

ETUDE CINÉTIQUE DE LA DÉCOMPOSITION THERMIQUE DE L'ANHYDRIDE CHROMIQUE DÉPOSÉ SUR ALUMINE

A. BENCOVSKI,* A. CARAMAN,* D. FĂȚU,** E. POP,* E. SEGAL** et GH. SERBAN*

*Institut "Petrochim", Ploiești; ** Chaire de Théorie Cinétique de la Matière et de Cinétique Chimique, Université de Bucarest, Roumanie

(Reçu le 25 février 1972)

Results obtained in the determination of the kinetic parameters of the thermal decomposition of CrO_3 on alumina are presented. The experimental data on the effects of CrO_3 concentration and heating rate on the kinetic parameters are used to draw conclusions on the conditions of preparation of $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts.

Le sesquioxyde de chrome est connu comme l'un des catalyseurs les plus actifs aussi bien pour la déshydrogénation des hydrocarbures [1, 2], pour l'aromatization des hydrocarbures paraffiniques [1, 3-6], pour le raffinage et l'amélioration des combustibles pour moteurs par hydrogénation ou cracking catalytique des fractions d'essence synthétique les moins volatiles, pour la synthèse des aldéhydes et des oléfines à partir des alcools [1, 7-10], pour l'oxydation partielle des divers composés organiques [1, 11], aussi bien que pour des isomérisations [1] ou des échanges isotopiques [1, 12, 13].

La pluralité des états de valence dans lesquels peut se trouver le chrome dans les oxydes de chrome détermine leur qualité de catalyseur pour le processus d'oxydoréduction [14].

Les catalyseurs à base d'oxydes de chrome sont obtenus par décomposition thermique de divers composés oxygénés du chrome, tels que: bichromate d'ammonium [15-17], monochromate d'ammonium [15], chromate de mercure [15], nitrate de chrome [15], gel d'oxyde chromique [18], anhydride chromique [15], etc.

Pour augmenter la surface spécifique de la phase active, ainsi que la résistance mécanique du catalyseur, on le dépose sur un support. Dans le cas du sesquioxyde de chrome, on utilise d'habitude comme support [18, 19, 20] une alumine. Avant d'être décomposé, l'anhydride chromique est déposé ou encore mélangé au support.

En ce qui concerne la réaction de décomposition thermique de l'anhydride chromique conduisant à Cr_2O_3 , on présente ci-dessous une étude cinétique sur les conditions optimales d'obtention de la phase active. On étudie la décomposition des poudres d'anhydride chromique pur, comparée à celle de quelques mélanges d'anhydride chromique et d'alumine de teneurs différentes et connues. L'éventuelle dépendance que l'on pourrait mettre en évidence entre quelques paramètres

cinétiques de la décomposition et la concentration en anhydride chromique ou en phase active, pourrait constituer une base rationnelle et quantitative pour définir les conditions optimales d'obtention des catalyseurs supportés et, dans notre cas particulier, du sesquioxyde de chrome. C'est l'hypothèse de travail sur laquelle se basent les recherches de notre étude.

Avant d'effectuer l'étude cinétique proprement dite, nous considérons utile d'analyser la décomposition de l'anhydride chromique du point de vue des phases intermédiaires qui se forment pendant le chauffage conduisant à Cr_2O_3 .

Dans la littérature, on trouve de nombreuses données expérimentales contradictoires sur ce problème. On a établi que, pendant la décomposition, apparaissent des phases intermédiaires dont le nombre diffère d'après les chercheurs. Les données de la littérature concernant les compositions des phases intermédiaires sont également divergentes. Les informations sur la nature et le nombre des phases intermédiaires ont été obtenues surtout en appliquant des méthodes d'analyse thermogravimétrique et d'analyse thermique différentielle.

D'après K. Honda et T. Sone [21], les intermédiaires formés au cours de la décomposition thermique de l'anhydride chromique auraient les compositions Cr_6O_{15} et Cr_5O_9 .

Les données de Simon et Schmidt [22] sur la décomposition de l'anhydride chromique ont indiqué que celle-ci se déroule selon les étapes:



Les résultats de Glemser, Hauschild et Trüpel [16] sont en concordance avec ceux de Simon et Schmidt. En vérité, ces chercheurs indiquent comme produits intermédiaires de la décomposition de l'anhydride chromique de $\text{CrO}_{2,6}$, composé correspondant à Cr_5O_{13} , et un oxyde de composition variant entre $\text{CrO}_{2,4} = \text{Cr}_5\text{O}_{12}$ et $\text{CrO}_{2,48}$.

L'étude de la décomposition de l'anhydride chromique effectuée par Datar et Jaktat [23] a permis la mise en évidence de quatre phases intermédiaires correspondant à des taux de décomposition de 25 %, 33,3 %, 40 % et 50 %.

D'après Cameron, Harbard et King [24], pendant la décomposition de l'anhydride chromique apparaissent deux séries de produits intermédiaires dont la composition varie respectivement entre les limites $\text{CrO}_{2,6} - \text{CrO}_{2,2}$ et $\text{CrO}_{1,9} - \text{CrO}_{1,7}$.

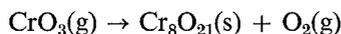
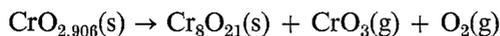
Schwartz, Fankuchen et Vard [25] ont mis en évidence les composés correspondant aux formules Cr_3O_8 , Cr_2O_5 et CrO_2 toujours pendant la décomposition de l'anhydride chromique.

Les recherches de Blanc [26], basées sur l'analyse thermique différentielle, ont démontré que pendant la décomposition de l'anhydride chromique on obtient un seul intermédiaire de composition Cr_5O_9 .

En appliquant la même méthode, Vesenin [27] trouve aussi un seul intermédiaire, mais de composition Cr_2O_5 .

Une ample étude de la décomposition de l'anhydride chromique, effectuée

par Rode [1], a prouvé que celle-ci a lieu en passant par la forme $\text{CrO}_{2,906}$ qui se décompose à son tour avec dismutation selon le schéma:



Le dernier processus est accompagné d'un puissant effet exothermique qui masque les effets endothermiques correspondant à la décomposition et à la dismutation du $\text{CrO}_{2,906}$. Au cours de la décomposition aboutissant à Cr_2O_3 , on a encore mis en évidence les composés Cr_5O_{12} et $\text{CrO}_{1,56}$.

L'établissement des courbes composition-température [21] dans le système $\text{CrO}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ a aussi permis de mettre en évidence les intermédiaires suivants: $\text{CrO}_{2,906}$, $\text{Cr}_8\text{O}_{21} = \text{CrO}_{2,65}$ et $\text{Cr}_5\text{O}_{12} = \text{CrO}_{2,40}$.

Dans le cas du chauffage de l'anhydride chromique à une vitesse de 6°C/minute, on n'a pas réussi à mettre en évidence le composé Cr_8O_{21} .

L'étude par thermogravimétrie et analyse thermique différentielle de la décomposition de l'anhydride chromique effectuée par Lorthioir et Michel [28] a mis en évidence des composés intermédiaires de compositions $\text{Cr}_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)_3 = \text{Cr}_2\text{O}_{5,25}$ et $\text{Cr}_4(\text{Cr}_7\text{O}_{27}) = \text{Cr}_2\text{O}_{4,91}$.

En ce qui concerne l'influence du support d'alumine sur la formation de la phase active à la suite de la décomposition de l'anhydride chromique, les données de la littérature indiquent que pour des valeurs faibles de la concentration l'anhydride chromique est stabilisé. Pour des valeurs accrues de la concentration, la décomposition de l'anhydride chromique déposé sur support est de plus en plus semblable à la décomposition de l'anhydride chromique pur [29].

Partie expérimentale

On a utilisé:

- de l'anhydride chromique CrO_3 pur
- de l'anhydride chromique déposé sur alumine selon les pourcentages suivants: 55, 45, 35 et 28.5%, en poids.

Les trois premières compositions ont été obtenues en imprégnant une alumine en poudre (référence 800) par une solution de CrO_3 , ou en les mélangeant mécaniquement. L'échantillon suivant a été obtenu en imprégnant l'alumine extrudée ($\varnothing = 3.2$ mm), calcinée à 600° en présence d'air à 50% d'humidité. Après imprégnation, les catalyseurs ont été séchés à 120°.

Pour enregistrer simultanément les courbes de thermogravimétrie (TG), de thermogravimétrie dérivée (DTG), d'analyse thermique différentielle (DTA) et de température (T), on a utilisé un dérivatographe MOM, Budapest, type Paulik, Paulik, Erdey. Les échantillons ont été chauffés aux vitesses de 2.3, 5.2 et 11.3° par minute.

Résultats et discussions

Les courbes thermiques de la figure 1 se rapportent à l'évolution de l'anhydride chromique en fonction de la température dans le domaine compris entre la température ambiante et 600°, pour une vitesse de chauffage de 11.3°/minute. L'effet endothermique enregistré sur les courbes T et DTA, à la température de 203° sans variation de masse, correspond à la fusion de l'anhydride chromique.

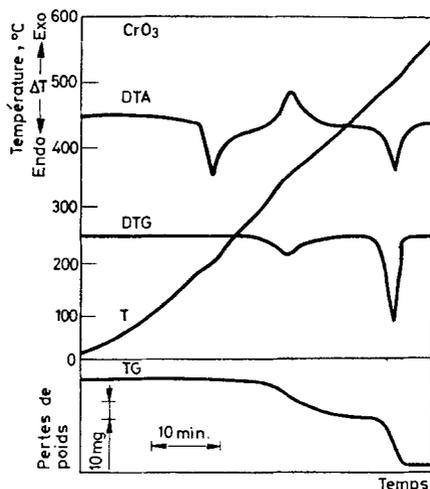


Fig. 1. Courbes d'ATD, TG et TGD de la décomposition de l'anhydride chromique pur, enregistré pour une vitesse de chauffage de 11.3°/minute

Le phénomène qui apparaît ensuite est une première étape de la décomposition de l'anhydride chromique et se produit dans la phase liquide. L'analyse des courbes TG et TGD (fig. 1) indique que le phénomène a lieu à la température de 360° et correspond à la décomposition de l'anhydride chromique jusqu'à un intermédiaire de formule $\text{Cr}_2\text{O}_{4,68}$.

En augmentant encore la température, on obtient une autre étape significative qui est la formation du sesquioxyde de chrome par décomposition du $\text{Cr}_2\text{O}_{4,68}$.

La première étape de décomposition de l'anhydride chromique est accompagnée d'un très puissant effet exothermique, principalement dû à la cristallisation de l'intermédiaire $\text{Cr}_2\text{O}_{4,68}$. Plus exactement, il s'agit de la résultante d'un effet endothermique dû à la décomposition proprement dite, et d'un effet exothermique, beaucoup plus grand, dû à la cristallisation de la nouvelle phase du $\text{Cr}_2\text{O}_{4,68}$.

La décomposition du $\text{Cr}_2\text{O}_{4,68}$ ayant lieu en phase solide, on peut supposer que l'analyse cinétique conduira à une valeur fractionnaire de l'ordre de réaction [30]. D'après la figure 1, donnant les courbes DTG et TG, il est à remarquer que la vitesse de décomposition du $\text{Cr}_2\text{O}_{4,68}$ varie davantage avec la température

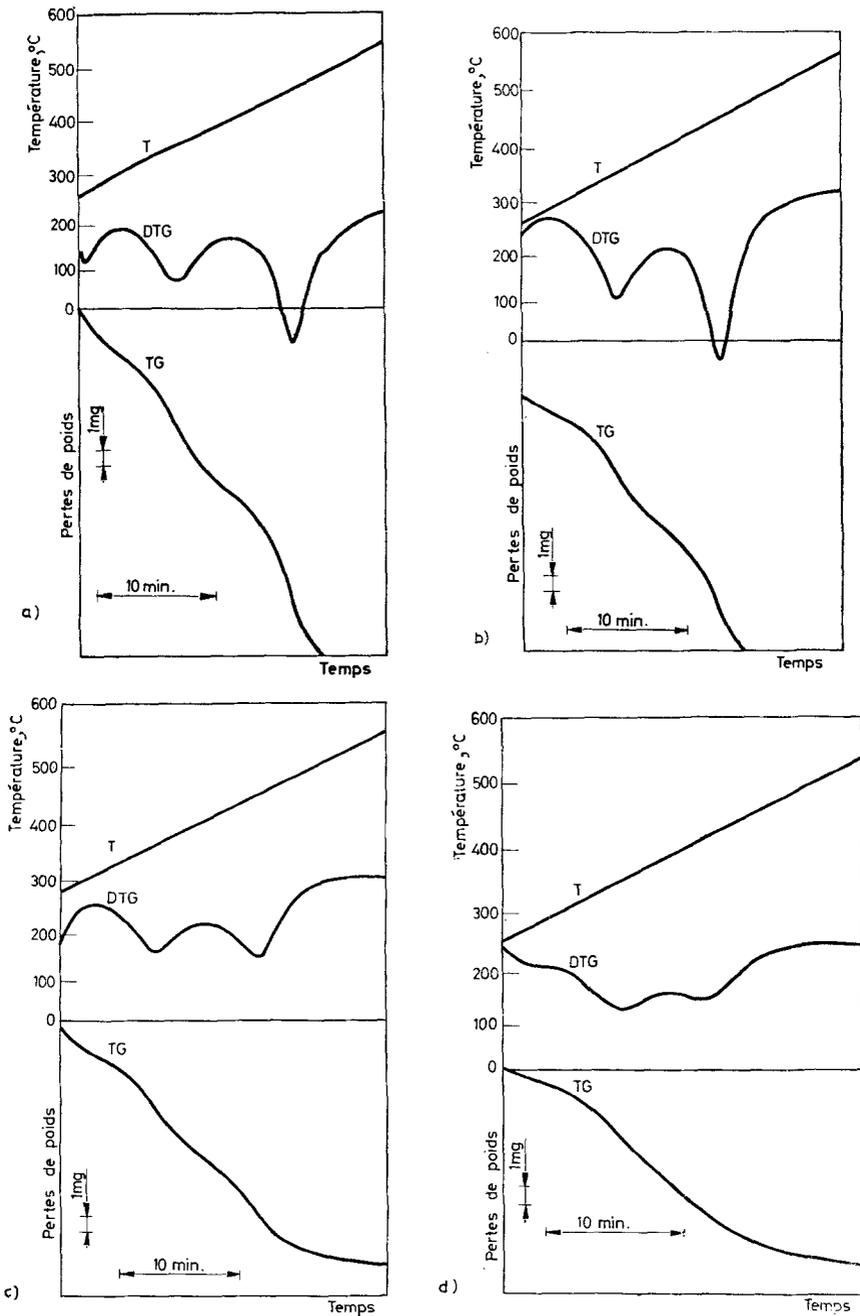


Fig. 2. Courbes d'ATD, TG et TGD de la décomposition de l'anhydride chromique déposé sur alumine, pour une vitesse de chauffage de 11.3°/minute; a) CrO₃ 55%; b) CrO₃ 45%; c) CrO₃ 35%; d) CrO₃ 28.5%

que la vitesse de formation de ce composant par décomposition de l'anhydride chromique. On peut donc s'attendre à ce que la valeur de l'énergie d'activation de la décomposition du $\text{Cr}_2\text{O}_{4,68}$ dépasse considérablement la valeur correspondant à la première étape de décomposition du CrO_3 .

Des remarques précédentes il résulte qu'au cours de la décomposition de l'anhydride chromique jusqu'au sesquioxyde de chrome, avec une vitesse de chauffage

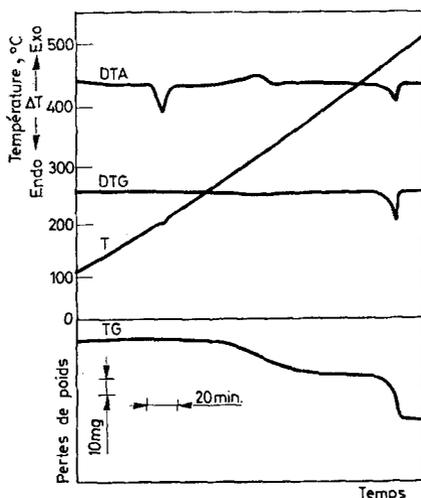
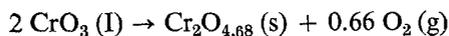
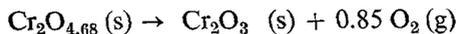


Fig. 3. Courbes d'ATD, TG et TGD de la décomposition de l'anhydride chromique pur, enregistré pour une vitesse de chauffage de $2.3^\circ/\text{minute}$

du système de $11.3^\circ/\text{minute}$, on n'obtient qu'un seul intermédiaire correspondant à la formule $\text{Cr}_2\text{O}_{4,68} = \text{Cr}_5\text{O}_{11.7}$. Cet intermédiaire est semblable, en ce qui concerne la structure, au Cr_5O_{12} mis en évidence par Rode en chauffant l'anhydride chromique avec une vitesse de $6^\circ/\text{minute}$.¹ Les réactions qui se produisent lors de la décomposition thermique de l'anhydride chromique pour une vitesse de $11.3^\circ/\text{minute}$, sont donc:



et



Il est possible qu'au premier processus se superpose, avec une moindre ampleur, la réaction de formation du $\text{Cr}_2\text{O}_{4,68}$, due à la décomposition de faibles quantités de vapeurs d'anhydride chromique.

Les mêmes étapes se retrouvent pour la décomposition de l'anhydride chromique déposé ou mélangé mécaniquement avec l'alumine.

Le phénomène est facilement mis en évidence pour des concentrations importantes (fig. 2), tandis que pour les concentrations plus faibles, la résolution des

deux processus est d'autant plus difficile que la concentration en anhydride chromique est plus faible.

D'après les courbes DTG et T de la figure 2, on remarque que, pour le second processus, la vitesse de réaction varie d'autant plus avec la température que la teneur en anhydride chromique est plus élevée. On peut s'attendre à ce que l'énergie d'activation de la décomposition augmente en même temps que la concentration en anhydride chromique.

En tenant compte des travaux cités, ainsi que des résultats obtenus pour la vitesse de chauffage de 11.3°/minute, on se propose d'établir si l'utilisation de vitesses de chauffage plus réduites ne permet pas de mettre en évidence d'autres intermédiaires.

La figure 3 présente le dérivatogramme de l'anhydride chromique, dans l'intervalle de température 100–500° et avec une vitesse de chauffage de 2.3°/minute. On retrouve, sur la courbe DTA, l'effet endothermique à 203° qui correspond à la fusion de l'anhydride chromique. L'anhydride chromique fondu ainsi obtenu est décomposé dans une première étape jusqu'à un intermédiaire de formule $\text{CrO}_{2,59}$. Le processus se déroule à vitesse maximale, aux environs de 320°. La décomposition se produit en phase liquide et laisse prévoir une valeur égale à l'unité pour l'ordre de réaction. La figure 3 nous indique que la décomposition s'accompagne d'une libération de chaleur (courbe DTA), habituellement attribuée à la cristallisation du $\text{CrO}_{2,59}$. Parce que cet effet exothermique est beaucoup plus faible que celui qu'on enregistre à la vitesse de chauffage de 11.3°/minute, il est possible qu'une quantité de $\text{CrO}_{2,59}$ reste encore en phase fluide. Une confirmation de cette hypothèse pourrait être donnée par la valeur encore unitaire de l'ordre de la réaction de décomposition de cet intermédiaire.

En continuant à augmenter la température, on remarque encore un phénomène significatif qui est la décomposition de $\text{CrO}_{2,59}$ en $\text{Cr}_2\text{O}_{4,68}$. La température maximale de la vitesse de cette décomposition est voisine de 355°.

On a continué à augmenter la température jusqu'à l'obtention d'anhydride chromique, par décomposition du $\text{Cr}_2\text{O}_{4,68}$ en phase solide. La vitesse de réaction est maximale aux environs de 480°. La figure 3 nous présente les courbes DTG et T même qui montrent encore que la vitesse de décomposition du $\text{Cr}_2\text{O}_{4,68}$ dépend plus de la température que sa vitesse de formation.

Si enfin, toujours à l'aide du Dérivatographe, on étudie la décomposition de l'anhydride chromique avec une vitesse de chauffage de 5.2°/minute, on décèle les mêmes intermédiaires, mais avec des processus de formation et de décomposition du $\text{CrO}_{2,59}$ plus difficiles à résoudre.

Les intermédiaires mis en évidence au cours du chauffage de l'anhydride chromique à vitesse réduite ont des compositions semblables à celles que signalent Rode (Cr_8O_{21} et $\text{CrO}_{2,42}$), Lorthioir et Michel [$\text{Cr}_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)_3$] et $\text{Cr}_4(\text{Cr}_7\text{O}_{27})$ ou d'autres chercheurs cités dans l'introduction de cette étude.

Les résultats présentés ci-dessus démontrent aussi les avantages de l'utilisation des vitesses de chauffage réduites pour préciser la nature des intermédiaires formés pendant la décomposition.

En ce qui concerne la décomposition de l'anhydride chromique déposé ou mélangé mécaniquement avec de l'alumine, le seul intermédiaire qui puisse être mis en évidence pour toutes les vitesses de chauffage utilisées est le $\text{Cr}_2\text{O}_{4,68}$. L'avantage de l'utilisation des vitesses de chauffage réduites réside dans le fait que les deux étapes de la décomposition de l'anhydride chromique en Cr_2O_3

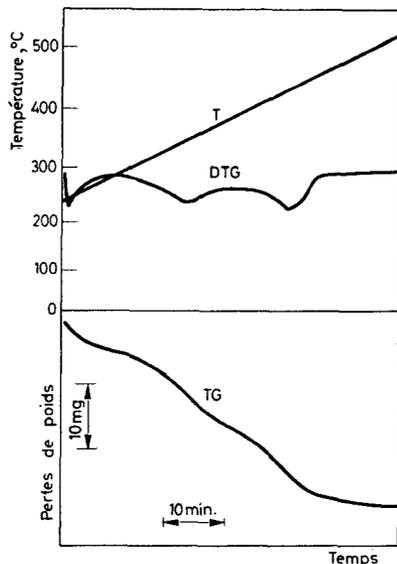
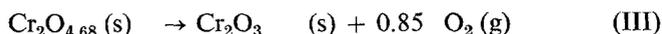
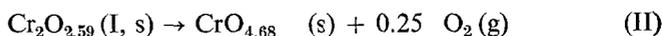
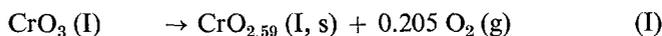


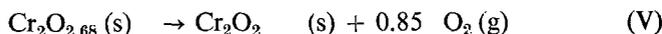
Fig. 4. Courbes d'ATD, TG et TGD de la décomposition de l'anhydride chromique déposé sur alumine (CrO_3 28.5%) pour une vitesse de chauffage de $5.2^\circ/\text{minute}$

peuvent être mises en évidence même pour des teneurs relativement faibles (28.5%) d'anhydride chromique. Par exemple la figure 4 présente les courbes d'ATD, TG et TGD d'un échantillon à 28.5% d'anhydride chromique et chauffé à $5.2^\circ/\text{minute}$ entre 230 et 520° . On remarque une séparation satisfaisante des deux processus, même pour cette valeur intermédiaire de la vitesse de chauffage.

L'analyse cinétique portera donc sur les processus:



pour l'anhydride chromique pur,



pour l'anhydride chromique déposé sur alumine.

Pour analyser du point de vue cinétique ces processus, on suppose que leur progression est décrite par une équation différentielle de forme générale:

$$\frac{dw}{dt} = k(w_c - w)^n \quad (1)$$

ou

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1 - \alpha)^n \quad (1a)$$

Les notations adoptées sont les suivantes:

- w – quantité de composant volatil éliminé au moment t ,
- α – degré d'avancement de la réaction au moment t ,
- k – constante cinétique,
- n – ordre de la réaction,
- w_c – quantité totale de composant volatil susceptible d'être éliminée pendant la réaction.

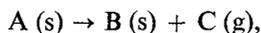
L'influence de la température sur la constante cinétique " k " est exprimée par la loi d'Arrhénius

$$k = Ze^{-E/RT}$$

avec

- Z – facteur préexponentiel,
- E – énergie d'activation,
- R – constante des gaz,
- T – température absolue.

Généralement, pour les processus hétérogènes de forme



es valeurs de l'ordre de réaction sont situées entre zéro et un [30].

Pour déterminer les paramètres cinétiques de la décomposition on a appliqué deux méthodes thermogravimétriques non isothermes: celle de Freeman-Carroll [31] et celle de Coats-Redfern [32].

Conformément à la méthode Freeman-Carroll, en représentant graphiquement le rapport $\frac{\Delta \log dw/dt}{\Delta \log w_r}$ en fonction du rapport $\frac{\Delta T^{-1}}{\log w_r}$ on obtient une droite dont la tangente et l'ordonnée à l'origine permettent respectivement d'évaluer l'énergie d'activation et l'ordre de réaction. Les notations utilisées pour tracer cette droite sont:

- dw/dt – vitesse d'élimination du produit volatil,
- w_r – quantité de produit volatil restant dans le système au moment de l'évaluation de la vitesse de décomposition,
- Δ – opérateur de différence,
- T – température absolue.

Le facteur préexponentiel peut être évalué par une méthode d'approximation exposée dans une étude antérieure [30].

Selon la méthode Coats-Redfern, l'ordre de réaction est obtenu par des essais successifs permettant de déterminer la valeur pour laquelle la représentation de

$$-\log \frac{1 - (1 - \alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)}$$

en fonction de l'inverse de la température absolue est une droite.

Pour $n = 1$ on remplace, dans cette recherche graphique, l'expression précédente, par $-\log \left[-\frac{\ln(1-\alpha)}{T^2} \right]$. La pente de la droite ainsi obtenue permet de déterminer la valeur de l'énergie d'activation E , tandis que l'ordonnée à l'origine $\frac{zR}{aE} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right)$, où "a" représente la vitesse de chauffage et où les autres grandeurs ont des significations connues — permet d'obtenir le facteur préexponentiel.

On a vu que l'application de la méthode Freeman-Carroll nécessite la détermination des vitesses de décomposition, mesurables à tout moment par l'ordonnée de la courbe DTG à condition de se rapporter à la ligne de base de cette courbe. Au fur et à mesure que baisse la teneur en anhydride chromique, il est de plus en plus difficile de mettre en évidence les deux processus, la courbe DTG ne revient plus à la ligne de base et il n'est plus possible d'évaluer les dérivées avec une précision suffisante. C'est pourquoi les deux méthodes utilisées pour la détermination des paramètres cinétiques ont été appliquées seulement pour des valeurs importantes de la teneur en anhydride chromique, tandis que pour les faibles teneurs on utilise seulement la méthode Coats-Redfern pour laquelle les valeurs de la vitesse de décomposition ne sont pas nécessaires.

Le rapport entre les quantités d'oxygène éliminées dans les processus IV et III est pratiquement constant pour tous les échantillons d'anhydride chromique supporté sur alumine. En conclusion, l'élimination de l'eau qui subsiste éventuellement après séchage ne perturbe pas l'étude cinétique de la décomposition.

Pour les étapes I, II et III, enregistrées lors de la décomposition d'anhydride chromique pur chauffé à une vitesse de 2.3°/minute, les valeurs des paramètres cinétiques sont présentées dans le Tableau 1. Dans ce tableau, ainsi que dans les suivants, t_i représente la température correspondant à l'inflexion de la courbe TG ou à la vitesse maximale sur la courbe DTG, et qu'on considère conventionnellement comme la température de réaction. Les autres grandeurs utilisées ont des significations connues.

Les valeurs des paramètres cinétiques pour la décomposition de l'anhydride chromique pur avec une vitesse de chauffage de 5.2°/minute sont présentées dans le Tableau 2.

Les valeurs des paramètres cinétiques du processus III, obtenues comme nous l'avons indiqué, pour une vitesse de chauffage de 11.3°/minute, sont présentées dans le Tableau 3.

Tableau 1*

Réaction I

	Méthode Freeman-Carroll	Méthode Coats-Redfern
t_i , °C	318°	318°
n	1	1
E , kcal/mole	42.08	43.46
Z , s ⁻¹	$1.78 \cdot 10^{13}$	$6 \cdot 10^{13}$

Réaction II

t_i , °C		350°
n		2
E , kcal/mole		41.18
Z , s ⁻¹		$4.13 \cdot 10^4$

Réaction III

t_i , °C	478°	478°
n	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
E , kcal/mole	98.3	105
Z , s ⁻¹	$1.22 \cdot 10^{27}$	$7.8 \cdot 10^{27}$

* Toutes les valeurs des facteurs préexponentiels correspondent aux constantes cinétiques définies par l'équation (1a).

Tableau 2*

Réaction I Réaction III

	Méthode Coats-Redfern	
t_i , °C	343	498
n	1	$\frac{1}{2}$
E , kcal/mole	45.75	132.7
Z , s ⁻¹	10^{14}	$2.2 \cdot 10^{30}$

* Les paramètres cinétiques du processus II manquent, parce qu'à la vitesse de chauffage utilisée, bien que le processus puisse être mis en évidence qualitativement, les courbes TG et DTG ne sont pas utilisables pour un traitement cinétique.

Tableau 3

Réaction III

	Méthode Freeman-Carroll	Méthode Coats-Redfern
t_i , °C	517	517
n	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
E , kcal/mole	248	259
Z , s ⁻¹	$1.04 \cdot 10^{66}$	$3.66 \cdot 10^{67}$

Tableau 4

Réaction IV

	Méthode Coats-Redfern			
CrO ₃ %	55	45	35	28.5
t _i , °C	325	320	325	325
n	1	1	1	1
E, kcal/mole	24	25.2	22.2	22.9
Z, s ⁻¹	7.6 · 10 ⁵	1.7 · 10 ⁶	9.6 · 10 ⁴	1.97 · 10 ⁵

Tableau 5

Réaction IV

Réaction III

	Méthode Freeman-Carroll		Méthode Coats-Redfern	
CrO ₃ 55 %				
t _i , °C	344	344	440	440
n	1	1	1/2	1/2
E, kcal/mole	36.6	32.9	59	66.3
Z, s ⁻¹	4.79 · 10 ⁻¹	1.65 · 10 ⁹	5.31 · 10 ¹⁹	9.16 · 10 ¹⁷
CrO ₃ 45 %				
t _i , °C		345		446
n		1		1/2
E, kcal/mole		32.9		52
Z, s ⁻¹		4.5 · 10 ⁸		6.5 · 10 ¹²
CrO ₃ 35 %				
t _i , °C		346		443
n		1		1/2
E, kcal/mole		35.7		39
Z, s ⁻¹		1.02 · 10 ¹⁰		2.5 · 10 ⁹
CrO ₃ 28.5 %				
t _i , °C		350		435
n		1		1/2
E, kcal/mole		39		36.6
Z, s ⁻¹		1.33 · 10 ¹¹		4.7 · 10 ⁸

Les valeurs des paramètres cinétiques pour la décomposition de l'anhydride chromique supporté sont présentées dans les Tableaux 4 ($dT/dt = 2.3^\circ/\text{minute}$), 5 ($dT/dt = 5.2^\circ/\text{minute}$) et 6 ($dT/dt = 11.3^\circ/\text{minute}$).

Réaction III

	Méthode Coats-Redfern			
CrO ₃ %	55	45	35	28.5
t _i , °C	430	434	428	427
n	1/2	1/2	1/2	1/2
E, kcal · mole ⁻¹	55	43.5	32	29.7
Z, s ⁻¹	2.1 · 10 ¹⁶	2.86 · 10 ¹⁰	9 · 10 ⁶	1.48 · 10 ⁶

Tableau 6

Réaction IV

Réaction III

	Méthode Freeman-Carroll	Méthode Coats-Redfern	Méthode Freeman-Carroll	Méthode Coats-Redfern
CrO ₃ 55 %				
t _i , °C	363	363	455	455
n	1	1	1/2	1/2
E, kcal/mole	38	35	65	63.8
Z, s ⁻¹	2.09 · 10 ¹¹	1.84 · 10 ¹¹	8.55 · 10 ¹⁶	5.03 · 10 ¹⁶
CrO ₃ 45 %				
t _i , °C		363		457
n		1		1/2
E, kcal/mole		35		58.3
Z, s ⁻¹		8.89 · 10 ⁸		1.87 · 10 ¹³
CrO ₃ 35 %				
t _i , °C		369		453
n		1		1/2
E, kcal/mole		35.5		45
Z, s ⁻¹		3.43 · 10 ⁸		9.67 · 10 ⁹

Pour la réaction I de décomposition de l'anhydride chromique pur qui a lieu, comme on l'a montré précédemment, en phase fondue, l'ordre de réaction est égal à 1. La valeur du coefficient préexponentiel correspond à la valeur prévue par la théorie du complexe activé [33] pour les réactions d'ordre 1. La valeur relativement élevée de l'énergie d'activation indique aussi que la décomposition de l'anhydride chromique fondu, au cours de la première étape, est une réaction typiquement monomoléculaire.

La valeur entière obtenue pour l'ordre de la réaction II est encore une indication en faveur de son déroulement en phase fluide. En particulier, la valeur 2 obtenue

pour l'ordre de réaction justifie la présentation de la réaction chimique sous la forme II.

La réaction III, qui a lieu en phase solide, est caractérisée du point de vue cinétique par une valeur fractionnaire de l'ordre de réaction égale à $1/2$, ainsi que par les valeurs très élevées de l'énergie d'activation et du facteur préexponentiel.

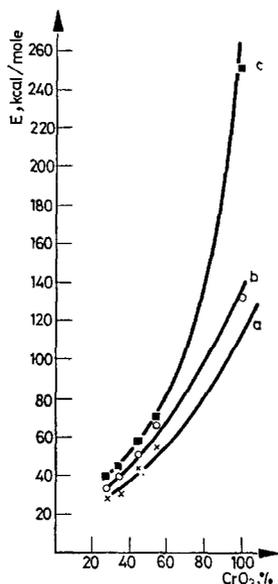


Fig. 5. Dépendance de l'énergie d'activation vis-à-vis de la concentration. Vitesse de chauffage: a) 2.3°/min; b) 5.2°/min; c) 11.3°/min

La valeur fractionnaire de l'ordre de réaction — ainsi qu'on l'a montré dans une étude antérieure [30] — est compatible avec le déroulement de cette réaction dans un régime mixte, cinétique et diffusionnel.

En effet, l'ordre zéro est caractéristique, dans les systèmes pour les réactions solide-gaz, des réactions de décomposition contrôlées par la diffusion du composant volatil à travers la couche de substance décomposée, tandis que l'ordre 1 indique que la réaction se déroule dans un régime cinétique. Les valeurs fractionnaires de l'ordre de réaction indiquent une interaction entre les deux facteurs déterminants de la vitesse.*

La réaction IV qui constitue, ainsi qu'on l'a indiqué, la première étape de décomposition de l'anhydride chromique supporté, est aussi caractérisée par une valeur unitaire de l'ordre de réaction. La valeur de l'énergie d'activation

* L'ordre zéro s'observe également quand la réaction est contrôlée par un phénomène de désorption ou quand l'interface réactionnelle avance parallèlement à elle-même dans des cristaux parallélépipédiques.

— dans la limite des erreurs expérimentales — est la même pour toutes les concentrations et pour les vitesses de chauffage de 5.2°/minute et 11.3°/minute, sauf dans le cas de la vitesse de chauffage de 2.3°/minute pour laquelle l'énergie d'activation est plus faible. L'apparition de ce phénomène est probablement due au processus IV, qui ne semble unique que pour des valeurs relativement élevées

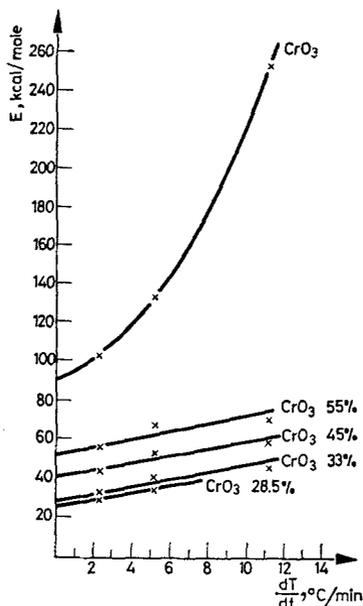


Fig. 6. Dépendance de l'énergie d'activation vis-à-vis de la vitesse de chauffage

de la vitesse de chauffage. Pour une vitesse de chauffage de 2.3°/minute, bien que l'aspect de processus unique se maintienne, il est possible qu'il y ait en réalité une interaction des processus I et II telle que le résultat ait la forme du processus IV. Le produit de réaction peut avoir un rôle catalytique diminuant la valeur de l'énergie d'activation.

En ce qui concerne la réaction III, dans le cas des échantillons supportés, on constate que l'énergie d'activation dépend de la concentration. Ainsi qu'on le voit dans la figure 5, pour toutes les vitesses de chauffage utilisées, y compris celle de 11.3°/minute, l'énergie d'activation augmente en fonction de la concentration en anhydride chromique.

A l'aide de la même figure, on remarque que la vitesse de chauffage influence aussi l'énergie d'activation du processus. Cette influence est d'autant plus importante que la concentration est plus grande (figure 6).

L'augmentation de l'énergie d'activation avec la teneur en anhydride chromique est une conséquence des fortes interactions de cohésion qui caractérisent le réseau

$\text{Cr}_2\text{O}_{4,68}$, dont la formation est accompagnée d'un important dégagement de chaleur. La stabilité thermique du réseau, à cause de ces interactions, est d'autant plus diminuée que ce composé est plus dilué sur le support. Cette conclusion reste valable même si on tient compte de l'effet de compensation dû à l'augmentation du facteur préexponentiel avec la concentration en anhydride chromique.

La dépendance des paramètres cinétiques et surtout de l'énergie d'activation vis-à-vis de la vitesse de chauffage est probablement due au fait que, dans le cas des vitesses de chauffage élevées, le processus de décomposition est limité par les transferts thermiques. Dans ces conditions, on s'explique la valeur excessive de l'énergie d'activation de la décomposition de l'anhydride chromique pur lorsque la vitesse de chauffage est de $11.3^\circ/\text{minute}$.

De tous ces résultats, on déduit que les valeurs de l'énergie d'activation dont il faut tenir compte pour caractériser du point de vue cinétique le processus de formation du Cr_2O_3 sont celles qu'on extrapole pour des vitesses de chauffage nulles. Les valeurs des énergies d'activation ainsi obtenues sont présentées dans le Tableau 7.

Tableau 7

$\text{Cr}_2\text{O}_3\%$	E extrapolé, kcal/mole
100	91
55	51
45	40
35	28
28.5	26

On déduit aussi que pour l'obtention du catalyseur $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ à partir de $\text{CrO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, il est souhaitable de conduire la décomposition thermique dans des conditions de chauffage lent, conditions qui se trouvent être avantageuses du point de vue cinétique.

Conclusions

1. La décomposition de l'anhydride chromique pur a lieu en trois étapes représentées par les réactions I, II et III.
2. La décomposition de l'anhydride chromique supporté sur alumine a lieu en deux étapes représentées par les réactions IV et III.
3. La première étape de la décomposition de l'anhydride chromique est une réaction d'ordre 1 et se déroule en phase fondue.
4. L'énergie d'activation de la réaction III augmente avec la teneur en anhydride chromique supporté.
5. L'énergie d'activation de la réaction III dépend de la vitesse de chauffage.

Bibliographie

1. T. V. RODE, "Kislorodniie soedinenie hroma i hromivie katalizatori." Izdatelstvo Akademii Nauk SSSR, Moskva 1970, p. 170
2. A. A. BALANDIN et G. V. ISAGULIANT, Doklady Akad. Nauk. SSSR, 63 (1948) 109, 271; 64, (1949) 207.
3. R. D. OBLONTEV et I. N. USOV, Zhur. obshchei Khim. 17 (1947) 987; 21 (1951) 1438.
4. H. TAYLOR et J. TURKEVITCH, Trans. Faraday Soc., 35 (1939) 921.
5. R. PITKETHLY et H. STEINER, Ibidem, 35 (1939) 979
H. HOOG, J. VERHEUS et F. ZUIDERWEG, Ibidem, 35 (1939) 993.
5. A. S. GALDWASSER et H. TAYLOR, J. Amer. Chem. Soc., 61 (1939) 1260, 1766.
6. E. HERINGTON et R. RIDEAL, Proc. Roy. Soc., A 184 (1945) 434.
7. P. SABATIER et A. MAILHE, Ann. Chim., (8), 20 (1910) 304, 328, 338.
8. A. M. RUBINSTEIN, S. G. KULIKOV et M. A. PRIBITKOVA, Doklady Akad. Nauk, SSSR, 85 (1952) 121, 353.
9. A. A. BALANDIN et I. O. ROJDESTVENSKAIA, Zhur. Fiz. Khim., 34 (1960) 1336.
10. A. EUCKEN et K. HEULER, Z. Phys. Chem. 196 (1950) 40.
11. C. CHARLOT, Bull. Soc. Chim. 53 (1933) 572.
12. S. VOLTZ et S. VELLER, J. Amer. Chem. Soc., 75 (1953) 5227, 5231.
13. D. MACIVER et H. TOBIN, J. Phys. Chem., 64 (1960) 451.
14. S. Z. ROGHINSKY, Problemi kinetiki i kataliza, 8 (1955) 110.
15. T. V. RODE, "Kislorodniie soedinenie hroma i hromovie katalizatori." Izdatelstvo, Akademii Nauk SSR, 1970, p. 189.
16. O. GLEMSER, U. HAUSCHILD et F. TRÜPEL, Z. Anorg. Chem., 277 (1953) 113.
17. J. BURZYK, J. DEREN et J. HABER, Proc. 5th Intern. Symposium Reactivity of Solids, Munich 1964. Elsevier, 1965, p. 477.
18. J. DEREN et J. HABER, Studies of the Physico-Chemical and Surface Properties of Chromium Oxides PAN, Krakow 1969, p. 6.
19. C. P. POOLE et D. S. MACIVER, Adv. Catalysis, 17 (1967) 226.
20. I. OLARU, H. CHARCOSSET, Y. TRAMBOUZE et M. PRETTRE, Rev. Roumaine Chim., 14 (1969) 225.
21. T. V. RODE, "Kislorodniie soedinenie hroma i hromovie katalizatori." Izdatelstvo Akad. Nauk SSSR, Moskva 1970, p. 19.
22. A. SIMON et T. SCHMIDT, Z. Anorg. Chem., 153 (1926) 191, 209.
23. D. DATAR et S. JAKTAT, J. Indian Inst. Sci., 22 (1936) 119.
24. A. CAMERON, E. HARBARD et A. KING, J. Chem. Soc. (1939) 55.
25. R. SCHWARTZ, I. FANKUNCHEN et R. VARD, J. Amer. Chem. Soc., 74 (1952) 1676.
26. L. BLANC, Comp. Rend., 180 (1926) 289; 182 (1926) 386; Ann. Chim., (10) 6 (1926) 182.
27. F. I. VESENIN, Zh. Obshch. Khim. 17 (1957) 450.
28. G. LORTHOIR et A. MICHEL, Compt. Rend., 258 (1964) 4560.
29. J. DEREN, J. HABER et J. SIECHOWSKI, Proceedings of the Third International Congress of Catalysis, Amsterdam, Vol. I, 1964, p. 993.
30. I. G. MURGULESCU et E. SEGAL, St. Cerc. Chim. 15 (1967) 261.
31. E. S. FREEMAN et B. CARROLL, J. Phys. Chem., 62 (1958) 394.
32. A. W. COATS et J. P. REDFERN, Nature, 201 (1964) 68.
33. S. GLASTONE, K. J. LAIDLER et H. EYRING, The Theory of Rate Processes, McGraw-Hill, New York 1941, p. 296.

RÉSUMÉ — On présente les résultats obtenus dans l'évaluation des paramètres cinétiques de la réaction de décomposition thermique de l'anhydride chromique déposé sur de l'alumine. Grâce aux données sur l'influence de la teneur en anhydride chromique et de la vitesse de chauffage sur les paramètres cinétiques, on obtient des conclusions sur les conditions d'obtention du catalyseur $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$.

ZUSAMMENFASSUNG — Die bei der Bestimmung der kinetischen Parameter der thermischen Zersetzungsreaktion von CrO_3 auf Aluminiumoxid-Träger erhaltenen Ergebnisse werden erörtert. Aus den Versuchangaben über den Einfluß der Cr_2O_3 -Konzentration und die Aufheizgeschwindigkeit auf die kinetischen Parameter werden Schlüsse bezüglich der Herstellungsbedingungen der $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren gezogen.

Резюме — Представлены результаты, полученные определением кинетических параметров реакции термораспада CrO_3 на носителе из окиси алюминия. На основании экспериментальных данных о влиянии концентрации Cr_2O_3 и скорости нагрева на кинетические параметры, сделано заключение об условиях приготовления катализатора $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$.