



HAL
open science

Chimisorption de l'éthane sur ruthénium ou platine, réactivité avec l'hydrogène des espèces superficielles et formation d'hydrocarbures supérieurs

Laurent Lefort

► **To cite this version:**

Laurent Lefort. Chimisorption de l'éthane sur ruthénium ou platine, réactivité avec l'hydrogène des espèces superficielles et formation d'hydrocarbures supérieurs. Chimie. Université Henri Poincaré - Nancy 1, 1996. Français. NNT : 1996NAN10061 . tel-01747451

HAL Id: tel-01747451

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01747451>

Submitted on 29 Mar 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



FACULTÉ DES SCIENCES

UFR S.T.M. P.
G.F.D. Chimie et Physico-Chimie Moléculaires



THÈSE

présentée pour l'obtention du titre de

**Docteur de l'Université Henri Poincaré, Nancy I
en Chimie et Physico-Chimie Moléculaires**

par **Laurent LEFORT**

**Chimisorption de l'éthane sur ruthénium ou platine,
Réactivité avec l'hydrogène des espèces superficielles
et Formation d'hydrocarbures supérieurs**

Soutenue publiquement le 14 juin 1996 devant la commission d'examen :

Membres du jury :

Président : G.A. MARTIN Directeur de recherches, IRC, Villeurbanne

Rapporteurs : G.A. MARTIN Directeur de recherches, IRC, Villeurbanne

B.L. SU Professeur, Faculté universitaire Notre Dame de la Paix, Namur

Examineurs : G. SZABO Directeur de recherches, CERT, Harflour

A. AMARIGLIO Chargée de recherches CNRS, Université Henri Poincaré, Nancy I

H. AMARIGLIO Professeur, directeur de thèse, Université Henri Poincaré, Nancy I

P. PARÉJA Professeur, Université Henri Poincaré, Nancy I

Laboratoire de Catalyse Hétérogène
Faculté des Sciences - 54500 VANDŒUVRE-lès-NANCY

- REMERCIEMENTS -

“ Oh, it's just a simple metaphor ...”

Lloyd Cole

Pour plonger le lecteur pressé directement dans le cœur du sujet ou bien instruire celui qui ne lirait que ce passage, je vais utiliser une petite astuce : présenter ces remerciements sous la forme d'une expérience cyclique d'exposition - hydrogénation, thème central de ce travail.

Exposition : Ma chimisorption au laboratoire de Catalyse Hétérogène a eu lieu en septembre 1991. Elle s'est bien sûr accompagnée d'une production transitoire de regrets envers la vie étudiante telle que je la connaissais avant. Adsorbé en surface, j'étais alors au gré des équilibres des liaisons avec les espèces déjà présentes : Michel, Serge, Stéphane, Mohamed, Mme Dumas, le difficile travail expérimental ...

Hydrogénation : Il est difficile de se dégager quand on est simple figurant dans le film superficiel. La désorption de ce manuscrit s'est effectuée sous le courant des nombreuses discussions que j'ai eues avec :

- mon Directeur de thèse, Monsieur Henri Amariglio, professeur à Nancy 1
- Madame Annie Amariglio, chargée de recherche, CNRS
- Monsieur Pierre Paréja, professeur à Nancy 1

Je les remercie tous les trois pour m'avoir finalement permis de contourner la barrière.

L'analyse du produit formé a été effectuée par piégeage cryogénique en Amphi 2 au temps $t = 14$ juin 1996 suivant plusieurs modes de détection :

- Monsieur Guy Antonin Martin, directeur de recherche à l'IRC, Président du jury
- Monsieur Georges Szabo, directeur de recherche au CERT
- Monsieur Bao Lian Su, professeur à la Faculté Universitaire Notre Dame de la Paix à Namur

Je les remercie d'avoir consacré un peu de leur temps pour juger mon travail.

A ce point, je voudrais aussi me rappeler toutes ces heureuses “impuretés” que j'ai pu croiser sur mon chemin réactionnel :

Michel et Delphine, Omer, Mel, Bernard, Na, Michel, Eric, Régis (MF), Ignatius, Olivier et le chat, Alex et Raph, Isabelle, Omar, Jacqueline, Audrey et Dom, Jean-Michel, Peter F, Vincent, Hubert, Vic ou Chris, celui que j'oublie, Véro, Dominique, Hafid, Minus, Pierre, Greg, Urszula, Chapo, Cyril, Jac, Muriel, John F, celle que j'oublie, Patrick M, le chien noir, Vincent dit le G, Ben.

- PLAN GÉNÉRAL -

1.	Introduction et revue bibliographique	2
2.	Techniques expérimentales	25
3.	Formation d'hydrocarbures et d'hydrogène lors de l'exposition du catalyseur à l'éthane	42
4.	Thermodésorption et thermoréaction avec l'hydrogène des espèces chimisorbées	58
5.	Production d'hydrocarbures supérieurs dans des cycles isothermes d'alimentation alternée en éthane et en hydrogène	103
6.	Production d'hydrocarbures supérieurs dans des cycles dithermes d'alimentation alternée en éthane et en hydrogène	150
7.	Cycles isothermes pratiqués avec des petites doses d'éthane	170
8.	Remarques finales et perspectives	193
	Bibliographie	202
A.	Annexe I. Détails des hydrocarbures lourds formés au cours des expériences de TPD-TPSR et de TPSR directe	212
B.	Annexe II. Hydrogénolyse d'un mélange d'hydrocarbures dilués dans H ₂	226

- C H A P I T R E 1 -

INTRODUCTION et REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

- P L A N -

1.1. Introduction	4
1.2. Revue bibliographique	9
1.2.1. Les réactions d'échange alcanes / deutérium	9
1.2.2. Adsorption, décomposition, dissociation de C ₂ H ₆ sur un métal	11
1.2.3. Les réactions d'hydrogénolyse	21
1.2.4. Transformation de l'éthane en hydrocarbures supérieurs	22
a) Exposition à l'éthane suivie d'une hydrogénation	22
b) Mélange éthane-hydrogène	24
c) Autres essais	24

1.1. Introduction

La valorisation chimique des alcanes, et plus particulièrement du méthane, constituant majoritaire du gaz naturel, est un thème de recherche largement développé en catalyse hétérogène. Si au cours de la dernière décennie, les études se sont multipliées, c'est que l'enjeu économique est de taille. En effet, au début des années 80, le prix du baril de pétrole était élevé et de nombreux économistes prévoyaient de fortes hausses. Le gaz naturel, matière première abondante, représentait alors un substitut possible (1-3), à condition de mettre au point une méthode rentable permettant sa transformation :

- en hydrocarbures supérieurs pour former des carburants
- en éthylène ou en éthanol, réactifs de base pour la formation de nombreux produits organiques

et, dans tous les cas, en un produit facilement liquéfiable, afin de diminuer son coût de transport. De nos jours, bien que les augmentations annoncées n'aient pas eu lieu et que par conséquent, l'intérêt des industriels soit moindre, le problème reste posé dans le sens où les réserves de pétrole tendent à s'épuiser.

Le méthane est une molécule relativement inerte. Il s'agit en effet de l'hydrocarbure le plus stable thermodynamiquement. Sa décomposition thermique spontanée, par exemple, ne se produit qu'à partir de 700°C environ. Les recherches pour sa valorisation ont suivi des voies diverses. De nombreuses revues les énumérant de façon complète (4-6 et chap. 1 dans 7-8), nous nous contenterons ici de mentionner les plus importantes :

- La méthode la plus ancienne procède par voie indirecte. Le vaporéformage du méthane conduit au gaz de synthèse ($\text{CO} + \text{H}_2$) à partir duquel il est possible d'obtenir du méthanol (2) ou des hydrocarbures plus lourds (synthèse de Fischer-Tropsch) (9,10). Mis au point avant la guerre en Allemagne, ce dernier procédé est encore utilisé en Afrique du Sud et vient d'être implanté en Malaisie.

- L'oxydation partielle du méthane en méthanol ou en formaldéhyde a fait l'objet de nombreuses études. La difficulté est de trouver un catalyseur suffisamment sélectif pour éviter les formations beaucoup plus favorisées de CO ou de CO_2 . L'ensemble de ces travaux aussi bien en milieu homogène qu'en milieu hétérogène a été décrit dans une revue par Pitchai et Klier (11).

- En 1982, Keller et Bhasin (12) rapportent les premiers essais sur une voie de transformation directe du méthane en hydrocarbures plus lourds : le couplage oxydant. Dans un mode d'alimentation alternée en hydrocarbures et oxygène, le méthane est converti en éthane, éthylène ou acétylène plus de l'eau sur un oxyde métallique. Selon ces

auteurs, le recours à une procédure cyclique permet d'éviter en partie la dégradation du méthane en CO ou CO₂. Cependant, quelques années plus tard, Lunsford (13) obtient des rendements nettement supérieurs en envoyant un mélange de CH₄/O₂ dilué dans de l'hélium sur un catalyseur de MgO dopé par Li. Depuis, bien que de nombreux catalyseurs aient été testés, cette méthode n'a jamais conduit à des caractéristiques de rendements et de sélectivités ouvrant la voie à une application industrielle (14, 15). D'autre part, le mécanisme qui fait vraisemblablement intervenir des processus radicalaires en phase gazeuse reste mal compris.

- La décomposition thermique du méthane conduit de façon majoritaire à du carbone et de l'hydrogène. Dans des conditions choisies, il est cependant possible de former de l'éthylène ou de l'acétylène (16, 17).

- L'utilisation de superacides ou de complexes organométalliques constitue une autre voie d'activation de la liaison C-H au sein des alcanes (11, 14). Olah (18) a par exemple montré qu'en présence d'acide très fort ("magic acid") et à des températures modérés (80-140°C), le méthane pouvait perdre un H pour former un ion carbonium CH₃⁺ très réactif.

En 1991, deux équipes indépendantes, celle de notre laboratoire (19) et très peu après celle de van Santen (20), annoncent la découverte d'une méthode de conversion catalytique directe du méthane en hydrocarbures supérieurs en l'absence d'oxydants. Toutes deux utilisent une procédure en deux étapes. Durant la première étape, un courant de méthane balaie une surface catalytique et forme un dépôt carboné superficiel. Au cours de la seconde étape, de l'hydrogène est envoyé sur le catalyseur, permettant l'hydrogénation et la désorption des fragments de surface, sous forme d'hydrocarbures saturés plus lourds. Bien qu'en apparence identiques, les deux procédures diffèrent par de nombreux points :

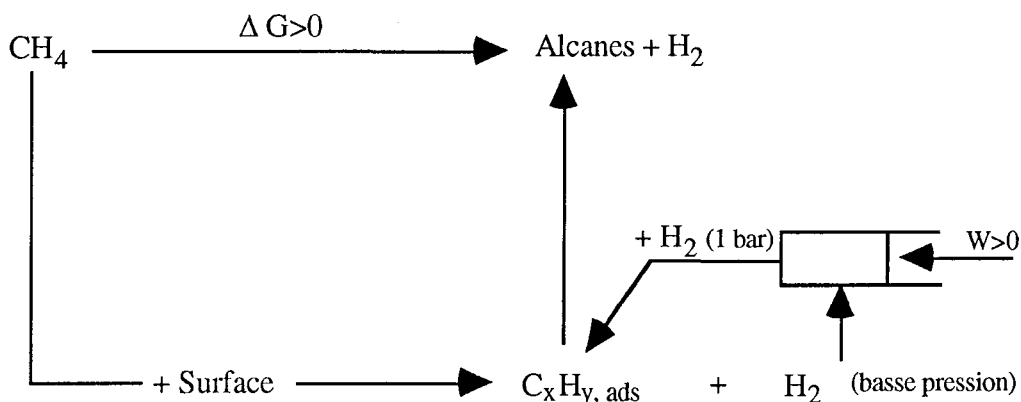
- Pour van Santen, l'exposition au méthane doit être faite à haute température (723K) afin de former un carbure métallique. Les conditions employées par Amariglio sont beaucoup plus douces, puisque les températures d'exposition dépassent rarement 600K. Dans les deux cas, la chimisorption de CH₄ s'accompagne d'une production transitoire de H₂.

- Afin d'obtenir un rendement par rapport à la matière envoyée qui ne soit pas négligeable, van Santen utilise du méthane dilué dans l'hélium (0.5 ou même 0.28%) alors que Amariglio expose la surface à du méthane pur sous 1 bar. Les dépôts carbonés formés à l'issue de l'exposition vont donc être très différents. Pour van Santen, le

méthane se décompose et conduit à du C superficiel alors que chez Amariglio, les espèces en surface sont du type CH_x ($x \leq 3$).

- L'hydrogénation à une température identique à celle de l'exposition conduit uniquement à du méthane chez van Santen. Il en déduit qu'il est nécessaire pour obtenir des hydrocarbures plus lourds d'effectuer l'hydrogénation à plus basse température ($< 370\text{K}$). Pour Amariglio, l'obtention d'alcane plus lourds se produit pour des températures d'hydrogénation identiques à celles de l'exposition. Une baisse modérée de la température lors de l'hydrogénation provoque soit une augmentation (cas du Ru), soit une diminution (cas du Pt) de la production en C_{2+} suivant le métal utilisé.

- L'homologation du méthane est une réaction défavorisée thermodynamiquement ($\Delta G > 0$). L'analyse thermodynamique proposée par van Santen montre que c'est la diminution de température entre exposition et hydrogénation qui permet de contourner la barrière thermodynamique. Selon Amariglio, l'énergie nécessaire à l'homologation est fournie par l'extérieur sous forme d'un travail de compression de l'hydrogène comme l'illustre le schéma suivant :



- Amariglio obtient des produits pouvant contenir couramment jusqu'à 6 ou 7 atomes de C alors que pour van Santen, une production est surtout constituée de C_2 et C_3 , les C_{4+} n'étant qu'à l'état de traces.

- Pour van Santen, le rendement en C_{2+} atteint 13% par rapport au méthane envoyé. Cette valeur appréciable est obtenue en minimisant le méthane utilisé. Par contre, pour Amariglio, ce rendement est beaucoup plus faible, tout simplement parce qu'une infime fraction du méthane envoyé est susceptible de se fixer sur les échantillons de catalyseur utilisés.

Le principal avantage de cette procédure est l'absence d'oxygène, qui évite la dégradation en oxyde de carbone du méthane non transformé. De même, l'hydrogène produit lors de l'exposition n'est pas oxydé et on peut envisager de le récupérer afin de l'utiliser dans la seconde étape. La procédure cyclique présente par contre le désavantage de ne pas être entièrement catalytique, car, en effet, même si la surface se retrouve "inchangée" à l'issue de la réaction, la quantité de matière transformée est limitée de façon stoechiométrique par le nombre de sites catalytiques superficiels.

Après la découverte initiale, les études au laboratoire (7,8,21-23) s'orientèrent vers la recherche de catalyseurs plus performants et la mise au point d'un système de recyclage du méthane non transformé. Appliquer la procédure d'homologation mise au point pour le méthane, à l'éthane, constituait également une voie de recherche intéressante pour plusieurs raisons :

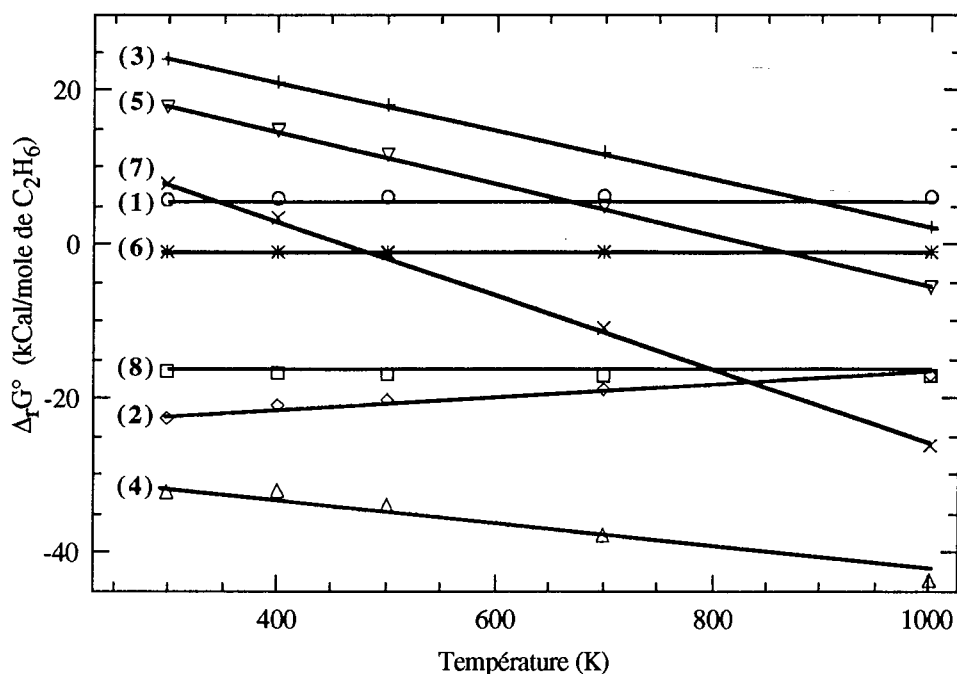
- L'éthane est un composant du gaz naturel.
- Appliquée au méthane, la procédure d'homologation conduit souvent majoritairement à de l'éthane, qui pourrait être le réactif d'une procédure d'homologation identique, conduisant à des hydrocarbures plus lourds.
- D'un point de vue fondamental, la mise en jeu d'un nouveau réactif peut permettre d'obtenir de nouvelles informations sur le mécanisme de la procédure d'homologation.

L'étude du comportement de l'éthane dans la procédure cyclique est donc l'objet des travaux décrits dans ce mémoire. Nous avons choisi pour catalyseurs le platine (Euro-Pt-1) et le ruthénium (Ru/SiO₂) déjà étudiés par Belgued (7) dans le cas du méthane afin de pouvoir faire des comparaisons. Le plan de ce mémoire suit en quelque sorte la chronologie des événements intervenant lors d'une expérience d'exposition-hydrogénation. Dans un premier temps, nous considérons ce qui se passe durant l'exposition de la surface à l'éthane (production de nouveaux corps lors du contact éthane-métal, conditions de la chimisorption, état du dépôt hydrocarboné ...), puis dans un second temps, nous étudions l'effet de l'hydrogène sur les espèces superficielles dans différentes conditions. Des essais concernant l'envoi de petites doses d'éthane complètent ces travaux.

Quelques considérations thermodynamiques

Sur la figure 1.1, nous représentons les variations avec la température des enthalpies libres de quelques réactions mettant en jeu l'éthane.

Figure 1.1. *Energie libre en fonction de la température pour les réactions suivantes :*
 (1) $2 \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_{10} + \text{H}_2$, (2) $2 \text{C}_2\text{H}_6 + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_{10} + \text{H}_2\text{O}$, (3) $\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$,
 (4) $\text{C}_2\text{H}_6 + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$, (5) $3 \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + 6 \text{H}_2$, (6) $2 \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_8 + \text{CH}_4$,
 (7) $\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow 2 \text{C} + 3 \text{H}_2$, (8) $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{CH}_4$



(Les données thermodynamiques sont issues de "The chemical thermodynamics of organic compounds" par D. R. Stull, E. F. Westrum Jr. et G.C. Sinke - 1987)

Tout comme pour le méthane, on remarque que la dimérisation de l'éthane (réaction 1) est une réaction défavorisée thermodynamiquement. Cependant, la formation de C_4 présente une difficulté notablement plus petite que celle de C_2H_6 à partir de CH_4 . De plus, pour l'éthane, la réaction de disproportionation (réaction 6), qui n'existe pas dans le cas du méthane, constitue un processus spontané pouvant conduire à la formation d'hydrocarbures plus lourds au prix d'un retour parallèle à C_1 . La formation directe de benzène (réaction 5) est en revanche thermodynamiquement possible à partir de 800 K environ.

L'addition d'oxygène (réactions 2 et 4) permet de contourner la barrière thermodynamique vers les hydrocarbures plus lourds ou insaturés. C'est le principe du couplage oxydant. L'oxydation totale reste toutefois le processus le plus favorable, et cela d'autant plus que la température est élevée. La réaction de décomposition totale en C et hydrogène (réaction 7) ne devient possible thermodynamiquement qu'à partir de 500 K environ, alors que dès l'ambiante, l'hydrogénolyse de l'éthane (réaction 8) est un processus spontané.

1.2. Revue bibliographique

D'innombrables études ont été consacrées aux interactions entre hydrocarbures et surfaces catalytiques, dans le but de mieux comprendre et donc d'améliorer les procédés de valorisation du charbon, puis du pétrole. Les premiers résultats fondamentaux remontent au début des années 30. A cette époque également, le deutérium devient disponible pour la recherche et va permettre grâce à l'étude des réactions d'échange d'émettre les premières hypothèses concernant les processus superficiels.

1.2.1. Les réactions d'échange alcanes / deutérium

Dès 1936, Morikawa (24) montre qu'un échange entre C_2H_6 et D_2 a lieu sur du Ni/kieselguhr à partir de $110^\circ C$. En 1939, Farkas (25, 26) étudie l'échange d'hydrocarbures saturés de C_2 à C_6 avec D_2 sur le platine. Les premiers points importants mis en évidence par ces expériences sont les suivants :

- L'échange se produit toujours à une température plus basse que l'hydrogénolyse, bien que d'un point de vue énergétique, la liaison C-H soit plus forte que la liaison C-C.

- Le mécanisme d'échange est forcément dissociatif et fait donc intervenir comme étape initiale une chimisorption avec rupture de la liaison C-H conduisant à un radical alkyle.

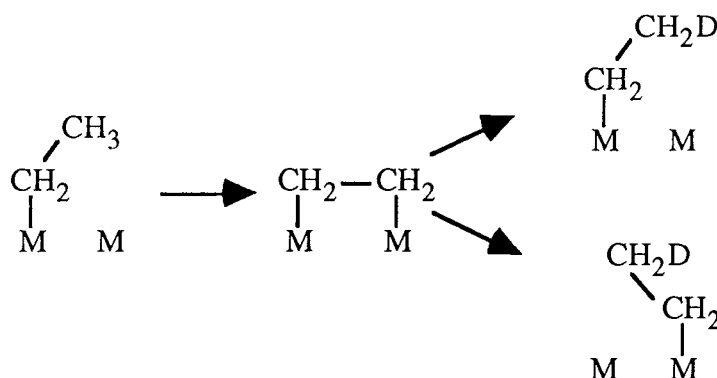
Cependant, au cours de ces premières expériences, il n'était pas possible de déterminer la nature des produits deutérés formés. Il fallut attendre pour cela la mise au point du spectromètre de masse et les travaux de Taylor (27), Thomson (28) et Kemball (29,30). Ce dernier analyse les produits initiaux formés lors du contact d'un mélange C_2H_6 / D_2 avec de nombreux films métalliques. Les températures utilisées sont comprises entre $-80^\circ C$ (pour les métaux les plus actifs : Mo, W) et $400^\circ C$ (pour les métaux inactifs : Mg, Ag). Les distributions des produits deutérés obtenues peuvent se classer en trois groupes suivant le métal utilisé :

- Sur W, Mo et Ta, le produit majoritaire est monodeutééré : C_2H_5D

- Sur Pd et Rh, le produit majoritaire est perdeutééré : C_2D_6

- D'autres métaux comme Zr, Cr, V, Pt ou Ru conduisent à une production où C_2H_5D et C_2D_6 sont majoritaires, c'est à dire à une répartition en forme de U en fonction du nombre de D.

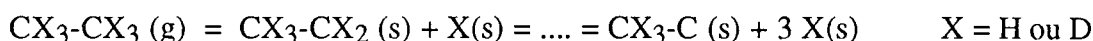
Le mécanisme envisagé fait intervenir des conversions entre radicaux éthyles et radicaux éthylènes adsorbés :



Kemball définit alors un paramètre P égal à :

probabilité pour un radical éthyle d'entreprendre un cycle éthyle->éthylène->éthyle
probabilité de désorption d'un radical éthyle sous forme d'éthane

et suppose que pour des métaux comme le platine, il existe deux processus réactionnels, le premier avec P faible et le second avec P élevé, chacun se produisant sur des plans cristallins différents. Cependant, beaucoup plus récemment, Somorjai (35) obtient également une distribution des produits en U, lorsqu'il étudie la réaction d'échange C₂H₆ / D₂ sur Pt(111). L'hypothèse de réactions ayant lieu sur des surfaces monocristallines différentes ne tient plus. Somorjai, après avoir identifié par LEED (Low Energy Electron Diffraction) des espèces éthylidyne en surface, propose le mécanisme suivant :



où les radicaux méthyles conduisent à d1 et les éthylidynes à d6. Il a par ailleurs montré que l'éthylidyne n'est pas une espèce inerte et qu'il est possible de la faire réagir avec D₂ à 400K (36). Contrairement aux hypothèses d'espèces chimisorbées 1,2 (éthylène di-adsorbé par deux liaisons σ) de Kemball, Somorjai suppose que l'échange fait intervenir des intermédiaires 1,1 (éthylidène) ou 1,1,1 (éthylidyne).

Kemball (29) observe également :

- sur Co et Fe, du craquage et de l'échange conduisant à des deutérométhane à partir de 300°C
- sur Ag et Mg, ni échange, ni craquage jusqu'à 400°C

Il a de plus obtenu les premiers résultats concernant la sensibilité à la structure superficielle de la réaction d'échange en montrant que sur Ni, la distribution des deutéroéthane change suivant le mode de préparation du film. De nombreuses études vont suivre afin d'élucider ce point. En 1969, Macdonald (31) étudie la réaction d'échange C₂H₆ / D₂ sur des films de Ni de différentes structures. Sur des films très

désordonnés, il observe un échange, conduisant surtout à C_2H_5D , dès $0^\circ C$. Sur Ni(111) ou Ni(100), la réaction ne se produit qu'à partir de $160-170^\circ C$ et conduit surtout à des produits polydeutérés. Il en déduit que la formation d'espèces monodeutérés fait intervenir des sites thermiquement instables. Guzzi (32) effectue des expériences d'échange CH_4 / D_2 et C_2H_6 / D_2 sur des films bimétalliques Pd-Pt afin de caractériser la composition superficielle de son catalyseur. Il observe beaucoup moins d'échange multiple que Kemball. Ses films ayant été recuits à haute température ($773K$) par rapport à ceux de Kemball ($273K$), il en conclut contrairement à Macdonald que l'échange multiple se produit sur les sites thermiquement instables. En 1981, Sarkany (33) montre que la réaction d'échange C_2H_6 / D_2 ne dépend pas de la structure du catalyseur, le support jouant par contre un rôle non négligeable. Lebrilla (34) montre que pour un catalyseur au platine dispersé sur alumine, l'activité dans une réaction d'échange est constante pour des dispersions comprises entre 10 et 80%. Lorsque la dispersion, inférieure à 10%, diminue, le catalyseur voit son activité augmenter, ce qui indique que la réaction d'échange est favorisée sur les plans ou les terrasses.

Selon la plupart des auteurs, l'étape limitante dans la réaction d'échange est l'adsorption de l'alcane. L'ensemble de ces expériences permet donc de conclure que la chimisorption de l'éthane est un processus activé, qui fait intervenir de préférence une rupture de liaison C-H, sans toutefois exclure la possibilité de chimisorption par rupture C-C à haute température. La chimisorption de l'éthane dépend de la nature chimique du métal. Des résultats contradictoires sont en revanche obtenus en ce qui concerne la sensibilité à la structure. D'autre part, si, dans la plupart des cas, il y a certitude sur la formation primaire d'un radical éthyle, l'évolution ultérieure de cette espèce est sujette à controverse : 1,1 (espèce liée à la surface par l'intermédiaire du même C) ou 1,2 (espèce liée à la surface par l'intermédiaire des deux C) ? Les expériences décrites dans le paragraphe suivant vont nous permettre d'en savoir un peu plus.

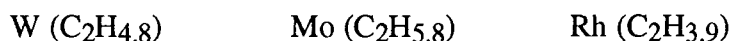
1.2.2. Adsorption, décomposition, dissociation de C_2H_6 sur un métal

Dans ce paragraphe, nous citons un certain nombre d'expériences au cours desquelles de l'éthane pur est mis en contact avec une surface métallique. L'étude d'un tel système peut être abordée de différentes façons suivant les techniques expérimentales et d'analyse disponibles. La méthode la plus simple que l'on retrouve dans les études les plus anciennes consiste à analyser les changements (de pression et/ou de composition chimique) intervenant dans la phase gazeuse. C'est de cette manière qu'en 1948, dans la continuité des travaux de Morikawa, Kemball (37) étudie la décomposition catalytique de l'éthane en méthane sur Ni/kieselguhr à partir de $180^\circ C$, c'est à dire à une température de $60^\circ C$ plus haute que celle où se produisent les réactions d'échange. La réaction est rapide au début, puis fortement ralentie par la formation d'un dépôt carboné, qui, sous

hydrogène, conduit à du méthane. L'étape limitante est supposée être une rupture C-C à partir d'une espèce superficielle diadsorbée 1,2.

Quelques années plus tard, Trapnell (38) étudie l'adsorption de C_2H_6 sur des films de dix métaux de transition à des températures comprises entre $-78^\circ C$ et $70^\circ C$:

- Sur trois métaux, il observe une production d'hydrogène et détermine une composition moyenne au sein du dépôt carboné :



- Sur Fe, Co et Ni, l'adsorption d'éthane est faible (ce qui selon l'auteur pourrait être lié au caractère ferromagnétique de ces métaux) et l'éventuelle production de H_2 échappe à la détection.

- Sur Pd, Ti et Ta, l'hydrogène pénètre dans la matrice.

D'une façon globale, l'auteur remarque que l'adsorption de l'éthane présente une énergie d'activation peu élevée, qui augmente avec le taux de recouvrement de la surface.

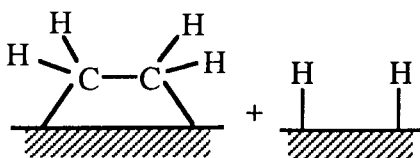
En 1958, Wright (39) montre que l'adsorption dissociative de l'éthane se produit plus facilement que celle du méthane sur des films de W, Ni et Fe. Sur le Ni, il observe une lente libération de H_2 pour des températures comprises entre 60 et $100^\circ C$, qui ne se réadsorbe pas complètement lorsque la température diminue, ce qui témoignerait de l'existence d'espèces très déshydrogénées sur ce métal. La détermination du rapport H / C au sein du dépôt superficiel montre que les espèces sont du type CH_2-CH_2 ou CH_2-CH_3 .

En 1962, Roberts (40) étudie les réactions de l'éthane ($P=10^{-2}$ Torr) sur un film de rhodium. Il montre par spectrométrie de masse qu'à $0^\circ C$, il y a uniquement formation de CH_4 en phase gazeuse, ce qui est en désaccord avec les résultats de Trapnell. Or, ce dernier n'analysait pas les produits de la réaction. Il se contentait d'assimiler le non-condensable (à la température de l'azote liquide) produit à de l'hydrogène car selon lui, le craquage ne peut avoir lieu dans les conditions où il travaille. Roberts suppose que les fragments superficiels sont surtout sous forme de C_1 puisque l'envoi de deutérium provoque uniquement la formation de deutérométhane. Il précise même que la répartition des deutérométhane s'accorde bien avec un modèle où chaque C_1 ne posséderait qu'un seul H. Il remarque également que la vitesse de disparition de l'éthane est toujours supérieure à celle de production du méthane, ce qui désigne la rupture C-C comme étape limitante. Sur un film d'iridium, Roberts (41) observe que l'éthane se décompose pour former CH_4 et H_2 à $27^\circ C$, uniquement CH_4 à $100^\circ C$. Cela s'explique par l'accélération des processus de rupture C-C avec la température et donc par une consommation totale de l'hydrogène pour la désorption du méthane.

Tétényi (42) calcule le rapport (H/C) au sein du dépôt hydrocarboné issu de la chimisorption de l'éthane sur des noirs de Ni et Ir (à des températures respectives de 234

et 183°C). Il obtient 0.36 pour Ni et 0.96 pour Ir, prouvant ainsi l'existence d'espèces très déshydrogénées sur ces métaux.

Ces études rudimentaires montrent que, suivant les conditions employées, la chimisorption de l'éthane peut s'accompagner ou non d'une production transitoire d'hydrogène et/ou de méthane. Dans tous les cas, la surface se recouvre d'un dépôt carboné de formule globale CH_x avec $x < 3$ qui empêche l'établissement d'un régime permanent de décomposition. Pour approfondir l'étude du système éthane / surface catalytique, il fallut aborder des techniques expérimentales plus élaborées. Un premier pas fut fait dans ce sens en 1956, par Selwood (43) qui montre, par des mesures magnétiques, que la chimisorption de l'éthane sur Ni/kieselguhr se produit dès la température ambiante et nécessite 4 sites d'adsorption, en accord avec la formation de :



En utilisant des techniques expérimentales identiques, Martin (44) observe qu'à partir de 345 K, l'espèce issue de la chimisorption de l'éthane sur Ni occupe 12 atomes superficiels de métal. Il envisage alors la formation de deux carbures Ni_3C et de six hydrogènes adsorbés Ni-H.

Au début des années 60, l'application de la spectroscopie infrarouge aux surfaces catalytiques permet les premières caractérisations d'espèces superficielles issues de la chimisorption d'hydrocarbures. Les pionniers dans ce genre d'étude sont Eckstrom (45), Little (46) et Pliskin (47). Ce dernier fait les observations suivantes à propos du système C_2H_6 / Ni :

- A 35°C, sur Ni supporté sur SiO_2 , l'adsorption de C_2H_6 conduit à un spectre quasiment identique à celui obtenu après adsorption de C_2H_4 . Les espèces sont faiblement hydrogénées, mais ne présentent pas d'insaturations. Ce qui fait dire aux auteurs qu'il y a formation de liaisons C-C ou de liaisons C-M multiples.

- Une couche d'hydrogène préadsorbée empêche la chimisorption de C_2H_6 sur Ni à 35°C.

Ces premiers résultats prometteurs vont en entraîner d'autres :

- Quelques années plus tard, Erkelens (48) mentionne à son tour l'existence d'un dépôt superficiel oligomérisé après adsorption d'éthylène sur Ni à température ambiante.

- Mc Dougall (49) montre que l'éthane se chimisorbe dès la température ambiante sur un catalyseur de Pt déposé sur SiO₂ (EuroPt-I) et donne naissance à un spectre caractéristique de l'éthylidyne.

- En 1991, Sheppard (50) étudie grâce à la spectroscopie infrarouge la rupture de la liaison C-C durant la décomposition thermique d'espèces issues de la chimisorption d'éthane sur Pt / SiO₂. A 294 K, pour une pression de C₂H₆ de 5 Torr, on trouve en surface de l'éthylidyne et probablement du di-σ-éthylène : Pt-CH₂-CH₂-Pt. Entre 413 et 573 K, ces espèces se décomposent pour donner naissance à du méthane en phase gazeuse. L'éthylidyne est la principale espèce donnant lieu à une rupture C-C. D'après les auteurs, dans des études sous UHV (ultra-haut vide), ce mode de décomposition n'est jamais observé : il y a déshydrogénation de l'éthylidyne avant rupture C-C.

- En 1992, Baerns (51) montre par spectroscopie IR qu'il n'y a pas d'adsorption de C₂H₆ sur Pd/Al₂O₃ à température ambiante. L'addition d'oxygène conduit par contre à la formation d'espèces superficielles comportant des groupements COO ou COH.

A la fin des années 60, une meilleure maîtrise de la surface catalytique (obtention de surfaces monocristallines de quelques cm²) liée à la mise au point de nouvelles techniques spectroscopiques (EELS : electron energy loss spectroscopy, LEED) va conduire à la naissance de ce que l'on nommera plus tard la science des surfaces. L'étude de l'adsorption de l'éthane va alors être envisagée sous de nouveaux angles et en particulier une distinction va être faite entre physisorption et chimisorption sur des bases plus rigoureuses qu'auparavant.

Physisorption de l'éthane sur des surfaces monocristallines

La physisorption est souvent considérée comme un état précurseur de la chimisorption dans le sens où la molécule physisorbée voit ses liaisons affaiblies par l'interaction avec la surface. Certains auteurs (118, 119) ont mentionné dans le cas des alcanes la possibilité de formation d'une liaison à 2 électrons et à 3 centres (C-H·M) entre une orbitale liante remplie C-H et une orbitale vide du métal (dite liaison agostique).

Firment (52) étudie la structure de couches physisorbées d'alcanes sur Pt(111) par LEED. Pour l'éthane, contrairement aux hydrocarbures plus lourds, il n'y a pas formation d'un film superficiel physisorbé ordonné à 90 K. La quantité d'éthane adsorbée reste de plus très faible. Dans des conditions identiques (exposition : 1-2 L à 95 K sur Pt(111)), Chesters (53) forme en revanche des monocouches et des multicouches d'éthane physisorbé. Dans les monocouches, la liaison C-C de la molécule d'éthane est parallèle à la surface. Chesters n'observe toutefois pas de liaison du type C-H·M. Les différences avec les expériences de Firment peuvent être dues à la technique spectroscopique utilisée ici (RAIRS : reflection-absorption infrared spectroscopy) plus

sensible. Horn (54) remarque également sur Cu(110) que les molécules d'éthane physisorbées sont orientées avec leur liaison C-C parallèle au plan métallique. Sur des surfaces monocristallines de métaux nobles, Cu(100) et Ag(100), Döbler (55) montre par NEXAFS (Near-edge X-ray absorption fine structure) que la physisorption à 60 K ne déforme pratiquement pas la molécule d'éthane, l'énergie de résonance σ étant identique sur les deux substrats à celle dans la phase gazeuse.

Chimisorption de l'éthane sur des surfaces monocristallines

L'emploi de surfaces cristallines bien définies et de techniques spectroscopiques basées sur l'utilisation d'un faisceau d'électrons oblige à travailler sous très basse pression. Dans ces conditions, la chimisorption des alcanes est difficile, ce qui explique qu'ils aient été moins employés dans ce genre d'étude où les hydrocarbures insaturés leur sont souvent préférés.

En 1970, Maire (56) étudie l'adsorption de CH₄, de C₂H₆ et de n-C₅H₁₂ sur les faces (111), (100) et (110) de Ni à 20°C. Les figures de diffraction obtenues par LEED sont identiques quel que soit le réactif de départ. Les auteurs proposent donc comme espèce superficielle, le méthylène CH₂ lié par une double liaison à un seul atome de Ni et n'excluent pas que la chimisorption du méthane et de l'éthane soit activée par le bombardement électronique.

En 1972, Hopkins (57) montre qu'à 120K, l'éthane s'adsorbe physiquement sur la face (100) de W pour des expositions de quelques Langmuirs. C'est uniquement à partir de 300 K, qu'apparaît une chimisorption dissociative, conduisant à la formation de H superficiel et de H₂ gazeux. Le coefficient de collage reste toutefois très faible à cette température. Winters (58) montre de la même façon que la probabilité de chimisorption dissociative de l'éthane sur W(111) à 300 K est très faible (< 0.001). Il observe également une différence entre C₂D₆ et C₂H₆ et propose un mécanisme de dissociation C-H par effet tunnel lors de la première étape d'adsorption.

Au début des années 80, un consensus semble s'établir pour reconnaître l'éthylidyne comme l'espèce superficielle stable issue de la chimisorption de l'éthylène à l'ambiante sur des surfaces monocristallines (36 et références citées dans cet article), mais aussi sur des catalyseurs supportés (66 et références citées dans cet article). Somorjai (35) montre que la chimisorption de l'éthane sur Pt(111) conduit également à de l'éthylidyne. Il propose d'autre part un mécanisme de formation de l'éthylidyne à partir du radical éthyl initial qui fait intervenir des ruptures C-H en α et des espèces chimisorbées 1-1 ou 1-1-1 (voir plus loin schéma réactionnel n°3). Dans cet article, l'auteur mentionne également des résultats non publiés montrant que la chimisorption d'iodure d'éthyle sur Pt(111) conduit à la formation d'éthylidyne et que la rupture de C-H en α est favorisée par rapport à celle en β .

White (59, 60) utilise également un halogénure d'éthyle (chlorure d'éthyle) pour former par photodissociation des radicaux éthyles à 100 K sur Pt(111). Il étudie leur

décomposition thermique et remarque, contrairement à Somorjai, que la formation d'éthylidyne (à 300 K) est précédée par la formation d'éthylène chimisorbée par deux liaisons σ (230 K).

Goodman (61) étudie l'adsorption dissociative de l'éthane sur Pt(111) propre et recouvert de Ni à haute pression (0.5 à 4 Torr). La vitesse de chimisorption augmente avec la température et diminue avec le taux de recouvrement en carbone. Le coefficient de collage sur Pt(111) propre varie de 10^{-7} à 10^{-6} pour des températures comprises entre 515 et 635 K.

Weinberg (62) montre que sur Ir(110)-(1x2), il est possible de chimisorber de l'éthane dès 100 K. Les sites d'adsorption sont ceux qui conduisent au pic de désorption β_2 (situé à 400 K) dans le spectre de TPD de l'hydrogène. Sur Ir(111) (63), c'est à dire sur une surface présentant très peu de défauts, le taux de recouvrement à saturation est environ 20 fois moins important que sur Ir(110), ce qui indique que la chimisorption de l'éthane à basse température a lieu principalement sur les sites présentant un faible degré de coordination. Sur Pt(110) (64), tout l'éthane physisorbé se désorbe reversiblement à 140 K. Sur cette surface monocristalline, l'adsorption dissociative de l'éthane est un processus activé se produisant à partir de 200 K, c'est à dire à une température supérieure à celle requise pour la désorption. Weinberg montre par ces différentes expériences que l'adsorption dissociative de l'éthane est fonction de la structure de la surface ou bien des propriétés électroniques engendrées par la structure, mais aussi de la nature du métal.

Liu (65), qui étudie l'adsorption de l'éthane sur W(100), obtient des résultats contradictoires avec ceux de Hopkins (57) et Winters (58). Après une exposition à l'éthane de 0.3 L à 110 K, la TPD conduit à la désorption d'éthane à 160 K et d'hydrogène à 420 et 520 K, ce qui montre qu'une partie de l'éthane s'est chimisorbée à des températures inférieures à 160 K. Une augmentation de la température de la surface conduit à une diminution de la quantité d'éthane chimisorbée, ce qui peut s'expliquer de deux façons :

- La chimisorption nécessite au préalable la formation d'un précurseur physisorbé dont la formation devient de plus en plus difficile au fur et à mesure que la température augmente.
- La déshydrogénation du dépôt superficiel augmente avec la température, conduisant à un nombre croissant de sites superficiels bloqués par des H.

Comme nous l'avons vu à travers ces quelques articles, le nombre d'informations fournies par ces études est considérable. Nous retenons surtout les deux points suivants :

- La chimisorption de l'éthane peut se produire à relativement basse température et est sensible à la structure superficielle du catalyseur.
- Une espèce superficielle couramment reconnue comme issue de la chimisorption de l'éthane est l'éthylidyne.

Il est intéressant à ce point de remarquer que sauf dans les premières études par spectroscopie infrarouge (47, 48), la formation de liaison C-C en surface entre espèces C_2 n'est jamais mentionnée. Ce processus est pourtant bien réel et quelques travaux originaux l'ont mis en évidence :

- Ceyer (67, 68) adsorbe de façon dissociative du méthane sur une surface de Ni(111) à 47 K en bombardant les molécules physisorbées par un faisceau moléculaire de gaz inerte. Pour un recouvrement suffisant en espèces CH_x , elle observe la présence de C_6H_6 adsorbé par HREELS et une désorption de benzène lors de la TPD consécutive.

- White (69) chimisorbe des halogénures d'alkyle de type R-X à basse température sur Ag(111). Durant la TPD consécutive, il observe uniquement la désorption d'hydrocarbures R-R entre 200 et 300K et de AgX au delà de 800K. Dans une seconde série d'expériences, afin de s'affranchir de l'halogénure adsorbé, White (70) forme des radicaux vinyles adsorbés à partir d'éthylène sur Ag(111) en irradiant les molécules physisorbées par des électrons de faible énergie. Une TPD conduit alors à la désorption d'éthylène, d'hydrogène mais aussi de butadiène 1,3.

- Bent (71) effectue des expériences similaires avec de l'iodure de méthyle sur des surfaces monocristallines de Cu, Ag et Au. Il précise que c'est l'emploi de ces métaux peu déshydrogénants qui permet la formation de liaisons C-C.

- Goodman (72) utilise un appareil qui combine haute pression et UHV. Il expose une surface monocristalline de Ru à du méthane ($P=5$ Torr) pour des températures comprises entre 400 et 700K. Par HREELS, il observe la présence de vinylidène et d'éthylidyne en surface.

La chimisorption des alcanes sous basse pression est difficile. Dans les travaux précédents, les auteurs ont eu recours à différentes méthodes pour surmonter ce problème et assurer un recouvrement important de la surface en fragments hydrocarbonés. On peut en déduire qu'un taux de recouvrement élevé est une condition nécessaire pour la formation de liaisons C-C, ce qui explique que dans la majorité des études sous UHV, ce phénomène ne soit pas observé. Ceci pose de nouveau le problème lié au "pressure gap" : Dans quelle mesure des expériences effectuées sous UHV fournissent-elles des renseignements sur le comportement du catalyseur dans des conditions classiques d'utilisation ?

Une dernière étape vers une compréhension toujours plus profonde des processus de chimisorption de l'éthane sur des surfaces monocristallines fut franchie par les études dite dynamiques. Toutes ces expériences font intervenir un faisceau moléculaire grâce auquel des molécules possédant une énergie cinétique E_c et une énergie interne (de vibration et de rotation) E_{int} sont projetées sur la surface maintenue à la température T_s , le jet moléculaire faisant un angle θ avec la normale à la surface. La quantité de molécules

chimisorbée en fonction des différents paramètres est mesurée. Le cas des hydrocarbures saturés a été étudié surtout par Madix :

- sur le Ni(100) (73) : La probabilité de dissociation de l'éthane, S_0 , sur une surface à 500K commence à augmenter pour des énergies cinétiques de translation supérieures à 50 kJ/mol. Dans ces conditions, S_0 devient indépendante de la température de surface, signe d'une chimisorption directe par collision. La diminution du coefficient de collage en fonction du taux de recouvrement en carbone de la surface est d'autant plus grande que l'hydrocarbure considéré est léger. Madix en déduit que chaque atome de C occupe 3 sites superficiels dans le cas du méthane, 2 sites seulement pour l'éthane. Cette différence entre méthane et éthane montre que la liaison C-C est préservée sur la surface de Ni(100) à 500K. On peut remarquer que ces valeurs sont loin de celles proposées par Frennet (74) (7 sites d'adsorption de H pour l'activation d'une molécule d'éthane sur des films de Rh).

- sur Ir(110) (75) : Madix distingue sur cette surface deux voies de chimisorption pour l'éthane. Pour des énergies de translations comprises entre 0 et 50 kJ/mol, S_0 est constant, égal à 0.03 pour une température de surface de 970 K. Ce qui prouve, en accord avec les expériences de Weinberg (62), l'existence d'un processus de chimisorption non activé sur Ir(110). A partir de 50 kJ/mol, S_0 augmente avec l'énergie de translation (adsorption activée). Pour une énergie de translation donnée, le coefficient de collage de l'éthane est indépendant de la température de surface de 300 à 1300 K. De nouveau, cela confirme l'existence d'un processus d'adsorption directe par collision. Contrairement au cas du Ni(100), la liaison C-C est rompue au sein des espèces superficielles.

- Sur Pt(111) (76) : Pour des énergies cinétiques de translation à incidence normale comprises entre 59 et 182 kJ/mol, pour des énergies totales de vibration comprises entre 10.2 et 32.6 kJ/mol et pour T_s compris entre 500-900 K, la dissociation de l'éthane se produit directement lors d'une collision. L'énergie de vibration a peu d'influence sur S_0 . Dans des conditions identiques, les valeurs obtenues pour S_0 et ses variations avec l'énergie cinétique sont pratiquement les mêmes sur le Ni(100), l'Ir(110) et le Pt(111), indiquant que les propriétés électroniques des métaux ont peu d'influence sur l'adsorption dissociative de l'éthane dans les expériences de faisceaux moléculaires.

Dans toutes ces expériences, la chimisorption de l'éthane procède par collision directe. Madix ne rapporte jamais le cas d'une dissociation avec précurseur physisorbé pour C_2H_6 , alors qu'il l'a observé pour des hydrocarbures plus lourds (propane, butane). Or récemment, Mullins (77) a montré qu'une chimisorption avec précurseur physisorbé peut aussi avoir lieu avec l'éthane sur Ir(110) pour $T_s < 250$ K et $E_c < 12$ kcal/mol. Une preuve supplémentaire en faveur de l'existence d'un précurseur est que S_0 varie avec l'énergie de translation de la même façon que la probabilité de piégeage de l'éthane sous forme de molécule physisorbée (78). Mullins interprète ces résultats

suivant le modèle des barrières d'activation et suppose que l'énergie d'activation pour la désorption du précurseur est supérieure à celle correspondant à sa dissociation. Luntz (79) fait alors remarquer que si tel est le cas, la chimisorption par collision directe n'est plus un processus activé. Cela est en contradiction avec les expériences à plus hautes températures de surface où l'adsorption par collision directe majoritaire est activée. Luntz propose donc une dissociation du précurseur physisorbé par effet tunnel, compatible avec une haute énergie d'activation pour la dissociation. La dissociation par effet tunnel est d'autre part confirmée par les différences de comportement observées entre C_2H_6 et C_2D_6 (80).

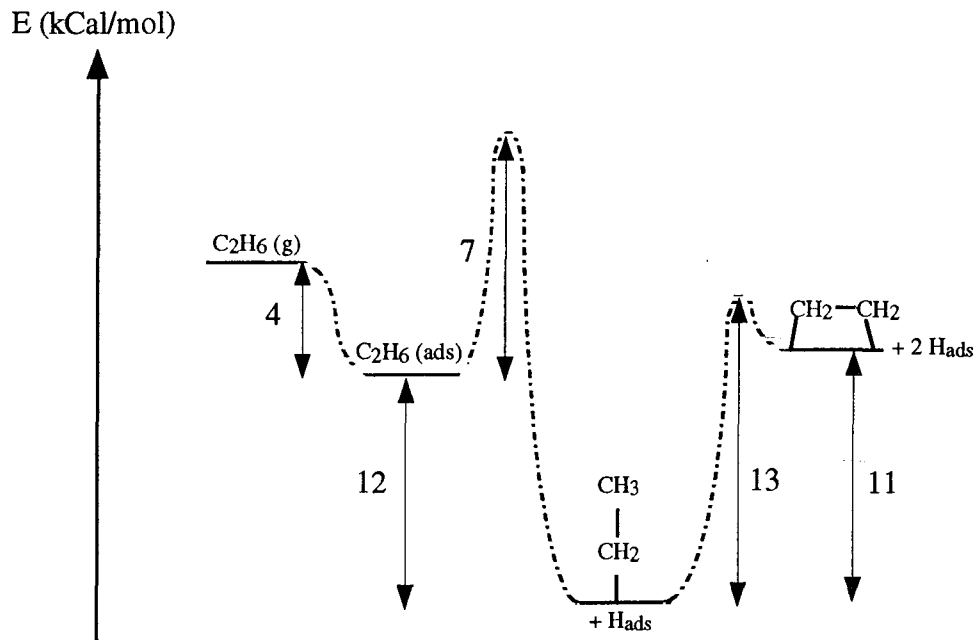
Si d'un point de vue théorique, ces expériences sont tout à fait intéressantes, on peut se demander tout de même dans quelle mesure elles peuvent fournir des renseignements sur les phénomènes catalytiques classiques, où les énergies cinétiques des réactifs sont généralement plus faibles. Sault (81) observe de nombreux désaccords entre les résultats qu'il obtient lors de l'adsorption d'alcanes sur Ni(100) dans un réacteur classique ($P=0.1-0.001$ Torr, $T=350-500$ K) et ceux obtenus par Madix avec un faisceau moléculaire (73). Il attribue cela au fait qu'avec des faisceaux moléculaires, les résultats obtenus pour des molécules de faibles énergies, qui jouent un rôle majoritaire dans les procédés catalytiques à haute pression, manquent de précision. Toutefois, Luntz (82) et Weinberg (80) mentionnent la possibilité de dissociation directe par collision dans des réacteurs classiques, respectivement sur Pt(110) et sur Ir(111).

Pour terminer, nous pouvons citer brièvement quelques études théoriques. Récemment, Koel (83) et Bell (84) ont proposé une analyse cinétique et thermodynamique pour les réactions d'espèces superficielles en C_2 :

- Koel (83) utilise des résultats expérimentaux pour estimer les énergies des espèces superficielles. Bien qu'il applique ses données à l'étude de la décomposition de C_2H_4 sur Pt(111), nous pouvons en déduire le schéma suivant pour l'éthane :

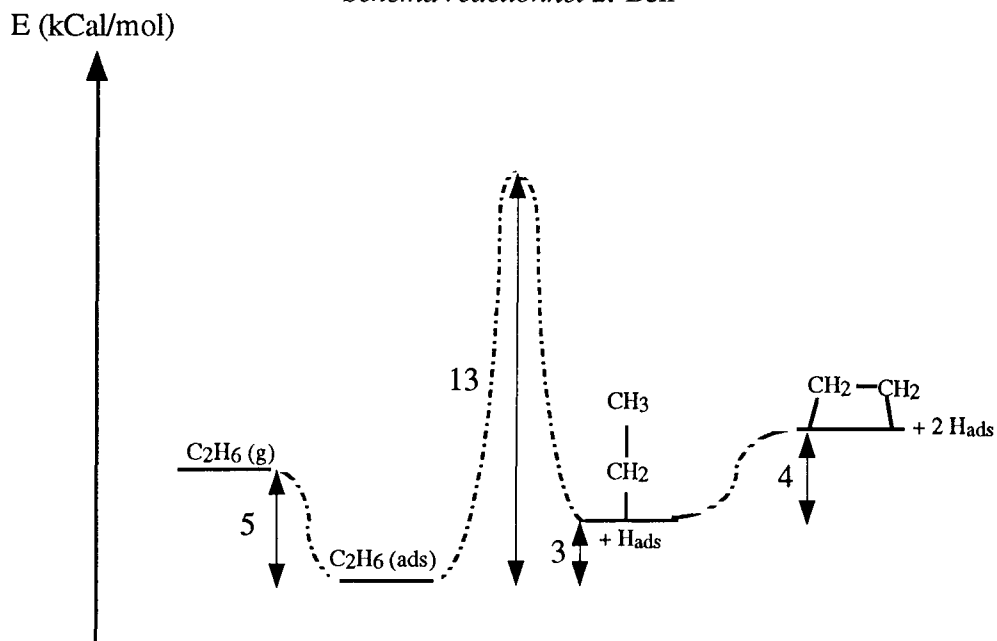
(voir page suivante)

Schéma réactionnel 1: Koel



- Bell (84) utilise une version améliorée de la méthode BOC-MP (bond-order-conservation Morse-potential). Nous pouvons construire à partir de ses résultats le schéma suivant :

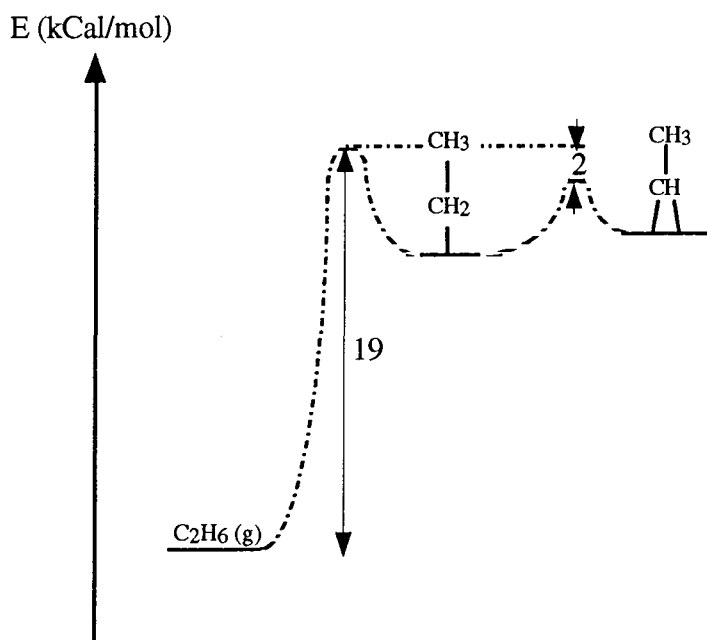
Schéma réactionnel 2: Bell



Bien que ces deux mécanismes soient très différents, ils s'accordent cependant sur le fait que l'évolution la plus facile pour un radical éthyle est la rupture d'une liaison C-H en β pour former un éthylène adsorbé avec deux liaisons σ 1,2. Ce qui est en

contradiction avec les résultats obtenus par Somorjai (35), qui propose le mécanisme suivant (mettant en jeu une chimisorption endothermique difficile à imaginer !) :

Schéma réactionnel 3: Somorjai



Comme on le voit à travers ces trois études, les énergies mises en jeu dans les processus superficiels sont encore mal connues et aucun mécanisme d'évolution pour le radical alkyle formé après exposition à l'éthane n'est clairement établi.

1.2.3. Les réactions d'hydrogénolyse

L'éthane est l'alcane le plus simple comportant une liaison C-C. Il constitue un réactif de choix pour l'étude des réactions d'hydrogénolyse (rupture C-C sous l'influence de l'hydrogène). Des nombreux travaux consacrés à ce sujet (Les articles 24, 37, 42, 61, 85-98 en sont quelques exemples) , nous pouvons dégager les points suivants :

- La loi de vitesse globale de la réaction d'hydrogénolyse sur de nombreux métaux, obtenue par l'expérience, est caractérisée par un ordre élevé et négatif pour l'hydrogène :

$$r(\text{production de CH}_4) = k p(\text{C}_2\text{H}_6)^m p(\text{H}_2)^n \quad \text{avec } m > 0 \text{ (proche de 1)}$$

$$\text{et } -2 < n < +0.5$$

- L'ensemble des mécanismes proposés pour expliquer cette cinétique complexe fait intervenir 4 étapes, constituées par une ou plusieurs réactions élémentaires : 1) chimisorption dissociative de l'éthane par rupture C-H, 2) déshydrogénation des espèces superficielles, 3) rupture de la liaison C-C, 4) hydrogénation et désorption des espèces en C₁. De nombreux auteurs s'accordent pour dire que l'étape lente est la rupture

de liaison C-C (étape 3). Cependant, d'autres travaux (42, 86) concluent que, sur des métaux conduisant à des fragments superficiels très déshydrogénés, c'est l'étape 4 qui contrôle la vitesse de la réaction. Certains auteurs (90, 92) supposent également qu'un ensemble de sites libres adjacents est nécessaire à la réalisation des étapes 1 et 2.

- Un grand nombre d'hypothèses ont été émises quant à la nature des espèces superficielles. Il est en général admis que la rupture de liaison C-C se produit au sein d'une espèce $(C_2H_x)_{ads}$ liée par chacun de ses carbones de façon simple ou multiple à la surface. Des analyses cinétiques ont permis de déterminer le taux d'hydrogénation x de cette espèce. Dans des conditions identiques, les valeurs de x obtenues varient de 0 (87) à 4 (97) suivant le mécanisme réactionnel envisagé.

- L'activité en hydrogénolyse varie beaucoup avec la nature du métal. Les métaux du groupe IB (Cu, Ag, Au) sont inactifs en hydrogénolyse même à des températures de 450°C, alors que la réaction est observable sur Os dès 125°C. Notons déjà pour la suite de notre étude, que Ru est de 6-7 ordres de grandeur plus actif que Pt (87).

- La réaction d'hydrogénolyse est généralement considérée comme sensible à la structure. Goodman (91), par exemple, a montré que le Ni(100) est beaucoup plus actif que le Ni(111) dans l'hydrogénolyse de l'éthane. Il ne faut toutefois pas en conclure que la réaction d'hydrogénolyse est favorisée par la présence d'atomes métalliques superficiels de faible coordination. En effet, ce même auteur (97) a obtenu une vitesse d'hydrogénolyse plus grande sur Ir(111) que sur Ir(110) et attribue ce phénomène à la formation d'espèces superficielles très déshydrogénées sur Ir(110), qui se désorbent difficilement.

1.2.4. Transformation de l'éthane en hydrocarbures supérieurs

a) Exposition à l'éthane suivie d'une hydrogénation

Au cours de cette étude bibliographique, nous nous sommes aperçu que de nombreux travaux mentionnaient des expériences d'exposition à un alcane suivie d'une hydrogénation du dépôt superficiel. Taylor (24) et Kemball (37) montre que le dépôt formé par décomposition d'éthane sur Ni à 180°C est réversible sous hydrogène et conduit à la formation de méthane. Eischens (47) envoie de l'hydrogène sur une surface de Ni préexposée à de l'éthane. Il observe par spectroscopie infra-rouge une augmentation des bandes de déformation C-H au sein des espèces adsorbées. Durant les années 70, de nombreuses études ont été consacrées au dépôt hydrocarboné qui se forme sur le catalyseur lors de réactions mettant en jeu des hydrocarbures. Il n'est pas rare que les auteurs étudient la réactivité de ce dépôt vis à vis de l'hydrogène (99-103, par

exemple). L'expérience d'exposition à C_2H_6 suivie par une hydrogénation a aussi été pratiquée sur des surfaces monocristallines. Goodman (61) montre sans donner de précisions sur les produits formés que l'hydrogénation du dépôt formé par chimisorption d'éthane sur Pt(111) à 553 et 635 K est d'abord rapide puis lente. Pour Weinberg (62), sur Ir(110), l'exposition d'une surface recouverte d'éthane à un flux d'hydrogène ne conduit jamais à la désorption d'un hydrocarbure de nature différente de l'hydrocarbure initial.

Ainsi, bien que des expériences d'exposition à l'éthane suivie par une hydrogénation aient déjà été pratiquées, seule, à notre connaissance, celle effectuée par Dalmon (104) sur Ni aboutit à la formation d'hydrocarbures plus lourds. Au cours de cette étude, afin de former un carbure superficiel Ni_3C , reconnu comme une des espèces possibles résultant de la chimisorption de CO ou de CO_2 , Dalmon expose la surface de Ni à de l'éthane à 370 K. L'envoi consécutif de H_2 à 400 K provoque uniquement la formation de méthane. En revanche, l'hydrogénation à 300 K conduit à une production d'hydrocarbures de C_1 à C_5 .

Dans la majorité des études, cependant, l'hydrogénation après exposition à l'éthane conduit ou bien au réactif de départ, ou bien à des produits plus légers (méthane). L'absence d'homologues supérieurs peut s'expliquer de deux façons :

- Les conditions opératoires (pressions des réactifs, température, nature du catalyseurs) ne permettent pas l'obtention d'hydrocarbures supérieures.
- L'analyse des corps formés sous H_2 n'est pas effectuée .

Il est d'autre part intéressant de remarquer que dans le cas d'hydrocarbures en C_2 insaturés, quelques travaux mentionnent la formation d'alcane supérieures :

- En 1950, dans une revue consacrée aux catalyseurs d'hydrogénation, Beeck (105) décrit la formation d'hydrocarbures supérieurs (90% de produits lourds sous forme de C_4 , C_6 , C_8 et plus et 10% de C_2H_6) par hydrogénation d'espèces provenant de l'adsorption de C_2H_4 sur Ni à température ambiante.

- En 1969, Morrow (106) expose une surface de Ni ou de Pt à de l'éthylène sous quelques Torr. L'admission d'hydrogène ($P=400$ Torr) provoque la formation d'éthane, mais aussi de n-butane dès la température ambiante pour le Ni, à partir de $95^\circ C$ pour le Pt.

- Bonzel (107) expose une surface de Fe polycristalline, préalablement chauffée à haute température pour permettre une ségrégation de C, à de l'acétylène à très faible pression. L'envoi successif de H_2 sous 1 bar conduit à une production d'hydrocarbures de C_1 à C_4 .

- Au cours de travaux récents, basés sur la RMN du ^{13}C , Pruski (108) adsorbe de l'éthylène à température ambiante sur un catalyseur au ruthénium supporté sur SiO_2 . Il observe alors la formation de butène et de n-butane, faiblement adsorbés.

- Une étude effectuée au laboratoire (109) a également montré qu'en appliquant la procédure d'homologation en deux étapes à l'éthylène, il était possible d'obtenir des C_{2+} .

La formation de C_{2+} lors de l'hydrogénation d'une surface préexposée à l'éthane n'a jamais été étudiée en détail, elle a également été très peu observée. Sans toutefois faire non plus l'objet d'une étude, le phénomène a été mis en évidence plus souvent dans le cas de l'éthylène. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'éthylène s'adsorbe plus facilement que l'éthane sur les métaux. Pour cette raison, il a donc été plus étudié et permet d'autre part d'atteindre, même dans des conditions d'exposition non optimales, un taux de recouvrement propice à une éventuelle formation de liaison C-C.

b) Mélange éthane-hydrogène

L'envoi d'un mélange éthane-hydrogène sur un catalyseur métallique conduit la plupart du temps à de l'hydrogénolyse. Cependant, quelques études mentionnent la formation d'hydrocarbures plus lourds :

- En 1963, Anderson (86) remarque que l'hydrogénolyse de l'éthane sur le platine à 586 K ($HC/H_2 = 1:12$) s'accompagne de la formation d'une petite quantité de propane. Il envisage la possibilité de formation de liaison C-C entre les fragments de surface.

- Sarkany (110, 111) montre que lors du passage d'un mélange alcane/hydrogène (1:1) sur un catalyseur de Ni, Co, Pt ou Pd à des températures proches de 600K, il y a formation de petites quantités d'hydrocarbures contenant un C de plus que le réactif.

- Rooney (112, 113) observe le même phénomène sur W, Pd et Rh et à des températures légèrement plus faible (400-500 K).

c) Autres essais

En 1969, Csicsery (114) rapporte les premiers essais de formation de cycles aromatiques à partir d'hydrocarbures saturés en C_{3-5} . Dans les conditions pratiquées, la réaction de déhydrocyclisation est favorisée thermodynamiquement et s'effectue par simple contact du réactif avec un catalyseur acide et déshydrogénant (Pt en faible proportion sur Al_2O_3). Bragin (115, 116) et Baerns (117) montrent que l'utilisation d'éthane conduit également à des cycles aromatiques sur des zéolithes modifiés.

Olah (18) met en évidence la possibilité d'activer l'éthane en solution par des superacides. Enfin, on peut dire que l'ensemble des procédés déjà évoqués pour le méthane (oxydation partielle, couplage oxydant, utilisation d'halogénures d'éthyle) est applicable à l'éthane. Ils ne seront pas présentés ici afin de ne pas alourdir cette revue.

- C H A P I T R E 2 -

TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

- PLAN -

2.1.	Description globale de l'appareil	27
2.2.	Les circuits de purification des gaz	27
2.3.	Le réacteur	30
2.4.	Les catalyseurs	30
2.4.1.	Préparation des catalyseurs	31
2.4.1.1.	Ruthénium	
2.4.1.2.	Platine	
2.4.2.	Caractéristiques des catalyseurs	31
2.4.3.	Détermination de la surface active du catalyseur	31
2.4.3.1.	Thermodésorption de l'hydrogène	
a)	Procédure expérimentale	
b)	Résultats	
2.4.3.2.	Adsorption d'oxygène à température ambiante	
a)	Procédure expérimentale	
b)	Résultats	
2.4.4.	Préparation de la surface catalytique	34
2.5.	L'analyse	34
2.5.1.	Par injections ponctuelles successives	34
2.5.2.	Par piégeage	35
2.5.3.	Par injections successives de grosses boucles d'injection	36
2.5.4.	Colonnes chromatographiques	37
2.5.4.1.	Analyse des hydrocarbures	
2.5.4.2.	Analyse de l'hydrogène	
2.5.5.	Étalonnages	38
2.6.	Précision des mesures et reproductibilité des expériences	39
2.7.	Montage expérimental utilisé dans l'envoi de doses d'éthane	40

2. TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

2.1. Description globale de l'appareil

Le dispositif expérimental (voir figure 2.1) se compose de trois parties :

- les bouteilles contenant les différents gaz sous pression, munies de mano-détendeurs, ainsi qu'un ensemble de purificateurs, de régulateurs de débit (type Brooks), de mélangeurs et de vannes à 4 ou 6 voies. Tous ces éléments sont reliés entre eux par des tubes en inox de diamètre 2.1 mm et des raccords de type Swagelock en inox ou en laiton.
- un réacteur en quartz, en forme de U, placé dans un four et contenant le catalyseur.
- un ensemble d'appareils d'analyse des gaz.

Ce montage comporte trois circuits gazeux : C_2H_6 , H_2 et un gaz inerte, He ou Ar. Nous avons utilisé deux gaz inertes différents. L'hélium, qui n'est pas condensable dans l'air liquide, convient pour les expériences faisant intervenir un piégeage (voir § 2.5). L'argon est utilisé lors des expériences mettant en jeu l'analyse de H_2 . En effet, l'hydrogène est difficile à analyser par catharométrie lorsqu'il est dilué dans l'hélium, ces deux gaz présentant des conductivités thermiques peu différentes.

2.2. Les circuits de purification des gaz

L'appareil contient un ensemble de purifications pour chaque circuit gazeux. L'hélium ou l'argon sont purifiés :

- des traces de H_2 et de CO par passage sur CuO à 250°C.
- des traces de O_2 par passage sur un oxyde de Mn insaturé à température ambiante.
- des traces de H_2O et des divers condensables par passage sur un tamis moléculaire

à température ambiante.

L'hydrogène est purifié :

- des traces de O_2 par passage sur un catalyseur Pd-Ni dispersé sur SiO_2 à 250°C.
- des divers condensables par passage sur un piège à billes de verre, puis sur un

piège garni de tamis moléculaire, tous deux à la température de l'air liquide.

L'éthane est purifié des traces de :

- H_2 et CO par passage sur CuO à 250°C.
- O_2 par passage sur un oxyde de Mn insaturé à température ambiante.
- H_2O et des divers condensables par passage sur un tamis moléculaire à

température ambiante.

Toutefois, on constate qu'à la sortie des purificateurs, il reste dans l'éthane des traces d'hydrocarbures saturés de C_1 à C_7 (environ 30 ppm-équivalent-éthane). Il est important, dans

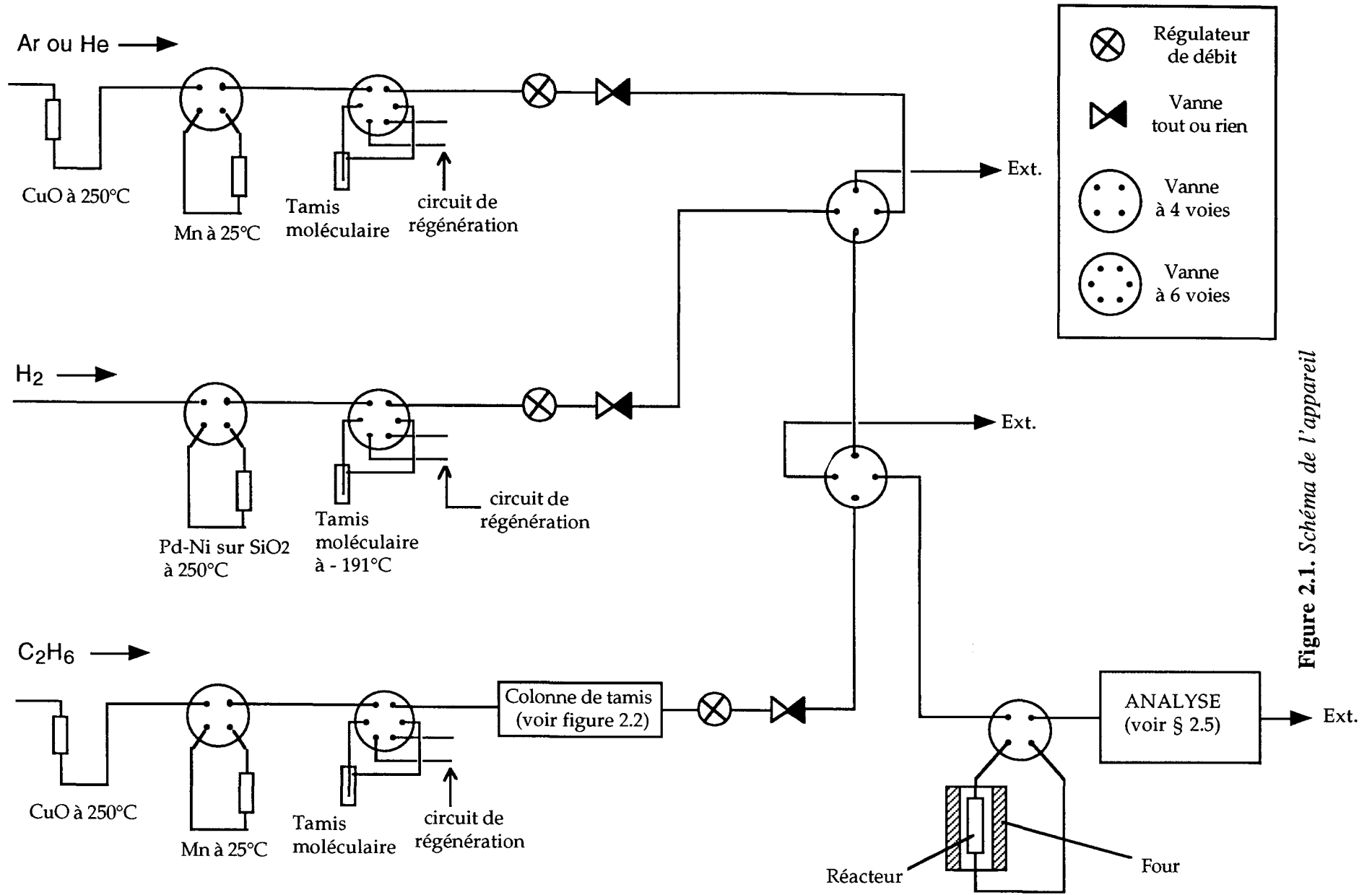
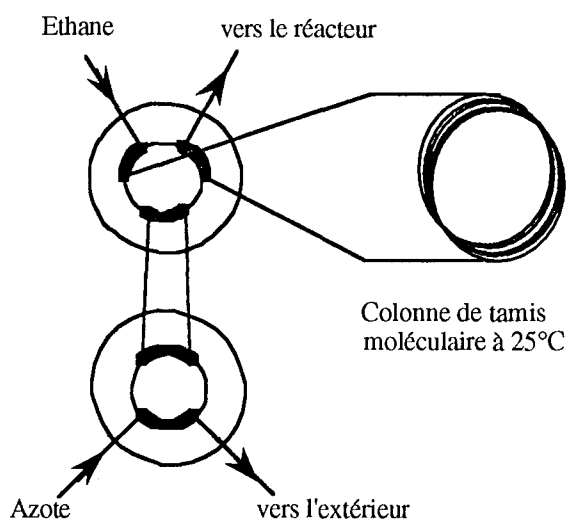


Figure 2.1. Schéma de l'appareil

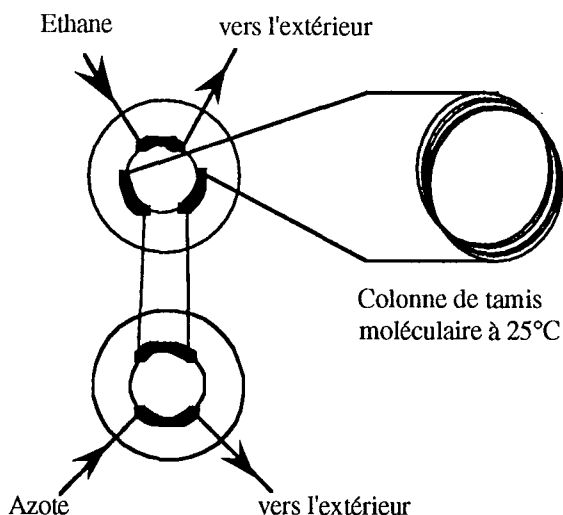
nos expériences, d'éliminer le plus efficacement possible ce type d'impuretés. Pour cela, on insère dans le circuit d'éthane, à la sortie des purifications, une colonne de tamis moléculaire (longueur = 1 m et diamètre = 2.1 mm) montée sur une vanne à 6 voies. Ce montage (voir figure 2.2) permet, d'une part, d'éviter que l'éthane ne balaie en permanence le tamis et, d'autre part, de régénérer la colonne sans ouvrir le circuit d'éthane. Les temps de rétention de l'éthane et du propane traversant cette colonne à température ambiante sont respectivement de 12 minutes et 2 heures environ. Chaque fois que l'on utilise l'éthane comme réactif, la colonne est mise en service. Elle assure une teneur en hydrocarbures saturés inférieure à 0.1 ppm-équivalent-éthane. Dès que son temps d'utilisation approche les 2 heures, la colonne est régénérée par balayage durant une nuit par N₂ (débit = 20 ml/min) à 250°C.

Figure 2.2. Colonne de Tamis purifiant l'éthane.

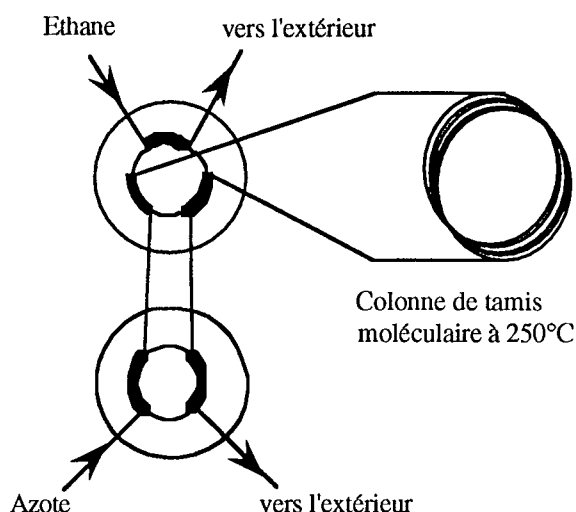
2.2.1. Purification de l'éthane avant son envoi sur le catalyseur.



2.2.2. Lorsqu'on n'utilise pas l'éthane, la colonne est court-circuitée grâce à la vanne à 6 voies.



2.2.3. Après 2 heures environ d'utilisation, la colonne est régénérée. Les hydrocarbures sont chassés par un courant d'azote (N_2 - 50 ml/min - 12 heures - $250^\circ C$).



Plusieurs déterminations de la teneur en impuretés dans les gaz ont été effectuées au cours de cette étude. Lors d'un changement de bouteille, la quantité d'impuretés varie. Néanmoins, la présence du système de purification maintient leur teneur en dessous de 1 ppm, quelle que soit l'impureté considérée (y compris O_2 ou H_2O).

2.3. Le réacteur

Le réacteur, constitué d'un tube en quartz en forme de U ($\varnothing_{int.} = 4$ mm), peut être balayé par le gaz choisi à la pression atmosphérique. Il est placé dans un four peu inerte, constitué d'une résistance de type Thermocoax (Phillips Industry), dont la température est asservie à un programmateur-régulateur de température. Il contient le catalyseur, maintenu entre deux tampons de laine de quartz. Dans toute cette étude, la masse de catalyseur utilisée est **100 mg**.

2.4. Les catalyseurs

Au cours de ces expériences, nous avons utilisé deux catalyseurs différents :

- Ru dispersé sur SiO_2 : catalyseur préparé et caractérisé au Laboratoire par Massiani (120).
- Pt dispersé sur SiO_2 : catalyseur de référence connu sous le nom d'Euro-Pt I (121, 122).

Ces deux catalyseurs ont déjà été utilisés dans une étude semblable effectuée par Belgued (7) sur le méthane. Il nous sera donc possible de faire des comparaisons avec son travail.

2.4.1. Préparation des catalyseurs

2.4.1.1. Ruthénium

Le catalyseur est préparé par imprégnation de Sphérosil (aire spécifique : 100 m²/g - taille des grains : 100 à 200 µm - Interchim) avec une solution de chlorure de ruthénium (RuCl₃, 1-3 H₂O à 36,5 % en masse de Ru - Ventron) de volume juste suffisant pour mouiller le support. L'imprégnation est suivie d'une dessiccation de 12 heures à l'étuve à 110°C et d'une réduction de plus de 24 heures à 500°C.

2.4.1.2. Platine

La préparation de l'Euro-Pt I est décrite en détail dans la littérature (122)

2.4.2. Caractéristiques des catalyseurs

Les caractéristiques de ces catalyseurs données dans la littérature sont résumées dans le tableau 2.1.

Tableau 2.1. *Caractéristiques physiques des catalyseurs utilisés.*

Catalyseur	Teneur massique en métal (%)	Surface active (m ² /g)	Diamètre moyen particules (Å)	Taux de dispersion (%)
Ru/SiO ₂	4.7 (*)	8	22	36 (**)
Pt/SiO ₂	6.3	13	9-35	56-59 (**)

(*) valeurs déterminées par le laboratoire central d'analyse de Vernaison (CNRS)

(**) modèle géométrique choisi pour les particules : cubique.

2.4.3. Détermination de la surface active du catalyseur

Nous avons cherché à déterminer par nous-même la surface active des catalyseurs que nous allons utiliser. Pour cela, nous avons pratiqué des expériences de thermodésorption programmée d'hydrogène (TPD H₂).

2.4.3.1. Thermodésorption de l'hydrogène

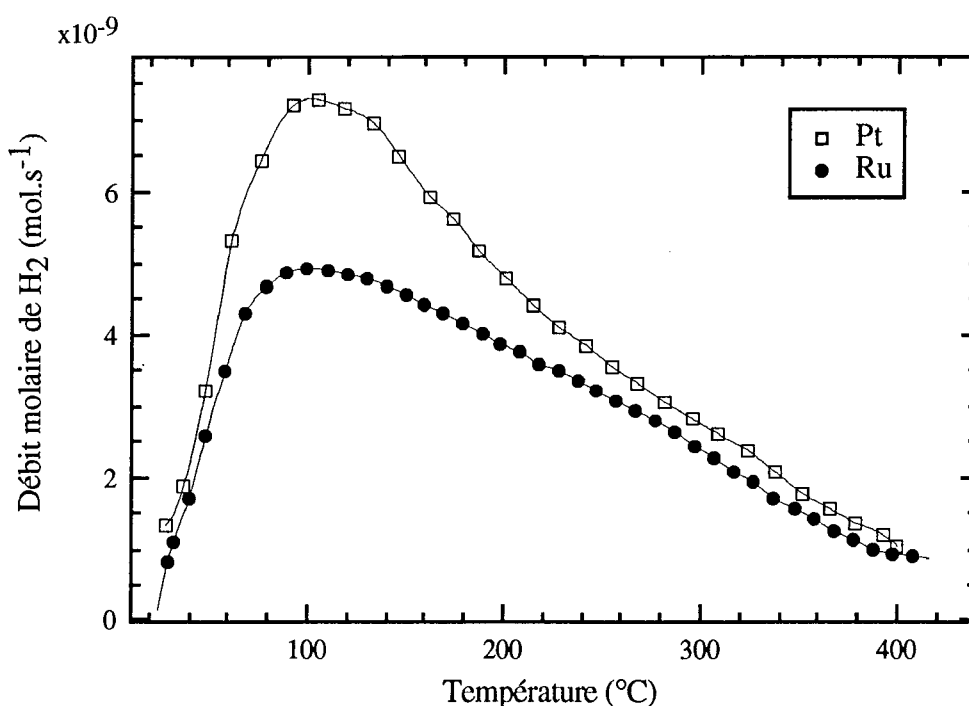
a) Procédure expérimentale

Le catalyseur est soumis au traitement préalable habituel (voir § 2.4.4). A température ambiante, il est exposé à de l'hydrogène pur (d = 50 ml/min) durant 15 minutes. Le réacteur est alors purgé par un courant d'argon pur (d = 50 ml/min) puis chauffé suivant une rampe de

température (8°C/min). Toutes les 1.25 minutes, une analyse des gaz issus du réacteur est effectuée sur le chromatographe à catharomètre afin de suivre la désorption de l'hydrogène en fonction de la température du catalyseur. Nous poursuivons ces opérations jusqu'à 400°C. En construisant la courbe débit molaire de H₂ en fonction de la température de désorption, on obtient le spectre de désorption de l'hydrogène. L'aire sous la courbe nous fournit la quantité totale d'hydrogène adsorbé. En faisant l'hypothèse généralement admise qu'un atome d'hydrogène occupe un atome de métal superficiel, nous déterminons la surface active du catalyseur.

b) Résultats

Figure 2.3. Spectres de thermodésorption de l'hydrogène sur platine et ruthénium.



(Ru et Pt - Exposition : H₂ - 50 ml/min - 15 min - 25°C ,
 TPD : Ar - 50 ml/min - de 25 à 400°C - rampe de chauffage = 8°C/min)

La figure 2.3 présente un spectre de TPD de H₂ pour le Pt et pour le Ru. Pour chacun d'eux, la désorption est maximale aux environs de 100°C. Nous avons effectué plusieurs expériences de TPD de H₂ sur chaque métal. Les résultats donnent en moyenne les valeurs suivantes :

- *Ruthénium* : quantité d'hydrogène désorbé = 8.32 μmol de H₂ pour 100 mg de catalyseur, soit en supposant que la surface d'un atome de ruthénium est en moyenne voisine de 7 Å², la surface active du catalyseur est donc de : 7 m²/g.

- *Platine* : quantité d'hydrogène désorbé = 13.1 μmol de H_2 pour 100 mg de catalyseur, soit en supposant que la surface d'un atome de platine est en moyenne voisine de 9 \AA^2 , la surface active du catalyseur est donc de : 14 m^2/g .

Dans le cas du ruthénium, nous avons cherché à déterminer sa surface métallique suivant une autre méthode : par adsorption d'oxygène dilué.

2.4.3.2. Adsorption d'oxygène à température ambiante

a) Procédure expérimentale

Le catalyseur est traité suivant la procédure habituelle (voir § 2.4.4). A température ambiante, il est exposé à un mélange de O_2 dilué à 100 ppm dans de l'argon. On suit au moyen d'un analyseur d'oxygène placé en aval du réacteur la consommation de O_2 . L'ensemble des sites métalliques est occupé lorsque la teneur en O_2 dans l'argon retrouve sa valeur initiale. On détermine alors la quantité d'oxygène fixé sur la surface et en supposant qu'un atome d'oxygène occupe un atome de métal, le nombre d'atomes de Ru superficiels.

b) Résultats

Afin de préserver le catalyseur, nous n'avons effectué cette expérience qu'une seule fois, le résultat étant par ailleurs suffisamment cohérent avec ceux obtenus par TPD d'hydrogène :

- Quantité d'oxygène fixé sur le ruthénium = 8.91 μmol de O_2 pour 100 mg de catalyseur.

Pour le ruthénium, nous ne tiendrons donc pas compte des valeurs données par la littérature. Le tableau 2.2 présente les valeurs de la surface active que nous emploierons dans les calculs à venir.

Tableau 2.2. Surface active des catalyseurs.

	Ru/SiO ₂	Pt/SiO ₂
Nombre d'atomes superficiels ($\mu\text{mol}/\text{g}$)	166	263

(Ces valeurs sont exprimées en μmol d'atomes de métal superficiels par gramme de catalyseur. De cette façon, la surface d'un atome, qui est une quantité approchée, n'intervient plus.)

2.4.4. Préparation de la surface catalytique

Lors de la mise en place d'une nouvelle charge de catalyseur, la procédure de réduction utilisée est la suivante :

- chauffage sous flux de H₂ pur de 25 à 90°C suivant une rampe de 1°C/min.
- palier à 90°C sous flux de H₂ pur durant 1 heure pour permettre un départ de H₂O dans des conditions douces.
- chauffage sous flux de H₂ pur de 90°C à 400°C suivant une rampe de 1°C/min.
- palier à 400°C sous flux de H₂ pur durant 10 heures environ.

Après chacune des expériences décrites dans les chapitres suivants, le catalyseur (Ru ou Pt) est régénéré selon la procédure ci-dessous :

- réduction sous un flux de H₂ pur (d = 50 ml/min) à 400°C jusqu'à ce qu'on ne détecte plus aucune production d'hydrocarbures.
- balayage du réacteur par un courant d'argon pur (d = 50 ml/min) à 400°C durant 30 minutes afin de chasser l'hydrogène superficiel.
- refroidissement sous courant d'argon à la température de l'expérience.

Cette procédure appliquée après chaque expérience nous a permis d'obtenir des résultats cohérents laissant raisonnablement supposer que la surface métallique était chaque fois restituée dans le même état.

2.5. L'analyse

L'analyse des gaz issus du réacteur est effectuée à l'aide de deux chromatographes dont l'un, à ionisation de flamme, est affecté aux hydrocarbures et l'autre, à détection catharométrique, au dosage de l'hydrogène. Suivant le phénomène que l'on veut observer, la procédure d'analyse varie. Nous en avons utilisé trois différentes : analyse par injections ponctuelles successives, par piégeage, par injections de grandes boucles successives.

2.5.1. Par injections ponctuelles successives

Cette procédure est utilisée lorsque la production des corps que l'on veut analyser est lente par rapport à la durée de l'analyse. C'est le cas, par exemple, lors d'expériences de TPD. On suit alors l'évolution de la production en analysant la composition du gaz issu du réacteur à des intervalles de temps choisis. Le volume injecté est de 0.3 ml, ce qui correspond à une durée de prélèvement de 0.4 s pour un débit de 50 ml/min, débit le plus communément employé. Pour une expérience qui dure plusieurs dizaines de minutes, cette injection peut réellement être qualifiée de ponctuelle. Il est possible alors de construire la courbe *débit molaire de produit* en fonction du *temps*, dont l'intégration nous fournit la quantité globale.

2.5.2. Par piégeage

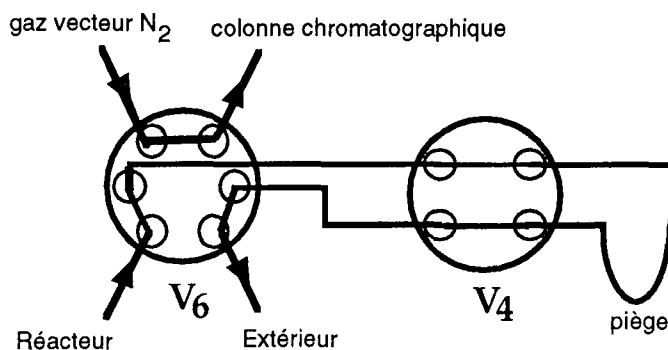
Si la production est rapide par rapport à la durée de l'analyse, l'ensemble de la production est piégé dans un tube en inox garni de billes de verre ou de sphérosil, refroidi à la température de l'air liquide (-191°C). Dans un second temps, le piège est réchauffé jusqu'à 350°C et la totalité de la production est envoyée sur la colonne du chromatographe (voir figure 2.4). Cette procédure présente l'avantage d'être très sensible car elle procède par accumulation de matière. Cependant, elle ne donne aucun renseignement sur la cinétique des phénomènes.

Figure 2.4. Description des différentes étapes intervenant dans l'analyse par piégeage.

Sur les schémas suivants, V₆ représente la vanne à 6 voies d'injection du chromatographe à ionisation de flamme. V₄ est une vanne à 4 voies qui commande l'ouverture ou la fermeture du piège.

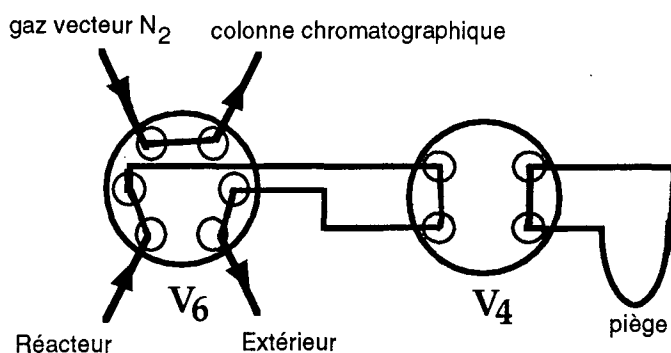
2.4.a. 1^{ère} étape : Piégeage des produits issus du réacteur.

Les produits condensables issus du réacteur vont se piéger dans le piège refroidi à la température de l'air liquide. Ce schéma montre, qu'en mode piégeage, il n'est plus possible d'effectuer des injections ponctuelles



2.4.b. 2^{de} étape : Dépiégeage de la production.

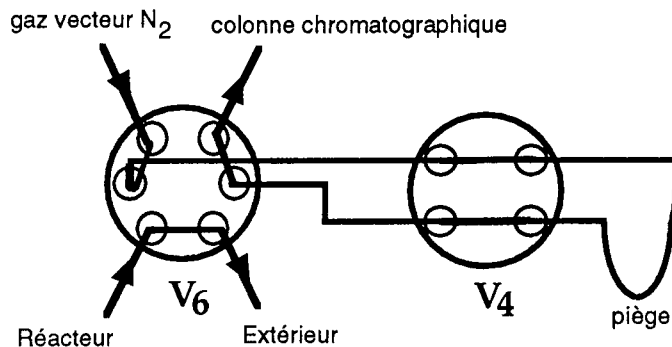
Dès que la production d'hydrocarbures prend fin, le piège est fermé sur lui-même. Il est alors chauffé à 350°C durant 10 minutes. La pression à l'intérieur du piège augmente.



Dans ces conditions, il est de nouveau possible d'effectuer des injections ponctuelles sur le chromatographe. La boucle d'injection est constituée par les tubes de raccordement et une gorge de la vanne à 4 voies.

2.4.c. 3^{ème} étape : Envoi du contenu du piège sur la colonne.

La vanne à 6 voies du chromatographe est placée en injection permanente. On ouvre la vanne à 4 voies qui jusque là isolait le piège. Le gaz vecteur entraîne alors la totalité des produits sur la colonne.



Le piège, comme nous l'avons déjà signalé, peut être garni soit de billes de verre, soit de sphérosil (poudre de silice, 200 m²/g). Avec les billes de verre, le méthane n'est pas piégé et une faible partie de l'éthane est chassée lors du balayage par un non-condensable. Par contre, le sphérosil piège la totalité des hydrocarbures. Lorsque de grosses quantités d'éthane sont envoyées sur le piège, il n'est plus possible d'utiliser le sphérosil. En effet, il y a dans certain cas formation d'un bouchon dans le piège. De plus, la surpression lors du réchauffement est très importante et perturbe l'analyse.

2.5.3. Par injections successives de grosses boucles d'injection

Le système de piégeage n'est utilisable que pour l'analyse de traces de produits condensables dilués dans un non-condensable (He ou H₂). Il n'est pas possible en effet de balayer le piège refroidi à la température de l'air liquide par un condensable pur (C₂H₆ ou Ar) car il y aurait au bout de quelques secondes formation d'un bouchon.

Dans ces cas-là (c'est à dire analyse de produits dilués dans un condensable et production rapide par rapport à la durée de l'analyse), on augmente le volume de la boucle d'injection. La boucle d'injection usuelle, qu'elle soit constituée d'un tube d'inox ou bien par les tubes de raccordement de la vanne à 4 voies (voir figure 2.4.b) a un volume de 0.3 ml environ. On la remplace par un tube en inox de volume $V = 5.3$ ml. Cela permet d'analyser, au cours d'un seul prélèvement, la production assurée en 6 secondes de réaction (pour un débit de 50 ml/min). On répète plusieurs fois cette opération en décalant à chaque fois l'instant d'injection de 6 secondes.

En pratique, le piège du montage précédent est remplacé par un tube en inox de volume $V = 5.3$ ml. La procédure est quasiment identique :

1. Piégeage des produits : les produits issus du réacteur traversent la grosse boucle à température ambiante. A l'instant t , soigneusement choisi en fonction du temps de transit du réacteur au chromatographe, la vanne à 4 voies est fermée. La boucle contient alors le produit de 6 secondes de réaction (pour un débit de 50 ml/min).

2. Passage en injection permanente : Dans ce cas, il n'y a pas eu piégeage de matière à basse température, il n'est donc pas nécessaire de chauffer la boucle.

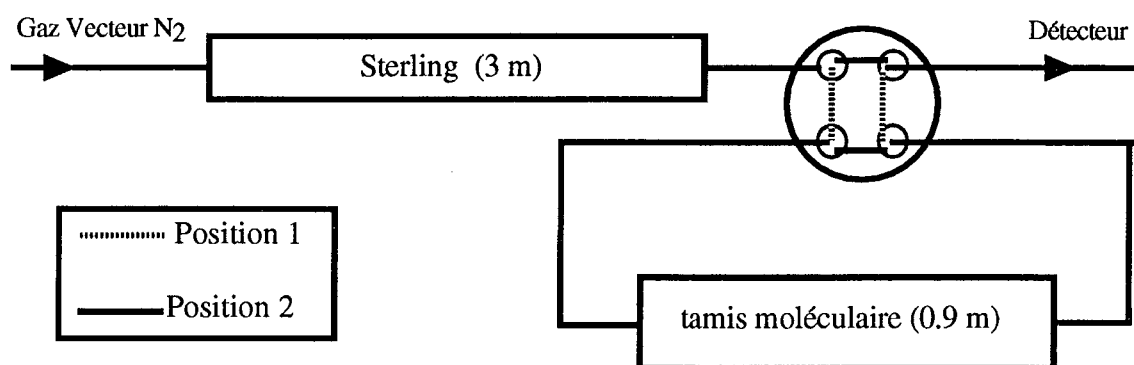
3. Ouverture de la vanne à 4 voies : les produits sont entraînés sur la colonne par le gaz vecteur.

2.5.4. Colonnes chromatographiques

2.5.4.1. Analyse des hydrocarbures

Il arrive souvent que de grosses quantités d'éthane soient injectées dans le chromatographe. On obtient un pic énorme, qui sature le détecteur et d'une largeur telle qu'il masque le pic suivant, c'est à dire celui du propane. Pour surmonter ce problème, nous avons utilisé un montage (voir figure 2.5), dans lequel deux colonnes sont mises bout à bout.

Figure 2.5. Montage des colonnes chromatographiques.



La procédure est la suivante :

- Lors de l'injection, les deux colonnes sont en série. La vanne à 4 voies est en position 1.
- Au bout de 3,5 minutes, le méthane a traversé les deux colonnes tandis que l'éthane et le propane sont dans le tamis. Tous les alcanes supérieurs (à partir de l'iso-butane) sont dans la première colonne. On ferme donc la vanne à 4 voies (position 2).
- La colonne de sterling, qui se trouve dans un four indépendant de celle de tamis, est chauffée jusqu'à 200°C. On observe alors les pics des hydrocarbures de C₄ à C₉₊.
- Lorsqu'il ne sort plus de produits, on ouvre la vanne à 4 voies (position 1) et on chauffe la colonne de tamis jusqu'à 200°C. On obtient alors un pic très grand d'éthane et le pic de propane, mesurable car séparé de plusieurs minutes de celui d'éthane.

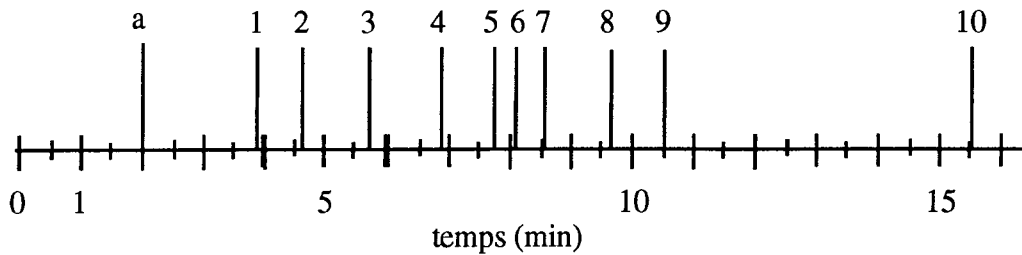
L'analyse dure environ 40 minutes (pour séparer des hydrocarbures jusqu'en C₁₀) sur la première colonne (voir figure 2.6) et environ 10 min sur la deuxième colonne.

Remarques :

- La procédure que nous venons de décrire permet également de séparer l'éthylène de l'éthane.
- Le gaz vecteur utilisé est l'azote (débit = 16 ml/min).

Figure 2.6. Temps de rétention des différents hydrocarbures (de C₄ à C₇) sur la colonne de Sterling.

Mode opératoire : injection au temps 0. La colonne est à 50°C.
(a) début de la montée en température jusqu'à 200°C.



Hydrocarbures : C₁ à C₃ sur colonne de tamis, (1) iso-butane, (2) n-butane, (3) cyclo-pentane, (4) iso-pentane, (5) n-pentane, (6) cyclo-hexane, (7) méthyl-cyclo-hexane, (8) 2 et 3 méthyl-pentane, (9) n-hexane, (10) n-heptane

2.5.4.2. Analyse de l'hydrogène

L'hydrogène est analysé au moyen d'un chromatographe à catharomètre. La colonne est garnie de Carbosphère (marque déposée par ALLTECH). Le gaz vecteur est l'argon (débit = 15 ml/min). On peut détecter jusqu'à 10⁻¹⁰ mol.

2.5.5. Étalonnages

On dispose, pour effectuer les étalonnages, de deux mélanges de compositions connues :

Mélange n°1 : (gaz diluant : H₂)

C ₃ H ₈ : 2357 ppm	(i) C ₄ H ₁₀ : 1943 ppm	(n) C ₄ H ₁₀ : 2064 ppm
(i) C ₅ H ₁₂ : 1984 ppm	(n) C ₅ H ₁₂ : 1974 ppm	(n) C ₆ H ₁₄ : 242 ppm

Mélange n°2 : (gaz diluant : He)

C ₃ H ₈ : 1013 ppm	(n) C ₄ H ₁₀ : 1017 ppm	(n) C ₅ H ₁₂ : 982 ppm
(n) C ₆ H ₁₄ : 97 ppm	(n) C ₇ H ₁₆ : 95 ppm	

Ces bouteilles ne contiennent pas l'ensemble des corps produits au cours d'une expérience d'homologation. Les coefficients d'étalonnage manquants sont déterminés par extrapolation.

Soient Q_n, la quantité de C_nH_{2n+2} envoyée sur le détecteur du chromatographe, h_n, la hauteur du pic obtenu et L_n, sa largeur à mi-hauteur. Le signal chromatographique est proportionnel à la quantité de carbone envoyé sur le détecteur :

$$(1) \quad n Q_n = A h_n L_n \quad \text{où } A \text{ est un coefficient de proportionnalité.}$$

A est uniquement fonction du détecteur. Il est indépendant de l'alcane envoyé. On peut donc réécrire une relation identique pour l'hydrocarbure supérieur, $C_{n+1}H_{2(n+1)+2}$:

$$(2) \quad (n+1) Q_{n+1} = A h_{n+1} L_{n+1}$$

On note k_n et k_{n+1} , les coefficients d'étalonnage (en mol/mm) relatifs respectivement à C_nH_{2n+2} et à $C_{n+1}H_{2(n+1)+2}$:

$$k_n = \frac{Q_n}{h_n} \qquad k_{n+1} = \frac{Q_{n+1}}{h_{n+1}}$$

En combinant (1) et (2), on obtient la formule suivante :

$$\frac{(n+1)}{L_{n+1}} \times k_{n+1} = \frac{n}{L_n} \times k_n$$

On constate qu'ainsi, connaissant k_n , il est possible de déterminer le coefficient k_{n+1} à partir uniquement des largeurs à mi-hauteur des pics.

2.6. Précision des mesures et reproductibilité des expériences

La précision sur une mesure est fonction de la procédure analytique et de l'incertitude liée à l'étalonnage. Afin de minimiser l'erreur due à la procédure, nous avons effectué les étalonnages en suivant un mode opératoire d'analyse identique à celui qui sera utilisé lors de la mesure des quantités produites dans des expériences réelles. Par exemple, les coefficients d'étalonnage qui permettent de déterminer une quantité de matière piégée ont été mesurés en piégeant, puis en dépiégeant (voir § 2.5.2) une quantité connue de matière. C'est donc principalement l'erreur commise sur l'étalonnage qui va déterminer la précision de nos mesures.

Notre chromatographe à ionisation de flamme est capable de détecter des produits dont la teneur est au maximum de l'ordre de 0.1 ppm soit 10^{-12} mol. Ainsi, dans cette étude, toute quantité d'un hydrocarbure notée 0 représente une quantité inférieure à 10^{-12} mol. L'étalonnage est effectué à l'aide de produits de référence dont la teneur est comprise entre 0.1% (10^{-8} mol) et 100 ppm (10^{-9} mol) (voir § 2.5.5). La réponse du chromatographe est supposée parfaitement linéaire sur la gamme [10^{-6} mol ; 10^{-9} mol]. La précision sur des valeurs, comprises dans cette gamme et déterminées au moyen de la droite d'étalonnage, est estimée à 1%. Pour des quantités de l'ordre de 10^{-10} , un écart à la linéarité peut commencer à se manifester. La précision pour la détermination de grandeur de cet ordre est considérée égale à 10%. Pour des quantités inférieures à 10^{-10} mol, il n'est plus possible d'utiliser les coefficients d'étalonnage déterminés à partir de quantités en 10^{-8} mol. Il aurait fallu réaliser un nouvel étalonnage à partir de produits de référence dilués dans des teneurs correspondantes. Nous ne donnons donc pas de valeurs numériques pour les quantités inférieures à 10^{-10} mol, nous notons simplement "traces" afin d'indiquer que de faibles quantités

de produit ont tout de même été observées. En résumé, dans les tableaux de résultats qui vont suivre, une quantité Q est :

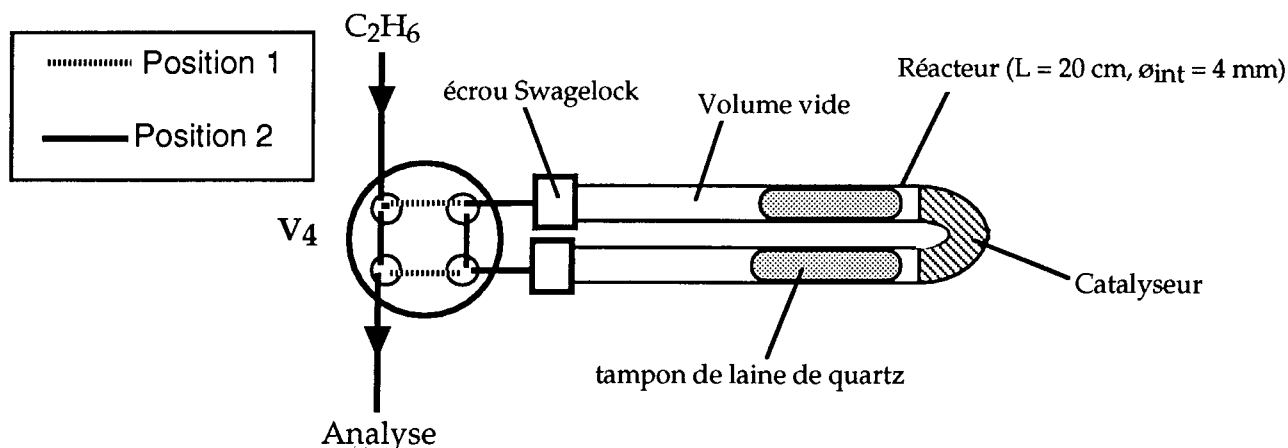
- notée 0 si $Q < 10^{-12}$ mol
- donnée au maximum à 10% près (2 chiffres significatifs) si 10^{-12} mol $< Q < 10^{-10}$ mol
- donnée au maximum à 1% près (3 chiffres significatifs) si 10^{-10} mol $< Q < 10^{-6}$ mol

Les résultats que nous présentons dans les tableaux et les figures des chapitres suivants sont ceux obtenus au cours d'une seule expérience. Nous avons dans de nombreux cas vérifié qu'une seconde expérience effectuée dans les mêmes conditions conduisait à des résultats très proches. Ces résultats redondants ne seront bien sûr pas donnés. Ils nous ont permis d'estimer la reproductibilité de nos expériences. Bien qu'elle varie un peu suivant la nature de l'expérience, on peut considérer en première approximation qu'elle est de l'ordre de 10%.

2.7. Montage expérimental utilisé dans l'envoi de doses d'éthane

Lorsque l'on désire effectuer des expériences mettant en jeu de petites quantités d'éthane, le montage traditionnel (voir figure 2.7) ne convient plus.

Figure 2.7. Détail du montage au niveau du réacteur.



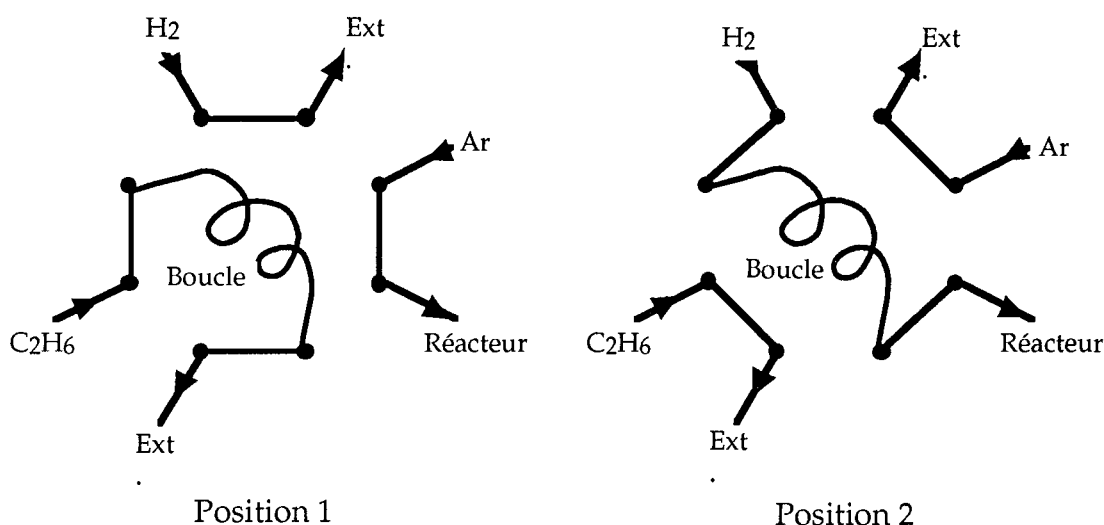
Les expositions classiques s'obtiennent par simple manipulation de la vanne à 4 voies suivant la séquence:

- position 2 : Le réacteur est fermé sur lui-même.
- position 1 : De l'éthane est admis sur le catalyseur durant un temps t .
- position 2 : Le réacteur est de nouveau fermé sur lui-même. L'éthane est remplacé par de l'hydrogène ou un inerte suivant le type d'expérience effectuée.

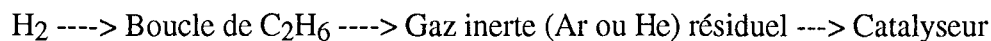
Ce montage est mal adapté aux durées d'exposition très courtes. En effet, à l'issue de l'exposition à l'éthane et avant l'admission d'un autre gaz, le catalyseur est isolé sous atmosphère

de C_2H_6 durant quelques secondes, c'est-à-dire le temps nécessaire pour manipuler les vannes et purger les canalisations. La chimisorption peut alors se poursuivre en statique. On considère que, dans notre mode opératoire, la notion de durée d'exposition perd sa signification lorsque la durée de cette exposition statique devient de l'ordre de grandeur de l'exposition sous flux d'éthane. C'est pourquoi nous décidons pour des durées d'exposition inférieures à 30 secondes de recourir à un nouveau montage mettant en jeu la vanne à 8 voies (voir figure 2.8).

Figure 2.8. Montage utilisé lors de l'exposition à des doses d'éthane



Tout comme les autres vannes, la vanne à 8 voies a deux positions. Dans la position 1, le réacteur est balayé par de l'Ar. Une boucle de volume choisi est remplie par de l'éthane. Dans la position 2, H_2 balaie le contenu de la boucle et le chasse vers le réacteur, puis vers le piège. On réalise ainsi la séquence gazeuse suivante :



Le débit est fixé par le débit du gaz porteur, en l'occurrence, ici, l'hydrogène. La quantité d'éthane envoyée sur le catalyseur dépend du volume de la boucle et de la teneur en éthane dans ce volume. En admettant schématiquement un transport de type piston, la durée de l'exposition est fixée par la quantité d'éthane dans la boucle et par le débit du gaz porteur suivant la formule :

$$\text{durée expo (sec)} = \frac{\text{quantité de } C_2H_6 \text{ dans la boucle (ml)}}{\text{débit du gaz porteur (ml/sec)}}$$

On constate ainsi que la durée d'exposition peut prendre des valeurs très faibles, tout simplement en diminuant le volume de la boucle.

- C H A P I T R E 3 -

***FORMATION d'HYDROCARBURES et d'HYDROGÈNE
lors de l'EXPOSITION du CATALYSEUR
à l'ÉTHANE***

- PLAN -

3.1. Influence de la température	44
3.1.1. Cas du ruthénium	44
3.1.2. Cas du platine	46
3.2. Influence de la durée d'exposition	48
3.2.1. Cas du ruthénium	48
3.2.2. Cas du platine	49
3.3. Influence du débit d'exposition	50
3.3.1. Cas du ruthénium	51
3.3.2. Cas du platine	51
3.4. Discussion	52
3.4.1. Cas du ruthénium	53
3.4.2. Cas du platine	54
3.5. Conclusion	55

3. FORMATION D'HYDROCARBURES ET D'HYDROGÈNE LORS DE L'EXPOSITION DU CATALYSEUR A L'ÉTHANE

Lors de l'exposition du catalyseur à un flux d'éthane, on observe une production transitoire d'hydrogène et d'hydrocarbures. Les expériences suivantes ont pour but de déterminer la nature des produits et leur quantité pour différents paramètres d'exposition, à savoir la température du catalyseur, la durée de l'exposition et le débit d'éthane.

La procédure utilisée pour mesurer l'hydrogène produit est différente de celle pour mesurer les hydrocarbures. Comme l'analyse de H_2 est rapide (1 minute environ), on peut se permettre d'effectuer des injections ponctuelles successives sur le chromatographe à catharomètre lors de l'exposition. Il est tout de même nécessaire d'effectuer plusieurs fois la manipulation pour tracer précisément la courbe *flux de H_2* en fonction de *l'instant d'analyse*, dont l'intégration fournit la quantité d'hydrogène formée pour les conditions d'exposition pratiquées. Pour le méthane, à moins que les analyses soient assez espacées, il y a interférence entre le pic de CH_4 d'une analyse donnée et celui de C_2H_6 de la précédente. On a, dans ce cas, recours à des injections successives de prélèvements de gaz issus du réacteur plus importants que ceux pratiqués dans une analyse habituelle (voir chap. 2, § 2.5.3).

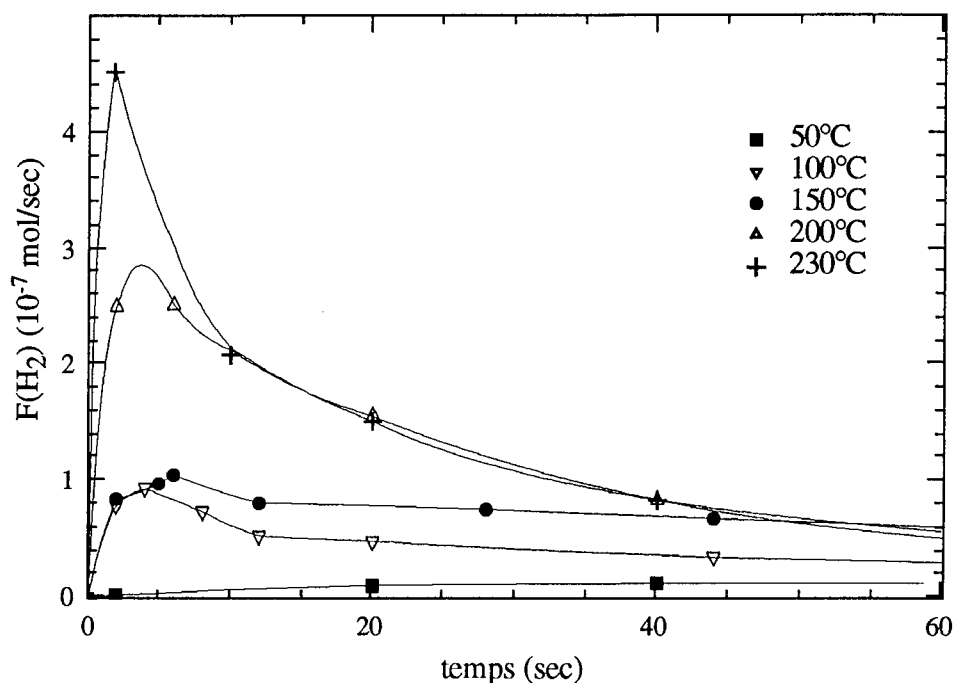
3.1. Influence de la température

Le catalyseur est exposé à un flux d'éthane de débit 50 ml/min, durant 1 min, à différentes températures. Pour chacune d'elles, on mesure les quantités totales d'hydrogène et d'hydrocarbures produites. Seule la méthode d'analyse utilisée pour l'hydrogène donne accès aux cinétiques de production, qui sont présentées sous forme de graphes *débit molaire d'hydrogène* en fonction du *temps*.

3.1.1. Cas du ruthénium

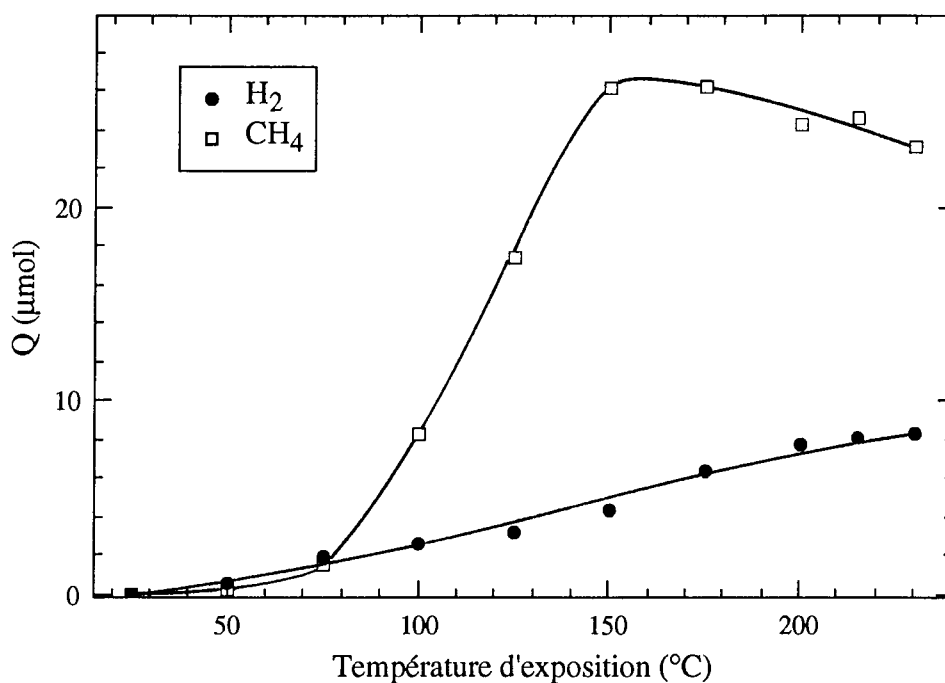
Dans le cas du ruthénium, les seuls hydrocarbures produits sont le méthane et le propane. Les quantités totales produites pour CH_4 , C_3H_8 et H_2 sont présentées dans le tableau 3.1. Le propane est toujours à l'état de traces par rapport au méthane. Pour certaines températures, nous n'avons pas pris soin de le mesurer (ce que nous notons (-) dans le tableau). La figure 3.1 présente les courbes de cinétique de production de l'hydrogène pour différentes températures. La figure 3.2 illustre les résultats du tableau 3.1.

Figure 3.1. Débit molaire (en 10^{-7} mol/s) de H_2 produit lors de l'exposition en fonction du temps pour différentes températures d'exposition.



(Ru - Exposition : C_2H_6 - 50 ml/min)

Figure 3.2. Quantités de H_2 et de CH_4 (en μmol) produites en 1 minute lors de l'exposition en fonction de la température.



(Ru - Exposition : C_2H_6 - 50 ml/min - 1 min)

Tableau 3.1. Quantités (en μmol) d'hydrogène et d'hydrocarbures produites lors de l'exposition du ruthénium à l'éthane, pour différentes températures d'exposition.

T (°C)	H ₂	CH ₄	C ₃ H ₈
25	0	0.02	0
50	0.63	0.28	0
75	1.99	1.55	0.01
100	2.65	8.34	0.03
125	3.26	17.5	(-)
150	4.43	26.2	0.04
175	6.45	26.3	(-)
200	7.82	24.3	0.04
215	8.15	24.7	(-)
230	8.38	23.2	(-)

(Ru - Exposition: C₂H₆ - 50 ml/min - 1 min)

La production durant l'exposition est transitoire. Aussi bien pour l'hydrogène (voir figure 3.1) que pour le méthane, le débit molaire d'abord augmente, passe par un maximum, puis décroît lentement. La position du maximum est d'autant plus proche de l'origine que la température est plus élevée.

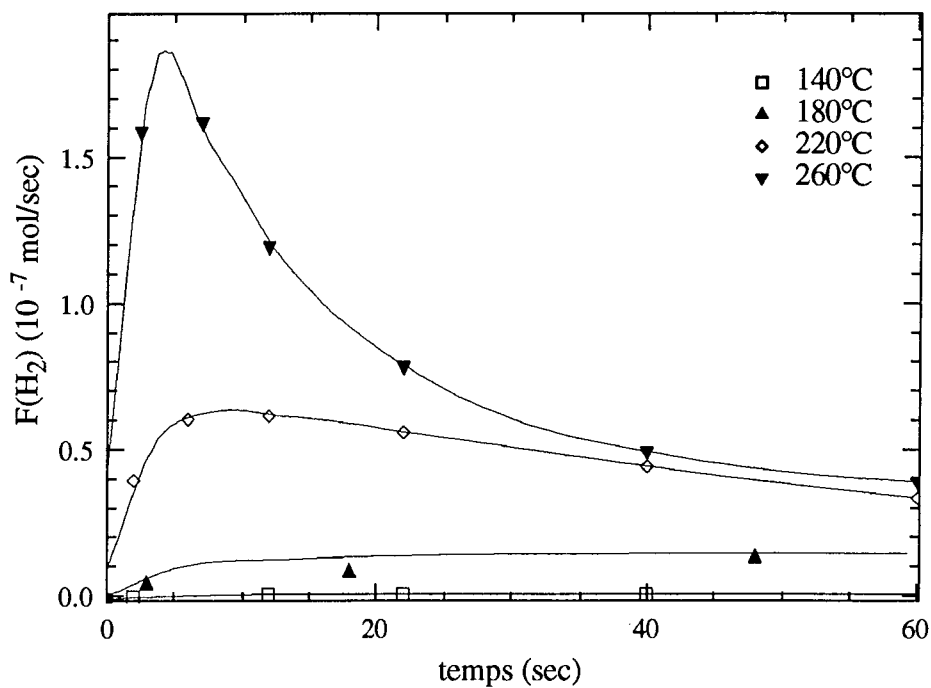
La figure 3.2 nous montre l'évolution des quantités totales produites durant la première minute d'exposition avec la température du catalyseur. Le méthane augmente rapidement à partir de 75°C, pour atteindre un maximum situé à 175°C. Il décroît ensuite très lentement. L'hydrogène présente une croissance moins rapide, qui commence dès 50°C et se poursuit jusqu'à 200°C où elle semble atteindre un palier.

Remarquons enfin dans le tableau 1, que dès 100°C, la quantité de méthane est toujours supérieure à celle d'hydrogène.

3.1.2. Cas du platine

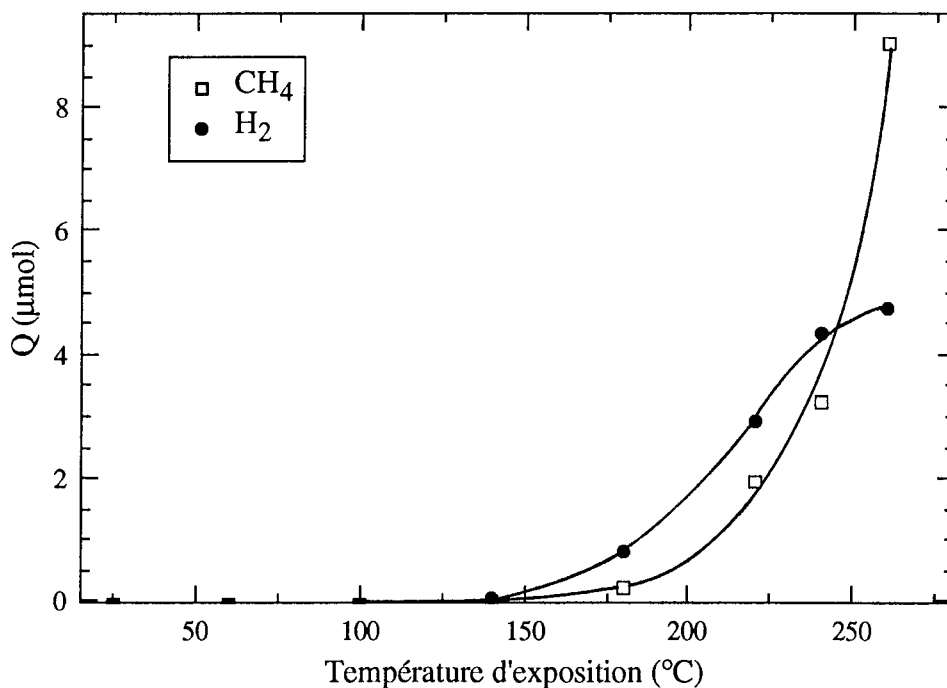
Dans le cas du platine, le nombre d'hydrocarbures produits est plus grand : CH₄, C₂H₄, C₃H₈, (i) C₄H₁₀, (n) C₄H₁₀ et (n) C₆H₁₄. Le tableau 3.2 regroupe les résultats concernant les quantités totales. Les courbes de cinétique de production de H₂ sont présentées sur la figure 3.3. La figure 3.4 représente l'évolution des quantités de méthane et d'hydrogène, les deux corps les plus importants, avec la température.

Figure 3.3. Débit molaire (en 10^{-7} mol/s) de H_2 produit lors de l'exposition en fonction du temps pour différentes températures d'exposition.



(Pt - Exposition : C_2H_6 - 50 ml/min)

Figure 3.4. Quantités de H_2 et de CH_4 (en μmol) produites en 1 minute lors de l'exposition en fonction de la température.



(Pt - Exposition : C_2H_6 - 50 ml/min - 1 min)

Tableau 3.2. Quantités (en μmol) d'hydrogène et d'hydrocarbures produites lors de l'exposition du platine à l'éthane, pour différentes températures d'exposition.

T(°C)	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	(i) C ₄ H ₁₀	(n) C ₄ H ₁₀	(n) C ₆ H ₁₄
25	0	0.0006	0	0	0	0	0
60	0.005	0.002	0	0	0	0	0
100	0.009	0.003	0	0	0	0	0
140	0.104	0.018	0	0	0	0	0
180	0.841	0.258	0	0	0	0.003	0
220	2.96	1.97	0.005	0.012	0.029	0.088	0
240	4.35	3.27	0.008	0.045	0.097	0.278	0.0025
260	4.72	9.04	0.038	0.076	0.081	0.200	0.022

(Pt - Exposition: C₂H₆ - 50 ml/min - 1 min)

Sur le platine, la production est aussi transitoire. On constate sur la figure 3.3 que le flux d'hydrogène passe par un maximum, situé d'autant plus près de 0 que la température d'exposition est grande.

La quantité de méthane produite reste faible jusqu'à 200°C, température à partir de laquelle elle croît de façon exponentielle (voir figure 3.4). La quantité d'hydrogène commence à croître lentement vers 150°C, puis plus rapidement vers 200°C. A 260°C, elle atteint un palier. Jusqu'à 240°C, il est produit plus d'hydrogène que de méthane. A 260°C, c'est l'inverse. Les hydrocarbures supérieurs sont toujours en faible quantité par rapport au méthane. Parmi eux, c'est toujours le (n)-butane qui est majoritaire.

3.2. Influence de la durée d'exposition

Le catalyseur est exposé à un flux d'éthane de débit 50 ml/min, à une température T, pendant des durées variant d'une expérience à l'autre. La température T est choisie en fonction du catalyseur afin de permettre des observations répétés du phénomène sans dégrader la surface. Pour chaque durée d'exposition, on mesure la quantité d'hydrogène et d'hydrocarbures produits.

3.2.1. Cas du ruthénium

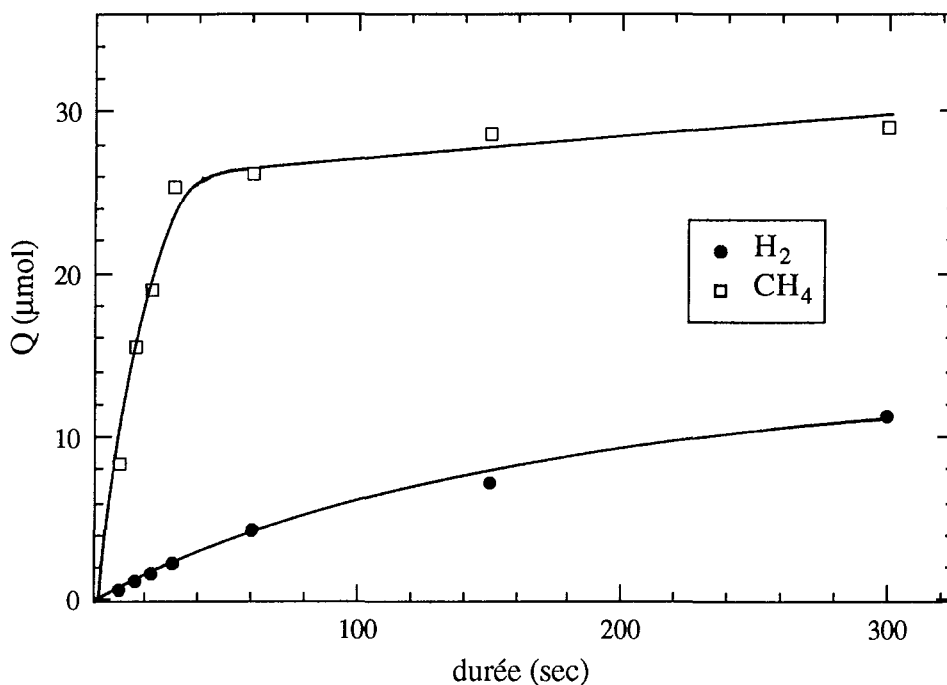
La température d'exposition est fixée à 150°C. La durée d'exposition prend une valeur comprise entre 10 secondes et 5 minutes. Les résultats sont présentés dans le tableau 3.3 et sur la figure 3.5. Le propane, représentant toujours des quantités très faibles, n'est pas analysé.

Tableau 3.3. Quantités (en μmol) d'hydrogène et d'hydrocarbures produites lors de l'exposition du ruthénium à l'éthane, pour différentes durées d'exposition.

durée (sec)	10	16	22	30	60	150	300
CH ₄	8.47	15.5	19.0	25.4	26.2	28.7	29.0
H ₂	0.84	1.33	1.80	2.41	4.43	7.32	11.4

(Ru - Exposition: C₂H₆ - 50 ml/min - 150°C)

Figure 3.5. Quantités (en μmol) de méthane et d'hydrogène produites lors de l'exposition en fonction de la durée.



(Ru - Exposition: C₂H₆ - 50 ml/min - 150°C)

On constate, sur la figure 3.5, un comportement intéressant : le méthane cesse pratiquement d'être produit au delà de 60 secondes environ alors que l'hydrogène croît de façon continue.

3.2.2. Cas du platine

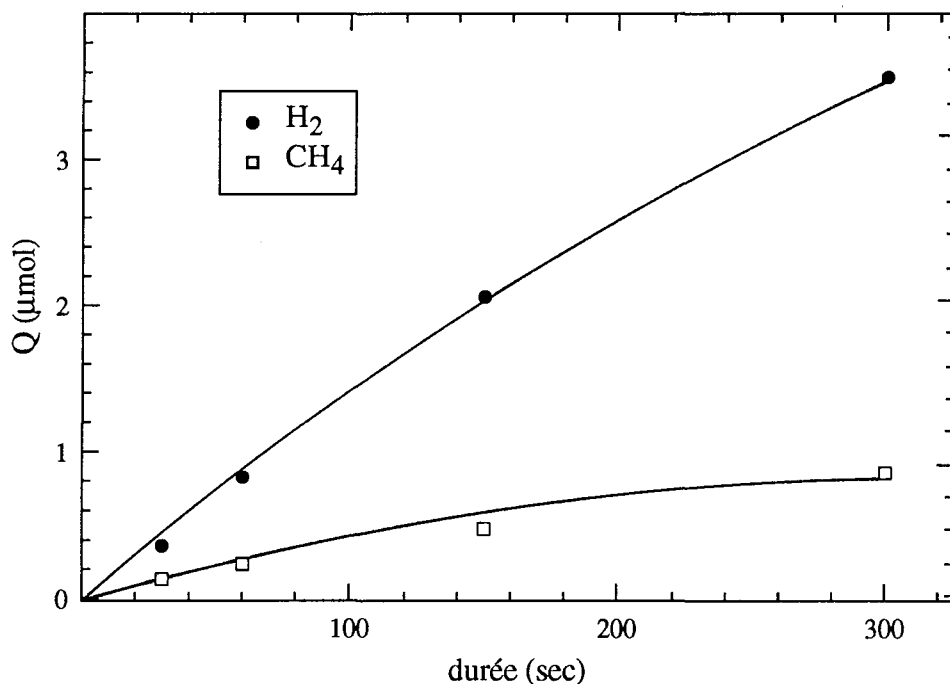
La température d'exposition est fixée à 180°C. La durée d'exposition prend une valeur comprise entre 30 secondes et 5 minutes. Les résultats sont présentés dans le tableau 3.4 et sur la figure 3.6.

Tableau 3.4. Quantités d'hydrogène et hydrocarbures produites lors de l'exposition du platine à l'éthane, pour différentes durées d'exposition.

durée (sec)	H ₂	CH ₄	(n) C ₄ H ₁₀
30	0.379	0.161	0.0004
60	0.841	0.258	0.0028
150	2.06	0.491	0.0220
300	3.56	0.869	0.0961

(Pt - Exposition: C₂H₆ - 50 ml/min - 180°C)

Figure 3.6. Quantités (en μmol) d'hydrogène et de méthane produites lors de l'exposition en fonction de la durée.



(Pt - Exposition: C₂H₆ - 50 ml/min - 180°C)

Sur la figure 3.6, les deux courbes (CH₄ et H₂) augmentent de façon monotone. La croissance de l'hydrogène est plus rapide que celle du méthane.

3.3. Influence du débit d'exposition

Le catalyseur est exposé à un flux d'éthane durant 1 min, à une température T et à différents débits successifs. La température T, adaptée à cette étude, est différente suivant le

catalyseur. Pour chaque débit d'exposition, on mesure la quantité d'hydrogène et d'hydrocarbures produits.

Remarque : Lorsque le débit change, le volume de la boucle d'injection (voir chap. 2, § 2.5.1) ne correspond plus à 6 secondes de réaction (valable uniquement pour un débit de 50 ml/min). Il faut donc pour chaque débit ajuster les temps de prélèvement, ce qui complique considérablement la méthode et donc explique le peu d'expériences effectuées dans ce cas.

3.3.1. Cas du ruthénium

La température d'exposition est fixée à 150°C. Le débit d'exposition prend une valeur comprise entre 50 et 200 ml/min. Les résultats sont présentés dans le tableau 3.5. Le propane, représentant toujours des quantités très faibles, n'est pas analysé.

Tableau 3.5. Quantités (en μmol) d'hydrogène et de méthane produites lors de l'exposition du ruthénium à l'éthane, pour différents débits d'exposition.

débit (ml/min)	CH ₄	H ₂
50	26.2	4.43
100	22.9	7.62
200	19.0	12.3

(Ru - Exposition: C₂H₆ - 1 min - 150°C)

On constate que lorsque le débit d'exposition augmente, la quantité de méthane produite diminue alors que celle d'hydrogène augmente.

3.3.2. Cas du platine

La température d'exposition est fixée à 180°C. Le débit d'exposition prend une valeur comprise entre 25 et 100 ml/min. Les résultats sont présentés dans le tableau 3.6.

Tableau 3.6. Quantités (en μmol) d'hydrogène et d'hydrocarbures produites lors de l'exposition du platine à l'éthane, pour différents débits d'exposition.

débit (ml/min)	H ₂	CH ₄	(n) C ₄ H ₁₀
25	0.537	0.257	0.0019
50	0.841	0.258	0.0028
100	1.13	0.254	0.0049

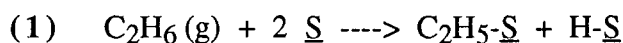
(Pt - Exposition: C₂H₆ - 1 min - 180°C)

Lorsque le débit augmente, la production de CH₄ reste constante alors que la production de H₂ augmente.

3.4. Discussion

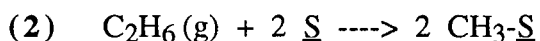
Les comportements du ruthénium et du platine face à une exposition à l'éthane présentent des similitudes et des différences. Tout d'abord, comme points communs, on peut remarquer que dans les deux cas, on assiste à une production transitoire d'hydrocarbures et d'hydrogène. Il y a donc eu chimisorption d'éthane. Cette chimisorption est obligatoirement dissociative puisqu'elle s'accompagne de dégagement d'hydrogène et de méthane. La dissociation peut concerner :

- soit une liaison C-H :

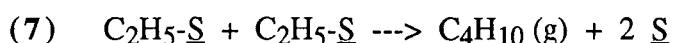
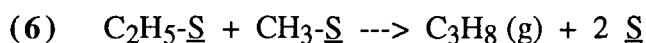
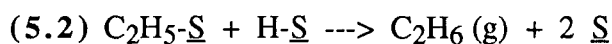
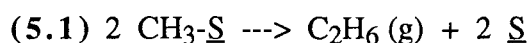
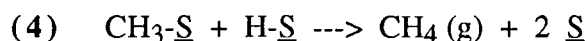
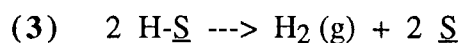


où $\underline{\text{S}}$ est un site superficiel.

- soit une liaison C-C :

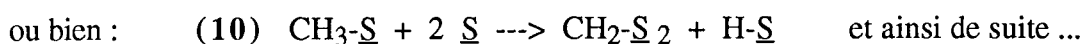
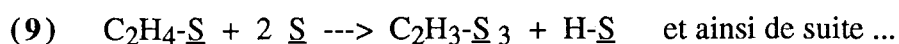
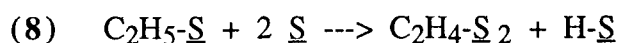


Les espèces superficielles formées ont la possibilité de réagir ensemble selon des processus susceptibles de rendre compte des dégagements gazeux observés :

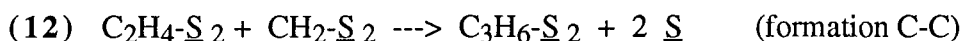
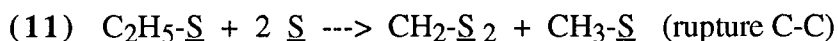


Toutefois, si seuls ces processus intervenaient, un régime permanent s'établirait. Il faut donc envisager l'existence de processus supplémentaires pour expliquer le caractère transitoire de la production. Ces processus doivent être producteurs d'espèces irréversiblement chimisorbées, qui,

par recouvrement progressif de la surface, vont conduire à l'extinction de la production. Les seules réactions envisageables alors correspondent à la déshydrogénation des fragments hydrocarbonés :



Pour compléter, ajoutons à l'ensemble de ces réactions, celles de rupture et de formation de liaison C-C parmi les espèces superficielles dont des exemples sont présentés ci-dessous :



et poursuite possible de la croissance des chaînes carbonées comme nous le verrons plus loin.

Nous avons présenté là une description globale des phénomènes intervenant dans la chimisorption de l'éthane sur une surface métallique. Les chemins réactionnels sont donc très nombreux. Les différences de comportements entre le ruthénium et le platine peuvent s'expliquer dès lors par les poids relatifs, propres à chaque métal, des différents processus.

3.4.1. Cas du ruthénium

Sur le ruthénium, le méthane est toujours produit en quantité plus importante que l'hydrogène (et encore bien plus que le propane, présent à l'état de traces uniquement). La production de CH₄ nécessite obligatoirement la présence en surface de radicaux méthyles, CH₃-S, la réaction de formation pouvant s'écrire selon l'équation (4). Sur le ruthénium, la rupture de la liaison C-C est donc un processus tout aussi important quantitativement que la rupture de la liaison C-H. Néanmoins, il n'est pas possible pour autant d'affirmer que cette rupture intervienne dès la fixation de l'éthane. En effet, on peut très bien imaginer que la formation de radicaux méthyles fasse intervenir des ruptures C-C au sein d'espèces superficielles (réaction 11) chimisorbées initialement par rupture C-H (réaction 1).

Si l'on considère l'évolution des quantités produites avec la durée d'adsorption (voir figure 3.5), on constate qu'aux premiers instants de l'exposition à 150°C, la vitesse de formation du méthane est beaucoup plus rapide que celle de l'hydrogène. D'après les réactions (3) et (4), on

peut écrire :

$$\text{vitesse de formation de CH}_4 \propto k_1 \theta_H \theta_{\text{CH}_3}$$

$$\text{vitesse de formation de H}_2 \propto k_2 \theta_H^2$$

où θ_H représente le taux de recouvrement en H et θ_{CH_3} le taux de recouvrement en radicaux méthyles.

et en déduire l'inégalité : $k_1 \theta_{\text{CH}_3} > k_2 \theta_H$ vraie aux premiers instants de l'exposition. Après environ 1 minute, la vitesse de formation du méthane s'annule alors que celle d'hydrogène ne subit qu'une légère diminution. La totalité des radicaux méthyles a dû être consommée soit suivant le processus (4) de formation du méthane, soit suivant le processus (10) de déshydrogénation. Les réactions de déshydrogénation continuent par contre à fournir les espèces superficielles H-S, source de l'hydrogène.

L'examen de l'évolution des quantités produites avec la température permet de développer des idées sensiblement identiques. On observe sur la figure 3.2 que la production de méthane devient nettement prépondérante à partir de 100°C. D'après l'inégalité précédente, l'élévation de température provoque donc une augmentation de la quantité de fragments CH₃-S plus rapide que celle de H-S et/ou une augmentation de k_1 plus rapide que celle de k_2 (Cette dernière hypothèse est peu probable puisqu'elle signifierait que l'énergie d'activation du processus 4 est beaucoup plus faible que celle du processus 3). A 150°C, la production de méthane atteint un maximum. A cette température, on peut penser que d'autres processus vont entrer en compétition avec celui de désorption des fragments CH₃-S sous forme de CH₄. Il s'agit de la déshydrogénation des radicaux méthyles et de l'établissement de liaisons C-C entre ces radicaux et les espèces déjà présentes en surface (voir réactions 8,9,10 et 12). Tout en consommant les précurseurs du méthane, ces processus conduisent à des espèces irréversiblement chimisorbées. Remarquons que la quantité totale de H désorbé sous forme de CH₄ et de H₂ tend vers un palier à partir de 150°C, la production étant limitée de façon stoechiométrique par le nombre de sites superficiels.

L'effet du débit d'exposition peut être interprété en admettant une réadsorption de H₂ produit pouvant conduire à du CH₄. L'augmentation du débit d'exposition diminue le temps de contact des produits formés avec le catalyseur. L'hydrogène a donc moins l'occasion de se réadsorber, sa production augmente aux dépens de celle de méthane.

3.4.2. Cas du platine

Dans le cas du platine, on ne retrouve pas la prédominance du méthane par rapport à l'hydrogène. En effet, de la température ambiante jusqu'à 240°C, la quantité d'hydrogène produite est supérieure à celle de méthane. Cela montre, que dans ce domaine de température, la rupture de liaison C-C est une réaction plus difficile que celle de C-H. On peut donc penser que la chimisorption se fait alors principalement par rupture C-H (selon le processus 1). Dès 200°C, les réactions de rupture C-C prennent de l'importance et à partir de 240°C, la production de H₂ stagne alors que celle de CH₄, devenu la principale consommatrice de l'hydrogène superficiel H-S, croît

de façon exponentielle. Nous constatons par ailleurs que la quantité d'hydrocarbures lourds produits augmente avec la température d'exposition, ce qui peut sembler paradoxal vis à vis du comportement évoqué précédemment. Les quantités d'hydrocarbures en C₃₊ restent toutefois très faibles devant celles de CH₄. De plus, l'élévation de la température d'exposition a d'autres effets que celui de favoriser les ruptures C-C. Elle permet notamment une augmentation de la quantité de matière adsorbée (comme l'indiquent les augmentations de production lors de l'exposition) qui favorise l'agrégation des fragments superficiels. Elle peut également faciliter la désorption des hydrocarbures lourds.

Lorsqu'on prolonge la durée d'exposition à 180°C, on observe un comportement identique à celui du ruthénium : le méthane stagne, l'hydrogène augmente (voir figure 3.6). De nouveau, nous pouvons invoquer l'existence de processus de déshydrogénation des espèces superficielles (voir réactions 8,9 et 10), qui permettent à la production de H₂ de se poursuivre.

L'augmentation du débit d'exposition à 180°C conduit à une augmentation de la production de H₂ alors que celle de CH₄ reste constante. Cela montre que l'hydrogène produit ne subit pas de réadsorption pour participer à la formation de méthane comme dans le cas du ruthénium et par conséquent que les fragments H-S sont en large excès par rapport aux fragments CH₃-S. De nouveau, nous avons là confirmation de ce que le platine ne provoque pas facilement la rupture de la liaison C-C.

3.5. Conclusion

Au cours de cette première série d'expériences, nous avons observé que, quel que soit le catalyseur, l'exposition à l'éthane est accompagnée d'une production transitoire d'hydrocarbures et d'hydrogène. La surface du catalyseur s'est recouverte d'une couche superficielle composée de fragments hydrocarbonés. Dans le chapitre suivant, nous allons essayer de caractériser ces espèces de surface au moyen d'expériences de thermodésorption et de thermoréaction.

La formation de CH₄ et de H₂ tend à appauvrir en hydrogène le résidu superficiel hydrocarboné. La formation d'hydrocarbures plus lourds (C_n, n > 2) tend au contraire à l'enrichir. En effet, le départ de chaque molécule de C_nH_{2n+2} (n ≥ 1) nécessite $\frac{n}{2}$ précurseurs en C₂ issus de $\frac{n}{2}$ C₂H₆. Le bilan global sur l'hydrogène est donc de :

$$\left(6 \frac{n}{2} - (2n + 2)\right) \text{ H} = (n-2) \text{ H}$$

La production d'une molécule de méthane (n=1) retire donc 1 atome d'hydrogène à la couche superficielle, la production d'une molécule d'éthane (n=2) ne change rien, la production d'une molécule de propane (n=3) ajoute un atome d'hydrogène en surface, etc... Un raisonnement identique dans le cas d'hydrocarbures insaturés montre que chaque molécule de C_nH_{2n} produite laisse n atomes de H à la surface (n ≥ 2).

Les expériences précédentes vont nous permettre de déterminer la quantité de H atomique, qui a été retirée à la couche superficielle lors de l'exposition. Cette quantité, nous le verrons plus tard, est déterminante pour l'homologation ultérieure. D'après les raisonnements ci-dessus et en notant Q(X), la quantité totale de X désorbé au cours d'une exposition donnée, nous déduisons la formule (1) :

$$Q(H) = 2 Q(H_2) + Q(CH_4) - \sum (n-2) Q(C_nH_{2n+2}) - \sum n Q(C_nH_{2n}) \quad (n \geq 2) \quad (1)$$

Appliquée au cas du Ruthénium, où les seuls hydrocarbures produits lors de l'exposition sont CH₄ et C₃H₈, la formule (1) devient :

$$Q(H) = 2 Q(H_2) + Q(CH_4) - Q(C_3H_8) \quad (2)$$

Pour le platine où l'on observe la production de CH₄, C₂H₄, C₃H₈, (i)C₄H₁₀, (n)C₄H₁₀ et (n)C₆H₁₄ durant l'exposition, la formule (1) s'écrit :

$$Q(H) = 2 Q(H_2) + Q(CH_4) - 2 Q(C_2H_4) - Q(C_3H_8) - 2 Q(i-C_4H_{10}) - 2 Q(n-C_4H_{10}) - 4 Q(n-C_6H_{14}) \quad (3)$$

En utilisant les formules (2) et (3) et l'ensemble des résultats expérimentaux précédents, nous calculons la quantité totale d'atomes d'hydrogène retirés au film superficiel pour toutes les expositions pratiquées. Les résultats sont présentés dans les tableaux 3.7 (pour le ruthénium) et 3.8 (pour le platine).

Tableau 3.7. Quantités totales (en μmol) d'atomes d'hydrogène cédés par les fragments superficiels lors de l'exposition sur le ruthénium pour différentes conditions d'exposition.

Tableau 3.7.1. Effet de la température d'exposition.

T(°C)	25	50	75	100	125	150	175	200	215	230
Q(H)	0.02	1.54	5.53	13.6	24.0	35.1	39.2	40.0	41.0	40.0

(Ru - Exposition: C₂H₆ - 1 min - 50 ml/min)

Tableau 3.7.2. Effet de la durée d'exposition.

Durée (sec)	10	16	22	30	60	150	300
Q(H)	10.2	18.2	22.6	30.2	35.1	43.3	51.8

(Ru - Exposition: C₂H₆ - 50 ml/min - 150°C)

Tableau 3.7.3. *Effet du débit d'exposition.*

Débit (ml/min)	50	100	200
Q(H)	35.1	38.1	43.6

(**Ru** - Exposition: C_2H_6 - 1 min - $150^\circ C$)**Tableau 3.8.** *Quantités totales (en μmol) d'atomes d'hydrogène cédés par les fragments superficiels lors de l'exposition sur le platine pour différentes conditions d'exposition.***Tableau 3.8.1.** *Effet de la température d'exposition.*

T($^\circ C$)	25	60	100	140	180	220	240	260
Q(H)	0.006	0.012	0.021	0.226	1.94	7.64	11.2	17.7

(**Pt** - Exposition: C_2H_6 - 1 min - 50 ml/min)**Tableau 3.8.2.** *Effet de la durée d'exposition.*

Durée (sec)	30	60	150	300
Q(H)	0.918	1.93	4.57	7.79

(**Pt** - Exposition: C_2H_6 - 50 ml/min - $180^\circ C$)**Tableau 3.8.3.** *Effet du débit d'exposition.*

Débit (ml/min)	25	50	100
Q(H)	1.33	1.93	2.5

(**Pt** - Exposition: C_2H_6 - 1 min - $180^\circ C$)

Les observations rapportées dans ce chapitre apparaissent cohérentes avec celles relatives au cas du méthane dont la fixation sur les mêmes catalyseurs a précédemment été étudiée par Belgued (7). La différence essentielle entre les deux cas réside dans le fait que pour l'éthane, il existe un processus déshydrogénant supplémentaire qui est la production de méthane lors de l'exposition.

- C H A P I T R E 4 -

***THERMODÉSORPTION et THERMORÉACTION avec l'HYDROGÈNE
des ESPÈCES CHIMISORBÉES***

- PLAN -

4.1.	Procédure expérimentale	61
4.1.1.	TPD - TPSR	62
4.1.1.1.	TPD	
4.1.1.2.	Hydrogénation à température ambiante	
4.1.1.3.	TPSR	
4.1.2.	TPSR directe	63
4.2.	Effet de la température	64
4.2.1.	Cas du ruthénium	64
4.2.1.1.	Quantité totale d'éthane adsorbée en fonction de la température d'exposition	64
4.2.1.2.	Détails des TPD suivies de TPSR	67
a)	TPD	
b)	Hydrogénation à température ambiante	
c)	TPSR après TPD	
4.2.1.3.	Détails des TPSR directes	73
a)	Hydrogénation directe à température ambiante	
b)	Hydrogénation durant la montée en température	
4.2.1.4.	Discussion	76
4.2.1.5.	Comparaison avec des expériences identiques effectuées sur le méthane	78
a)	TPD	
b)	Hydrogénation à température ambiante après TPD	
c)	TPSR après TPD	
d)	Effet de la température d'exposition sur la quantité de matière chimisorbée	
4.2.2.	Cas du platine	80
4.2.2.1.	Quantité totale d'éthane adsorbée en fonction de la température d'exposition	80
4.2.2.2.	Détails des TPD suivies de TPSR	82
a)	TPD	
b)	Hydrogénation à température ambiante, après TPD	
c)	TPSR après TPD	
4.2.2.3.	Détails des TPSR directes	87
a)	Hydrogénation directe à température ambiante	
b)	Hydrogénation durant la montée en température	

4.2.2.4. Discussion	90
4.2.2.5. Comparaison avec des expériences identiques effectuées sur le méthane	91
a) TPD	
b) Hydrogénation à température ambiante après TPD	
c) TPSR après TPD	
d) Effet de la température sur la quantité de matière chimisorbée	
4.3. Effet de la durée d'exposition	93
4.3.1. Cas du ruthénium	93
4.3.2. Cas du platine	94
4.3.3. Discussion	95
4.4. Effet du débit d'éthane durant l'exposition	97
4.4.1. Cas du ruthénium	97
4.4.2. Cas du platine	98
4.4.3. Discussion	100
4.5. Conclusion	101

4. THERMODÉSORPTION ET THERMORÉACTION AVEC L'HYDROGÈNE DES ESPÈCES CHIMISORBÉES

Les expériences décrites dans ce chapitre ont toutes pour but principal la détermination de la quantité d'éthane adsorbée en fonction des paramètres d'exposition, qui sont la température, le débit gazeux et la durée de l'exposition.

Elles consistent à appliquer à notre cas les techniques de thermodésorption (TPD : temperature programmed desorption) et thermoréaction (TPSR : temperature programmed surface reaction) programmées que nous détaillons ci-dessous. L'utilisation de H₂ comme réactif en TPSR interdit la détermination de la quantité d'hydrogène superficiel. Nous obtenons en revanche la quantité de carbone présent en surface à l'issue de l'exposition. Cette quantité exprimée en équivalent molaire d'éthane est notée "quantité d'éthane adsorbée" et permet à l'aide des résultats des expériences du chapitre précédent (voir chap. 3, tableaux 3.7 et 3.8) de calculer la quantité d'hydrogène superficiel à l'issue de l'exposition, quel que soit son état.

$$Q(\text{H en surface à l'issue de l'exposition}) = 6 Q(\text{C}_2\text{H}_6 \text{ adsorbé}) - Q(\text{H désorbé lors de l'exposition}) \quad (1)$$

Nous pouvons alors en déduire le rapport hydrogène/carbone moyen et global des espèces superficielles à l'issue de l'exposition que nous notons H/C :

$$H/C = \frac{Q(\text{H en surface à l'issue de l'exposition})}{2 Q(\text{C}_2\text{H}_6 \text{ adsorbé})} \quad (2)$$

H/C (grandeur sans unité) doit être toujours compris dans l'intervalle [0;3]. H/C = 0 correspond au carbone pur, H/C = 3 à de l'éthane pur, non déshydrogéné.

Au cours de ces expériences, nous déterminons également les spectres de TPD et de TPSR. Leurs profils constituent une sorte d'empreinte digitale du film superficiel résultant de l'exposition et peuvent fournir des informations sur la nature des espèces superficielles.

4.1. Procédure expérimentale

Le catalyseur est préparé suivant la procédure habituelle (voir chap. 2, 2.4.4). Il est alors exposé à un flux d'éthane. Le débit d'éthane, la température du catalyseur et la durée de l'exposition sont fixés. A l'issue de l'exposition, le réacteur est fermé sur lui-même. Il est alors refroidi rapidement (par immersion dans de l'eau) à température ambiante, puis balayé par de l'argon (débit = 50 ml/min) durant quelques minutes. A cette température, quelles que soient les

conditions d'exposition pratiquées, la purge de l'éthane contenu dans le réacteur empêche la mise en évidence d'une quelconque désorption pouvant éventuellement avoir lieu dès la température ambiante. Ainsi, dans toutes ces expériences de détermination de la matière adsorbée, on peut dire que l'on mesure l'éthane chimisorbé, qui résiste à une purge à l'ambiante. On a cependant tout lieu de penser que peu (ou pas) de matière échappe à nos mesures. Les expériences de purge avant hydrogénation confirmeront ce fait (voir chap. 5, § 5.8).

Après ces opérations, le catalyseur est prêt :

- soit pour une thermodésorption programmée sous Ar (TPD), suivie par une thermoréaction programmée sous H₂ (TPSR)
- soit pour une thermoréaction programmée sous H₂ directement (TPSR directe).

4.1.1. TPD - TPSR

Dans ces expériences, nous allons distinguer trois étapes dont chacune réclame une procédure d'analyse différente.

4.1.1.1. TPD

Après la purge, le réacteur, toujours balayé par de l'argon (débit = 50 ml/min), est chauffé suivant un programme linéaire de température (rampe = 8°C/min) jusqu'à 300°C. Chauffer à des températures plus élevées pourrait provoquer la formation irréversible d'un dépôt de carbone superficiel. Durant la montée de température, que ce soit sur le ruthénium ou sur le platine, on observe la désorption de trois produits : CH₄, C₂H₆ et H₂. Des analyses point par point au moyen de chromatographes équipés d'un détecteur à ionisation de flamme (pour les hydrocarbures) et d'un détecteur catharométrique (pour l'hydrogène) toutes les 1.25 min permettent de suivre l'évolution de la production avec la température. En traçant les graphes *quantité de CH₄, C₂H₆ ou de H₂ désorbée* en fonction de *la température de désorption*, on obtient les spectres de désorption des différents produits. L'aire sous ces courbes nous fournit à un facteur près (Il faut diviser cette aire par la rampe de température, c'est-à-dire 8°C/min) la quantité totale de matière désorbée respectivement sous forme de méthane, d'éthane et d'hydrogène.

Remarque : Quelques essais de piégeage des produits issus de la TPD ont été effectués. Dans ce cas, il faut remplacer l'argon, gaz condensable dans l'air liquide, par de l'hélium. On a alors vérifié qu'aucun hydrocarbure insaturé ou supérieur à C₂ n'est produit en quantité détectable.

4.1.1.2. Hydrogénation à température ambiante

A la fin de la TPD, on refroidit le catalyseur rapidement jusqu'à température ambiante, puis on l'expose à un flux de H₂ (débit = 50 ml/min). Il y a alors une production transitoire et rapide d'hydrocarbures de C₁ à C₈. La lenteur de l'analyse chromatographique ne permet pas de suivre

cette production. On procède donc au piégeage de la totalité des hydrocarbures. L'utilisation d'un garnissage en sphérosil nous permet de mesurer le méthane et l'éthane produits. L'hydrogénation à température ambiante est effectuée durant 10 minutes, temps largement suffisant pour permettre de recueillir toute la production. L'analyse du contenu du piège donne accès à la quantité que nous dénommerons par la suite "Produits de l'hydrogénation à température ambiante, après TPD".

4.1.1.3. TPSR

Le piège est refermé sur lui-même. Nous pouvons dès lors commencer le chauffage du réacteur suivant un programme de croissance linéaire en température identique à celui utilisé en TPD (rampe = 8°C/min). Toutes les 2 minutes, on effectue une analyse instantanée du méthane, de l'éthane et du propane. L'expérience se poursuit ainsi jusqu'à ce que la température atteigne 400-450°C. Ces températures sont les températures maximales utilisées. Des températures plus élevées pourraient provoquer un frittage du catalyseur et causer des dégâts irrémediables.

Cette procédure présente toutefois un défaut : nous ne déterminons pas la quantité de matière qui sort lors de la montée en température sous forme de C₄₊. Il faut donc répéter une seconde fois l'expérience dans sa totalité jusqu'à l'hydrogénation à température ambiante après la TPD. Mais, cette fois, au lieu de fermer le piège à sphérosil dès le début de la montée en température, on le maintient ouvert durant le chauffage. Il n'est plus possible alors d'effectuer des analyses ponctuelles (voir chap. 2, § 2.5.2). Cependant, on obtient une analyse globale des C₄₊ formés à l'ambiante et durant la TPSR. En retranchant la quantité de lourds formés à l'ambiante (quantité déterminée par l'expérience précédente), on atteint la quantité de C₄₊ formés en TPSR.

Dans certains cas (expositions à basses températures, par exemple), les hydrocarbures lourds produits sous H₂ après TPD deviennent négligeables devant la quantité totale adsorbée. On peut s'abstenir alors d'utiliser le système de piégeage. Le méthane et l'éthane produits sous H₂ à température ambiante sont simplement mesurés par des analyses ponctuelles successives. Bien que cette méthode soit moins précise, les résultats restent tout à fait acceptables.

En faisant la somme des quantités (exprimées en mol-équivalent-C₂H₆) de matière désorbée au cours de ces différentes étapes, nous obtenons la quantité totale de C₂H₆ adsorbé dans les conditions d'exposition pratiquées.

4.1.2. TPSR directe

Cette fois, après la purge à température ambiante, le catalyseur est balayé par un flux d'hydrogène (débit = 50 ml/min). Il y a, comme dans le cas des expériences dithermes, une production transitoire et rapide d'hydrocarbures saturés de C₁ à C₈. On procède alors de la même façon que pour la TPSR après TPD (voir § 4.1.1.3). La production sous H₂ à température ambiante est intégralement piégée dans le sphérosil à -191°C. Le piège fermé sur lui-même, on effectue des analyses ponctuelles au cours de la montée en température (rampe = 8°C/min,

1 inj. / 2 min), ce qui permet d'obtenir les spectres de production du méthane, de l'éthane et du propane. Pour mesurer les C_{4+} de façon globale, on piège, lors d'une seconde expérience, la totalité de la production durant la montée de température.

En exprimant l'ensemble des quantités de matière produites en mol-équivalent- C_2H_6 et en faisant la somme, on obtient la quantité totale de C_2H_6 adsorbée dans les conditions d'exposition pratiquées.

Remarques : - Que ce soit en TPSR après TPD ou en TPSR directe, il nous faut effectuer deux fois la manipulation. Cela permet d'obtenir les spectres de désorption des produits légers (CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8). Cependant, si seule la quantité de matière adsorbée nous intéresse, il suffit d'effectuer une TPSR directe en piégeant de la température ambiante jusqu'à $400^\circ C$. C'est ainsi que l'on procède lors de l'étude de l'influence du débit et de la durée. Ces paramètres affectent très peu l'allure des spectres de désorption qu'il est donc inutile de chercher à obtenir.

- Le détail des produits lourds formés en TPSR directe ou en TPSR après TPD est donné dans l'annexe I, cela afin de ne pas encombrer ce chapitre où seul le total est nécessaire à la détermination de la quantité de matière adsorbée.

- Tous les spectres de désorption sont déterminés de façon discontinue par des prélèvements ponctuels successifs. Cependant, nous ne faisons pas apparaître les points expérimentaux sur les graphes qui suivent dans le but de préserver leur clarté. Nous représentons uniquement les courbes résultant d'une interpolation à partir des valeurs expérimentales.

4.2. Effet de la température

Pour examiner l'effet de la température, nous avons effectué les deux types d'expériences, c'est à dire TPD suivi de TPSR et TPSR directe. Chaque fois, nous avons déterminé les spectres de désorption. Les résultats obtenus étant nombreux, par souci de clarté, nous présenterons d'abord le résultat final de ces expériences : la quantité de C_2H_6 adsorbé en fonction de la température d'exposition. Nous entrerons ensuite dans le détail des TPD et des TPSR et nous verrons qu'il est possible d'en tirer un grand nombre d'informations.

Dans les tableaux qui suivent, la notation (-) signifie que la quantité en question n'a pas été mesurée.

4.2.1. Cas du ruthénium

Pour étudier l'influence de la température, nous fixons le débit d'éthane (50 ml/min) et la durée de l'exposition (1 min) et réglons la température à une valeur comprise entre 25 et $230^\circ C$ dans chaque expérience.

4.2.1.1. Quantité totale d'éthane adsorbée en fonction de la température d'exposition

Dans le tableau 4.1, nous présentons les quantités de C_2H_6 adsorbées déterminées par TPD-TPSR et TPSR directe en fonction de la température d'exposition. La figure 4.1 illustre l'ensemble de ces résultats.

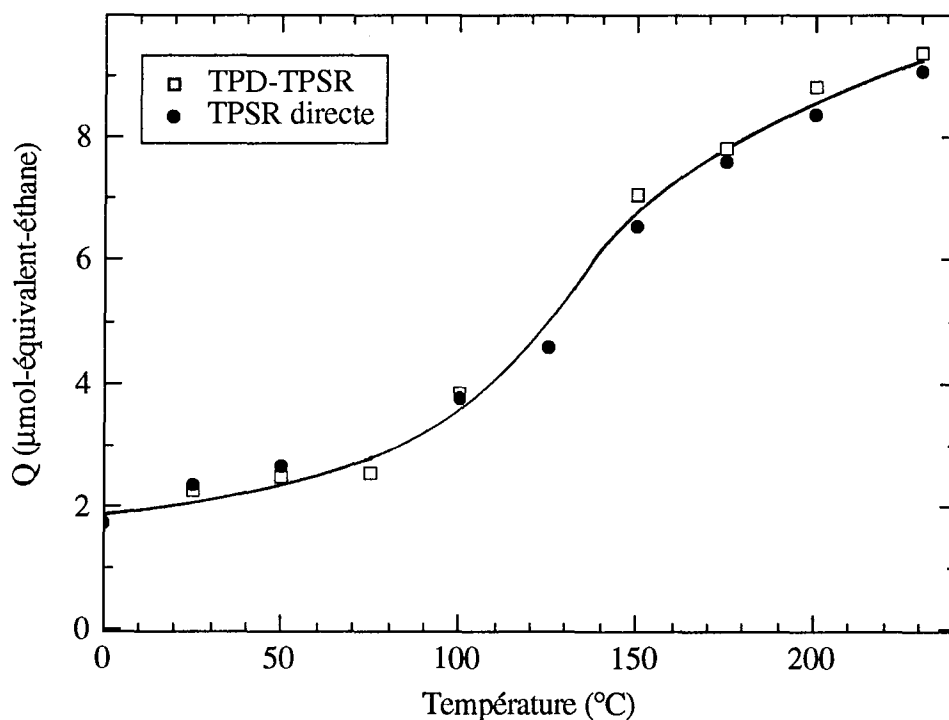
Tableau 4.1. Quantités (en $\mu\text{mol-équivalent-C}_2$) d'éthane adsorbé déterminées par TPD-TPSR et par TPSR directe en fonction de la température d'exposition.

T(°C)	0	25	50	75	100	125	150	175	200	230
TPD-TPSR	(-)	2.26	2.47	2.54	3.85	(-)	7.06	7.81	8.80	9.35
TPSR dir.	1.74	2.34	2.70	(-)	3.77	4.58	6.55	7.60	8.35	9.06

(Ru - Exposition : C_2H_6 - 50 ml/min - 1 min)

Quelle que soit la procédure expérimentale suivie, les résultats sont tout à fait cohérents entre eux (écart maximum < 10%). Dans les calculs à venir, nous emploierons de préférence les résultats obtenus par TPD-TPSR. En effet, dans cette procédure, la production sous hydrogène à température ambiante, dont l'analyse est délicate, est faible devant le total produit.

Figure 4.1. Quantités (en $\mu\text{mol-équivalent-C}_2$) d'éthane adsorbé déterminées par TPD-TPSR et par TPSR directe en fonction de la température d'exposition.



(Ru - Exposition : C_2H_6 - 50 ml/min - 1 min)

La quantité de C_2H_6 adsorbée augmente avec la température d'exposition. Cette croissance n'est pas régulière et sur la figure 4.1, on peut distinguer deux parties :

- de 0 à 150°C, la courbe présente l'allure typique d'un début de croissance exponentielle. On assiste là à l'accélération de l'ensemble des processus de chimisorption contrôlés cinétiquement par une loi d'Arrhénius.

- à partir de 150°C, la croissance est fortement ralentie. Nous atteignons la saturation de la surface qui peut correspondre soit à un taux de recouvrement proche de 100%, soit à l'existence d'hétérogénéité ou d'interactions répulsives entre les espèces chimisorbées. Sur la base d'un atome de carbone par atome de Ru, on parvient aux valeurs de θ données dans le tableau 4.2.

Tableau 4.2. Taux de recouvrement θ (en %) par l'éthane pour différentes températures d'exposition.

T(°C)	50	100	150	200	230
θ (en %)	30	46	85	106	112

(Ru - Exposition : C₂H₆ - 50 ml/min - 1 min)

A partir de 200°C, les valeurs de θ sont supérieures à 100. Il ne faut pas en déduire pour autant que le recouvrement dépasse la monocouche. Le calcul de θ fait en effet appel à des résultats expérimentaux dont la précision est environ de 10% près. Les résultats du tableau 4.2 montrent que c'est vraisemblablement la première hypothèse (recouvrement complet de la surface) qui est la cause principale du ralentissement de chimisorption à partir de 150°C. Nous ne pouvons cependant pas être catégorique dans le sens où la détermination de θ repose sur l'hypothèse invérifiable que chaque atome de C occupe un seul atome de Ru.

Si la quantité de carbone en surface à l'issue de l'exposition ne fait que croître avec la température d'exposition, il n'en est pas de même pour la quantité d'hydrogène. En utilisant la formule (1) et les résultats expérimentaux adéquats, nous calculons cette quantité ainsi que le rapport H/C moyen des espèces superficielles (formule (2)) (voir tableau 4.3).

Tableau 4.3. Quantités $Q(H\ sup)$ (en μmol) d'hydrogène superficiel à l'issue de l'exposition et rapports H/C moyens des espèces superficielles pour différentes températures d'exposition.

T(°C)	25	50	75	100	150	175	200	230
Q(H sup)	13.5	13.3	9.71	9.46	7.28	7.68	12.8	16.1
H/C	2.99	2.69	1.91	0.49	0.52	0.49	0.72	0.86

(Ru - Exposition : C₂H₆ - 50 ml/min - 1 min)

De 25 à 50°C, la quantité d'hydrogène présente en surface à l'issue de l'exposition est à peu près constante. Comme la quantité de C₂H₆ adsorbée augmente, le taux d'hydrogénation des fragments superficiels diminue. A partir de 75°C, la quantité d'hydrogène au sein de la couche superficielle commence à diminuer, les productions de méthane et d'hydrogène lors de l'exposition

devenant importantes (voir chap. 3, tableau 3.7.1). H/C atteint alors une valeur minimale de 0.5. A partir de 150°C, la quantité d'hydrogène désorbé lors de l'exposition stagne (voir chap. 3, tableau 3.7.1). Au chapitre précédent, nous avons interprété ce comportement en envisageant une saturation de la surface et donc une production constante de H lors de l'exposition, correspondant à une valeur de H/C quasiment nulle. Or les expériences de TPD-TPSR et de TPSR directe montrent que ce n'est pas le cas. D'une part, s'il est vrai que la surface est proche de la saturation à 150°C, la quantité d'éthane adsorbée continue d'augmenter avec la température. D'autre part, le rapport H/C n'est jamais inférieur à 0.5. Le retrait total de l'hydrogène superficiel n'a donc pas lieu sur le ruthénium pour des expositions de 1 minute. Pour des températures d'exposition de 150 à 230°C, on assiste même à une légère augmentation du rapport H/C. L'erreur commise sur la détermination de cette dernière quantité nous interdit toutefois d'accorder trop d'importance à ces faibles variations.

4.2.1.2. Détails des TPD suivies de TPSR

a) TPD

Durant la TPD, les seuls produits formés sont CH₄, C₂H₆ et H₂. Les spectres de TPD sont présentés sur les figures 4.2.1 pour le méthane, 4.2.2 pour l'éthane et 4.2.3 pour l'hydrogène. Les quantités totales sont présentées dans le tableau 4.4 et illustrées par la figure 4.2.4.

* Spectres de désorption

- H₂ : Le spectre de désorption (voir figure 4.2.3) de l'hydrogène est très affecté par les variations de la température d'exposition. Pour une exposition à 50°C (ou moins), on observe deux maximums de désorption, situé à 55°C et à 240°C. Pour des températures d'exposition supérieures à 50°C, le premier pic de désorption disparaît puisqu'on effectue l'exposition à une température déjà supérieure à celle où il se produit. Pour des températures d'exposition comprises entre 100 et 230°C, le maximum de désorption est situé à une température proche de celle d'exposition. Remarquons d'autre part que quelle que soit la température d'exposition, la production d'hydrogène reste importante en fin de TPD.

- CH₄ : Le spectre de désorption du méthane (voir figure 4.2.1) présente un pic assez large à cause d'un épaulement sur la branche décroissante et résulte donc de la somme de plusieurs pics. Son maximum se déplace vers les températures élevées lorsque la température d'exposition augmente.

- C₂H₆ : L'éthane (voir figure 4.2.2) présente un maximum de désorption à 60°C pour des températures d'exposition inférieures à 100°C. L'évolution du spectre avec la température d'exposition est proche de celle observée pour le méthane.

Figures 4.2. Influence de la température d'exposition sur les TPD.

figure 4.2.1. Spectres de CH₄

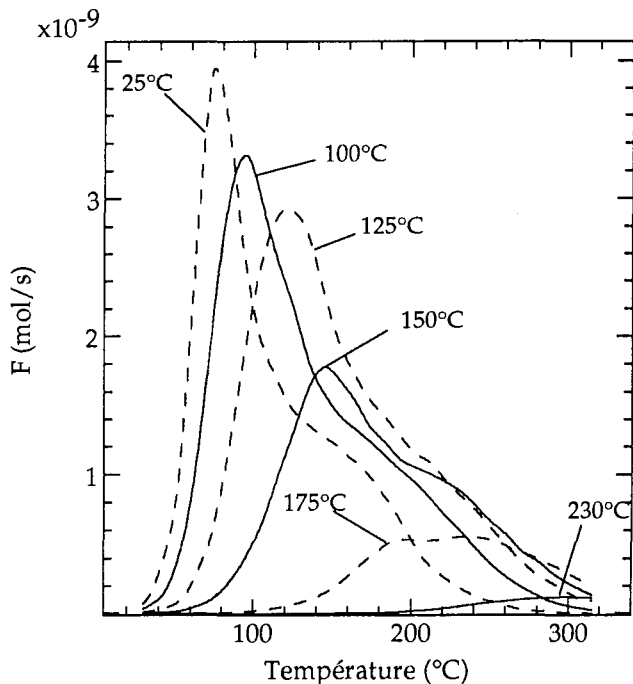


figure 4.2.2. Spectres de C₂H₆

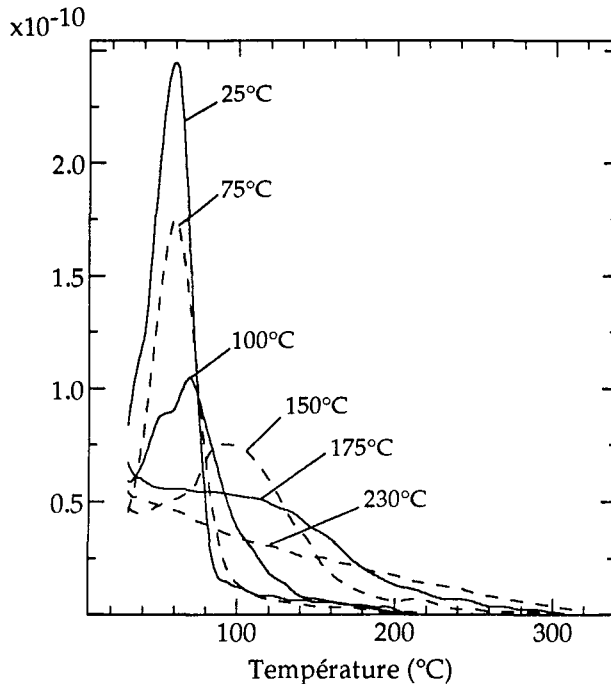


figure 4.2.3. Spectres de H₂

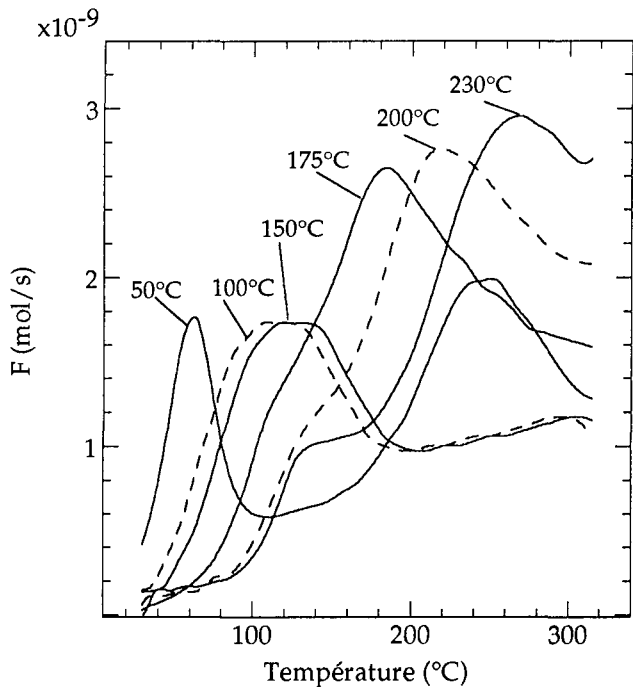
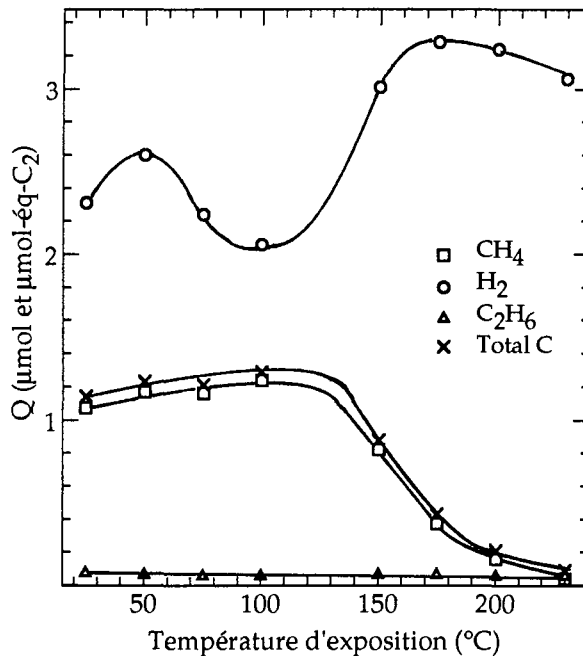


figure 4.2.4. Q désorbée en TPD



(Ru - Exposition : C₂H₆ - 50 ml/min - 1 min)

Tableau 4.4. Quantités d'hydrogène et d'hydrocarbures produits lors de la TPD consécutive à une exposition du ruthénium à l'éthane à différentes températures.

Les résultats sont en μmol -équivalent- C_2 pour les hydrocarbures, en μmol pour H_2 . "Total C" est la somme du méthane et de l'éthane. "Total H" est la quantité totale d'atomes H produite en TPD (en tenant compte de l'hydrogène des hydrocarbures) en μmol .

T (°C)	CH_4	C_2H_6	H_2	Total C	Total H
25	1.07	0.07	2.31	1.14	13.6
50	1.17	0.06	2.60	1.23	14.9
75	1.16	0.05	2.24	1.21	14.1
100	1.24	0.05	2.06	1.29	14.3
150	0.82	0.06	3.01	0.88	12.9
175	0.37	0.06	3.28	0.43	9.88
200	0.16	0.05	3.24	0.21	8.06
230	0.04	0.05	3.06	0.09	6.74

(Ru - Exposition : C_2H_6 - 50 ml/min - 1 min)

* Quantités totales désorbées au cours de la TPD

L'hydrogène est le produit majoritaire en TPD. La quantité totale de H_2 produit en TPD passe par deux maximums avec la température d'exposition, situés respectivement à 50°C et 175°C (figure 4.2.4). Le premier maximum s'explique en considérant le tableau 4.3 et en remarquant qu'à partir d'une température d'exposition de 50°C et jusqu'à 150°C , la quantité totale de H superficiel après exposition diminue. Pour des expositions à 150°C et plus, la quantité d'hydrogène au sein de la couche superficielle augmente. D'autre part, la désorption sous forme d'hydrocarbures lors de la TPD devient très faible. La quantité de H_2 produit en TPD augmente. Le passage par un second maximum est entièrement lié à la procédure expérimentale utilisée lors des TPD. En effet, au fur et à mesure que la température d'exposition augmente, la désorption de H_2 est repoussée vers les hautes températures, jusqu'à se trouver en dehors du domaine exploré en TPD.

Le méthane est l'hydrocarbure majoritaire produit en TPD. Aux faibles températures d'exposition, il est presque de deux ordres de grandeur supérieurs à l'éthane. Ce qui confirme l'importance des processus de rupture C-C sur le ruthénium. La quantité de méthane produit en TPD chute brusquement dès que la température d'exposition dépasse 150°C . La quantité d'éthane produite en TPD reste à peu près constante quelle que soit la température d'exposition.

b) Hydrogénation à température ambiante

L'envoi d'hydrogène après la TPD provoque, dès la température ambiante, la formation d'hydrocarbures saturés de C₁ à C₈. Les quantités obtenues sont présentées dans le tableau 4.5.

Tableau 4.5. Quantités (en $\mu\text{mol-équivalent-C}_2$) d'hydrocarbures produits lors de l'hydrogénation à température ambiante, après TPD, pour différentes températures d'exposition.

T (°C)	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ - C ₈	Total
25	0.39	0.02	(-)	0.41
50	0.35	0.01	(-)	0.36
75	0.42	0.05	(-)	0.47
100	0.76	0.17	0.01	0.94
150	0.70	0.17	0.05	0.92
175	0.50	0.10	0.08	0.68
200	0.40	0.08	0.11	0.59
230	0.25	0.06	0.13	0.44

(Ru - Exposition : C₂H₆ - 50 ml/min - 1 min)

La production de méthane ainsi que celle d'éthane passe par un maximum pour une température d'exposition située entre 100°C et 150°C. La quantité de C₃₊ augmente de façon monotone avec la température d'exposition.

c) TPSR après TPD

Lors de la montée en température sous hydrogène, la production d'hydrocarbures saturés de C₁ à C₉ se poursuit. Comme nous l'avons déjà signalé, seuls les spectres du méthane, de l'éthane et du propane nous sont accessibles (voir figures 4.3.1 : méthane, 4.3.2 : éthane, 4.3.3 : propane). Les quantités totales de matière produites durant la montée de température figurent dans le tableau 4.6. La figure 4.3.4 présente les sommes des quantités totales produites sous H₂ à température ambiante et durant la montée en température.

* Spectres de TPSR

- CH₄ (voir figure 4.3.1) : L'augmentation de la température d'exposition provoque l'apparition de plusieurs maxima de formation de méthane :

- A 25°C, 2 pics : 70°C et 150°C

Figures 4.3. Influence de la température d'exposition sur les TPSR après TPD.

figure 4.3.1. Spectres de CH₄

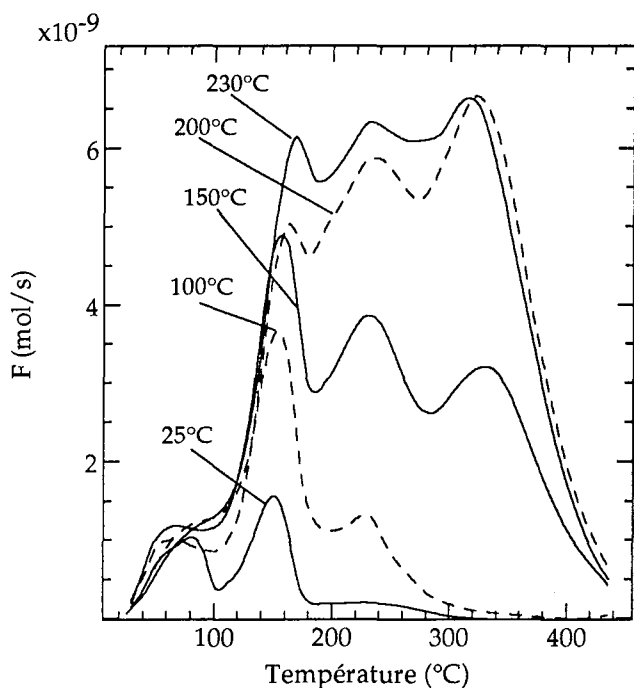


figure 4.3.2. Spectres de C₂H₆

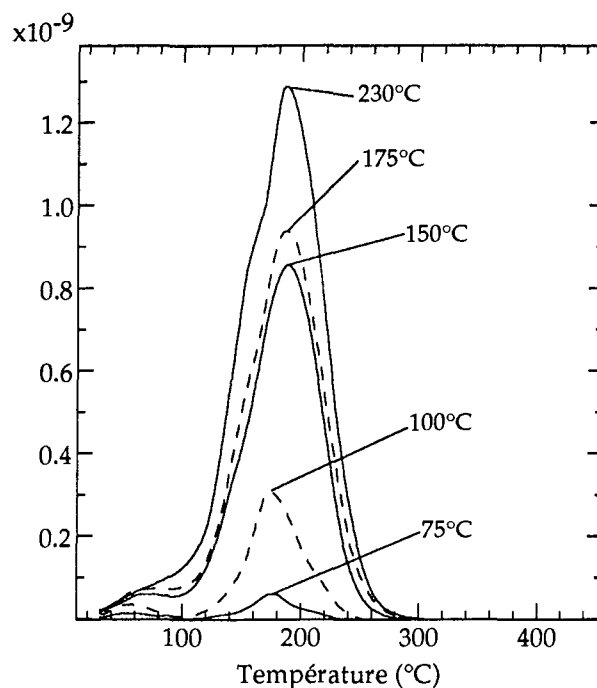


figure 4.3.3 Spectres de C₃H₈

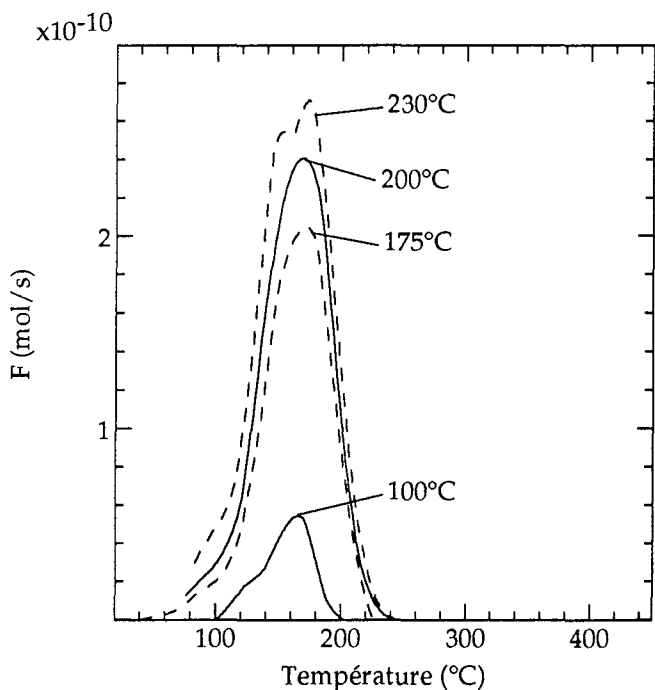
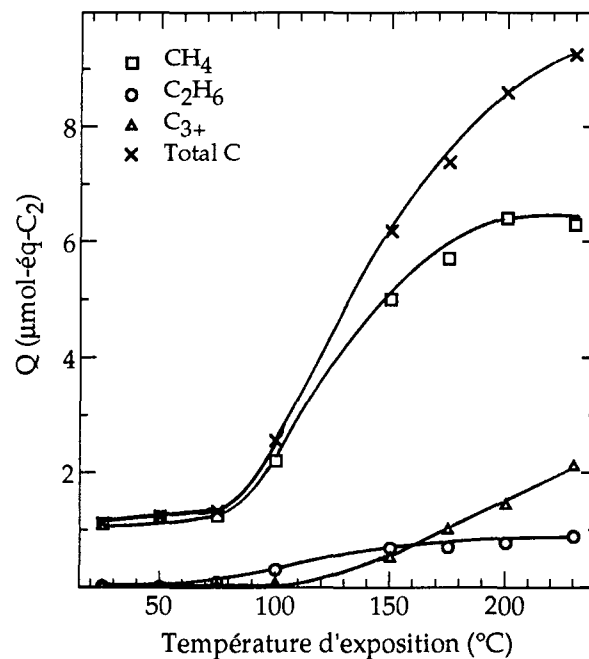


figure 4.3.4. Q produite sous H₂



(Ru - Exposition : C₂H₆ - 50 ml/min - 1 min)

- A partir de 100°C, 3 pics : 70°C, 150°C et 240°C
- A partir de 150°C, 4 pics : 70°C, 150°C, 240°C et 320°C

Plus la température d'exposition s'élève, plus les pics de haute température prennent de l'importance.

- C₂H₆ (voir figure 4.3.2) : On ne distingue nettement qu'un seul pic dont la position reste la même (T = 180°C) mais dont l'aire augmente avec la température d'exposition.

- C₃H₈ (voir figure 4.3.3) : On observe un comportement quasiment identique à celui de l'éthane, seule la position du pic (T = 160°C) change.

De ces trois hydrocarbures, seul le méthane présente des pics de formation aux températures les plus élevées.

Tableau 4.6. Quantités (en $\mu\text{mol-équivalent-C}_2$) d'hydrocarbures produits lors de la montée en température sous H₂ (TPSR), après TPD, pour différentes températures d'exposition.

T (°C)	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ - C ₈	Total
25	0.71	0	(-)	0.71
50	0.88	0	(-)	0.88
75	0.83	0.03	(-)	0.86
100	1.44	0.14	0.04	1.62
150	4.31	0.51	0.44	5.26
175	5.21	0.59	0.90	6.70
200	6.00	0.69	1.31	8.00
230	6.04	0.82	1.96	8.82

(Ru - Exposition : C₂H₆ - 50 ml/min - 1 min)

* Quantités totales de matière désorbées au cours de la TPSR consécutive à la TPD (voir figure 4.3.4)

Le produit majoritaire est le méthane. Tout comme lors de la TPD, nous avons là confirmation de l'importance des processus de rupture C-C sur le ruthénium, éventuellement favorisés dans ce cas par la présence d'hydrogène. La production de méthane en TPSR augmente avec la température d'exposition jusqu'à 200°C où elle atteint un palier. Les productions de C₂H₆ et de C₃₊ augmentent constamment avec la température d'exposition.

En faisant la somme de tous les hydrocarbures formés durant les trois étapes de notre expérience, nous obtenons la quantité d'éthane adsorbée (voir tableau 4.1).

4.2.1.3. Détails des TPSR directes

a) Hydrogénation directe à température ambiante

Dès l'hydrogénation à température ambiante, il y a production d'hydrocarbures de C₁ à C₉ (voir tableau 4.7).

Tableau 4.7. Quantités (en $\mu\text{mol-équivalent-C}_2$) d'hydrocarbures produites lors de l'hydrogénation à température ambiante consécutive à l'exposition du ruthénium à l'éthane pour différentes températures d'exposition.

T (°C)	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ - C ₉	Total
25	0.61	1.32	0.23	2.16
50	0.70	1.45	0.34	2.49
100	0.83	1.25	1.00	3.08
125	0.75	1.53	1.77	4.05
150	0.62	0.95	2.14	3.71
175	0.48	0.52	2.10	3.10
200	0.34	0.30	1.53	2.17
230	0.23	0.16	0.85	1.24

(Ru - Exposition : C₂H₆ - 50 ml/min - 1 min)

La quantité totale de matière dégagée sous hydrogène à température ambiante ainsi que celle des différents produits passent par un maximum avec la température d'exposition. Ce maximum est situé à 125°C pour le méthane et l'éthane, à 150°C pour la somme des produits en C₃₊.

b) Hydrogénation durant la montée en température

Comme nous l'avons déjà signalé, la durée de l'analyse chromatographique nous permet d'obtenir uniquement les spectres de désorption pour le méthane, l'éthane et le propane. Ils sont présentés sur les figures 4.4.1, 4.4.2, 4.4.3. Les quantités totales formées durant la montée en température sont regroupées dans le tableau 4.8. La figure 4.4.4 représente la somme des quantités totales produites sous H₂ à la température ambiante et durant la montée en température.

* Spectres de TPSR

- CH₄ : Le spectre du méthane (voir figure 4.4.1) présente essentiellement deux pics. Le premier pic, de faible amplitude, a son maximum à 70°C. Le second, assez large, résulte

Figures 4.4. Influence de la température d'exposition sur les TPSR directes.

figure 4.4.1. Spectres de CH₄

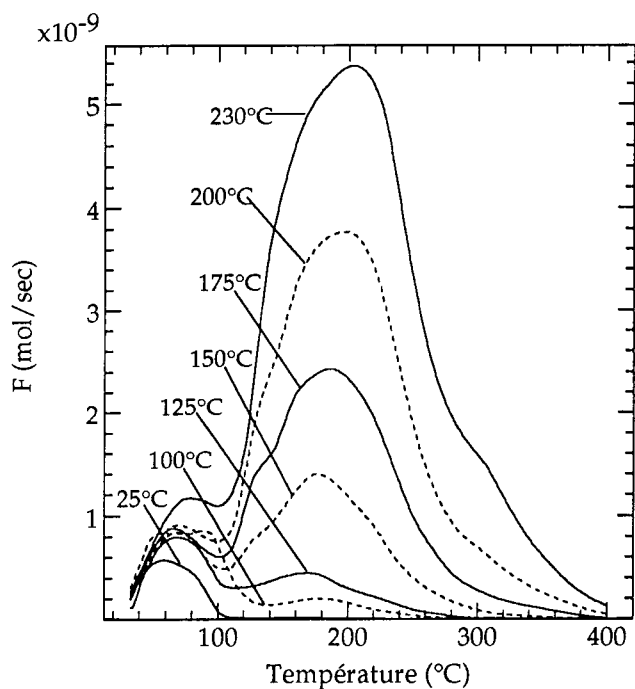


figure 4.4.2. Spectres de C₂H₆

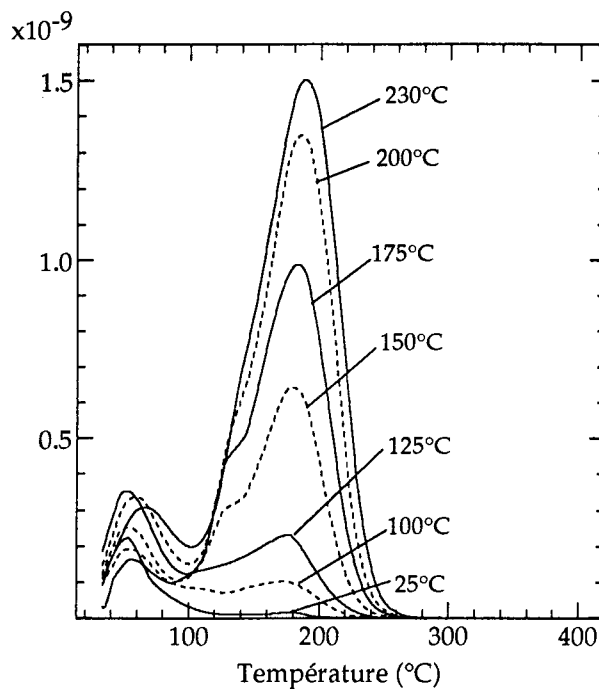


figure 4.4.3. Spectres de C₃H₈

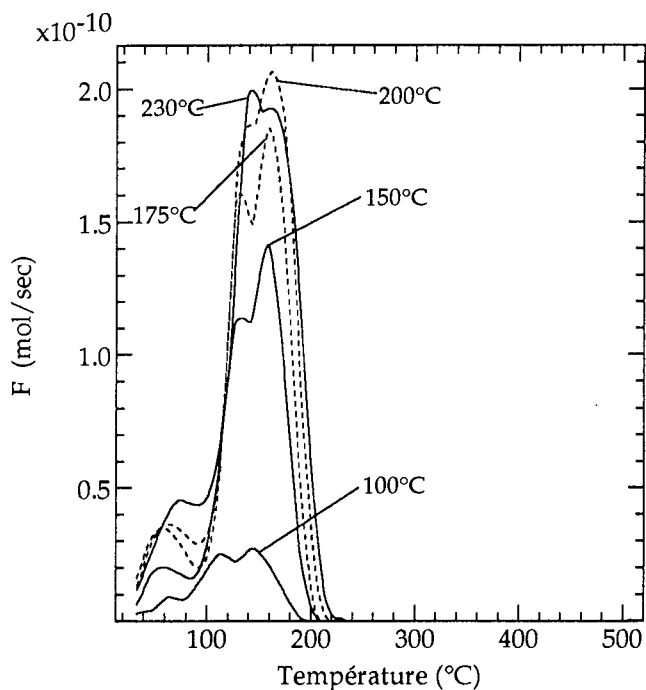
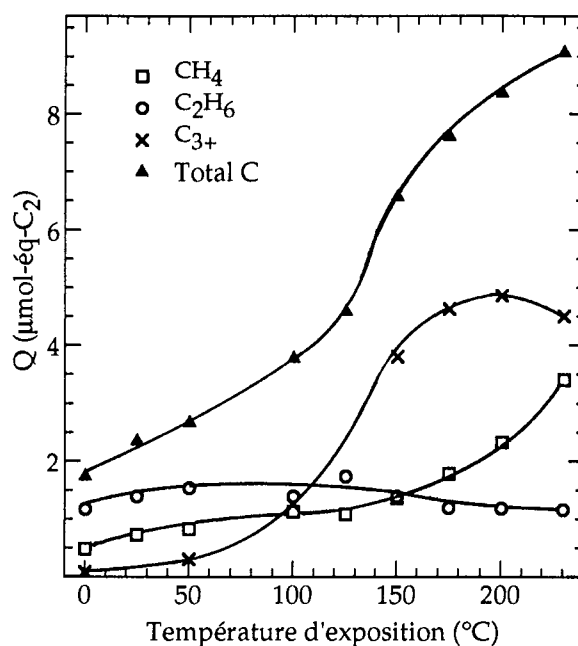


figure 4.4.4. Q produite sous H₂



(Ru - Exposition : C₂H₆ - 50 ml/min - 1 min)

vraisemblablement de la somme de plusieurs pics et son maximum est situé entre 180°C et 200°C. Seul le deuxième pic augmente avec la température d'exposition.

-C₂H₆, C₃H₈ : Le spectre de l'éthane (voir figure 4.4.2) présente trois pics, dont les maximums sont situés respectivement à 60, 120 et 180°C. Seul le troisième pic voit son aire augmenter avec la température d'exposition. De même, pour le propane (voir figure 4.4.3), il est possible de distinguer 3 pics à 60, 140 et 160°C.

Tableau 4.8. Quantités (en $\mu\text{mol-équivalent-C}_2$) d'hydrocarbures produits lors de la montée en température sous H₂ (TPSR) pour différentes températures d'exposition.

T (°C)	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ - C ₉	Total
25	0.11	0.07	0	0.18
50	0.12	0.09	0	0.21
100	0.30	0.14	0.25	0.69
125	0.33	0.20	(-)	0.53
150	0.74	0.44	1.66	2.84
175	1.30	0.68	2.52	4.50
200	1.98	0.87	3.33	6.18
230	3.17	1.00	3.65	7.82

(Ru - Exposition : C₂H₆ - 50 ml/min - 1 min)

Remarque : Sur le tableau 4.8, nous pouvons voir que la quantité de C₃₊ produit lors de la TPSR pour une exposition à 125°C n'a pas été déterminée. Cette grandeur étant faible devant le total adsorbé, nous présentons tout de même les résultats obtenus à cette température.

* Quantités totales de matière produite sous H₂

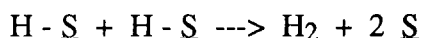
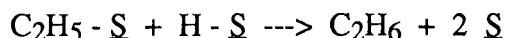
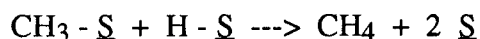
A partir de températures d'exposition supérieures à 110°C, la production de C₃₊ est majoritaire. Dans tout le domaine de température d'exposition explorée, la quantité d'éthane formée sous H₂ à l'ambiante et durant la montée en température est quasiment constante. La production de CH₄ commence à augmenter rapidement pour une exposition à 150°C et tend à rattraper celle de C₃₊.

En effectuant la somme des hydrocarbures produits à température ambiante et durant la montée en température, on obtient la quantité d'éthane chimisorbée. Ces résultats ont été présentés dans le tableau 4.1 et sur le graphe 4.1.

Remarque : L'essai à 0°C a été effectué en plongeant le réacteur dans de la glace fondante. Les quantités (en $\mu\text{mol-éq-C}_2$) produites sous hydrogène à 0°C et durant la montée en température jusqu'à 400°C sont les suivantes : CH₄ : 0.48, C₂H₆ : 1.17, ΣC_{3+} : 0.09, soit au total : 1.74.

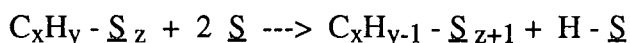
4.2.1.4. Discussion

Dans nos conditions opératoires, la présence de molécules physisorbées est entièrement exclue. La désorption de matière en TPD fait donc nécessairement intervenir des recombinaisons entre fragments superficiels suivant les mécanismes :



Comme on le voit, les hydrocarbures formés en TPD ont pour précurseurs superficiels des espèces hydrocarbonées légères en C₁ ou C₂ et peu déshydrogénées, qui tendent à disparaître lorsque la température d'exposition s'élève (voir tableau 4.4). Une augmentation de la température d'exposition conduit en effet à une diminution de H/C (voir tableau 4.3) et à un accroissement du taux de recouvrement (voir tableau 4.2), ces deux évolutions pouvant favoriser l'allongement des chaînes superficielles.

Dans le spectre de TPD de H₂ chimisorbé seul (voir chap. 2, figure 2.3), on ne retrouve pas les pics de désorption à haute température (> 200°C) observés sur le spectre de TPD de H₂ après chimisorption d'éthane (voir figure 2.3). Ces pics n'ont donc pas pour origine H_(ads) mais font intervenir des ruptures C-H au sein des fragments superficiels :



Ces réactions dépendent évidemment de la nature de la couche superficielle et on peut supposer qu'elles sont d'autant plus difficiles que le rapport H/C est faible. Ce qui explique le déplacement du domaine de désorption de H₂ vers les hautes températures en TPD au fur et à mesure que la température d'exposition augmente (voir figure 2.3).

Remarquons enfin que la quantité totale de H (sous forme de H₂ ou d'hydrocarbures) produit en TPD ne fait que diminuer à partir de 150°C, alors que la quantité de H présent en surface à l'issue de l'exposition augmente légèrement. Pour des températures d'exposition élevées, le rapport H/C à l'issue de l'exposition est si faible que les hydrogènes superficiels bien que plus nombreux, ne se désorbent plus sous gaz inerte dans le domaine de température balayé lors de la TPD.

L'hydrogénation à température ambiante après TPD conduit à une formation rapide d'hydrocarbures de C₁ à C₈. Le passage par un maximum pour le méthane et l'éthane avec la température d'exposition témoigne de l'augmentation de la quantité de matière présente en surface

à l'issue de la TPD. En effet, aux faibles températures d'exposition, les fragments en surface sont peu déshydrogénés (voir tableau 4.3). Une part non négligeable du total adsorbé se désorbe lors de la TPD (50% pour une exposition à la température ambiante, par exemple). Il reste alors peu d'espèces en surface au moment de l'hydrogénation à la température ambiante. Lorsque la température d'exposition augmente, les espèces hydrocarbonées se désorbent de moins en moins facilement lors de la TPD. L'hydrogène rencontre une surface de plus en plus recouverte, la production sous H_2 à température ambiante augmente. Pour des températures d'exposition supérieures à $150^\circ C$, la production d'hydrocarbures en TPD chute. A l'issue de la TPD, la matière est très déshydrogénée, le taux de recouvrement est important : il y a formation d'oligomères superficiels. La production des hydrocarbures légers sous H_2 à la température ambiante diminue, celle des C_{3+} augmente légèrement. La température reste toutefois trop faible pour permettre une formation importante de lourds.

Dans le cas d'une TPSR directe, la production de C_{3+} sous H_2 à température ambiante est beaucoup plus importante, ce qui est tout à fait compréhensible puisque il n'y a pas eu désorption d'hydrocarbures entre l'étape de chimisorption et celle d'hydrogénation, qui puisse détruire les oligomères superficiels. Il n'y a pas eu non plus de déshydrogénation supplémentaire qui puisse rendre les espèces adsorbées peu réactives envers l'hydrogène. Il est intéressant de remarquer que c'est surtout pour cette seconde raison que la production de C_{3+} sous H_2 à température ambiante après TPD reste faible à des températures d'exposition élevées où la quantité de C retiré en TPD est négligeable. Et de cela, nous pouvons déduire qu'un rapport H/C trop bas peut constituer une barrière à l'homologation dans une procédure ditherme (ce qui sera confirmé au chapitre 6 consacré à ce type d'expériences). De la même façon que pour les TPD-TPSR, le passage par un maximum pour les productions sous H_2 à température ambiante en fonction de la température d'exposition est la manifestation d'un allongement des chaînes superficielles.

Plusieurs remarques peuvent être faites si l'on compare les spectres de TPSR directe à ceux obtenus en TPD-TPSR. Tout d'abord, sur les spectres de TPSR directe, il apparaît toujours un pic à basse température, quel que soit le produit considéré (pic à $70^\circ C$ pour le méthane, à $60^\circ C$ pour éthane et propane). Ce pic, qui n'existe pas sur les spectres de TPSR après TPD, provient certainement de l'hydrogénation d'espèces peu déshydrogénées, qui ont bien sûr totalement disparu après une TPD. D'autre part, les spectres de CH_4 en TPSR directe sont très différents de ceux obtenus en TPSR après TPD alors que ceux de C_2H_6 et de C_3H_8 sont au contraire tout à fait ressemblants. La TPD transforme donc une partie de la matière superficielle issue de la chimisorption en espèces fortement liées à la surface, qui ne peuvent réagir avec H_2 qu'à haute température (voir figure 4.3.1 : pics de CH_4 en TPSR après TPD à $240^\circ C$ et $320^\circ C$) pour donner du méthane. C'est d'ailleurs cela qui explique que pour une TPSR précédée d'une TPD, le méthane est toujours le produit majoritaire. En TPSR directe, où les effets néfastes de la TPD envers l'homologation sont évités, la production de C_{3+} est supérieure à celle de méthane pour des températures d'exposition inférieures à $175^\circ C$. Pour des expositions à plus haute température, les

espèces superficielles formées à l'issue de l'exposition deviennent difficiles à dégager. Leur domaine de formation se déplace vers des températures plus hautes, où l'hydrogénolyse devient importante. La production de méthane se trouve donc renforcée aux dépens de celle en hydrocarbures plus lourds. C'est ce que l'on observe sur la figure 4.4.4., mais aussi sur la figure 4.4.1. où le pic de méthane s'étend de plus en plus vers les hautes températures au fur et à mesure que la température d'exposition augmente.

4.2.1.5. Comparaison avec des expériences identiques effectuées sur le méthane

Des expériences identiques de TPD-TPSR ont été effectuées par Belgued (7) dans le cas du méthane. Nous essayons dans ce qui suit de comparer ses résultats aux nôtres.

a) TPD

Dans le cas du méthane, le seul produit formé en TPD est CH_4 . Aux faibles températures d'exposition (de 80 à 120°C), il se désorbe sous forme d'un seul pic à 90°C. Lorsque la température d'exposition augmente, un second maximum de désorption apparaît à 200°C. La quantité totale de matière désorbée en TPD passe par un maximum à 160°C. L'ensemble de ces résultats présente de nombreuses similitudes avec ceux obtenus pour l'éthane. Cependant, une différence importante réside dans le fait que l'on ne désorbe jamais de H_2 dans le cas du méthane alors que c'est le produit majoritaire en TPD dans le cas de l'éthane. Ceci est a priori paradoxal puisque le rapport H/C dans le méthane est plus grand que celui dans l'éthane. Cependant, la liaison C-H est plus facile à rompre dans l'éthane (410 kJ/mol) que dans le méthane (435 kJ/mol). Des espèces davantage déshydrogénées se forment plus facilement à partir d'éthane. Lors de la TPD, l'hydrogène adsorbé peut quitter la surface sous forme de H_2 ou par recombinaison avec un fragment carboné, notamment $\text{CH}_3\text{-S}$, sous forme de méthane. C'est ce dernier processus qui assure entièrement la désorption de tout l'hydrogène superficiel désorbable en TPD dans le cas du méthane. Pour l'éthane, la déshydrogénation et vraisemblablement l'oligomérisation des espèces superficielles sont plus rapides. Il y a formation de fragments hydrocarbonés qui subsistent en surface durant la TPD jusqu'à des températures où interviennent des ruptures de liaison C-H, productrices de H_2 . Remarquons aussi une différence supplémentaire entre CH_4 et C_2H_6 de nature à confirmer l'explication précédente : la quantité d'hydrocarbures désorbée en TPD passe dans les deux cas par un maximum avec la température d'exposition. Cependant, ce maximum est situé à 160°C pour le méthane et seulement à 100°C pour l'éthane, qui forme donc plus facilement des espèces superficielles peu désorbables sous inerte.

b) Hydrogénation à température ambiante après TPD

Pour le méthane, il y a uniquement production de méthane et de traces d'hydrocarbures plus lourds lors de l'hydrogénation à la température ambiante. Dans le cas de l'éthane, nous

assistons à une production de C_{2+} qui dès $100^{\circ}C$ n'est plus négligeable. Cela confirme les explications avancées précédemment : à l'issue de la TPD, dans le cas de l'éthane, la concentration en oligomères superficiels est beaucoup plus importante que dans le cas du méthane.

c) TPSR après TPD

Dans le cas du méthane comme réactif, le produit majoritaire de TPSR après TPD est le méthane. Son spectre présente 4 pics dont les maximums sont situés à 60, 150, 225 et $325^{\circ}C$. Ce spectre est qualitativement identique à celui résultant d'une exposition à l'éthane. On y trouve les mêmes pics, cependant ceux de hautes énergies sont plus importants dans le cas de l'éthane. De nouveau, nous pouvons expliquer cette différence en affirmant que pour l'éthane, la matière a formé des oligomères superficiels plus longs, qui ne peuvent être retirés qu'à haute température sous forme de méthane.

d) Effet de la température d'exposition sur la quantité de matière chimisorbée

Dans le cas du méthane, la quantité de matière chimisorbée croît de façon exponentielle avec la température d'exposition, de 80 à $180^{\circ}C$, où elle semble atteindre un palier. A partir des résultats de Belgued (7) et en utilisant des hypothèses de calcul identiques à celles utilisées précédemment pour l'éthane, nous déterminons un taux de recouvrement dans le cas du méthane. Les résultats sont présentés dans le tableau 4.9.

Tableau 4.9. Taux de recouvrement θ (en %) par le méthane pour différentes températures d'exposition.

T ($^{\circ}C$)	80	120	160	180	200
θ (%)	12	27	55	89	95

(**Ru** - Exposition : CH_4 - 375 ml/min - 5 min)

L'évolution de la quantité de matière adsorbée avec la température est la même pour le méthane et l'éthane. Dans les deux cas, on atteint à haute température un recouvrement correspondant à la monocouche. Remarquons cependant que les conditions d'exposition pour le méthane sont beaucoup plus "dures" (débit et durées plus élevés) et que malgré cela, à basse température, le taux de recouvrement en éthane est plus important que celui en méthane. La chimisorption du méthane est beaucoup plus difficile que celle de l'éthane, ce qui vérifie le fait que le méthane est l'hydrocarbure le plus stable thermodynamiquement et le moins réactif.

4.2.2. Cas du platine

Pour étudier l'influence de la température, nous fixons le débit d'éthane à 50 ml/min et la durée de l'exposition à 1 minute et nous donnons à la température d'exposition une valeur comprise entre 25 et 260°C. Les expériences effectuées constituent le pendant exact de celles déjà décrites dans le cas du ruthénium. Nous présentons ici leurs résultats de façon semblable.

4.2.2.1. Quantité totale d'éthane adsorbée en fonction de la température d'exposition

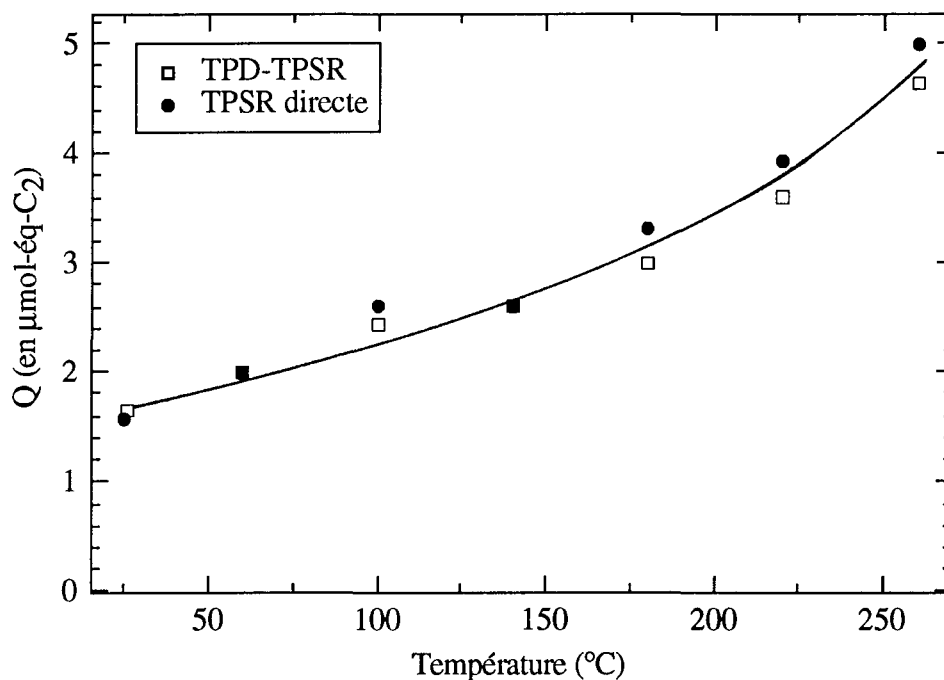
Dans le tableau 4.10, nous présentons les quantités totales de C₂H₆ adsorbées déterminées par TPD-TPSR et TPSR directe en fonction de la température d'exposition. La figure 4.5 illustre l'ensemble de ces résultats.

Tableau 4.10. Quantités (en $\mu\text{mol-équivalent-C}_2$) d'éthane adsorbé déterminées par TPD-TPSR et TPSR directe en fonction de la température d'exposition.

T(°C)	25	60	100	140	180	220	260
TPD-TPSR	1.65	2.00	2.43	2.60	2.99	3.60	4.63
TPSR dir.	1.57	1.98	2.60	2.59	3.31	3.93	4.92

(Pt - Exposition : C₂H₆ - 50 ml/min - 1 min)

Figure 4.5. Quantités (en $\mu\text{mol-équivalent-C}_2$) d'éthane adsorbé déterminées par TPD-TPSR et TPSR directe en fonction de la température d'exposition.



(Pt - Exposition : C₂H₆ - 50 ml/min - 1 min)

Dans le cas du platine également, les deux procédures expérimentales conduisent à des résultats très proches. Nous emploierons de préférence dans les calculs concernant le platine, les résultats obtenus par TPSR directe. En effet, certaines expériences de TPD-TPSR sont incomplètes dans le sens où nous avons négligé de déterminer certaines quantités de faible importance (notamment la production sous H₂ à température ambiante : voir § 4.2.2.2).

La quantité totale de C₂H₆ adsorbée augmente naturellement avec la température (voir figure 4.5). La croissance est plus lente que pour le ruthénium et on n'observe pas un ralentissement de la chimisorption à haute température. Dans les conditions d'exposition pratiquées, le domaine de température exploré ne nous permet pas d'atteindre la saturation de la surface, ce qu'il est possible de vérifier en calculant le taux de recouvrement θ . Les hypothèses de calcul sont les mêmes que celles utilisées pour le ruthénium. Le nombre d'atomes de Pt superficiels est pris égal à 26.3 μmol pour 100 mg de catalyseur. Les résultats sont présentés dans le tableau 4.11.

Tableau 4.11. Taux de recouvrement θ (en %) par l'éthane pour différentes températures d'exposition.

T(°C)	25	100	180	260
θ (en %)	12	20	25	37

(Pt - Exposition : C₂H₆ - 50 ml/min - 1 min)

Nous déterminons également la quantité de H présent en surface à l'issue de l'exposition ainsi que le rapport H/C moyen de la couche chimisorbée (voir tableau 4.12). Le mode de calcul est le même que celui utilisé pour le ruthénium.

Tableau 4.12. Quantités $Q(\text{H sup})$ (en μmol) d'hydrogène superficiel à l'issue de l'exposition et rapports H/C moyens des espèces superficielles pour différentes températures d'exposition.

T(°C)	25	60	100	140	180	220	260
Q(H sup)	9.39	11.9	15.6	15.4	18.0	16.0	11.8
H/C	2.99	2.99	2.99	2.97	2.71	2.03	1.20

(Pt - Exposition : C₂H₆ - 50 ml/min - 1 min)

La quantité totale d'hydrogène présent en surface à l'issue de l'exposition passe par un maximum (situé à 180°C) avec la température d'exposition. A partir de 200°C, les productions de CH₄ et de H₂ durant l'exposition deviennent importantes et conduisent, malgré l'augmentation de la quantité de C₂H₆ adsorbée, à un appauvrissement en hydrogène de la couche superficielle. Remarquons que ce comportement est exactement l'inverse de celui observé sur le ruthénium où Q(H sup) passe

par un minimum avec la température d'exposition. Le rapport H/C au sein du film superficiel ne fait quant à lui que diminuer avec la température d'exposition pour atteindre une valeur minimum de 1.20 à 260°C, qui reste malgré tout plus grande que celle obtenue sur le ruthénium.

4.2.2.2. Détails des TPD suivies de TPSR

a) TPD

Durant la TPD, les seuls produits formés sont CH₄, C₂H₆ et H₂. Les spectres de désorption de ces produits sont représentés respectivement sur les figures 4.6.1, 4.6.2 et 4.6.3. Les quantités totales sont présentées dans le tableau 4.13 et sur la figure 4.6.4.

Tableau 4.13. Quantités d'hydrogène et d'hydrocarbures produits lors de la TPD consécutive à l'exposition du platine à l'éthane à différentes températures.

Les résultats sont en μmol -équivalent-C₂ pour les hydrocarbures, en μmol pour H₂. "Total C" est la somme du méthane et de l'éthane. "Total H" est la quantité totale d'atomes H produite en TPD (en tenant compte de l'hydrogène des hydrocarbures) en μmol .

T (°C)	CH ₄	C ₂ H ₆	H ₂	Total C	Total H
25	0.830	0.287	0.331	1.12	9.02
60	0.890	0.551	0.320	1.44	11.1
100	0.968	0.909	0.390	1.88	14.0
140	1.03	0.935	0.490	1.97	14.8
180	1.10	0.830	0.675	1.93	15.1
220	0.93	0.694	0.765	1.63	13.2
260	0.56	0.424	0.975	0.982	8.96

(Pt - Exposition : C₂H₆ - 50 ml/min - 1 min)

* Spectres de désorption

- CH₄ : Le spectre de désorption du méthane (voir figure 4.6.1) présente un unique pic de désorption dont la position du maximum se déplace vers les hautes températures avec la température d'exposition (de 180 à 240°C pour des températures d'exposition variant de 25 à 260°C).

- C₂H₆ : Le spectre de désorption de l'éthane (voir figure 4.6.2) est plus compliqué. On peut distinguer deux pics dont la position évolue (60-80°C pour le premier pic, 160-180°C pour le second pic). Aux faibles températures d'exposition, c'est le premier pic qui est prépondérant. Lorsque la température d'exposition augmente, le second pic prend de l'importance modifiant l'allure général du spectre.

Figures 4.6. Influence de la température d'exposition sur les TPD.

figure 4.6.1. Spectres de CH₄

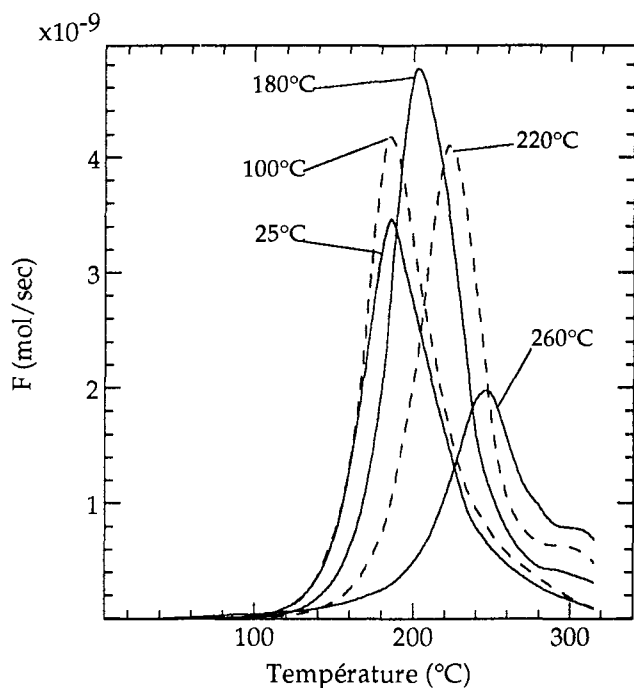


figure 4.6.2. Spectres de C₂H₆

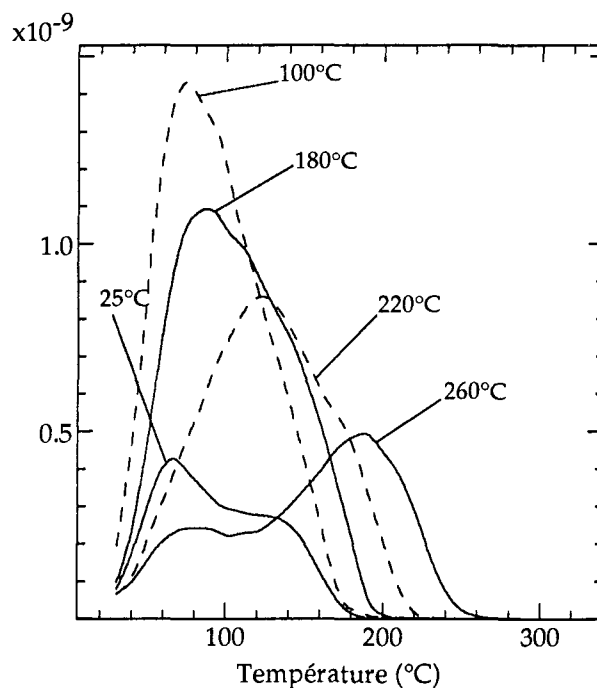


figure 4.6.3. Spectres de H₂

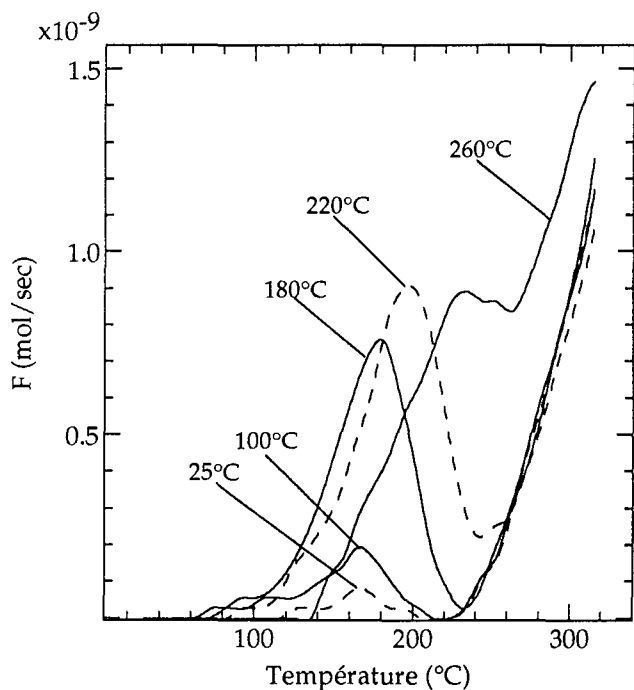
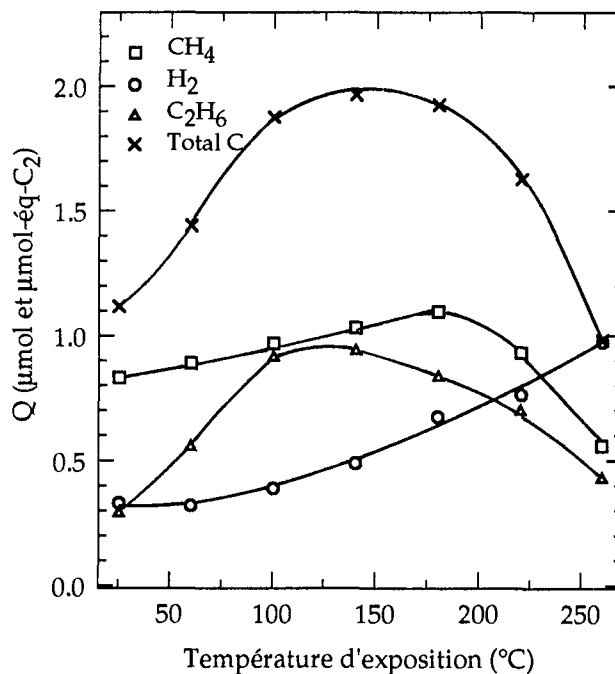


figure 4.6.4. Q désorbée en TPD



(Pt - Exposition : C₂H₆ - 50 ml/min - 1 min)

- H₂ : Sur le spectre de désorption de l'hydrogène (voir figure 4.6.3), on distingue deux pics : un premier pic dont la position évolue avec la température d'exposition (de 160 à 220°C pour des températures d'exposition variant de 25 à 260°C) et un second pic, plus important qui s'amorce en fin de TPD, vers 260°C.

En fin de TPD, la production en H₂ reste très importante et continue de croître alors que celle en hydrocarbures est pratiquement éteinte.

* Quantité totale désorbée au cours de la TPD (voir figure 4.6.4)

Jusqu'à 200°C, le méthane est le produit majoritaire de la TPD. Cependant, éthane et hydrogène sont produits dans des quantités qui sont du même ordre de grandeur que celle de méthane. La quantité totale de méthane produit en TPD augmente lentement jusqu'à 180°C, puis chute brusquement. La quantité totale d'éthane passe par un maximum pour une température d'exposition de 140°C. La quantité totale de H₂ augmente de façon monotone avec la température d'exposition.

b) Hydrogénation à température ambiante, après TPD

L'exposition de la surface, venant de subir une TPD, à un flux d'hydrogène à la température ambiante, provoque une formation rapide et transitoire d'hydrocarbures saturés de C₁ à C₈ (voir tableau 4.14).

Tableau 4.14. Quantités (en $\mu\text{mol-équivalent-C}_2$) d'hydrocarbures produits lors de l'hydrogénation à température ambiante, après TPD, pour différentes températures d'exposition.

T (°C)	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ - C ₉	Total
25	0.019	0.0205	0.019	0.058
60	0.024	0.029	0.022	0.076
100	(-)	(-)	(-)	(-)
140	(-)	(-)	(-)	(-)
180	0.023	0.025	0.108	0.156
220	0.018	0.0097	0.254	0.282
260	0.007	0.007	0.208	0.222

(Pt - Exposition : C₂H₆ - 50 ml/min - 1 min)

Remarque : La production sous H₂ à température ambiante n'a pas été déterminée pour les expositions à 100°C et 140°C. Ces quantités étant faibles, les quantités totales d'éthane adsorbées obtenues pour ces expositions restent correctement connues.

La quantité totale de matière dégagée sous H₂ à température ambiante passe par un maximum avec la température d'exposition, à 220°C. Si pour des températures d'exposition supérieures à 220°C, la production en hydrocarbures légers (méthane et éthane) s'effondre, celle en C₃₊ reste en revanche importante. Elle est par ailleurs largement majoritaire par rapport à celle de CH₄ ou de C₂H₆ dès 180°C (voir tableau 4.14), ce qui témoigne de l'abondance des oligomères superficiels à l'issue de la TPD.

c) TPSR après TPD

La production d'hydrocarbures saturés de C₁ à C₉ se poursuit lors de la montée en température sous H₂. Les figures 4.7.1, 4.7.2 et 4.7.3 représentent respectivement les spectres du méthane, de l'éthane et du propane. Le tableau 4.15 présente les quantités totales de matière produite durant la montée en température. La figure 4.7.4 représente les sommes des quantités totales formées sous H₂ à température ambiante et durant la montée de température.

Tableau 4.15. Quantités (en $\mu\text{mol-équivalent-C}_2$) d'hydrocarbures produits lors de la montée en température sous H₂ (TPSR), après TPD, pour différentes températures d'exposition.

T (°C)	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ - C ₉	Total
25	0.405	0.070	(-)	0.475
60	0.394	0.089	(-)	0.483
100	0.442	0.112	(-)	0.554
140	0.469	0.161	(-)	0.630
180	0.514	0.244	0.151	0.909
220	0.739	0.498	0.455	1.692
260	1.26	0.933	1.24	3.43

(Pt - Exposition : C₂H₆ - 50 ml/min - 1 min)

* Spectres de désorption

- CH₄ (voir figure 4.7.1) : Le spectre de désorption du méthane présente un pic principal dont le maximum est situé à 340°C. Un épaulement à 260°C nous indique la présence d'un second pic. Plus la température d'exposition est élevée, plus la désorption de méthane se prolonge au-delà de 400°C.

- C₂H₆, C₃H₈ (voir figures 4.7.2, 4.7.3) : On observe pour chacun de ces produits deux pics de désorption dont les maximums sont situés aux mêmes températures : 260 et 340°C. Dans le

Figures 4.7. Influence de la température d'exposition sur les TPSR après TPD.

figure 4.7.1. Spectres de CH₄

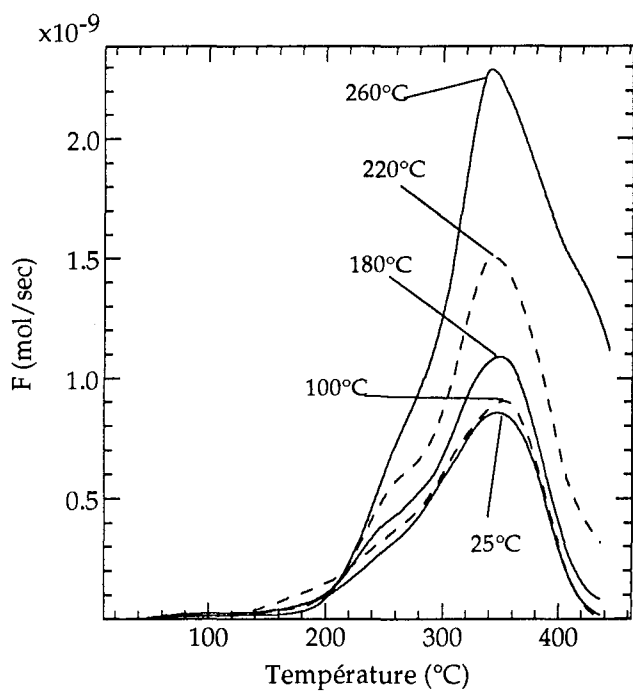


figure 4.7.2. Spectres de C₂H₆

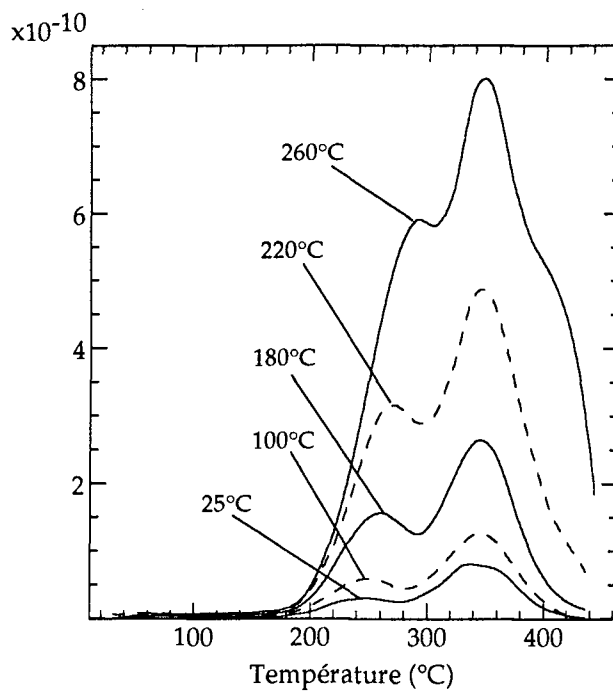


figure 4.7.3. Spectres de C₃H₈

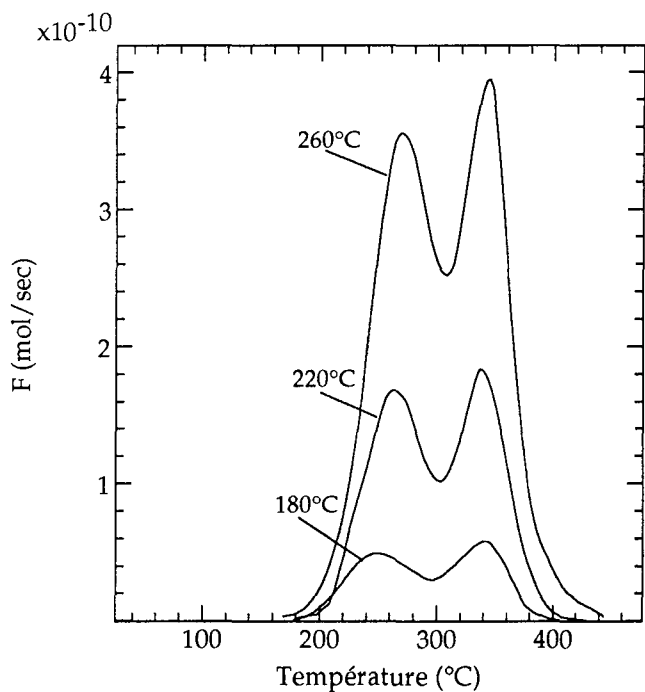
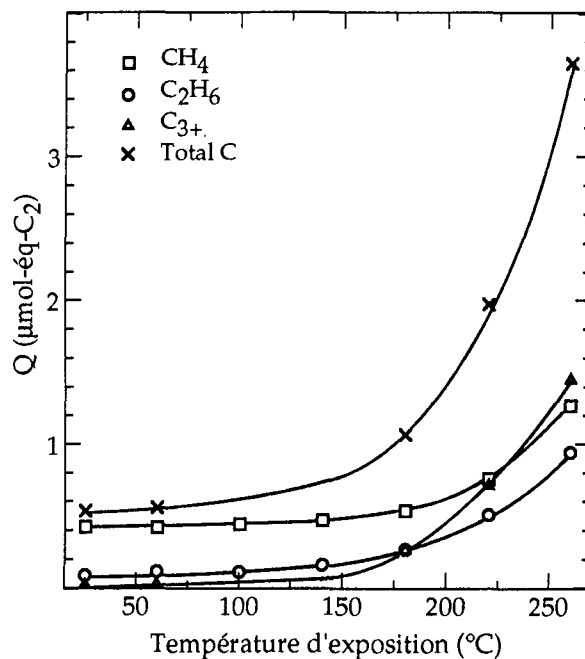


figure 4.7.4. Q produite sous H₂



(Pt - Exposition : C₂H₆ - 50 ml/min - 1 min)

cas de l'éthane, une exposition à 260°C conduit à la présence d'un épaulement (situé à 420°C) sur le pic de désorption principal.

* Quantités totales de matière produite sous H₂ (voir figure 4.7.4)

Pour de faibles températures d'exposition, la matière se détache en présence d'hydrogène sous forme de méthane. Lorsque la température d'exposition augmente, la départ sous forme d'hydrocarbures en C₃₊ devient plus important et finit par dépasser celui sous forme de méthane pour une température d'exposition de 260°C.

En effectuant la somme des hydrocarbures formés durant l'ensemble des étapes de notre expérience, nous obtenons la quantité d'éthane adsorbée. Les résultats sont présentés sur le tableau 4.10 et sur le graphe 4.5.

4.2.2.3. Détails des TPSR directes

a) Hydrogénation directe à température ambiante

Lors de l'envoi d'hydrogène à température ambiante, juste après l'exposition à l'éthane et la purge consécutive du réacteur, on constate une production transitoire d'hydrocarbures saturés de C₁ à C₉ (voir tableau 4.16).

Tableau 4.16. Quantités (en $\mu\text{mol-équivalent-C}_2$) d'hydrocarbures produits lors de l'hydrogénation à température ambiante consécutive à l'exposition du platine à l'éthane à différentes température.

T (°C)	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ - C ₉	Total
25	0.002	1.42	0.003	1.42
60	0.008	1.73	0.008	1.75
100	0.003	2.04	0.047	2.09
140	0.004	1.59	0.243	1.84
180	0.003	1.22	0.812	2.04
220	0.004	0.842	1.17	2.01
260	0.015	0.444	0.579	1.04

(Pt - Exposition : C₂H₆ - 50 ml/min - 1 min)

Le produit majoritaire de l'hydrogénation à température ambiante est C₂H₆ pour des températures d'exposition comprises entre 25 et 180°C. Au-delà, ce sont les hydrocarbures lourds

en C₃₊ qui sont produits en plus grande quantité. Dans tout le domaine de température d'exposition exploré, la production en méthane est toujours très faible par rapport à celle C₂₊. Les productions d'éthane et de C₃₊ passent par un maximum respectivement pour une température d'exposition de 100 et 220°C.

b) Hydrogénation durant la montée en température

Lors de la montée en température, la production d'hydrocarbures de C₁ à C₉ se poursuit. Les spectres du méthane, de l'éthane et du propane sont présentés sur les figures 4.8.1, 4.8.2 et 4.8.3. Les quantités totales produites durant la montée de température sont regroupées dans le tableau 4.17. La figure 4.8.4 présente les sommes des quantités totales de matière formées sous H₂ à l'ambiante et durant le chauffage.

Tableau 4.17. Quantités (en $\mu\text{mol-équivalent-C}_2$) d'hydrocarbures produits lors de la montée en température sous H₂ (TPSR) pour différentes températures d'exposition.

T (°C)	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ - C ₈	Total
25	0.002	0.144	0.003	0.149
60	0.002	0.232	0.003	0.237
100	0.013	0.464	0.030	0.507
140	0.080	0.627	0.048	0.755
180	0.186	0.839	0.249	1.27
220	0.410	0.951	0.554	1.91
260	1.04	1.39	1.45	3.88

(Pt - Exposition : C₂H₆ - 50 ml/min - 1 min)

* Spectres de TPSR directe

- CH₄ : Le spectre du méthane (voir figure 4.8.1) présente deux pics de désorption. Le premier pic, dont le maximum est à 260°C, est observable quelle que soit la température d'exposition. Le second pic situé à 340°C apparaît pour des températures d'exposition supérieures à 220°C.

- C₂H₆ : Sur le spectre de l'éthane (voir figure 4.8.2), nous observons jusqu'à trois pics de désorption, situés à 80-100°C, 240-260°C et 340°C. De nouveau, les deux derniers pics apparaissent uniquement lorsque la température d'exposition a dépassé une certaine valeur, respectivement 140 et 220°C.

Figures 4.8. Influence de la température d'exposition sur les TPSR directes.

figure 4.8.1. Spectres de CH₄

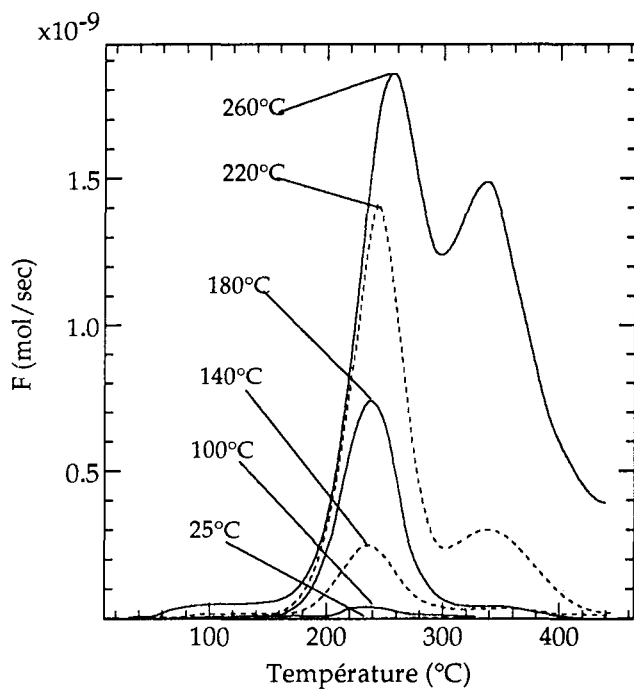


figure 4.8.2. Spectres de C₂H₆

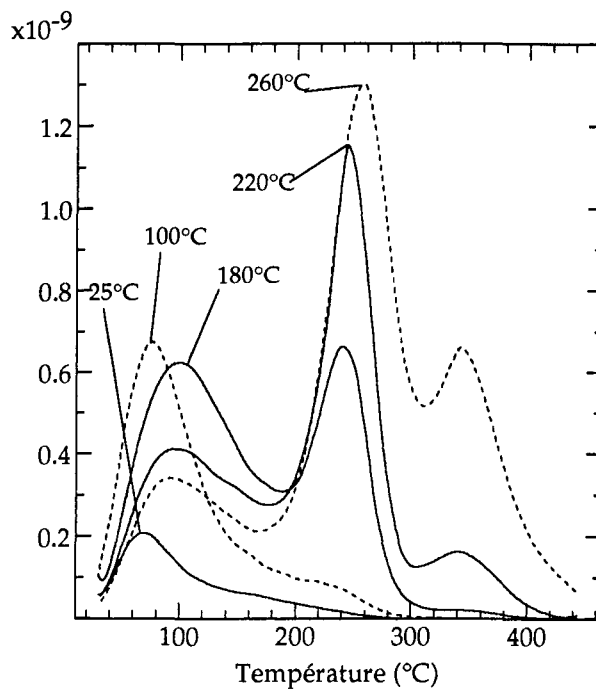


figure 4.8.3. Spectres de C₃H₈

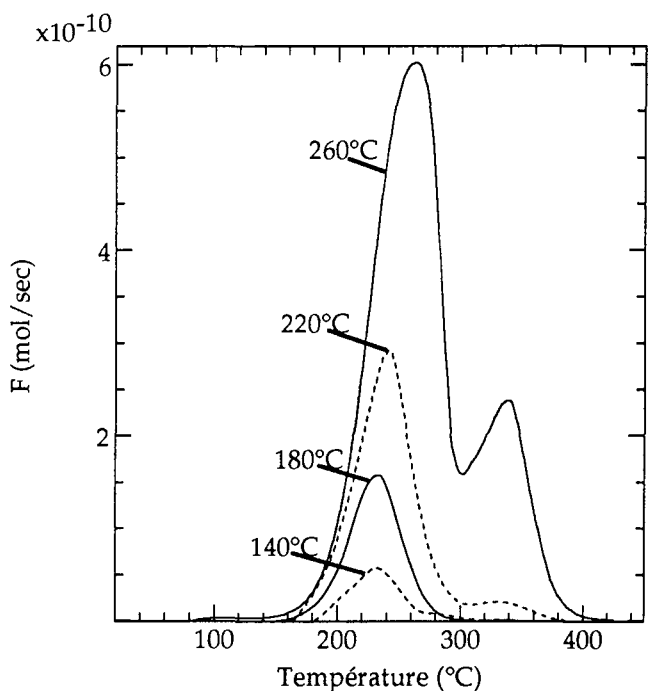
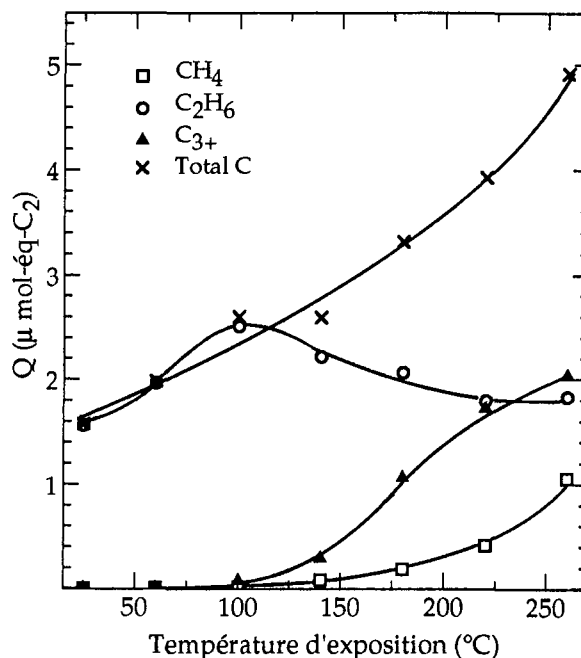


figure 4.8.4. Q produite sous H₂



(Pt - Exposition : C₂H₆ - 50 ml/min - 1 min)

- C_3H_8 : De la même façon, pour le propane (voir figure 4.8.3), on observe un seul pic de désorption à 240-260°C pour les faibles températures d'exposition, puis un second à 340°C lorsque la température d'exposition s'élève.

* Quantités totales de matière produites sous H_2 (voir figure 4.8.4)

Jusqu'à une température d'exposition de 220°C, l'éthane est le produit majoritaire de la TPSR directe. Cependant, dès 140°C, les productions de CH_4 et de C_{3+} commencent à ne plus être négligeables. Si la production de méthane reste malgré tout inférieure à celle d'éthane sur tout le domaine de température étudié, celle de C_{3+} finit par devenir majoritaire à 260°C.

En effectuant la somme de tous les hydrocarbures produits sous H_2 à température ambiante et durant la montée en température, nous obtenons la quantité d'éthane adsorbée. Les résultats sont présentés dans le tableau 4.10 et sur la figure 4.5.

4.2.2.4. Discussion

La matière issue de la chimisorption de l'éthane sur le platine se désorbe en TPD sous forme d'éthane à basse température (voir figure 4.6.2). C'est uniquement à partir de 100°C qu'apparaissent le méthane et l'hydrogène. Ce comportement est très différent de celui observé sur le ruthénium où dès les basses températures de la TPD, il y a désorption de CH_4 et de H_2 . Sur le platine, les ruptures de liaisons C-C ou C-H sont donc plus difficiles que sur le ruthénium. On peut penser que lors de la chimisorption sur Pt, la molécule d'éthane est en partie préservée, conduisant à des fragments superficiels en C_2 peu déshydrogénés.

Les résultats des tableaux 4.11 et 4.12 montrent que jusqu'à des températures d'exposition de 200°C, la matière superficielle est peu déficitaire en hydrogène et le taux de recouvrement est faible. Ces conditions permettent l'existence de fragments superficiels légers et peu déshydrogénés, précurseurs du méthane et de l'éthane en TPD. Ainsi pour des températures d'exposition inférieures à 200°C, le processus majoritaire de désorption de l'hydrogène superficiel reste la formation d'hydrocarbures. Au-delà de 200°C, la faiblesse du rapport H/C limite la désorption de CH_4 et de C_2H_6 et conduit à la formation de H_2 à haute température par rupture C-H au sein des chaînes en surface. De nouveau, la considération du spectre de H_2 chimisorbé seul (voir chap. 2, figure 2.3) nous conforte dans cette hypothèse. Remarquons par ailleurs que l'on observe aussi une désorption de H_2 à haute température en TPD pour des expositions à basse température (25, 60°C). Même à faible température d'exposition, il y a formation d'espèces non désorbables en TPD, qui finissent par perdre leur hydrogène à haute température.

L'évolution avec la température d'exposition pour l'hydrogénation à température ambiante après TPD est identique à celle observée sur le ruthénium. Lorsqu'on élève la température d'exposition, la matière restant en surface après la TPD augmente et forme des chaînes

hydrocarbonées plus longues, qui à un certain point, ne se dégagent plus par simple hydrogénation à 25°C. La production en C₃₊ représente sur le platine une fraction bien plus importante du total produit sous H₂ à température ambiante que sur le ruthénium. Bien que sur les deux métaux, la TPD soit néfaste à l'homologation, son effet sur le platine est moindre. Cela est probablement dû au taux de recouvrement initial plus faible sur ce catalyseur, qui limite la formation en TPD de chaînes très longues et donc peu réactives par rapport à H₂ à 25°C.

Lors de l'hydrogénation directe à température ambiante, on observe comme sur le ruthénium un passage par un maximum pour les productions avec la température d'exposition, qui témoigne de l'augmentation de l'oligomérisation. Sur le platine, la quantité de méthane produit est quasiment négligeable (voir tableau 4.16), ce qui montre de nouveau que dans le domaine de température explorée, la liaison C-C est préservée lors de la chimisorption.

Il est intéressant de comparer les spectres de TPSR directe avec ceux obtenus en TPSR après TPD. Nous constatons dans le cas de l'éthane, l'existence en TPSR directe d'un pic de basse température (80-100°C) qui n'est pas présent lors des expériences de TPSR après TPD. Il correspond vraisemblablement à l'hydrogénation d'espèces en C₂ faiblement déshydrogénées, qui évidemment n'existent plus après une TPD. On peut aussi remarquer que les pics, quel que soit le produit envisagé, sont situés aux mêmes températures en TPSR après TPD et en TPSR directe. Seule l'importance relative de ces pics a changé et d'une façon générale, on peut affirmer que les pics de basse température qui étaient les plus grands en TPSR directe, sont devenus les plus faibles en TPSR après TPD. La TPD tend à former de la matière superficielle fortement adsorbée, conduisant principalement à du méthane lors de l'hydrogénation consécutive. En TPSR directe, le méthane est toujours le produit minoritaire. Ce comportement très différent de celui du ruthénium illustre la différence des deux catalyseurs dans les processus de rupture C-C. L'effet de la température d'exposition sur les TPSR est identique à celui observé sur Ru. L'interprétation est la même.

4.2.2.5. Comparaison avec des expériences identiques effectuées sur le méthane

De la même façon que pour le ruthénium, nous comparons nos résultats avec ceux obtenus par Belgued (7) dans le cas du méthane.

a) TPD

Après exposition au méthane, la TPD consécutive conduit uniquement à une désorption de CH₄. Le spectre présente deux pics de désorption :

- un premier pic dont le maximum est situé à 60°C. Nous trouvons son homologue dans le cas de l'éthane, mais il conduit bien sûr à une désorption d'éthane, car, comme nous l'avons déjà signalé, la liaison C-C est en grande partie conservée lors de la chimisorption sur le platine.

- un second pic dont le maximum se déplace vers les hautes températures, de 160 à 250°C, lorsque la température d'exposition augmente de 150 à 320°C. Pour une exposition à l'éthane, un pic identique apparaît sur le spectre de désorption du méthane.

Les mêmes différences entre méthane et éthane que celles observées pour le ruthénium apparaissent dans le cas du platine :

- Après exposition au méthane, il n'y a pas de désorption de H₂ durant la TPD.
- Le maximum pour la quantité d'hydrocarbures désorbés en TPD en fonction de la température d'exposition est déplacé de 270°C à 180°C lorsque l'on passe du méthane à l'éthane.

Les explications restent les mêmes que celles invoquées pour le ruthénium. Dans le cas du méthane, l'existence de fragments de surface peu déshydrogénés permet la formation d'hydrocarbures en TPD. Pour l'éthane, en revanche, la rupture de liaison C-H est plus facile et conduit à des espèces superficielles très déshydrogénés et éventuellement oligomérisées, qui ne peuvent plus se désorber spontanément en TPD. Ces espèces perdent leur hydrogène résiduel en TPD à haute température sous forme de H₂.

b) Hydrogénation à température ambiante après TPD

Pour le méthane, la production sous H₂ à l'ambiante est toujours négligeable. Dans le cas de l'éthane, cette production est faible, mais observable.

c) TPSR après TPD

Dans le cas du méthane, la TPSR après TPD conduit à du méthane, mais aussi à de l'éthane et à du propane en quantités inférieures. Les spectres de TPSR après TPD obtenus après exposition au méthane ou à l'éthane sont identiques. Cela indique que les espèces superficielles après TPD sont les mêmes qu'elles soient issues de la chimisorption de méthane ou d'éthane. Le chauffage jusqu'à 300°C lors de la TPD a effacé le souvenir du réactif initial.

d) Effet de la température sur la quantité de matière chimisorbée

Dans le cas du méthane, la quantité de matière chimisorbée croît de façon exponentielle de 150 à 320°C. Convertie en recouvrement, cette quantité conduit aux données du tableau 4.18.

Tableau 4.18. Taux de recouvrement θ (en %) par le méthane pour différentes températures d'exposition.

T (°C)	150	200	250	270	320
θ (%)	8	15	33	40	54

(Pt - Exposition : CH₄ - 400 ml/min - 1 min)

En comparant ce tableau à celui obtenu pour l'éthane, nous constatons que la chimisorption est plus rapide pour l'éthane que pour le méthane à basse température. A haute température, les différences s'amenuisent. Remarquons que dans les deux cas, nous sommes loin de la saturation de la surface.

4.3. Effet de la durée d'exposition

Des expériences préliminaires nous ont appris que des paramètres d'exposition tels que la durée ou le débit ne modifient pas qualitativement l'allure des spectres. Nous ne chercherons donc pas à les construire. Seule la quantité de matière adsorbée nous intéresse. Pour cela, nous effectuons des expériences de TPSR directe avec piégeage total de la matière désorbée. Nous pouvons d'autre part utiliser une rampe de température plus élevée, 20°C/min à la place de 8°C/min, ce qui permet de diminuer la durée d'une expérience.

4.3.1. Cas du ruthénium

Pour étudier l'effet de la durée d'exposition, nous fixons :

- la température du catalyseur : $T = 150^{\circ}\text{C}$ (A ce moment de l'étude, ce choix peut paraître arbitraire, nous verrons qu'il correspond en fait au maximum de production pour les cycles isothermes).

- le débit d'éthane : $d = 50 \text{ ml/min}$

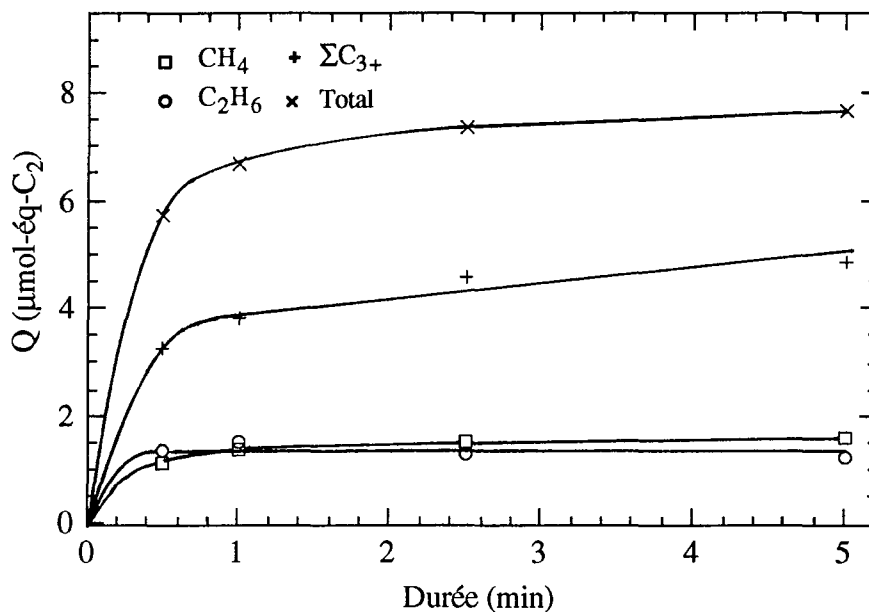
et nous fixons la durée d'exposition à une valeur comprise entre 0.5 à 5 minutes. Les résultats de la TPSR directe sont présentés dans le tableau 4.19 et illustrés par la figure 4.9.

Tableau 4.19. *Quantités (en $\mu\text{mol-équivalent-C}_2$) d'hydrocarbures produits lors de la TPSR directe consécutive à l'exposition du ruthénium à l'éthane pour différentes durées d'exposition.*

durée (min)	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ -C ₉	Total
0.5	1.12	1.35	3.26	5.73
1	1.36	1.51	3.80	6.67
2.5	1.51	1.28	4.55	7.34
5	1.58	1.22	4.84	7.64

(Ru - Exposition : C₂H₆ - 50 ml/min - 150°C)

Figure 4.9. Quantités (en $\mu\text{mol-équ-C}_2$) d'éthane adsorbé déterminées par TPSR directe en fonction de la durée d'exposition.



(Ru - Exposition : C₂H₆ - 50 ml/min - 150°C)

Au-delà d'une minute d'exposition, l'effet de la durée d'exposition est très faible. Ces résultats seront discutés dans le paragraphe 4.3.3 en parallèle avec ceux obtenus sur le platine.

4.3.2. Cas du platine

De la même façon que pour le ruthénium, on fixe les paramètres d'exposition :

- température du catalyseur : T = 180°C (Ici, nous ne choisissons pas comme température d'étude la température qui correspond au maximum de production dans les cycles isothermes. Dans le cas du platine, cette température est élevée. En manipulant trop souvent le catalyseur à une telle température, nous risquerions de le dégrader. Nous choisissons donc la température maximale, qui permet une utilisation répétée du platine sans risque d'endommagement.)

- débit d'éthane : d = 50 ml/min

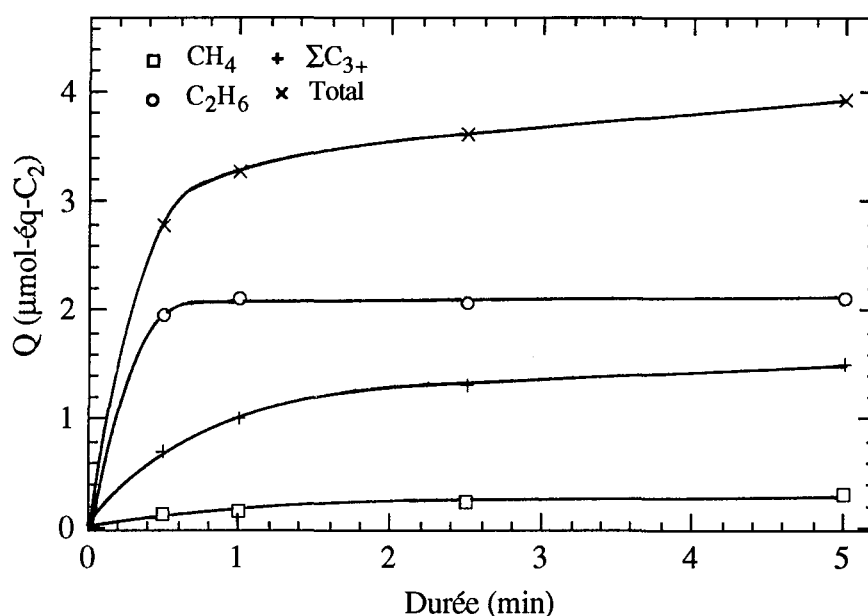
et nous fixons la durée d'exposition à une valeur comprise entre 0.5 et 5 minutes. Les résultats de la TPSR directe sont présentés dans le tableau 4.20 et illustrés par la figure 4.10.

Tableau 4.20. Quantités (en $\mu\text{mol-équivalent-C}_2$) d'hydrocarbures produits lors de la TPSR directe consécutive à l'exposition du platine à l'éthane pour différentes durées d'exposition.

durée (min)	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ -C ₉	Total
0.5	0.131	1.95	0.705	2.78
1	0.161	2.11	1.01	3.28
2.5	0.239	2.06	1.32	3.62
5	0.313	2.11	1.51	3.93

(Pt - Exposition : C₂H₆ - 50 ml/min - 180°C)

Figure 4.10. Quantités (en $\mu\text{mol-équivalent-C}_2$) d'éthane adsorbé déterminées par TPSR directe en fonction de la durée d'exposition.



(Pt - Exposition : C₂H₆ - 50 ml/min - 180°C)

De la même façon que sur le ruthénium, à partir de 1 minute d'exposition, la chimisorption de l'éthane est fortement ralentie. Ces résultats sont discutés dans le paragraphe suivant avec ceux obtenus sur le Ru.

4.3.3. Discussion

Dans les conditions d'exposition choisies, sur Pt comme sur Ru, la chimisorption de l'éthane devient très lente au-delà de 1 minute d'exposition (voir figures 4.9 et 4.10). Qu'il y ait ralentissement est inévitable et l'explication la simple serait que la surface soit totalement

recouverte après 1 minute de balayage à l'éthane. Or, nous avons observé que pour chaque métal, une élévation de la température d'exposition par rapport à celle pratiquée ici conduit à une adsorption supplémentaire de matière (voir tableaux 4.1 et 4.9). Il reste donc beaucoup de sites disponibles après 1 minute d'exposition. Les valeurs du taux de recouvrement (calculés selon les hypothèses habituelles) confirment de façon quantitative ce fait :

- $\theta = 80\%$ sur le Ru pour une exposition de 1 min
- $\theta = 25\%$ sur le Pt pour une exposition de 1 min

Les deux explications classiquement envisagées alors pour expliquer ce type de comportement sont les suivantes :

- La surface est constituée d'un ensemble de sites superficiels où l'adsorption est plus ou moins facile. La chimisorption va s'effectuer d'abord rapidement sur les sites favorables, puis plus lentement sur ceux où elle est défavorisée.

- Les espèces superficielles exercent entre elles des interactions répulsives qui sont d'autant plus importantes que le taux de recouvrement est élevé et qui conduisent au ralentissement de l'adsorption.

Nos expériences ne permettent pas de trancher entre ces deux hypothèses.

Dans les conditions d'exposition pratiquées, prolonger la durée de l'exposition au-delà de 1 minute ne conduit pas à une augmentation sensible de la quantité de C_2H_6 adsorbée. Il ne faut pourtant pas en conclure que la durée de l'exposition ne joue aucun rôle dans nos expériences. En effet, nous avons vu au chapitre précédent qu'une augmentation de la durée de l'exposition conduit à une production supplémentaire d'hydrocarbures et d'hydrogène lors de l'exposition (voir chap. 3, tableaux 3.7 et 3.8). Ainsi prolonger l'exposition va entraîner une diminution du rapport H/C au sein de la couche superficielle (voir tableaux 4.21 et 4.22. La méthode de calcul du rapport H/C est la même que celle employée précédemment) et vraisemblablement une modification de la nature des fragments hydrocarbonés.

Tableau 4.21. *Rapports H/C moyens des espèces superficielles obtenues à l'issue de l'exposition du ruthénium à l'éthane pour différentes durées d'exposition.*

D (sec)	30	60	150	300
H/C	0.37	0.37	0.05	- 0.39

(Ru - Exposition : C_2H_6 - 50 ml/min - 150°C)

Sur le ruthénium, dans les conditions d'exposition pratiquées, le rapport H/C est proche de 0. C'est pourquoi une erreur même faible sur les quantités utilisées dans le calcul de H/C peut

conduire à une valeur négative (voir tableau 4.21 : exposition de 5 minutes) dénuée de sens physique. Ce tableau montre que sur le ruthénium, une augmentation de la durée d'exposition peut conduire à la formation d'un film superficiel composé presque exclusivement de C.

Tableau 4.22. *Rapports H/C moyens des espèces superficielles obtenues à l'issue de l'exposition du platine à l'éthane pour différentes durées d'exposition.*

D (sec)	30	60	150	300
H/C	2.83	2.71	2.37	2.01

(Pt - Exposition : C₂H₆ - 50 ml/min - 180°C)

Sur le platine, on constate que le rapport H/C est encore relativement élevé pour une exposition de 5 minutes à 180°C, puisqu'en moyenne chaque C possède deux de ses trois atomes d'hydrogène initiaux.

* Comparaison avec le cas du méthane (7)

L'évolution globale de la quantité de matière adsorbée avec la durée d'exposition est la même qu'il s'agisse de méthane ou d'éthane. Cependant, le ralentissement dans le cas du méthane s'effectue seulement après 4 minutes d'exposition sur le ruthénium et après 5 minutes sur le platine bien que les conditions d'exposition employées pour CH₄ soient plus "dures" celles pour C₂H₆ (température et débit plus élevés). La chimisorption du méthane est donc beaucoup plus lente que celle de l'éthane.

4.4. Effet du débit d'éthane durant l'exposition

La détermination de la quantité de matière adsorbée se fait de la même façon que précédemment : TPSR directe, piégeage total, rampe de température = 20°C/min.

4.4.1. Cas du ruthénium

Nous fixons les paramètres suivants :

- la température du catalyseur : T = 150°C
- la durée de l'exposition : D = 1 min

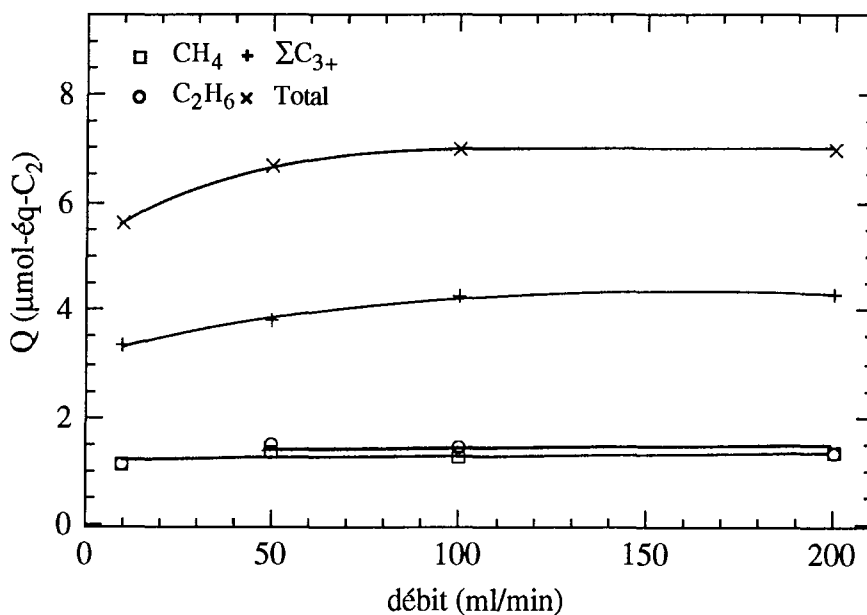
et nous donnons au débit d'éthane une valeur comprise entre 10 et 200 ml/min. Les quantités totales de matière produites en TPSR directe sont présentées dans le tableau 4.23 et sur la figure 4.11.

Tableau 4.23. Quantités (en $\mu\text{mol-équivalent-C}_2$) d'hydrocarbures produits lors de la TPSR directe consécutive à l'exposition du ruthénium à l'éthane pour différents débits d'exposition.

débit (ml/min)	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ -C ₉	Total
10	1.14	1.14	3.34	5.62
50	1.36	1.51	3.80	6.67
100	1.27	1.46	4.25	6.98
200	1.35	1.34	4.28	6.97

(Ru - Exposition : C₂H₆ - 1 min - 150°C)

Figure 4.11. Quantités (en $\mu\text{mol-équivalent-C}_2$) d'éthane adsorbé déterminées par TPSR directe en fonction du débit d'exposition.



(Ru - Exposition : C₂H₆ - 1 min - 150°C)

Sur le graphe 4.11, on constate qu'une variation du débit d'exposition entraîne peu de changements sur les quantités produites en TPSR directe. Ces résultats seront discutés dans le paragraphe 4.4.3 en parallèle avec ceux obtenus sur le platine.

4.4.2. Cas du platine

Pour étudier l'effet du débit, nous fixons :

- la température : T = 180°C
- la durée : D = 1 min

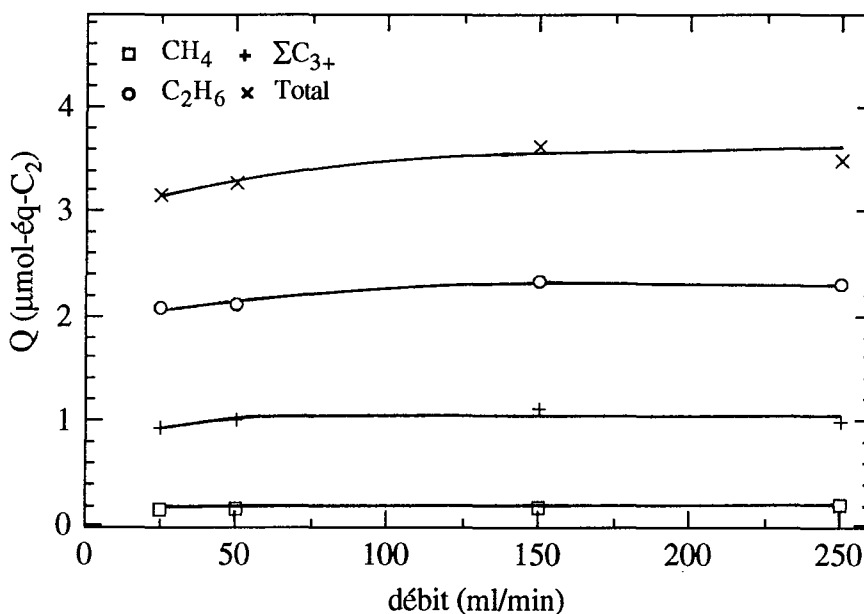
et nous donnons au débit d'éthane une valeur comprise entre 25 et 250 ml/min. Les résultats des TPSR directes sont regroupés dans le tableau 4.24 et sur la figure 4.12.

Tableau 4.24. Quantités (en $\mu\text{mol-équivalent-C}_2$) d'hydrocarbures produits lors de la TPSR directe consécutive à l'exposition du platine à l'éthane pour différents débits d'exposition.

débit (ml/min)	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ -C ₉	Total
25	0.152	2.07	0.938	3.16
50	0.161	2.11	1.01	3.28
150	0.174	2.33	1.12	3.62
250	0.198	2.29	0.995	3.48

(Pt - Exposition : C₂H₆ - 1 min - 180°C)

Figure 4.12. Quantités (en $\mu\text{mol-équivalent-C}_2$) d'éthane adsorbé déterminées par TPSR directe en fonction du débit d'exposition.



(Pt - Exposition : C₂H₆ - 1 min - 180°C)

Tout comme sur le ruthénium, les changements induits par des variations de débit se révèlent très faibles.

4.4.3. Discussion

Dans les conditions expérimentales pratiquées, sur chaque catalyseur, une variation de débit d'éthane dans le domaine 50 - 250 ml/min n'entraîne pas de modifications sensibles sur la quantité de C_2H_6 adsorbée. Tout au plus, on constate une légère diminution de la quantité de C_2H_6 adsorbée sur le Ru pour un débit de 10 ml/min.

Au cours du chapitre précédent, nous avons observé qu'une augmentation du débit conduit à une désorption supplémentaire de H lors de l'exposition (voir chap. 3, tableaux 3.7 et 3.8). Ainsi, plus le débit sera élevé, plus le rapport H/C du film superficiel sera faible :

Tableau 4.24. *Rapports H/C moyens des espèces superficielles obtenues à l'issue de l'exposition du ruthénium à l'éthane pour différents débits d'exposition.*

d (ml/min)	50	100	200
H/C	0.37	0.27	- 0.13

(Ru - Exposition : C_2H_6 - 1 min - $150^\circ C$)

Pour le ruthénium, nous obtenons de nouveau un rapport H/C négatif, qui n'a bien sur pas de sens physique. On constate que tout comme la durée d'exposition, une augmentation du débit peut conduire à une déshydrogénation totale des fragments de surface.

Tableau 4.25. *Rapports H/C moyens des espèces superficielles obtenues à l'issue de l'exposition du platine à l'éthane pour différents débits d'exposition.*

d (ml/min)	25	50	100 *
H/C	2.83	2.71	2.37

(Pt - Exposition : C_2H_6 - 50 ml/min - $180^\circ C$)

(*) La quantité d'éthane adsorbée pour un débit de 100 ml/min nécessaire au calcul de H/C est une valeur déterminée par interpolation à partir de la figure 4.12.

Sur le platine, dans les conditions d'exposition pratiquées, le rapport H/C reste élevé malgré les augmentations du débit.

Nous pouvons comparer ces résultats avec ceux obtenus sur des métaux différents (Rh et Ni) pour CH_4 (8). Dans le cas du méthane, le débit d'exposition joue un rôle beaucoup plus important. Jusqu'à des débits de méthane de 150 ml/min, la quantité de matière chimisorbée augmente. Dès que l'on dépasse cette valeur, on atteint un domaine où le débit n'a plus d'influence

sur la quantité de CH₄ adsorbée. Globalement, les comportements du méthane et de l'éthane sont les mêmes, les différences étant simplement dues à la réactivité propre de chaque corps. Il est possible cependant d'affiner notre analyse. En règle générale, mis à part lors de phénomènes de limitation diffusionnelle externe, le débit joue un rôle au cours d'une chimisorption uniquement si cette dernière s'accompagne de la production d'un inhibiteur d'adsorption, c'est à dire d'une espèce dont la chimisorption va être favorisée par rapport à celle du réactif. Dans ce cas, élever le débit d'exposition va conduire à une diminution de la pression partielle de l'inhibiteur et donc à une augmentation de la quantité de matière adsorbée. C'est exactement ce qui se produit dans le cas du méthane, mais aussi, à une moindre échelle, pour l'éthane, l'inhibiteur étant H₂. Dans le cas de l'éthane, nous observons aussi la production de méthane lors de l'exposition, qui, comme nous l'avons déjà montré (voir chap. 3), est un processus consommateur d'hydrogène superficiel. D'autre part, ce méthane, dilué dans le flux d'éthane, a peu de possibilité de se réadsorber (adsorption du méthane défavorisée par rapport à celle de l'éthane) et ne constitue donc pas un inhibiteur d'adsorption dans le sens où nous l'avons défini. Ainsi, la production de méthane lors de l'exposition à l'éthane contribue à quasiment annuler l'éventuel effet du débit d'exposition.

4.5. Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons caractérisé pour différentes conditions d'exposition le film superficiel issu de la chimisorption de l'éthane sur Pt et Ru à la fois de façon quantitative :

- détermination de la quantité de matière adsorbée et du taux de recouvrement : toute augmentation d'un paramètre d'exposition (température, durée, débit) permet d'accroître la quantité de matière adsorbée. Les variations dues à la température d'exposition restent toutefois les plus importantes.

- détermination du rapport H/C à l'issue de l'exposition : grâce aux résultats du chapitre 3, nous avons calculé le rapport H/C moyen et global au sein du film chimisorbé. En comparant les spectres de TPD de H₂ chimisorbé seul et de H₂ produit après adsorption de C₂H₆, nous pouvons conclure qu'une grande partie de l'hydrogène en surface est liée à un carbone. Toute augmentation d'un paramètre d'exposition (température, durée, débit) tend à diminuer le rapport H/C. Sur Ru, il a été possible dans certaines conditions de former un film chimisorbé dépourvu de H. Ce que nous n'avons pas pu réaliser sur Pt où nous avons choisi de travailler à une température modérée afin de préserver le catalyseur.

et de façon qualitative :

- L'exposition du catalyseur à un flux d'éthane conduit à la formation de fragments hydrocarbonés en surface du type C_xH_y-Z (x,y,z >0, entiers naturels). La complexité des

spectres obtenus, mais aussi la diversité des produits formés nous permet d'affirmer que x , y et z peuvent prendre de nombreuses valeurs au sein d'un même film chimisorbé.

- La formation d'hydrocarbures en C_{3+} sous H_2 nécessite au préalable la présence de précurseurs possédant au minimum le même nombre de liaisons C-C. En effet, on imagine mal que ce soit l'arrivée de l'hydrogène qui provoque l'établissement de liaisons C-C entre les fragments superficiels. Nous avons donc là une première preuve de l'existence d'espèces superficielles avec $x > 2$.

- Il apparaît logique de penser que plus les espèces formeront des chaînes longues, plus il sera difficile de les dégager que ce soit sous gaz inerte ou sous hydrogène. Nous avons d'autre part observé qu'une élévation de la température d'exposition conduit à un déplacement des maxima de formation vers les hautes températures en TPD ou TPSR. Nous pouvons alors conclure qu'une température d'exposition haute (et par conséquent un taux de recouvrement élevé et un rapport H/C faible) favorise la production des oligomères superficiels. Ce qui est tout à fait compréhensible, la formation de liaison C-C nécessitant des espèces insaturées relativement proches.

D'autre part, tout au long de ce chapitre, nous avons pu constater l'activité supérieure du ruthénium par rapport au platine dans les processus de rupture de liaison. Nous avons remarqué que sur le platine, la liaison C-C était en grande partie conservée au sein de la couche formée après exposition à l'éthane.

Toutes les observations que nous venons d'effectuer ainsi que celles du chapitre précédent nous ont permis de caractériser le film issu d'une exposition du catalyseur à l'éthane. Dans le chapitre suivant, nous allons présenter les expériences d'homologation de l'éthane suivant la procédure mise au point pour le méthane. Certes, lors des TPSR directes, nous avons déjà observé qu'au contact de H_2 , les fragments superficiels réagissaient pour former des hydrocarbures plus lourds et donc si, d'ores et déjà, nous sommes pratiquement assurés d'obtenir des résultats positifs sur ce point, nous ne savons pas quelle va être l'influence des différents paramètres sur l'homologation.

- C H A P I T R E 5 -

***PRODUCTION d'HYDROCARBURES SUPÉRIEURS
dans des CYCLES ISOTHERMES d'ALIMENTATION ALTERNÉE
en ÉTHANE et en HYDROGÈNE***

- PLAN -

5.1. Procédure expérimentale	105
5.2. Influence de la température du cycle	107
5.2.1. Cas du ruthénium	107
5.2.2. Cas du platine	110
5.3. Influence de la durée d'exposition	115
5.3.1. Cas du ruthénium	115
5.3.2. Cas du platine	117
5.4. Influence du débit d'éthane	123
5.4.1. Cas du ruthénium	123
5.4.2. Cas du platine	125
5.5. Influence de la durée d'hydrogénation	127
5.5.1. Cas du ruthénium	127
5.5.2. Cas du platine	127
5.6. Cycles isothermes C ₂ H ₆ /H ₂ sur des surfaces préexposées à de l'hydrogène	128
5.6.1. Cas du ruthénium	128
5.6.2. Cas du platine	128
5.7. Cycles isothermes C ₂ H ₆ /H ₂ successifs sans régénération du catalyseur	129
5.7.1. Cas du ruthénium	129
5.7.2. Cas du platine	130
5.8. Effet d'une purge avant l'hydrogénation	132
5.8.1. Cas du ruthénium	132
5.8.2. Cas du platine	137
5.9. Discussion	138
5.9.1. Effet de la température	139
5.9.2. Effet de la durée d'exposition et du débit d'éthane	140
5.9.3. Effet de la durée d'hydrogénation	144
5.9.4. Hydrogène préadsorbé et cycles successifs sans régénération	145
5.9.5. Purge par un gaz inerte avant l'hydrogénation	146
5.9.6. Comparaison avec des résultats identiques obtenus avec le méthane	147
5.10. Conclusion	148

5. PRODUCTION D'HYDROCARBURES SUPÉRIEURS DANS DES CYCLES ISOTHERMES D'ALIMENTATION ALTERNÉE EN ÉTHANE ET EN HYDROGÈNE

Dans ce chapitre, nous appliquons à l'éthane la procédure d'homologation en hydrocarbures supérieurs mise au point pour le méthane (7, 19). Cette procédure est constituée de deux étapes :

- 1^{ère} étape : Le catalyseur est exposé à un courant d'éthane. Les résultats des deux chapitres précédents ont montré que la surface se recouvre alors progressivement de fragments hydrocarbonés sans qu'aucun régime permanent ne parvienne à s'établir.

- 2^{de} étape : La surface est balayée par un courant d'hydrogène pur. Dans le cas du méthane, on observe alors une production rapide et transitoire d'hydrocarbures de C₁ à C₈.

Nous réalisons ainsi deux réactions stoechiométriques successives. La production pour un cycle hydrocarbure/H₂ est limitée quantitativement par le nombre de sites superficiels disponibles (ou plus exactement par la quantité de fragments hydrocarbonés que la surface peut fixer). La procédure a toutefois la particularité de restituer le catalyseur intact à l'issue des deux étapes (ceci n'est pas entièrement vrai puisqu'après l'hydrogénation, il reste des résidus hydrocarbonés en surface, que l'on élimine par un traitement à l'hydrogène à 400°C).

Dans ce chapitre, nous étudions les effets sur la production des différents paramètres suivants :

- Pour l'exposition à l'éthane : durée, débit du réactif, température du catalyseur.
- Pour l'hydrogénation : durée et température du catalyseur, qui est la même pour les deux étapes (expériences dites isothermes).

5.1. Procédure expérimentale

La surface est préparée selon la procédure habituelle (voir chap. 2, § 2.4.4). On l'expose alors à un flux d'éthane dans des conditions données. Puis, à la même température, le catalyseur est balayé par un courant d'hydrogène (débit usuel=50 ml/min). La production est intégralement piégée dans un tube en acier inoxydable garni de billes de verre, refroidi à la température de l'air liquide. La durée d'hydrogénation généralement pratiquée est 10 minutes. Nous nous sommes assurés que la poursuite de l'hydrogénation à la température de l'expérience au-delà de ce temps ne permettait pas de faire croître la production de façon sensible. Cependant, il reste toujours des résidus hydrocarbonés sur la surface à l'issue de l'hydrogénation. Afin d'avoir un état de surface qui soit le même pour chaque expérience, nous régénérons le catalyseur selon la procédure habituelle.

A l'issue de l'exposition et avant l'hydrogénation, le réacteur est fermé sur lui même en atmosphère d'éthane pendant quelques secondes. Ce délai entre les deux étapes permet d'effectuer une purge par H₂ de la partie des tuyaux commune à C₂H₆ et H₂ afin d'éviter d'envoyer un excès de C₂H₆ dans le piège. Il n'est bien sûr pas question de faire une purge du réacteur, qui s'accompagnerait inévitablement d'une désorption de matière (Les effets d'un balayage de la surface par un inerte avant hydrogénation sont rapportés au § 5.8 de ce chapitre.). La présence d'éthane résiduel dans le réacteur est la cause de quelques complications dans la méthode expérimentale :

- Cela nous empêche d'une part de déterminer la quantité de matière produite sous forme d'éthane, indissociable de l'éthane de purge.

- D'autre part, la quantité d'éthane résiduelle est telle qu'elle interdit l'utilisation du piège à garnissage de sphérosil sous peine de bouchage. Nous sommes donc contraint d'utiliser le piège à billes de verre et donc de renoncer au piègeage du méthane. Pour déterminer la quantité de méthane produit lors de l'hydrogénation, nous avons recours à la technique mettant en jeu de grosses boucles d'injection (voir chap. 2, § 2.5.3). Cette méthode est assez fastidieuse, dans le sens où elle nécessite de répéter 4 à 5 fois la même expérience, ce qui explique que la quantité de méthane produite n'est pas déterminée pour toutes les conditions expérimentales pratiquées.

Présentation des résultats

Les résultats concernant l'effet de chaque facteur opératoire sont présentés dans un tableau et illustrés par des figures. Dans le tableau, nous notons :

- **méthane**, la quantité d'éthane transformé en méthane lors de l'hydrogénation
- **% C1**, le rendement en CH₄ par rapport à l'éthane adsorbé (en %)
- **Total C3+**, la quantité d'éthane transformé en hydrocarbures lourds (C₃ et plus)
- **% C3+**, le rendement en C₃₊ par rapport à l'éthane adsorbé (en %)

Nous y faisons également figurer le détail des hydrocarbures lourds produits :

- quantité totale de chaque corps (en mol-équivalent-éthane)
- sélectivité par rapport à la quantité totale de C₃₊ formée (en %, dans la même case,

entre parenthèses), calculée suivant le formule :

$$S(C_n, n>2) (\%) = \frac{\text{quantité de } C_n \text{ produit lors de l'hydrogénation}}{\text{quantité totale de } C_{3+}} \times 100$$

(quantités exprimées en mol-éq-C₂)

Les figures représentent l'évolution du total homologué et de chaque famille de corps en fonction du paramètre choisi. Dans certains cas, nous utiliserons des diagrammes en bâtons afin d'illustrer la sélectivité de l'homologation.

Toutes les quantités sont exprimées en 10⁻⁹ équivalent-molaire de C₂.

5.2. Influence de la température du cycle

5.2.1. Cas du ruthénium

Pour étudier l'effet de la température d'exposition, nous effectuons les expériences suivantes :

- Exposition : C₂H₆ - 50 ml/min - 1 min - T
- Hydrogénation : H₂ - 50 ml/min - 10 min - T

où T prend des valeurs successives fixées entre 25 et 230°C. Les résultats sont présentés dans le tableau 5.1 et sur les figures 5.1 et 5.2. Dans de nombreux cas, nous avons répété des expériences afin de confirmer leur validité. C'est ce qui explique que dans la figure 5.1, pour une même température (100, 150 et 175°C), figurent deux points expérimentaux. Il est possible ainsi de juger de la reproductibilité de nos expériences. Afin de ne pas surcharger le tableau 5.1, nous ne donnons pas les résultats numériques de ces expériences supplémentaires.

A partir de cet ensemble de résultats, nous pouvons effectuer les observations suivantes :

- La production est constituée uniquement d'hydrocarbures saturés, contenant au maximum 8 atomes de carbone.

- Dès la température ambiante, une partie observable de la matière chimisorbée est convertie en hydrocarbures supérieurs. Le produit majoritaire est le n-butane qui résulte simplement de l'association de deux fragments en C₂, dont on peut penser qu'ils sont les plus nombreux en surface à basse température.

- Dès 50°C, la quantité de méthane produite est importante. De plus, il se forme pratiquement autant de propane que de n-butane (voir figure 5.2). Dès ces basses températures, le ruthénium se révèle très actif dans les processus de rupture C-C.

- A 75°C, le produit majoritaire parmi les C₃₊ est le propane. Cela confirme l'activité importante du ruthénium dans les réactions de rupture de liaison, mais cela traduit aussi le faible degré d'oligomérisation au sein du film chimisorbé.

- A 140°C, la quantité totale d'hydrocarbures supérieurs formée atteint un maximum. Le produit majoritaire est le n-pentane (voir figure 5.2). Il y a eu un déplacement de la sélectivité vers les produits les plus lourds. La quantité de méthane produite est alors légèrement inférieure à celle de C₃₊.

- Au-delà de 140°C, la quantité de C₃₊ produite chute alors que celle de méthane augmente de façon exponentielle. Le passage par un maximum est une caractéristique commune à l'ensemble des familles de corps (voir figure 5.1). Cependant, la position du maximum est située à une température d'autant plus basse qu'il s'agit d'un corps lourd : 100°C pour les octanes, 120°C pour les heptanes, 125°C pour les hexanes, 140°C pour les pentanes et le n-butane et 160°C pour le propane. L'iso-butane présente un comportement particulier puisque son maximum est situé à une température (175°C) supérieure à celle du propane.

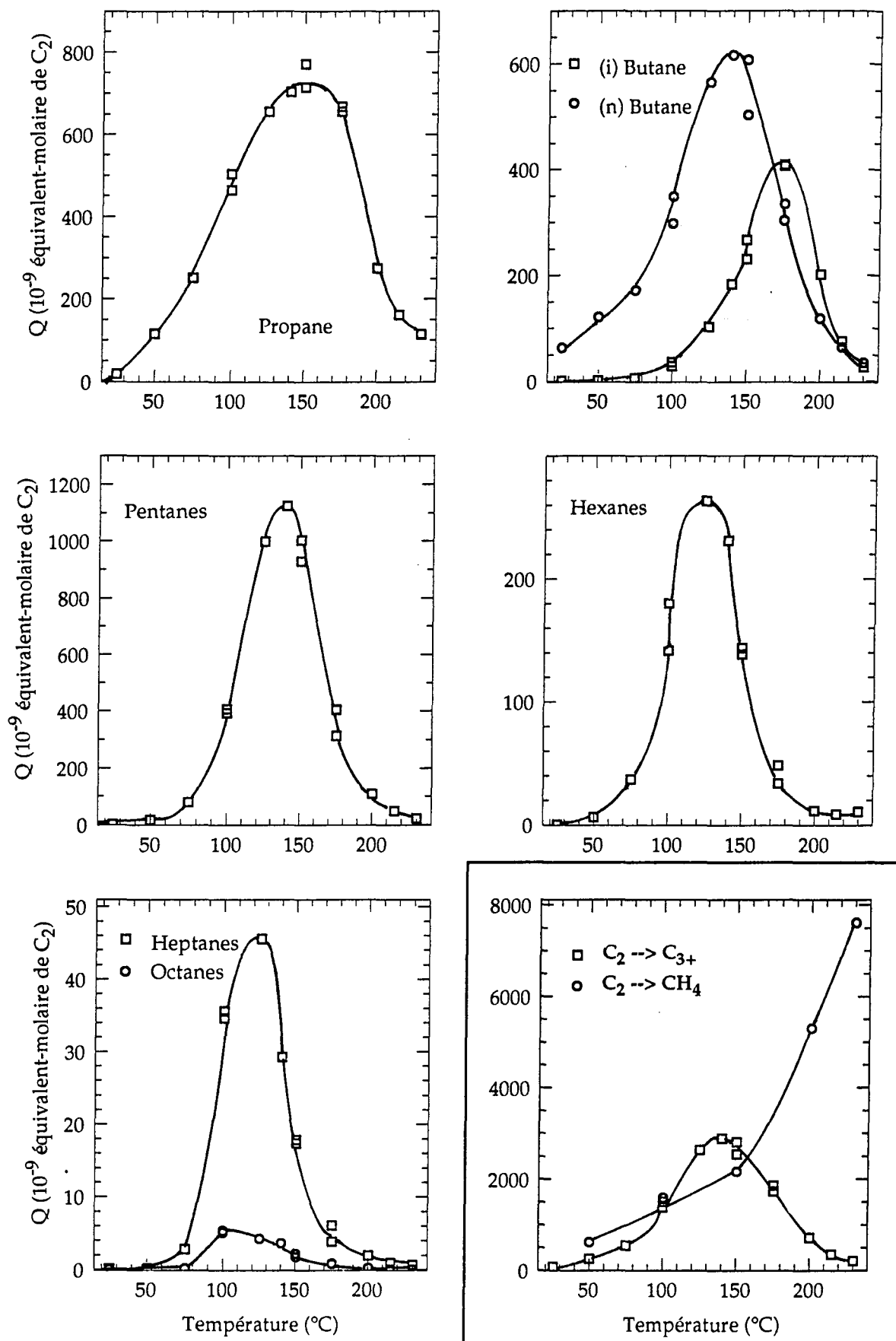
Tableau 5.1. Quantités (en 10^{-9} éq-mol- C_2) et sélectivités (en %, entre parenthèses dans chaque case) des hydrocarbures produits lors de cycles C_2H_6/H_2 pour différentes températures d'exposition.

T (°C)	25	50	75	100	125	140	150	175	200	215	230
méthane % C1	(-)	618 25	(-)	1590 41.3	(-)	(-)	2160 30.6	(-)	5290 60.2	(-)	7620 81.5
Total C3+ % C3+	80.6 3.6	257 10.4	545 21.5	1500 38.9	2630 57.5	2900 (-)	2540 36	1860 23.8	715 8.1	355 (-)	207 2.2
propane	17.2 (21.3)	114 (44.5)	251 (46.0)	504 (33.6)	656 (24.9)	704 (24.3)	715 (28.2)	656 (35.3)	274 (38.4)	160 (45.1)	114 (55.1)
isobutane	0 (0)	1.25 (0.5)	6.36 (1.2)	35.6 (2.4)	102 (3.9)	182 (6.3)	230 (9.1)	409 (22.0)	202 (28.2)	75.1 (21.2)	26.4 (12.8)
n-butane	62.9 (78.1)	121 (46.9)	171 (31.4)	348 (23.2)	565 (21.4)	615 (21.2)	504 (19.8)	334 (18.0)	118 (16.5)	64 (18.0)	35.1 (17.0)
cyclopentane	0 (0)	0 (0)	0.59 (0.1)	2.42 (0.2)	2.12 (0.1)	2.09 (0.1)	2.09 (0.1)	2.41 (0.1)	2.73 (0.4)	1.81 (0.5)	0.81 (0.4)
isopentane	traces	8.69 (3.4)	35.3 (6.5)	111 (7.4)	270 (10.3)	353 (12.2)	345 (13.6)	184 (9.9)	48.1 (6.7)	19.7 (5.5)	8.36 (4.0)
n-pentane	traces	5.94 (2.3)	41.2 (7.6)	278 (18.5)	725 (27.5)	769 (26.5)	580 (22.8)	217 (11.7)	55.9 (7.8)	25.1 (7.1)	10.7 (5.2)
méthyl- cyclopentane	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0.13 (0.04)	traces
C6 ramifié	0 (0)	0 (0)	0.83 (0.2)	6.67 (0.4)	19.5 (0.7)	16.3 (0.6)	13.9 (0.5)	0.12 (0.006)	0.78 (0.1)	0.30 (0.1)	0.10 (0.05)
2 et 3 méthyl- pentane	0.24 (0.3)	3.66 (1.4)	24.4 (4.5)	143 (9.6)	201 (7.6)	192 (6.6)	108 (4.3)	38.5 (2.1)	7.29 (1.0)	6.45 (1.8)	9.82 (4.7)
n-hexane	traces	2.46 (1.0)	11.7 (2.2)	30.0 (2.0)	42.5 (1.6)	34.8 (1.2)	21.2 (0.8)	9.97 (0.5)	3.21 (0.4)	1.58 (0.4)	0.76 (0.4)
Σ heptanes	traces	0.13 (0.05)	2.78 (0.5)	35.6 (2.4)	45.5 (1.7)	29.3 (1.0)	17.9 (0.7)	6.07 (0.3)	1.94 (0.3)	0.81 (0.2)	0.59 (0.3)
Σ octanes	0 (0)	0 (0)	0.12 (0.02)	5.05 (0.3)	4.21 (0.2)	3.59 (0.1)	1.71 (0.1)	0.81 (0.04)	0.21 (0.03)	0 (0)	0 (0)

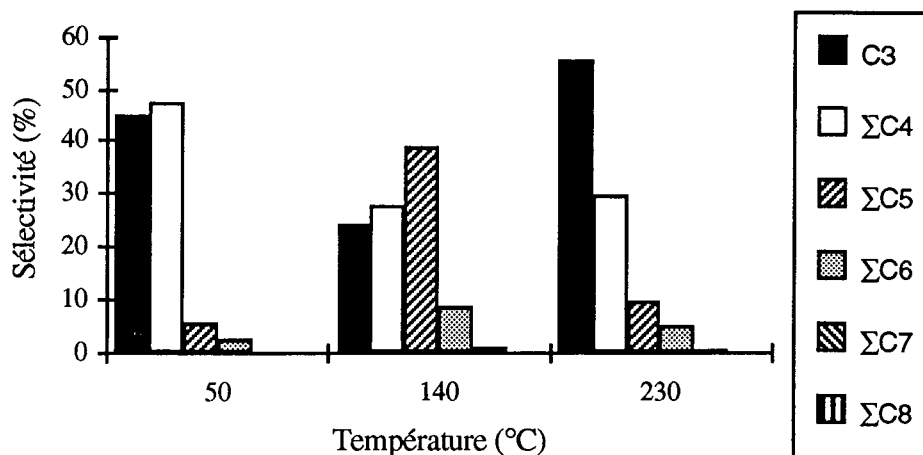
(Ru - Exposition : C_2H_6 - 50 ml/min - 1 min

Hydrogénation : H_2 - 50 ml/min - 10 min)

Figure 5.1. Influence de la température sur l'homologation de l'éthane sur le ruthénium.



(Ru - C₂H₆ - 50 ml/min - 1 min , H₂ - 50 ml/min - 10 min)

Figure 5.2. Sélectivités parmi les C₃₊ pour différentes températures.

(Ru - C₂H₆ - 50 ml/min - 1 min , H₂ - 50 ml/min - 10 min)

- Les alcanes cycliques sont toujours peu représentés. Les conditions (atmosphère d'hydrogène, surface de ruthénium très hydrogénéolysante) sont en effet peu favorables à ces produits fragiles.

- Le rendement maximum de matière homologuée par rapport à la quantité d'éthane chimisorbée est obtenu pour une température de 125°C. Il est égal à 57.5 %. Si on calcule pour cette température le rendement par rapport à l'éthane utilisé, on obtient : 0.13 %. La faiblesse de cette grandeur est due au fait que la quantité de catalyseur utilisée est très petite devant le volume d'éthane envoyé.

5.2.2. Cas du platine

Pour étudier l'effet de la température d'exposition, nous effectuons les expériences suivantes :

- Exposition : C₂H₆ - 50 ml/min - 1 min - T
- Hydrogénation : H₂ - 50 ml/min - 10 min - T

où T est fixé successivement à des valeurs comprises entre 25 et 280°C. Les résultats sont présentés dans le tableau 5.2 et sur les figures 5.3 et 5.4.

Remarques : - Dans le tableau 5.2, pour les calculs de % C1 et % C₃₊ à 110°C, nous utilisons la quantité d'éthane adsorbée pour une exposition à 100°C. Elle reste valable pour une exposition à 110°C, puisque dans le domaine de température 100-150°C, la quantité de matière adsorbée évolue très peu (voir chap. 4, figure 4.5).

- Sur la figure 5.3, nous présentons comme pour le ruthénium des résultats d'expériences effectuées plusieurs fois. Le but est simplement d'illustrer la bonne reproductibilité de nos expériences. Nous ne donnons pas les valeurs numériques correspondantes.

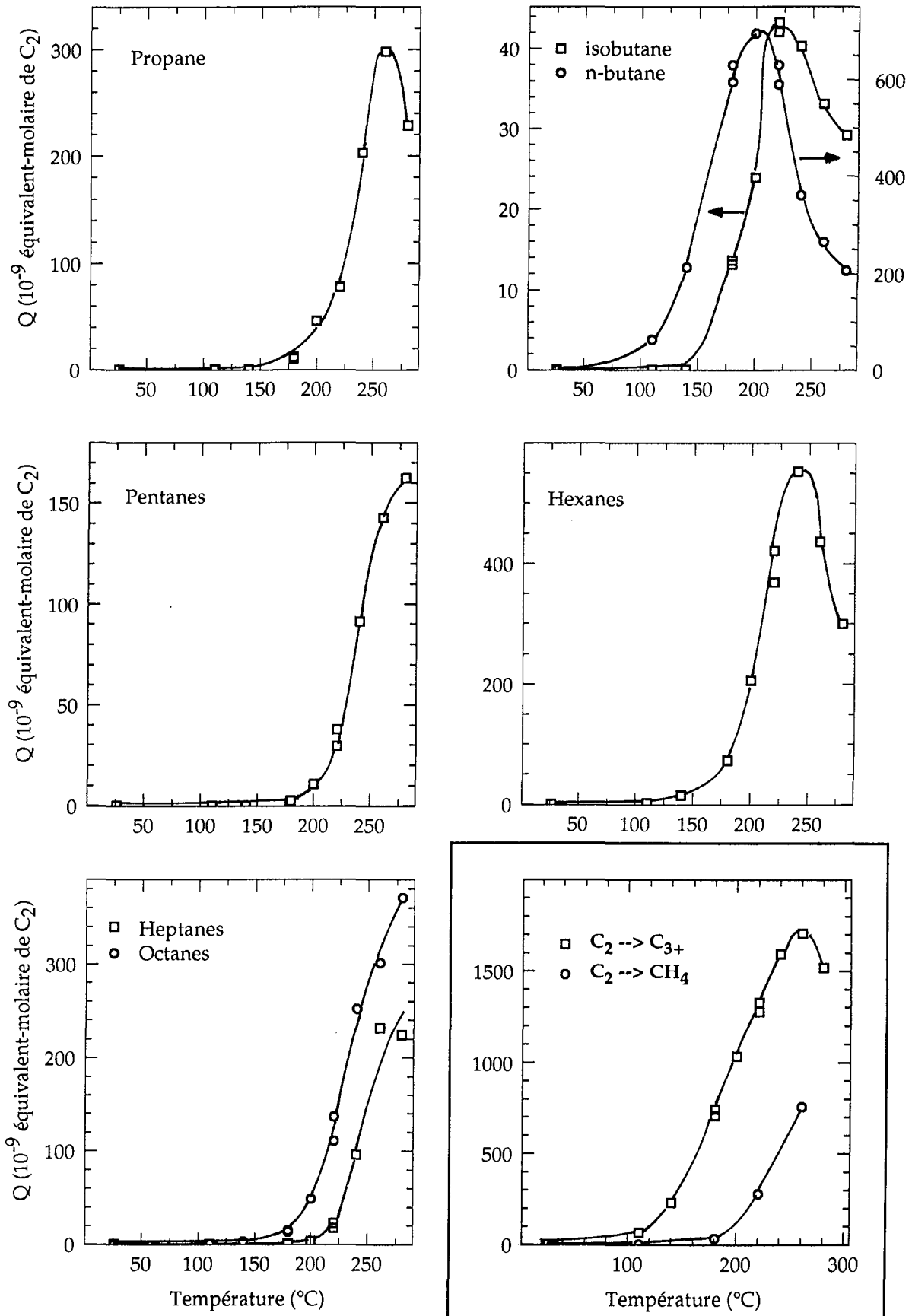
Tableau 5.2. Quantités (en 10^{-9} éq-mol- C_2) et sélectivités (en %, entre parenthèses dans chaque case) des hydrocarbures produits lors de cycles C_2H_6/H_2 pour différentes températures d'exposition.

T (°C)	25	110	140	180	200	220	240	260	280
méthane % C1	(-)	1.42 0.05	(-)	32.14 1	(-)	279 7.1	(-)	756 15.4	(-)
Total C3+ % C3+	0.41 0.03	64.3 2.5	230 8.9	742 22.4	1030 (-)	1280 32.5	1600 (-)	1720 35	1580 (-)
propane	0 (0)	0 (0)	0.45 (0.2)	10.1 (1.4)	46.2 (4.5)	77.8 (6.1)	203 (12.7)	298 (17.3)	228 (14.4)
isobutane	0 (0)	0 (0)	traces	13.6 (1.8)	23.8 (2.3)	42.0 (3.3)	40.3 (2.5)	33.1 (1.9)	29.1 (1.8)
n-butane	0.28 (68.8)	62.5 (97.1)	212 (92.1)	630 (84.8)	695 (67.3)	630 (49.3)	360 (22.5)	264 (15.3)	206 (13.0)
cyclopentane	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0.20 (0.03)	1.29 (0.1)	5.06 (0.4)	19.1 (1.2)	35.7 (2.1)	41.1 (2.6)
isopentane	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0.42 (0.06)	0.97 (0.1)	2.07 (0.2)	9.79 (0.6)	20.2 (1.2)	25.2 (1.6)
n-pentane	0 (0)	0.10 (0.2)	traces	1.91 (0.3)	8.52 (0.8)	22.5 (1.8)	62.3 (3.9)	86.7 (5.0)	95.9 (6.1)
cyclohexane	0 (0)	traces	0.21 (0.1)	2.64 (0.4)	14.6 (1.4)	39.3 (3.1)	63.7 (4.0)	11.8 (0.7)	2.81 (0.2)
méthyl- cyclopentane	0 (0)	traces	0.84 (0.4)	10.0 (1.3)	58.4 (5.7)	168 (13.2)	321 (20.1)	265 (15.4)	176 (11.2)
2 et 3 méthyl- pentane	0 (0)	0.28 (0.4)	0.76 (0.3)	1.87 (0.3)	5.26 (0.5)	10.1 (0.8)	43.7 (2.7)	53.3 (3.1)	44.5 (2.8)
n-hexane	0.13 (31.2)	1.26 (2)	12.8 (5.6)	58.4 (7.9)	127 (12.3)	152 (11.9)	123 (7.7)	105 (6.1)	75.9 (4.8)
Σ heptanes	0 (0)	traces	0 (0)	0.48 (0.07)	3.48 (0.3)	17.6 (1.4)	95.8 (6.0)	231 (13.4)	224 (14.2)
Σ octanes	0 (0)	0.14 (0)	2.95 (1.3)	13.0 (1.8)	48.8 (4.7)	110 (8.7)	252 (15.8)	301 (17.5)	370 (23.4)
Σ nonanes	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)	2.82 (0.2)	14.8 (0.9)	62.0 (3.9)

(Pt - Exposition : C_2H_6 - 50 ml/min - 1 min

Hydrogénation : H_2 - 50 ml/min - 10 min)

Figure 5.3. Influence de la température sur l'homologation de l'éthane sur le platine.



(Pt - C₂H₆ - 50 ml/min - 1 min , H₂ - 50 ml/min - 10 min)

A partir de ces résultats, nous pouvons faire les observations suivantes :

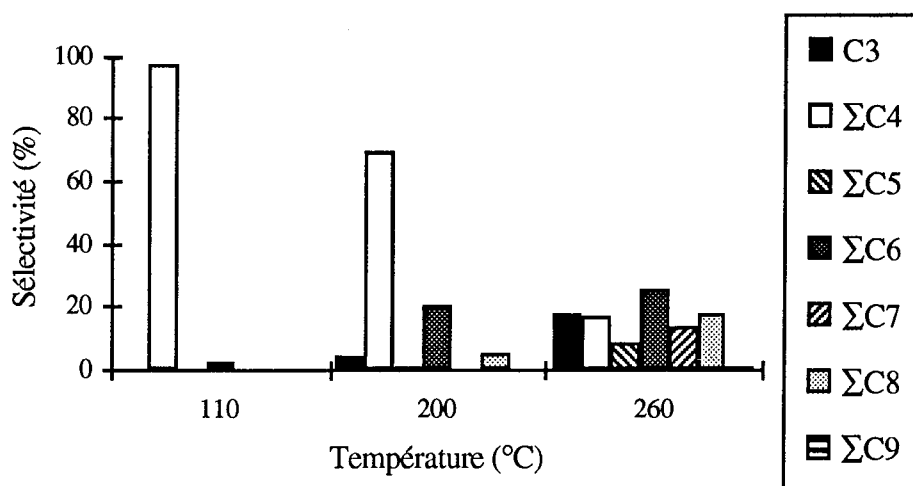
- La production est constituée d'hydrocarbures saturés pouvant contenir jusqu'à 9 atomes de carbone.

- La production à température ambiante est très faible et entièrement constituée de n-butane et de n-hexane. A basse température, ce sont les alcanes linéaires contenant un nombre pair d'atomes de carbone qui sont prépondérants.

- Lorsqu'on augmente la température, on remarque l'apparition de nouveaux produits. Toutefois, les hydrocarbures contenant un nombre pair de carbone restent majoritaires, notamment le n-butane et le n-hexane. A partir de 100°C, la production de C₃₊ commence à augmenter rapidement alors que celle en CH₄ reste faible jusqu'à 180°C.

- A 260°C, la production totale de lourds atteint un maximum. Les pairs sont alors toujours prépondérants par rapport aux impairs, mais les écarts se sont considérablement affaiblis (voir figure 5.4). A cette température, les hexanes et les octanes sont produits en quantité presque égale à celle des butanes.

Figure 5.4. Sélectivités parmi les C₃₊ pour différentes températures.



(Pt - C₂H₆ - 50 ml/min - 1 min , H₂ - 50 ml/min - 10 min)

- Pour les évolutions produit par produit (voir figure 5.3), nous pouvons distinguer le comportement des espèces contenant un nombre pair d'atomes de carbone et celui des espèces en contenant un nombre impair :

- * *Espèces contenant un nombre pair d'atomes de carbone* : Le maximum de production pour le n-butane (situé à 200°C) se produit à plus basse température que celui pour les hexanes (situé à 240°C). Pour les octanes, le maximum se trouve au-delà du domaine de température exploré.

- * *Espèces contenant un nombre impair d'atomes de carbone* : Ces espèces restent minoritaires sur un large domaine de température. Elles ne commencent à prendre de l'importance qu'à partir de 200°C, c'est-à-dire à des températures suffisamment élevées pour permettre la

rupture de la liaison C-C. Elles adoptent alors un comportement identique aux pairs : ce sont les espèces les plus légères qui atteignent un maximum le plus rapidement.

Ces évolutions sont très différentes de celles observées pour le ruthénium et laissent penser que les causes du passage par un maximum de production ne sont pas les mêmes suivant le métal considéré.

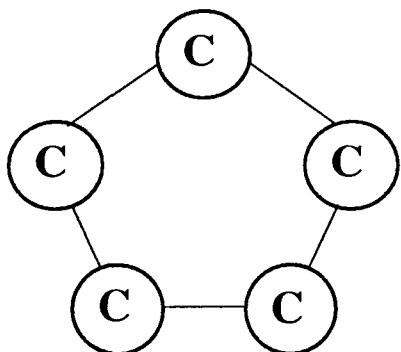
- La faible activité du platine dans les processus de rupture de liaison C-C se manifeste aussi dans le fait que :

- la production de méthane est toujours inférieure à celle de C₃₊, quelle que soit la température.
- les produits pairs restent favorisés, même au-delà du maximum de production.

- Nous pouvons enfin remarquer l'importance du méthyl-cyclo-pentane parmi les hexanes, le cyclo-hexane restant par contre toujours très faible. Nous retrouvons de nouveau l'aptitude du platine à former des cycles en C₅, comme l'avait montré Belgued (7) avec le méthane. Pour CH₄, le cycle en C₅ favorisé est le cyclo-pentane. Au moyen du schéma suivant, nous comprenons bien que dans le cas où le réactif est l'éthane et où les liaisons C-C sont préservées en surface, l'homologue du cyclo-pentane est le méthyl-cyclo-pentane.

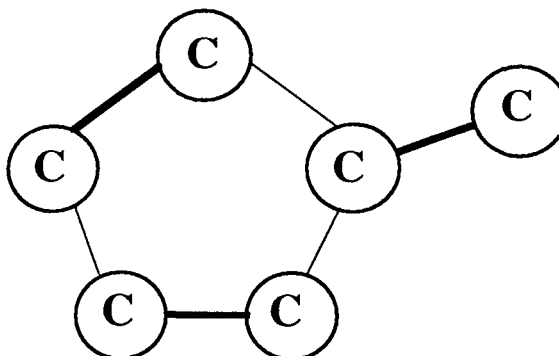
Méthane :

Sites superficiels occupés par des espèces en C1.



Éthane :

Sites superficiels occupés par des espèces en C2.



- Le rendement maximum de matière homologuée par rapport à la quantité de matière adsorbée est obtenu à 260°C. Il est de 35%. Par rapport à l'éthane utilisé, ce rendement n'est que de 0.086%, ce qui s'explique de nouveau par la faible quantité de catalyseur utilisée dans nos expériences.

5.3. Influence de la durée d'exposition

5.3.1. Cas du ruthénium

Pour étudier l'influence de la durée d'exposition, nous effectuons les expériences suivantes :

- Exposition : C₂H₆ - 50 ml/min - 150°C - D
- Hydrogénation : H₂ - 50 ml/min - 150°C - 10 min

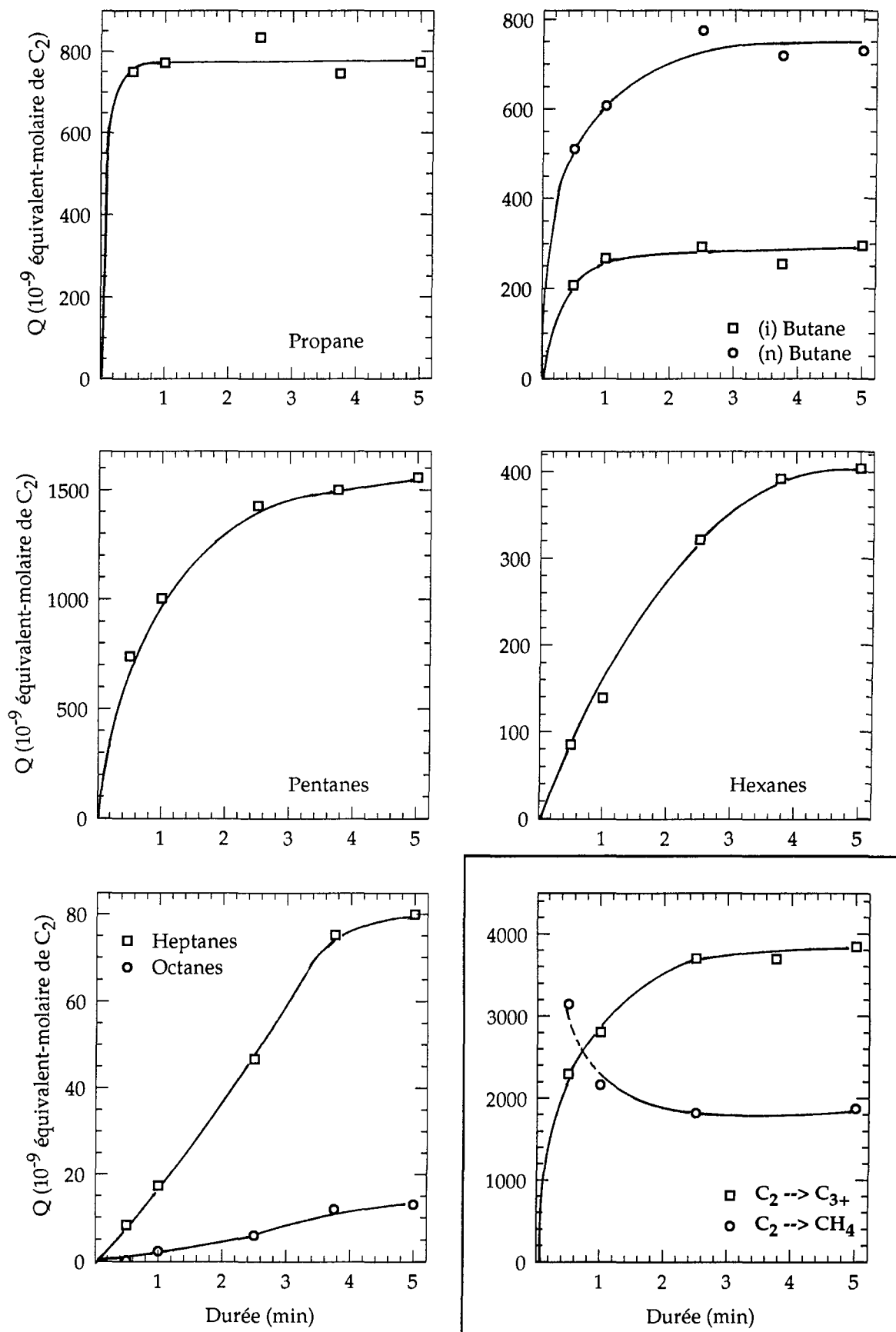
où D, la durée d'exposition à l'éthane, prend des valeurs successives comprises entre 0.5 et 5 min. Les résultats sont présentés dans le tableau 5.3 et sur la figure 5.5.

Tableau 5.3. Quantités (en 10⁻⁹ éq-mol-C₂) et sélectivités (en %, entre parenthèses dans chaque case) des hydrocarbures produits lors de cycles C₂H₆/H₂ pour différentes durées d'exposition.

durée (min)	0.5	1	2.5	3.75	5
méthane	3140	2160	1820	(-)	1880
% C1	54.9	32.4	24.8	(-)	24.6
Total C3+	2300	2800	3700	3690	3840
% C3+	40.1	42.1	50.4	(-)	50.3
propane	749 (32.6)	771 (27.5)	834 (22.5)	744 (20.2)	772 (20.1)
iso-butane	206 (9.0)	267 (9.5)	292 (7.9)	254 (6.9)	294 (7.6)
n-butane	509 (22.2)	607 (21.6)	774 (20.9)	718 (19.4)	729 (19.0)
cyclo-pentane	0.62 (0.03)	1.94 (0.07)	5.62 (0.2)	9.31 (0.3)	11.2 (0.3)
iso-pentane	262 (11.4)	370 (13.2)	510 (13.8)	500 (13.5)	562 (14.6)
n-pentane	475 (20.7)	630 (22.5)	910 (24.6)	990 (26.8)	980 (25.5)
méthyl- cyclo-pentane	0 (0)	0 (0)	0.40 (0.01)	0.79 (0.02)	0.95 (0.02)
hexane ramifié	6.89 (0.3)	12.0 (0.4)	24.0 (0.7)	33.0 (0.9)	34 (0.9)
2 et 3 méthyl- pentane	65.2 (2.8)	104 (3.7)	248 (6.7)	292 (7.9)	300 (7.8)
n-hexane	12.6 (0.6)	22.4 (0.8)	48.7 (1.3)	66.3 (1.8)	68.2 (1.8)
Σ heptanes	8.28 (0.4)	17.4 (0.6)	46.5 (1.3)	75.1 (2.0)	80.0 (2.1)
Σ octanes	traces	2.17 (0.08)	5.84 (0.2)	11.8 (0.3)	13 (0.3)

(Ru - Exposition : C₂H₆ - 50 ml/min - 150°C Hydrogénation : H₂ - 50 ml/min - 150°C)

Figure 5.5. Influence de la durée d'exposition sur l'homologation de l'éthane sur le ruthénium.



(Ru - C₂H₆ - 50 ml/min - 150°C , H₂ - 50 ml/min - 150°C - 10 min)

Remarque : La détermination de la quantité de méthane pour une exposition de 30 secondes est faussée. En effet, à la fin d'une exposition aussi courte, la production de méthane est encore importante et il en reste donc une quantité non négligeable dans le volume vide du réacteur, que notre procédure expérimentale ne nous permet pas d'éliminer. Ainsi de la même façon que nous ne pouvons mesurer l'éthane produit en hydrogénation, il ne nous est pas possible de déterminer le méthane lorsque la durée d'exposition est trop courte. Nous faisons tout de même figurer une valeur dans le tableau 5.3 afin de montrer qu'elle est surestimée. Nous n'en tiendrons pas compte dans les discussions qui vont suivre.

L'augmentation de la durée d'exposition provoque un accroissement de la quantité totale de C₃₊, tout au moins dans le domaine exploré. Si l'on considère l'évolution produit par produit, on constate que l'effet de la durée est d'autant plus important que l'hydrocarbure considéré est lourd ou cyclique. Ainsi, lorsque la durée d'exposition passe de 0.5 min à 5 min, la production de propane est pratiquement inchangée, celle de n-butane est multiplié par 1.4, celle des hexanes par 4.8 et celle des octanes par 173. Pour chaque famille d'alcanes, un palier est atteint pour une durée d'exposition de 5 minutes.

5.3.2. Cas du platine

Dans une première série d'expériences, nous avons maintenu la durée d'exposition constante à 5 minutes et fixé la température T à une valeur comprise entre 110 et 240°C :

- Exposition : C₂H₆ - 50 ml/min - 5 min - T
- Hydrogénation : H₂ - 50 ml/min - 10 min - T

Seules les quantités en C₃₊ ont été mesurées. Elles sont présentées dans le tableau 5.4 et sur la figure 5.6. En comparant ces résultats avec ceux obtenus précédemment (voir paragraphe 5.2.2.) pour des expositions de 1 minute, il est possible d'évaluer l'effet de la durée. Nous pouvons d'abord remarquer que pour ces conditions d'exposition, la production s'étend jusqu'aux C₁₀. Les évolutions avec la température sont sensiblement identiques à celles obtenues pour 1 minute d'exposition. Une différence notable réside dans le fait que les maximums de production pour l'exposition à 5 minutes sont déplacés vers les basses températures. Ainsi, le maximum de production pour la quantité totale de C₃₊ est situé à 260°C pour une exposition de 1 minute et à 220°C pour une exposition de 5 minutes.

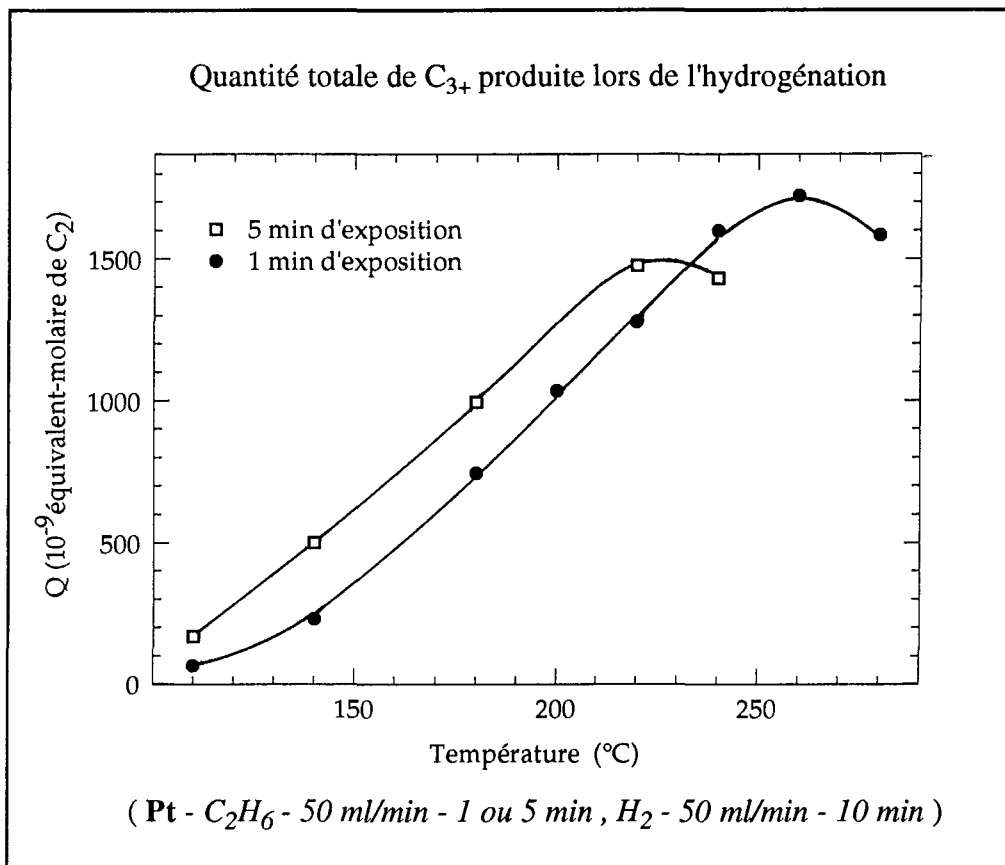
Tableau 5.4. Quantités (en 10⁻⁹ éq-mol-C₂) et sélectivités (en %, entre parenthèses dans chaque case) des hydrocarbures produits lors de cycles C₂H₆/H₂ pour 5 minutes d'exposition à l'éthane à différentes températures.

T (°C)	110	140	180	220	240
Total C3+	167	500	993	1470	1430
propane	0 (0)	0.51 (0.1)	11.4 (1.2)	45.0 (3.1)	153 (10.7)
iso-butane	traces	0.12 (0.02)	8.47 (0.9)	10.2 (0.7)	17.3 (1.2)
n-butane	158 (94.6)	426 (85.3)	497 (50.1)	193 (13.1)	171 (12.0)
cyclo-pentane	0 (0)	traces	1.13 (0.1)	21.1 (1.4)	45.9 (3.2)
iso-pentane	0 (0)	traces	0.38 (0.04)	6.91 (0.5)	13.6 (1.0)
n-pentane	traces	0.27 (0.05)	2.86 (0.3)	40.0 (2.7)	73.6 (5.1)
cyclo-hexane	traces	1.74 (0.3)	29.8 (3.0)	33.0 (2.2)	7.17 (0.5)
méthyl- cyclo-pentane	0.29 (0.2)	5.08 (1.0)	99.5 (10.0)	435 (29.5)	252 (17.6)
2 et 3 méthyl- pentane	0.49 (0.3)	1.78 (0.4)	6.93 (0.7)	19 (1.3)	26.4 (1.8)
n-hexane	6.64 (4.0)	49.4 (9.9)	210 (21.2)	122 (8.2)	81.2 (5.7)
Σ heptanes	traces	0.12 (0.02)	2.81 (0.3)	122 (8.2)	158 (11.1)
Σ octanes	1.49 (0.9)	14.6 (2.9)	122 (12.3)	344 (23.3)	304 (21.2)
Σ nonanes	0 (0)	0 (0)	0 (0)	68.1 (4.6)	101 (7.0)
Σ décanes	0 (0)	0 (0)	0 (0)	16.3 (1.1)	26.1 (1.8)

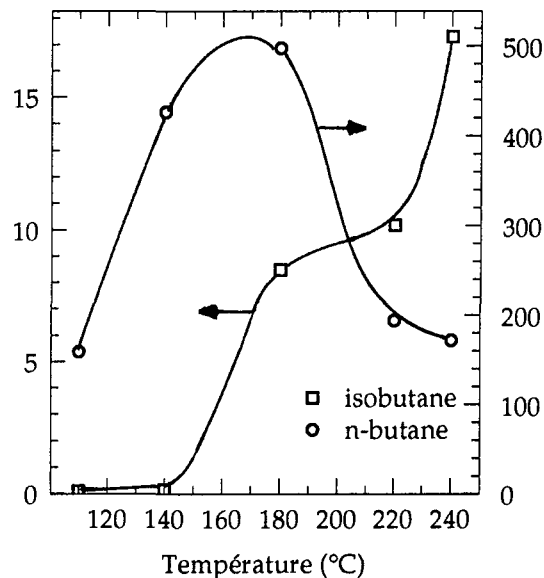
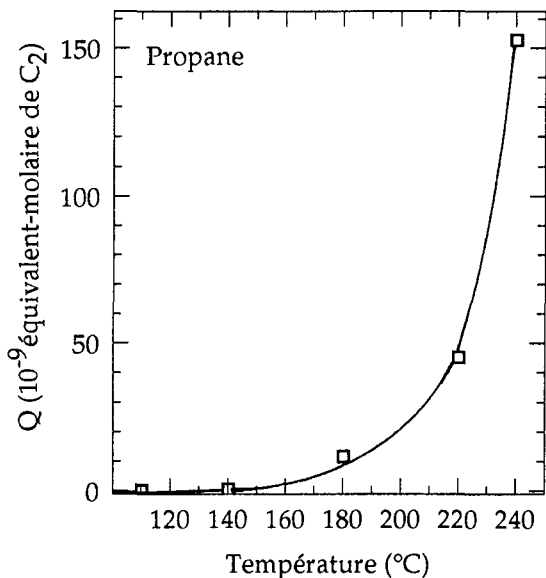
(Pt - Exposition : C₂H₆ - 50 ml/min - 5 min

Hydrogénation : H₂ - 50 ml/min - 10 min)

Figure 5.6. Effet de la température sur l'homologation de l'éthane pour 5 minutes d'exposition.

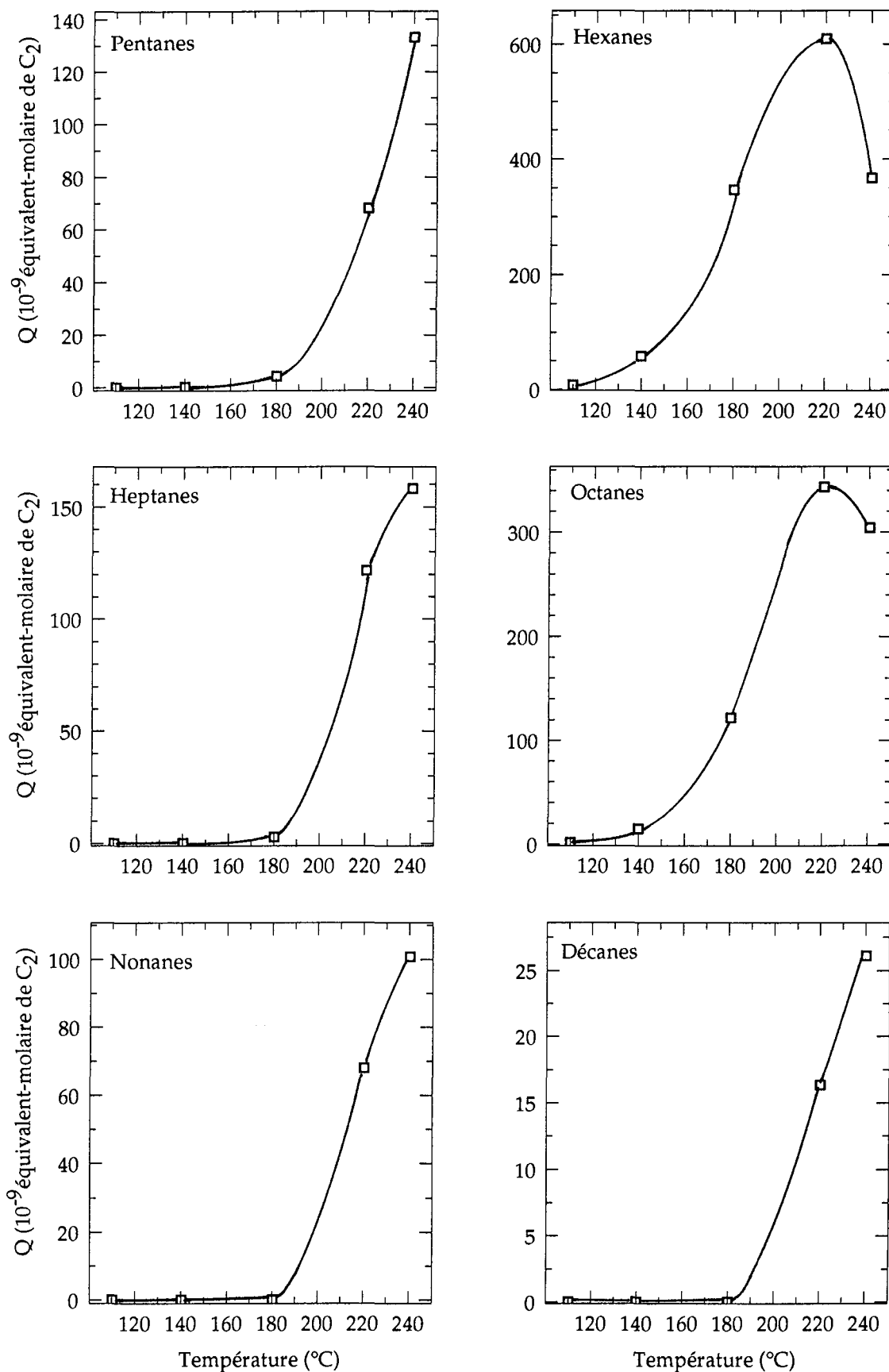


Détails des hydrocarbures formés lors de l'hydrogénation.



(Pt - C₂H₆ - 50 ml/min - 5 min , H₂ - 50 ml/min - 10 min)

Figure 5.6. Effet de la température sur l'homologation de l'éthane pour 5 minutes d'exposition.



(Pt - C₂H₆ - 50 ml/min - 5 min , H₂ - 50 ml/min - 10 min)

Dans un second temps, nous pratiquons les expériences suivantes :

- Exposition : C₂H₆ - 50 ml/min - 180°C - D
- Hydrogénation : H₂ - 50 ml/min - 180°C - 10 min

où D, la durée d'exposition à l'éthane, prend des valeurs successives fixées entre 0.5 et 5 min. Les résultats sont présentés dans le tableau 5.5 et sur la figure 5.7.

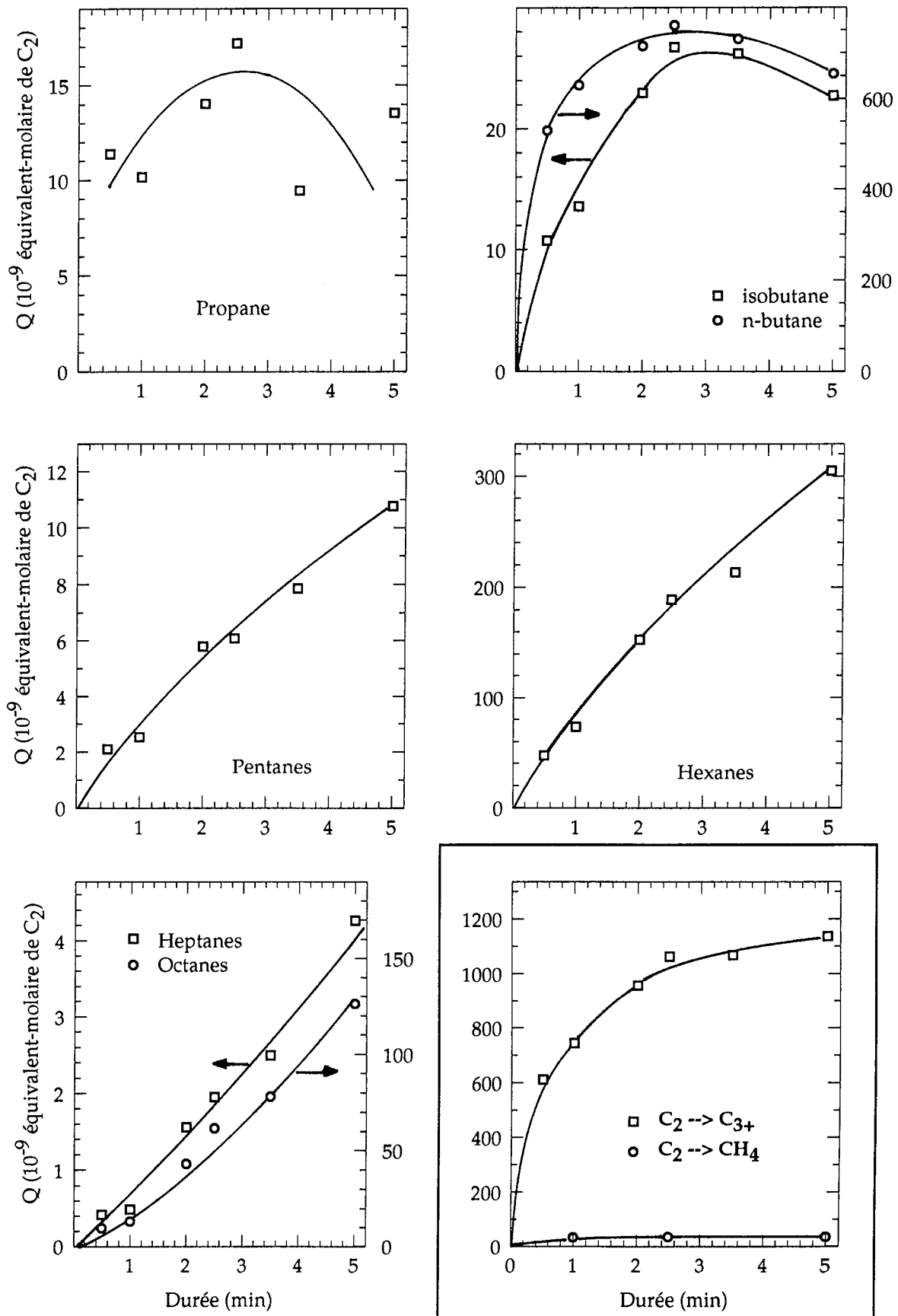
Tableau 5.5. Quantités (en 10⁻⁹ éq-mol-C₂) et sélectivités (en %, entre parenthèses dans chaque case) des hydrocarbures produits lors de cycles C₂H₆/H₂ pour différentes durées d'exposition.

durée (min)	0.5	1	2	2.5	3.5	5
méthane	(-)	32.1	(-)	33.9	(-)	34.4
% C1		1		0.9		0.9
Total C3+	611	742	954	1060	1070	1140
% C3+	(-)	22.6	(-)	29.4	(-)	29
propane	11.4 (1.9)	10.2 (1.4)	14.0 (1.5)	17.2 (1.6)	9.43 (0.9)	13.5 (1.2)
iso-butane	10.7 (1.8)	13.6 (1.8)	23.0 (2.4)	26.7 (2.5)	26.2 (2.5)	22.7 (2.0)
n-butane	530 (86.7)	630 (84.8)	715 (74.9)	760 (71.5)	730 (68.4)	655 (57.6)
cyclo-pentane	0.17 (0.03)	0.20 (0.03)	1.02 (0.1)	1.16 (0.1)	1.77 (0.2)	2.61 (0.2)
iso-pentane	0.36 (0.06)	0.41 (0.06)	1.29 (0.1)	1.40 (0.1)	2.08 (0.2)	2.42 (0.2)
n-pentane	1.56 (0.3)	1.91 (0.3)	3.47 (0.4)	3.52 (0.3)	4.00 (0.4)	5.72 (0.5)
cyclo-hexane	1.27 (0.2)	2.64 (0.4)	9.66 (1.0)	13.2 (1.2)	16.2 (1.5)	28.5 (2.5)
méthyl- cyclo-pentane	5.50 (0.9)	10.0 (1.3)	31.3 (3.3)	45.1 (4.2)	56.3 (5.3)	101 (8.9)
2 et 3 méthyl- pentane	1.26 (0.2)	1.87 (0.3)	3.85 (0.4)	5.21 (0.5)	5.91 (0.6)	8.43 (0.7)
n-hexane	39.3 (6.4)	58.4 (7.9)	108 (11.3)	125 (11.8)	135 (12.6)	167 (14.7)
Σ heptanes	0.41 (0.07)	0.48 (0.07)	1.56 (0.2)	1.95 (0.2)	2.49 (0.2)	4.26 (0.4)
Σ octanes	9.46 (1.5)	13.0 (1.8)	42.9 (4.5)	61.4 (5.8)	77.9 (7.3)	126 (11.1)
Σ nonanes	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0.27 (0.02)

(Pt - Exposition : C₂H₆ - 50 ml/min - 180°C Hydrogénation : H₂ - 50 ml/min - 180°C - 10 min)

Lorsque la durée d'exposition augmente, la production totale de C₃₊ commence par augmenter, puis atteint un palier pour une exposition de 2.5 min (voir figure 5.7). La production de méthane reste constante. De nouveau, on constate un déplacement de la sélectivité vers les lourds : la production en C₃ et C₄ passe par un maximum alors que celle en C₅₊ augmente constamment.

Figure 5.7. Influence de la durée d'exposition sur l'homologation de l'éthane sur le platine.



(Pt - C₂H₆ - 50 ml/min - 180°C , H₂ - 50 ml/min - 180°C - 10 min)

5.4. Influence du débit d'éthane

5.4.1. Cas du ruthénium

Pour étudier l'influence du débit d'éthane, nous effectuons les expériences suivantes :

- Exposition : C₂H₆ - 1 min - 150°C - d
- Hydrogénation : H₂ - 10 min - 150°C - 50 ml/min

où d, le débit d'éthane, prend les valeurs successives comprises entre 10 et 200 ml/min. Les résultats sont présentés dans le tableau 5.6 et sur la figure 5.8.

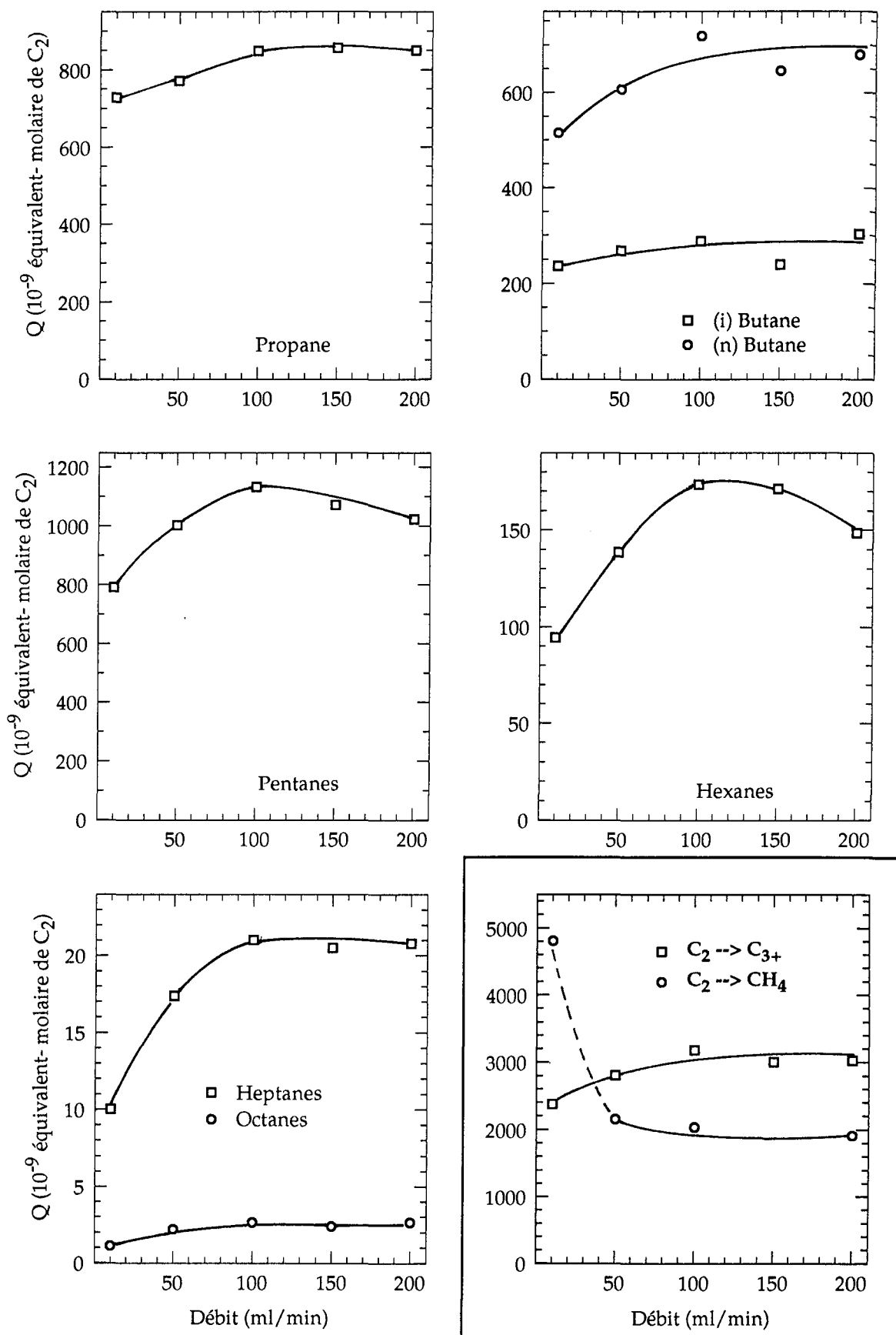
Tableau 5.6. Quantités (en 10⁻⁹ éq-mol-C₂) et sélectivités (en %, entre parenthèses dans chaque case) des hydrocarbures produits lors de cycles C₂H₆/H₂ pour différents débits d'éthane.

débit (ml/min)	10	50	100	150	200
méthane	4810	2160	2030	(-)	1910
% C1	(-)	32.4	29.1		27.4
Total C3+	2380	2800	3180	3000	3020
% C3+	42.3	42	45.6	(-)	43.4
propane	728 (30.6)	771 (27.5)	848 (26.7)	856 (28.5)	849 (28.1)
iso-butane	236 (9.9)	267 (9.5)	287 (9.0)	238 (7.9)	303 (10.0)
n-butane	515 (21.7)	607 (21.6)	718 (22.6)	646 (21.5)	679 (22.4)
cyclo-pentane	0.97 (0.04)	1.94 (0.07)	2.31 (0.07)	2.38 (0.08)	2.16 (0.07)
iso-pentane	282 (11.9)	370 (13.2)	415 (13.0)	392 (13.1)	400 (13.2)
n-pentane	508 (21.4)	630 (22.5)	715 (22.5)	675 (22.5)	620 (20.5)
méthyl- cyclo-pentane	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)
hexane ramifié	8.13 (0.3)	12.0 (0.4)	13.7 (0.4)	13.3 (0.4)	13.2 (0.4)
2 et 3 méthyl- pentane	72.6 (3.1)	104 (3.7)	131 (4.1)	130 (4.3)	108 (3.6)
n-hexane	13.6 (0.6)	22.4 (0.8)	28.8 (0.9)	28.0 (0.9)	26.6 (0.9)
Σ heptanes	10.0 (0.4)	17.4 (0.6)	21.0 (0.7)	20.5 (0.7)	20.7 (0.7)
Σ octanes	1.09 (0.05)	2.17 (0.08)	2.63 (0.08)	2.37 (0.08)	2.62 (0.09)

(Ru - Exposition : C₂H₆ - 1 min - 150°C Hydrogénation : H₂ - 10 min - 150°C - 50 ml/min)

Remarque : Comme dans les expériences à faible durée d'exposition, la détermination du méthane est faussée à faible débit. En effet, un débit trop petit ne permet pas l'évacuation du méthane produit de façon transitoire lors de l'exposition. Dans notre procédure d'analyse, ce méthane contenu dans le volume vide du réacteur est comptabilisé comme méthane issu de l'hydrogénation. Cette dernière quantité est donc surestimée comme nous le voyons dans le tableau 5.6 pour un débit de 10 ml/min. Nous n'en tiendrons pas compte dans les discussions qui vont suivre.

Figure 5.8. Influence du débit d'exposition sur l'homologation de l'éthane sur le ruthénium.



(Ru - C₂H₆ - 1 min - 150°C, H₂ - 10 min - 150°C - 50 ml/min)

Le débit de C₂H₆ a peu d'effet sur la quantité totale de C₃₊ formée : la production totale est multiplié par 1.3 lorsque le débit passe de 10 ml/min à 200 ml/min. Les produits les plus lourds sont les plus affectés, ils augmentent rapidement jusqu'à 100 ml/min, puis atteignent un palier. Nous retrouvons là des effets très comparables à ceux obtenus par augmentation de la durée d'exposition. Ils sont toutefois beaucoup moins importants. La production d'octanes par exemple est seulement multipliée par 2.4 lorsque le débit varie de 10 à 200 ml/min.

5.4.2. Cas du platine

Pour étudier l'influence du débit d'éthane, nous effectuons les expériences suivantes :

- Exposition : C₂H₆ - 1 min - 180°C - d
- Hydrogénation : H₂ - 10 min - 180°C - 50 ml/min

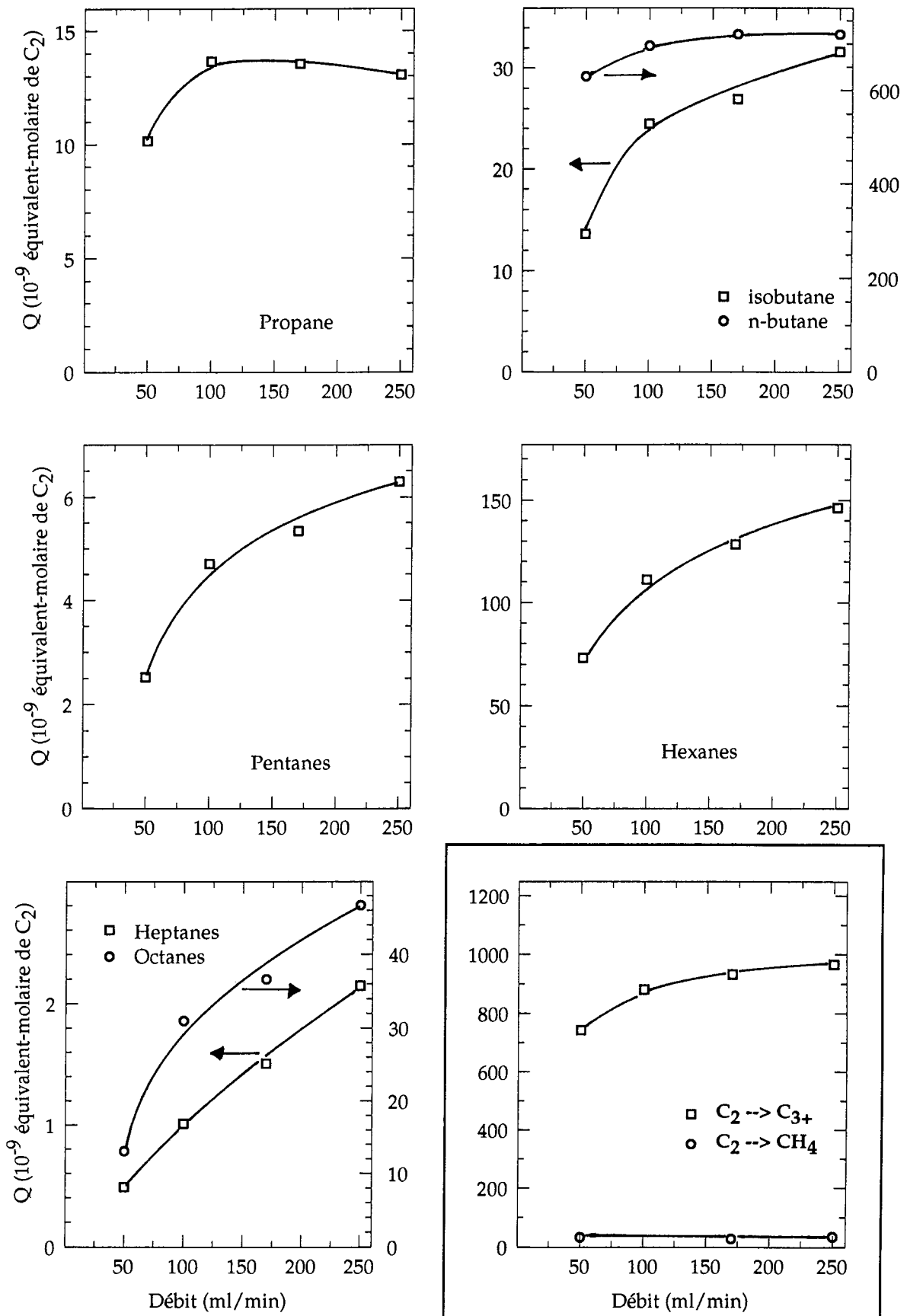
où d, le débit d'éthane est fixé successivement à des valeurs comprises entre 50 et 250 ml/min. Les résultats sont présentés dans le tableau 5.7 et sur la figure 5.9.

Tableau 5.7. Quantités (en 10⁻⁹ éq-mol-C₂) et sélectivités (en %, entre parenthèses dans chaque case) des hydrocarbures produits lors de cycles C₂H₆/H₂ pour différents débits d'éthane.

débit (ml/min)	50	100	170	250
méthane	32.1	(-)	27.8	34.6
% C1	1		0.8	1
Total C3+	742	880	932	966
% C3+	23.5	(-)	25.7	27.7
propane	10.2 (1.4)	13.6 (1.6)	13.5 (1.5)	13.0 (1.4)
iso-butane	13.6 (1.8)	24.4 (2.8)	26.9 (2.9)	31.6 (3.3)
n-butane	630 (84.8)	695 (78.9)	720 (77.2)	720 (74.5)
cyclo-pentane	0.20 (0.03)	0.75 (0.08)	0.83 (0.09)	1.10 (0.1)
iso-pentane	0.41 (0.06)	1.03 (0.1)	1.26 (0.1)	1.58 (0.2)
n-pentane	1.91 (0.3)	2.92 (0.3)	3.24 (0.3)	3.60 (0.4)
cyclo-pentane	2.64 (0.4)	5.51 (0.6)	7.83 (0.8)	10.2 (1.0)
méthyl- cyclo-pentane	10.0 (1.3)	18.8 (2.1)	23.9 (2.6)	30.8 (3.2)
2 et 3 méthyl- pentane	1.87 (0.3)	3.34 (0.4)	4.15 (0.4)	5.08 (0.5)
n-hexane	58.4 (7.9)	83.4 (9.5)	92.4 (9.9)	100 (10.4)
Σ heptanes	0.48 (0.07)	1.01 (0.1)	1.50 (0.2)	2.14 (0.2)
Σ octanes	13.0 (1.8)	31.0 (3.5)	36.7 (3.9)	46.7 (4.8)

(Pt - Exposition : C₂H₆ - 1 min - 180°C Hydrogénation : H₂ - 10 min - 180°C - 50 ml/min)

Figure 5.9. Influence du débit d'exposition sur l'homologation de l'éthane sur le platine.



(Pt - C₂H₆ - 1 min - 180 °C , H₂ - 10 min - 180°C - 50 ml/min)

De nouveau, nous constatons une faible influence du débit d'éthane, toutefois un peu plus importante que dans le cas du ruthénium. La production totale est multipliée par 1.3 pour des débits variant de 50 à 250 ml/min. Les produits les plus lourds, mais aussi les cycliques bénéficient le plus de l'augmentation de débit : Les octanes, par exemple, sont multipliés par 3.6 lorsque le débit passe de 50 à 250 ml/min.

5.5. Influence de la durée d'hydrogénation

Pour mettre en évidence l'effet de la durée d'hydrogénation, nous pratiquons des expériences de production classiques, dans lesquelles nous faisons varier la durée d'hydrogénation. Afin de ne pas surcharger ce mémoire de tableaux de résultats et de figures, nous décrirons qualitativement les principaux faits observés pour chaque métal.

5.5.1. Cas du ruthénium

Dans le cas du ruthénium, nous avons effectué les expériences suivantes :

- Exposition : C₂H₆ - 50 ml/min - 1 min - 150°C
- Hydrogénation : H₂ - 50 ml/min - 150°C - D

avec D, la durée d'hydrogénation, fixée à des valeurs comprises entre 1 et 10 min.

Nous constatons qu'au bout de 1 minute d'hydrogénation, 96% de la production totale en C₃₊ est libérée. La production des hydrocarbures légers de C₃ à C₅ est alors terminée. Celle des C₆₊ est un peu plus lente, elle est complète au bout de 5 minutes. Nous n'observons pas de différences dans les cinétiques de production des corps cycliques, ramifiés ou linéaires. Seul le nombre d'atomes de carbone présents dans la molécule détermine sa vitesse de formation.

5.5.2. Cas du platine

Dans le cas du platine, l'influence de la durée d'hydrogénation a été étudiée pour deux températures différentes :

- Exposition : C₂H₆ - 50 ml/min - 1 min - 180 ou 260°C
- Hydrogénation : H₂ - 50 ml/min - 180 ou 260°C - D

avec D, la durée d'hydrogénation, fixée entre 0.5 et 10 min.

Les évolutions avec la durée d'hydrogénation sont plus compliquées pour le platine que pour le ruthénium. Pour les expériences à 180°C, dès 30 secondes d'hydrogénation, certains corps ont atteint leur palier de production : (i) et (n) C₄H₁₀, (c)C₅H₁₀, Me-C₅H₁₁ et (n) C₆H₁₄. Il ne s'agit pas comme pour le ruthénium des corps les plus légers. Mais figurent parmi eux les produits majoritaires de l'homologation (n-butane et n-hexane) si bien que la production totale n'évolue

quasiment pas lorsque la durée d'hydrogénation passe de 0.5 à 10 min. Les autres produits et notamment le propane évoluent plus lentement vers leur palier.

A 260°C, l'ensemble des productions est ralenti : (i) et (n) C₄H₁₀, (c)C₅H₁₀, Me-C₅H₁₁ et (n) C₆H₁₄, qui sont de nouveau les produits formés le plus rapidement, atteignent leur palier aux environs de 2 minutes. Pour 30 secondes d'hydrogénation, seulement 62% de la production totale de C₃₊ est désorbée, pour 2 minutes, 83% et pour 5 minutes, 94%.

Aux deux températures étudiées, les différences observées entre les cinétiques de production des divers produits ne reposent pas là non plus sur la structure cyclique, ramifiée ou linéaire du corps.

5.6. Cycles isothermes C₂H₆/H₂ sur des surfaces préexposées à de l'hydrogène

A l'issue d'un cycle C₂H₆/H₂, la surface est principalement recouverte d'hydrogène, qui s'il n'y a pas nettoyage de la surface catalytique, peut constituer un inhibiteur vis à vis d'une éventuelle production consécutive. Afin d'observer les effets de l'hydrogène préadsorbé sur l'homologation de l'éthane, nous exposons la surface avant l'envoi d'éthane à un flux de H₂ (d=50 ml/min) à la température d'exposition durant quelques minutes. Cette procédure d'exposition est suffisante pour assurer sur chaque catalyseur un recouvrement total de la surface métallique (voir chap. 2, § 2.4.3.1). Nous effectuons alors sur ces surfaces ainsi préparées des expériences de production classiques.

5.6.1. Cas du ruthénium

L'effet de l'hydrogène préadsorbé a été étudié pour une seule température :

- Surface recouverte d'hydrogène chimisorbé
- Exposition : C₂H₆ - 50 ml/min - 1 min - 150°C
- Hydrogénation : H₂ - 50 ml/min - 10 min - 150°C

Les résultats de cette expérience sont comparés à ceux obtenus sur une surface propre. On observe de faibles variations parmi les C₃₊ qui sont de l'ordre de l'irreproductibilité (environ 10%). Dans le cas du ruthénium, à 150°C, la présence d'hydrogène préadsorbé ne modifie pas la production en hydrocarbures lourds.

5.6.2. Cas du platine

Plusieurs expériences à des températures différentes ont été effectuées :

- Surface recouverte d'hydrogène chimisorbé
- Exposition : C₂H₆ - 50 ml/min - 1 min - 180, 220, 260°C
- Hydrogénation : H₂ - 50 ml/min - 10 min - 180, 220, 260°C

Ces expériences sont comparées à celles pratiquées sur une surface propre (voir au paragraphe suivant, figure 5.11 pour T=180°C et figure 5.12 pour T=260°C). A 180°C, on constate une chute importante de la quantité de matière homologuée lorsque la surface contient de l'hydrogène préadsorbé. La quantité totale de C₃₊ formée est divisée par un facteur 3.9 par rapport à celle obtenue sur une surface propre. La diminution n'est pas identique pour chaque produit. Elle affecte d'autant plus un corps qu'il est lourd et ramifié. A 220°C, une baisse de la production en C₃₊ liée à la présence d'hydrogène préadsorbé est encore observable, mais elle est plus faible : quantité de matière homologuée divisée par 1.3. Ce sont de nouveau les hydrocarbures lourds ou cycliques qui sont les plus affectés. A 260°C, la présence d'hydrogène préadsorbé ne modifie pas la quantité totale de C₃₊ formée. Seule la production en C₇₊ est très légèrement plus faible.

5.7. Cycles isothermes C₂H₆/H₂ successifs sans régénération du catalyseur

Dans le but d'observer les éventuelles modifications engendrées par les résidus hydrocarbonés présents en surface après l'hydrogénation, nous pratiquons des cycles C₂H₆/H₂ successifs sans procéder à un nettoyage intermédiaire de la surface catalytique.

Les expériences concernant la cinétique d'hydrogénation (voir § 5.5) ont montré que quelques minutes sous hydrogène suffisent à libérer la presque totalité de ce qui est produit à la température d'expérience. Afin de raccourcir la durée des expériences suivantes, nous diminuons la durée d'hydrogénation. Seuls les hydrocarbures en C₃₊ sont analysés.

5.7.1. Cas du ruthénium

Deux expériences utilisant des durées d'hydrogénation différentes sont effectuées :

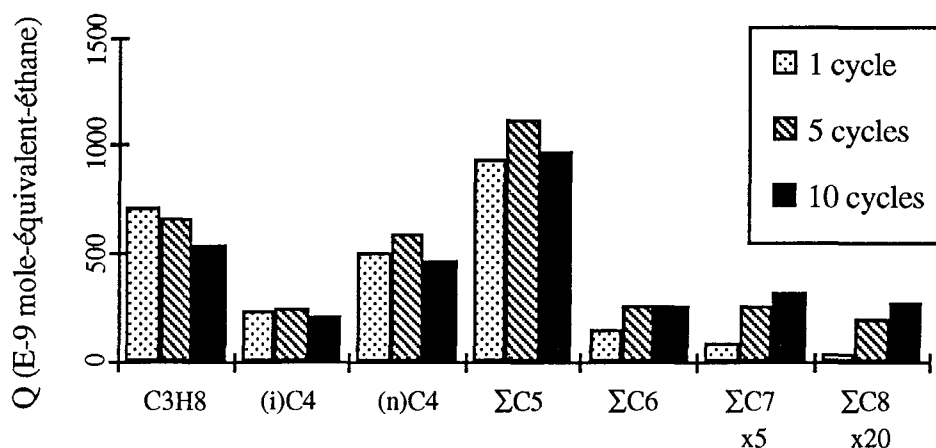
- Le cycle suivant est répété 5 fois sans régénération :
 - Exposition : C₂H₆ - 50 ml/min - 1 min - 150°C
 - Hydrogénation : H₂ - 50 ml/min - **5 min** - 150°C

Les productions correspondant au 1^{er} et au 5^{ème} cycle sont piégées et analysées.

Aucune figure n'est présentée pour cette expérience

- Le cycle suivant est répété 10 fois sans régénération :
 - Exposition : C₂H₆ - 50 ml/min - 1 min - 150°C
 - Hydrogénation : H₂ - 50 ml/min - **2 min** - 150°C

Les productions correspondant au 1^{er}, au 5^{ème} et au 10^{ème} cycle sont piégées et analysées. Les résultats concernant cette seconde série d'expériences sont présentés sur la figure 5.10.

Figure 5.10. Cycles C₂H₆/H₂ successifs à 150°C sans régénération intermédiaire du catalyseur.

(Ru - C₂H₆ - 50 ml/min - 1 min - 150°C , H₂ - 50 ml/min - 2 min - 150°C)

Au bout du 5^{ème} cycle, que la durée d'hydrogénation soit de 2 ou de 5 minutes, nous observons les mêmes variations par rapport à la production obtenue lors d'un seul cycle : diminution légère du propane et augmentation des C₄₊ d'autant plus importante que le produit est lourd (ou cyclique). Cette augmentation se poursuit uniquement pour les produits les plus lourds en C₇ et C₈. En effet, au bout du 10^{ème} cycle, la production pour les produits légers est passée par un maximum ou bien a atteint un palier. La variation de la production totale après 10 cycles ne traduit aucune désactivation.

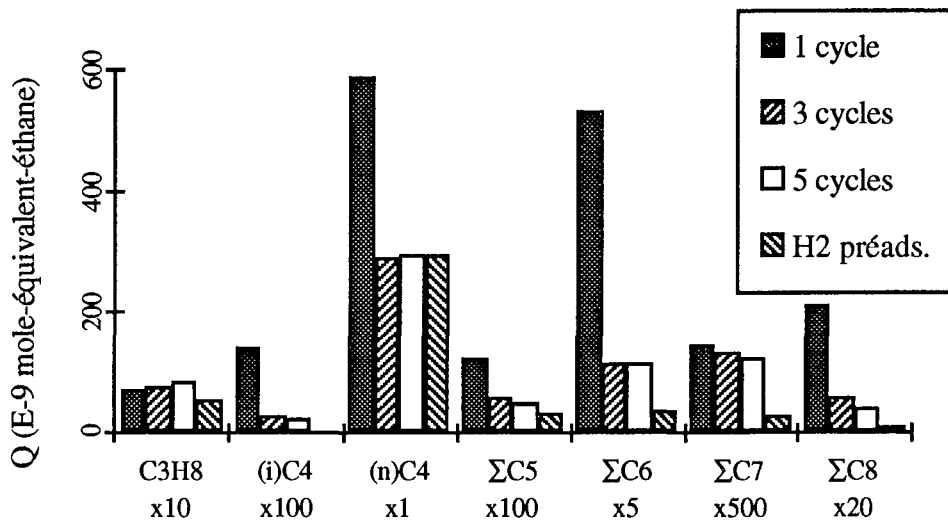
5.7.2. Cas du platine

Les expériences ont été effectuées à deux températures différentes. Le cycle suivant est répété 5 fois sans régénération :

- Exposition : C₂H₆ - 50 ml/min - 1 min - 180 ou 260°C
- Hydrogénation : H₂ - 50 ml/min - **5 min** - 180 ou 260°C

Les productions correspondant au 1^{er}, 3^{ème} et 5^{ème} cycle sont piégées et analysées. Les résultats sont présentés sur les diagrammes 5.11 et 5.12. Nous y faisons figurer également les résultats obtenus indépendamment lors d'exposition sur des surfaces recouvertes d'hydrogène préadsorbé (voir § 5.6).

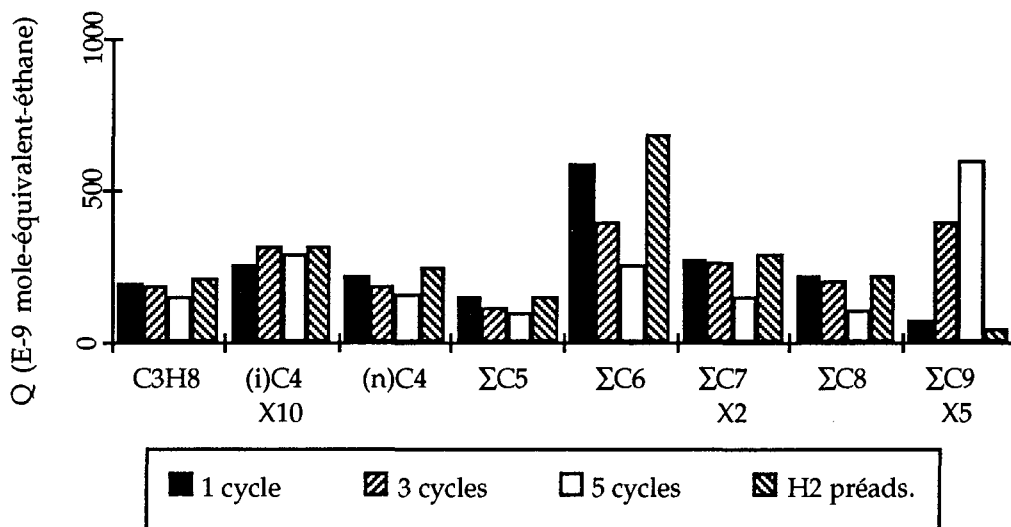
Figure 5.11. Production sur une surface recouverte d'hydrogène préadsorbé et cycles C₂H₆/H₂ successifs à 180°C sans régénération intermédiaire du catalyseur.



(Pt - C₂H₆ - 50 ml/min - 1 min - 180°C, H₂ - 50 ml/min - 5 min - 180°C)

A 180°C (voir figure 5.11), on constate une chute importante de la production entre le premier et le troisième cycle. La production totale de matière homologuée est divisée par un facteur 2 environ. Tous les produits diminuent sauf le propane qui augmente légèrement et les heptanes qui stagnent. La baisse de production est proche de celle que l'on observe sur un catalyseur pré-exposé à l'hydrogène (voir paragraphe 5.6), ce qui est tout à fait normal puisque, après le premier cycle, toutes les expositions ont lieu sur une surface recouverte non seulement de résidus hydrocarbonés, mais surtout d'hydrogène. Entre le 3^{ème} et le 5^{ème} cycle, les variations sont très faibles. La production semble s'être stabilisée.

Figure 5.12. Production sur une surface recouverte d'hydrogène préadsorbé et cycles C₂H₆/H₂ successifs à 260°C sans régénération intermédiaire du catalyseur.



(Pt - C₂H₆ - 50 ml/min - 1 min - 260°C, H₂ - 50 ml/min - 5 min - 260°C)

A 260°C (voir figure 5.12), on constate, avec la succession des cycles, une diminution qui affecte l'ensemble des produits, sauf l'iso-butane (à peu près constant) et les nonanes (forte croissance). Entre le premier et le cinquième cycle, la production totale en C₃₊ est divisée par 1.6 alors que celle en nonanes est multipliée par un facteur 8. Dans ce cas, les phénomènes sont très différents de ceux observés à 180°C, ils se rapprochent plutôt de ceux obtenus avec le ruthénium.

5.8. Effet d'une purge avant l'hydrogénation

Le balayage d'une surface pré-exposée à l'éthane, par un gaz inerte, ne provoque pas la désorption d'hydrocarbures en C₃₊, mais conduit en revanche à une production de méthane, d'éthane et d'hydrogène qui modifie la nature du film superficiel et donc la production ultérieure sous H₂ (voir chap. 4, expériences de TPD). Dans les expériences suivantes, nous effectuons une purge par un gaz inerte entre les deux étapes de notre procédure, c'est-à-dire après l'exposition et avant l'hydrogénation. Durant toute l'expérience, la température du catalyseur est maintenue constante. Sous le flux de gaz inerte, une partie de la matière superficielle faiblement chimisorbée se désorbe. Il n'est pas possible de mesurer cette quantité de matière désorbée car elle est diluée dans l'éthane résiduel contenu dans le volume vide du réacteur. Nous étudions l'influence de la purge sur la production ultérieure en C₃₊ pour différentes températures.

5.8.1. Cas du ruthénium

Nous effectuons les expériences suivantes :

- Exposition : C₂H₆ - 50 ml/min - 1 min - T
- Purge : Ar - 50 ml/min - t(purge) - T
- Hydrogénation : H₂ - 50 ml/min - 10 min - T

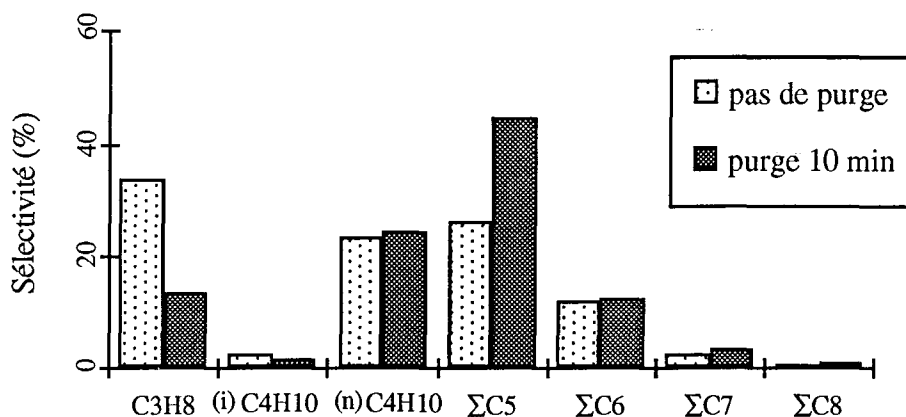
- avec
- pour T = 25°C, t(purge) = 0, 0.5, 15 ou 45 min
 - pour T = 100°C, t(purge) = 0, 1, 10, 15 ou 50 min
 - pour T = 150°C, t(purge) = 0 ou 15 min
 - pour T = 200°C, t(purge) = 0 ou 15 min

Il n'est pas question de présenter ici l'ensemble des résultats quantitatifs. Nous décrivons simplement les grandes tendances observées :

- A température ambiante, nous obtenons un résultat qui peut paraître surprenant de prime abord : la quantité totale de C₃₊ augmente avec la durée de purge. Elle est en effet multipliée par un facteur 3 lorsque l'on passe d'une purge de 0 (pas de purge) à 45 min. L'ensemble des corps augmente, mais ce sont les pentanes qui sont les plus favorisés (x 160).

- A 100°C, la purge, quelle que soit sa durée, ne modifie pas la quantité totale de matière homologuée. Elle affecte uniquement les sélectivités, favorisant de nouveau les pentanes et ceci aux dépens du propane, comme l'illustre le diagramme suivant (voir figure 5.13) :

Figure 5.13. Sélectivités parmi les C₃₊ lors d'un cycle C₂H₆/H₂ à 100°C avec ou sans purge avant l'hydrogénation.



(Ru - C₂H₆ - 50 ml/min - 1 min - 100°C , purge à l'Ar - 50 ml/min - 100°C
H₂ - 50 ml/min - 5 min - 100°C)

Sur cette figure, seul le résultat d'une purge de 10 minutes est présenté, car il s'avère que prolonger la purge au-delà de cette durée n'induit pas de changements supplémentaires.

- A 150°C, les effets dus à la purge sont très faibles et consistent uniquement en une légère augmentation des C₆₊.

- A 200°C, la purge n'induit aucun changement détectable sur la production totale en C₃₊ ainsi que sur la répartition des produits.

Effectuer avant l'hydrogénation une TPD de la température ambiante jusqu'à la température d'exposition ne doit pas avoir des effets très différents sur la production en C₃₊ de ceux induits par une purge avant hydrogénation. C'est effectivement ce que nous observons en analysant les productions issues des expériences suivantes :

- Exposition : C₂H₆ - 50 ml/min - 1 min - 100, 150, 200°C
- TPD : Ar - 50 ml/min - de la température ambiante à la température d'exposition
rampe de température = 8°C/min, ce qui correspond à des durées de purge de
10 min pour 100°C, 16 min pour 150°C et de 22 min pour 200°C.
- Hydrogénation : H₂ - 50 ml/min - 10 min - 100, 150, 200°C

La TPD avant hydrogénation ne change pas la quantité totale de matière homologuée par rapport à un cycle C₂H₆/H₂ classique. Elle conduit simplement à des changements de sélectivité identiques à ceux décrits pour les purges. D'autre part, la TPD permet d'estimer la quantité de matière désorbée avant l'envoi d'hydrogène. Il suffit pour cela de construire les spectres de désorption. A 100°C, la matière désorbée en TPD représente 15% de la matière adsorbée, à 150°C, 6% et à 200°C, 0.3%. Les espèces désorbées en TPD représentent donc de faibles quantités et on peut affirmer qu'elles ne participent pas de façon déterminante à l'homologation de l'éthane.

Pour compléter cette étude, nous effectuons les expériences suivantes. Après avoir balayé le catalyseur recouvert d'éthane chimisorbé par de l'argon pur durant 15 minutes à la température d'exposition, on envoie un mélange d'hydrogène dilué à 100 ppm dans de l'argon. Nous pensons ainsi provoquer une hydrogénation modérée et donc une désorption partielle des espèces superficielles et observer alors une chute sensible de la production en C₃₊ lors de l'hydrogénation ultérieure. Les expériences pratiquées suivent les procédures opératoires ci-dessous :

- Exposition : C₂H₆ - 50 ml/min - 1 min - T
- Purge : Ar - 50 ml/min - 15 min - T
- Hydrogénation partielle : H₂ (100 ppm) dans Ar - 50 ml/min - t(purge) - T
- Hydrogénation : H₂ - 50 ml/min - 10 min - T

avec

- pour T = 25°C, t(purge) = 1 h 15 min
- pour T = 100°C, t(purge) = 1 h 40 min
- pour T = 150°C, t(purge) = 2 h

Lors de l'envoi de l'hydrogène dilué, on observe la formation de méthane et, pour l'exposition à la température ambiante, d'éthane. Nous suivons ces productions ainsi que la consommation de l'hydrogène par des injections ponctuelles successives, respectivement sur le chromatographe à ionisation de flamme et sur celui à catharomètre. Les résultats sont présentés sur les figures 5.14. On y fait également figurer les quantités totales consommées et produites pour chacune des températures étudiées.

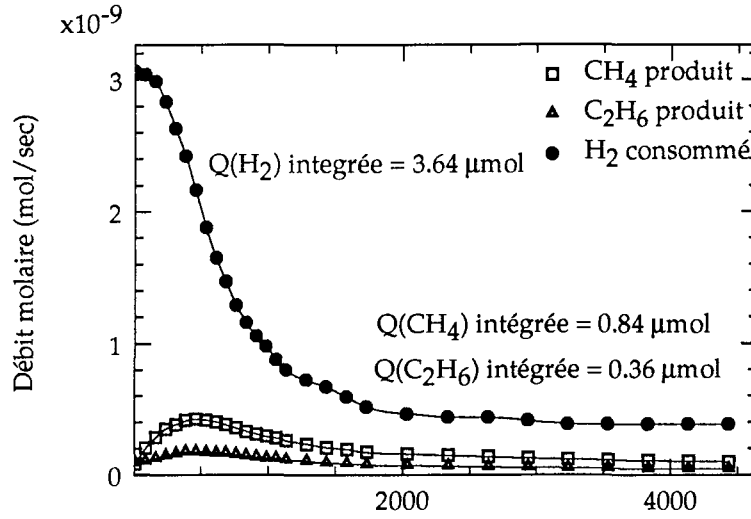
Plusieurs remarques peuvent être faites au sujet de ces résultats :

- Sous hydrogène très dilué, on ne produit que des hydrocarbures légers, quelle que soit la température d'exposition. De plus, une désorption d'éthane est observée uniquement à la température ambiante. On peut penser que, dès 100°C, les fragments en C₂, encore présents en surface après la purge à l'Ar, sont trop déficitaires en hydrogène pour pouvoir se désorber sous de si faibles pressions de H₂.

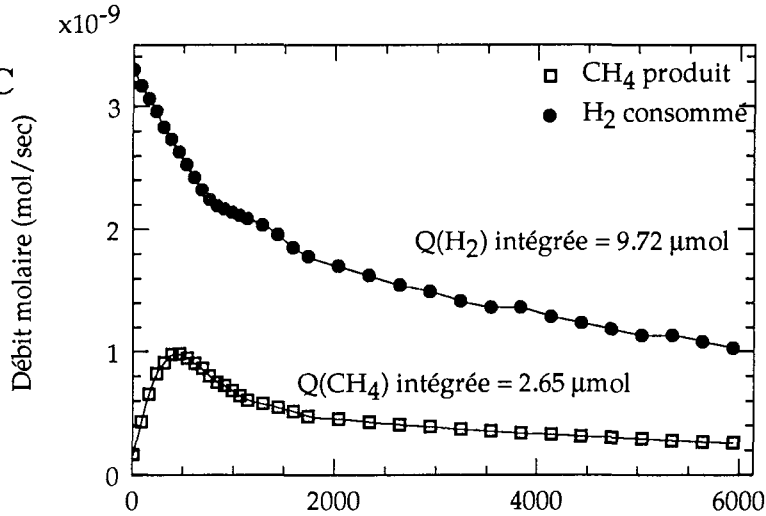
- La quantité de H₂ nécessaire à la production d'une mole de CH₄ est de 2 moles au maximum. Or nous constatons que la quantité d'hydrogène consommée est toujours supérieure au double de celle de méthane produite à 100°C et 150°C. De même, à température ambiante, un bilan

Figure 5.14. Hydrocarbures produits et hydrogène consommé lors de l'envoi d'hydrogène dilué sur une surface préexposée à l'éthane en fonction du temps.

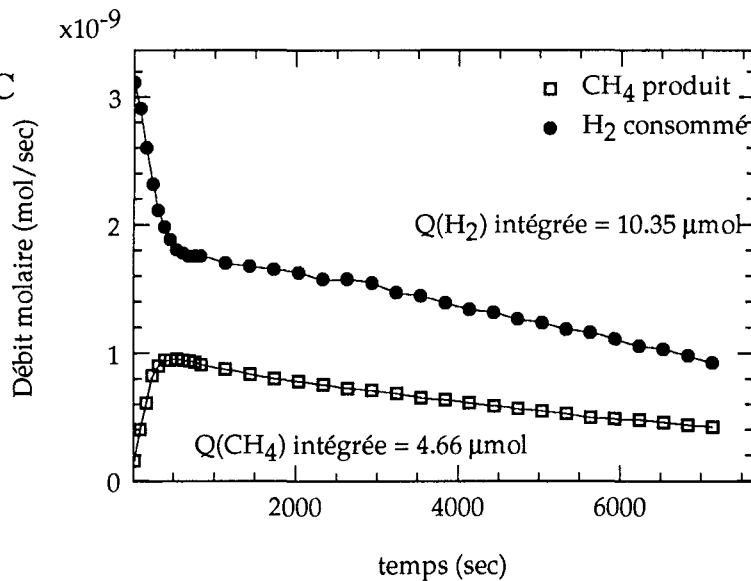
5.14.1. T=25°C



5.14.2. T=100°C



5.14.3. T=150°C



(Ru - C₂H₆ - 50 ml/min - 1 min , Ar - 50 ml/min - 15 min, H₂ dilué à 100 ppm - 50 ml/min)

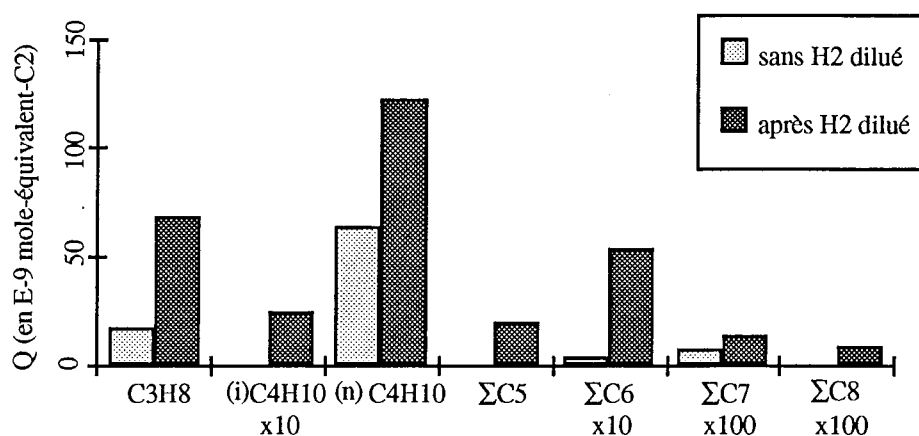
identique montre qu'une partie de l'hydrogène consommé n'est pas restituée sous forme d'hydrocarbures. Cet hydrogène s'accumule donc en surface, lié ou non à un carbone.

- Les durées d'exposition à l'hydrogène dilué sont choisies de telle façon que la quantité d'hydrocarbures produits ne soit pas négligeable devant la quantité totale d'éthane adsorbée. Pour chaque température, la quantité de matière formée sous hydrogène dilué représente 1/3 environ du total adsorbé.

Sur la figure 5.15, nous présentons sous forme d'histogramme les résultats des productions succédant au balayage par l'hydrogène dilué et nous les comparons à ceux des expériences classiques.

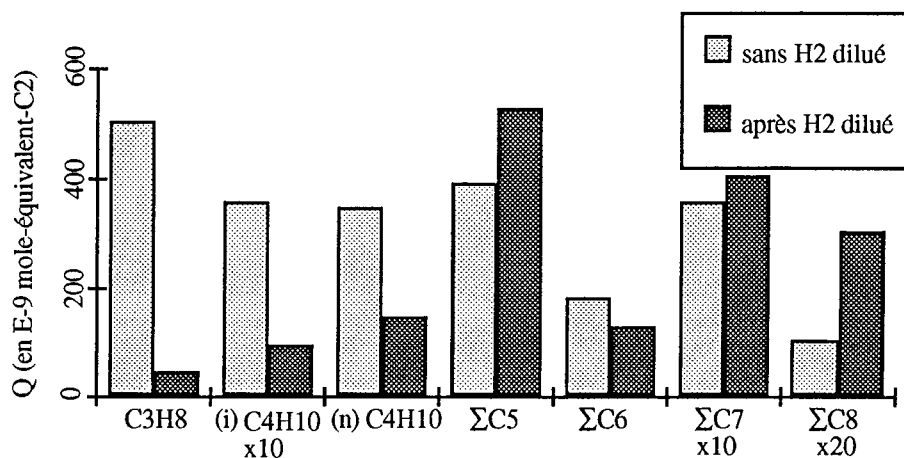
Figure 5.15. Production sous H₂ après passage de l'hydrogène dilué.

5.15.1. T=25°C

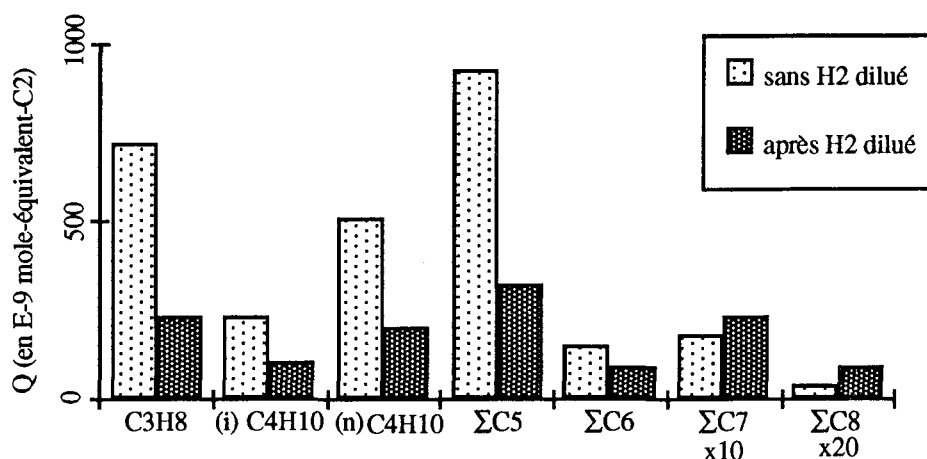


(Ru - C₂H₆ - 50 ml/min - 1 min - 25°C, H₂ (100 ppm), H₂ pur - 50 ml/min - 15 min - 25°C)

5.15.2. T=100°C



(Ru - C₂H₆ - 50 ml/min - 1 min - 100°C, H₂ (100 ppm), H₂ pur - 50 ml/min - 15 min - 100°C)

5.15.3. $T=150^{\circ}\text{C}$ 

(Ru - C₂H₆ - 50 ml/min - 1 min - 150°C, H₂ (100 ppm), H₂ pur - 50 ml/min - 15 min - 150°C)

A 25°C, nous obtenons de nouveau un résultat surprenant : la longue exposition au mélange d'hydrogène dilué provoque une augmentation de la production en C₃₊. La quantité totale de matière homologuée est multipliée par un facteur 3 environ et ce sont les pentanes qui profitent le plus de cette croissance. Par contre à 100°C et plus encore à 150°C, la quantité de matière homologuée est plus faible que celle obtenue pour une exposition classique : La quantité de C₃₊ est respectivement divisée par 1.6 et 2.6. Cependant, remarquons que certains produits lourds ont augmenté.

5.8.2. Cas du platine

Dans le cas du platine, nous effectuons les expériences suivantes :

- Exposition : C₂H₆ - 50 ml/min - 1 min - T
- Purge : Ar - 50 ml/min - t(purge) - T
- Hydrogénation : H₂ - 50 ml/min - 10 min - T

- avec
- pour T = 100°C, t(purge) = 0 ou 10 min
 - pour T = 180°C, t(purge) = 0, 0.5, 1, 5 ou 10 min
 - pour T = 260°C, t(purge) = 0, 0.5, 1, 5 ou 10 min

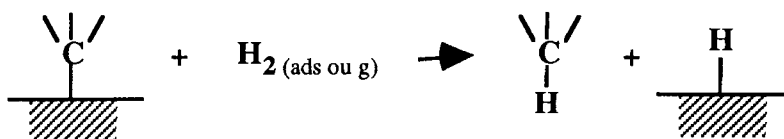
A 100°C, la purge provoque une augmentation de la quantité de C₃₊ produite. La production totale est approximativement multipliée par 2 par rapport à une expérience sans purge et l'ensemble des corps augmente. A 180°C, la production totale augmente légèrement. L'évolution corps par corps est un peu plus compliquée que précédemment. La plupart des corps augmentent sauf le n-butane, les deux méthyl-pentanes et le n-hexane qui diminuent. A 260°C, la production totale pour une purge de 10 minutes décroît de 27% par rapport à une production classique sans purge. La diminution la plus importante concerne les butanes et le n-hexane (divisés par 2 environ). Les nonanes quant à eux augmentent.

La purge manifeste la totalité de ces effets rapidement. La prolonger au-delà de 5 minutes n'induit pas de grandes modifications supplémentaires, quelle que soit la température.

5.9. Discussion

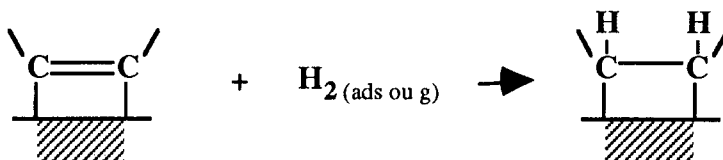
Lors de l'envoi d'hydrogène sur la surface pré-exposée à l'éthane, de nombreuses réactions peuvent se produire :

- Réactions d'hydrogénation : L'addition de H₂ sur une espèce superficielle peut se faire aux dépens d'une liaison C-M (carbone-métal) et conduire, si l'espèce n'est liée à la surface que par une seule liaison, à la formation d'un hydrocarbure saturé comme l'illustre le schéma réactionnel suivant :



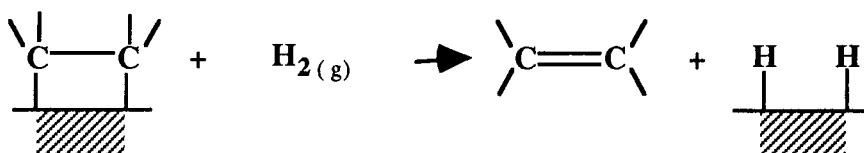
Cette réaction ressemble à une hydrogénolyse dans le sens où il y a rupture de liaison sous l'action de H₂. Sans ce processus, rien ne serait produit lors des cycles C₂H₆/H₂ et nous pouvons prévoir que les métaux présentant une trop forte affinité pour le carbone seront de mauvais catalyseurs dans notre procédure d'homologation.

Il peut exister également au sein des espèces superficielles des liaisons de type π qui s'hydrogènent en présence de H₂ :



Cette réaction, si elle a lieu, permet entre autre d'expliquer l'absence d'hydrocarbures insaturés parmi les produits formés lors d'un cycle.

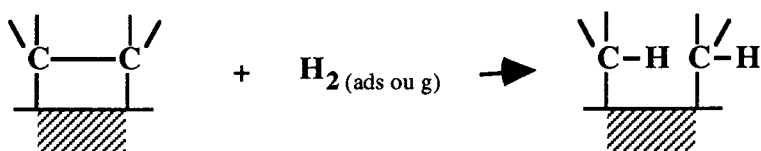
- Réactions de déplacement :



Ces réactions conduisent obligatoirement à des hydrocarbures insaturés, qui peuvent être, sous H₂, rapidement hydrogénés. C'est pourquoi cela n'est pas contradictoire avec le fait que nous n'observons pas d'hydrocarbures insaturés au cours de nos expériences.

- Réactions d'hydrogénolyse : Nous classons ces réactions en deux catégories suivant la nature de l'espèce hydrogénolysée.

- hydrogénolyse des espèces superficielles issues de la pré-exposition à l'éthane ou hydrogénolyse primaire. Ces processus consistent en des ruptures de liaisons C-C au sein des fragments hydrocarbonés comme l'illustre la réaction schématique suivante :



Cette réaction est néfaste à la formation de produits lourds puisqu'elle diminue la taille des chaînes superficielles et par conséquent celle des hydrocarbures formés. Elle peut cependant s'avérer nécessaire à la production, en permettant la fragmentation d'espèces trop oligomérisées en espèces détachables.

- hydrogénolyse des hydrocarbures formés ou hydrogénolyse secondaire : les hydrocarbures lourds sont produits sous flux d'hydrogène. Ils ont donc la possibilité, après réadsorption, de s'hydrogénolyser suivant la réaction :



L'éthane doit conduire préférentiellement à une production constituée d'alcane contenant un nombre pair d'atomes de carbone, tout au moins aussi longtemps que la liaison C-C initiale est préservée. La non-prépondérance des pairs lors d'une production peut traduire l'existence de processus de craquage lors de l'exposition (rupture de la liaison C-C en l'absence d'hydrogène) ou d'hydrogénolyse lors de l'hydrogénation (rupture de la liaison C-C en présence d'hydrogène). Dans le cadre de nos expériences, il est difficile de dire lequel de ces processus est majoritaire.

5.9.1. Effet de la température

Au cours du chapitre précédent, nous avons mis en évidence l'effet de la température sur la chimisorption de l'éthane. Quel que soit le métal considéré, une augmentation de la température d'exposition conduit à :

- un accroissement du taux de recouvrement
- une diminution du rapport H/C au sein du dépôt carboné

Si à cela nous ajoutons une mobilité plus grande des espèces superficielles avec la température, nous pouvons raisonnablement supposer que plus l'exposition a lieu à une température élevée, plus il se forme en surface des chaînes hydrocarbonées longues, plus ou moins ramifiées ou cyclisées, avec pour cas extrême, à très haute température, un dépôt de carbone élémentaire, voire de graphite.

Pour chaque métal, la production en C₃₊ commence par croître avec la température, ce qui confirme bien l'hypothèse précédente. Puis la quantité d'hydrocarbures lourds formée atteint un maximum, à 140°C pour le ruthénium, à 260°C pour le platine. Dans le cas du ruthénium, à partir de 100°C, la sélectivité parmi les C₃₊ se trouve déplacée vers les alcanes légers ce qui nous conduit à attribuer le passage par un maximum aux réactions d'hydrogénolyse. Dans un premier temps, comme le montre la position des maximums de production pour chaque famille de corps (voir figure 5.1), ces réactions affectent les hydrocarbures les plus lourds, car plus fragiles. Mais, dès 140°C, la majorité des C₃₊ subit l'hydrogénolyse et la production totale chute. Certains corps légers, éventuels produits de cette hydrogénolyse, peuvent alors se trouver renforcés. C'est le cas pour le propane et l'iso-butane. Ces expériences ne permettent pas de préciser si l'hydrogénolyse est essentiellement primaire ou secondaire.

Pour le platine, la situation est rigoureusement inverse : la sélectivité ne cesse de se déplacer vers les produits lourds lorsque la température augmente, même au-delà du maximum de production en C₃₊. Dans ces conditions, le passage par un maximum ne peut être attribué aux réactions d'hydrogénolyse. La seule explication envisageable semble être que l'augmentation de température provoque la formation de chaînes hydrocarbonées superficielles de plus en plus longues. Les précurseurs d'alcanes légers sont consommés pour conduire à des fragments plus lourds, ce qui explique par exemple que la production de n-butane passe par un maximum pour une température plus basse que celle des hexanes. A 260°C, la longueur des chaînes est telle que la matière ne peut se désorber sans se fractionner. Or le platine présentant une activité faible en hydrogénolyse, comme en témoigne la prépondérance des pairs même à haute température, la production de C₃₊ atteint un maximum.

Les comportements opposés de ces métaux illustrent le fait que le catalyseur idéal dans notre procédure d'homologation devra présenter une activité moyenne en hydrogénolyse. En effet, si cette activité est trop grande, la production sera uniquement constituée de méthane. Si elle est trop faible, le film hydrocarboné ne pourra plus être fractionné et les chaînes superficielles seront trop longues pour être détachables.

5.9.2. Effet de la durée d'exposition et du débit d'éthane

Comme nous l'avons montré au cours du chapitre précédent, une augmentation de la durée d'exposition ou du débit d'éthane permet de chimisorber un peu plus de matière, mais surtout de déshydrogéner davantage les espèces hydrocarbonées superficielles. L'augmentation de la production en C₃₊ et le déplacement de la sélectivité vers les hydrocarbures lourds lorsqu'on

accroît le débit ou la durée montre, comme nous l'avons déjà supposé, qu'une diminution du rapport H/C permet d'augmenter, dès qu'un taux de recouvrement suffisant est atteint, le nombre et la taille des oligomères superficiels. Le taux de déshydrogénation des fragments superficiels est un facteur-clé dans notre procédure d'homologation.

Dans le cas du platine, le fait que les maximums de production soient situés à des températures plus basses pour 5 minutes d'exposition par rapport à 1 minute confirme les interprétations faites au paragraphe 5.9.1. En effet, des chaînes hydrocarbonées trop longues pour être dégagées sous H₂ sont vraisemblablement obtenues à plus basses températures pour 5 minutes d'exposition que pour 1 minute d'exposition.

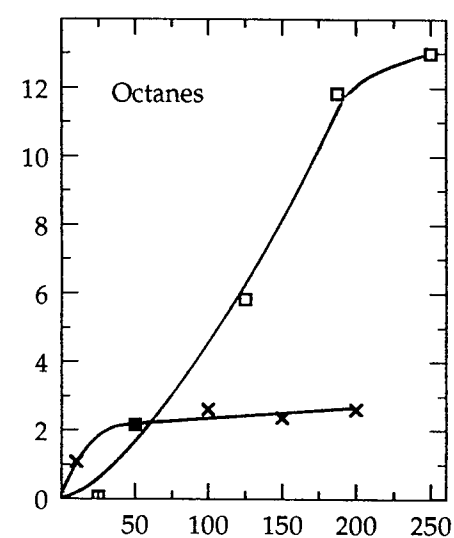
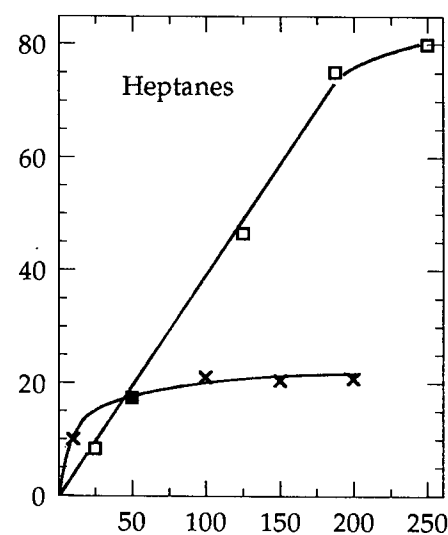
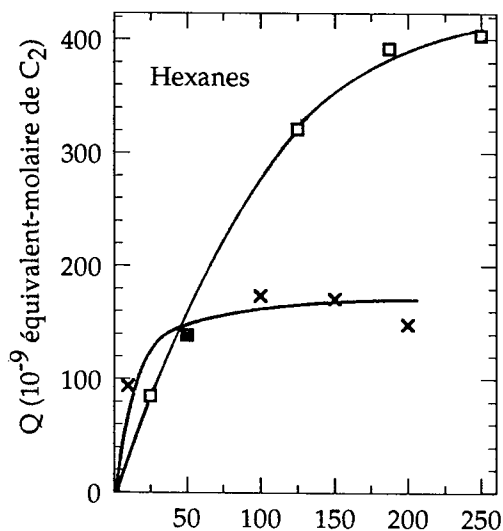
Les effets du débit et de la durée sur la production en C₃₊ sont globalement identiques. Cependant, nous pouvons remarquer que sur chaque catalyseur, la production en hydrocarbures très lourds est plus sensible à la durée d'exposition qu'au débit. Pour bien visualiser cette différence entre durée et débit, nous représentons l'évolution des quantités d'hydrocarbures produits en fonction du volume d'éthane utilisé. Ce volume de C₂H₆ traversant le réacteur lors de l'exposition est égal au produit du débit d'éthane par la durée de l'exposition et peut donc varier à débit fixe ou à durée fixe. Sur la figure 5.16, nous présentons les variations des quantités de C₆, C₇ et de C₈ (produits les plus lourds pour lesquels l'effet du débit ou de la durée se manifestent le plus ostensiblement) en fonction du volume de C₂H₆ à débit fixe (□) et à durée fixe (×). On constate bien que quel que soit le catalyseur, l'augmentation de la production est beaucoup plus importante par variation de durée que par variation de débit.

Il est intéressant alors de vérifier si une différence entre effet du débit et effet de la durée se manifeste également sur les quantités qui contrôlent l'homologation en surface, c'est-à-dire la quantité de H produit (sous forme de H₂ et de CH₄) lors de l'exposition et la quantité totale de C₂H₆ adsorbée. Pour cela, nous représentons la variations de ces grandeurs avec le volume de C₂H₆ à débit fixe (□) et à durée fixe (×) (voir figure 5.17). Aux imprécisions expérimentales près, les points issus d'expériences à débit fixe et à durée fixe se confondent au sein d'une même courbe. Ce qui signifie que pour un volume d'éthane envoyé sur le catalyseur, la quantité de H produit lors de l'exposition et la quantité de C₂H₆ adsorbée varient peu avec le débit ou la durée d'exposition, tout au moins dans les conditions expérimentales pratiquées.

Figure 5.16. Comparaison effet de la durée/débit dans l'homologation en hydrocarbures supérieurs sur platine et ruthénium.

Ru

C_2H_6 - T = 150°C
 □ - 50 ml/min - durée var.
 × - 1 min - débit var.
 H_2 - 50 ml/min - 10 min - 150°C



Pt

C_2H_6 - T = 180°C
 □ - 50 ml/min - durée var.
 × - 1 min - débit var.
 H_2 - 50 ml/min - 10 min - 150°C

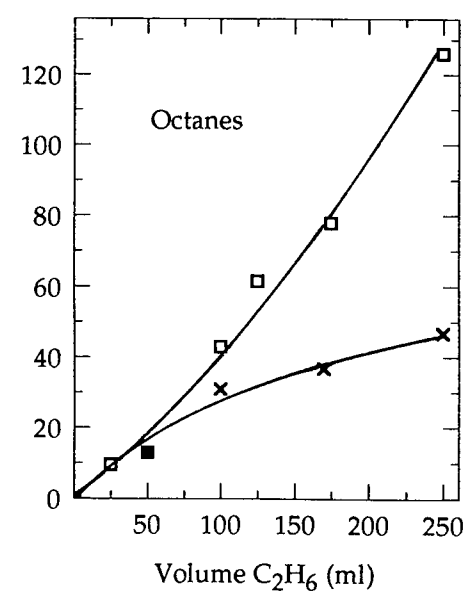
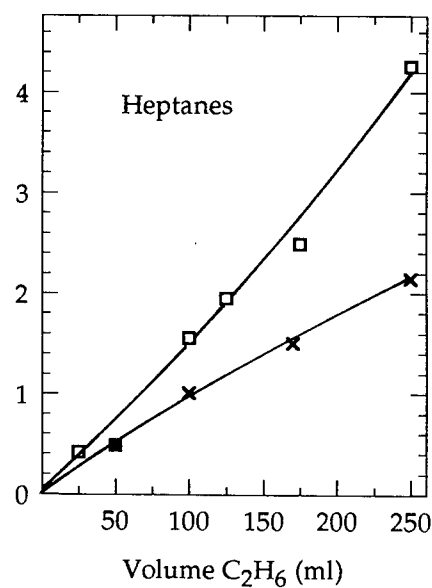
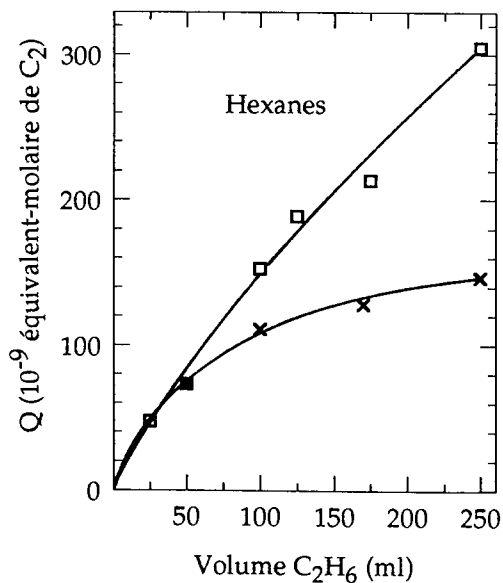
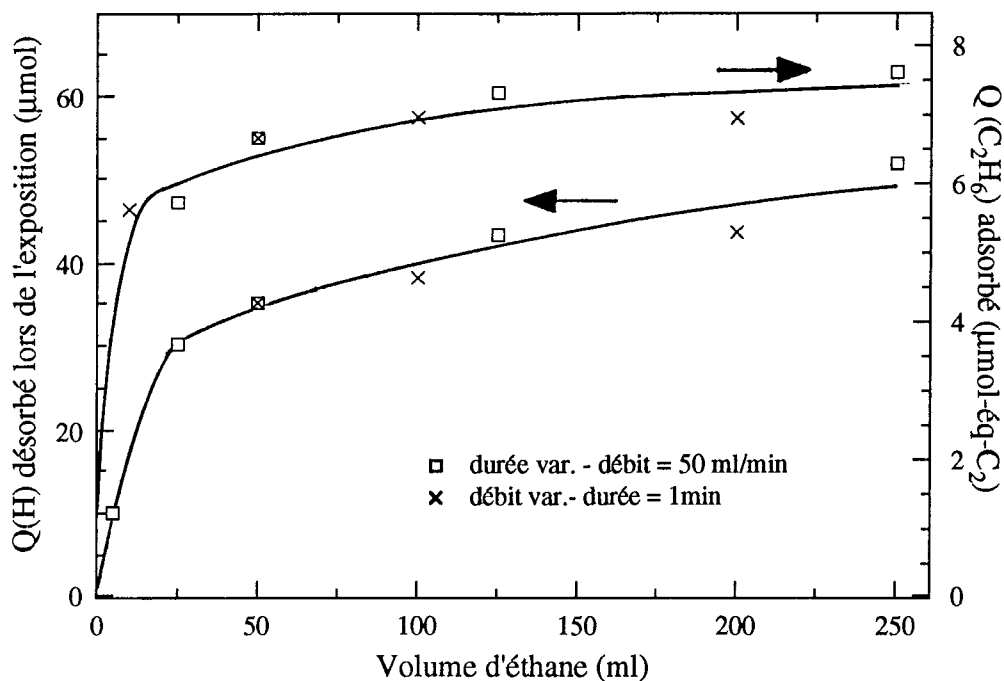


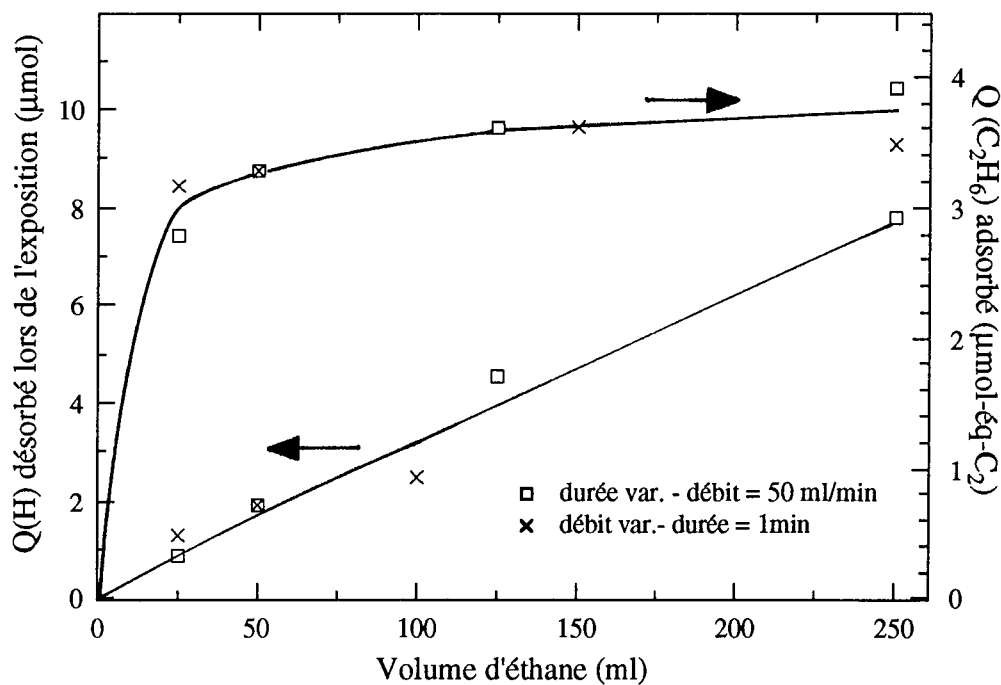
Figure 5.17. Influence du volume d'éthane utilisé sur la quantité de H produit lors de l'exposition et sur la quantité de C₂H₆ adsorbée.

Figure 5.17.1. Cas du ruthénium.



(Ru - Exposition : C₂H₆ - 150°C)

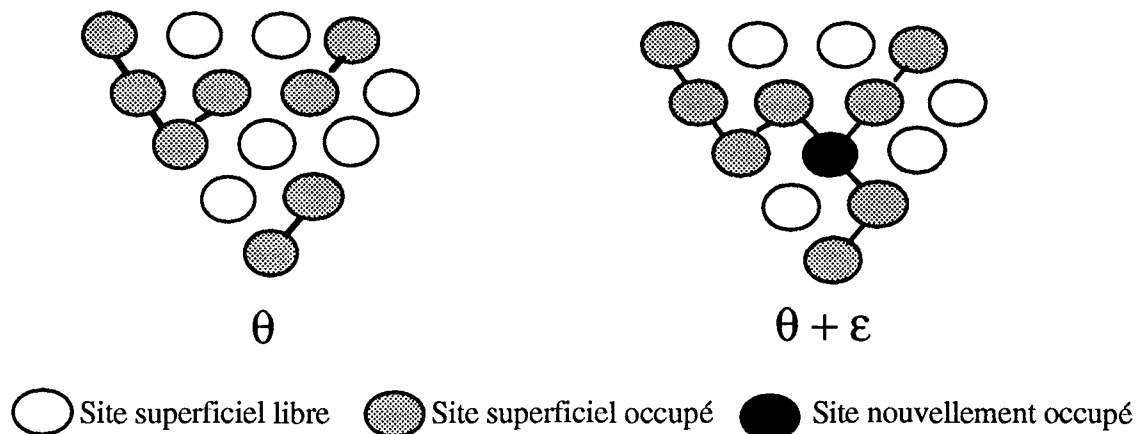
Figure 5.17.2. Cas du platine.



(Pt - Exposition : C₂H₆ - 180°C)

Toutefois, de faibles variations au niveau du film superficiel peuvent suffire à expliquer des changements importants dans la production ultérieure sous H₂. Le schéma suivant illustre cela :

Variation de l'homologation en surface par addition d'une faible quantité de matière.



Si les phénomènes mentionnés ci-dessus n'ont pas lieu, il nous faut alors envisager un facteur supplémentaire, en dehors de la quantité de matière adsorbée et du rapport H/C au sein du dépôt superficiel, qui agisse sur l'homologation en surface et qui soit entièrement fonction de la durée d'exposition. La seule hypothèse envisageable est celle d'un réarrangement des espèces superficielles durant l'exposition. En effet, il n'est pas exclu que les fragments hydrocarbonés puissent migrer en surface et former de nouvelles liaisons C-C. Le déplacement de la matière en surface étant vraisemblablement lent, des durées d'exposition élevées sont nécessaires pour observer de façon sensible cette maturation du film superficiel, ce qui est cohérent avec les comportements mis en évidence sur la figure 5.16.

Pour vérifier cette hypothèse, il suffit d'effectuer une expérience simple consistant à fermer le réacteur sur lui-même à l'issue de l'exposition, avant l'admission de l'hydrogène afin de permettre l'éventuel réarrangement des fragments superficiels. Cette expérience a été réalisée dans le cadre des expériences dithermes (voir chap. 6) et a confirmé l'existence du phénomène de maturation.

5.9.3. Effet de la durée d'hydrogénation

Sur Pt comme sur Ru, la durée d'hydrogénation nécessaire à l'épuisement de la production est de l'ordre de quelques minutes. Les cinétiques de production sont toutefois très différentes suivant le métal considéré et la compétition entre les différentes réactions qui se produisent sous H₂ permet d'expliquer les comportements observés. Ainsi, on peut supposer que:

- Sur le ruthénium, à 150°C, la vitesse des réactions d'hydrogénolyse primaire est plus grande que celle des réactions d'hydrogénation. Dès l'envoi d'hydrogène, de nombreuses ruptures C-C vont se produire, conduisant à une fragmentation du dépôt hydrocarboné. L'hydrogénation et

donc la désorption vont être d'autant plus rapides que l'espèce comporte peu de liaisons C-M à rompre, ce qui est vérifié par les corps légers. La non-prédominance des produits pairs confirme également la rapidité des processus d'hydrogénolyse primaire. On peut de plus affirmer que les réactions d'hydrogénolyse secondaire sont peu importantes. Si tel n'était pas le cas, la production des hydrocarbures légers, issus d'hydrogénolyses secondaires, devrait se poursuivre parallèlement à la production des lourds. Or ce n'est pas ce que l'on observe expérimentalement à 150°C.

- Sur le platine, la vitesse des réactions d'hydrogénation est supérieure à celle des réactions d'hydrogénolyse primaire. L'ensemble des espèces superficielles désorbables par simple hydrogénation va donc conduire à une production rapide. L'éventuelle non-intervention des processus d'hydrogénolyse en ce qui concerne ces hydrocarbures produits rapidement nous permet de faire quelques hypothèses sur la nature du film superficiel. En effet, dans ce cas, la production reflète l'état de la matière en surface : des fragments peu déshydrogénés de type C₄, C₅ cyclique et C₆ sont donc relativement abondants à l'issue de l'exposition à 180°C et vont donner naissance à la production rapide de butanes, cyclo-pentane et hexanes observée. L'obtention des autres produits fait intervenir des ruptures de liaisons C-C au sein d'un dépôt hydrocarboné plus oligomérisé (hydrogénolyse primaire) ou parmi les hydrocarbures formés (hydrogénolyse secondaire), ce qui explique que leur formation soit plus lente. A 260°C, toutes les productions sont ralenties. L'accélération des vitesses d'hydrogénation et d'hydrogénolyse primaire due à l'augmentation de la température du catalyseur ne permet pas de compenser le ralentissement lié à la nature du film superficiel, plus déshydrogéné et plus oligomérisé.

5.9.4. Hydrogène préadsorbé et cycles successifs sans régénération

Sur le platine, à "basse" température (T=180°C), l'hydrogène préadsorbé a un effet néfaste sur l'homologation de l'éthane. Nous aurions certainement observé un comportement identique avec le ruthénium, si le domaine d'étude avait été étendu à des températures plus basses que 150°C. Aux faibles températures, l'hydrogène préadsorbé empêche la chimisorption de l'éthane sur les sites qu'il occupe. D'autre part, il diminue la déshydrogénation du film hydrocarboné durant l'exposition. Ces deux effets s'opposent à la formation d'oligomères en surface et donc à la production d'hydrocarbures lourds.

Lorsque la température de l'expérience augmente, l'influence de l'hydrogène préadsorbé décroît. En effet, l'éthane se chimisorbe sur les sites disponibles et l'hydrogène se laisse plus facilement chasser puisqu'il se désorbe spontanément plus facilement. De plus, les processus de rupture de liaison prennent de l'importance, assurant des taux de déshydrogénation convenables, notamment grâce à la formation de méthane durant l'exposition.

Lors de cycles successifs sans régénération, la deuxième exposition et les suivantes s'effectuent sur une surface recouverte principalement d'hydrogène, mais aussi de fragments hydrocarbonés résiduels. La production d'hydrocarbures lourds lors de l'hydrogénation a lieu à

condition que l'un ou l'autre de ces résidus superficiels n'aient pas inhibé de façon trop importante la chimisorption de l'éthane et la formation des oligomères en surface lors de l'exposition.

A 180°C, sur le platine, la production en C₃₊ après le premier cycle est très proche de celle obtenue sur une surface recouverte d'hydrogène préadsorbé et elle se stabilise pour les cycles suivants. L'hydrogène superficiel est donc le principal responsable de la baisse de production. La désactivation du catalyseur par accumulation de fragments hydrocarbonés est peu importante à 180°C. A 260°C, la présence d'hydrogène préadsorbé sur Pt a peu d'effet sur la production en C₃₊. Dans ces conditions, il se forme en revanche plus de résidus hydrocarbonés superficiels. Leur accumulation en surface au cours des cycles successifs va conduire à une désactivation progressive du catalyseur, qui se manifeste par une diminution des produits légers. Les espèces résiduelles peuvent d'autre part s'intégrer aux chaînes hydrocarbonées formées lors de l'exposition et permettre un accroissement de la taille des oligomères. On observe après plusieurs cycles une augmentation de certains produits lourds, qui, représentant de faibles quantités ($\Sigma C_9 = 1\%$ de la quantité totale de C₃₊ produit lors du premier cycle), ne compense pas la décroissance générale. L'extraction de la matière superficielle par H₂ n'est pas totale.

Dans le cas du ruthénium, à 150°C, on ne constate ni inhibition due à la présence d'hydrogène préadsorbé, ni désactivation du catalyseur par accumulation de résidus hydrocarbonés. On observe uniquement un léger déplacement de la sélectivité en faveur des lourds, liée au maintien de fragments hydrocarbonés en surface après hydrogénation pouvant permettre l'augmentation de la taille des chaînes. Ces différences de comportements entre les deux métaux peuvent de nouveau être attribuées à leur pouvoir hydrogénéolysant, qui dans le cas du ruthénium empêche la formation de chaînes hydrocarbonées trop longues et donc non détachables sous H₂.

5.9.5. Purge par un gaz inerte avant l'hydrogénation

L'action de la purge à l'argon après exposition à l'éthane est double :

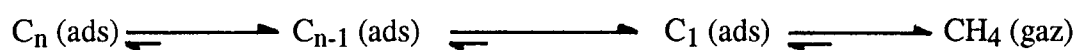
- Le balayage par un gaz inerte provoque la désorption de fragments hydrocarbonés faiblement chimisorbés. Dans le cas du ruthénium, les espèces superficielles se déshydrogènent rapidement et la quantité de matière désorbée sous inerte reste toujours faible (voir chap. 4, § 4.2.1.2 : TPD sur Ru). C'est pourquoi sur ce métal, la purge avant hydrogénation ne provoque jamais de diminution de la production ultérieure en C₃₊. Pour observer une baisse de la quantité homologuée, il nous a fallu recourir à l'utilisation d'hydrogène dilué. En revanche, dans le cas du platine, la matière est moins déshydrogénée et à 260°C, où la désorption sous inerte est encore importante (voir chap. 4, § 4.2.2.2 : TPD sur Pt), nous observons une diminution de la quantité de C₃₊ sous l'influence de la purge.

- La purge permet de prolonger la déshydrogénation des fragments superficiels et provoque la formation d'oligomères plus longs. Cela se manifeste dans de nombreuses expériences par l'augmentation des lourds et même, dans le cas où le rapport H/C à l'issue de

l'exposition est encore élevé, notamment pour les expériences à température ambiante sur Ru, par une augmentation de la quantité totale de C₃₊ formée.

La purge introduit également un délai entre l'exposition et l'hydrogénation pendant lequel les espèces superficielles ont la possibilité de se réarranger. De nouveau, nous retrouvons le phénomène de maturation du film hydrocarboné évoqué au paragraphe 5.9.2 et qui sera confirmé expérimentalement au chapitre suivant.

Sur le ruthénium, l'hydrogénation par de l'hydrogène dilué à 100 ppm dans de l'argon ne conduit qu'à des hydrocarbures légers. Or si l'envoi d'hydrogène sous 1 bar dans les cycles CH₄/H₂ est nécessaire pour contourner la barrière thermodynamique (voir chap. 1, analyse thermodynamique), il n'en est pas de même avec l'éthane. En effet, la formation de méthane à partir d'éthane lors de l'exposition est productrice d'énergie et l'on peut s'attendre à ce que l'homologation de C₂H₆ en hydrocarbures plus lourds soit thermodynamiquement possible pour des pressions très inférieures à 1 bar. Nous reviendrons sur ce point en conclusion, mais l'expérience nous montre déjà que l'envoi d'hydrogène à 10⁻⁴ bar ne permet pas la formation de C₃₊. On peut alors imaginer sous de faibles pressions de H₂, un déplacements vers la droite des équilibres superficiels suivants :



La production sous H₂ pur après balayage à l'hydrogène dilué (voir figure 5.15) montre que ces déplacements n'ont pas lieu. Au contraire, l'envoi au préalable d'hydrogène sous basse pression a déplacé les sélectivités de l'hydrogénation ultérieure vers les hydrocarbures plus lourds. En effet, à 100 et 150°C, seuls les précurseurs d'hydrocarbures les plus légers ont été consommés sous H₂ dilué pour conduire à la formation de méthane et d'éthane. Ce comportement montre que des équilibres de surface tels que ceux écrits précédemment sont lents à s'établir. Nous aurons d'ailleurs confirmation de cela dans l'annexe 1.

Pour conclure, on peut dire que la purge après exposition ne provoque jamais de chute importante de la production en C₃₊. La matière superficielle qui conduit à des hydrocarbures lourds ne se désorbe pas sous inerte. L'absence d'hydrogène et donc la difficulté pour des chaînes longues de se désorber uniquement à partir de l'hydrogène superficiel en sont les causes.

5.9.6. Comparaison avec des résultats identiques obtenus avec le méthane

Belgued (7) a montré que l'homologation du méthane selon la procédure cyclique conduit à une production d'hydrocarbures saturés jusqu'en C₇ sur le platine et jusqu'en C₈ sur le ruthénium. L'utilisation de l'éthane comme réactif permet de former dans des conditions plus douces (durée, débit et température plus faibles) des alcanes jusqu'en C₁₀. Pour les deux réactifs, les paramètres d'exposition ont des effets globalement identiques. L'amplitude des variations est cependant

moindre pour l'éthane. Comme pour les expériences de chimisorption, ces différences s'expliquent par la plus grande inertie chimique du méthane par rapport à l'éthane.

Dans le cas du méthane, on retrouve les maximums de production en fonction de la température. Ils sont situés à des températures, 160°C sur Ru et 250-260°C sur Pt, proches de celles observées pour l'éthane. Les maximums sont donc essentiellement fonctions du catalyseur, ce qui est en accord avec les interprétations, qui nous avaient fait attribuer ces comportements à l'activité en hydrogénolyse de chaque métal.

Dans les conditions pratiquées par Belgued, les produits majoritaires formés à partir de méthane sur Ru sont l'éthane et le n-pentane. L'utilisation d'éthane conduit surtout à la formation de propane, de n-butane et de n-pentane. A basse température, on obtient principalement le produit résultant d'une dimérisation, c'est-à-dire éthane à partir de méthane, n-butane à partir d'éthane. Entre 100 et 150°C, le n-pentane représente une part non négligeable de la production en plus lourds pour les deux réactifs. Cette faculté du ruthénium à former des espèces en C₅ peut être attribuer à la structure superficielle du catalyseur, qui pourrait favoriser les fragments comprenant 5 atomes de carbone. Mais on peut également penser que dans ce domaine de température, le pentane est l'hydrocarbure le plus lourd, qui reste peu affecté par l'hydrogénolyse, sa production pouvant même se trouver renforcée par la dégradation d'espèces supérieures. A haute température, l'hydrogénolyse contrôle l'ensemble de la production. L'homologue supérieur majoritaire formé dans ces conditions est donc l'hydrocarbure comprenant un carbone de plus que le réactif. Sur le platine, aux basses températures pratiquées, le produit majoritaire est de nouveau le dimère, quel que soit le réactif considéré. A plus haute température, les pentanes et notamment le cyclo-pentane représentent des quantités importantes dans le cas du méthane. Pour l'éthane, les produits majoritaires restent les alcanes comportant un nombre pair d'atomes de C jusqu'à 240°C. L'aptitude du platine à former des cycles en C₅ se manifeste par une production importante de méthyl-cyclo-pentane. Remarquons qu'il est difficile d'envisager un précurseur cyclique à 5 atomes de carbone sur un réseau dont les plan denses sont de symétrie 6, sans faire intervenir les défauts. Sur le platine, les sélectivités parmi les C₃₊ varient suivant le réactif alors que sur le ruthénium, elles sont très semblables. Le film superficiel formé sur le platine, métal peu actif dans la rupture C-C, garde un souvenir du réactif qui lui a donné naissance.

Molina (8) a montré que sur Ni, la production de C₂₊ au cours d'un cycle ditherme CH₄/H₂ est pratiquement achevée après 1 minute d'hydrogénation et que la formation est d'autant plus rapide que l'hydrocarbure considéré est léger. Le nickel présente une activité en hydrogénolyse proche de celle du ruthénium (87), son comportement lors de l'hydrogénation est identique à celui de Ru, confirmant nos interprétations.

5.10. Conclusion

L'exposition successive du Pt ou du Ru à un courant d'éthane puis d'hydrogène conduit à la formation de C₃₊. Ce résultat n'est pas surprenant puisque la formation d'hydrocarbures plus lourds suivant la procédure en deux étapes déjà observée dans le cas du méthane (19) avait toutes

les chances de se produire avec l'éthane, molécule moins inerte chimiquement. Cependant, la grande différence qui existe avec le méthane réside dans la possibilité de former à partir d'éthane un produit plus léger, en l'occurrence du méthane. Ainsi, un des avantages majeurs de notre procédure en deux étapes, qui, contrairement au procédé oxydant, ne dégrade pas le réactif non transformé, disparaît dès lors que l'on utilise un hydrocarbure contenant plus d'un atome de carbone. Cette dégradation du réactif initial ne conduit toutefois pas à des espèces aussi dévalorisées que les sous-produits obtenus dans le couplage oxydant. Mais, il se peut si les conditions sont mal choisies et/ou que le catalyseur possède une très grande activité en hydrogénolyse, que le produit majoritaire soit surtout du méthane (voir production sur le ruthénium à 200°C, par exemple).

La production d'hydrocarbures plus lourds sous H₂ nécessite au préalable l'existence de précurseurs superficiels possédant au minimum le même nombre d'atomes de carbone. Les évolutions de la production en C₃₊ en fonction des différents paramètres ont permis de mettre en évidence les deux principaux facteurs favorisant l'allongement des oligomères de surface :

- un rapport H/C bas
- un taux de recouvrement élevé

Les hydrocarbures formés lors d'un cycle isotherme C₂H₆/H₂ constituent une image du film chimisorbé aux réactions d'hydrogénolyse près. Or, ces réactions peuvent être très importantes, notamment sur le ruthénium. Dans le but de les minimiser, nous allons pratiquer au cours du chapitre suivant des cycles dithermes où la seconde étape a lieu à une température plus basse que celle de la première étape. Dans ces conditions, nous pensons améliorer notre production en C₃₊, mais aussi la représentation que l'on se fait du film superficiel.

- C H A P I T R E 6 -

***PRODUCTION d'HYDROCARBURES SUPÉRIEURS
dans des CYCLES DITHERMES d'ALIMENTATION ALTERNÉE
en ÉTHANE et en HYDROGÈNE***

- PLAN -

6.1. Procédure expérimentale	152
6.2. Cycles dithermes C ₂ H ₆ /H ₂ à T ₁ constant	153
6.2.1. Cas du ruthénium	153
6.2.2. Cas du platine	157
6.2.3. Discussion	162
6.3. Cycles dithermes C ₂ H ₆ /H ₂ à T ₂ constant	163
6.3.1. Cas du ruthénium	163
6.3.2. Cas du platine	166
6.3.3. Discussion	167
6.4. Conclusion	169

6. PRODUCTION D'HYDROCARBURES SUPÉRIEURS DANS DES CYCLES DITHERMES D'ALIMENTATION ALTERNÉE EN ÉTHANE ET EN HYDROGÈNE

Dans les cycles dithermes, nous faisons varier la température entre les deux étapes de l'expérience. La variation s'effectue toujours dans le sens d'une diminution de la température lors de la seconde étape. En effectuant l'hydrogénation à plus basse température, nous pensons minimiser les réactions d'hydrogénolyse et donc orienter l'homologation vers les plus lourds. Cependant, la diminution de température va aussi défavoriser les processus d'hydrogénation et de désorption, notamment en ce qui concerne les chaînes très longues. Des températures d'hydrogénation très basses ne seront pas forcément optimales pour la production de lourds.

6.1. Procédure expérimentale

La surface est préparée selon la procédure habituelle (voir chap. 2, § 2.4.4.). On l'expose à un flux d'éthane dans des conditions choisies. A l'issue de cette exposition, le réacteur est fermé sur lui-même et refroidi jusqu'à la température d'hydrogénation. L'envoi d'hydrogène provoque alors une production transitoire d'hydrocarbures, que l'on analyse par piégeage. Le catalyseur est ensuite régénéré selon la méthode classique.

La phase de refroidissement dure environ une minute. Pendant ce temps, le dépôt superficiel peut évoluer soit par adsorption supplémentaire d'éthane contenu dans le volume creux du réacteur, soit par réarrangement des fragments superficiels formés (phénomène de maturation de la surface déjà évoqué au chap. 5, § 5.9.2 et 5.9.5). Afin d'estimer l'effet de l'exposition statique sur la production de lourds, nous avons effectué les expériences suivantes :

- Exposition : C₂H₆ - 50 ml/min - 1 min - T
 puis 1 min d'exposition statique, réacteur fermé en présence d'éthane, à T
- Hydrogénation : H₂ - 50 ml/min - 10 min - T

Dans l'étude des cycles dithermes, aucune mesure du méthane formé n'a été effectuée parce que la phase de refroidissement est assez délicate et qu'il aurait fallu la répéter plusieurs fois pour obtenir une détermination du méthane produit.

Présentation des résultats

Dans tout ce chapitre, nous notons T₁, la température d'exposition et T₂, la température d'hydrogénation. Pour toutes les expériences suivantes, T₂ est toujours inférieur à T₁. L'étude des cycles dithermes peut se faire de deux façons :

- La température d'exposition T₁ est maintenue constante et nous fixons la température d'hydrogénation T₂ à des niveaux décroissants à partir de T₁ d'une expérience à l'autre. Les résultats de telles expériences sont présentés dans le paragraphe 6.2.

- T₂ est maintenu constant d'une expérience à l'autre et T₁ est fixé à des niveaux croissants à partir de T₂. Ces expériences sont regroupées dans le paragraphe 6.3.

Les résultats concernant l'effet d'un paramètre sont présentés dans un tableau et illustrés graphiquement. Dans le tableau, nous notons :

- "+ stat", les résultats concernant une exposition sous courant d'éthane suivie par une exposition statique d'une durée de 1 minute.
- **Total C₃₊**, la quantité d'éthane transformé en hydrocarbures lourds (C₃ et plus)
- **% C₃₊**, le rendement en C₃₊ par rapport à l'éthane adsorbé (en %)

Nous y faisons également figurer le détail des hydrocarbures lourds produits :

- quantité totale de chaque corps (en mol-équivalent-éthane)
- sélectivité par rapport à la quantité totale de C₃₊ formée (en %, dans la même case, entre parenthèses)

Les figures représentent l'évolution du total homologué et de chaque famille de corps en fonction du paramètre choisi. Dans certains cas, nous utilisons des diagrammes en bâtons afin d'illustrer la sélectivité de l'homologation.

Toutes les quantités sont exprimées en 10⁻⁹ équivalent-molaire de C₂.

6.2. Cycles dithermes C₂H₆/H₂ à T₁ constant

Dans ces expériences où T₁ est constant, l'état de surface à l'issue de l'exposition est toujours le même : même quantité de matière adsorbée, même taux de déshydrogénation. Les variations sont donc uniquement dues aux modalités de la seconde étape.

6.2.1. Cas du ruthénium

Dans le cas du ruthénium, T₁ est fixée à 200°C, ce qui correspond à une température assez élevée où l'homologation isotherme en C₃₊ est très faible. Nous pourrions ainsi constater si une diminution de T₂ permet d'accroître la quantité de matière homologuée. Les conditions expérimentales sont les suivantes :

- Exposition : C₂H₆ - 50 ml/min - 1 min - 200°C
- Hydrogénation : H₂ - 50 ml/min - 10 min - T₂

où la température d'hydrogénation, T₂, est fixée entre 25 et 200°C. Les résultats sont présentés dans le tableau 6.1 et sur la figure 6.1. A 200°C, nous effectuons une expérience où l'exposition à l'éthane est prolongée par 1 minute d'exposition statique. Les résultats ainsi obtenus sont notés "200 + stat" dans le tableau 6.1 et ont pour symbole (✕) sur la figure 6.1.

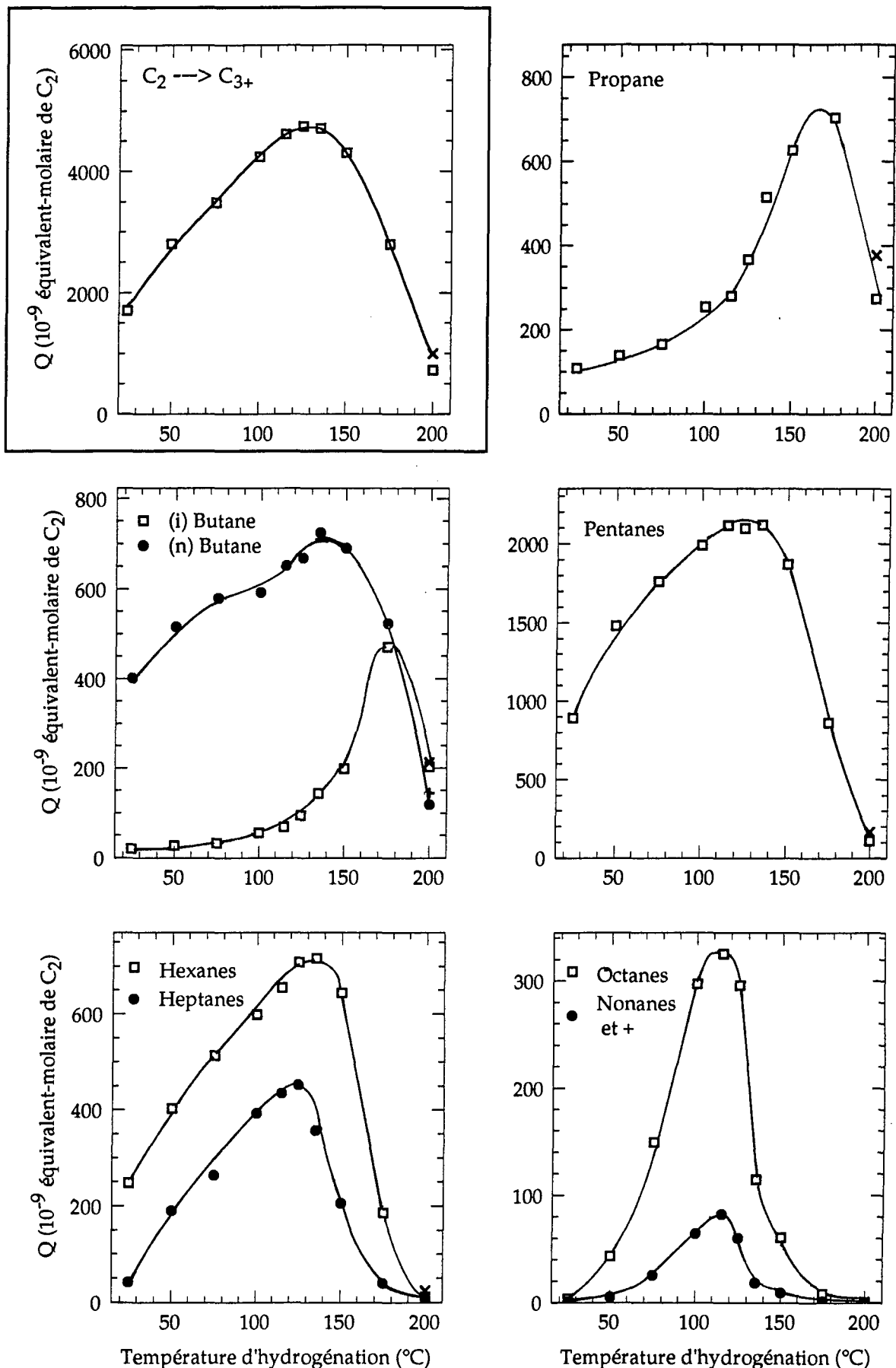
Tableau 6.1. Quantités (en 10^{-9} éq-mol- C_2) et sélectivités (% , entre parenthèses dans chaque case) des hydrocarbures produits lors d'un cycle C_2H_6/H_2 ditherme 200- T_2 .

T_2 (°C)	25	50	75	100	115	125	135	150	175	200	200 + stat
Total C3+	1710	2800	3480	4240	4610	4740	4700	4300	2790	715	924
% C3+	19.4	31.8	39.6	48.2	52.4	53.8	53.4	48.9	31.7	8.1	10.5
propane	108 (6.3)	139 (5.0)	165 (4.7)	255 (6.0)	280 (6.1)	367 (7.7)	515 (10.9)	627 (14.6)	704 (25.2)	274 (38.4)	377 (40.8)
iso-butane	19.6 (1.1)	25.7 (0.9)	31.6 (0.9)	54.3 (1.3)	68.2 (1.5)	92.5 (2.0)	143 (3.0)	198 (4.6)	470 (16.9)	202 (28.2)	212 (22.9)
n-butane	401 (23.4)	515 (18.4)	579 (16.6)	593 (14.0)	651 (14.1)	668 (14.1)	724 (15.4)	690 (16.1)	523 (18.8)	118 (16.6)	144 (15.6)
cyclo-pentane	86.9 (5.1)	151 (5.4)	179 (5.1)	165 (3.9)	140 (3.0)	121 (2.6)	64.4 (1.4)	46.2 (1.1)	14.9 (0.5)	2.73 (0.4)	4.53 (0.5)
iso-pentane	225 (13.2)	314 (11.2)	319 (9.1)	334 (7.9)	361 (7.8)	397 (8.4)	478 (10.2)	509 (11.8)	350 (12.5)	48.1 (6.7)	73.8 (8.0)
n-pentane	578 (33.8)	1010 (36.2)	1260 (36.2)	1490 (35.1)	1610 (35.0)	1580 (33.3)	1580 (33.5)	1310 (30.5)	494 (17.7)	55.9 (7.8)	85.6 (9.3)
méthyl- cyclo-pentane	56.9 (3.3)	95.3 (3.4)	111 (3.2)	90.0 (2.1)	55.7 (1.2)	57.0 (1.2)	14.1 (0.3)	10.8 (0.3)	2.02 (0.07)	0 (0)	0.35 (0.04)
hexane ramifié	5.64 (0.3)	13.0 (0.5)	16.0 (0.5)	18.9 (0.4)	25.3 (0.5)	30.8 (0.6)	48.7 (1.0)	48.7 (1.1)	16.8 (0.6)	0.79 (0.1)	1.59 (0.2)
2 et 3 méthyl- pentane	101 (5.9)	190 (6.8)	271 (7.8)	368 (8.7)	429 (9.3)	473 (10.0)	496 (10.6)	452 (10.5)	128 (4.6)	7.29 (1.0)	15.5 (1.7)
n-hexane	84.3 (4.9)	104 (3.7)	114 (3.3)	121 (2.9)	145 (3.1)	148 (3.1)	158 (3.4)	131 (3.0)	38.9 (1.4)	3.21 (0.4)	5.83 (0.6)
Σ heptanes	40.4 (2.4)	189 (6.8)	263 (7.6)	392 (9.3)	434 (9.4)	452 (9.6)	357 (7.6)	205 (4.8)	38.5 (1.4)	1.94 (0.3)	3.83 (0.4)
Σ octanes	3.21 (0.2)	42.9 (1.5)	148 (4.3)	297 (7.0)	325 (7.1)	295 (6.2)	114 (2.4)	60.2 (1.4)	8.17 (0.3)	0.21 (0.03)	0.72 (0.08)
Σ nonanes	0.60 (0.04)	4.90 (0.2)	25 (0.7)	64 (1.5)	82 (1.8)	60 (1.3)	18 (0.4)	9.1 (0.2)	1.20 (0.04)	0 (0)	0 (0)

(Ru - Exposition : C_2H_6 - 50 ml/min - 1 min - 200°C

Hydrogénation : H_2 - 50 ml/min - 10 min - T_2)

Figure 6.1. Cycles dithermes 200°C - T₂



(Ru - C₂H₆ - 50 ml/min - 1 min - 200°C, H₂ - 50 ml/min - 10 min - T₂)

L'ensemble de ces résultats nous amènent à faire les observations suivantes :

- A 200°C, l'exposition statique effectuée après l'exposition dynamique classique conduit à une augmentation sensible de l'homologation. La production en C₃₊ est globalement multipliée par un facteur 1.3 par rapport celle obtenue après une exposition dynamique de 1 minute. L'effet de l'exposition statique est d'autant plus important que le produit considéré est lourd. Dans le cas des expériences dithermes, l'exposition en statique, intervenant dans la procédure expérimentale, ne s'effectue pas à la température d'exposition T₁, mais pendant le refroidissement du catalyseur, c'est-à-dire à une température variant de T₁ à T₂. Les changements que cette exposition statique induit sont donc vraisemblablement plus petits que ceux observés lors de l'expérience isotherme et dans tous les cas, négligeables devant ceux liés à la baisse de la température d'hydrogénation.

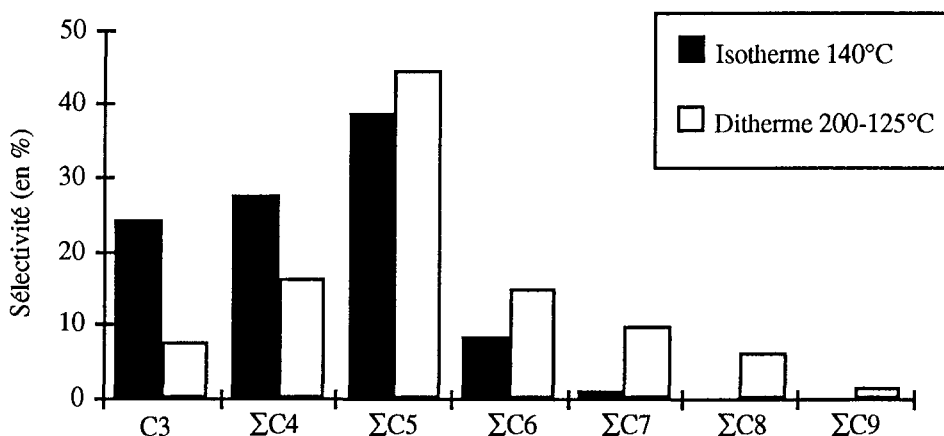
- Une diminution de la température d'hydrogénation conduit dans un premier temps à une augmentation de production de l'ensemble des hydrocarbures et à l'apparition de produits en C₉₊, que nous n'avions jamais observés auparavant au cours des cycles isothermes. Ensuite, lorsque T₂ continue à décroître, la production totale ainsi que celle de chaque corps passe par un maximum. La position du maximum est située à une température T₂ d'autant plus faible que l'hydrocarbure considéré est lourd (ou bien cyclique).

- Le maximum de production est obtenu pour une hydrogénation à 125°C. La quantité totale de matière homologuée est alors 5 fois plus importante que celle obtenue en isotherme à 200°C. Cette production est également plus grande que celle, maximum, observée en isotherme (pour T=140°C), aux autres facteurs que T constants.

- Le rendement maximum est obtenu pour T₂ égal à 125°C et correspond à 53.8 % de l'éthane adsorbé transformé en hydrocarbures supérieurs. Pour des cycles isothermes, le rendement maximum est obtenu pour la même température et est égal à 57.5 %.

- Que ce soit en isotherme ou en ditherme, le produit majoritaire lors du maximum de production est le n-pentane. Cependant, la sélectivité est nettement déplacée vers les hydrocarbures lourds dans le cas des cycles dithermes comme le montre la figure 6.2.

Figure 6.2. Sélectivités obtenues au maximum de production en ditherme et en isotherme.



(Ru - Exposition : C₂H₆ - 50 ml/min - 1 min Hydrogénation : H₂ - 50 ml/min - 1 min)

6.2.2. Cas du platine

Pour le platine, nous avons étudié l'effet de la température d'hydrogénation pour deux températures d'exposition différentes :

- Exposition : C₂H₆ - 50 ml/min - 1 min - 180 ou 260°C

- Hydrogénation : H₂ - 50 ml/min - 10 min - T₂

avec T₂ fixé entre 90 et 180°C dans le premier cas et entre 25 et 260°C dans le second. Les résultats sont présentés dans les tableaux 6.2 (T₁ = 180°C) et 6.3 (T₁ = 260°C) et respectivement sur les figures 6.3, 6.4 et 6.5. Les résultats des expériences faisant suivre l'exposition sous courant d'éthane par une exposition statique sont notés "180°C + stat" et "260°C + stat" et représentés par (x) ou (+) sur les figures.

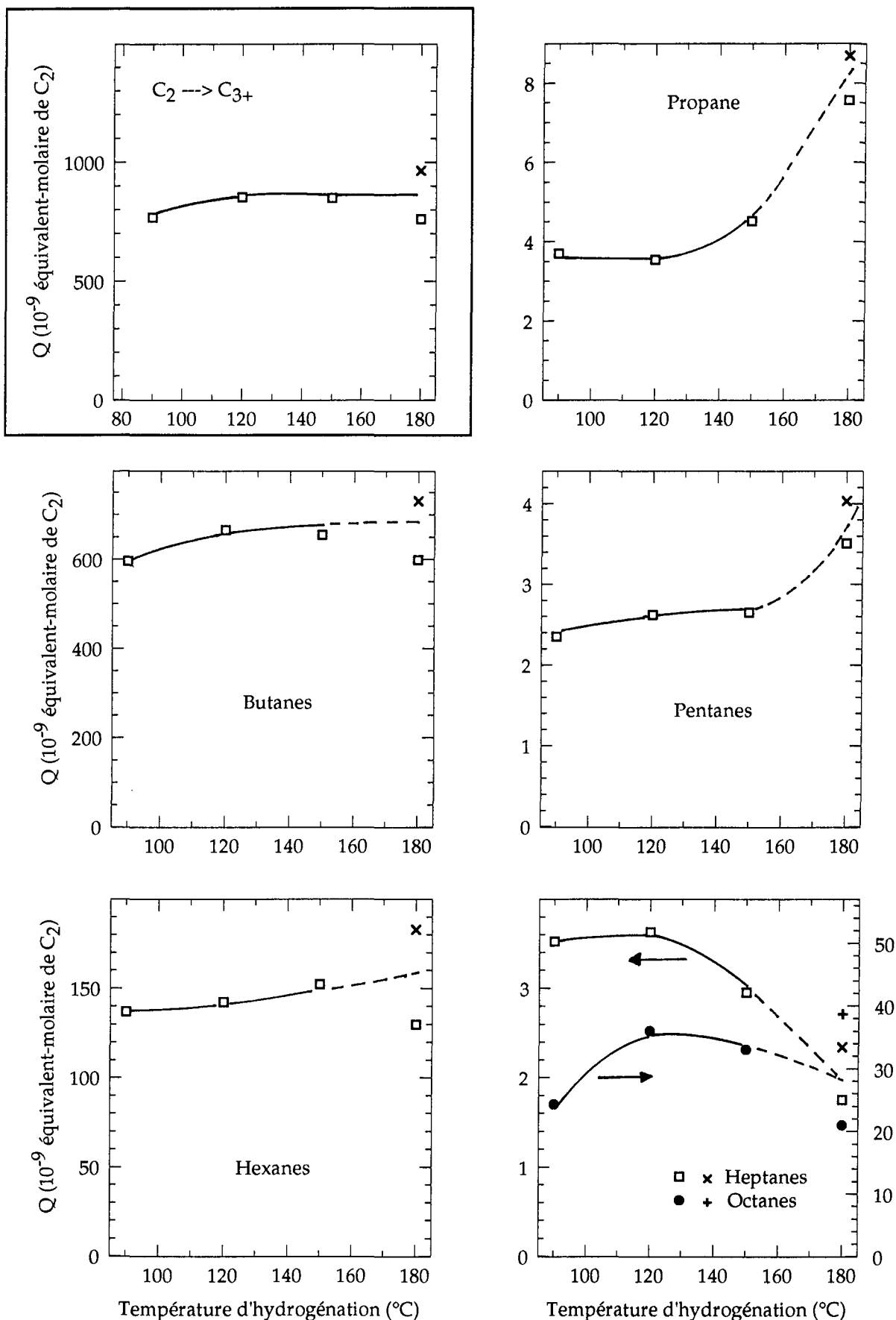
Tableau 6.2. Quantités (en 10⁻⁹ éq-mol-C₂) et sélectivités (en %, entre parenthèses dans chaque case) des hydrocarbures produits lors d'un cycle C₂H₆/H₂ ditherme 180°C-T₂.

T ₂ (°C)	90	120	150	180	180 + stat
Total C3+	767	853	850	761	966
% C3+	23.2	25.7	25.6	23.0	29.2
propane	3.70 (0.5)	3.54 (0.4)	4.50 (0.5)	7.56 (1.0)	8.68 (0.9)
iso-butane	18.2 (2.4)	20.4 (2.4)	19.7 (2.3)	15.4 (2.0)	23.7 (2.5)
n-butane	578 (75.3)	644 (75.5)	635 (74.7)	582 (76.5)	706 (73.1)
cyclo-pentane	0.48 (0.06)	0.60 (0.07)	0.55 (0.06)	0.49 (0.06)	0.80 (0.08)
iso-pentane	0.79 (0.1)	0.79 (0.09)	0.78 (0.09)	0.82 (0.1)	0.83 (0.09)
n-pentane	1.08 (0.1)	1.22 (0.1)	1.31 (0.2)	2.20 (0.3)	2.39 (0.2)
cyclo-hexane	9.31 (1.2)	9.09 (1.1)	9.95 (1.2)	6.57 (0.9)	12.8 (1.3)
méthyl- cyclo-pentane	25.3 (3.3)	25.3 (3.0)	27.8 (3.3)	21.0 (2.8)	40.6 (4.2)
2 et 3 méthyl- pentane	3.91 (0.5)	4.19 (0.5)	4.16 (0.5)	3.50 (0.5)	4.97 (0.5)
n-hexane	98.7 (12.9)	104 (12.2)	110 (13.0)	98.8 (13.0)	124 (12.9)
Σ heptanes	3.53 (0.5)	3.63 (0.4)	2.95 (0.3)	1.75 (0.2)	2.34 (0.2)
Σ octanes	24.3 (3.2)	36.0 (4.2)	33.0 (3.9)	20.9 (2.7)	38.6 (4.0)

(Pt - C₂H₆ - 50 ml/min - 1 min - 180°C, H₂ - 50 ml/min - 10 min - T₂)

Remarque : L'ensemble des expériences dithermes sur le platine a été effectué après que le catalyseur eut subi un traitement régénérant sous O₂. Nous avons alors répété quelques expériences de production isotherme afin d'estimer les effets des modifications de la surface. Nous avons constaté simplement une légère variation de la répartition des produits (un peu plus d'hydrocarbures lourds sur le catalyseur ainsi traité), la quantité totale de matière homologuée restant inchangée. Dans les tableaux qui vont suivre, les résultats des expériences isothermes sont ceux des nouvelles expériences. Des comparaisons avec les expériences isothermes du chapitre 5 restent possibles à partir du moment où l'on n'entre pas dans le détail des productions.

Figure 6.3. Cycles dithermes 180°C - T₂



(Pt - C₂H₆ - 50 ml/min - 1 min - 180°C, H₂ - 50 ml/min - 10 min - T₂)

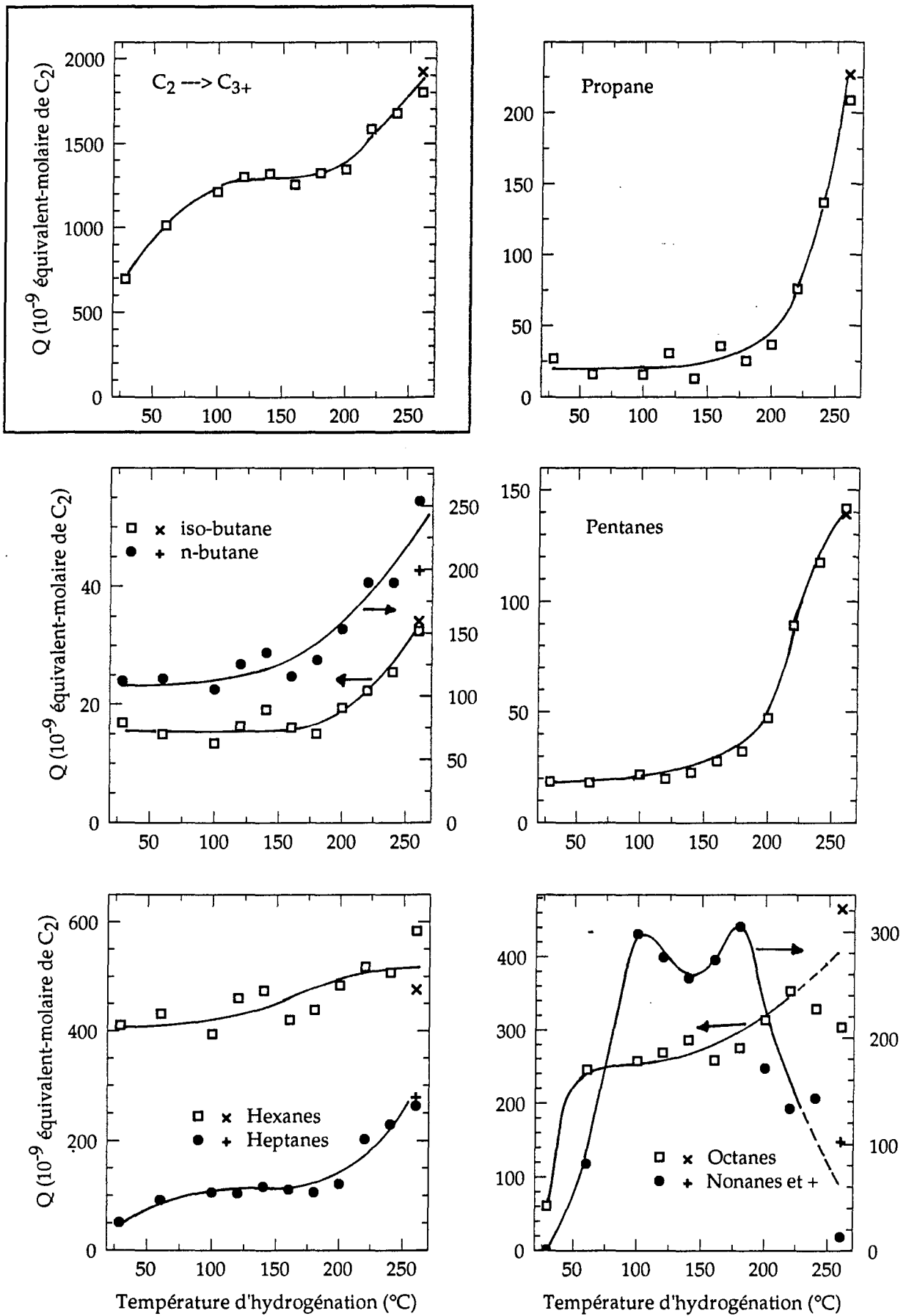
Tableau 6.3. Quantités (en 10^{-9} éq-mol- C_2) et sélectivités (% , entre parenthèses dans chaque case) des hydrocarbures produits lors d'un cycle C_2H_6/H_2 ditherme 260- T_2 .

T (°C)	29	60	100	120	140	160	180	200	220	240	260	260 + stat
Total C3+	696	1010	1210	1300	1320	1260	1320	1340	1580	1680	1800	1920
% C3+	14.2	20.6	24.6	26.4	26.9	25.6	27.0	27.3	32.2	34.1	36.6	39.0
propane	26.8 (3.9)	15.8 (1.6)	15.4 (1.3)	30.6 (2.4)	12.9 (1.0)	35.4 (2.8)	25.1 (1.9)	36.7 (2.7)	75.9 (4.8)	136 (8.1)	208 (11.6)	226 (11.8)
iso-butane	16.8 (2.4)	15.0 (1.5)	13.4 (1.1)	16.2 (1.2)	19.0 (1.4)	16.0 (1.3)	15.1 (1.1)	19.4 (1.4)	22.3 (1.4)	25.5 (1.5)	32.5 (1.8)	34.1 (1.8)
n-butane	112 (16.1)	114 (11.2)	105 (8.7)	125 (9.6)	134 (10.2)	116 (9.2)	129 (9.7)	153 (11.4)	189 (12.0)	189 (11.3)	254 (14.1)	199 (10.4)
cyclo-pentane	15.7 (2.3)	15.2 (1.5)	18.0 (1.5)	16.1 (1.2)	17.7 (1.3)	21.2 (1.7)	22.7 (1.7)	30.7 (2.3)	39.7 (2.5)	44.2 (2.6)	35.1 (2.0)	41.7 (2.2)
iso-pentane	0.60 (0.09)	0.60 (0.06)	0.62 (0.05)	0.65 (0.05)	0.62 (0.05)	0.77 (0.06)	0.98 (0.07)	1.68 (0.1)	6.24 (0.4)	11.1 (0.7)	18.7 (1.0)	17.3 (0.9)
n-pentane	2.21 (0.3)	2.28 (0.2)	2.99 (0.2)	3.06 (0.2)	4.16 (0.3)	5.66 (0.4)	8.45 (0.6)	14.6 (1.1)	43.2 (2.7)	61.9 (3.7)	87.8 (4.9)	80.1 (4.2)
cyclo-hexane	22.9 (3.3)	24.3 (2.4)	20.2 (1.7)	27.0 (2.1)	31.8 (2.4)	23.8 (1.9)	22.0 (1.7)	27.9 (2.1)	29.0 (1.8)	18.6 (1.1)	16.1 (0.9)	9.59 (0.5)
méthyl- cyclo-pentane	338 (48.6)	352 (34.8)	321 (26.6)	372 (28.7)	372 (28.2)	338 (26.9)	352 (26.6)	372 (27.7)	386 (24.4)	367 (21.9)	355 (19.8)	315 (16.4)
2 et 3 méthyl- pentane	6.22 (0.9)	7.46 (0.7)	8.17 (0.7)	10.2 (0.8)	13.0 (1.0)	11.6 (0.9)	12.6 (1.0)	20.4 (1.5)	18.8 (1.2)	30.9 (1.8)	72.1 (4.0)	53.3 (2.8)
n-hexane	43.3 (6.2)	47.2 (4.7)	44.4 (3.7)	50.1 (3.9)	56.8 (4.3)	46.2 (3.7)	51.2 (3.9)	62.9 (4.7)	83.1 (5.3)	90.2 (5.4)	139 (7.8)	96.8 (5.0)
Σ heptanes	50.4 (7.2)	91.4 (9.0)	105 (8.7)	104 (8.0)	116 (8.8)	110 (8.8)	106 (8.0)	121 (9.0)	202 (12.8)	229 (13.7)	263 (14.6)	278 (14.5)
Σ octanes	60.2 (8.6)	245 (24.2)	257 (21.3)	269 (20.7)	286 (21.7)	259 (20.6)	275 (20.8)	313 (23.3)	353 (22.3)	329 (19.6)	304 (16.9)	465 (24.2)
Σ nonanes et +	0.62 (0.09)	81.7 (8.1)	298 (24.6)	276 (21.2)	256 (19.4)	273 (21.7)	305 (23.0)	171 (12.7)	133 (8.4)	143 (8.5)	12.7 (0.7)	102 (5.3)

(Pt - Exposition : C_2H_6 - 50 ml/min - 1 min - 260°C

Hydrogénation : H_2 - 50 ml/min - 10 min - T_2)

Figure 6.4. Cycles dithermes 260°C - T₂

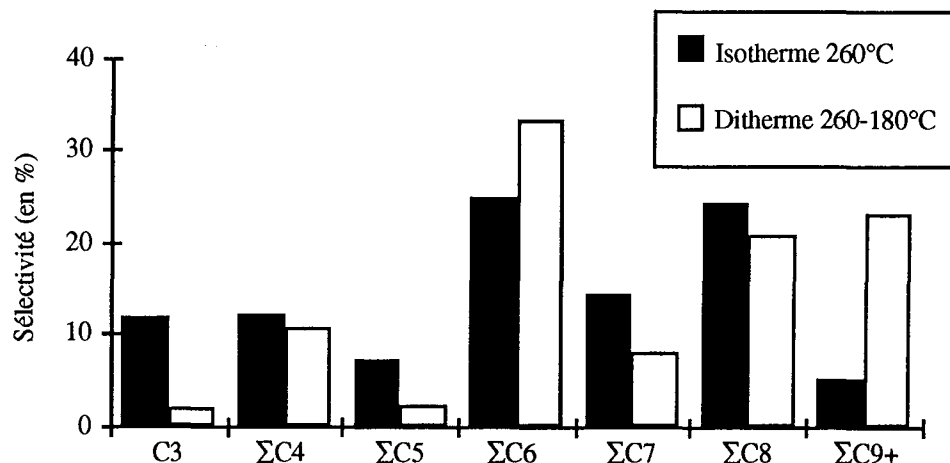


(Pt - C₂H₆ - 50 ml/min - 1 min - 260°C, H₂ - 50 ml/min - 10 min - T₂)

Nous constatons de nouveau que pour les deux températures d'exposition pratiquées, le prolongement de l'exposition par une exposition statique provoque une augmentation de la production en C₃₊. Cette augmentation est d'autant plus importante que la température d'exposition est faible et se manifeste surtout sur les produits lourds. Pour une exposition à 180°C, la diminution de T₂ n'a presque aucune influence sur la production de n-butane et de n-hexane, qui sont les deux produits majoritaires à cette température d'exposition. Par conséquent, la production totale ne varie pas avec la température d'hydrogénation. On observe par contre une diminution importante du propane et des pentanes pour T₂ égale à 150°C. Les octanes, qui se maintenaient sur un palier, finissent par baisser pour des valeurs de T₂ de l'ordre de 90°C. Pour une exposition à 260°C, nous pouvons découper l'évolution de la production en C₃₊ avec la température d'hydrogénation en trois parties. Pour T₂ variant de 260 à 200°C, la production totale en C₃₊ diminue. Les quantités produites pour chaque corps baissent, sauf les quantités de C₉₊. La diminution est d'autant plus importante que le produit est léger et contient un nombre impair de carbones. Pour T₂ variant de 200 à 100°C, la production totale ainsi que celle de chaque corps atteint un palier. Pour T₂ variant de 100°C à la température ambiante, la production totale en C₃₊ diminue fortement. Dans ce domaine de température, la majorité des produits a atteint un palier, sauf les hydrocarbures lourds de C₇ à C₉₊ qui chutent lorsque T₂ diminue. Pour ces valeurs de T₂, le produit majoritaire est le méthylcyclopentane. On retrouve de nouveau l'aptitude du platine à former des cycles en C₅. Travailler à basse température d'hydrogénation permet de limiter l'hydrogénolyse et l'isomérisation de ces espèces fragiles.

Dans le cas du platine, contrairement à ce que nous avons observé pour le ruthénium, la quantité totale de C₃₊ produite en ditherme ne dépasse jamais celle obtenue en isotherme. On constate cependant lors des cycles dithermes un déplacement de la sélectivité vers les lourds et une baisse importante pour les alcanes légers contenant un nombre impair d'atomes de carbone comme l'illustre le diagramme 6.5. Sur cette figure, les résultats de l'expérience isotherme sont ceux obtenus pour une exposition dynamique à l'éthane, suivie d'une exposition statique.

Figure 6.5. Sélectivités obtenues au maximum de production en ditherme et en isotherme.



(Pt - Exposition : C₂H₆ - 50 ml/min - 1 min

Hydrogénation : H₂ - 50 ml/min - 1 min)

6.2.3. Discussion

Une diminution de la température d'hydrogénation induit obligatoirement une baisse de la réactivité de l'hydrogène face au film hydrocarboné. Au chapitre 5, nous avons vu que les réactions possibles entre les espèces superficielles et l'hydrogène sont nombreuses. Les processus réactionnels déterminants en ce qui concerne la production en C₃₊ restent cependant l'hydrogénation des fragments superficiels et l'hydrogénolyse primaire ou secondaire. Pour expliquer les comportements observés lors des expériences précédentes, nous pouvons admettre que, dans un premier temps, une baisse modérée de T₂ par rapport à T₁ induit principalement un ralentissement des processus d'hydrogénolyse :

- Dans le cas du ruthénium, la production d'hydrocarbures supérieurs en isotherme à 200°C est limitée par les réactions d'hydrogénolyse, qui conduisent alors presque exclusivement à du méthane. Une baisse de T₂ va donc provoquer une augmentation de la quantité de matière homologuée. Ce sont tout d'abord les produits légers de la production (propane, butanes), plus résistants à l'hydrogénolyse, qui vont bénéficier d'une diminution modérée de T₂. Puis pour des valeurs de T₂ suffisamment basses, les hydrocarbures plus lourds (heptanes, octanes) vont représenter des quantités de plus en plus importantes. La position des maximums de production pour chaque famille d'alcanes est de nouveau liée, comme dans le cas des expériences isothermes, à la fragilité de l'hydrocarbure concerné face à l'hydrogénolyse.

- Nous avons supposé au chapitre précédent que c'est le manque d'activité du platine en hydrogénolyse primaire qui limite la production isotherme de C₃₊ à partir de 260°C. Dans les expériences dithermes 260-T₂, la baisse de la production totale lors d'une diminution de T₂ confirme cette hypothèse. L'augmentation des C₉₊ ne permet pas de compenser la décroissance des autres corps. Lorsque T₂ baisse, une part toujours plus importante de matière reste donc en surface à l'issue de l'exposition. Pour une exposition à 180°C, la production provient essentiellement de l'hydrogénation de précurseurs courts en C₄ et C₆ peu déshydrogénés (voir chap. 5). Le n-butane et le n-hexane, qui représentent à eux deux environ 90% de la production pour une exposition à 180°C, peuvent se former sans faire intervenir de réactions d'hydrogénolyse, ce qui explique que la production totale soit peu affectée par une diminution de T₂. Aux deux températures d'exposition pratiquées, la baisse de la température d'hydrogénation défavorise surtout la production des hydrocarbures contenant un nombre impair de carbones. A l'issue de l'exposition, la liaison C-C de l'éthane est donc en partie préservée. Les ruptures C-C qui conduisent à la formation d'alcanes contenant un nombre impair de C interviennent principalement sous l'effet de l'hydrogène lors de la seconde étape de la procédure.

Pour une diminution importante de T₂, les processus d'hydrogénation des espèces superficielles deviennent à leur tour lents. En effet, la fragmentation par des réactions d'hydrogénolyse primaire du film hydrocarboné en espèces détachables est faible pour des températures d'hydrogénation basses. Les chaînes superficielles sont longues, ce qui rend difficile leur hydrogénation complète, mais aussi leur désorption. C'est pour ces raisons que la production

en C₃₊ sur le ruthénium finit par passer par un maximum avec la température d'hydrogénation à 125°C et que sur le platine, pour une exposition à 260°C, la production en C₇₊ chute rapidement à partir de T₂ égale à 60°C.

Au cours de ces expériences, nous avons par ailleurs montré qu'une exposition statique à l'issue de l'exposition dynamique permet d'accroître légèrement la production en C₃₊. Dans un premier temps, nous pouvons supposer que l'exposition statique sous C₂H₆ permet une adsorption supplémentaire de matière et donc un allongement des oligomères superficiels, précurseurs des hydrocarbures formés. Cette hypothèse est toutefois peu crédible. En effet, nous avons vu au chapitre 4 que la quantité supplémentaire de matière adsorbée par accroissement de la durée d'exposition sous courant d'éthane est faible. Elle l'est d'autant plus lorsque l'exposition supplémentaire a lieu en statique. Par ailleurs, il n'est pas possible ici d'invoquer une déshydrogénation supplémentaire, comme dans le cas d'une augmentation de la durée d'exposition en dynamique (voir chap. 4, § 4.3). En effet, l'hydrogène supplémentaire éventuellement produit reste dans le réacteur et peut se réadsorber. Dans un second temps, nous pouvons remarquer que l'exposition statique introduit un délai entre l'exposition et l'hydrogénation, au cours duquel la matière superficielle a la possibilité de se réarranger pour conduire éventuellement à des hydrocarbures plus longs. Nous avons déjà envisagé la possibilité d'un tel processus dit "de maturation" au chapitre 5, § 5.9.2 et 5.9.5. Ces expériences tendent à confirmer son existence.

6.3. Cycles dithermes C₂H₆/H₂ à T₂ constant

Dans ces expériences, l'hydrogénation est toujours effectuée à la même température. L'exposition est pratiquée à des températures croissant d'une expérience à l'autre. Ainsi, un film hydrocarboné toujours différent est soumis à la même action de l'hydrogène.

6.3.1. Cas du ruthénium

La température d'hydrogénation choisie est 100°C et les conditions sont les suivantes :

- Exposition : C₂H₆ - 50 ml/min - 1 min - T₁
- Hydrogénation : H₂ - 50 ml/min - 10 min - 100°C

avec T₁, la température d'exposition, fixée entre 100 et 230°C. Les résultats sont présentés dans le tableau 6.4, ainsi que sur la figure 6.6.

Tableau 6.4. Quantités (en 10⁻⁹ éq-mol-C₂) et sélectivités (en %, entre parenthèses dans chaque case) d'hydrocarbures produits lors d'un cycle C₂H₆/H₂ ditherme T₁-100°C.

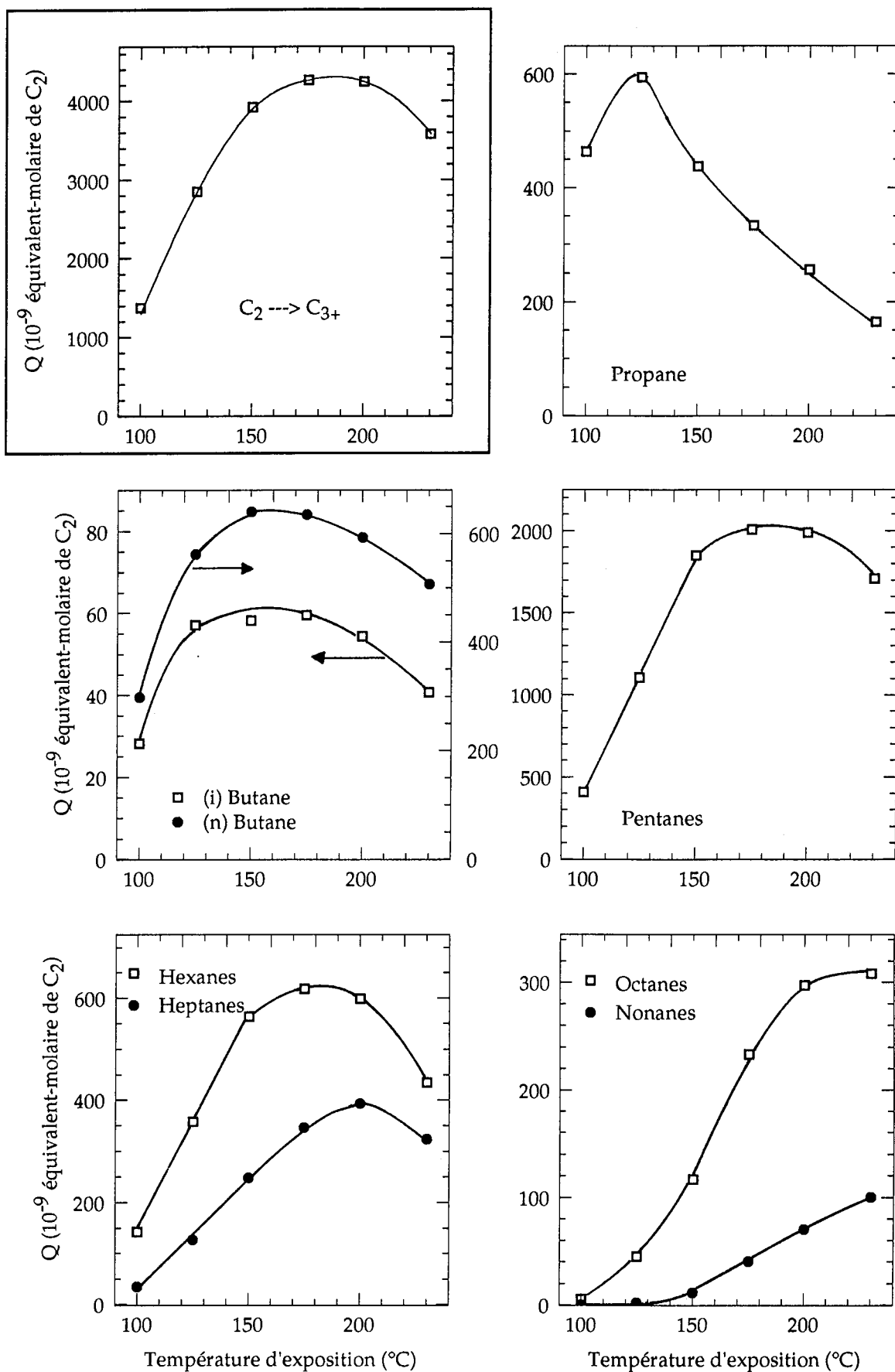
T ₁ (°C)	100	125	150	175	200	230
Total C₃+	1380	2850	3920	4260	4250	3580
% C₃+	35.8	62.2	55.5	54.6	48.2	38.3
propane	463 (33.6)	594 (20.9)	437 (11.1)	332 (7.8)	255 (6.0)	164 (4.6)
iso-butane	28.1 (2.0)	57.0 (2.0)	58.1 (1.5)	59.5 (1.4)	54.3 (1.3)	40.6 (1.1)
n-butane	298 (21.6)	562 (19.7)	640 (16.3)	634 (14.9)	593 (14.0)	506 (14.1)
cyclo-pentane	3.09 (0.2)	30.0 (1.1)	120 (3.1)	156 (3.7)	165 (3.9)	146 (4.1)
iso-pentane	111 (8.0)	238 (8.3)	352 (9.0)	372 (8.7)	334 (7.9)	236 (6.6)
n-pentane	292 (21.2)	838 (29.4)	1380 (35.1)	1480 (34.6)	1490 (35.0)	1320 (37.0)
méthyl- cyclo-pentane	0 (0)	2.05 (0.07)	22.6 (0.6)	62.7 (1.5)	89.7 (2.1)	78.0 (2.2)
hexane ramifié	6.23 (0.5)	14.3 (0.5)	19.0 (0.5)	17.5 (0.4)	18.9 (0.4)	13.3 (0.4)
2 et 3 méthyl- pentane	104 (7.6)	260 (9.1)	407 (10.4)	418 (9.8)	368 (8.7)	237 (6.6)
n-hexane	31.0 (2.3)	80.6 (2.8)	114 (2.9)	119 (2.8)	121 (2.8)	105 (2.9)
Σ heptanes	34.6 (2.5)	126 (4.4)	247 (6.3)	346 (8.1)	392 (9.2)	323 (9.0)
Σ octanes	5.34 (0.4)	44.6 (1.6)	116 (3.0)	233 (5.5)	297 (7.0)	308 (8.6)
Σ nonanes	0 (0)	2.0 (0.07)	11 (0.3)	40 (0.9)	70 (1.6)	100 (2.8)

(Ru - C₂H₆ - 50 ml/min - 1 min - T₁, H₂ - 50 ml/min - 10 min - 100°C)

L'augmentation de la température d'exposition conduit d'abord à un fort accroissement de la quantité de matière homologuée. Puis, la production en C₃₊ passe par un maximum pour une température d'exposition située entre 175 et 200°C. Le produit majoritaire est alors le n-pentane. La production de chaque familles d'alcane passe aussi par un maximum situé à une température d'exposition d'autant plus élevée qu'il s'agit d'hydrocarbures plus lourds.

La quantité maximale de matière produite en ditherme (cycle 175°C-100°C) est environ 3 fois plus importante que celle produite lors de l'expérience isotherme à 100°C et 1.5 fois plus grande que celle obtenue pour l'isotherme maximale à 140°C. Le rendement maximum par rapport à la quantité de matière adsorbée correspond au cycle ditherme 125°C-100°C et reste proche de celui obtenu en isotherme.

Figure 6.6. Cycles dithermes T₁ - 100°C



(Ru - C₂H₆ - 50 ml/min - 1 min - T₁, H₂ - 50 ml/min - 10 min - 100°C)

6.3.2. Cas du platine

La température d'hydrogénation est fixée à 120°C et les autres conditions sont les suivantes :

- Exposition : C₂H₆ - 50 ml/min - 1 min - T₁
- Hydrogénation : H₂ - 50 ml/min - 10 min - 120°C

avec T₁, la température d'exposition, fixée entre 120 et 260°C. Les résultats sont présentés dans le tableau 6.5, ainsi que sur la figure 6.7.

La quantité totale de C₃₊ produite augmente fortement avec la température d'exposition, pour atteindre un maximum pour une valeur de T₁ égale à 240°C. A cette température, la production totale est environ 10 fois supérieure à celle obtenue en isotherme à 100°C. Elle ne dépasse pas cependant le maximum de production en isotherme, qui correspond à une exposition-hydrogénation à 260°C. Le comportement de chaque famille d'alcane est différent suivant qu'il s'agit d'hydrocarbures contenant un nombre pair ou impair de carbones :

- Les productions des alcanes pairs passent par un maximum à une température d'exposition d'autant plus élevée qu'il s'agit d'hydrocarbures lourds : 190°C pour le n-butane, 235°C pour les hexanes, 245°C pour les octanes.

- Les productions des alcanes impairs restent très faibles jusqu'à une température d'exposition de 200°C à partir de laquelle elles croissent de façon exponentielle.

De nouveau, remarquons que le produit majoritaire pour la ditherme maximale 240-120°C est le méthylcyclopentane. Dans cette expérience, les octanes représentent plus de 20% de la production en C₃₊.

6.3.3. Discussion

Nous avons déjà montré que lorsque la température d'exposition augmente, il se forme en surface de plus en plus de chaînes hydrocarbonées longues. Il est donc naturel de voir au cours des expériences précédentes la production totale de C₃₊ augmenter avec T₁ pour chacun des deux métaux. L'accroissement de la taille des précurseurs superficiels se fait progressivement avec T₁. L'augmentation va d'abord se manifester sur les produits les plus légers, puis pour des températures d'exposition plus élevées, sur les hydrocarbures les plus lourds. Cependant, cette augmentation de la production a une limite qui est imposée par le pouvoir désorbant de l'hydrogène à T₂. Lorsque T₁ augmente, le film hydrocarboné très oligomérisé et déshydrogéné devient de moins en moins réactif face à l'hydrogène. La désorption d'hydrocarbures sous H₂ à T₂ devient de plus en plus difficile et la production en C₃₊ finit par diminuer.

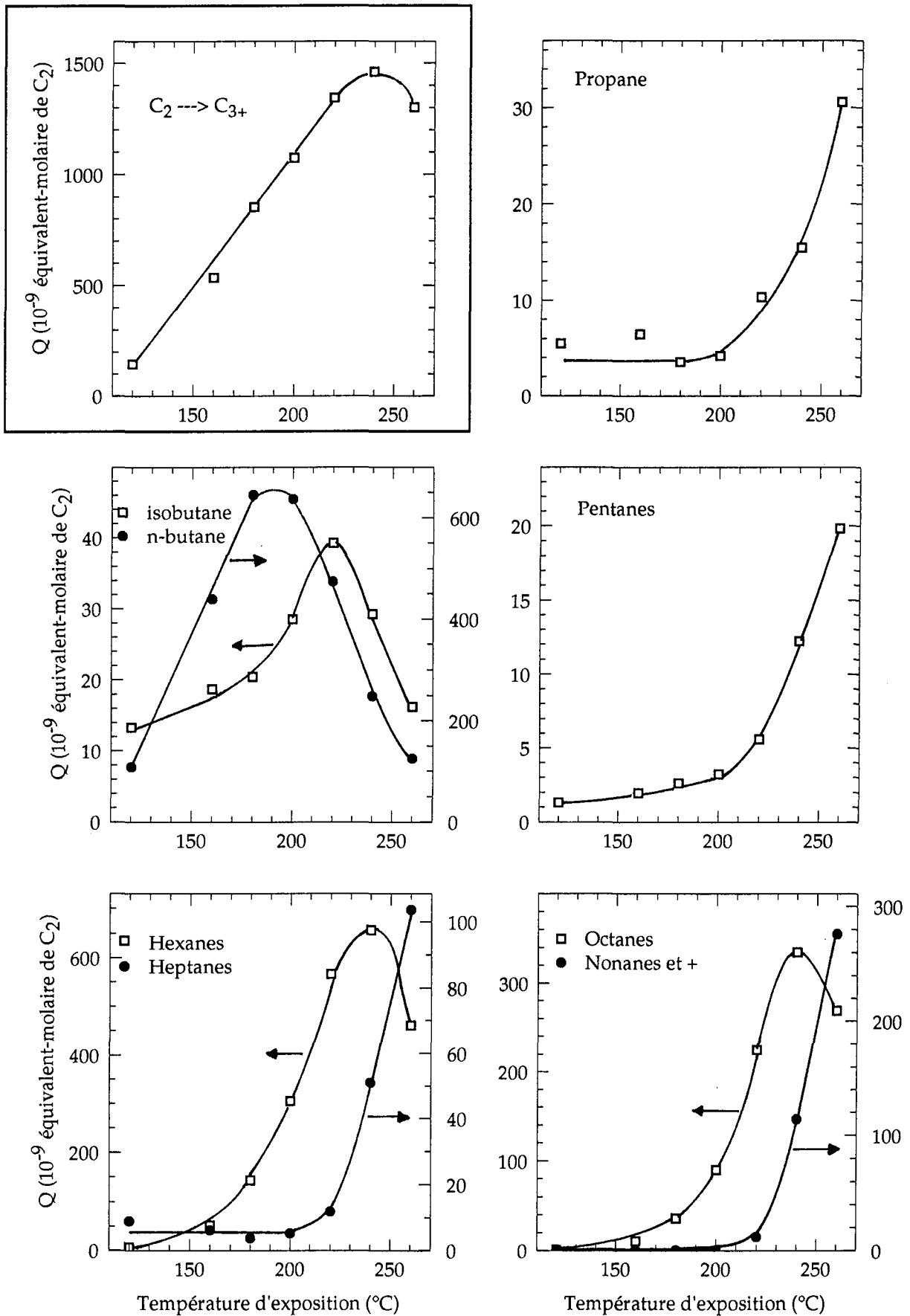
Dans le cas du platine, on peut remarquer que ce sont d'abord les hydrocarbures contenant un nombre pair de carbone qui bénéficient de l'augmentation de T₁. Cela montre de nouveau que la liaison C-C est préservée lors de la chimisorption de l'éthane dans un domaine de température

Tableau 6.5. Quantités (en 10⁻⁹ éq-mol-C₂) et sélectivités (% , entre parenthèses dans chaque case) des hydrocarbures produits lors d'un cycle C₂H₆/H₂ diétherme T₁-120°C.

T ₁ (°C)	120	160	180	200	220	240	260
Total C3+	144	534	853	1070	1340	1460	1300
% C3+	(-)	(-)	25.7	(-)	34.2	(-)	26.4
propane	5.47 (3.8)	6.43 (1.2)	3.54 (0.4)	4.18 (0.4)	10.3 (0.8)	15.4 (1.0)	30.6 (2.3)
iso-butane	13.3 (9.3)	18.7 (3.5)	20.4 (2.4)	28.5 (2.7)	39.2 (2.9)	29.2 (2.0)	16.2 (1.3)
n-butane	108 (74.9)	440 (82.3)	644 (75.5)	636 (59.4)	474 (35.3)	248 (17.0)	125 (9.6)
cyclo-pentane	traces	0.12 (0.02)	0.60 (0.07)	1.34 (0.1)	3.31 (0.2)	8.83 (0.6)	16.1 (1.2)
iso-pentane	0.64 (0.4)	0.73 (0.1)	0.79 (0.09)	0.75 (0.07)	0.78 (0.06)	0.77 (0.05)	0.65 (0.05)
n-pentane	0.57 (0.4)	1.09 (0.2)	1.22 (0.1)	1.10 (0.1)	1.50 (0.1)	2.6 (0.2)	3.06 (0.2)
cyclo-hexane	0.79 (0.5)	2.31 (0.4)	9.09 (1.1)	30.2 (2.8)	80.6 (6.0)	102 (7.0)	27 (2.1)
méthyl- cyclo-pentane	0.57 (0.4)	4.55 (0.9)	25.3 (3.0)	101 (9.4)	300 (22.3)	440 (30.2)	372 (28.7)
2 et 3 méthyl- pentane	1.12 (0.8)	2.27 (0.4)	4.19 (0.5)	6.48 (0.6)	8.08 (0.6)	13.8 (0.9)	10.2 (0.8)
n-hexane	4.12 (2.9)	41.6 (7.8)	104 (12.2)	166 (15.5)	178 (13.2)	99.5 (6.8)	50.1 (3.9)
Σ heptanes	8.86 (6.2)	6.10 (1.1)	3.63 (0.4)	5.06 (0.5)	11.8 (0.9)	50.8 (3.5)	104 (8.0)
Σ octanes	0.58 (0.4)	10.4 (2.0)	36.0 (4.2)	90.0 (8.4)	225 (16.7)	335 (22.9)	269 (20.7)
Σ nonanes et +	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)	11.8 (0.9)	114 (7.8)	276 (21.2)

(Pt - Exposition : C₂H₆ - 50 ml/min - 1 min - T₁Hydrogénation : H₂ - 50 ml/min - 10 min - 120°C)

Figure 6.7. Cycles dithermes T₁ - 120°C



(Pt - C₂H₆ - 50 ml/min - 5 min - T₁, H₂ - 50 ml/min - 10 min - 120°C)

inférieur à 200°C. Pour des expositions supérieures à 200°C, on constate une augmentation des hydrocarbures impairs. Des ruptures de liaisons C-C ont lieu alors durant l'exposition.

6.4. Conclusion

Les cycles dithermes confirment les hypothèses faites au cours des chapitres précédents :

- Lorsque la température d'exposition augmente, le film hydrocarboné formé est de plus en plus oligomérisé. Les causes de cette croissance des chaînes sont surtout dues à une augmentation du taux de recouvrement et une diminution du rapport H/C superficiel.

- Dans le cas du ruthénium, la production en C₃₊ est limitée par les réactions d'hydrogénolyse. Une diminution de la température d'hydrogénation conduit à une augmentation de la quantité de C₃₊ produit. Les rendements maximums restent toutefois du même ordre de grandeur que ceux obtenus lors de cycles isothermes, c'est-à-dire environ 60% du total adsorbé.

- Dans le cas du platine, la production en C₃₊ est limitée par la formation d'un film superficiel de plus en plus inerte vis à vis de l'hydrogène. Une diminution de la température d'hydrogénation conduit donc à une baisse de la quantité de C₃₊ produite.

- Quel que soit le métal considéré, la procédure ditherme déplace les sélectivité vers les hydrocarbures lourds par rapport à un cycle isotherme. Les précurseurs superficiels doivent être dans la plupart des cas de tailles plus longues que les hydrocarbures formés.

Mis à part un déplacement de la sélectivité vers les produits plus lourds, les cycles dithermes ne constituent pas une amélioration capitale de notre méthode. Les rendements calculés par rapport à la quantité de matière adsorbée restent quasiment identiques à ceux obtenus lors d'expériences isothermes. D'autre part, que ce soit en isotherme ou en ditherme, les rendements calculés par rapport à la quantité d'éthane utilisée sont très faibles. Une grande partie de l'éthane envoyé ne participe pas en effet à la chimisorption. Dans le chapitre suivant, nous allons exposer le catalyseur à des petites doses d'éthane. Si dans de telles conditions, la production de C₃₊ se maintient à un niveau proche de celui actuel, nous pourrions obtenir des rendements d'homologation par rapport à l'éthane envoyé qui ne seront plus négligeables.

- C H A P I T R E 7 -

***CYCLES ISOTHERMES PRATIQUÉS
avec des PETITES DOSES d'ÉTHANE***

- PLAN -

7.1.	Procédure expérimentale	172
7.2.	Formation d'hydrocarbures et d'hydrogène au cours de l'exposition	173
7.2.1.	Formation d'hydrocarbures durant l'exposition	173
7.2.2.	Formation d'hydrogène durant l'exposition	175
7.3.	Chimisorption de l'éthane lors de l'envoi de doses d'éthane	176
7.3.1.	Cas du ruthénium	176
7.3.2.	Cas du platine	177
7.3.3.	Discussion	179
7.4.	Production d'hydrocarbures lourds sous H ₂ après l'envoi de doses d'éthane	179
7.4.1.	Cas du ruthénium	180
7.4.2.	Cas du platine	186
7.5.	Conclusion	191

7. CYCLES ISOTHERMES C₂H₆ / H₂, PRATIQUÉS AVEC DES PETITES DOSES D'ÉTHANE

Au cours des chapitres précédents, nous nous sommes aperçu qu'une fraction importante de l'éthane utilisé ne participait pas à la chimisorption. Il ne pouvait guère en être autrement, les quantités d'éthane envoyées étant alors très supérieures celle maximale susceptible de se chimisorber sur le faible échantillon de catalyseur utilisé. Nous jugeons alors intéressant de pratiquer des expositions de durée très réduite, de telle sorte que la quantité d'éthane envoyée soit du même ordre de grandeur que la quantité d'éthane adsorbable. Si pour ces conditions d'exposition, la production ultérieure sous H₂ ne s'effondre pas, le rendement en C₃₊ calculé par rapport à l'éthane envoyé s'en trouvera nécessairement fortement augmenté.

7.1. Procédure expérimentale

Pour accéder à des durées d'exposition très courtes, nous avons recouru au montage qui met en jeu la vanne à 8 voies (voir chap. 2, § 2.7). Dans ce montage, une petite dose d'éthane est poussée par un gaz porteur sur le catalyseur, puis sur le piège, comme l'illustre le schéma suivant :

Gaz porteur (He ou H₂) ---> Dose de C₂H₆ ---> Gaz inerte ---> Catalyseur ---> Piège

Les paramètres d'une expérience sont :

- concernant le gaz porteur, sa nature (He ou H₂), son débit d (en ml/min) et le temps pendant lequel il va balayer le réacteur (en min)
- concernant la dose, la teneur en éthane du gaz qui la compose et son volume V (en ml)
- concernant le catalyseur, sa température (en °C)

La durée de l'exposition du catalyseur à l'éthane, D , se calcule suivant la formule :

$$D = \frac{V}{d} \quad (\text{en min})$$

en supposant schématiquement que la dose introduite ait un profil rectangulaire. Cette dernière hypothèse devient discutable lorsque la dose devient si faible que ses zones frontières perturbées par la diffusion cessent d'être négligeables par rapport à la zone non perturbée (ce qui est le cas pour la plus petite des doses utilisées dont le volume est de 0.14 ml).

Jusqu'à maintenant, lorsque de nouvelles conditions d'exposition étaient pratiquées, nous étudions leur influence sur :

- la production d'hydrocarbures et d'hydrogène durant l'exposition à l'éthane
- la chimisorption de l'éthane

- la production d'hydrocarbures lors de l'hydrogénation après exposition

Le nouveau montage ne permet plus de réaliser une étude systématique en suivant ce plan. Dans ce chapitre, nous nous sommes surtout consacrés à l'étude des productions isothermes. Nous exposons dans les paragraphes suivants les difficultés que nous avons rencontrées lors de la réalisation des autres expériences, ainsi que les quelques résultats malgré tout obtenus.

7.2. Formation d'hydrocarbures et d'hydrogène au cours de l'exposition

7.2.1. Formation d'hydrocarbures durant l'exposition

Nous utilisons l'hélium comme gaz porteur. L'analyse se fait par piégeage dans du sphérosil refroidi à la température de l'air liquide. Dans notre nouvelle procédure expérimentale, l'exposition ne constitue qu'une période au sein d'un flux gazeux continu. Dès que la dose d'éthane a traversé le catalyseur, ce dernier subit un balayage par le gaz inerte. Le piège va donc contenir à la fois les hydrocarbures formés durant l'exposition, mais aussi ceux désorbés sous He pendant le temps supplémentaire où ce gaz balaie le catalyseur. Pour réduire ce temps à zéro, il nous faudrait fermer le réacteur sur lui-même dès que la tranche gazeuse (pour un écoulement piston) contenant les produits formés durant l'exposition est sortie du réacteur. Or, pour cela, il est nécessaire de connaître parfaitement les temps de transit des gaz dans le circuit, ce qui est très difficile en pratique et supposer un écoulement piston idéal.

Nous décidons donc d'effectuer ces expériences uniquement dans le cas du ruthénium. En effet, nous avons vu lors des TPD que sur ce métal, la désorption sous inerte devient rapidement négligeable lorsque la température d'exposition augmente. Le temps de balayage par le gaz inerte est fixé à 1 minute. Il est supérieur à celui nécessaire pour que la dose d'éthane traverse le réacteur et conduit à une éventuelle désorption de matière sous inerte.

Conditions d'exposition :

- Dose : C_2H_6 pur - $V = 3.0$ ml
- Gaz porteur : He pur - $d = 50$ ml/min durant 1 min
soit une durée d'exposition, D , égale à 3.6 secondes
- Catalyseur : Ruthénium - T fixé entre 25 et 230°C dans des essais successifs.

Les résultats sont présentés dans le tableau 7.1. Nous y faisons également figurer dans la colonne "CH₄ (TPD)" la quantité de méthane produite en TPD pour des expositions plus longues (C_2H_6 - 50 ml/min - 1 min). Sur la figure 7.1, nous représentons les quantités de méthane produites au cours d'une exposition classique de 1 minute (C_2H_6 - 50 ml/min - 1 min) et lors de l'envoi de la dose pour différentes températures.

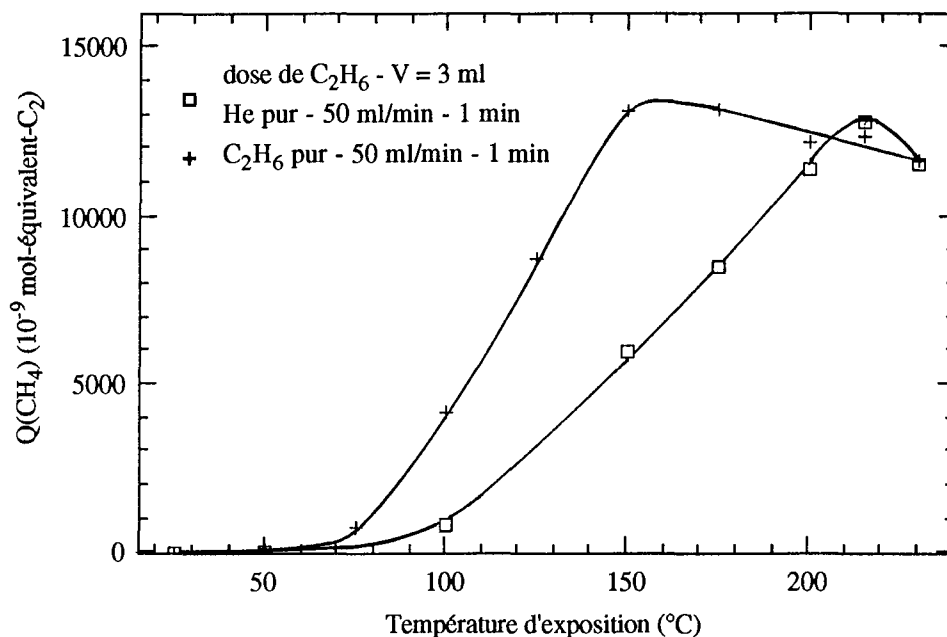
Tableau 7.1. Quantités (en 10^{-9} éq-mol- C_2) d'hydrocarbures produits durant l'exposition.

T(°C)	CH ₄	C ₃ H ₈	(n) C ₄ H ₁₀	(n) C ₅ H ₁₂	CH ₄ (TPD)*
25	5.28	0	0	0	1070
50	52.3	0.55	0	0	1170
100	844	4.93	0.21	0	1240
150	5970	8.06	0.25	traces	820
175	8500	5.33	0.12	0	370
200	11400	7.26	0.20	0	160
215	12800	7.70	0.17	0	(-)
230	11500	6.85	0.16	traces	40

(Ru - C₂H₆ pur - 3 ml , He pur - 50 ml/min - 1 min *C₂H₆ pur - 50 ml /min - 1 min)

Les expériences de TPD peuvent nous donner des indications sur le rôle de la purge à l'hélium après exposition. En effet, la quantité de matière désorbée lors du balayage supplémentaire sous He est au plus égale à la quantité de matière désorbée lors d'une TPD conduite de l'ambiante jusqu'à la température d'exposition. Hélas, comme nous le verrons au paragraphe suivant, il n'est pas possible de déterminer les TPD dans le cas des doses de C₂H₆. Nous disposons toutefois des résultats des TPD effectuées pour des expositions de 1 minute (voir chap. 4, § 4.2.1.2 ou colonne "CH₄ TPD" dans le tableau 7.1), qui constituent des limites supérieures à ce que l'on obtiendrait avec les doses. Or nous constatons sur le tableau 7.1 que dès 150°C, ces valeurs pour le méthane deviennent négligeables devant la quantité de méthane produite après envoi d'une dose. Ce qui signifie que dès cette température, le méthane fixé dans le piège provient essentiellement de la production durant l'exposition. D'autre part, nous savons que les seuls produits formés en TPD sont méthane, éthane et hydrogène. Quelle que soit la température, les hydrocarbures plus lourds formés lors de l'envoi d'une dose sont donc produits uniquement durant l'exposition du catalyseur à l'éthane.

L'exposition du catalyseur à de petites doses d'éthane conduit à la formation de 4 hydrocarbures : CH₄, C₃H₈, (n) C₄H₁₀ et (n) C₅H₁₂. Pour des expositions plus longues, nous en observons uniquement deux : CH₄ et C₃H₈. Ce comportement plutôt paradoxal est entièrement dû à l'utilisation de méthodes d'analyse différentes. Pour les expositions classiques, l'analyse était faite par injections successives de grosses boucles (voir chap. 2, § 2.5.3). En revanche, lors de l'envoi de doses, nous piégeons toute la production, ce qui permet l'accumulation de matière et donc la détection d'espèces diluées.

Figure 7.1. *Quantité de méthane produit durant l'exposition en fonction de la température.*

Le méthane est le produit majoritaire formé durant l'exposition. La quantité produite présente une évolution avec la température identique à celle obtenue pour des expositions de 1 minute (voir figure 7.1) : augmentation rapide à partir de 100°C puis passage par un maximum. La position du maximum est cependant différente : 150°C pour une exposition de 1 minute, 215°C lors de l'envoi d'une dose de 3 ml. A partir de 200°C, les quantités de méthane produites sont quasiment identiques quel que soit le mode d'exposition.

Les positions relatives des deux courbes témoignent de l'accélération des processus de production du méthane sous l'influence d'une élévation de température. En effet, nous avons vu au chapitre 3 que la production durant l'exposition est transitoire et brève. A partir de 100°C, la quasi-totalité des hydrocarbures se forme durant l'exposition en moins de 1 minute (voir chap. 3, § 3.2.1). Ainsi, dès cette température, la quantité de méthane formée durant 1 minute d'exposition représente le maximum productible. La quantité de méthane produite lors de l'envoi d'une dose de 3 ml correspond à la production durant les 3.6 premières secondes de l'exposition (pour un débit du gaz porteur de 50 ml/min). Sur la figure 7.1, les deux courbes se rapprochent lorsque la température d'exposition augmente et finissent par se confondre à partir de 200°C. Ce qui signifie qu'à cette température, la production de CH_4 durant l'exposition ne dure pas plus de 3.6 secondes.

A 215°C, le méthane produit représente 0.6% de l'éthane envoyé lors d'une exposition de 1 minute, 10.6% pour une dose de 3 ml.

7.2.2. Formation d'hydrogène durant l'exposition

Nous avons dû renoncer à déterminer l'hydrogène produit durant l'exposition lors de l'envoi de petites doses, aucune méthode de détermination fiable n'ayant pu être mise au point. En

effet, l'exposition est trop brève pour que la production de H₂ puisse être suivie par des prélèvements ponctuels successifs. D'autre part, une analyse par piégeage n'est pas applicable à l'hydrogène qui ne se condense pas à la température de l'air liquide.

7.3. Chimisorption de l'éthane lors de l'envoi de doses d'éthane

Les seules techniques accessibles avec notre appareillage pour déterminer les quantités de matière adsorbées sont les TPD-TPSR et les TPSR directes. Elles nécessitent toutes deux un refroidissement rapide à la température ambiante du réacteur isolé sur lui-même après exposition à l'éthane, puis une purge par un inerte à cette même température. Or, le montage basé sur la vanne à 8 voies ne permet plus de fermer le réacteur sur lui-même à l'issue de l'exposition à l'éthane. En effet, comme nous l'avons déjà signalé, l'exposition se produit sans interruption du flux gazeux traversant le réacteur, il est alors difficile de repérer l'instant où elle prend fin. Si malgré tout, nous y parvenions, l'exposition statique à l'éthane résiduel, qui s'ensuivrait lorsque le réacteur serait bouclé sur lui-même, ferait perdre tout son sens à notre expérience. Pour des expositions très courtes, les effets d'une exposition statique ne sont vraisemblablement plus négligeables.

Il nous faut donc renoncer aux expériences de TPD-TPSR ou de TPSR directe et pour les mêmes raisons aux cycles de production dithermes. Seules les expériences de thermodésorption avec exposition à l'ambiante, qui ne nécessitent pas de refroidissement, ont été effectuées.

Les volumes des doses utilisées pour chaque catalyseur ont été choisis en fonction des résultats obtenus en production isotherme. Sur le ruthénium, nous verrons que la dose de volume 0.8 ml conduit à une production de C₃₊ très faible. Nous n'avons donc pas pratiqué d'exposition avec des doses de volume plus faible sur ce métal. Sur le platine, en revanche, la dose de 0.14 ml donne des productions qui restent quantitativement mesurables.

7.3.1. Cas du ruthénium

Les quantités de matière chimisorbées sont déterminées par TPSR directe avec piégeage total (rampe = 20°C/min) pour trois doses différentes. Les conditions expérimentales sont les suivantes :

- Doses : - C₂H₆ pur - V = 0.8 - 3.0 ou 7.9 ml
- 1^{ère} étape : Exposition et purge de l'éthane résiduel.
 - Gaz porteur : He pur - d = 50 ml/min - 10 min
 - Catalyseur : T = 25°C
- 2^{de} étape : TPSR. Le réacteur est balayé par un flux d'hydrogène pur (d = 50 ml/min). La température du catalyseur augmente de 25 à 400°C suivant une rampe de température de 20°C/min.

Les résultats sont présentés dans le tableau 7.2. “% adsorbé” représente la fraction (en %) de matière adsorbée par rapport à la quantité totale d'éthane envoyée. Nous faisons également figurer

dans ce tableau les résultats obtenus pour une exposition plus longue : C₂H₆ pur - 50 ml/min - 1 min - 25°C.

Tableau 7.2. Quantités (en $\mu\text{mol-}\dot{\text{e}}\text{q-C}_2$) des différents produits formés en TPSR directe après exposition à des doses d'éthane à température ambiante.

V (dose)	durée (s)	C ₂ H ₆ envoyé	CH ₄ TPSR	C ₂ H ₆ TPSR	ΣC_{3+} TPSR	Total TPSR	% adsorbé
0.8	1	32	0.72	0.66	0.12	1.50	4.7
3.0	3.6	120	0.65	0.91	0.12	1.68	1.4
7.9	9.5	316	0.61	0.97	0.15	1.73	0.5
C ₂ H ₆	1 min	50 ml/min	0.72	1.39	0.23	2.34	0.1

(Ru - dose de C₂H₆ de volume V, T = 25°C, He pur - 50 ml/min - 10 min)

Nous constatons sur ce tableau que plus de 60% de la quantité totale adsorbée pour une minute d'exposition se fixe en surface lors de la première seconde d'exposition. Même à température ambiante, la chimisorption de l'éthane est rapide lors des premiers instants de l'exposition, elle est fortement ralentie par la suite.

Le rendement de l'adsorption par rapport à la matière envoyée augmente lorsque l'on diminue la taille de la dose. Même avec la plus petite dose utilisée, la quantité d'éthane envoyée est largement supérieure à celle correspondant à la monocouche. Nous nous trouvons encore dans des conditions où une large part de l'éthane ne participe pas à la chimisorption.

7.3.2. Cas du platine

Le platine a été le premier catalyseur sur lequel nous avons effectué des expositions à de petites doses. Pour ce métal, nous avons déterminé les spectres de TPD-TPSR afin d'observer d'éventuelles modifications engendrées par la procédure d'exposition. Les conditions expérimentales sont les suivantes :

- Doses :
 - C₂H₆ dilué dans He à 10% - V = 0.14 ml
 - C₂H₆ pur - V = 0.14 ou 0.8 ml
- 1^{ère} étape : Exposition et purge de l'éthane résiduel.
 - Gaz porteur : He pur - d = 50 ml/min - 10 min
 - Catalyseur : T = 25°C
- 2^{de} étape : TPD. Le réacteur est balayé par un flux d'hélium pur (d = 50 ml/min). La température du catalyseur augmente de 25 à 300°C suivant une rampe de 8°C/min.

- 3^{ème} étape : TPSR. Le réacteur est balayé par un flux d'hydrogène pur ($d = 50 \text{ ml/min}$). La température du catalyseur augmente de 25 à 400°C suivant une rampe de 8°C/min.

Les spectres de thermodésorption et de thermoréaction sont qualitativement semblables à ceux obtenus pour des durées d'exposition plus longues. Nous ne présentons ici que les quantités totales de matière désorbées dans le tableau 7.3. Ceci explique d'autre part que nous ayons préféré dans le cas du ruthénium effectuer des expériences de TPSR directe plus rapides et plus précises.

Les seuls produits obtenus sont :

- CH₄ et des traces de C₂H₆ et de H₂ en TPD
- CH₄ et des traces de C₂H₆ en TPSR

Les quantités d'éthane étant négligeables devant celles de méthane, nous ne les faisons pas figurer dans le tableau 7.3. Dans ce tableau, “% adsorbé” représente la fraction (en %) de matière adsorbée par rapport à la quantité totale d'éthane envoyée.

Tableau 7.3. Quantités (en $\mu\text{mol-}\dot{\text{e}}\text{q-C}_2$) des différents produits formés en TPSR directe après exposition à des doses d'éthane à température ambiante.

V (dose)	teneur C ₂ H ₆ (%)	durée (s)	C ₂ H ₆ envoyé	CH ₄ TPD	CH ₄ TPSR	Total TPSR	% adsorbé
0.14	10	0.2	0.56	0.18	0.22	0.40	72
0.14	100	0.2	5.6	0.66	0.30	0.96	17
0.8	100	1	32	0.67	0.34	1.01	3

(Pt - dose de C₂H₆ de volume V, T = 25°C, He pur - 50 ml/min - 10 min)

Pour une exposition classique (C₂H₆ pur - 50 ml/min - 1 min - 25°C), nous obtenions les résultats suivants exprimés en $\mu\text{mol-}\dot{\text{e}}\text{q-C}_2\text{H}_6$ (voir chap. 4, § 4.2.1.2) :

- CH₄ (TPD) : 0.83
- CH₄ (TPR) : 0.424
- C₂H₆ (TPD) : 0.287
- C₂H₆ (TPR) : 0.0905
- ΣC_{3+} (TPR) : 0.019
- Total : 1.65

L'évolution avec le temps de la quantité totale adsorbée est identique à celle observée sur le ruthénium : adsorption rapide au cours des premiers instants d'exposition, puis fort ralentissement.

7.3.3. Discussion

L'utilisation des petites doses permet dès la température ambiante la chimisorption d'une quantité d'éthane qui n'est plus négligeable devant la quantité totale d'éthane envoyée. De plus, cette fraction d'éthane chimisorbée va augmenter avec la température. Cependant, l'obtention de rendements d'homologation en C_{3+} élevés par rapport à l'éthane envoyé dépend de la nature du film chimisorbé. Nous allons vérifier dans le paragraphe suivant si les espèces superficielles formées après envoi d'une dose peuvent conduire à une production sensible en C_{3+} lors de l'hydrogénation ultérieure.

7.4. Production d'hydrocarbures lourds sous H_2 après l'envoi de doses de C_2H_6

Dans ces expériences, le gaz porteur est l'hydrogène. La séquence gazeuse ($H_2 \rightarrow C_2H_6 \rightarrow He$) traverse le catalyseur, puis le piège refroidi à la température de l'air liquide. Le piège va contenir à la fois les hydrocarbures désorbés sous hydrogène et ceux produits au cours de l'exposition ainsi que l'éthane qui n'a pas réagi.

Pour des doses d'éthane de volume supérieur à 3 ml, il n'est pas possible d'utiliser le piège garni de sphérosil sous peine de former un bouchon. Nous utilisons le piège à billes de verre qui fixe uniquement une partie de l'éthane et la totalité des C_{3+} . Quelles que soient les conditions d'exposition, les hydrocarbures supérieurs proviennent presque exclusivement de l'hydrogénation des espèces superficielles.

Pour des doses d'éthane plus petites, nous utilisons le piège garni de sphérosil et nous déterminons alors une quantité de méthane produite dont la fraction imputable à la seule exposition n'est pas négligeable. Pour les expositions où nous avons déterminé la production durant l'exposition (voir paragraphe 7.2.1, dose de 3 ml sur Ru), il est possible d'estimer la quantité de méthane issue de l'hydrogénation par simple soustraction. Pour les autres expériences, nous nous souviendrons que la quantité de méthane mesurée est la somme de celle produite lors de l'exposition et de celle désorbé sous H_2 .

Présentation des résultats :

Les résultats sont présentés sous forme de tableaux et illustrés par des graphes. Dans ces tableaux, nous notons :

- **méthane**, la quantité d'éthane transformée en méthane lors de l'exposition et de l'hydrogénation
- **% C1**, le rendement (en %) en CH_4 produit lors de l'exposition et sous hydrogène par rapport à l'éthane *envoyé*
- **méthane (H_2)**, la quantité d'éthane transformée en méthane lors de l'hydrogénation uniquement et **% C1 (H_2)**, le rendement correspondant (en %) par rapport à l'éthane *envoyé*. Ces quantités concernent seulement les expériences avec une dose de 3 ml sur le ruthénium (voir tableau 7.5).

- **Total C3+**, la quantité d'éthane transformée en hydrocarbures lourds (C₃ et plus)
- **% C3+**, le rendement en C₃₊ par rapport à l'éthane *envoyé* (en %)

Remarquons bien qu'ici, **% C1** et **% C3+** n'ont pas la même signification que celle qui leur est donnée au cours des chapitres précédents. Cela tient au fait qu'il n'est pas possible de mesurer la quantité de matière adsorbée à l'issue de l'exposition à une petite dose.

Nous présentons également dans ces tableaux les quantités totales produites pour chaque corps (en 10⁻⁹ mol-équivalent-éthane) et dans la même case, entre parenthèses et en %, la sélectivité par rapport à la quantité totale de C₃₊ formée.

7.4.1. Cas du ruthénium

Nous utilisons trois doses de volumes différents et pour chaque dose, nous étudions l'effet de la température sur la production des hydrocarbures :

- Doses : C₂H₆ pur - V = 7.9 - 3.0 ou 0.8 ml
- Gaz porteur : H₂ pur - d = 50 ml/min durant 10 min
- Catalyseur : Pour chaque dose, la température est fixée à différentes valeurs indiquées dans les tableaux.

Les résultats sont présentés dans les tableaux 7.4, 7.5 et 7.6 suivant l'ordre décroissant du volume des doses et sur la figure 7.2.

Sur la figure 7.2, nous ne faisons pas apparaître l'évolution du méthane produit en fonction de la température car la quantité de méthane telle que nous la mesurons ne provient pas uniquement de l'hydrogénation des fragments superficiels. Pour la dose de 3 ml (voir tableau 7.5), nous avons pu, grâce aux résultats du paragraphe 7.2.1, déterminer la quantité de méthane désorbée sous H₂. Comme nous l'avons déjà signalé, la production durant l'exposition est légèrement surestimée, ce qui conduit à des valeurs minorées du méthane issu de l'hydrogénation et même à un résultat négatif pour la température d'exposition de 150°C. Cependant, malgré l'imprécision des résultats, nous pouvons constater que :

- La production de méthane, que ce soit lors de l'exposition ou bien sous flux d'hydrogène, augmente avec la température.
- A basse température d'exposition, le méthane est principalement produit lors de l'hydrogénation.
- Pour des températures d'exposition comprises entre 100 et 175°C, la production de méthane durant l'exposition devient beaucoup plus importante que celle sous H₂. Lors de l'exposition, en absence d'hydrogène, le méthane est le principal hydrocarbure désorbé.
- A partir de 175°C, la production de méthane lors de l'hydrogénation devient du même ordre de grandeur que celle en cours d'exposition. A ces températures, les réactions d'hydrogénolyse deviennent prépondérantes et orientent la production vers les corps légers.

Tableau 7.4. Quantités (en 10^{-9} éq-mol- C_2) et sélectivités (en %, entre parenthèses) des hydrocarbures formés lors de l'homologation d'une dose d'éthane de volume 7.9 ml à différentes températures.

T (°C)	25	50	75	100	110	125	140	150	160	175	200	230
Total C3+	40.7	136	317	583	735	871	1080	1010	928	590	163	57.1
% C3+	0.01	0.04	0.1	0.2	0.2	0.3	0.3	0.3	0.3	0.2	0.05	0.02
propane	12.0 (29.5)	50.2 (36.9)	138 (43.7)	246 (42.1)	272 (37.0)	287 (32.9)	409 (37.9)	449 (44.6)	442 (47.6)	324 (54.9)	109 (67.1)	43.8 (76.8)
iso-butane	traces	0.63 (0.5)	2.28 (0.7)	8.35 (1.4)	16.4 (2.2)	30.9 (3.5)	75.1 (7.0)	91.8 (9.1)	122 (13.2)	110 (18.6)	28.3 (17.3)	5.56 (9.8)
n-butane	7.0 (66.4)	72.9 (53.6)	129 (40.7)	186 (31.9)	223 (30.3)	239 (27.5)	306 (28.3)	252 (25.0)	217 (23.4)	97.4 (16.5)	16.9 (10.4)	5.40 (9.5)
cyclo-pentane	0 (0)	0 (0)	traces	0.18 (0.03)	0.23 (0.03)	0.16 (0.02)	0.10 (0.009)	traces	traces	traces	traces	0 (0)
iso-pentane	0.16 (0.4)	2.42 (1.8)	11.4 (3.6)	32.3 (5.6)	52.2 (7.1)	70.3 (8.1)	71.9 (6.7)	57.8 (5.7)	43.4 (4.7)	19.8 (3.4)	3.41 (2.1)	0.84 (1.5)
n-pentane	0.32 (0.8)	2.66 (2.0)	15.4 (4.9)	76.2 (13.1)	136 (18.5)	211 (24.3)	196 (18.2)	141 (14.0)	93.8 (10.1)	35.2 (6.0)	4.50 (2.8)	0.94 (1.7)
hexane ramifié	0 (0)	0 (0)	traces	0.63 (0.1)	0.93 (0.1)	1.04 (0.1)	1.02 (0.09)	0.78 (0.08)	0.60 (0.06)	0 (0)	0 (0)	0.00458 (0.008)
2 et 3 méthyl-pentane	0.30 (0.7)	1.79 (1.3)	9.98 (3.1)	20.4 (3.5)	24.4 (3.3)	24.1 (2.8)	16.0 (1.5)	10.4 (1.0)	6.96 (0.7)	3.0 (0.5)	0.41 (0.3)	0.371 (0.7)
n-hexane	0.82 (2.0)	5.35 (3.9)	8.87 (2.8)	10.0 (1.7)	7.74 (1.1)	5.28 (0.6)	3.37 (0.3)	2.07 (0.2)	1.48 (0.2)	0.64 (0.1)	traces	traces
Σ heptanes	0 (0)	traces	1.13 (0.4)	2.80 (0.5)	2.36 (0.3)	1.79 (0.2)	1.24 (0.1)	0.8206 (0.08)	0.64 (0.07)	0.27 (0.05)	traces	0 (0)
Σ octanes	0 (0)	0 (0)	0.24 (0.08)	0.20 (0.04)	0.15 (0.02)	0.13 (0.02)	traces	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)

(Ru - dose de C_2H_6 pur - 7.9 ml , H_2 - 50 ml/min - 10 min)

Tableau 7.5. Quantités (en 10^{-9} éq-mol- C_2) et sélectivités (en %, entre parenthèses) des hydrocarbures formés lors de l'homologation d'une dose d'éthane de volume 3 ml à différentes températures.

T (°C)	25	50	75	90	100	110	125	140	150	160	175	200	230
méthane	363	508	756	850	1280	1530	2470	2900	5740	7340	9200	16700	21400
% C1	0.3	0.4	0.6	0.7	1.1	1.3	2.0	2.4	4.6	6.1	7.7	13.9	17.8
méthane (H₂)	357	455	(-)	(-)	440	(-)	(-)	(-)	-227	(-)	704	5380	9870
% C1 (H ₂)	0.3	0.4			0.4				(-)		0.6	4.5	8.2
Total	49.9	79.8	203	273	434	476	510	567	561	499	292	75.5	18.6
% C3+	0.04	0.07	0.2	0.2	0.4	0.4	0.4	0.5	0.5	0.4	0.2	0.06	0.02
propane	11.9 (23.9)	32.2 (40.4)	99.2 (48.8)	146 (53.6)	218 (50.1)	249 (52.3)	245 (48.0)	269 (47.4)	351 (62.6)	344 (69.0)	217 (74.5)	57.2 (75.8)	16.1 (86.3)
iso-butane	traces	0.20 (0.2)	1.08 (0.5)	1.82 (0.7)	5.87 (1.4)	6.31 (1.3)	11.8 (2.3)	31.0 (5.5)	40.8 (7.3)	43.2 (8.7)	30.6 (10.5)	10.9 (14.4)	1.19 (6.4)
n-butane	37.4 (75.0)	42.2 (52.9)	82.4 (40.6)	89.6 (32.9)	150 (34.4)	139 (29.3)	129 (25.3)	146 (25.7)	104 (18.6)	76.4 (15.3)	30.9 (10.6)	5.64 (7.5)	0.93 (5.0)
cyclo-pentane	0 (0)	0 (0)	0 (0)	traces	traces	traces	traces	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)
iso-pentane	0.10 (0.2)	0.74 (0.9)	4.74 (2.3)	8.26 (3.0)	16.8 (3.9)	22.8 (4.8)	30.4 (5.9)	28.9 (5.1)	15.2 (2.7)	8.85 (1.8)	3.79 (1.3)	0.64 (0.8)	0.12 (0.6)
n-pentane	0.21 (0.4)	1.15 (1.4)	6.20 (3.0)	14.0 (5.1)	30.2 (7.0)	46.8 (9.8)	84.2 (16.5)	84.8 (15.0)	46.1 (8.2)	24.5 (4.9)	8.17 (2.8)	0.94 (1.2)	0.13 (0.7)
hexane ramifié	0 (0)	0 (0)	traces	traces	0.18 (0.04)	0.27 (0.06)	0.39 (0.08)	0.27 (0.05)	0.15 (0.03)	traces	traces	traces	0 (0)
2 et 3 méthyl-pentane	0.11 (0.2)	0.65 (0.8)	3.84 (1.9)	6.87 (2.5)	9.01 (2.1)	8.21 (1.7)	7.47 (1.5)	5.74 (1.0)	2.67 (0.5)	1.37 (0.3)	0.51 (0.2)	0.12 (0.2)	0.14 (0.8)
n-hexane	traces	2.60 (3.3)	5.27 (2.6)	4.77 (1.7)	4.14 (1.0)	2.94 (0.6)	1.80 (0.4)	0.90 (0.2)	0.46 (0.08)	0.21 (0.04)	traces	traces	traces
Σ heptanes	0 (0)	traces	0.29 (0.1)	0.89 (0.3)	0.73 (0.2)	0.61 (0.1)	0.58 (0.1)	0.36 (0.06)	0.21 (0.04)	0.13 (0.03)	traces	0 (0)	traces
Σ octanes	0 (0)	0 (0)	traces	0.1564 (0.06)	traces	traces	0 (0)	traces	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)

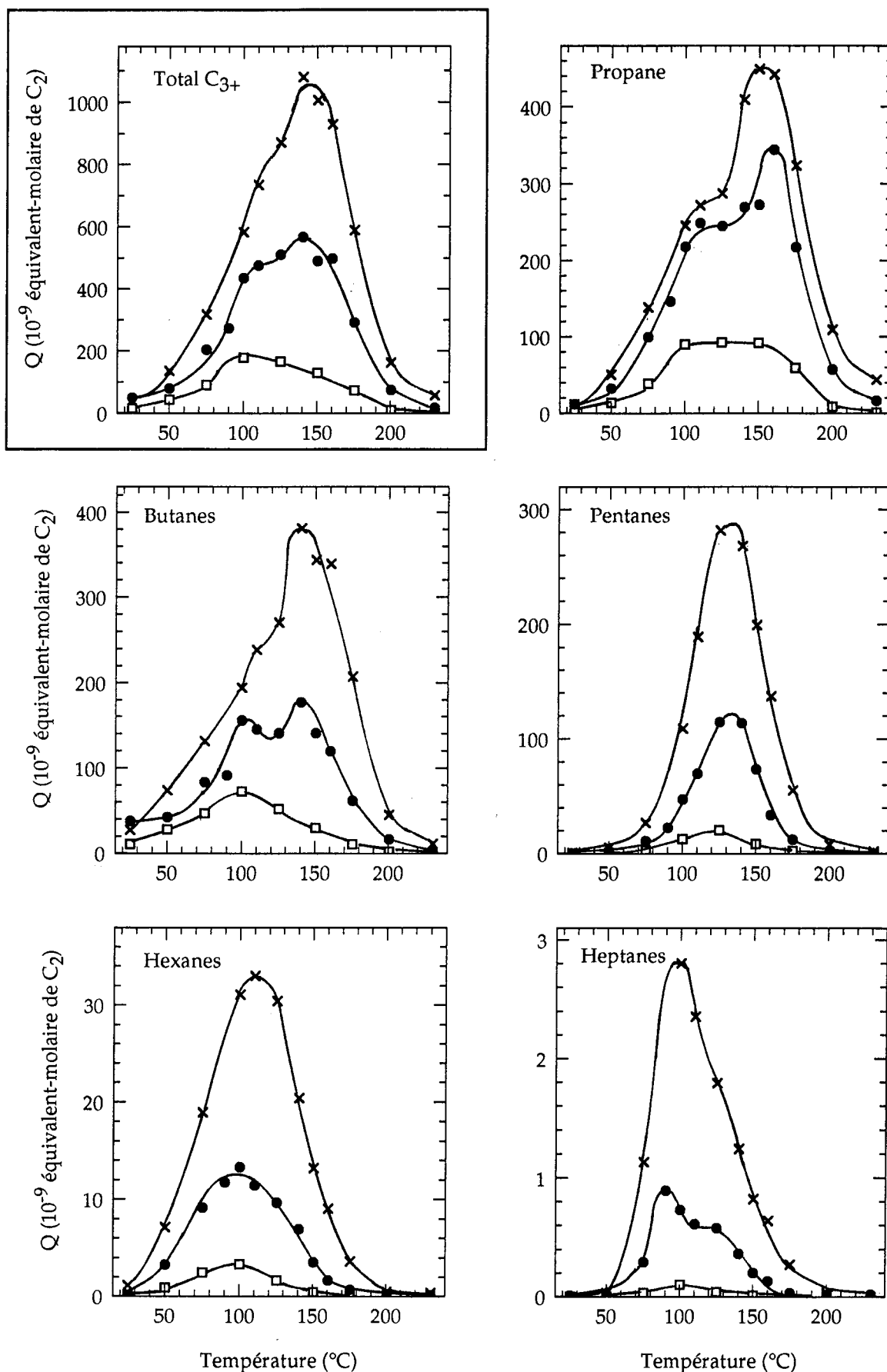
(Ru - dose de C_2H_6 pur - 3 ml , H_2 - 50 ml/min - 10 min)

Tableau 7.6. Quantités (en 10^{-9} éq-mol- C_2) et sélectivités (en %, entre parenthèses) des hydrocarbures formés lors de l'homologation d'une dose d'éthane de volume 0.8 ml à différentes températures.

T (°C)	25	50	75	100	125	150	175	200	230
méthane	218	430	508	850	1100	2920	5970	10300	13800
% C1	0.7	1.3	1.6	2.7	3.4	9.1	10.6	32.1	43
Total	15.3	42.9	90.4	178	166	130	72.6	10.6	1.45
% C3+	0.05	0.1	0.3	0.6	0.5	0.4	0.2	0.03	0.005
propane	4.49 (29.4)	13.9 (32.4)	38.7 (42.8)	89.8 (50.3)	92.2 (55.6)	91.9 (70.5)	59.4 (81.8)	8.60 (80.7)	1.08 (74.6)
iso-butane	0 (0)	0.11 (0.3)	0.43 (0.5)	1.58 (0.9)	4.13 (2.5)	6.06 (4.6)	3.87 (5.3)	1.08 (10.2)	0.15 (10.2)
n-butane	10.5 (68.6)	27.4 (63.9)	46.0 (50.9)	70.8 (39.7)	47.6 (28.7)	23.6 (18.1)	6.70 (9.2)	0.66 (6.2)	traces
iso-pentane	traces	0.19 (0.4)	0.97 (1.1)	4.94 (2.8)	6.28 (3.8)	1.77 (1.4)	0.51 (0.7)	traces	traces
n-pentane	traces	0.41 (0.9)	1.79 (2.0)	7.76 (4.3)	14.0 (8.4)	6.67 (5.1)	1.96 (2.7)	0.18 (1.7)	traces
hexane ramifié	0 (0)	0 (0)	0 (0)	traces	traces	traces	0 (0)	0 (0)	0 (0)
2 et 3 méthyl-pentane	0.1606 (1.0)	0.30 (0.7)	0.62 (0.7)	1.83 (1.0)	1.31 (0.8)	0.36 (0.3)	0.14 (0.2)	traces	0.13 (8.6)
n-hexane	traces	0.59 (1.4)	1.84 (2.0)	1.45 (0.8)	0.31 (0.2)	traces	traces	0 (0)	0 (0)
Σ heptanes	0 (0)	0 (0)	traces	0.10 (0.06)	traces	traces	0 (0)	0 (0)	0 (0)

(Ru - dose de C_2H_6 pur - 0.8 ml , H_2 - 50 ml/min - 10 min)

Figure 7.2. Hydrocarbures formés lors de cycles (petites doses de C_2H_6) / H_2



(Ru - dose de C_2H_6 pur - 0.8, 3.0, 7.9 ml , H_2 - 50 ml/min - 10 min)

Doses de 7.9 (x), 3.0 (●) et 0.8 ml (□)

Sur la figure 7.2, on remarque que plus la dose est petite, plus la quantité totale de C_{3+} formée est faible. Il en est de même pour chaque corps, mais ce sont surtout les alcanes les plus longs ou les plus ramifiés qui sont les plus affectés comme l'illustre la disparition du cyclo-pentane et des octanes pour la dose de 0.8 ml. On constate également un déplacement de la sélectivité vers les corps légers pour les petites doses, ce qui est cohérent avec les observations faites au chapitre 5 sur l'influence de la durée d'exposition.

Pour chaque dose, la production totale de C_{3+} passe par un maximum avec la température. Pour la dose de 7.9 ml, le maximum est situé à 140°C, comme dans le cas des expériences classiques. Cependant, nous remarquons un épaulement à 100°C, qui n'apparaissait pas lors des expositions de 1 minute (voir chap. 5, § 5.2.1). Pour la dose de 3.0 ml, nous pouvons faire les mêmes observations. L'épaulement à 100°C est dans ces conditions beaucoup plus prononcé. Pour la dose de 0.8 ml, on ne distingue plus qu'un seul maximum situé à 100°C. La diminution du volume de la dose a provoqué un déplacement du maximum de production de C_{3+} de 140°C à 100°C. Nous pouvons interpréter ce comportement en supposant qu'à 140°C, pour une exposition de 1 minute, une part importante du propane et des butanes provient de l'hydrogénolyse d'espèces plus lourdes. Si la durée d'exposition (ou bien le volume de la dose) diminue, la longueur des chaînes superficielles baisse et à 140°C, l'hydrogénolyse de ces fragments plus courts ne conduit plus à des C_3 ou à des C_4 mais à des espèces plus légères en C_1 ou C_2 . A 100°C, en revanche, l'hydrogénolyse est plus faible et bien que les fragments hydrocarbonés formés par envoi d'une petite dose d'éthane soient courts, ils sont dégagés sous H_2 sans être dégradés et conduisent à une production totale en C_{3+} finalement plus importante qu'à 140°C. Ces observations peuvent nous permettre de compléter celles faites lors d'expositions plus longues : pour 1 minute d'exposition, nous avons constaté lors de productions isothermes que le maximum de production d'un corps est situé à une température d'autant plus haute que ce corps est léger. Ce comportement est bien sûr lié à la fragilité des alcanes lourds face à l'hydrogénolyse. Mais aussi, comme nous venons de le voir, au fait que pour des températures modérées, l'hydrogénolyse contribue à renforcer la production des C_{3+} légers aux dépens des plus lourds.

Concernant les rendements de conversion en C_{3+} par rapport à l'éthane envoyé, nous constatons qu'une diminution de la quantité d'éthane utilisée ne permet pas une amélioration de ce rendement, dont la valeur reste, pour le maximum de production, aux alentours de 0.4%. Pour des exposition de 1 minute, le rendement maximum obtenu était de 0.1%. La quantité de matière homologuée évolue presque linéairement avec la quantité d'éthane envoyée. Il n'en est pas de même pour le méthane produit. En effet, pour la plus petite dose et à une température de 230°C, presque la moitié de l'éthane est convertie en méthane, soit lors de l'exposition, soit au cours de l'hydrogénation.

7.4.2. Cas du platine

Sur le platine, nous effectuons les expériences suivantes :

- Doses : C_2H_6 pur - $V = 3.0 - 0.8$ ou 0.14 ml
- Gaz porteur : H_2 pur - $d = 50$ ml/min durant 10 min
- Catalyseur : Pour chaque dose, la température est fixée à différentes valeurs

indiquées dans les tableaux.

Les résultats sont présentés dans les tableaux 7.7, 7.8 et 7.9 suivant l'ordre décroissant du volume des doses et sur la figure 7.3.

La première observation que l'on peut faire concerne les valeurs obtenues pour le méthane. Nous avons déjà signalé que, du fait de notre procédure d'analyse, ces valeurs sont égales à la somme du méthane produit durant l'exposition et de celui désorbé sous hydrogène. Malgré cela, les quantités de méthane obtenues restent inférieures à celles de C_{3+} , même à haute température. Pour des expositions de 1 minute, jusqu'à la plus haute température explorée, c'est-à-dire $260^\circ C$, la production de méthane lors de l'hydrogénation (voir chap. 5, § 5.2.2) reste inférieure à la production de C_{3+} . Toutefois, dans ces mêmes conditions, la somme du méthane produit lors de l'exposition et de celui désorbé sous hydrogène dépasse dès $220^\circ C$ la production totale en C_{3+} . Nous pouvons donc en déduire que dans le cas des doses, la production de CH_4 durant l'exposition reste faible. Sur le ruthénium (voir paragraphe 7.2.1 et figure 7.1), nous avons observé que pour des températures inférieures à $200^\circ C$, la quantité totale de méthane obtenue lors de l'exposition est limitée par la durée du balayage à l'éthane. Sur le platine, qui est un catalyseur beaucoup moins actif que le ruthénium dans les ruptures de liaisons C-C, la limitation cinétique doit être plus importante encore et explique que même à $300^\circ C$, la quantité totale de méthane obtenue durant l'exposition et sous hydrogène reste inférieure à la quantité de lourds formée.

La quantité totale de C_{3+} produite est d'autant plus importante que le volume de la dose est grand. Ceci est vrai pour chacun des alcanes produits pris individuellement sauf pour le n-butane dont la production à partir de $250^\circ C$ est plus grande avec la dose de 0.8 ml qu'avec celle de 3 ml. Ce phénomène illustre de nouveau l'allongement des chaînes hydrocarbonées et donc le déplacement des sélectivités vers les hydrocarbures plus lourds lorsqu'on augmente la durée d'exposition.

Quel que soit le volume de la dose, on observe dans le domaine de température explorée une augmentation monotone de la quantité de C_{3+} formée avec la température (voir figure 7.3). Le maximum de production en C_{3+} , situé à $220^\circ C$ pour une exposition de 5 minutes et à $260^\circ C$ pour une exposition de 1 minute, se trouve repoussé au-delà de $300^\circ C$ pour une exposition de quelques secondes. La diminution de la durée d'exposition conduit à un déplacement du maximum vers les hautes températures. Ce phénomène, déjà observé au chapitre 5, § 5.3.2, s'explique facilement si l'on se rappelle que pour le platine, c'est la formation d'oligomères trop longs et donc non désorbables qui limite la production à haute température. Il s'ensuit que plus la durée d'exposition est courte, plus la formation de telles espèces va nécessiter une température élevée.

Tableau 7.7. Quantités (en 10^{-9} éq-mol- C_2) et sélectivités (en %, entre parenthèses) des hydrocarbures formés lors de l'homologation d'une dose d'éthane de volume 3 ml à différentes températures.

T (°C)	180	200	220	240	250	260	270	280	300
méthane	25.2	(-)	86.6	(-)	361	(-)	(-)	1060	1530
% C1	0.02		0.07		0.3			0.9	1.3
Total C3+	215	418	697	872	954	1070	1150	1230	1340
% C3+	0.2	0.3	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0	1.0	1.1
propane	2.07 (1.0)	10.1 (2.4)	21.1 (3.0)	57.6 (6.6)	60.2 (6.3)	82.3 (7.7)	124 (10.9)	146 (11.8)	242 (18.0)
iso-butane	0.14 (0.07)	0.54 (0.1)	3.04 (0.4)	23.0 (2.6)	47.2 (4.9)	73.4 (6.8)	93.0 (8.1)	99.0 (8.0)	101 (7.5)
n-butane	201 (93.3)	372 (88.9)	526 (75.5)	592 (67.9)	573 (60.1)	559 (52.1)	476 (41.5)	384 (31.1)	298 (22.2)
cyclo-pentane	0 (0)	traces	0.35 (0.05)	1.51 (0.2)	2.30 (0.2)	3.19 (0.3)	3.31 (0.3)	3.96 (0.3)	4.32 (0.3)
iso-pentane	traces	traces	0.22 (0.03)	1.42 (0.2)	2.90 (0.3)	5.81 (0.5)	10.3 (0.9)	18.1 (1.5)	33.6 (2.5)
n-pentane	0.17 (0.08)	0.96 (0.2)	3.77 (0.5)	13.4 (1.5)	21.7 (2.3)	33.8 (3.2)	48.9 (4.3)	80.1 (6.5)	123 (9.1)
cyclo-hexane	0.13 (0.06)	0.34 (0.08)	0.78 (0.1)	2.49 (0.3)	2.98 (0.3)	4.17 (0.4)	0.77 (0.07)	1.69 (0.1)	0 (0)
méthyl- cyclo-pentane	0.68 (0.3)	2.56 (0.6)	7.03 (1.0)	13.1 (1.5)	16.2 (1.7)	20.1 (1.9)	18.5 (1.6)	25.4 (2.1)	26.6 (2.0)
2 et 3 méthyl- pentane	0.59 (0.3)	1.21 (0.3)	4.37 (0.6)	25.0 (2.9)	45.1 (4.7)	77.4 (7.2)	125 (10.9)	190 (15.4)	247 (18.4)
n-hexane	9.38 (4.4)	27.8 (6.7)	126 (18.0)	132 (15.1)	168 (17.6)	199 (18.5)	226 (19.7)	257 (20.8)	230 (17.1)
Σ heptanes	traces	0.34 (0.08)	1.88 (0.3)	8.10 (0.9)	12.3 (1.3)	13.6 (1.3)	18.3 (1.6)	26.2 (2.1)	34.2 (2.5)
Σ octanes	1.16 (0.5)	2.24 (0.5)	2.61 (0.4)	2.52 (0.3)	2.15 (0.2)	1.64 (0.2)	1.54 (0.1)	2.17 (0.2)	2.96 (0.2)
Σ nonanes	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)	1.12 (0.08)

(Pt - dose de C_2H_6 pur - 3.0 ml , H_2 - 50 ml/min - 10 min)

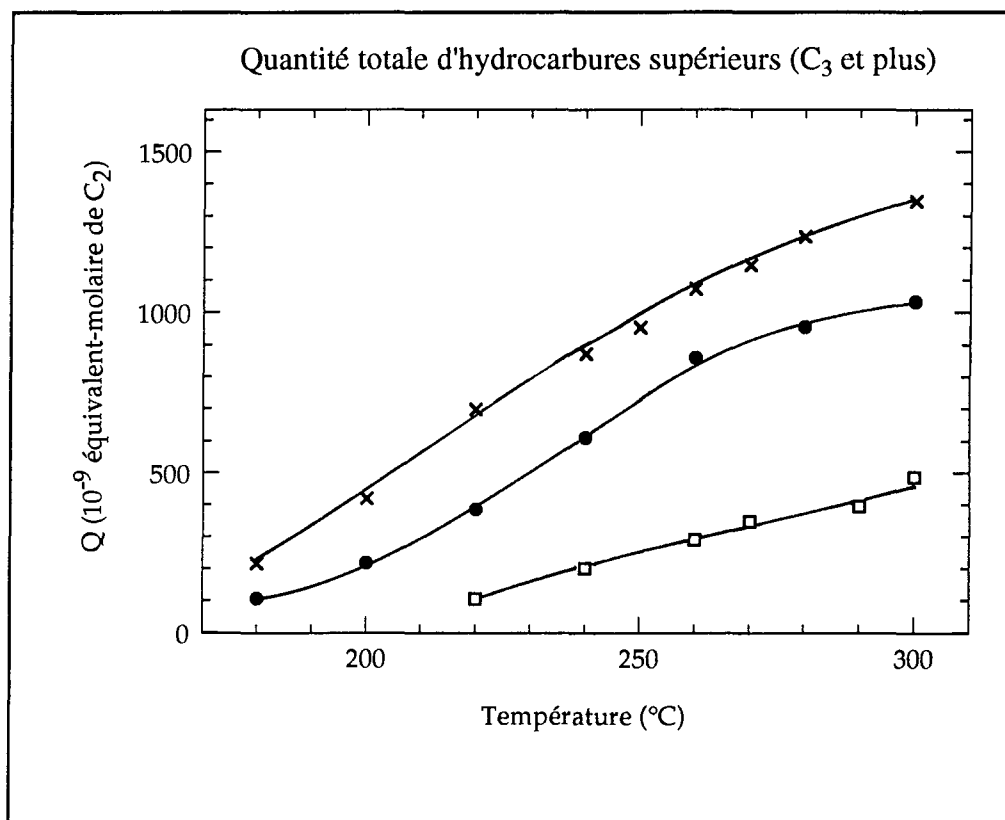
Tableau 7.8. Quantités (en 10^{-9} éq-mol- C_2) et sélectivités (en %, entre parenthèses) des hydrocarbures formés lors de l'homologation d'une dose d'éthane de volume 0.8 ml à différentes températures.

T (°C)	180	200	220	240	260	280	300
méthane	4.85	15.3	43.6	108	234	403	732
% C1	0.02	0.05	0.1	0.3	0.7	1.3	2.3
Total	107	217	384	609	859	955	1030
% C3+	0.3	0.7	1.2	1.9	2.7	3.0	3.2
propane	1.11 (1.0)	2.75 (1.3)	19.4 (5.1)	36.0 (5.9)	64.4 (7.5)	106 (11.1)	191 (18.5)
iso-butane	0.23 (0.2)	0.29 (0.1)	1.01 (0.3)	4.76 (0.8)	28.2 (3.3)	76.6 (8.0)	112 (10.9)
n-butane	102 (95.1)	206 (95.0)	342 (89.1)	515 (84.5)	652 (75.9)	570 (59.6)	448 (43.5)
cyclo-pentane	0.57 (0.5)	0.21 (0.1)	0.32 (0.08)	0.60 (0.1)	0.63 (0.07)	1.02 (0.1)	0.91 (0.09)
iso-pentane	traces	traces	0.17 (0.04)	0.57 (0.09)	3.35 (0.4)	13.8 (1.5)	40.9 (4.0)
n-pentane	0.10 (0.09)	0.26 (0.1)	1.19 (0.3)	5.20 (0.9)	19.9 (2.3)	53.9 (5.6)	101 (9.8)
cyclo-hexane	traces	0 (0)	traces	0 (0)	0.19 (0.02)	0 (0)	traces
méthyl- cyclo-pentane	0.15 (0.1)	0.37 (0.2)	0.82 (0.2)	0.82 (0.1)	1.87 (0.2)	2.04 (0.2)	2.34 (0.2)
2 et 3 méthyl- pentane	0.83 (0.8)	0.45 (0.2)	1.32 (0.3)	5.75 (0.9)	23.3 (2.7)	60.8 (6.4)	76.6 (7.4)
n-hexane	2.0 (1.9)	6.38 (2.9)	16.8 (4.4)	39.8 (6.5)	63.4 (7.4)	70.0 (7.3)	57.0 (5.5)
Σ heptanes	traces	traces	0.42 (0.1)	0.75 (0.1)	1.20 (0.1)	1.43 (0.1)	1.55 (0.2)
Σ octanes	traces	0.20 (0.09)	0.27 (0.07)	0.11 (0.02)	traces	traces	traces

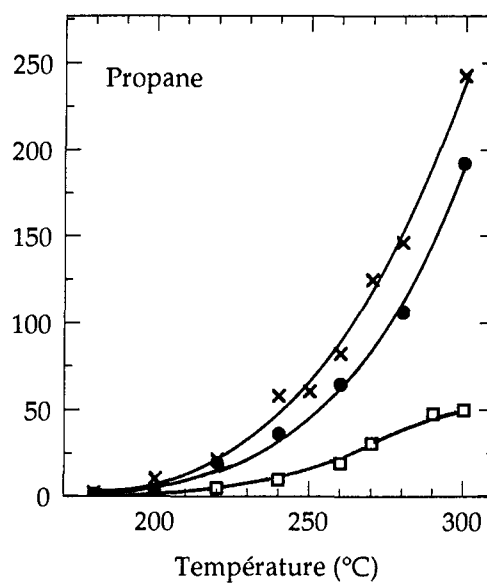
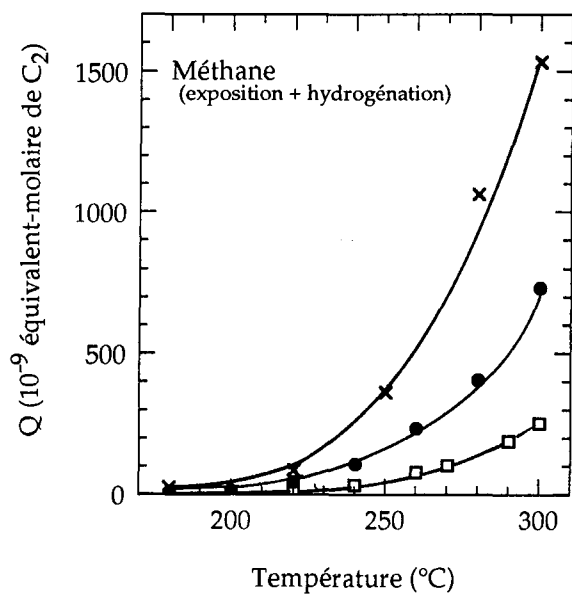
(Pt - dose de C_2H_6 pur - 0.8 ml , H_2 - 50 ml/min - 10 min)

Les alcanes contenant un nombre impair de carbones prennent de l'importance uniquement à partir de 220°C, température où l'hydrogénolyse commence à se manifester. Ce sont aussi les réactions d'hydrogénolyse qui expliquent le passage par un maximum pour les octanes à 220°C. Cependant la température augmentant, la matière en surface s'oligomérisse de plus en plus de telle sorte que les octanes, victimes dans un premier temps de l'hydrogénolyse, en deviennent partiellement les produits et finissent par réaugmenter à partir de 280°C.

Figure 7.3. Hydrocarbures formés lors de cycles (petites doses de C_2H_6) / H_2
Doses de 3.0 (x), 0.8 (●) et 0.14 ml (□)

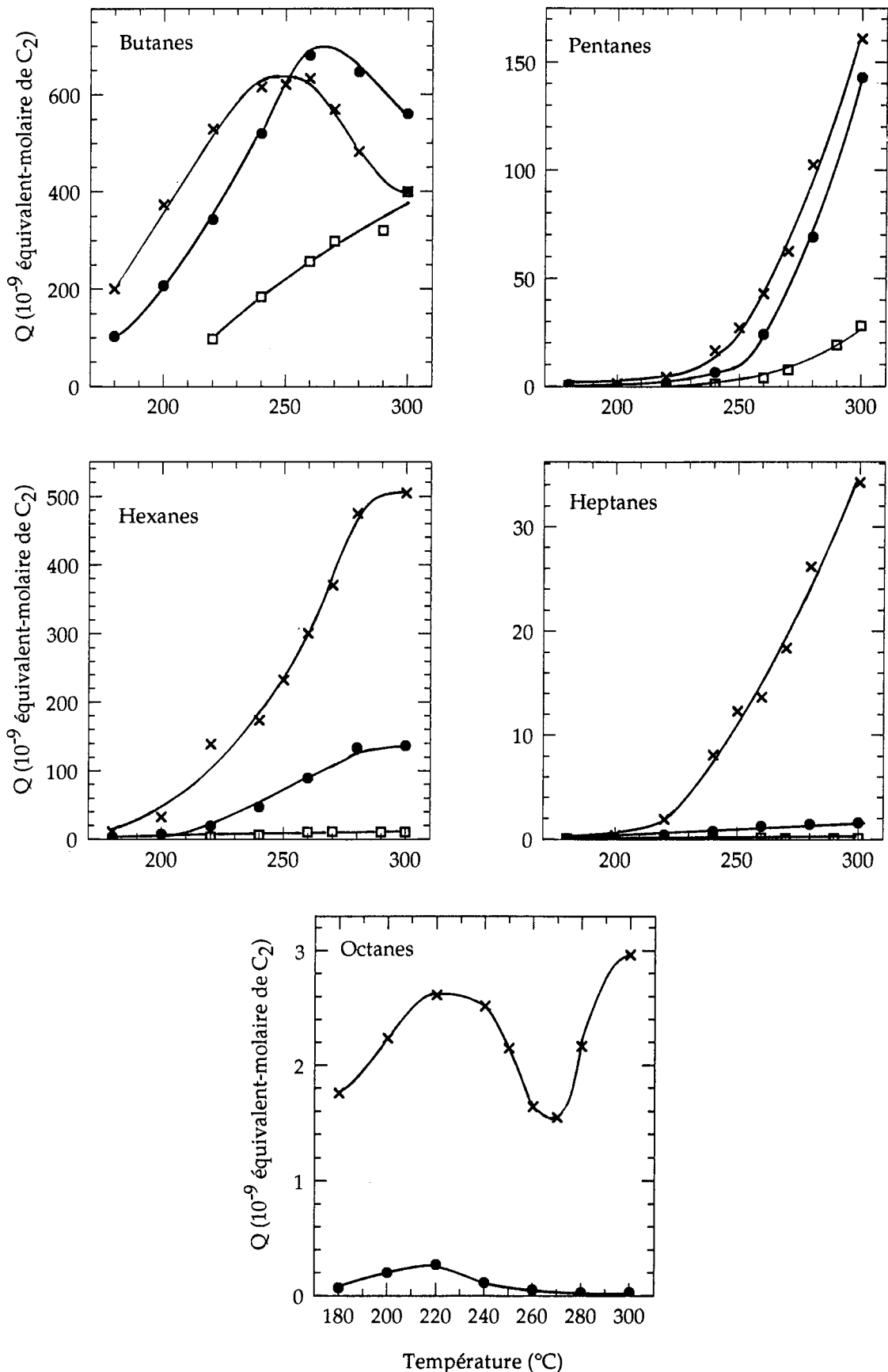


Détails des hydrocarbures formés lors de l'hydrogénation.



(Pt - dose de C_2H_6 pur - 0.14, 0.8, 3.0 ml , H_2 - 50 ml/min - 10 min)

Figure 7.3. Hydrocarbures formés lors de cycles (petites doses de C_2H_6) / H_2
Doses de 3.0 (x), 0.8 (●) et 0.14 ml (□)



(Pt - dose de C_2H_6 pur - 0.14, 0.8, 3.0 ml , H_2 - 50 ml/min - 10 min)

Tableau 7.9. Quantités (en 10^{-9} éq-mol- C_2) et sélectivités (en %, entre parenthèses) des hydrocarbures formés lors de l'homologation d'une dose d'éthane de volume 0.14 ml à différentes températures.

T (°C)	220	240	260	270	290	300
méthane	16.1	35.7	79.0	120	189	253
% C1	0.3	0.6	1.4	2.1	3.4	4.5
Total	104	200	289	347	395	487
% C3+	1.9	3.6	5.2	6.2	7.1	8.7
propane	4.43 (4.2)	9.39 (4.7)	18.9 (6.5)	30.6 (8.8)	47.5 (12.0)	49.8 (10.2)
iso-butane	0.15 (0.1)	0.66 (0.3)	3.10 (1.1)	7.41 (2.1)	28.3 (7.2)	53 (10.9)
n-butane	96.7 (92.5)	183 (91.8)	254 (87.7)	291 (83.8)	291 (73.6)	346 (71.1)
cyclo-pentane	0.16 (0.2)	traces	0.31 (0.1)	0.51 (0.1)	0.17 (0.04)	traces
iso-pentane	0 (0)	0.11 (0.05)	0.51 (0.2)	1.31 (0.4)	5.11 (1.3)	8.67 (1.8)
n-pentane	0.17 (0.2)	0.87 (0.4)	3.03 (1.0)	5.66 (1.6)	13.7 (3.5)	19.2 (3.9)
méthyl- cyclo-pentane	0.10 (0.1)	traces	0.10 (0.04)	0.11 (0.03)	traces	0.16 (0.03)
2 et 3 méthyl- pentane	0.64 (0.6)	0.80 (0.4)	2.58 (0.9)	4.03 (1.2)	5.12 (1.3)	5.71 (1.2)
n-hexane	2.15 (2.1)	4.38 (2.2)	7.05 (2.4)	6.46 (1.9)	4.42 (1.1)	4.12 (0.8)
Σ heptanes	traces	traces	0.10 (0.04)	traces	traces	traces

(Pt - dose de C_2H_6 pur - 0.14 ml, H_2 - 50 ml/min - 10 min)

Dans le cas du platine, contrairement à ce qui a été observé pour le ruthénium, une diminution du volume de la dose entraîne une augmentation importante du rendement en C_{3+} calculé par rapport à l'éthane envoyé. A 300°C, lorsque l'on passe d'une dose de 3.0 ml à une dose de 0.14 ml, le rendement en C_{3+} est multiplié par un facteur 8 environ. Parallèlement, le rendement en CH_4 n'est multiplié que par un facteur 3.5.

7.5. Conclusion

Dans ces expériences, nous retrouvons l'ensemble des comportements déjà observés lors des expositions plus longues :

- Déplacement de la production vers les espèces lourdes lorsqu'on augmente la durée de l'exposition.
- Pour le ruthénium, production limitée par l'hydrogénolyse.

- Pour le platine, production limitée par la formation d'un film hydrocarboné, très oligomérisé et très déshydrogéné, qui ne se désorbe plus sous hydrogène.

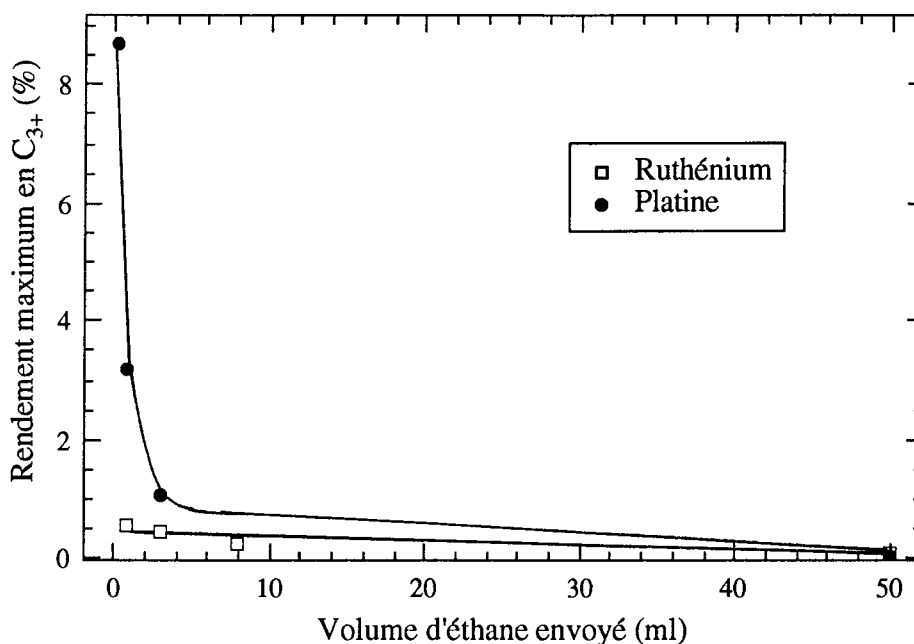
Sur la figure 7.4, nous représentons l'évolution du rendement maximum de C_{3+} (calculé par rapport à la quantité d'éthane envoyé) pour chacun des deux catalyseurs en fonction du volume d'éthane utilisé. Sur le platine, le rendement maximum est obtenu à:

- T = 220°C pour un volume d'éthane utilisé V = 250 ml
- T = 260°C pour V = 50 ml
- T > 300°C pour V = 3 - 0.8 - 0.14 ml

Sur le ruthénium, le rendement maximum est obtenu à :

- T = 140°C pour V = 50 - 7.9 - 3 ml
- T = 100°C pour V = 0.8 ml

Figure 7.4. Rendements maximums en C_{3+} par rapport à l'éthane envoyé sur Pt et Ru en fonction du volume de C_2H_6 utilisé.



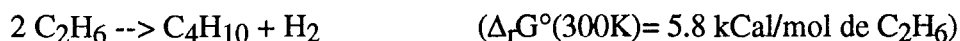
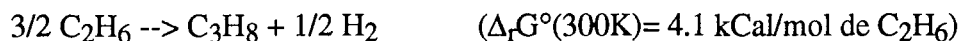
Nous constatons sur la figure 7.4 que dans le cas du platine, la diminution de la quantité d'éthane utilisée permet d'améliorer nettement le rendement. Pour le ruthénium, le rendement reste faible quelle que soit la quantité d'éthane utilisée. Cette différence de comportement s'explique par le fait que sur le platine, on peut compenser les désavantages qu'entraîne une diminution de la durée d'exposition en augmentant la température d'exposition. Sur le ruthénium, ce n'est pas possible car, dès 140°C, les réactions d'hydrogénolyse deviennent majoritaires. De nouveau, c'est l'activité en hydrogénolyse qui conditionne le comportement des catalyseurs dans notre procédure. C'est pourquoi, nous avons décidé de consacrer l'annexe 2 à l'étude de ces réactions.

- C H A P I T R E 8 -

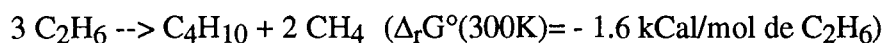
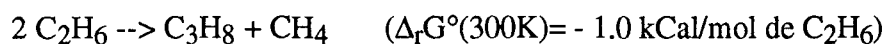
REMARQUES FINALES et PERSPECTIVES

REMARQUES FINALES et PERSPECTIVES

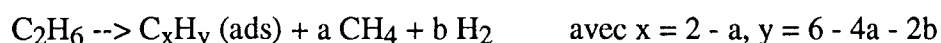
Tout comme pour le méthane, la formation directe d'hydrocarbures supérieurs à partir de C_2H_6 est défavorisée thermodynamiquement. Les enthalpies libres pour les réactions de formation du propane et du n-butane, par exemple, sont les suivantes :



Ainsi, même s'il existait un catalyseur pour ce type de réaction, les taux de conversion seraient extrêmement faibles. En revanche, les réactions de disproportionation constituent des processus spontanés de formation de C_{3+} , moyennant la dégradation d'une partie du réactif en CH_4 :



L'envoi d'éthane sur Pt ou Ru ne conduit cependant pas à l'établissement d'un régime permanent pour ces réactions. Sur les deux métaux, les productions lors de l'exposition à C_2H_6 sont transitoires et les quantités de méthane formées, de plusieurs ordres de grandeur supérieures à celles de C_{3+} , ne correspondent pas à ces stoechiométries. La faiblesse des quantités d'hydrocarbures plus lourds obtenues ne peuvent pas s'expliquer dans ce cas par l'existence d'une barrière thermodynamique, mais par l'inaptitude des métaux choisis à catalyser ces disproportionations. En effet, les catalyseurs utilisés vont principalement conduire à des processus du type suivant :



où la production de méthane et d'hydrogène lors de l'exposition s'accompagne non pas de l'homologation de l'éthane en C_{3+} , mais de la formation de fragments hydrocarbonés, qui, par recouvrement progressif de la surface, va empêcher l'établissement d'un régime stationnaire.

Le film superficiel issu de la chimisorption de C_2H_6 n'est irréversiblement chimisorbé que par manque d'hydrogène. L'hydrogénation des espèces adsorbées conduit comme dans le cas de CH_4 à une production transitoire d'hydrocarbures de C_1 à C_8 . Il semblait a priori difficile d'imaginer qu'il ait pu en être autrement. En effet, les

travaux antérieurs avec CH_4 ont montré que la réussite de l'opération repose sur l'obtention lors de la première étape d'un taux de recouvrement élevé et d'un rapport H/C superficiel faible. Ces conditions, réalisables avec le méthane, avaient toutes les chances de l'être également à partir d'éthane, molécule plus réactive. Les expériences de thermodésorption et de thermoréaction et celles de production durant l'exposition ont confirmé par ailleurs ces suppositions. Qui plus est, l'exposition de la surface à l'éthane s'accompagne d'une production de méthane, qui constitue un processus supplémentaire de déshydrogénation du film superficiel, minorant l'effet du débit durant la première étape. Ainsi, dans des conditions plus douces que celles utilisées pour le méthane, il a été possible, à partir d'éthane, d'obtenir un recouvrement important en espèces très déficitaires en hydrogène.

Du point de vue de la chimisorption, l'éthane semblait donc un meilleur candidat que le méthane pour la procédure cyclique. Toutefois, la possibilité de former à partir de C_2H_6 un produit plus léger, en l'occurrence CH_4 , vient compliquer la situation. Certes, lors de la seconde étape, pour de nombreux cycles isothermes $\text{C}_2\text{H}_6/\text{H}_2$, la production de C_{3+} est supérieure à celle de CH_4 . Mais, dans un bilan global de la procédure, la quantité de méthane désorbé durant la première étape doit être ajoutée à celle produite durant l'hydrogénation afin d'obtenir la quantité totale de méthane produit lors d'un cycle. Or, la quantité de CH_4 produit durant l'exposition n'est pas négligeable contrairement à celle de C_{3+} et fait la plupart du temps basculer la sélectivité d'un cycle en faveur du méthane (voir tableau 8.1 et 8.2).

Tableau 8.1. Taux (en %, calculés par rapport à la quantité totale d'éthane transformée) de CH_4 et de C_{3+} formés lors d'un cycle isotherme.

CH_4 (expo) et CH_4 (H_2) représentent le méthane produit respectivement durant la première et la seconde étape. ΣCH_4 est la somme de ces deux quantités.

T (°C)	50	100	150	200	230
CH_4 (expo)	13.7	57.4	73.6	67.0	59.7
CH_4 (H_2)	60.9	21.9	12.2	29.1	39.2
ΣCH_4	74.6	78.3	85.8	96.1	98.9
ΣC_{3+}	25.3	20.7	14.2	3.9	1.1

(Ru - C_2H_6 - 50 ml/min - 1 min, H_2 - 50 ml/min - 10 min)

Sur le ruthénium, qui est un métal très actif pour la rupture C-C, la production totale de méthane lors d'un cycle est, dans tous les cas où nous l'avons mesurée, supérieure à celle de C_{3+} . D'autre part, la production de méthane durant l'exposition est si importante sur

ce catalyseur que le recours à des cycles dithermes ou à des petites doses ne permet pas pour autant d'inverser ce rapport.

Tableau 8.2. Taux (en %, calculés par rapport à la quantité totale d'éthane transformée) de CH₄ et de C₃₊ formés lors d'un cycle isotherme.

CH₄ (expo) et CH₄ (H₂) représentent le méthane produit respectivement durant la première et la seconde étape. Σ CH₄ est la somme de ces deux quantités.

T (°C)	110	180	220	260
CH ₄ (expo)	2.2	14.3	38.7	64.6
CH ₄ (H ₂)	2.1	3.5	11.0	10.8
Σ CH ₄	4.3	17.8	49.7	75.4
Σ C ₃₊	95.7	82.2	50.3	24.6

(Pt - C₂H₆ - 50 ml/min - 1 min , H₂ - 50 ml/min - 10 min)

Sur le platine, l'homologation en hydrocarbures plus lourds reste majoritaire jusqu'à 220°C. L'utilisation de petites doses permet d'améliorer ces résultats. En effet, pour une boucle de volume 0.14 ml, la fraction d'éthane homologuée en C₃₊ est supérieure à celle dégradée en CH₄ sur tout le domaine de température exploré.

La production importante de méthane lors d'un cycle C₂H₆/H₂ ne constitue pas cependant un obstacle majeur à notre procédure cyclique d'homologation de l'éthane. Certes, une partie du réactif est dégradée, mais en un produit dont on sait qu'il peut être transformé en plus lourds suivant une procédure cyclique identique. L'absence d'oxydant qui est un des principaux atouts de ce procédé par rapport aux autres méthodes évite la formation de sous-produits trop inertes et permet d'envisager un fonctionnement en cycle quasi-fermé.

Analyse thermodynamique

Lors d'un cycle méthane/hydrogène, la production obtenue fait forcément intervenir une consommation d'énergie puisque chaque nouveau produit formé est issu d'une réaction possédant un Δ_rG positif. Dans ce cas, le recours à la procédure cyclique est un moyen de contourner la barrière thermodynamique, l'énergie nécessaire à la transformation étant apportée au système sous la forme d'un travail de compression de l'hydrogène.

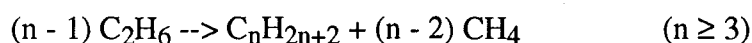
Le bilan global des transformations réalisées au cours d'un cycle éthane/hydrogène peut se résumer par le schéma suivant :



Les notations (I) et (II) indiquent l'étape au cours de laquelle le corps considéré intervient.

Une fraction de l'éthane entrant est convertie en méthane durant l'étape (I) et l'étape (II). Ce processus de dégradation est thermodynamiquement favorisé. Il est donc intéressant de chercher à savoir si l'énergie libérée par la transformation d'une partie de l'éthane en méthane suffit à rendre compte de la formation des C_{3+} lors d'un cycle $\text{C}_2\text{H}_6/\text{H}_2$.

L'enthalpie libre est une fonction d'état. D'un point de vue énergétique, nous pouvons donc décrire les changements réalisés lors d'un cycle par un ensemble de réactions de disproportionation, même si de tels processus n'ont pas lieu en réalité. La stoechiométrie générale de la disproportionation à partir d'éthane peut s'écrire :

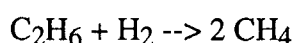


D'après cette équation, la production de chaque molécule de $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ s'accompagne de la formation de $(n - 2)$ molécules de méthane. Nous calculons alors une quantité de méthane fictive qui serait produite si chaque hydrocarbure plus lourd formé lors d'un cycle était issu d'une réaction de disproportionation :

$$Q(\text{CH}_4) \text{ fict.} = \sum (n - 2) Q(\text{C}_n\text{H}_{2n+2}) \quad \text{pour } n \geq 3 \text{ et } Q(\text{C}_n\text{H}_{2n+2}) \text{ égale à la}$$

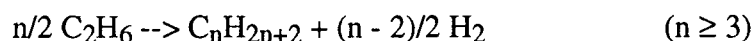
quantité (en mol) de $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ produit
lors d'un cycle donné.

Si cette quantité est inférieure à celle réellement produite lors d'un cycle éthane/hydrogène, la production peut être représentée au moyen d'un ensemble de réaction de disproportionation, le méthane supplémentaire pouvant être décrit par la réaction d'hydrogénolyse de l'éthane :



Toutes les réactions de disproportionation étant des réactions spontanées dans le domaine de température 25-300°C de même que la réaction d'hydrogénolyse de C_2H_6 , la production d'hydrocarbures obtenue lors du cycle considéré est donc productrice

d'énergie. Dans le cas contraire, si $Q(\text{CH}_4)$ fict. est supérieur à la quantité de méthane produit réellement, des stoechiométries du type suivant :



doivent être considérées pour décrire l'ensemble des transformations réalisées lors du cycle et il faut chercher ailleurs que dans la seule production de méthane la raison thermodynamique de la formation de C_{3+} excédentaire.

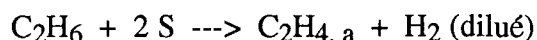
Sur le ruthénium, dans tous les cas où nous avons déterminé la quantité totale de méthane produit, cette grandeur est supérieure à $Q(\text{CH}_4)$ fict. Sur le platine, nous observons un comportement identique uniquement pour des températures supérieures à 180°C , où la production de méthane durant l'exposition commence à devenir très importante. Ainsi, dans la plupart des cas, l'apport d'énergie liée à la rupture C-C au sein du réactif est suffisant pour expliquer la production ultérieure de C_{3+} . Cependant, comme nous l'avons déjà signalé, il ne s'établit jamais de régime permanent pour les réactions de disproportionation sur le platine ou le ruthénium. Même de façon transitoire, comme en témoignent les productions négligeables de C_{3+} lors de l'exposition, de tels processus n'ont pas lieu puisque la réaction concurrente correspondant à la formation de fragments superficiels est nettement favorisée cinétiquement sur Pt ou Ru. Ainsi, dans le cas de l'éthane, contrairement à celui du méthane, la procédure cyclique a pour effet de favoriser une voie réactionnelle (celle conduisant à la production des C_{3+}) parmi d'autres, tout comme le ferait finalement un processus catalytique classique.

Ce traitement permet également de faire un bilan sur l'hydrogène afin de déterminer si globalement les transformations réalisées au cours d'un cycle sont productrices ou consommatrices de H_2 . La formation d'hydrocarbures en C_{3+} produit de l'hydrogène alors que celle de méthane en consomme. Ainsi, si $Q(\text{CH}_4)$ fict. est inférieur à la quantité de méthane réellement produit, le cycle est globalement consommateur d'hydrogène. Les observations du paragraphe précédent nous indiquent que c'est le cas pour tous les cycles sur Ru ainsi que pour ceux à haute température sur Pt.

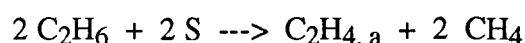
L'analyse thermodynamique précédente est très globale, en ce sens qu'elle ne fait pas apparaître les deux étapes successives d'un cycle. Pour être complet, il est important d'en développer une plus détaillée, analogue à celle proposée pour le méthane (7). De nouveau, la formation de CH_4 , produit favorisé thermodynamiquement par rapport au réactif, va induire quelques modifications. Afin de simplifier les raisonnements, nous considérons uniquement la formation de n-butane et nous supposons que la seule espèce superficielle formée est de l'éthylène adsorbé. Dans de telles conditions, la première étape peut être représentée par deux stoechiométries indépendantes qui rendent compte

respectivement de la formation d'hydrogène et de méthane durant l'exposition (S est un site superficiel, a indique une espèce adsorbée) :

(A) Production d'hydrogène durant l'exposition. Nous précisons ici que l'hydrogène est produit sous basse pression afin de ne pas le confondre avec l'hydrogène de la seconde étape.

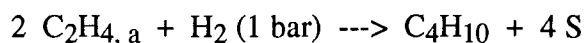


(B) Production de méthane durant l'exposition

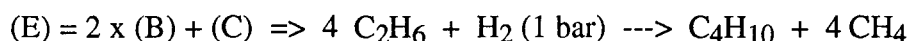
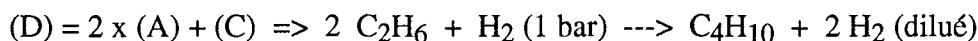


La seconde étape correspondant à la formation de n-butane sous 1 bar d'hydrogène s'écrit nécessairement :

(C) Formation de n-butane



En combinant (A) et (B) avec (C), on obtient deux équations pour décrire l'ensemble de la procédure :



Il est aisé de vérifier que les ΔG de ces deux réactions sont négatifs. Pour l'équation (D), l'énergie nécessaire à la formation de n-butane à partir d'éthane est fournie par la détente de l'hydrogène de 1 bar à 10^{-3} bar, pression sous laquelle l'hydrogène est généralement libéré lors de l'exposition. Pour l'équation (E), c'est la dégradation d'une fraction du réactif en méthane qui rend le processus thermodynamiquement possible. Remarquons que la stoechiométrie de l'équation (E) ne correspond pas à une réaction de disproportionation. Le nombre de molécules de méthane formé dans ce cas est fonction du taux de déshydrogénation du fragment superficiel issu de la chimisorption de C_2H_6 et, d'une façon générale, il est toujours supérieur à celui de la réaction de disproportionation analogue, du fait de l'intervention d'hydrogène comme réactif.

Aspects mécanistiques

Cette étude a montré que des liaisons C-C pouvaient s'établir entre des espèces superficielles formées après chimisorption d'éthane. L'effet des paramètres d'exposition sur la production en C_{3+} prouve que les liaisons se forment avant l'arrivée de l'hydrogène. D'une façon simple, deux modèles sont couramment envisagés pour décrire la formation de chaînes longues en surface à partir de réactifs plus légers :

- 1) Établissement "latéral" de liaisons entre les monomères chimisorbés.
- 2) Insertion pas à pas d'un monomère au sein d'une chaîne plus longue.

Le second modèle convient bien pour décrire une distribution de produits du type Schultz-Flory comme cela apparaît dans la synthèse de Fischer-Tropsch. Dans notre cas, où une telle distribution n'est pas observée, le premier modèle est beaucoup plus pertinent. La formation de liaison C-C a certainement lieu entre deux fragments superficiels suffisamment proches et déshydrogénés, ce qui permet d'expliquer l'importance de facteurs tels que le taux de recouvrement ou le rapport H/C superficiel dans notre procédure.

Les comportements observés lors des cycles dithermes montrent d'autre part que les chaînes superficielles peuvent être plus longues que celles des molécules produites. L'ensemble de ces remarques combiné au fait que dans les conditions pratiquées, la formation d'un carbure sur Pt ou Ru est exclue nous invitent à penser que les espèces en surface issues de la chimisorption de l'éthane sont sous forme de fragments hydrocarbonés C_xH_y , plus ou moins ramifiés et présentant un ou plusieurs points d'ancrage avec la surface sous forme de liaisons C-M.

Lors de l'envoi d'hydrogène, ces espèces vont subir à la fois des hydrogénations et des hydrogénolyses. L'activité du métal selon ces processus compétitifs va déterminer en grande partie la nature de la production.

Perspectives

Un prolongement direct de ce travail réside dans l'application de la procédure cyclique d'homologation à un mélange CH_4/C_2H_6 dont la composition serait proche de celle du gaz naturel. L'utilisation de molécules marquées constituerait le meilleur angle d'attaque pour aborder ce problème. En effet, en utilisant des mélanges $^{13}CH_4/C_2H_6$ ou $CH_4/^{13}C_2H_6$, il serait possible de déterminer la part de chaque réactif dans l'homologation et ainsi de voir si les travaux réalisés à partir de méthane ou d'éthane seul peuvent être extrapolés au cas des mélanges.

Alors que cette étude s'achevait, une nouvelle voie de recherche s'est ouverte au laboratoire. L'envoi d'hydrogène à des pressions supérieures à 1 bar sur une surface pré-

exposée au méthane a permis d'améliorer de façon notable les productions en C_{2+} . Dans le cas de l'éthane, une hydrogénation à pression élevée pourrait être un moyen de limiter la formation de méthane lors de la seconde étape du cycle.

Ce travail, venant s'ajouter à ceux réalisés sur le méthane, constitue de nouveau une invitation pour les spécialistes de la science des surfaces à essayer de caractériser les précurseurs d'espèces plus lourdes. Comment est-il possible en effet de rendre compte de la formation de méthyl-cyclo-pentane par exemple à partir d'éthylidyne, espèce la plus souvent identifiée après chimisorption de l'éthane ? Loin de vouloir remettre en cause les conclusions des études fondamentales, nos expériences montrent simplement que les conditions employées en science des surface interdisent parfois l'observation de phénomènes intéressants. Cependant, il est permis de penser que le développement de techniques couplant haute pression et ultra-haut vide va permettre de remédier à cela. Sans toutefois faire intervenir des techniques aussi élaborées, le déplacement des espèces adsorbées par chimisorption de CO est un moyen efficace de caractériser les précurseurs superficiels, comme cela a été observé dans le cas du méthane. Avec l'éthane, de telles expériences permettraient, entre autres choses, de montrer que dans des conditions modérées d'exposition, la liaison C-C de l'éthane est préservée au sein des espèces superficielles et que la formation d'hydrocarbures contenant un nombre impair de carbone résulte de réactions d'hydrogénolyse durant la seconde étape.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) "Methane conversion - a challenge to the industrial chemist"
N.D. Parkins
Chemistry in Britain, 841, sept. 1990
- (2) "Le gaz naturel, matière première pour l'avenir"
J. Saint-just, J.M. Basset, J. Bousquet, G.A. Martin
La Recherche, 730, Juin 1990
- (3) "Le gaz naturel, une poire pour la soif de pétrole"
M.L. Moinet
Science et Vie, 70, Février 1990
- (4) "Prospects for the direct conversion of light alkanes to petrochemical feedstocks and liquid fuels - A review"
M.S. Scurrrell
Applied Cat. 32, 1 (1987)
- (5) "Natural gas conversion to liquid fuels and chemicals : where does it stand ?"
N.D. Parkins, C.I. Warburton and J.D. Wilson
Catalysis Today 18, 385-442 (1993)
- (6) "Homologation of methane under non-oxidative conditions"
H. Amariglio, J. Saint-Just, A. Amariglio
Fuel Processing Technology 42, 291-323 (1995)
- (7) "Essai d'homologation directe du méthane par chimisorption sur Ru et sur Pt et hydrogénation ultérieure"
M. Belgued
Thèse - Université de Nancy I - 1992
- (8) "Homologation du méthane par chimisorption sur surfaces métalliques et hydrogénation ultérieure"
S. Molina
Thèse - Université de Nancy I - 1994
- (9) "Twenty-five years of synthesis of gasoline by catalytic conversion of carbon monoxide and hydrogen"
H. Pichler
Adv. Cat. 4, 271- 341 (1952)
- (10) "Mechanism of hydrocarbons synthesis over Fischer-Tropsch catalysts"
P. Biloen and W.M.H. Sachtler
Adv. Cat. 30, 165-215 (1982)
- (11) "Partial oxidation of methane"
R. Pitchai and K. Klier
Catal. Rev.-Sci. Eng. 28(1), 13-88 (1986)
- (12) "Synthesis of ethylene via oxydative coupling of methane. I. Determination of active catalysts."
G.E. Kheller and M.M. Bhasin
J. Catal. 73, 9-19 (1982)
- (13) "Synthesis of ethylene and ethane by partial oxidation of methane over lithium-doped magnesium oxide"
T. Ito and J.H. Lunsford
Nature 314, 721-722 (1985)
- (14) "Oxidative coupling of methane using oxide catalysts"
G.J. Hutchings, M.S. Scurrrell and J.R. Woodhouse
Chem. Soc. Rev. 18, 251-283 (1989)
- (15) "Conversion of methane by oxidative coupling"
Y. Amenomiya, V.I. Birss, M. Goledzinowski, J. Galuszka, A.R. Sanger
Catal. Rev. - Sci. Eng. 32(3), 163-227 (1990)

- (16) "Acetylene and hydrogen from the pyrolysis of methane"
J. Happel and L. Kramer
Ind. Eng. Chem. 59(1), 39-50 (1967)
- (17) "Production of olefins and higher hydrocarbons by thermal coupling of methane"
J. Weill, F. Chevron, C. Rimbault, R. Genier, G. Renesme, L. Capogna and Y. Muller
Rev. Inst. Fr. Pet. 47(2), 255-267 (1992)
- (18) "Chemistry in super acids. I. Hydrogen exchange and polycondensation of methane and alkanes in FSO₃H-SbF₅ ("Magic Acid") solution. Protonation of alkanes and the intermediacy of CH₅⁺ and related hydrocarbons ions. The high chemical reactivity of "paraffins" in ionic solution reactions"
G.A. Olah and R.H. Sclosberg
J.A.C.S. vol. 90, 2726-2727 (1968)
- (19) "Conversion of methane into higher hydrocarbons on platinum"
M. Belgued, P. Paréja, A. Amariglio and H. Amariglio
Nature 352, 789-790 (1991)
- (20) "A low temperature reaction sequence for methane conversion"
T. Koerts and R.A. van Santen
J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1281-1283 (1991)
- (21) "Low temperature catalytic homologation of methane on platinum, ruthenium and cobalt"
M. Belgued, H. Amariglio, P. Paréja, A. Amariglio and J. Saint-Just
Catal. Today 13, 437-445 (1992)
- (22) "Direct conversion of methane to higher alkanes by platinum loaded zeolites"
E. Mielczarski, S. Monteverdi, A. Amariglio and H. Amariglio
Appl. Catal. A 104, 215-228 (1993)
- (23) "Possibility of obtaining appreciable yields in methane homologation through a two-step reaction at 250°C on a platinum catalyst"
A. Amariglio, P. Paréja, M. Belgued and H. Amariglio
J. Soc. Chem. Comm. 551-562 (1994)
- (24) "The activation of specific bonds in complex molecules at catalytic surfaces. II. The C-H and C-C bonds in ethane and ethane-d"
K. Morikawa, N.R. Trenner and H.S. Taylor
J.A.C.S. vol. 58, 1795-1800 (1936)
- (25) "The catalytic exchange of hydrogen atoms between molecular deuterium and n-hexane and cyclohexane"
A. Farkas and L. Farkas
Trans. Far. Soc. vol. 35, 917-920 (1939)
- (26) "The catalytic exchange of hydrogen atoms between molecular deuterium and propane and butane"
A. Farkas
Trans. Far. Soc. vol. 36, 522-527 (1939)
- (27) "The exchange reaction of methane and deuteromethanes on silica-alumina cracking catalysts"
G. Parravano, E.F. Hammel and H.S. Taylor
J.A.C.S. vol. 70, 2269-2270 (1948)
- (28) "Reaction of deuterium with hydrocarbons over a cobalt-thoria Fischer-Tropsch catalyst"
S.O. Thompson, J. Turkevich and A.P. Irsa
J.A.C.S. vol. 73, 5213-5215 (1951)
- (29) "Catalysis on evaporated metal films. III. The efficiency of different metals for the reaction between ethane and deuterium"
J.R. Anderson and C. Kemball
Proc. Roy. Soc. A223, 361-377 (1954)

- (30) "The catalytic exchange of hydrocarbons with deuterium"
C. Kemball
Adv. in Catalysis 11, 223-262 (1959)
- (31) "Relation between catalytic properties and structure of metal films. I. Deuterium exchange of methane, ethane and propane over nickel"
J.R. Anderson and R.J. Macdonald
J. of Catalysis 13, 345-359 (1969)
- (32) "Catalytic reactions of hydrocarbons over Pt-Pd alloys. II. Deuterium exchange of methane and ethane over Pt-Pd alloy films. Surface composition of Pt-Pd alloy system"
L. Guczi and Z. Karpinski
J. of Catalysis 56, 438-444 (1979)
- (33) "Demanding and structure-insensitive nature of ethane-deuterium exchange reaction"
L. Guczi and J. Sarkany
J. of Catalysis 68, 190-191 (1981)
- (34) "C-H activation on platinum, a mechanistic study"
C.B. Lebrilla and W.H. Maier
J. A. C. S. 108, 1606-1616 (1986)
- (35) "Reaction of ethane with deuterium over platinum(111) single-crystal surfaces"
F. Zaera and G.A. Somorjai
J. Phys. Chem. 89, 3211-3216 (1985)
- (36) "Desorption, decomposition, and deuterium exchange reactions of unsaturated hydrocarbons (ethylene, acetylene, propylene, and butenes) on the Pt(111) crystal face"
M. Salmeron and G.A. Somorjai
J. Phys. Chem. 86, 341-350 (1982)
- (37) "The catalytic decomposition of ethane and ethane-hydrogen mixtures"
C. Kemball and H.S. Taylor
J.A.C.S. vol. 70, 345-351 (1948)
- (38) "Paraffin sorption on clean metals. Part 1.- The behavior of different metals towards CH₄ and C₂H₆"
B.M.W. Trapnell
Trans. Far. Soc. 52, 1618-1622 (1956)
- (39) "Dissociative adsorption of methane and ethane on evaporated metal films"
P.G. Wright, P.G. Ashmore and C. Kemball
Trans. Far. Soc. 54, 1692-1702 (1958)
- (40) "Reaction of ethane with a clean Rh film"
R.W. Roberts
Trans Far. Soc. 58, part(6), 1159-1169 (1962)
- (41) "A study of the adsorption and decomposition of hydrocarbons on clean iridium surfaces"
R.W. Roberts
J. Phys. Chem. 67, 2035-2038 (1963)
- (42) "Transformation of some saturated hydrocarbons on iridium, rhodium and ruthenium blacks"
A. Sarkany, K. Matusek and P. Tétényi
J. Chem. Soc. Faraday Trans. 73, part 11, 1699-1709 (1977)
- (43) "The mechanism of chemisorption : ethylene and ethane on nickel"
P.W. Selwood
J.A.C.S. 79, 3346-3351 (1957)
- (44) "Adsorption of hydrocarbons and various gases on Ni-SiO₂ catalysts study by high field magnetic methods"
G.A. Martin and B. Imelik
Surf. Sci. 42, 157-172 (1974)

- (45) "Heterogeneous reaction studies by infrared absorption"
H. L. Pickering, H.C. Eckstrom
J. Phys. Chem. 63, 512-517 (1959)
- (46) "Infrared spectra of hydrocarbons adsorbed on silica supported metal oxides"
L.H. Little
J. Phys. Chem. 63, 1616-1622 (1959)
- (47) "The infrared spectra of adsorbed molecules"
R.P. Eischens, W.A. Pliskin
Advances in Catalysis X(1), 1-13 (1958)
- (48) "Infrared spectra of chemisorbed molecules : IV. Hydrogenation of some small alkenes on silica-supported nickel"
J. Erkelens
J. of Catalysis 37, 332-338 (1975)
- (49) G.S. McDougall, Ph.D.thesis, University of East Anglia (1984)
- (50) "An infrared spectroscopic study of C-C bond-breaking during the thermal decomposition of the chemisorbed species from ethane on a Pt/SiO₂ catalyst"
C. De La Cruz, N. Sheppard
J. of Catalysis 127, 445-448 (1991)
- (51) "In situ infrared spectroscopic and catalytic studies on the oxidation of ethane over supported palladium catalysts"
S. Trautmann, M. Baerns, A. Auroux
J. of Catalysis 136, 613-616 (1992)
- (52) "Surface structures of normal paraffins and cyclohexane monolayers and thin crystals grown on the (111) crystal face of platinum. A low-energy electron diffraction study"
L.E. Firment and G.A. Somorjai
J. Chem. Phys. vol 66, n°7, 2901-2913 (1977)
- (53) "The reflection-absorption infrared spectra of n-alkanes adsorbed on Pt(111)"
M.A. Chesters, P. Gardner and E.M. McCash
Surf. Sci. 209, 89-99 (1989)
- (54) "Wavelength modulated infrared reflection-absorption spectroscopy : ethane adsorbed on Cu(110)"
K. Horn and J. Pritchard
Surf. Sci. 52, 437-439 (1975)
- (55) "Experimental study of the chemisorbed state of C₂H₂, C₂H₄ and C₂H₆ on noble-metal surfaces"
D. Arvanitis, K. Baberschke, L. Wenzel and U. Döbler
Phys. Rev. Lett. vol 57, n° 25, 3175-3178 (1986)
- (56) "The adsorption of CH₄, C₂H₆ and neo-C₅H₁₂ on (111), (100) and (110) faces of nickel observed by L.E.E.D. and by photoelectric work-function measurement"
G. Maire, J.R. Anderson and B.B. Johnson
Proc. Roy. Soc; Lond. A. 320, 227-250 (1970)
- (57) "Adsorption of methane, ethane and propane on the (100) face of a tungsten single crystal"
B.J. Hopkins and G.R. Shah
Vacuum, vol. 22, n°7, 267-271 (1972)
- (58) "Chemisorption of ethane on tungsten(111)"
Winters H.F.
IBM J. Res. Dev. 22(3), 260-4 (1978)

- (59) "Surface photochemistry. 7. Synthesis on platinum(111) of surface ethyl groups and their rearrangement to ethylidyne"
Lloyd K.G., Campion A. and White J.M.
Catal. Lett. 2(2), 105-111 (1989)
- (60) "Surface photochemistry. V. Preparation of ethyl fragments on platinum(111)"
Lloyd K.G., Roop B., Campion A., White J.M.
Surf. Sci. 214(1-2), 227-239 (1989)
- (61) "Dissociative adsorption and hydrogenolysis of ethane over clean and Ni-covered Pt(111)"
J.A. Rodriguez and D.W. Goodman
J. Phys. Chem. 94, 5342-5347 (1990)
- (62) "The interaction of ethane, propane, isobutane and neo-pentane with the (110) surface of Iridium"
T.S. Wittrig, P.D. Szuromi, W.H. Weinberg
J. Chem. Phys. 76, n°6, 3305-3315 (1982)
- (63) "The reaction of saturated and unsaturated hydrocarbons with the (110)-(1x2) and (111) surfaces of iridium"
P.D. Szuromi, J.R. Engstrom, W.H. Weinberg
J. Chem. Phys. 80(1), 508-517 (1984)
- (64) "Adsorption and reaction of n-alkanes on the Pt(110)-(1x2) surfaces"
P.D. Szuromi, J.R. Engstrom, W.H. Weinberg
J. Phys. Chem. 89, 2497-2502 (1985)
- (65) "Alkane activation : The adsorption and reaction of ethane on W(100)"
A.C. Liu and C.M. Friend
Surf. Sci. 216, 33-48 (1989)
- (66) "Infrared spectroscopic investigation of the ethylene chemisorption reaction on supported metallic catalyst surfaces : ethylidyne formation on Pt, Rh, Pd, and Ru supported alumina"
T.P. Beebe, Jr. and J.T. Yates, Jr.
J. Phys. Chem. 91, 254-257 (1987)
- (67) "Activated dissociative chemisorption of CH₄ on Ni(111) : observation of a methyl radical and implication for the pressure gap in catalysis"
M.B. Lee, Q.Y. Yang, S.L. Tang, and S.T. Ceyer
J. Chem. Phys. 85(3), 1693-1694 (1986)
- (68) "Synthesis of benzene from methane over a Ni(111) catalyst"
Q.Y. Yang, A.D. Johnson, K.J. Maynard, and S.T. Ceyer
J. A. C. S. 111, 8748-8749 (1989)
- (69) "Reaction of C₂H₃I, n-C₃H₇I, i-C₃H₇I, ClCH₂I, and Cl(CH₂)₃I adsorbed on Ag(111)"
X.-L. Zhou and J.M. White
J. Phys. Chem. 95, 5575-5580 (1991)
- (70) "Syntheses and reaction of vinyl and phenyl fragments on Ag(111)"
X.-L. Zhou, A.L. Schwaner, and J.M. White
J. A. C. S. 115, 4309-4317 (1993)
- (71) "Alkyl coupling on copper, silver, and gold : correlation between the coupling rate and the metal-alkyl bond strength"
A. Paul and B.E. Bent
J. of Catalysis 147, 264-271 (1994)
- (72) "Two step, oxygen-free route to higher hydrocarbons from methane over ruthenium catalysts"
M.-C. Wu, P. Lenz-Solomon and D.W. Goodman
J. Vac. Sci. Technol. A 12(4), 2205-2209 (1994)
- (73) "The activation of alkanes on Ni(100)"
A.V. Hamza and R.J. Madix
Surf.Sci. 179, 25-46 (1987)

- (74) "Sticking coefficient per "landing site" of light alkanes on a metal surface"
A. Frennet, G. Lienard, A. Crucq and L. Degols
Surf. Sci. 80, 412-420 (1979)
- (75) "The dynamics of the dissociative adsorption of alkanes on Ir(110)"
A.V. Hamza, H.-P. Steinruck and R.J. Madix
J. Chem. Phys. 86(11), 6506-6514 (1987)
- (76) "Ethane dissociation dynamics on Pt(111)"
M.C. McMaster and R.J. Madix
Surf. Sci. 275, 265-280 (1992)
- (77) "Trapping-mediated dissociative chemisorption of ethane on Ir(110)-(1x2)"
C.B. Mullins and W.H. Weinberg
J. Chem. Phys. 92 (7), 4508-4512 (1990)
- (78) "Trapping of molecular ethane on the Ir(110)-(1x2) surface"
C.B. Mullins and W.H. Weinberg
J. Chem. Phys. 92(6), 3986-3988 (1990)
- (79) "The role of tunneling in precursor-mediated dissociation : Alkanes on metal surfaces"
A.C. Luntz and J. Harris
J. Chem. Phys. 96(9), 7054-7063 (1992)
- (80) "Alkanes activation on transition-metal surfaces : beams, bulbs, and new insights"
W.H. Weinberg
Langmuir 9, 655-662 (1993)
- (81) "Dissociative adsorption of alkanes on Ni(100) : Comparison with molecular beam results"
A.G. Sault and D.W. Goodman
J. Chem. Phys. 88(11), 7232-7239 (1988)
- (82) "Dissociation of methane and ethane on Pt(110) : Evidence for a direct mechanism under thermal conditions"
A.C. Luntz and H.F. Winters
J. Chem. Phys. 101(12), 10980- 10989 (1994)
- (83) "A method for estimating surface reaction energetics : application to the mechanism of ethylene decomposition on Pt(111)"
E.A. Carter and B.E. Koel
Surf. Sci. 226, 339-357 (1990)
- (84) "Analysis of the thermochemistry of C₂ hydrocarbons on transition metal surfaces using a refined BOC-MP approach"
A.T. Bell and E. Shustorovich
Surf. Sci. 235, 343-350 (1990)
- (85) "Ethane hydrogenation-cracking on iron catalysts with and without alkali"
A. Cimino, M. Boudart and H.S. Taylor
J. Phys. Chem. 58, 796-800 (1954)
- (86) "The hydrocracking of saturated hydrocarbons over evaporated metal films"
J.R. Anderson and B.G. Baker
Proc. Roy. Soc. A 271, 402-423 (1963)
- (87) "Specificity in catalytic hydrogenolysis by metals"
J.H. Sinfelt
Adv. Catal. 23, 91-119 (1973)
- (88) "Hydrogenolysis of some saturated hydrocarbons over a platinum black catalyst"
L. Guzzi, A. Sarkany, P. Tétényi
J. Chem. Soc. Faraday Trans. 70, 1971-1981 (1974)

- (89) "Hydrogenolysis of saturated hydrocarbons. II. Comparative hydrogenolysis of some aliphatic light hydrocarbons on platinum-alumina"
G. Leclercq, L. Leclercq, and R. Maurel
J. of Catalysis 44, 68-75 (1976)
- (90) "The kinetics of the catalytic hydrogenolysis of ethane over Ni/SiO₂"
G.A. Martin
J. of Catalysis 60, 345-355 (1979)
- (91) "Ethane hydrogenolysis over single crystals of Ni : Direct detection of structure sensitivity"
D.W. Goodman
Surf. Sci. 123, L679-L685 (1982)
- (92) "Cinétique des réactions en catalyse hétérogène"
M. Boudart et G. Djega-Mariadassou
Ed. MASSON - 1982
- (93) "Intermediates and carbonaceous deposits in the hydrogenolysis of ethane on a Ni-Al₂O₃ catalyst"
K. Tanaka, T. Miyazaki and K. Aomura
J. of Catalysis 81, 328-334 (1983)
- (94) "Ethane hydrogenolysis on a Ru(1,1,10) surface"
C. Ekawa and Y. Iwasawa
Surf. Sci. 198, L329-L334 (1988)
- (95) "Kinetics of ethane hydrogenolysis over silica-supported ruthenium-group IB metal catalysts"
M.W. Smale and T.S. King
J. of Catalysis 120, 335-352 (1990)
- (96) "Alkanes transformations on supported platinum catalysts. Part 1 : Reactions of ethane, propane and n-butane on 6.3% platinum/silica (EuroPt-1)"
G.C. Bond and L. Hui
J. of Catalysis 137, 462-472 (1992)
- (97) "Hydrogenolysis of ethane, propane, n-butane, and neo-pentane on the (111) and (110)-(1x2) surfaces of iridium"
J.R. Engstrom, D.W. Goodman and W.H. Weinberg
J.A.C.S. 110, 8305-8319 (1988)
- (98) "Isotopic transient kinetic analysis of ethane hydrogenolysis on Ru/SiO₂"
B. Chen and J.G. Goodwin, Jr.
J. of Catalysis 154, 1-10 (1995)
- (99) "Radiotracer and thermal desorption studies of dehydrogenation and atmospheric hydrogenation of organic fragments obtained from [C¹⁴]ethylene chemisorbed over Pt(111) surfaces"
S.M. Davis, F. Zaera, B.E. Gordon and G.A. Somorjai
J. of Catalysis 92, 240-246 (1985)
- (100) "The reactivity and composition of strongly adsorbed carbonaceous deposits on platinum. Model of working hydrocarbon conversion catalyst"
S.M. Davis, F. Zaera and G.A. Somorjai
J. of Catalysis 77, 439-459 (1982)
- (101) "Role of the carbonaceous deposits in the hydrogenation of hydrocarbons on platinum catalysts"
T. Hattori and R.L. Burwell Jr.
J. of Phys. Chem. 83, n°2, 241-249 (1979)
- (102) "Reversible uptake of hydrogen by hydrocarbons chemisorbed on palladium"
N.R. Avery
J. of Catalysis 24, 92-100 (1972)

- (103) "Selective deactivation of platinum black catalyst caused by retained 3-methylpentane"
Z. Paal, M. Dobrovolszky, and P. Tétényi
J. of Catalysis 46, 65-70 (1977)
- (104) "Intermediates in CO and CO₂ hydrogenation over Ni catalysts"
J.A. Dalmon and G.A. Martin
J. Chem. Soc. Faraday Trans. I 75, 1011-1015 (1978)
- (105) "Hydrogenation Catalysts"
O. Beeck
Discuss. Faraday Soc. 8, 118-128 (1950)
- (106) "Infrared spectra of hydrocarbons chemisorbed on silica-supported metals. II. Ethylene on nickel and platinum over a range of temperatures"
B.A. Morrow and N. Sheppard
Proc. Roy. Soc. A. 311, 391-413 (1969)
- (107) "Hydrogenation of segregated carbon and adsorbed acetylene on iron"
H.P. Bonzel, H.J. Krebs and W. Swarting
Chem. Phys. Letters vol. 72, n°1, 165-167 (1980)
- (108) "Solid-state NMR of ¹³C in ethylene adsorbed on silica-supported ruthenium"
M. Pruski, J.C. Kelzenberg, B.C. Gerstein and T.S. King
J.A.C.S. 122, 4232-4240 (1990)
- (109) "Oligomerization of ethylene on platinum by a two-step reaction sequence"
L. Lefort, A. Amariglio and H. Amariglio
Cat. Let. 29, 125-131 (1994)
- (110) "Homologation of pentanes and hexanes on Ni catalysts"
A. Sarkany and P. Tétényi
J.C.S. Chem. Comm. 11, 525-527 (1980)
- (111) "Homologation of small alkanes on Pt, Pd and Ni catalysts"
A. Sarkany
J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 82, 103-108 (1986)
- (112) "Homologation of n-alkanes on tungsten films. A novel, highly selective reaction of intermediate carbenes"
C. O'Donohoe, J.K.A. Clarke and J.J. Rooney
J.C.S. Chem. Comm. 15, 648-649 (1979)
- (113) "Homologation of n-alkanes on metal films. A novel aspect of metal-carbene chemistry"
C. O'Donohoe, J.K.A. Clarke and J.J. Rooney
J.C.S. Faraday I 76, 345-356 (1980)
- (114) "Dehydrocyclodimerisation I. Dehydrocyclodimerisation of butanes over supported platinum catalysts"
S. M. Csicsery
J. of Catalysis 17, 207-215 (1970)
- (115) "Influence of an intermetallic hydrogen acceptor on the catalytic aromatization of ethane"
O.V. Chetina, V.V. Lunin and O.V. Bragin
Kinetics and Catalysis 32, n°5(2), 1132-1135 (1991)
- (116) "Local-structure of Pt-Cr clusters in zeolites and their reactivity in the aromatization of the lower alkanes"
E. S. Shpiro, R. W. Joyner, G. Zh. Tuleuova, O. P. Tkachenko, A. V. Preobrazhenskii, T. V. Vasina, O. V. Bragin and Kh. M. Minachev
Kinetics and Catalysis 33, n°4(2), 729-736 (1992)
- (117) "Kinetics of ethane aromatization over a gallium-doped H-ZSM-5 catalyst"
O.P. Keipert, D. Wolf, P. Schulz, M. Baerns
App. Catal. A: General 131, 347-365 (1995)

- (118) "Carbon-hydrogen vibration softening and the dehydrogenation of hydrocarbon molecules on Ni(111) and Pt(111)"
J. E. Dehmuth, H. Ibach and S. Lehwald
Phys. Rev. Lett. 40(15), 1044-1047 (1978)
- (119) "Decomposition of hydrocarbons on flat and stepped Ni(111)"
S. Lehwald and H. Ibach
Surf. Sci. 89(1-3), 425-445 (1979)
- (120) "Synthèse de l'ammoniac : Essai d'extension au ruthénium sur support de l'amélioration des performances catalytiques résultant, sur poudre, d'une alimentation alternée en azote et en hydrogène"
P. Massiani
Thèse - Université de Nancy I - 1985
- (121) "Characterization of the standard platinum/silica catalyst EuroPt-I"
G.C. Bond, P.B. Wells, J.W. Geus and A. Frennet
Appl. Catal. 18, 221-272 (1985)
- (122) "Recently published work on EuroPt-I, a 6% Pt/SiO₂ reference catalyst"
G.C. Bond
Appl. Cat. A : General 86, 1-35 (1992)

(A)

- A N N E X E I -

*DÉTAILS des HYDROCARBURES LOURDS FORMÉS au cours
des EXPÉRIENCES de TPD-TPSR et de TPSR DIRECTES*

- PLAN -

A.1.	Hydrocarbures lourds formés au cours d'une TPSR directe	214
A.1.1.	Cas du ruthénium	215
A.1.2.	Cas du platine	217
A.1.3.	Conclusion	222
A.2.	Hydrocarbures lourds formés au cours d'une TPSR après TPD	222

Annexe I : Détails des hydrocarbures lourds formés au cours des expériences de TPD-TPSR et de TPSR directes.

Nous avons choisi de présenter ces résultats en annexe car ce ne sont que des résultats secondaires des TPD-TPSR et des TPSR directes. D'autre part, en les plaçant ainsi à la fin de ce mémoire, nous pouvons les comparer avec les résultats des expériences isothermes et dithermes.

A.1. Hydrocarbures lourds formés au cours d'une TPSR directe

Lors de l'étude de l'effet de la température sur la quantité totale de matière adsorbée, nous avons effectué les expériences suivantes :

- Exposition : C₂H₆ pur - 50 ml/min - 1 min - T
 - Purge du réacteur : Ar pur - 50 ml/min - 15 min - 25°C
 - TPSR : H₂ pur - 50 ml/min - 10 min - 25°C
- puis montée en température (rampe = 8°C/min) sous H₂ jusqu'à 400°C

Au cours de l'hydrogénation à la température ambiante, on observe une production d'hydrocarbures saturés de C₁ à C₉. Cette expérience est proche d'une expérience ditherme T-25°C. La seule différence est que dans ce cas, l'hydrogénation est précédée d'une purge par un gaz inerte. Dans le chapitre 5, § 5.8, nous avons étudié les effets d'une purge avant hydrogénation. Les résultats obtenus nous permettent d'affirmer que le balayage par l'argon qui est ici effectué à température ambiante va très peu modifier la production en C₃₊ dès que la température d'exposition sera supérieure à 50°C.

La production d'hydrocarbures se poursuit durant le montée en température sous H₂. Nous avons effectué deux séries d'expériences : la première série permet de mesurer uniquement la quantité de C₃₊ formée à température ambiante, la seconde conduit à la détermination de la quantité de C₃₊ produite à température ambiante et durant la montée de température.

Présentation des résultats :

Les résultats de ces expériences sont comparés à ceux d'expériences isothermes (voir chap. 5) et dithermes (voir chap. 6) pour lesquelles nous ajustons la température d'exposition T₁ à différentes valeurs successives. Ils sont présentés sous forme de figures dans lesquelles nous notons :

- T₁ - 25°C, les quantités totales de C₃₊ produites en hydrogénation à température ambiante lors d'une TPSR directe. Rappelons que dès que la température

d'exposition T_1 est supérieure à 50°C, la production obtenue dans cette expérience est quasiment identique à celle d'une expérience ditherme T_1 -25°C.

- T_1 - 100°C pour le ruthénium ou T_1 - 120°C pour le platine, les quantités totales de C_{3+} produites lors d'expériences dithermes dont la température d'exposition est T_1 .

- **Isotherme**, les quantités totales de C_{3+} produites lors d'expériences isothermes.

- **Total TPSR**, les quantités totales de C_{3+} produites durant la TPSR, à la fois à température ambiante et durant la montée en température.

- **TPD-TPSR**, les quantités totales de C_{3+} produites durant la TPSR consécutive à une TPD, à la fois à température ambiante et durant la montée en température.

Les résultats sont exprimés en 10^{-9} mol-équivalent-éthane.

Les diagrammes en bâtons représentent les sélectivités (en %) calculées par rapport aux quantités totales de C_{3+} formées. Nous y utilisons des notations identiques où T_1 est remplacé par sa valeur en °C.

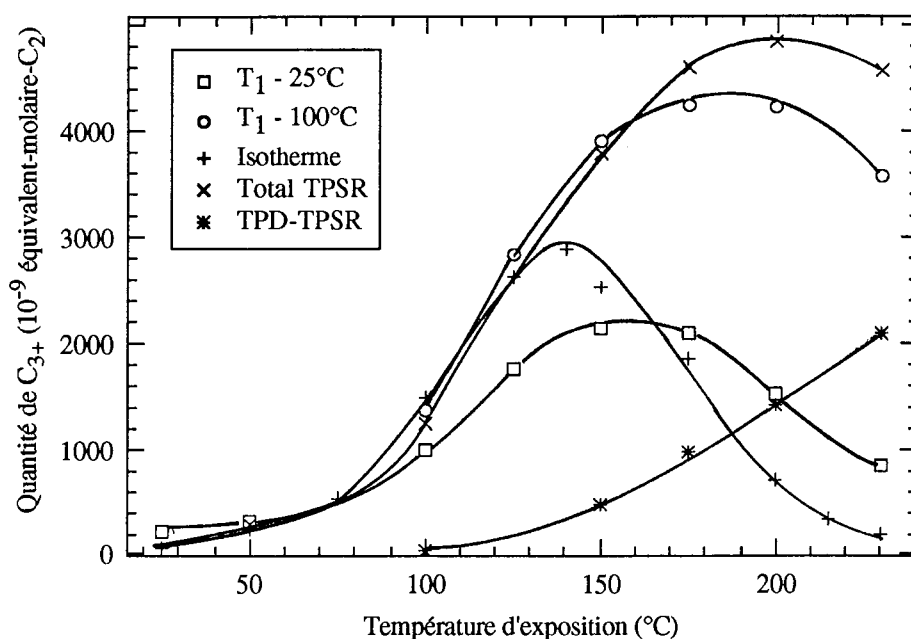
A.1.1. Cas du ruthénium

La figure A.1 représente les quantités totales de C_{3+} obtenues pour l'hydrogénation à température ambiante précédant la TPSR, pour l'ensemble de la TPSR et pour des expériences isothermes et dithermes en fonction de la température d'exposition. Nous y faisons également figurer la quantité totale de C_{3+} formée en TPSR après TPD notée "**TPD-TPSR**", qui sera discutée dans le paragraphe A.2.

Nous ne commenterons pas ici l'allure individuelle des courbes. Ce travail a déjà été effectué dans les chapitres d'où ces résultats sont tirés. Nous nous intéresserons plutôt à leurs positions relatives. Notons que les expériences (sauf celle de TPSR après TPD) présentées ici ne diffèrent que par la procédure d'hydrogénation employée.

Pour des températures d'exposition inférieures à 100°C, la quantité totale de lourds produite ne varie pas beaucoup avec la procédure d'hydrogénation utilisée. Le film superficiel (peu déshydrogéné, peu oligomérisé) réagit facilement avec l'hydrogène quelles que soient les conditions.

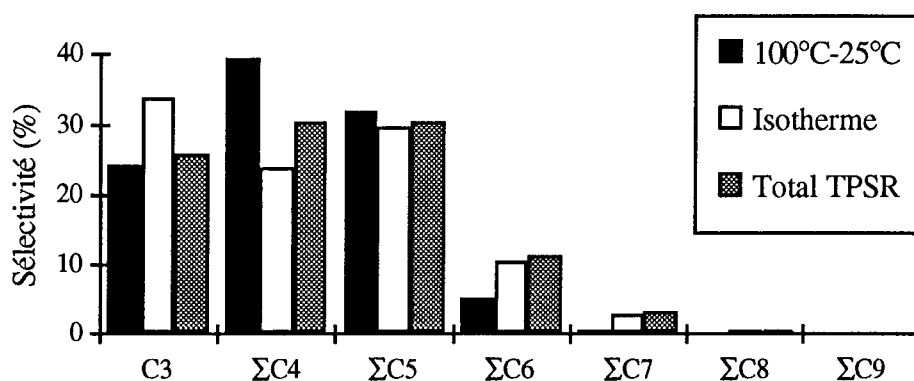
Figure A.1. Quantités totales de C₃₊ produites pour différentes procédures d'hydrogénation en fonction de la température d'exposition.



(Ru - Exposition : C₂H₆ - 50 ml/min - 1 min)

Par rapport à l'expérience isotherme à 100°C, l'hydrogénation à 25°C (voir diagramme A.2) conduit à un léger déplacement de la sélectivité vers les produits intermédiaires de l'hydrogénation (butanes et pentanes). La température ambiante prévient en grande partie les réactions d'hydrogénolyse, mais se révèle trop basse pour permettre une production quantitative de C₆₊. C'est durant la montée en température que ces produits lourds vont apparaître.

Diagramme A.2. Sélectivités suivant les différentes procédures d'hydrogénation pour une exposition à 100°C.



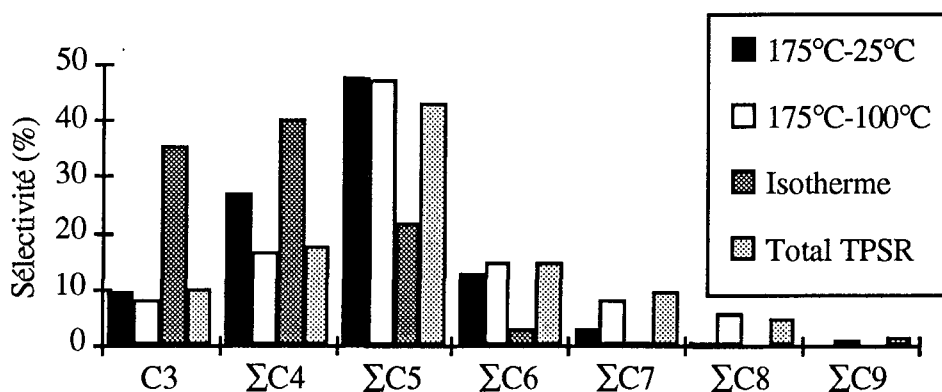
(Ru - Exposition : C₂H₆ - 50 ml/min - 1 min - 100°C)

Pour des températures d'exposition supérieures à 100°C, l'écart entre la quantité de matière désorbée sous H₂ à température ambiante et celle produite suivant les autres

procédures d'hydrogénation se creuse. Le dépôt hydrocarboné formé à l'issue de l'exposition devient de plus en plus inerte vis à vis de l'hydrogène à 25°C.

Pour des températures d'exposition supérieures à 140°C, la production isotherme totale de C₃₊ commence à diminuer alors que la quantité totale de lourds désorbée en TPSR et en mode ditherme continue de croître. A ces températures, les réactions d'hydrogénolyse deviennent néfastes à la production d'alcane en C₃₊. Durant la montée en température sous hydrogène, la formation des hydrocarbures lourds ne doit pas se prolonger longtemps au-delà de 140°C. Nous pouvons affiner cette analyse en remarquant que jusqu'à une température d'exposition de 150°C, la quantité de matière produite en ditherme T₁-100°C est presque identique au total désorbé en TPSR. On peut en conclure que pour des températures d'exposition comprises entre 25 et 150°C, la production de C₃₊ lors de la montée en température sous H₂ est quasiment complète dès 100°C et, qu'au-delà, l'hydrogénation du dépôt superficiel conduit principalement à du méthane, de l'éthane et des traces de propane.

Diagramme A.3. *Sélectivités suivant les différentes procédures d'hydrogénation pour une exposition à 175°C.*

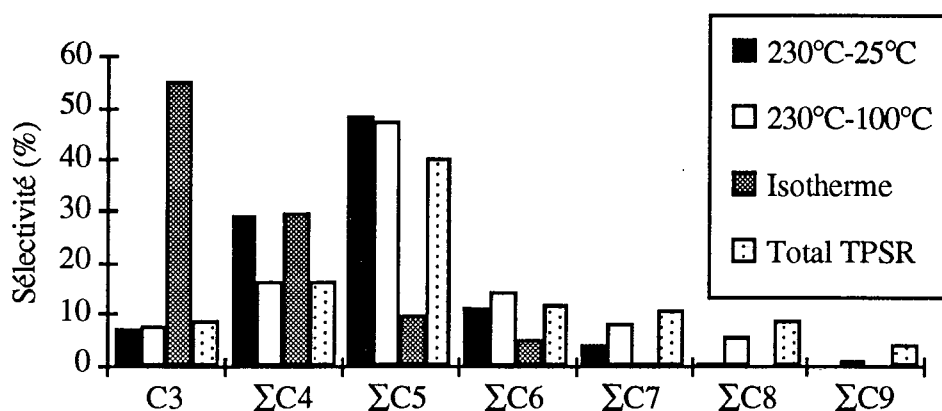


(Ru - Exposition : C₂H₆ - 50 ml/min - 1 min - 175°C)

Sur le diagramme A.3, nous pouvons constater que c'est l'hydrogénation isotherme qui oriente le plus la production vers les hydrocarbures légers. Remarquons également que les sélectivités des expériences "175°C-100°C" et "Total TPSR" sont quasiment identiques. Nous reviendrons sur ce point intéressant à la fin de ce paragraphe.

Pour des températures d'exposition supérieures à 175°C, la courbe notée "T₁-100°C" se sépare de celle notée "Total TPSR". La production de C₃₊ durant la montée en température se prolonge donc au-delà de 100°C. Ceci est tout à fait cohérent avec les résultats obtenus au cours des expériences dithermes qui montrent que le cycle ditherme 200-125°C produit plus de C₃₊ que le cycle 200-100°C.

Diagramme A.4. Sélectivités suivant les différentes procédures d'hydrogénation pour une exposition à 230°C.



(Ru - Exposition : C₂H₆ - 50 ml/min - 1 min - 230°C)

Sur les diagrammes A.2, A.3 et A.4, on peut voir au fur et à mesure que la température d'exposition augmente, que :

- pour l'hydrogénation isotherme, la sélectivité se déplace vers les légers.
- pour les autres procédures d'hydrogénation, la sélectivité pour les C₅ est de plus en plus importante. Précisons que parmi les pentanes, c'est surtout du n-pentane qui est produit sur le ruthénium.

On constate aussi que, quelle que soit la température d'exposition, les sélectivités obtenues pour les expériences dithermes T₁-100°C et pour les TPSR complètes sont très proches. Cela est surprenant car on pourrait imaginer que la désorption de produits légers favorisée par l'hydrogénation à température ambiante provoque un déplacement des équilibres de surface vers des fragments hydrocarbonés plus courts :

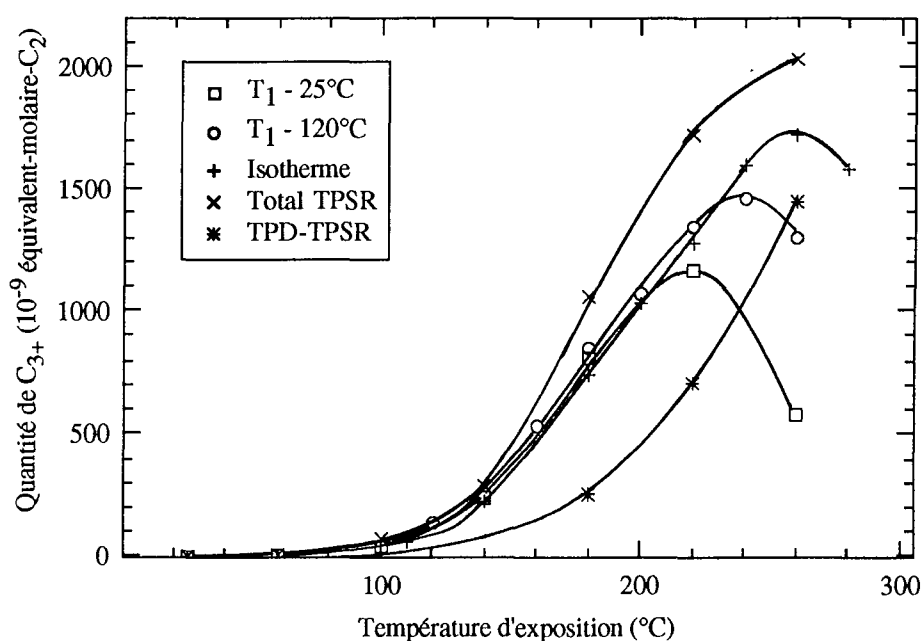


et donc que l'expérience de TPSR complète oriente la sélectivité vers les hydrocarbures légers par rapport à la ditherme T₁-100°C. Le fait que les répartitions des produits en C₃₊ obtenue en ditherme et lors de TPSR soient identiques prouve l'existence d'une barrière cinétique empêchant un établissement rapide des équilibres de surface.

A.1.2. Cas du platine

La figure A.5 représente les quantités totales de C₃₊ obtenues pour l'hydrogénation à température ambiante durant la TPSR, pour l'ensemble de la TPSR et pour des expériences isothermes et dithermes en fonction de la température d'exposition. Nous y représentons également la quantité totale de C₃₊ formée en TPSR après TPD. Ces derniers résultats sont discutés au paragraphe A.2.

Figure A.5. Quantités totales de C₃₊ produites pour différentes procédures d'hydrogénation en fonction de la température d'exposition.

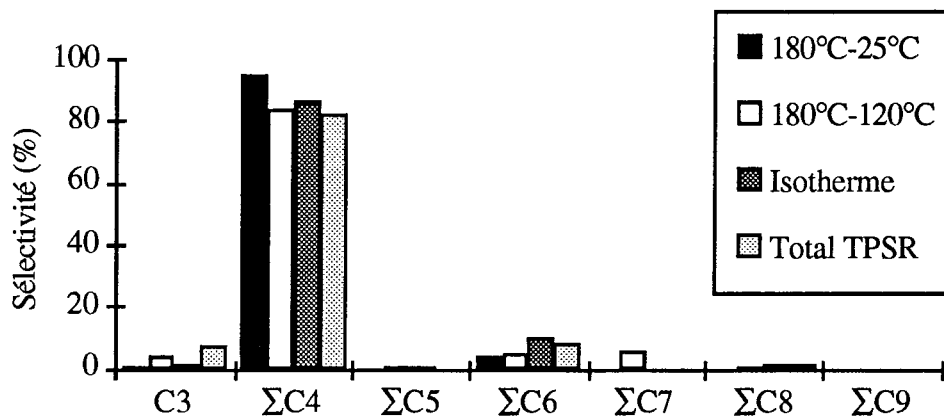


(Pt - Exposition : C₂H₆ - 50 ml/min - 1 min)

La production totale de C₃₊ varie peu suivant la procédure d'hydrogénation utilisée tant que la température d'exposition reste inférieure à 140°C, ce qui correspond à des films hydrocarbonés facilement détachables.

Pour une exposition à 180°C, une hydrogénation à température ambiante, à 120°C ou à 180°C conduit à la même quantité totale de C₃₊, ce qui est en accord avec les observations du chapitre 5, où nous avons supposé que l'exposition à 180°C conduit en partie à la formation de fragments hydrocarbonés courts et peu déshydrogénés. Les trois procédures d'hydrogénation précédemment citées restent toutefois insuffisantes pour désorber la totalité des hydrocarbures lourds désorbables lors de la TPSR complète.

Diagramme A.6. Sélectivités suivant les différentes procédures d'hydrogénation pour une exposition à 180°C.

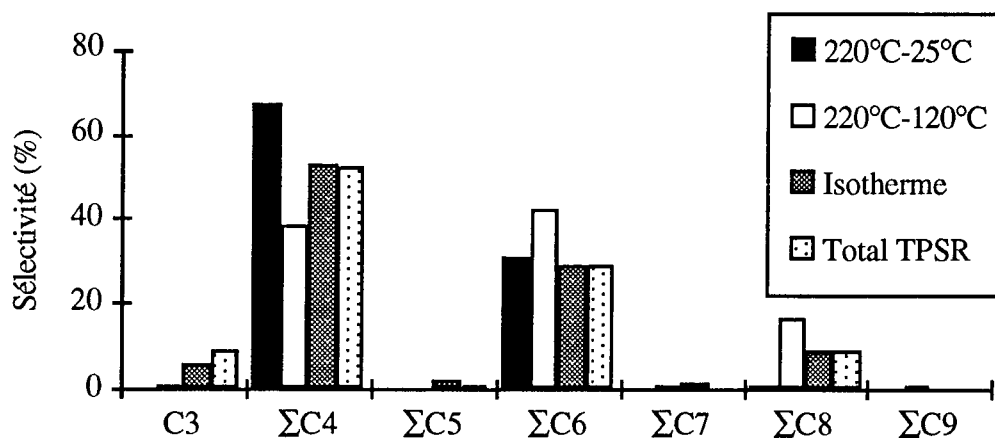


(Pt - Exposition : C₂H₆ - 50 ml/min - 1 min - 180°C)

Sur le diagramme A.6, on constate que, quelle que soit la procédure d'hydrogénation employée, l'envoi d'hydrogène conduit principalement à des produits comportant un nombre pair d'atomes de carbone (principalement du n-butane).

C'est uniquement à partir de températures d'exposition supérieures à 220°C que la production totale de C₃₊ pour une hydrogénation à température ambiante devient plus faible que celle où l'hydrogénation est effectuée à 120°C ou en isotherme. A ces températures, l'exposition conduit à des espèces superficielles dont l'hydrogénation et la désorption sont difficiles à 25°C.

Diagramme A.7. Sélectivités suivant les différentes procédures d'hydrogénation pour une exposition à 220°C.



(Pt - Exposition : C₂H₆ - 50 ml/min - 1 min - 220°C)

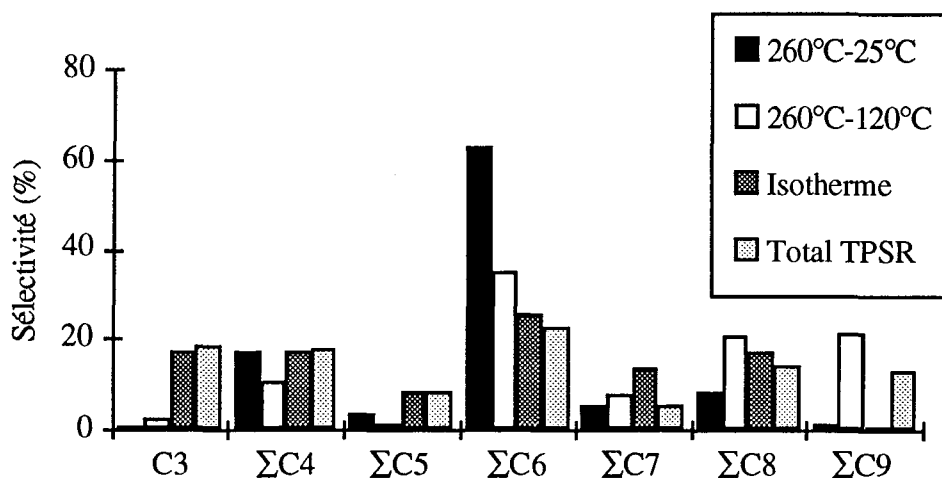
Sur le diagramme A.7, pour une exposition à 220°C, on peut remarquer que l'hydrogénation isotherme conduit à une répartition des produits quasiment identique à celle obtenue en TPSR.

Pour des températures d'exposition supérieures à 240°C, la production en ditherme T₁-120°C passe par un maximum alors que celle en isotherme continue de croître. Ce comportement, comme nous l'avons déjà observé, est exactement l'inverse de celui sur le ruthénium.

Dès 180°C et jusqu'à la limite du domaine de température exploré, la production de C₃₊ en isotherme est inférieure à celle obtenue en TPSR. Ce comportement peut s'expliquer de deux façons :

- L'hydrogénation à température ambiante, puis la montée consécutive en température peut provoquer un fractionnement progressif de la matière superficielle par déplacement des équilibres de surface. Cela permettrait de former alors une quantité de matière plus importante que celle obtenue par une simple hydrogénation en isotherme durant 10 minutes. Si toutefois ce phénomène se produisait, il conduirait à un déplacement de la sélectivité vers les produits légers en TPSR par rapport à la production isotherme. Or on peut constater sur le diagramme A.8 (pour une exposition à 260°C) et sur les diagrammes A.6 et A.7, que ce n'est jamais le cas.

Diagramme A.8. Sélectivités suivant les différentes procédures d'hydrogénation pour une exposition à 260°C.



(Pt - Exposition : C₂H₆ - 50 ml/min - 1 min - 220°C)

- La seconde interprétation que l'on peut envisager consiste à dire que la désorption de C₃₊ se poursuit en TPSR au-delà de la température d'exposition. Au cours

du chapitre 6 consacré aux expériences dithermes, nous avons observé que pour des températures d'exposition supérieures à 180°C, une diminution de la température d'hydrogénation conduit toujours à une baisse de la production en C₃₊. Cela confirme l'hypothèse envisagée. Cette matière supplémentaire désorbée en TPSR au-delà de la température d'exposition est principalement constituée de propane et de butane.

A.1.3. Conclusion

De ces expériences, nous pouvons tirer deux informations importantes :

- Sur le platine, la désorption d'hydrocarbures lourds sous hydrogène peut se prolonger au-delà de la température d'exposition et cela d'autant plus que cette température d'exposition est élevée. Sur le ruthénium, par contre, la production d'hydrocarbures lourds s'éteint dès que la température d'hydrogénation dépasse 140°C.

- Sur les deux métaux, les équilibres au sein des espèces superficielles sont lents à s'établir dans la gamme de température 25°C-100°C.

A.2. Hydrocarbures lourds formés en TPSR après TPD

Lors de l'étude de l'effet de la température sur la quantité d'éthane adsorbée, nous avons complété les expériences de TPSR directe par des expériences de TPD-TPSR dont la procédure est la suivante :

- Exposition : C₂H₆ pur - 50 ml/min - 1 min - T
- Purge du réacteur : Ar pur - 50 ml/min - 15 min - 25°C
puis montée en température sous Ar jusqu'à 300°C (r = 8°C/min) (TPD)
- Hydrogénation : H₂ pur - 50 ml/min - 10 min - 25°C
puis montée en température sous H₂ jusqu'à 400°C (r = 8°C/min) (TPSR)

Sous hydrogène, on observe une désorption d'hydrocarbures lourds en C₃₊. Cette production est d'autant plus grande que la température d'exposition est élevée, c'est-à-dire que la quantité de matière présente en surface à l'issue de la TPD est importante. Ce dernier point est détaillé dans les tableaux A.1 (ruthénium) et A.2 (platine), où nous calculons le pourcentage de matière désorbée durant la TPD par rapport à la quantité totale de matière adsorbée (noté "% TPD") pour différentes températures d'exposition.

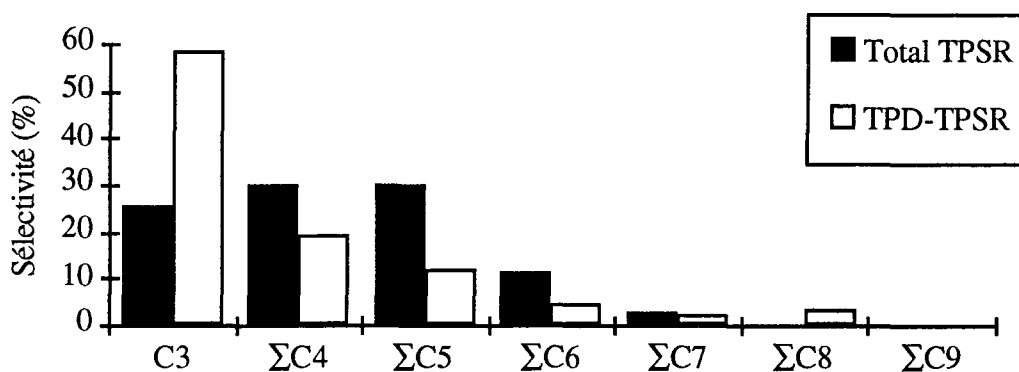
Tableau A.1. Matière désorbée durant la TPD sur le ruthénium.

T (°C)	25	100	175	230
% TPD	50.4	33.5	5.51	0.96

(Ru - Exposition : C₂H₆ - 50 ml/min - 1 min)

On constate pour le ruthénium, que lors d'une exposition à 100°C, la TPD provoque une désorption importante de matière et oriente donc la production ultérieure de C₃₊ lors de la TPSR vers les corps légers comme l'illustre le diagramme A.9.

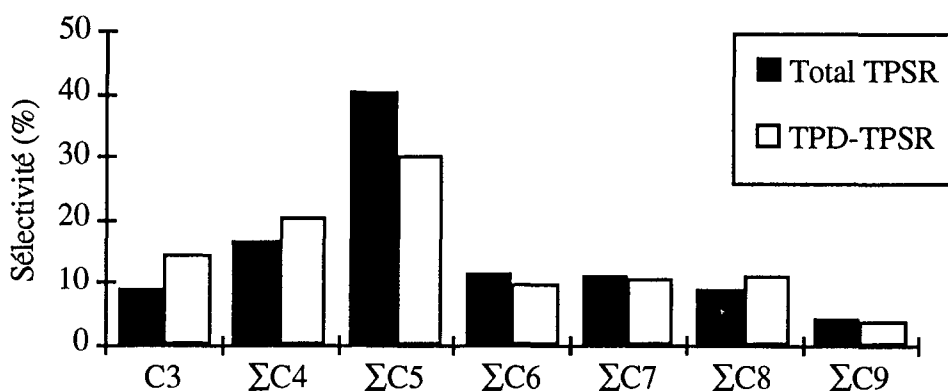
Diagramme A.9. Sélectivités obtenus en TPSR directe et en TPSR après TPD pour une exposition à 100°C.



(Ru - Exposition : C₂H₆ - 50 ml/min - 1 min - 100°C)

Pour une exposition à 230°C, 99% de la matière adsorbée est dégagée lors de la TPSR consécutive à la TPD, mais seulement 22% sous forme de C₃₊ (contre 50% pour une TPSR directe). La montée en température sous gaz inerte jusqu'à 300°C provoque la formation d'un film superficiel fortement lié à la surface dont l'hydrogénation va en partie se prolonger à haute température pour ne conduire qu'à du méthane ou de l'éthane. On peut voir sur le diagramme A.10, qu'en revanche la TPD ne modifie pas de manière significative la sélectivité parmi les C₃₊.

Diagramme A.10. Sélectivités obtenus en TPSR directe et en TPSR après TPD pour une exposition à 230°C.



(Ru - Exposition : C₂H₆ - 50 ml/min - 1 min - 230°C)

Sur le platine, on obtient les résultats suivants :

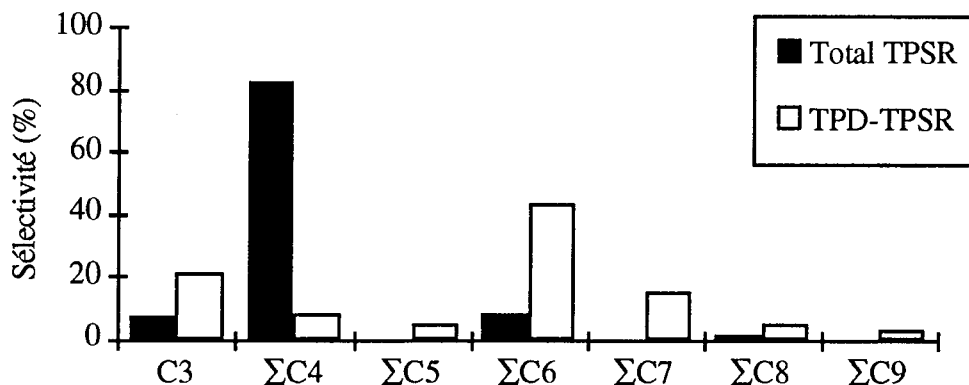
Tableau A.2. Matière désorbée durant la TPD sur le platine.

T (°C)	100	180	220	260
% TPD	77.2	64.4	45.2	21.2

(Pt - Exposition : C₂H₆ - 50 ml/min - 1 min)

A 180°C, plus de la moitié de la matière adsorbée se désorbe lors de la TPD. La quantité de C₃₊ formée lors de la TPSR consécutive représente 9% du total désorbé, contre 22% pour une TPSR directe. Les hydrocarbures lourds désorbés en TPSR après TPD sont toutefois plus longs que ceux désorbés en TPSR directe (voir diagramme A.11). La montée en température sous gaz inerte jusqu'à 300°C provoque une désorption supplémentaire d'hydrogène et la formation de nouvelles liaisons C-C au sein du film superficiel.

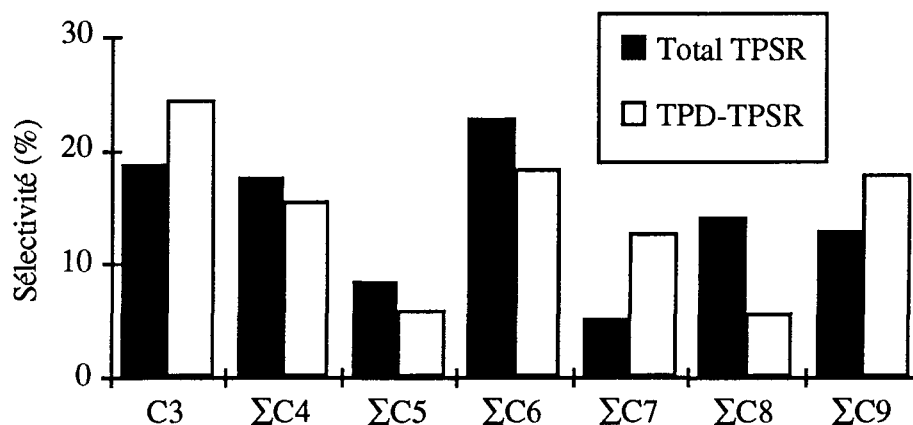
Diagramme A.11. Sélectivités obtenus en TPSR directe et en TPSR après TPD pour une exposition à 180°C.



(Pt - Exposition : C₂H₆ - 50 ml/min - 1 min - 180°C)

Pour une température d'exposition de 260°C, la quantité de matière présente en surface à l'issue de la TPD représente environ 80% du total adsorbé. Sur le diagramme A.12, nous pouvons voir que les sélectivités pour le propane et pour les nonanes sont plus importantes en TPSR après TPD qu'en TPSR directe.

Diagramme A.12. Sélectivités obtenus en TPSR directe et en TPSR après TPD pour une exposition à 260°C.



(Pt - Exposition : C₂H₆ - 50 ml/min - 1 min - 260°C)

La TPD provoque la formation d'un dépôt hydrocarboné plus oligomérisé, qui, lors de l'hydrogénation, va conduire à une production plus importante des lourds (nonanes), mais aussi des plus légers par hydrogénolyse à hautes températures.

En conclusion, on peut rapprocher ces résultats de ceux obtenus lors de productions isothermes où l'hydrogénation était précédée d'une purge par un inerte (voir chap. 5, § 5.8). Pour des températures d'exposition modérées, le balayage par un gaz inerte provoque des modifications importantes vis à vis de la production dans le sens où il permet une désorption supplémentaire d'hydrocarbures faiblement déshydrogénés ou d'hydrogène. Pour des températures d'exposition élevées, le film hydrocarboné devient plus stable, les effets du balayage par un gaz inerte sont alors faibles.

(B)

- A N N E X E II -

*HYDROGÉNOlySE d'un MÉLANGE d'HYDROCARBURES
DILUÉS dans H₂*

- PLAN -

B.1. Procédure expérimentale	228
B.2. Cas du ruthénium	228
B.3. Cas du platine	229
B.4. Discussion	229

Annexe II. Hydrogénolyse d'un mélange d'hydrocarbures dilués dans H₂

Dans la seconde étape de notre procédure cyclique, les réactions d'hydrogénolyse jouent un rôle fondamental. Elles peuvent intervenir de façon primaire ou secondaire selon qu'elles affectent directement les espèces adsorbées issues de la première étape ou bien celles pouvant provenir de la réadsorption de produits. Dans nos cycles C₂H₆/H₂, nous ne voyons, bien sûr, que le résultat global de ces deux processus.

Les expériences présentées dans ce chapitre consistent à balayer la surface métallique avec un mélange d'hydrocarbures saturés (de C₃ à C₆) dilués dans de l'hydrogène, à différentes températures. Il y a établissement d'un régime stationnaire d'hydrogénolyse. Des analyses ponctuelles permettent de mesurer la composition du mélange à la sortie du réacteur. Au cours de ces expériences, seules les réactions qui seraient d'hydrogénolyse secondaire dans un cycle C₂H₆/H₂ interviennent.

Remarque : Ces expériences ont déjà été effectuées par Belgued (7). Nous avons tenu toutefois à les reproduire sur nos échantillons de catalyseurs, afin de vérifier qu'elles conduisaient à des résultats identiques.

B.1. Procédure expérimentale

La surface du catalyseur est préparée selon la procédure habituelle (voir chap. 2, § 2.4.4). A la température T, le mélange d'hydrocarbures dilués dans de l'hydrogène est envoyé sur le réacteur, à un débit de 50 ml/min. Les teneurs en hydrocarbures à l'entrée du réacteur sont de 2357 ppm pour le propane, 1943 ppm pour l'iso-butane, 2064 ppm pour le n-butane, 1984 ppm pour l'iso-pentane, 1974 ppm pour le n-pentane et 242 ppm pour le n-hexane.

Après 5 minutes d'alimentation, on procède à une analyse du gaz en sortie de réacteur. Une expérience préalable a permis de vérifier que cette durée est largement suffisante à l'établissement du régime stationnaire. Le catalyseur est chauffé sous H₂ (d=50 ml/min) jusqu'à la température suivante, T + 25°C et de nouveau, le mélange d'hydrocarbures est envoyé sur la surface. Cette procédure est appliquée dans des intervalles de température différents suivant le métal : de 25 à 250°C pour le ruthénium, de 200 à 375°C pour le platine.

Présentation des résultats

Les résultats obtenus sont présentés sous forme de graphes. Nous calculons également un rendement partiel d'hydrogénolyse, où les seules réactions d'hydrogénolyse prises en compte sont celles conduisant à la formation de méthane et d'éthane. Ce rendement est noté R, exprimé en % et calculé de la façon suivante :

$$R (\%) = \frac{\text{débit molaire de méthane et d'éthane sortant (en mol-ég-C}_1\text{/s)}}{\text{débit molaire de matière entrant (en mol-ég-C}_1\text{/s)}} \times 100$$

B.2. Cas du ruthénium

Sur Ru, la procédure décrite ci-dessus est appliquée pour des températures comprises entre 25 et 250°C. Les résultats sont présentés dans le tableau B.1 et sur la figure B.1.

Tableau B.1. Rendement partiel d'hydrogénolyse, R , (en %) pour différentes températures.

T(°C)	25	50	75	100	125	150	175	200	225	250
R (%)	0	0	0.01	0.17	2.3	15	57	87	90	89

(Ru - Mélange d'hydrocarbures de C_3 à C_6 dilués dans H_2 - 50 ml/min)

Sur le ruthénium, l'hydrogénolyse se manifeste dès 100°C sur le n-hexane. Elle affecte tout d'abord les hydrocarbures les plus lourds et renforce la production des légers. A 200°C, la presque totalité du mélange d'hydrocarbures est transformée en méthane et éthane. A 250°C, 90% de la matière entrant ressort sous forme de CH_4 .

B.3. Cas du platine

Pour le platine, les températures étudiées sont comprises entre 200 et 375°C. Les résultats sont présentés dans le tableau B.2 et sur la figure B.2.

Tableau B.2. Rendement partiel d'hydrogénolyse, R , (en %) pour différentes températures.

T(°C)	200	225	250	275	300	325	350	375
R (%)	0	0.01	0.06	0.26	0.74	2.29	7.63	22.6

(Pt - Mélange d'hydrocarbures de C_3 à C_6 dilués dans H_2 - 50 ml/min)

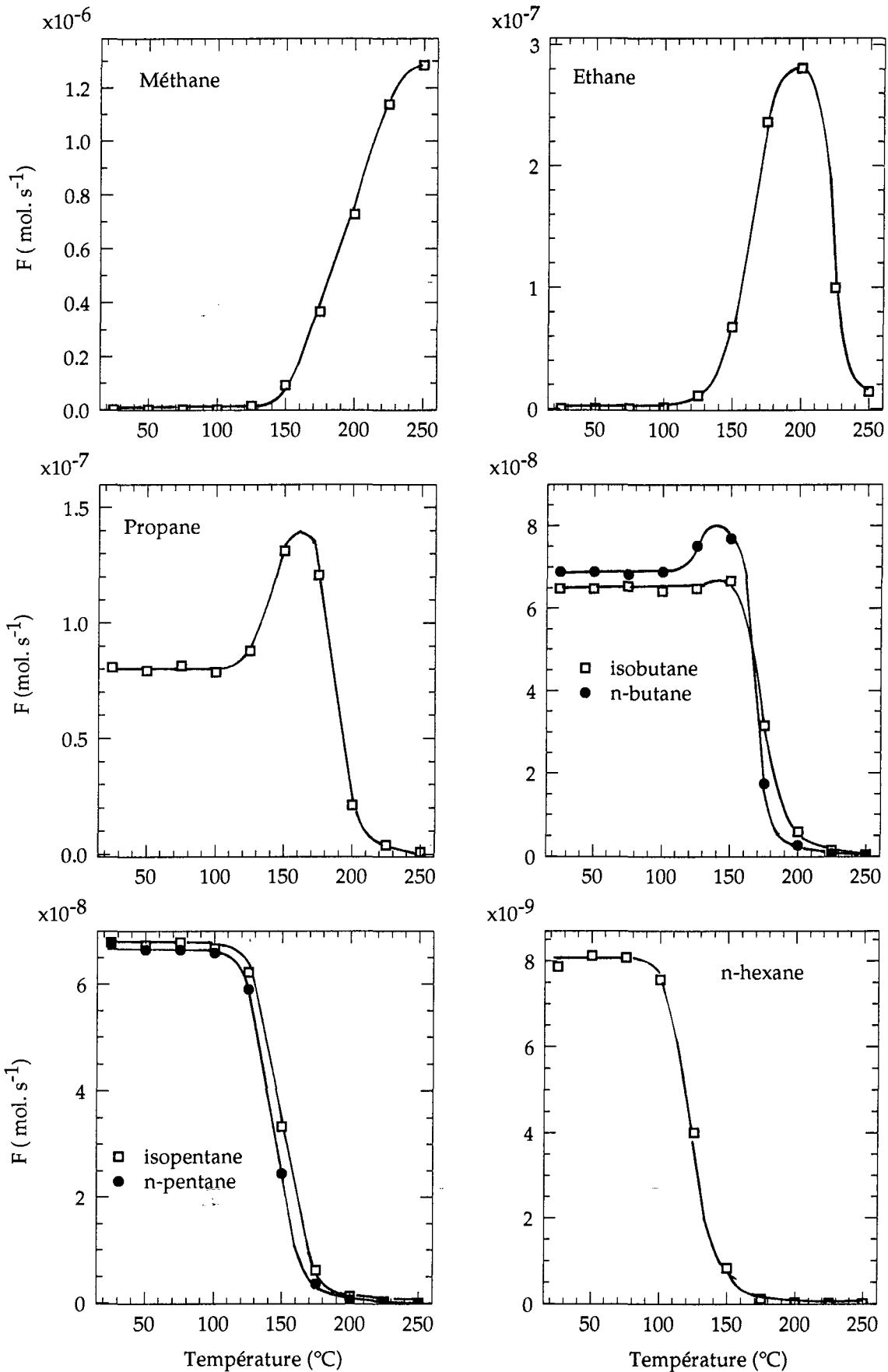
Sur la figure B.2, on voit que l'hydrogénolyse se manifeste sur le n-hexane à partir de 250°C. A 375°C, seuls les hexanes et les pentanes sont très affectés par l'hydrogénolyse. La production de butanes qui dans un premier temps avait bénéficié de la consommation de plus lourds commence à s'infléchir. Les hydrocarbures légers de C_2 à C_3 continuent en revanche d'augmenter.

B.4. Discussion

A travers les diverses expériences pratiquées au cours des chapitres précédents, nous avons déjà ressenti la grande différence qui existe entre les deux catalyseurs étudiés en ce qui concerne les processus de rupture de liaison C-C. Ces dernières expériences illustrent de façon quantitative ce fait : pour obtenir des rendements d'hydrogénolyse identiques, il faut travailler à environ 200°C de plus sur le platine que sur le ruthénium.

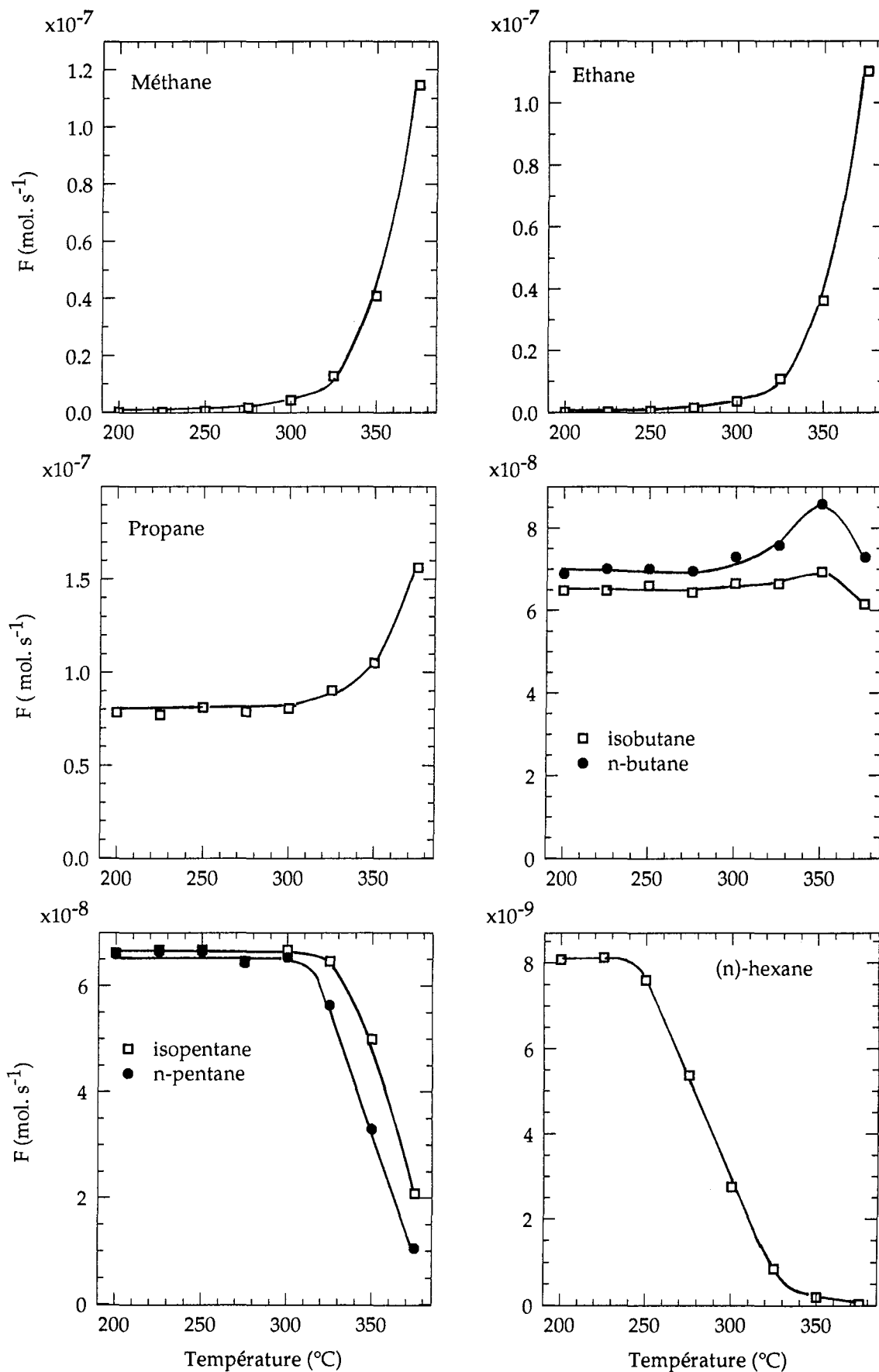
Quel que soit le catalyseur, les seuls produits nouveaux qui apparaissent en quantité détectable sont le méthane et l'éthane. On n'observe pas d'isomères ni d'hydrocarbures plus lourds. Cela n'est pas surprenant puisque l'on travaille en large excès d'hydrogène, c'est-à-dire dans des conditions où les réactions d'isomérisation ou d'homologation en hydrocarbures plus lourds sont très défavorisées par rapport à celles d'hydrogénolyse.

Figure B.1. Hydrogénolyse du mélange d'hydrocarbures dilués dans l'hydrogène.



(Ru - Mélange d'hydrocarbures dilués dans H_2 - 50 ml/min)

Figure B.2. Hydrogénolyse du mélange d'hydrocarbures dilués dans l'hydrogène.



(Pt - Mélange d'hydrocarbures dilués dans H₂ - 50 ml/min)

Nom : LEFORT

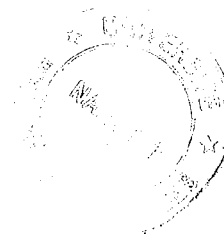
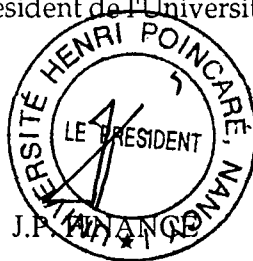
Prénom : Laurent

DOCTORAT de l'UNIVERSITE HENRI POINCARÉ, NANCY-I
en CHIMIE & PHYSICO-CHIMIE MOLÉCULAIRES

VU, APPROUVÉ ET PERMIS D'IMPRIMER

Nancy, le 24 JUIN 1996 UHP 31

Le Président de l'Université



- RÉSUMÉ -

L'exposition du platine ou du ruthénium à un courant d'éthane conduit à une production transitoire d'hydrogène et de méthane, la surface métallique se recouvrant d'un film hydrocarboné.

L'hydrogénation consécutive des fragments superficiels déposés provoque la formation d'hydrocarbures saturés de C_1 à C_8 . La procédure cyclique d'oligomérisation mise au point pour le méthane peut donc être appliquée à l'éthane et conduit à des productions en C_{3+} plus ou moins importantes suivant les conditions utilisées (cycles dithermes, envoi de petites doses d'éthane ...). Sur le platine, pour de nombreux cycles, les produits majoritaires formés contiennent un nombre impair d'atomes de carbone alors que ce n'est jamais le cas sur le ruthénium.

La possibilité de former à partir d'éthane un produit plus léger constitue la différence majeure avec le cas du méthane et fait de CH_4 , malgré sa grande inertie chimique, l'hydrocarbure le mieux adapté à la formation de plus lourds suivant notre procédé en deux étapes.

- MOTS CLÉS -

éthane, activation, chimisorption, homologation, oligomérisation, catalyse hétérogène, platine, ruthénium.