}_2\text{O}}{\text{Nb de moles de Toluène}}$ la valeur 6,1

et pour le temps de contact : 1,8 secondes environ.

La régénération est effectuée entre chaque essais de la façon suivante expérimentée par des chercheurs Russes (10) :

- Passage à 3 l./h. d'un mélange d'O₂ et N₂ à 3 % d'oxygène, pendant 5 heures, à 410°C.
- Puis réduction du catalyseur par l'hydrogène à la même température pendant 15 heures.

Au cours du passage de l'oxygène on brûle le coke et on dose ainsi le carbone déposé en pesant le gaz carbonique obtenu.

Nous avons, au cours des essais, vérifié que le coke éliminable était entièrement brûlé au bout de 5 heures de passage du mélange O₂-N₂.

2°) Etude de l'encrassement. (Fig. 3).

Les courbes obtenues en portant les valeurs de la fraction molaire en benzène, en fonction du temps de travail du catalyseur, montrent que l'activité du catalyseur décroît très rapidement au début de la manipulation, puis de plus en plus lentement, sans cependant atteindre un véritable palier. La courbe représentative n'étant ni celle d'une fonction hyperbolique ni celle d'une fonction exponentielle.

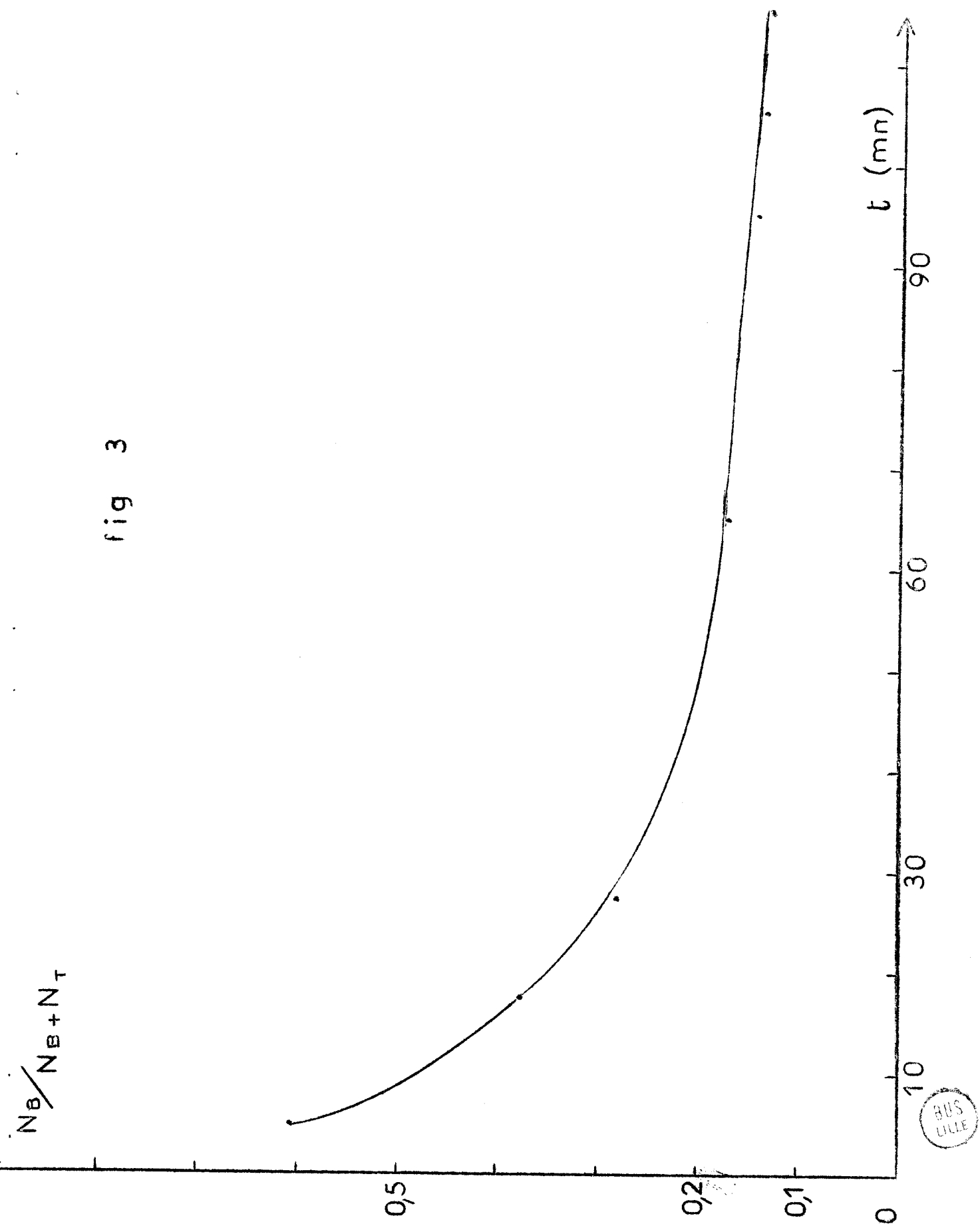
Au cours des essais, nous avons prouvé que l'activité initiale observée n'était pas due à une réaction d'hydrogénolyse qui se produirait grâce à l'hydrogène fixé par absorption à la surface du catalyseur.

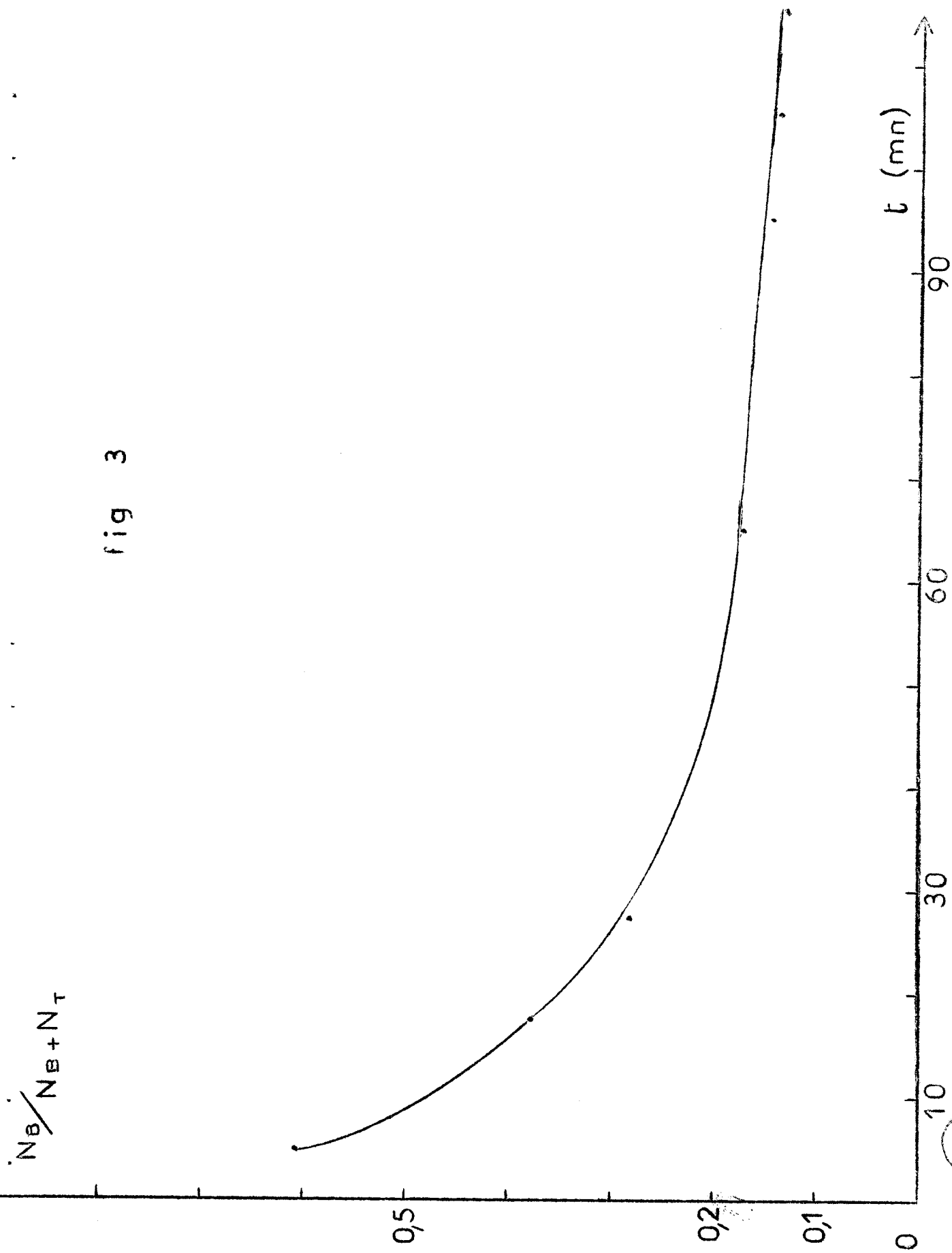
En effet, lorsque au cours d'une manipulation nous injectons l'eau seule pendant une demi-heure, afin de chasser l'hydrogène, l'activité initiale du catalyseur restait la même, et la courbe conservait la même allure.

3°) Bilans. Mesure de la sélectivité.

Les essais ont été faits à 375°C et 410°C entre les temps 0 et 2 heures.

Nous avons fait une moyenne des résultats des différentes manipulations réalisées sur la même charge, dans les mêmes conditions.





BUS
LILLE

fig 3

T°C	GAZ					LIQ.	SOLIDES	TTU	TTG	Rt
	Vol- to- tal cm ³ TPN	% CO ₂	% CO	% CH ₄	% H ₂	$\frac{N_B}{N_T}$	Nb de C dans le coke			
375°	1240	20,7	1,15	2,90	75,3	0,196	0,000706	15,90	17,57	90,6
410°	2012	21,7	2,34	3,65	72,3	0,3	0,00105	22,30	25,40	87,2

Nous avons alors calculé à partir de ces résultats un bilan en masse afin de comparer les valeurs obtenues à celles données par la littérature pour les mêmes conditions opératoires (Résultats fournis par le CHERCHAR).

1,31 Kg de Toluène → 1 Kg de Benzène

+ 12,7 g. de carbone dans le coke
 + 0,75 Kg de CO₂
 + 1,46 m³ de gaz { 1,45 % CO
 { 3,62 % CH₄
 { 94,93 % H₂

Les publications donnant :

1,30 Kg de Toluène → 1 Kg de Benzène

+ 12 g. de carbone dans le coke
 + 0,7 Kg de CO₂
 + 1,46 m³ de gaz { 3 % CO
 { 4,5 % CH₄
 { 92,5 % H₂

Nos résultats expérimentaux sont en assez bon accord avec ceux donnés par d'autres auteurs. Nous avons donc pu utiliser cette technique opératoire pour notre étude des autres catalyseurs.

C H A P I T R E I I I

-:-

RECHERCHE D'UN NOUVEAU
CATALYSEUR

-:-:-:-:-

I - CATALYSEUR RHENIUM SUR Al_2O_3 .

1°) Préparation du catalyseur.

Ce catalyseur, comme tous ceux que nous avons testés par la suite, a été préparé en déposant par évaporation à sec un sel du métal décomposable par la chaleur, sur alumine Péchiney 'A'. Dans le cas présent, nous avons utilisé le perrhénate d'ammonium en solution aqueuse à 3 % en poids. L'évaporation a été réalisée au bain de sable, lentement, et en agitant de façon continue.

La poudre obtenue est séchée à l'étuve à 125°C pendant 15 heures puis décomposée sous H_2 de la façon suivante :

- 5 heures à 230°C. Départ de l'eau. Décomposition du perrhénate donnant Re_2O_7 .
- 2 heures à 300°C. Réduction de Re_2O_7 en ReO_2 .
- 2 heures à 400°C. Début de la réduction de ReO_2 .
- 15 heures à 500°C. Réduction de ReO_2 .

Le rhénium déposé sur le catalyseur n'est pas à l'état de métal. Des dosages effectués dans le Laboratoire ont permis d'attribuer au composé oxygéné obtenu, la formule globale ReO correspondant au degré d'oxydation moyen mesuré (16).

Le rhénium est dosé sur le catalyseur par gravimétrie, en précipitant à partir d'une solution nitreuse filtrée, pour éliminer l'alumine, le composé $\text{ReO}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}$. Le réactif utilisé étant le chlorure de tétra-phényl arsenium.

Le catalyseur obtenu contient 30,2 % en poids de rhénium métallique, il est désigné par le symbole B_{97} .

2°) Etude de l'encrassement et de la régénération.

Nous avons utilisé une charge catalytique de 10 g. Les essais ont été effectués à 450°C et à 495°C en utilisant pour l'eau les vitesses d'injection 2,95 et 5,9 g./h. et pour le toluène 2,45 g./h. toujours.

Entre chaque essai, le catalyseur a été régénéré soit en faisant passer un courant d'hydrogène à 500°C pendant 20 heures, soit en brûlant, à 250°C, le carbone déposé par le mélange oxygène-azote à 3 % d'oxygène, puis en réduisant sous hydrogène à 500°C pendant 15 heures. La régénération dans les deux cas est complète. On ne note pas de désactivation irréversible ; mais lorsque l'on utilise l'oxygène la reproduction des essais est moins bonne : l'activité augmentant ou diminuant d'une manipulation à l'autre pour les mêmes conditions opératoires.

Nous avons ainsi tracé, d'après les résultats expérimentaux obtenus, les courbes représentatives des variations de l'activité spécifique en fonction du temps.

On porte pour cela $X = \frac{N_B}{N_B + N_T}$ en fonction du temps de travail (Fig. 4).
En traçant $\frac{1}{X} = \frac{N_B + N_T}{N_B}$ nous avons obtenu une droite ce qui montre que l'encrassement du catalyseur varie au cours du temps comme une fonction hyperbolique.

On peut donc écrire X sous la forme $\frac{1}{aX + b} = \frac{N_B}{N_B + N_T}$ et $\frac{1}{X} = at. + b$.

Le coefficient angulaire ''a'' obtenu sur les graphiques peut servir, sinon à mesurer, du moins à comparer les vitesses d'encrassement pour différentes conditions opératoires.

Nous avons donc ainsi étudié l'influence de la température et de la valeur de :

$$R = \frac{\text{Nb de moles d'eau injectées}}{\text{Nb de moles de toluène injectées}}$$

sur cette vitesse d'encrassement.

- Quand la température croît l'activité du catalyseur croît et la vitesse d'encrassement diminue. (Fig. 5)
- Quand le rapport R grandit, l'activité croît et la vitesse d'encrassement diminue. (Fig. 6)

La température et le rapport R ont des effets semblables dans leurs variations ; celui de R étant minimisé par la diminution du temps de contact.

fig 4

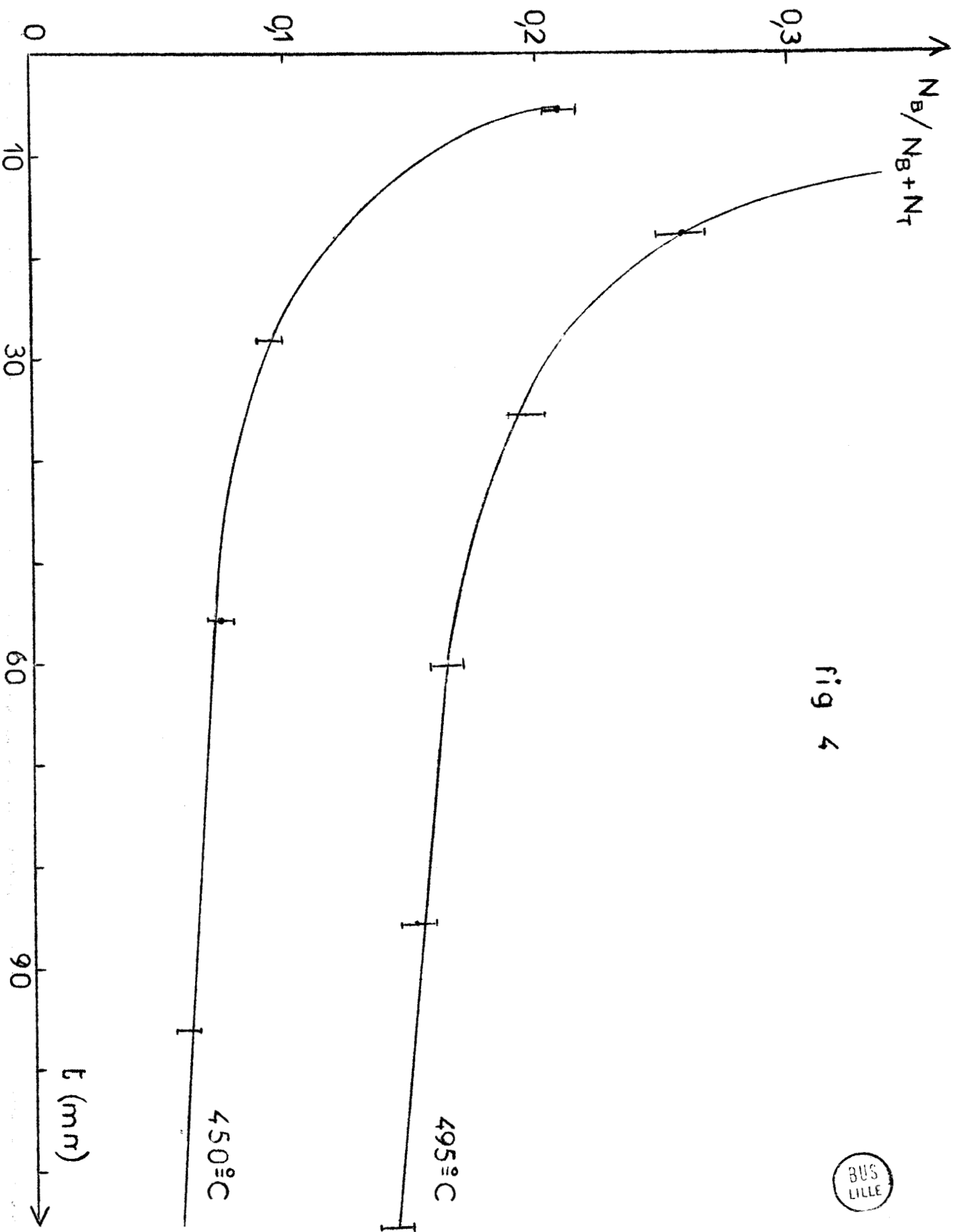
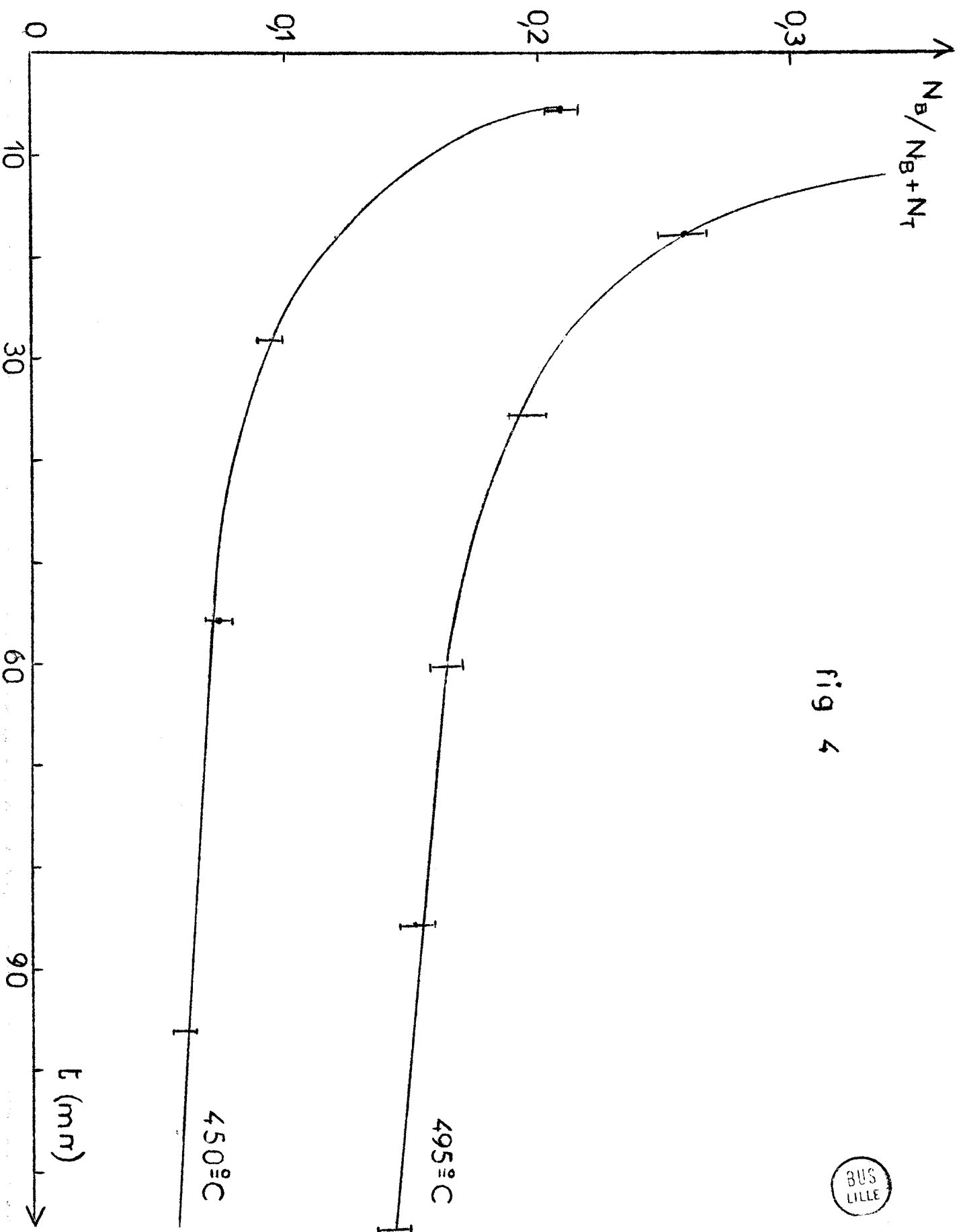


fig 4



$$\frac{N_B + N_T}{N_B}$$

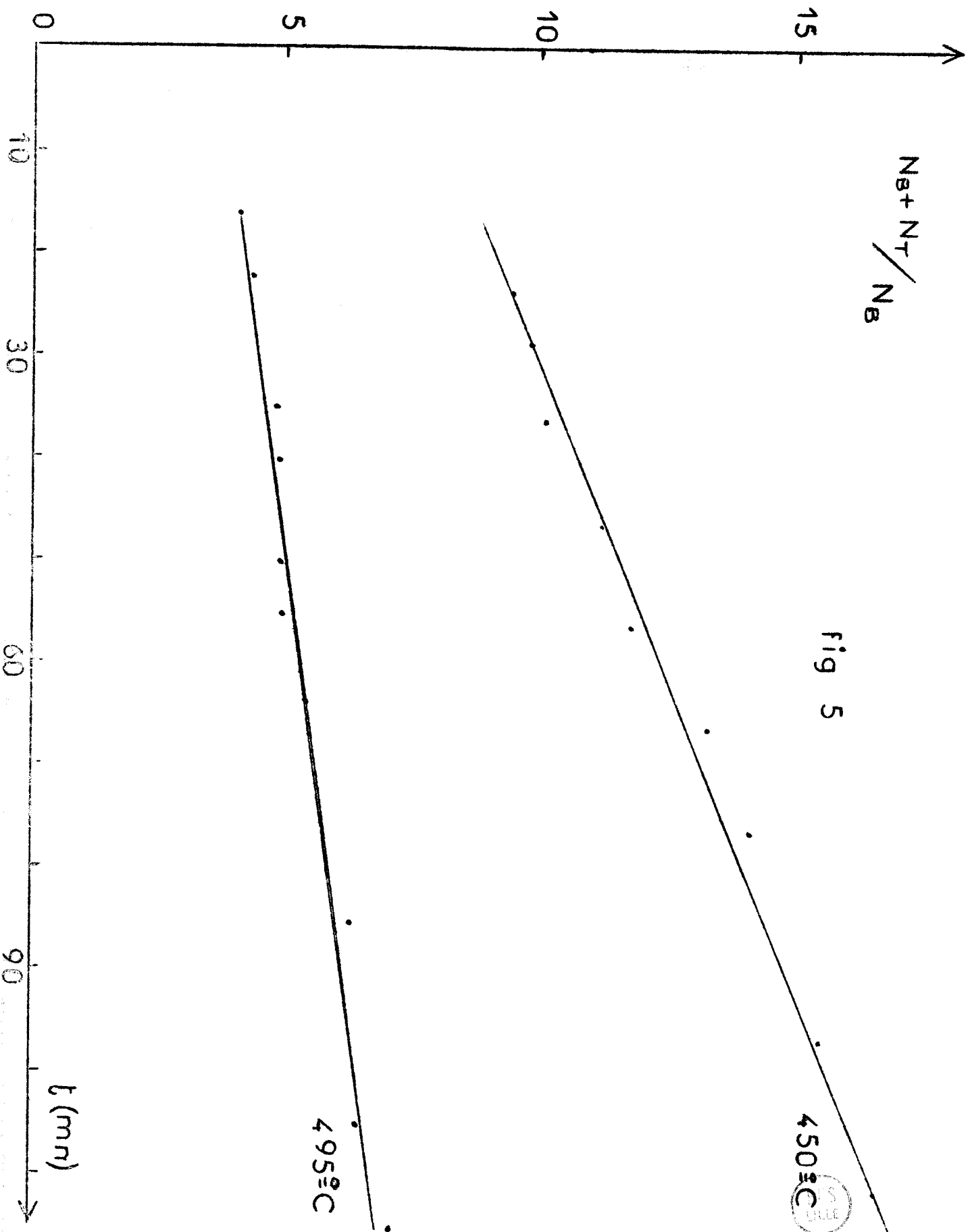
fig 5

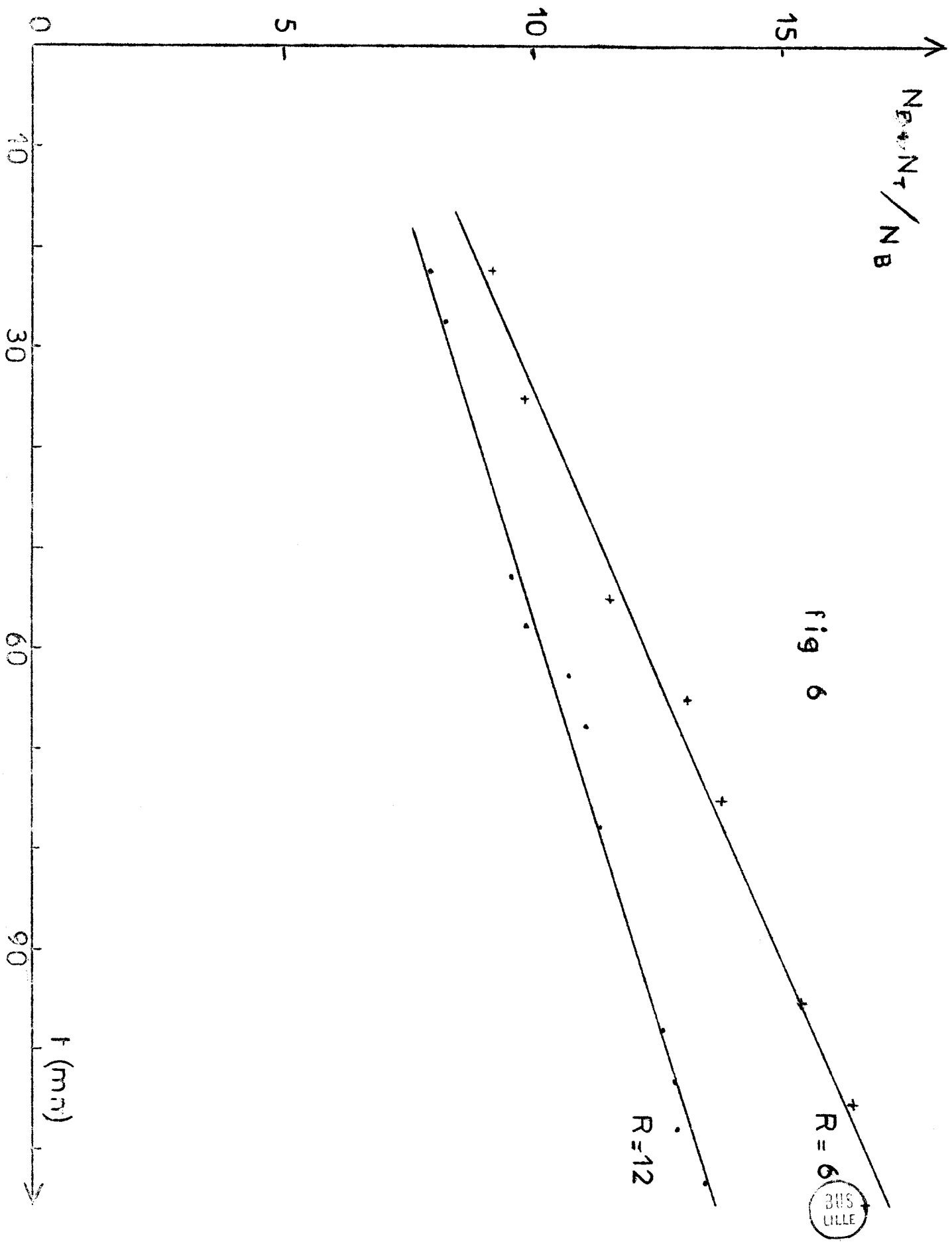
450°C



495°C

t (mn)





L'élévation de température en favorisant une élimination partielle du carbone déposé par l'hydrogène justifierait la diminution de la vitesse d'encrassement observée lors des essais.

L'augmentation de R qui a le même effet sur la vitesse d'encrassement doit favoriser la combustion partielle du coke déposé lors de la réaction.

Cependant, quelles que soient les conditions opératoires, les courbes d'encrassement obtenues sont comparables à celles tracées pour le catalyseur A₄₅. Nous n'obtenons jamais un palier d'activité.

3°) Bilans, mesure du rendement.

Les essais sur B₉₇ ont été effectués à 450°C et 495°C pour les valeurs 6 et 12 du rapport R.

Nous avons ainsi observé l'effet des variations de température du rapport R sur la sélectivité du catalyseur.

T°C	R	Vol. total cm ³ TPN	% CO ₂	% CO	% CH ₄	Nb de C dans le coke	TTU	TTG	Rt
450°	6	1740	20,6	1,19	1,40	0,001	10,3	13,8	74,7
	12	3103	23,8	1,12	1,27		12,1	21	60,6
495°	6	4161	22,3	3,03	2,75	0,0012	19,05	30,6	62,3
	12	7460	24,3	3,08	2,34	0,0011	24	46,8	51,3

Nous observons, comme il était prévu, une diminution de la sélectivité lorsque la température ou R augmentent ce qui favorise les réactions du craquage par l'eau et du craquage thermique.

4°) Conclusions.

Le catalyseur au rhénium est moins actif que celui au Ni, Cr_2O_3 . La nécessité, pour obtenir des taux de transformation comparables à ceux de A_{45} , de travailler à plus haute température abaisse considérablement sa sélectivité.

Ce catalyseur s'encrasse de la même façon que A_{45} . Il se régénère simplement et efficacement par passage de H_2 à 500°C mais sa faible activité ne permet pas de le retenir.

II - ETUDE D'UN CATALYSEUR AU COBALT.

1°) Préparation du catalyseur..

Nous avons utilisé la même méthode : imprégnation, par évaporation à sec, de l'alumine Péchiney 'A'.

La solution utilisée était une solution aqueuse de nitrate de cobalt R.P. (12,4 g. de nitrate + 100 cm^3 d'eau).

Le catalyseur terminé, il a été séché à 150°C pendant 16 heures à l'étuve. Le nitrate se décompose alors partiellement.

Puis, il a été réduit sous H_2 à 500°C pendant 24 heures.

Nous avons ainsi préparé 22,13 g. d'un catalyseur contenant 2,5 g. de cobalt métallique et que l'on nomme C_{124} .

2°) Etude de l'encrassement, Essais de régénération.

Les conditions opératoires étaient les suivantes:

- Charge de 15 g. de catalyseur.
- Température du lit catalytique = 400°C.
- Vitesse d'injection eau = 2,95 g./h.
toluène = 2,45 g./h.

Les courbes obtenues en portant en fonction du temps les valeurs du rapport $N_B/N_B + N_T = X$, sont un peu différentes de celles tracées pour les catalyseurs précédents. On observe une baisse très rapide d'activité, puis après 40 mn de fonctionnement une variation très lente et apparemment linéaire. Nous obtenons un pseudo palier (Fig. 7).

Entre chaque essai nous avons tenté de régénérer le catalyseur par les deux méthodes utilisées pour les autres, mais aucune ne s'est révélée efficace. Après chaque régénération le pseudo palier est de plus en plus bas.

Nous avons d'ailleurs pu tracer une courbe rendant compte de cet encrassement irréversible en portant $N_B/N_B + N_T$ en fonction de la durée de travail total sans tenir compte des régénérations. (Fig.8).

La charge utilisée, après 43 heures de travail, est presque totalement inactive.

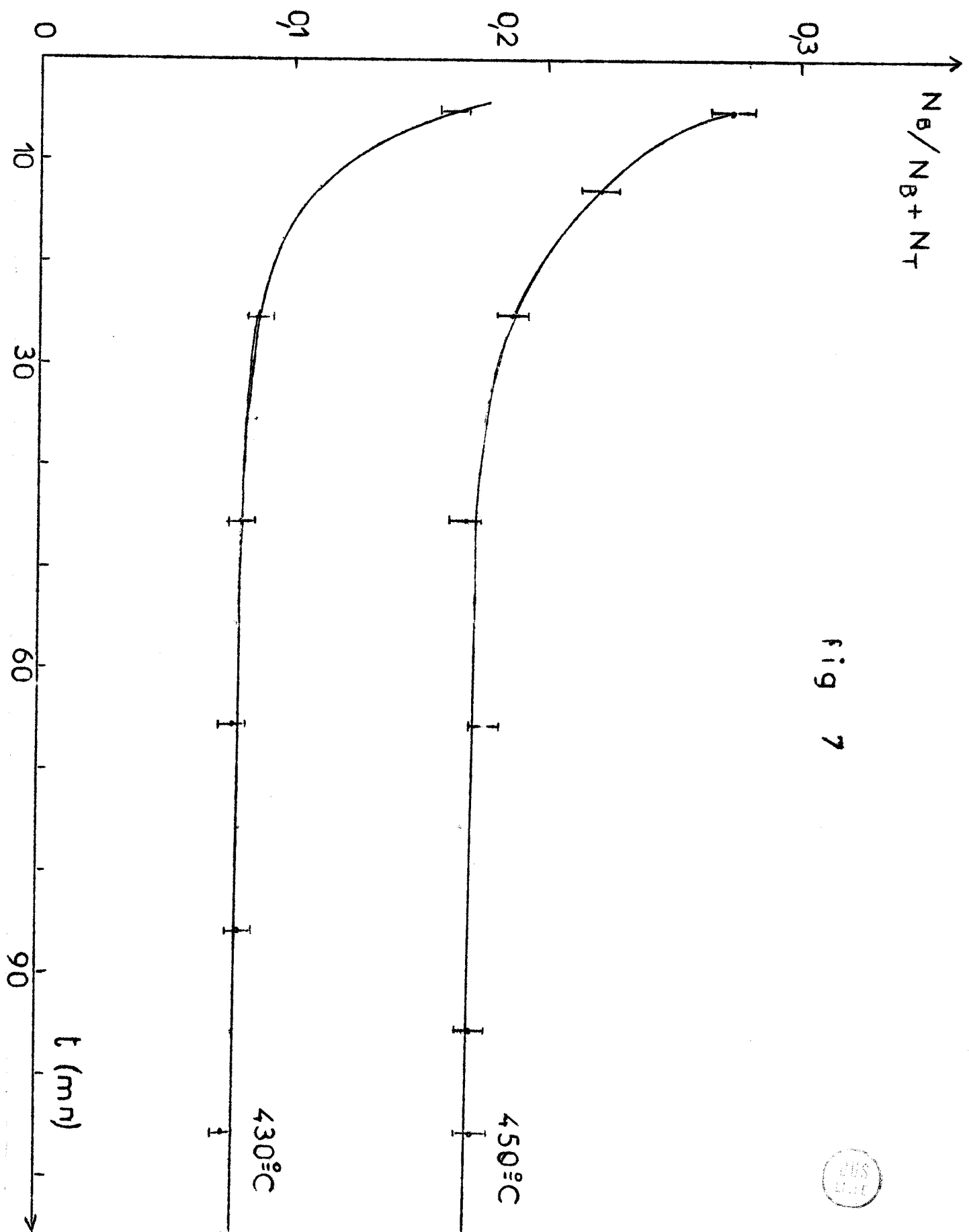
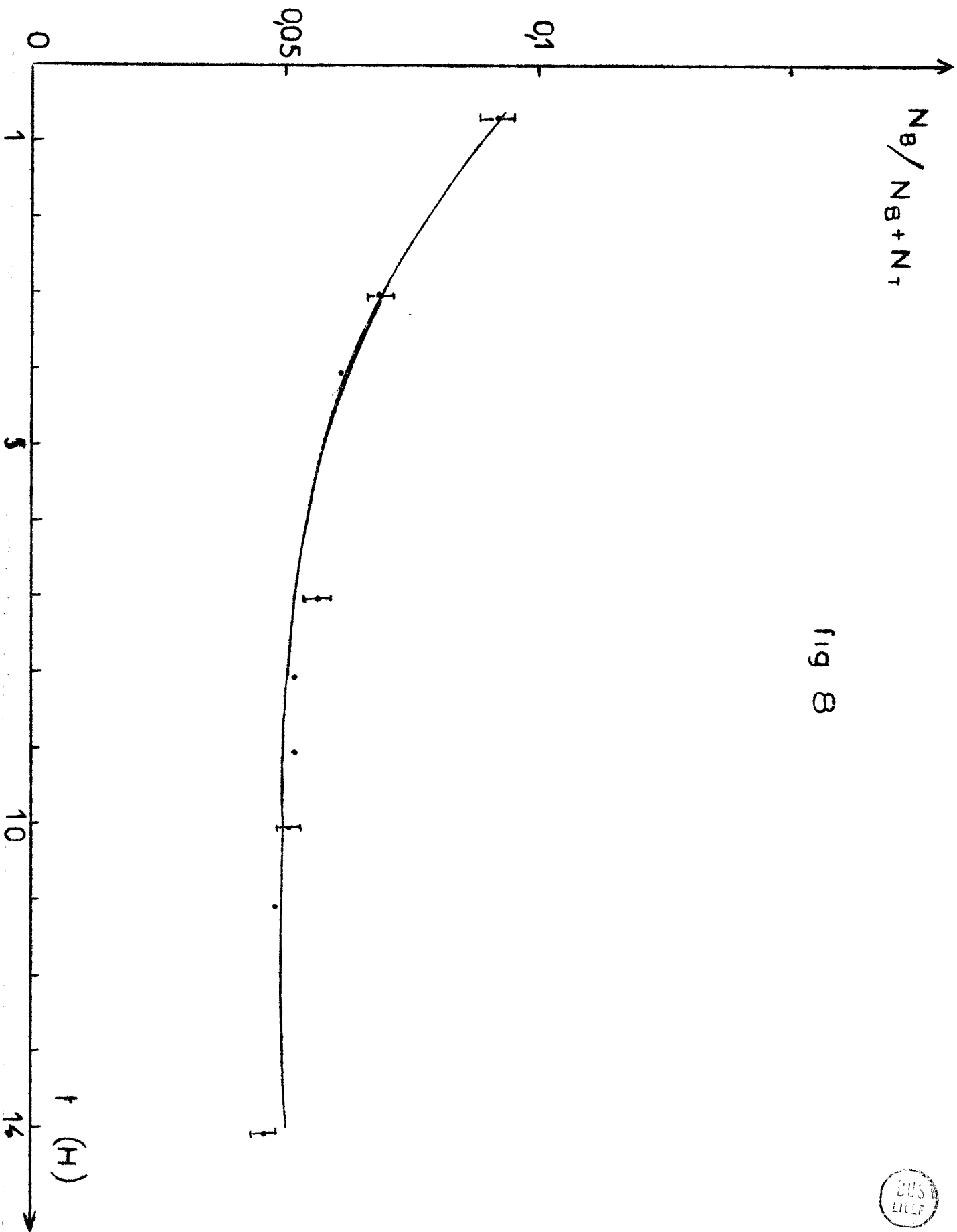


fig 7



$$N_B / (N_B + N_T)$$

fig 8



Remarque : Au cours de différents essais effectués sur le catalyseur au cobalt il se déposait à la base du réacteur, hors du four, un composé soluble de couleur vert pâle et les premières fractions d'hydrocarbures récupérées présentaient une coloration jaunâtre par transparence et violacée par réflexion. Nous pensons qu'il s'agit d'un composé du cobalt, peut-être le cobalt carbonyl, volatil et soluble dans les hydrocarbures, qui en se formant occasionne une perte de matière active. Ce serait la cause de la désactivation irréversible.

3°) Bilan, Mesure de rendement.

Malgré cette désactivation irréversible on s'est efforcé de déterminer la valeur du rendement à 430°C et 450°C pour la valeur de R = 6, dans les mêmes conditions opératoires que pour le catalyseur au rhénium.

T°C	Vol. to- tal cm ³ TPN	% CO ₂	% CO	% CH ₄	Nb de C dans le coke	TTU	TTG	Rt
430°	1059	19,1	1,31	1,07	0,0011	7,61	9,38	81
450°	1815	21,9	2,08	0,46	0,0010	12,7	16,3	78

4°) Conclusion.

Le catalyseur au cobalt est plus actif que celui au rhénium. Il s'encrasse moins vite mais nous n'avons pas trouvé de méthode de régénération efficace.

On peut d'ailleurs comparer les activités des deux catalyseurs étudiés à 450°C.

Catalyseur	Activité en mole de Benzène produites par heure et par gramme de métal.	Rendement
Catalyseur au Cobalt	$20 \cdot 10^{-4}$	78
Catalyseur au Rhénium	$7,2 \cdot 10^{-4}$	74

Nous avons décidé de faire quelques essais sur un catalyseur à base d'oxyde de chrome seul, déposé sur alumine.

III - ETUDE D'UN CATALYSEUR $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Nous avons effectué plusieurs préparations à partir de deux sels de chrome :

- Le nitrate de chrome R.P.
- Le chromate d'ammonium .

L'imprégnation est toujours réalisée par évaporation à sec.

Les essais effectués dans les mêmes conditions opératoires que pour le catalyseur A₄₅ (Ni, $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$) ont montré que tous les catalyseurs à base de Cr_2O_3 seul, déposé sur alumine, sont totalement inactifs. La réaction de déméthylation n'a pas lieu.

Ce résultat est intéressant car cependant, l'addition de Cr_2O_3 à un catalyseur Ni/ Al_2O_3 améliore sensiblement sa sélectivité et son activité.

C H A P I T R E I V

-:-

- RECHERCHE D'UN PROMOTEUR -

-:-:-:-:-

Aucun des catalyseurs testés ne possède des caractéristiques remarquables.

Nous avons alors pensé ajouter aux catalyseurs déjà étudiés un promoteur améliorant leurs propriétés.

Il a été décidé de faire l'étude de l'alcalinisation des catalyseurs en leur ajoutant une certaine masse de carbonate neutre de potassium ; ce promoteur étant déjà utilisé avec des catalyseurs à base de nickel dans l'industrie (17).

I - ALCALINISATION D'UN CATALYSEUR $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Nous avons préparé par imprégnation un catalyseur contenant 10 % en poids de nickel métallique. Après décomposition et réduction à 450°C sous hydrogène, ce catalyseur est séparé en deux fractions.

L'une utilisée directement pour les essais.

L'autre imprégnée par une solution aqueuse de carbonate de potassium.

Nous avons ainsi obtenu deux catalyseurs :

E_{I74} Ni/AL₂O₃ à 10 % en poids de Ni.

F_{I87} Ni, CO₃^K/₂AL₂O₃ tel que $\frac{Ni}{K} = 5$ (en atg).

I°) Etude du catalyseur E_{I74}.

a) Etude de l'encrassement.

Les courbes obtenues ont le même aspect que celles tracées pour les catalyseurs Ni, Cr₂O₃/AL₂O₃.

Le catalyseur se régénère très bien par passage d'hydrogène à 410°C pendant 18 heures.

b) Détermination de la sélectivité.

En effectuant un bilan carbone au cours des deux premières heures d'injection, nous avons obtenu les valeurs suivantes, à 375°C, et avec des vitesses d'injection que nous avons toujours utilisées depuis :

- eau = 2,95 g./h.
- toluène = 2,45 g./h.

Vol. :	:	:	:	Nb de C :	:	:	:
to- :	% :	% :	% :	dans le :	:	:	:
Vol :	CO ₂ :	CO :	CH ₄ :	coke :	TTU :	TTG :	Rt :
cm ³ :	:	:	:	:	:	:	:
TPN :	:	:	:	:	:	:	:
----- :	----- :	----- :	----- :	----- :	----- :	----- :	----- :
2805 :	25,5 :	0,69 :	5 :	0,001 :	11,55 :	20,7 :	56,4 :

2° Etude du catalyseur F I87

En utilisant une charge contenant le même nombre d'atome. gramme de Nickel, nous avons opéré dans les mêmes conditions expérimentales.

a) Etude de l'encrassement.

Les courbes obtenues sont semblables à celles tracées pour le catalyseur E I74. Le pseudo-palier correspond, pour le temps de travail 8 heures, à une valeur plus élevée de la fraction molaire en benzène dans les hydrocarbures liquides. Les catalyseur alcalinisé est plus actif.

b) Détermination de la sélectivité.

Toujours dans les mêmes conditions expérimentales nous obtenons des résultats sensiblement améliorés pour le taux de transformation utile, le taux de transformation global et le rendement.

:Vol. :	:	:	:	:	:	:	:	:
:to- :	% :	% :	% :	Nb de C :	:	:	:	:
:tal :	CO ₂ :	CO :	CH ₄ :	dans le :	TTU :	TTG :	Rt :	:
:cm3 :	:	:	:	coke :	:	:	:	:
:TPN :	:	:	:	:	:	:	:	:
: - - - :	: - - - :	: - - - :	: - - - :	: - - - :	: - - - :	: - - - :	: - - - :	: - - - :
:4I 40 :	25,4 :	I, I6 :	3 :	0, 00I :	27,2 :	38,3 :	7I :	:
:	:	:	:	:	:	:	:	:

3°) Conclusions.

L'addition de CO_3K_2 à un catalyseur $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ est pratiquement sans influence sur la vitesse d'encrassement qui reste importante.

Par contre, elle augmente de façon importante l'activité du catalyseur qu'elle double presque. (Fig. 9).

Elle améliore sa sélectivité. Le rendement passant de 56,4 % pour E_{174} à 71 % pour F_{187} .

L'alcalinisation est donc un facteur favorable à la rentabilité de la réaction et nous avons décidé d'étudier l'influence de ce promoteur sur les propriétés des catalyseurs Ni , $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$.

II - ALCALINISATION D'UN CATALYSEUR Ni , $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$.

1°) Préparation des catalyseurs.

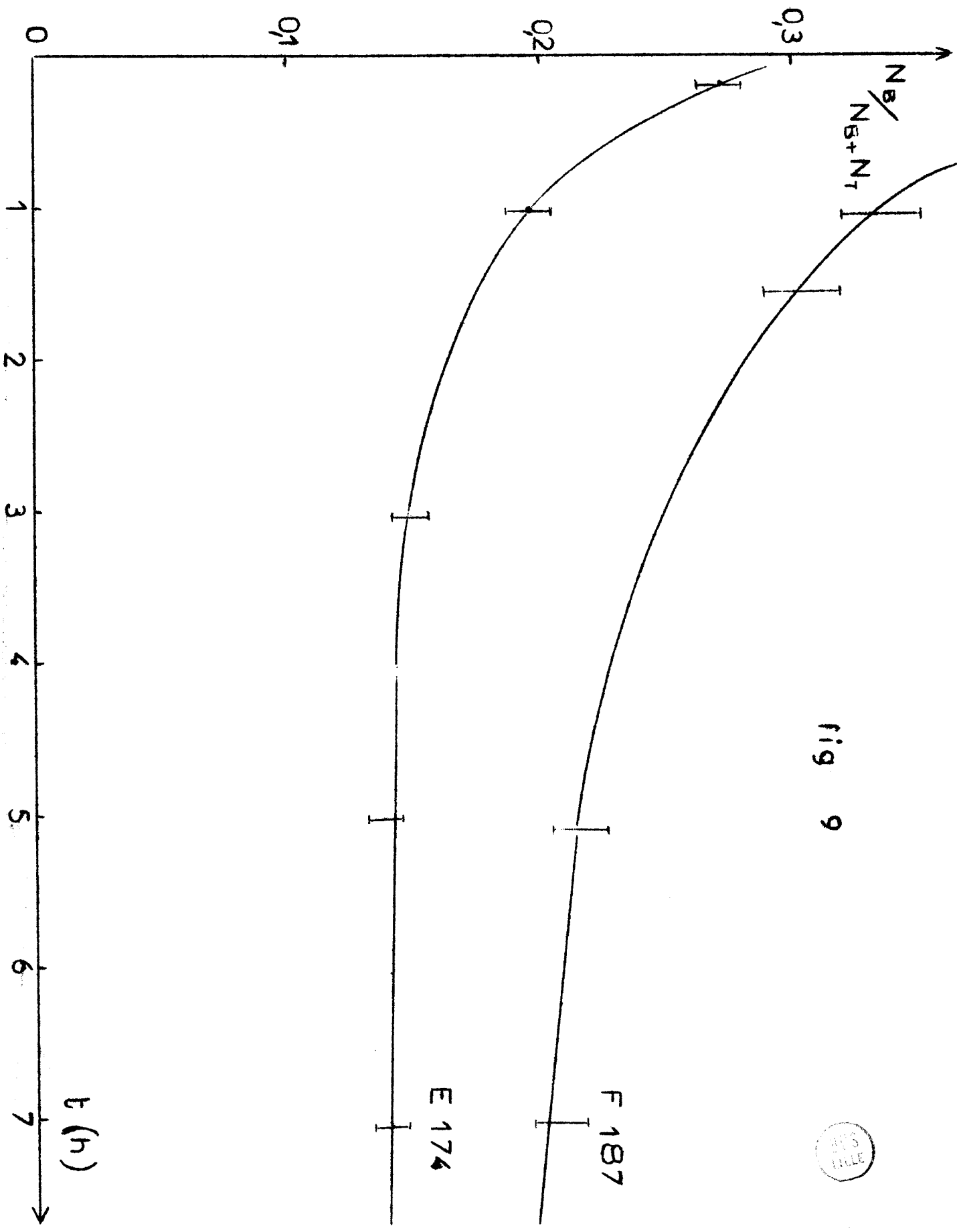
Nous avons opéré comme pour le catalyseur $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ en préparant par évaporation à sec un catalyseur Ni , $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ qui après séchage, décomposition et réduction, est séparé en deux fractions ; l'une étant utilisée telle que, et l'autre alcalinisée par le carbonate de potassium.

Nous avons donc deux catalyseurs :

- G_{206} Ni , $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ contenant 10 %, en poids, de nickel et tel que $\frac{\text{Nickel}}{\text{Chrome}} = 10$ (en atome.gramme)
- I_{228} Imprégné par une solution aqueuse de carbonate et tel que $\frac{\text{Nickel}}{\text{Potassium}} = 5$ (en atome.gramme).



fig 9



2°) Etude comparative des catalyseurs.

a) Etude de l'encrassement.

Les essais ont été effectués dans les conditions fixées, à 410°C. La régénération entre chaque manipulation est assurée par passage d'hydrogène à 410°C.

Pour les deux catalyseurs, on obtient la même allure de courbe. Le catalyseur alcalinisé semblant résister un peu mieux à l'encrassement ; la désactivation est moins rapide au départ.

L'activité du I₂₂₈ est la plus grande puisque après 8 heures d'injection, la valeur de la fraction molaire en benzène passe de 0,15 pour G₂₀₆ à 0,27 pour I₂₂₈ (Fig. 10) ce qui représente une nette amélioration.

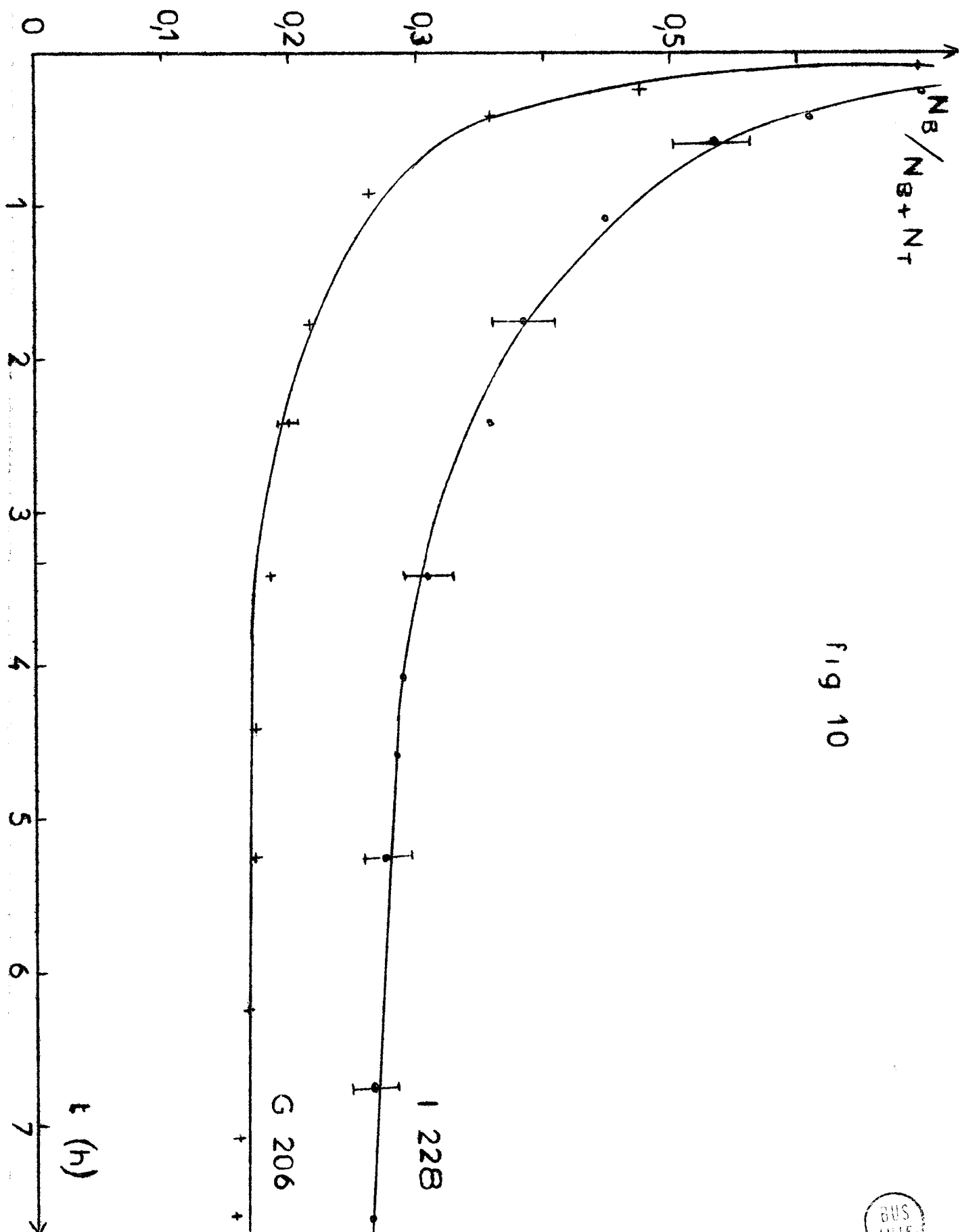
b) Bilans. Mesure de la sélectivité.

En effectuant, à 410°C, des bilans carbone pour les deux premières heures de manipulation, nous avons obtenu les résultats suivants pour chacun des deux catalyseurs étudiés.

NCM	Vol. total cm ³ TPN	% CO ₂	% CO	% CH ₄	TTU	TTG	Rt
G ₂₀₆	4275	24,7	1,63	3,5	20,5	32,5	62,7
I ₂₂₈	5509	25,3	2,08	2,7	40	54,3	73,7

Le promoteur améliore donc nettement l'activité du catalyseur. Il augmente en même temps, mais moins nettement que pour le catalyseur Ni/Al₂O₃, la sélectivité.

fig 10



Remarques : En comparant les résultats obtenus pour les catalyseurs nickel/alumine et nickel, $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ préparés de la même façon, nous pouvons donner une idée de l'influence du Cr_2O_3 sur les propriétés catalytiques du nickel.

NOM	TTU	TTG	Rt
Ni/ Al_2O_3	11,55	20,7	56,4
Ni, $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	20,5	32,7	62,7

Cr_2O_3 ajouté au nickel augmente l'activité et améliore aussi sa sélectivité.

3°) Conclusions.

A la suite de ces essais assez encourageants, il a été décidé de poursuivre l'étude des catalyseurs Ni, $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ alcalinisés et de déterminer, si elle existe, la quantité optimum de promoteur à ajouter.

C H A P I T R E V

---:---

RECHERCHE DE LA QUANTITE OPTIMUM DE PROMOTEUR.

-:-:-:-:-

I -- MISE AU POINT D'UNE METHODE DE PREPARATION DE GROSSES MASSES DE CATALYSEUR.

Afin de pouvoir réaliser une étude comparative des différents catalyseurs alcalinisés, il était nécessaire de fabriquer une masse importante (400 g.) du catalyseur de base Ni, $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Mais pour traiter thermiquement, c'est-à-dire, décomposer et réduire, en une seule fois, cette quantité de catalyseur, il a fallu construire un four tournant étanche, et dans lequel la température est maintenue constante et uniforme sur toute sa longueur.

Le four électrique (1) utilisé comporte trois enroulements bifilaires pouvant être alimentés séparément au moyen de deux ferrix, afin d'aplatir le profil de température.

Dans ce four, un tube de pyrex contenant le catalyseur, est animé d'un mouvement de rotation, à une vitesse de trois tours minute, au moyen d'un moteur électrique (2). La transmission se fait par chaîne et le tube tourne sur deux supports à galets (3).

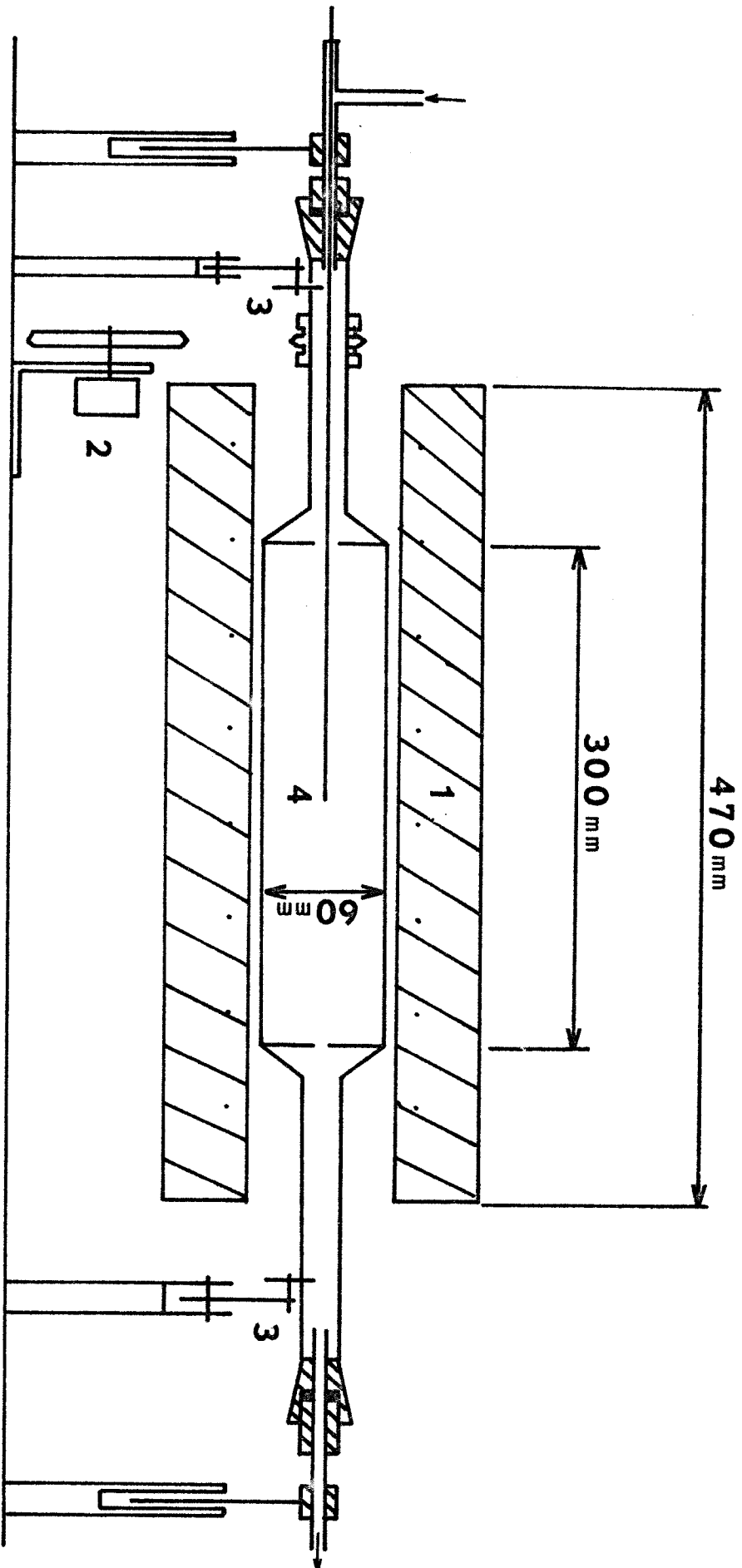


fig 11

Cette enceinte étanche peut être balayée par un courant gazeux assez important et la température du lit de catalyseur suivie au moyen d'un thermocouple, isolé dans une gaine en pyrex, et plongé dans la masse (4). La poudre est continuellement agitée et la surface en contact avec le gaz de l'enceinte toujours renouvelée. (Fig. 11).

Cet appareillage a été utilisé pour la décomposition et la réduction de 400 g. d'un catalyseur Ni, $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ préparé par évaporation à sec de quatre fractions de 100 g. chacune, mélangées après séchage à l'étuve à 115°C. L'opération complète a duré 100 heures réparties comme suit :

- 40 heures à 220°C pour la décomposition sous hydrogène.
- 50 heures à 504°C pour la réduction sous hydrogène.
- 10 heures de refroidissement avec purge de l'appareil par azote purifié.

Nous avons ainsi préparé 404 g. de catalyseur Ni, $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ avec un rendement approximatif de 98 %.

Les métaux déposés ont été dosés sur le catalyseur. Les prises d'essais sont solubilisées dans l'acide perchlorique à ébullition.

Le nickel est alors dosé sur la solution perchlorique par cyanométrie (14).

Le chrome à l'état de $\text{Cr}^{\text{VI}+}$ est dosé par oxydimétrie (15).

Nous avons donc obtenu un catalyseur désigné par le symbole J_{250} , et dont la composition est la suivante.

- % en poids de nickel = 9,90
- $\frac{\text{Ni}}{\text{Cr}} = 10$ (en atome.gramme)
- Aire spécifique (B.E.T. gravimétrique) = 100,5 m²/g.

II - ETUDE DU J₂₅₀. VERIFICATION D'EFFICACITE DE LA PREPARATION.

Nous avons effectué sur une charge de 10 g. de catalyseur J₂₅₀ une série d'essais afin de connaître les caractéristiques de ce catalyseur, et de pouvoir les comparer aux fractions alcalinisées.

En même temps, nous avons pu vérifier en le comparant au catalyseur G₂₀₆, qui a la même composition, que la préparation d'une grande masse de catalyseur est réalisable.

Les courbes d'encrassement sont très voisines. Les valeurs de la fraction molaire en benzène dans les hydrocarbures récupérés, au bout de 8 heures d'injection, sont comparables.

Les bilans effectués à 410°C dans les mêmes conditions opératoires donnent des résultats assez voisins pour les deux catalyseurs.

NOM	Vol. total cm ³ TPN	% CO ₂	% CO	% CH ₄	TTU	TTG	Rt
G ₂₀₆	4275	24,7	1,63	3,5	20,5	32,7	62,7
J ₂₅₀	4540	24,75	2,1	2,56	22,15	35,2	62,9

De cette comparaison, nous pouvons conclure à l'efficacité de la méthode de préparation du catalyseur J₂₅₀.

Remarque : Au cours des essais sur le catalyseur G₂₀₆, nous avons vérifié que la désactivation observée n'était pas due à un empoisonnement par le soufre présent dans le toluène utilisé.

Pour cela nous avons injecté du toluène provenant de deux sources différentes et contenant des quantités différentes de soufre.

- Toluène venant de Mazingarbe : 3 mg/litre de soufre.
- Toluène venant du Bassin des Houillères de Lorraine : 1,3mg/litre de soufre.

Les deux courbes d'encrassement sont identiques. La quantité de soufre injecté ne fait pas varier la vitesse de désactivation. Il s'agit donc bien d'un encrassement de la surface du catalyseur par un dépôt de coke.

III - ETUDE DES CATALYSEURS ALCALINISES.
COMPARAISON AVEC LE CATALYSEUR DE BASE.

1°) Mode opératoire.

a) Préparation des catalyseurs alcalinisés.

Tous les catalyseurs ont été préparés en imprégnant par évaporation à sec, 25 g. du catalyseur de base J₂₅₀, par une solution aqueuse de carbonate neutre de potassium ; l'opération se faisant toujours dans les mêmes conditions.

Le potassium est dosé sur le catalyseur de la façon suivante :

Le carbonate de potassium est extrait par lavage à l'eau bouillante du catalyseur alcalinisé. L'opération est répétée deux fois et les filtrats récupérés sont concentrés. Sur cette liqueur contenant en plus du carbonate de potassium un peu de chrome dissout, nous effectuons la précipitation du perchlorate de potassium qui est pesé après séchage et calcination. Les valeurs obtenues pour les pourcentages pondéraux en potassium sur les catalyseurs sont toutes inférieures à celles prévues en supposant que tout le potassium était déposé lors de la préparation. Ces valeurs par défaut sont logiques. Le dosage devient difficile et imprécis pour les faibles teneurs en potassium, car il est alors nécessaire d'utiliser de grosses quantités de catalyseur pour obtenir un poids de perchlorate suffisant. La méthode est simple, précise, et les essais reproductibles. Un dosage effectué à partir de carbonate pur, dans les mêmes conditions que pour les catalyseurs, donne un résultat précis à moins de 1 % par défaut.

Nom	% en K théorique	% en K par dosage	Ecart en %
U ₄₃₃	8	7,94	0,8
P ₃₉₃	5,9	5,55	6
T ₄₂₁	4,1	3,93	4,5
S ₄₁₂	3,1	2,93	6
R ₄₀₁	2,1	1,97	6
N ₃₂₇	1,24	1,07	14
M ₃₀₅	0,65	0,525	20

Nous avons utilisé, pour chacun des essais, une masse de catalyseur imprégné correspondant à 10 g. de catalyseur de base, afin de conserver le même nombre d'atomes grammes de nickel.

b) Conditions expérimentales.

Tous les essais ont été faits à 410°C avec les vitesses d'injection habituelles : eau = 2,95 g./h.
toluène = 2,45 g./h.

La charge catalytique étant régénérée à chaque fois par passage d'hydrogène à 415°C pendant 16 heures environ.

Les essais ont tous été faits de la même manière, sur 8 heures d'injection.

Les bilans ont été tout d'abord effectués sur les deux premières heures de manipulation. Les résultats obtenus ne furent pas utilisables, car pour des catalyseurs différemment alcalinisés, cette période ne correspond pas à un même état d'encrassement qui de plus varie très rapidement au cours de la manipulation.

Nous avons donc décidé de calculer le rendement en faisant les bilans sur deux heures de manipulation entre les temps 4 heures et 6 heures.

Dans ces conditions nous avons pu comparer l'activité et la sélectivité des différents catalyseurs dans des états d'encrassement plus avancés, variant très peu au cours de l'expérience, et assez voisins.

Au cours de ces bilans, nous n'avons plus dosé le coke déposé sur le catalyseur. La quantité que nous avons déterminée lors des essais antérieurs étant assez faible pour être négligée devant la masse du gaz carbonique produit. De plus nous avons fait une étude comparative, et l'erreur faite était la même pour tous les catalyseurs.

Nous avons à chaque essai vérifié la concordance entre le poids des hydrocarbures liquides récupérés et la valeur théorique calculée à partir des résultats obtenus pour N_B et N_T . L'écart observé était de 5 % environ par défaut pour le poids récupéré. Cette erreur expérimentale peut être attribuée aux pertes de liquide lors de la récupération.

2°) Résultats expérimentaux.

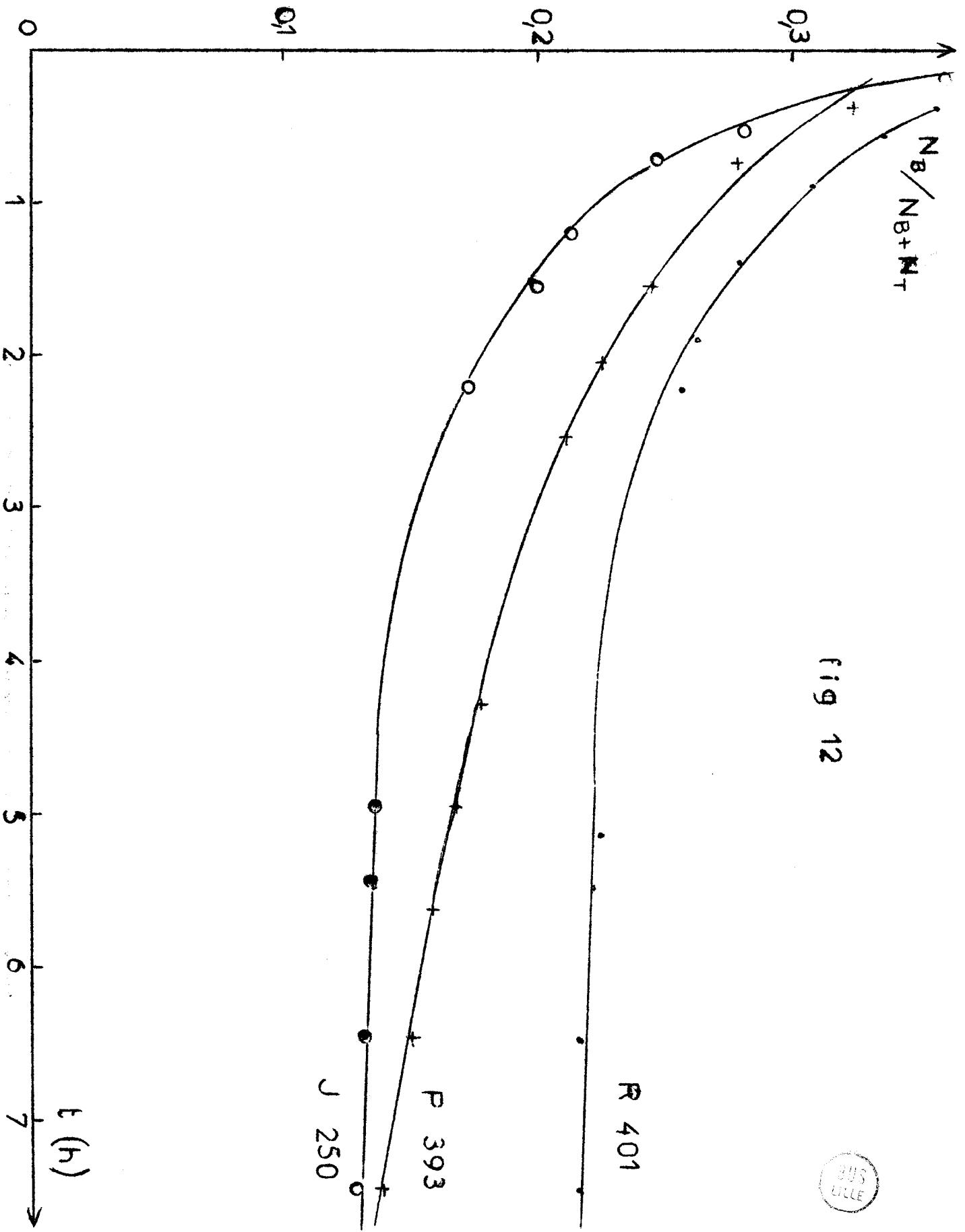
a) Etude de la vitesse d'encrassement.

Les courbes obtenues en portant les valeurs de la fraction molaire en benzène en fonction du temps, se ressemblent toutes. Nous observons toujours la même désactivation, rapide au début de l'expérience, puis de plus en plus lente, jusqu'à atteindre un pseudo-palier où la variation de l'activité est pratiquement linéaire et faible.

En traçant sur un même graphique les courbes obtenues pour chacun des dix catalyseurs étudiés, nous remarquons cependant une évolution continue dans la forme. (Fig. 12).



fig 12



Au début de l'injection l'encrassement est de moins en moins rapide lorsque le pourcentage en potassium augmente. La courbe s'aplatit. Mais lorsque la quantité de carbonate déposée devient importante, plus de 3 % en potassium, nous observons, après quelques heures de manipulation, le phénomène inverse et après 6 heures d'injection, les catalyseurs les plus alcalinisés s'encrassent plus vite que le catalyseur de base.

Les effets de l'addition du potassium peuvent dans les deux cas, s'expliquer par la variation de la quantité d'hydrogène produite par la réaction. En effet, si comme le montre la méthode de régénération utilisée, le passage d'hydrogène nettoie la surface du catalyseur, on comprend, qu'à la plus grande activité correspond la meilleure résistance à l'encrassement ; ce qui explique la diminution de la vitesse d'encrassement au début de l'injection, pour les catalyseurs alcalinisés.

Lorsque le pourcentage en potassium devient tel que le recouvrement des sites actifs du catalyseur, par le carbonate, conduise à un abaissement de l'activité suffisant à annuler l'effet promoteur du potassium, la production d'hydrogène diminue et l'encrassement par le coke se poursuit plus rapidement.

Dans tous les cas, les catalyseurs sont stables et régénérables. Cependant, on observe toujours, au cours des trois premières manipulations, une légère augmentation de l'activité du catalyseur qui se stabilise ensuite.

La comparaison des valeurs de la fraction molaire en benzène, dans les hydrocarbures, après 8 heures de manipulation, met en évidence une amélioration de l'activité des catalyseurs promus. Cette augmentation d'activité passant par un maximum pour des pourcentages en potassium comprise entre 2 et 2,5 ; comme le montre le tableau récapitulatif suivant :

NOM	J ₂₅₀	K ₂₆₃	L ₂₈₄	M ₃₀₅	N ₃₂₇	R ₄₀₁	S ₄₁₂	T ₄₂₁	P ₃₉₃
% en K	0	0,13	0,31	0,52	1,07	1,97	2,93	3,93	5,55
t = 8h.									
$N_B / N_T + N_B$	0,125	0,13	0,15	0,18	0,19	0,21	0,20	0,17	0,15

b) Bilans. Calcul du rendement.

Les bilans en carbone effectués à 410°C entre les temps 4 heures et 6 heures ont permis de déterminer la position du maximum d'activité et ainsi la quantité optimum de promoteur à ajouter au catalyseur de base.

Les résultats expérimentaux portés dans le tableau représentent à chaque fois la moyenne de 4 manipulations au minimum.

Nom	Ni/K atg	% K Pds	cm ³ Gaz TPN	% CO ₂	% CO	% CH ₄	TTU	TTG	Rt	Vit. mole /h.g x10 ⁴
J ₂₅₀	0	0	3014	25,65	1,7	0,33	14,50	22,5	64,5	6
K ₂₆₃	50	0,13	396	25,4	1,6	0,29	15,8	23,7	66,7	6,3
M ₃₀₅	10	0,52	3441	25,7	1,31	0,4	18,65	27,4	68,2	7,3
N ₃₂₇	5	1,07	3875	25,95	1,32	0,43	21,05	30,9	68,1	8,25
R ₄₀₁	3	1,97	4143	25,58	1,34	0,48	22,45	32,9	68,2	8,76
S ₄₁₂	2	2,93	4684	25,72	1,53	0,48	20	32,7	61,1	8,71
T ₄₂₁	1,5	3,93	4536	26,17	1,47	0,41	18,30	31	59,1	8,26
P ₃₉₃	1	5,55	4730	26,37	1,61	0,6	16,25	30,20	53,8	8,05
U ₄₃₃	0,71	7,94	4666	26,12	1,57	0,57	14	27,65	50,6	7,37

L'examen de ce tableau de résultats rend compte de l'effet promoteur du potassium (Fig. 13).

L'addition de carbonate de potassium a un catalyseur Ni, $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ne modifie pas de façon sensible les pourcentages des différents gaz constituant le mélange récupéré. Il faut cependant mettre à part le méthane dont la proportion augmente avec le pourcentage de potassium tout en restant faible.

Le volume gazeux global augmente normalement en même temps que le taux de transformation globale mais reste important et presque constant après le maximum d'activité.

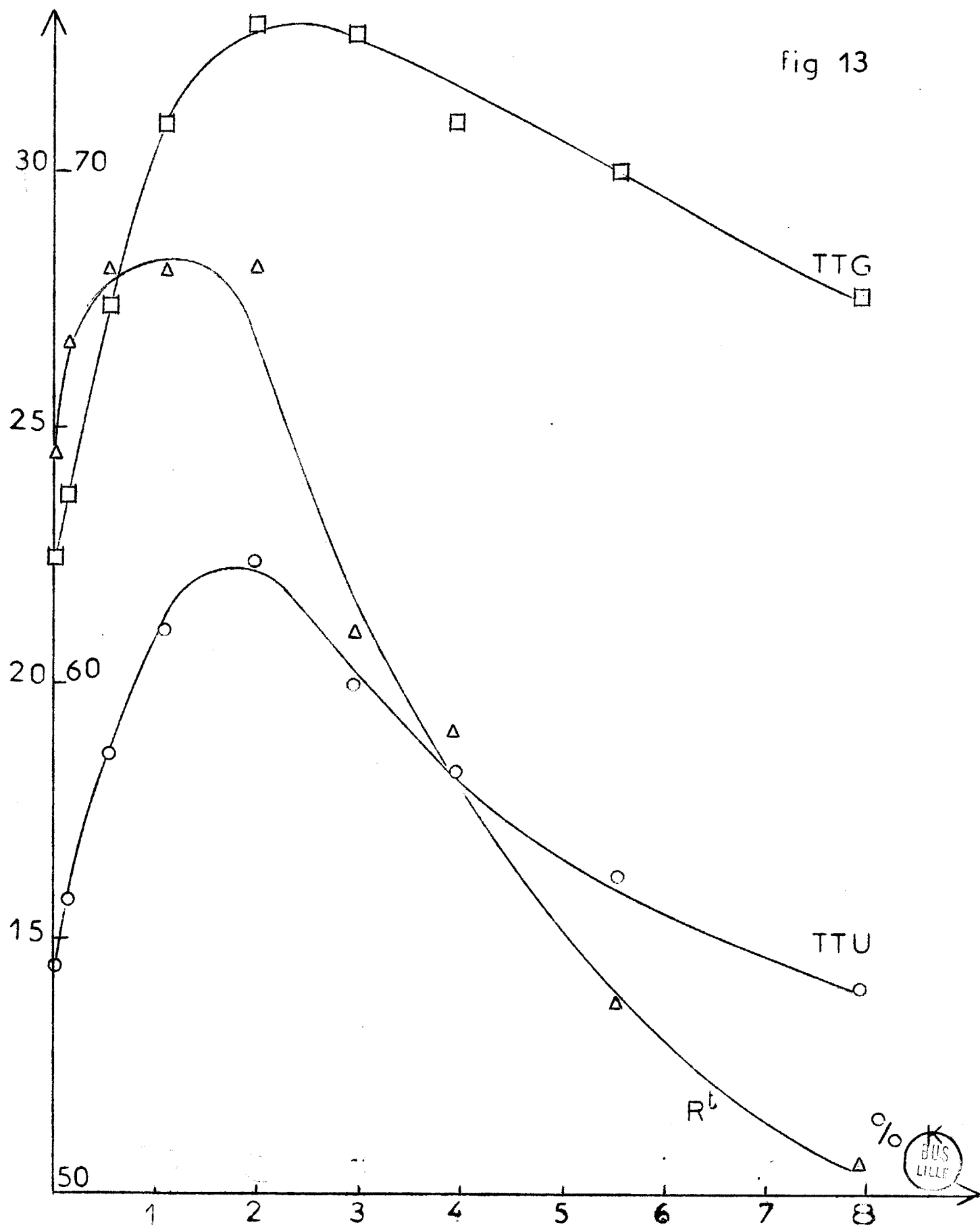
Le taux de transformation utile croît jusqu'à une valeur maximale correspondant à un pourcentage pondéral en potassium compris entre 2 et 2,5.

Cette amélioration de l'activité spécifique est assez remarquable puisque les valeurs du taux de transformation utile sont multipliées par un coefficient 1,55 pour le maximum. Elles passent de 14,5 % pour le catalyseur de base, à 22,5 % au sommet de la courbe.

Lorsque l'on dépasse la valeur optimum de promoteur, le taux de transformation utile décroît très rapidement et redescend même au dessous de la valeur obtenue pour le catalyseur de base.

Cette chute brutale d'activité peut être attribuée à un recouvrement des sites actifs du catalyseur par le carbonate déposé.

fig 13



Le taux de transformation global passe lui aussi par une valeur maximale pour le même poids de potassium.

Le maximum présenté par la courbe représentative est moins accentué que pour le taux de transformation utile. Après le sommet le taux de transformation global redescend moins rapidement que le taux de transformation utile et conserve une valeur supérieure à celle obtenue pour J_{250} .

En conséquence, le rendement qui caractérise la sélectivité du catalyseur passe lui aussi par une valeur maximale, assez difficile à préciser, car les variations relatives restent faibles, environ 6 %.

Sa courbe représentative présente donc un maximum peu marqué mais qui est décalé vers les faibles pourcentages en potassium par rapport à ceux des courbes du taux de transformation utile et du taux de transformation global. Nous pouvons dire que l'addition de moins de 2 % en poids de potassium améliore légèrement la sélectivité.

Par contre, lorsque le pourcentage en potassium augmente le rendement décroît très rapidement et atteint des valeurs très faibles, bien inférieures à celles trouvées pour le catalyseur de base : 50 % pour 8 % en poids de potassium. Cette baisse brutale de la sélectivité peut s'expliquer par le fait que le potassium, tout en occupant les sites actifs du catalyseur, ce qui diminue la vitesse de déméthylation, continue à favoriser le craquage par l'eau, du toluène. Cette hypothèse est en partie justifiée par la valeur presque constante du volume gazeux récupéré.

Nous avons aussi calculé le nombre de molécules grammes de toluène disparus par heure et par gramme de catalyseur. Cette grandeur qui caractérise l'activité globale du catalyseur varie comme le taux de transformation global.

3°) Etude physique des catalyseurs alcalinisés.

Les catalyseurs utilisés ont fait l'objet d'une mesure d'aire spécifique, au B.E.T. gravimétrique, dans le Laboratoire de Chimie Générale. Afin de rendre compte de l'influence possible de l'imprégnation par le carbonate.

Les premières mesures, faites sur les catalyseurs ne comprenant que des pourcentages en potassium inférieurs à deux, ne montrent pas de variations appréciables.

Par contre, les valeurs obtenues pour les catalyseurs les plus alcalinisés mettent en évidence une nette diminution de l'aire spécifique ; cette variation suivant la baisse corrélatrice d'activité.

Ceci montre que lors du dépôt de carbonate de potassium certains pores du catalyseurs sont obstrués et ce phénomène accentue l'effet du recouvrement des sites métalliques actifs.

Nom	J ₂₅₀	K ₂₆₃	M ₃₀₅	N ₃₂₇	T ₄₂₁	P ₃₉₃	U ₄₃₃
% en K	0	0,132	0,65	1,24	3,93	5,9	8
A.spécifique m ² /g.	109	118	113,5	110	89	78,5	60,5

3°) Etude physique des catalyseurs alcalinisés.

Les catalyseurs utilisés ont fait l'objet d'une mesure d'aire spécifique, au B.E.T. gravimétrique, dans le Laboratoire de Chimie Générale. Afin de rendre compte de l'influence possible de l'imprégnation par le carbonate.

Les premières mesures, faites sur les catalyseurs ne comprenant que des pourcentages en potassium inférieurs à deux, ne montrent pas de variations appréciables.

Par contre, les valeurs obtenues pour les catalyseurs les plus alcalinisés mettent en évidence une nette diminution de l'aire spécifique ; cette variation suivant la baisse corrélative d'activité.

Ceci montre que lors du dépôt de carbonate de potassium certains pores du catalyseurs sont obstrués et ce phénomène accentue l'effet du recouvrement des sites métalliques actifs.

Nom	J ₂₅₀	K ₂₆₃	M ₃₀₅	N ₃₂₇	T ₄₂₁	P ₃₉₃	U ₄₃₃
% en K	0	0,132	0,65	1,24	3,93	5,9	8
A.spécifique m ² /g.	109	118	113,5	110	89	78,5	60,5

- CONCLUSION -

-:-

Tous les catalyseurs essayés s'encrassent rapidement et aucun d'eux ne possède une activité spécifique remarquable.

Revenant au catalyseur à base de nickel (Ni, $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$), nous avons montré que l'alcalinisation est un facteur favorable à la réaction de déméthylation puisqu'elle améliore assez nettement le taux de transformation utile et augmente, bien que faiblement, la sélectivité.

Les essais effectués sur des charges catalytiques alcalinisées dans des proportions variables, ont aussi permis de préciser la quantité optimum de promoteur à ajouter en déterminant les maximums des courbes représentatives du taux de transformation utile et du taux de transformation global.

Une comparaison entre le bilan en poids pour le catalyseur de base et le catalyseur correspondant au maximum d'activité permet de chiffrer l'action du promoteur.

J₂₅₀ : 1,830 Kg de Toluène → 1 Kg de Benzène
+ 2,515 Kg de CO₂
+ 3,71 m³ de gaz
{ % CO = 2,28
{ % CH₄ = 0,44
{ % H₂ = 97,28

R₄₀₁ : 1,73 Kg de Toluène → 1 Kg de Benzène
+ 2,23 Kg de CO₂
+ 3,20 m³ de gaz
{ % CO = 1,85
{ % CH₄ = 0,68
{ % H₂ = 97,47

Notre travail n'est donc pas un aboutissement
mais une étape dans la recherche empirique des catalyseurs
et des promoteurs pour la déméthylation par l'eau, du
toluène. Toutes les possibilités de combinaison et de
dopage étant loin d'être épuisées.

J₂₅₀ : 1,830 Kg de Toluène → 1 Kg de Benzène
+ 2,515 Kg de CO₂
+ 3,71 m³ de gaz
{ % CO = 2,28
{ % CH₄ = 0,44
{ % H₂ = 97,28

R₄₀₁ : 1,73 Kg de Toluène → 1 Kg de Benzène
+ 2,23 Kg de CO₂
+ 3,20 m³ de gaz
{ % CO = 1,85
{ % CH₄ = 0,68
{ % H₂ = 97,47

Notre travail n'est donc pas un aboutissement
mais une étape dans la recherche empirique des catalyseurs
et des promoteurs pour la déméthylation par l'eau, du
toluène. Toutes les possibilités de combinaison et de
dopage étant loin d'être épuisées.

- BIBLIOGRAPHIE -

- (1) R.J. HARRISON, J.D. BROOKS, K.McG. BOWLING. Journal of Applied Chemistry. 1965. 15. 84.
- (2) N.F. KONOV, L.K. KASHKOVSKAYA, V.M. AKIMOV. Neftekhim Protssessov. 1962. 120. 4.
- (3) S.A. BALASHOVA, T.A. SLOVOKHOTOVA et A.A. BALANDIN. IZV. Akad. Nauk. SSSR,. 1965. 2. 275.
- (4) A.A. BALANDIN, L.I. SOVALOVA, T.A. SLOVOKHOTOVA. Doklady Akad. Nauk. SSSR. 1956. 110. 79.
- (5) T.A. SLOVOKHOTOVA, L.I. SOVALOVA, B.A. KAZANSKII, A.A. BALANDIN. Vestnik. Moskov. Univ. Mat. i Estestven Nauk. 1954. 7. 65.
- (6) A.A. BALANDIN, T.A. SLOVOKHOTOVA, I.A. STRASHNOVA. Vestnik. Moskov. Univ. Ser. Mat. Mekh. Astron. Fiz. Khim. 1957. 1. 101.
- (7) A.A. BALANDIN, L.I. SOVALOVA, T.A. SLOVOKHOTOVA. Doklady. Akad. Nauk. SSSR. 1958. 120. 775.
- (8) C. KROEGER; V. BARON. Brennstoff Chem. 1963.44(6).170.
- (9) BREVET BRITANNIQUE. n° 959 854 et n° 959 609.
- (10) G.N. MASLYANSKII, G.L. RABINOVICH, N.KH. AUTONIMOV. Neftechimiya. 1963. 1. 94.
- (11) T.I. POLETAEVA, T.A. SLOVOKHOTOVA, A.A. BALANDIN. Neftechimiya. 1964. 4. 844.

- (12) T.A. SLOVOKHOTOVA, A.A. BALANDIN; T.I. POLETAEVA,
CHIA-YUNG YU. IZV. Akad. Nauk. SSSR.1962.120.1.
- (13) OSTYN. Thèse de 3ème Cycle. Université de Lille.1963.
- (14) G. CHARLOT. Analyse minérale quantitative. p. 804.
- (15) G. CHARLOT. Analyse minérale quantitative. p. 703.
- (16) M. GAUCHER. Thèse de Docteur-Ingénieur. Université
de Lille. 1965.
- (17) B.A. KAZANSKII, A.Z. DOROGOCHINSKII, M.J. ROZENGART.
Akad. Nauk. SSSR. 1964. 312. 16.

[illegible]

— : — : — : — : — : — : — : — : — : — : — : — : — : — : — :

Le Doyen de la Faculté des Sciences de Lille ,

Pour le Doyen empêché
L'Assesseur.

Lille, le 23 NOV. 1966

6. 25. 5. 23 E

A circular library stamp from the Bibliothèque Universitaire de Lille. The outer ring contains the text "BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE" at the top and "LILLE" at the bottom, separated by two small stars. The inner circle contains the text "Section de SCIENCES".