

Série de travaux pratiques sur la mise en évidence du rôle du catalyseur *

par G. Perot ¹ et C. Montassier ¹

A l'aide d'expériences simples, l'étudiant est amené à constater l'influence du catalyseur sur la vitesse et l'orientation des réactions.

Beaucoup de catalyseurs industriels associent deux ou plusieurs ingrédients dont les propriétés d'activation sont différentes; c'est le cas des catalyseurs de reformage, d'hydrocraquage, d'isomérisation... qui comportent un constituant hydrogénéant (souvent le platine) et un constituant acide (alumine acide, silice-alumine, zéolithe). L'action combinée des éléments de la formule catalytique dite « bifonctionnelle » conduit à un effet de synergie.

La présente série de travaux expérimentaux permet de faire découvrir aux étudiants la catalyse bifonctionnelle. On profite de l'occasion pour montrer un exemple de préparation d'un catalyseur ainsi que la détermination de quelques caractéristiques essentielles pour son efficacité : aire totale, aire active.

Description sommaire de chaque type d'expérience

1. Préparation d'un catalyseur métallique supporté. Exemple : platine-alumine

Le métal est déposé par évaporation à sec d'une suspension du support dans une solution aqueuse d'acide hexachloroplatinique puis réduction sous hydrogène à 400 °C.

2. Mesure de l'aire BET du support

On peut utiliser, soit un appareil volumétrique classique (voir la présentation de C. Bianchi et J. P. Joly), soit un appareil automatique. La mesure peut être effectuée sur le support utilisé en 1) ou (et) sur le catalyseur acide utilisé en 4).

3. Mesure de l'activité en hydrogénation du benzène du catalyseur préparé en 1

Cette mesure permet à l'aide d'une expérience de catalyse de vérifier la « qualité » de la préparation réalisée. On sait en effet que l'activité hydrogénante d'un catalyseur est strictement proportionnelle à son aire active ou « aire métallique ». La réaction est réalisée en réacteur dynamique à 100 °C. L'analyse du mélange benzène-cyclohexane est effectuée par chromatographie en phase gazeuse.

4. Transformation du *n*-hexane

L'appareillage utilisé est le même que pour l'hydrogénation du benzène. La réaction est effectuée à 350 °C sous hydrogène. Pour que les étudiants puissent tirer des conclusions intéressantes, il est souhaitable de réaliser quatre expériences distinctes :

- 4.1 : en absence de catalyseur;
- 4.2 : en présence de platine-alumine;
- 4.3 : en présence d'un catalyseur acide : silice-alumine amorphe ou zéolithe protonique;
- 4.4 : en présence d'un mélange équimassique des deux catalyseurs précédents (catalyseur bifonctionnel).

Les principales réactions observées sont l'isomérisation et (ou) la fragmentation par hydrogénolyse ou par craquage. On constate :
a) que les réactions catalytiques sont toutes plus rapides que la réaction thermique;
b) que le mélange intime du platine-alumine et de l'acide choisi

conduit à un résultat spectaculaire : l'activité (nombre de moles de *n*-hexane transformées par heure et par gramme) du catalyseur ainsi obtenu est bien supérieure aux activités combinées des deux constituants pris séparément;

c) que platine-alumine, catalyseur acide et catalyseur bifonctionnel donnent des répartitions de produits (sélectivités) très différentes.

Organisation des travaux pratiques

Les étudiants sont de préférences groupés par deux.

La durée des expériences est d'environ 4 heures (8 éventuellement). Bien que chacune des expériences puisse comporter des variantes, il est intéressant de conserver, à la série, son caractère d'ensemble. Les trois premières expériences étant destinées à la préparation et à la caractérisation d'un catalyseur qui est utilisé lors de la quatrième, il est préférable de les effectuer dans l'ordre indiqué. Toutefois, si cela est absolument nécessaire (cas où les équipements sont en nombre insuffisant), on peut sans difficulté adopter une formule de travaux pratiques « tournants », à conditions d'avoir préparé à l'avance un échantillon de platine-alumine pour les expériences 3 et 4. D'un autre côté, l'expérience 4 offre de nombreuses possibilités d'adaptation selon :

- la durée globale de l'enseignement et de chacune des séances de travaux pratiques;
- l'effectif des étudiants;
- les équipements disponibles;
- l'objectif pédagogique visé et le niveau des étudiants (2^e ou 3^e cycle des Facultés, Écoles d'Ingénieurs).

Dans sa version la plus simple, la série comporte en tout 7 expériences : 1 à 4.4.

Pour les enseignements comportant un horaire limité (≈ 25 à 30 heures), on peut se limiter à 4 expériences par étudiant (ou par groupe de deux étudiants) : les 3 premières plus une transformation du *n*-hexane. On peut toutefois augmenter l'intérêt de la série en faisant en sorte que les 4 variantes de l'expérience 4 soient réalisées par des étudiants différents. On charge ensuite chacun des étudiants (ou groupe de deux étudiants) de collecter et d'exploiter l'ensemble des résultats comme si chacun avait réalisé toutes les expériences ou, encore, (dans le cas d'effectifs limités) en demandant aux étudiants d'exploiter en commun l'ensemble des résultats. La première solution est généralement préférable.

Avec des horaires, des effectifs ou des moyens plus conséquents, on peut pousser plus loin l'étude cinétique :

- en faisant varier le temps de contact du réactif avec le catalyseur en modifiant, par exemple, le débit de *n*-hexane, on peut a) trouver des conditions où la conversion est faible, donc plus favorable à une bonne comparaison des activités, b) déterminer la répartition des produits initiaux et obtenir une meilleure comparaison des sélectivités.
- en modifiant la température de réaction, on peut déterminer l'énergie d'activation apparente de la réaction;
- en changeant la composition du mélange utilisé dans l'expérience 4.4 on peut enfin identifier l'étape limitante du processus bifonctionnel.

Pour ces expériences complémentaires, il est extrêmement utile d'avoir recours à la technique du regroupement de résultats. On peut remarquer que cette technique apporte généralement une motivation supplémentaire aux étudiants et favorise la critique approfondie de l'expérience.

¹ UER Sciences de l'Université de Poitiers, 40, avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers Cedex.

* Pour tous renseignements complémentaires, notamment en ce qui concerne la liste des équipements et les prix indicatifs, prière de contacter MM. Perot ou Montassier.