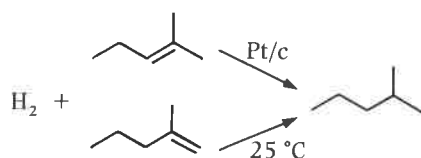


Un exemple de travail pratique en licence : l'hydrogénation compétitive de 2 oléfines

par Jean-Pierre Joly ¹

Nous avons vu qu'un cours de catalyse de contact en Licence restait forcément très modeste dans sa durée et son contenu : dans la pratique, il se limite souvent à l'introduction de quelques modèles cinétiques basés sur l'isotherme de Langmuir. Ces limitations s'appliquent évidemment aux travaux pratiques avec, en outre, la contrainte d'utiliser un matériel bon marché. Ce texte décrit, à titre d'exemple, une manipulation de 4 heures qui a été montée dans ce cadre et qui fonctionne depuis plusieurs années en travaux pratiques de cinétique chimique de la Licence de sciences des matériaux (Lyon I).

Le travail demandé consiste à étudier l'hydrogénation simultanée (compétitive) des 2 oléfines : le méthyl-2 pentène-1 (A) et le méthyl-2 pentène-2 (B), en phase liquide, à température ambiante et pression atmosphérique sur catalyseur de platine (10 %) déposé sur charbon. Les oléfines sont diluées dans le benzène.



Si la théorie de l'hydrogénation compétitive, qu'on demande de vérifier (voir 3 par exemple), n'est pas abordée en cours, on peut facilement l'introduire à partir du cours lors d'une séance de travaux dirigés.

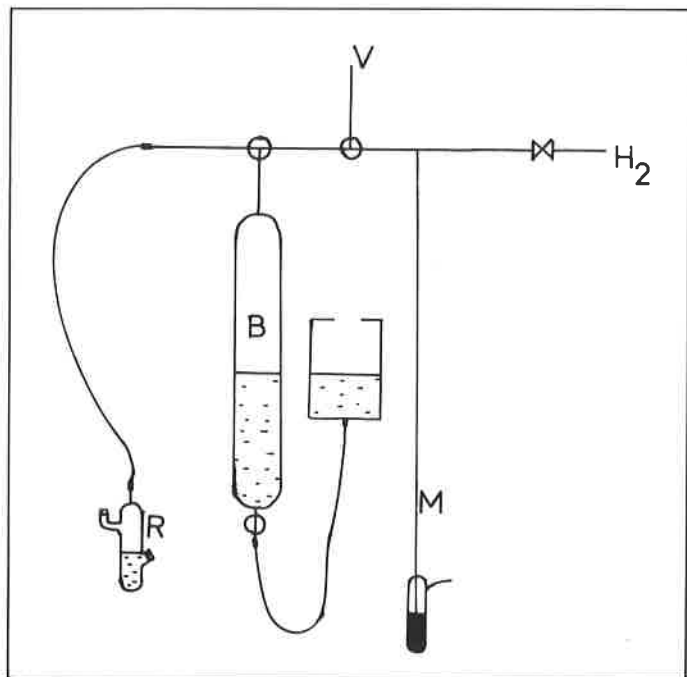


Figure 1. Schéma de l'appareil

R : réacteur; B : burette; M : manomètre à mercure; V : vers le vide.

Le matériel utilisé comprend :

- un chromatographe en phase vapeur de performances modestes (Interstat IGC 10C) équipé d'une colonne de 2 m, 1/8", (S.E. 30 à 10 % sur chromosorb PAW 80-100 mesh) chauffée à 55 °C;
- un montage en verre « pyrex » décrit à la figure 1. Le réacteur de 40 cm³ est muni du sseptum qui permet de prélever de petits échantillons (1 à 10 µl) de liquide à la seringue de chromatographie. Il est solidaire d'un agitateur très efficace. La burette de 300 cm³ sert à mesurer le volume d'hydrogène consommé et le manomètre à mercure permet de vérifier le vide et de prévenir les surpressions accidentelles.

La manipulation commence par la charge du réacteur avec 12 cm³ de benzène, 0,3 cm³ de chacune des oléfines et 15 mg environ de catalyseur. On purge ensuite soigneusement le réacteur et les canalisations (burette pleine d'eau), puis on remplit le système d'hydrogène. On étudie la cinétique d'hydrogénation en suivant la composition de la phase liquide (chromatographe) et la consommation d'hydrogène en fonction du temps d'agitation. Il est possible d'arrêter la réaction à tout moment, puis de la reprendre en interrompant l'agitation du réacteur.

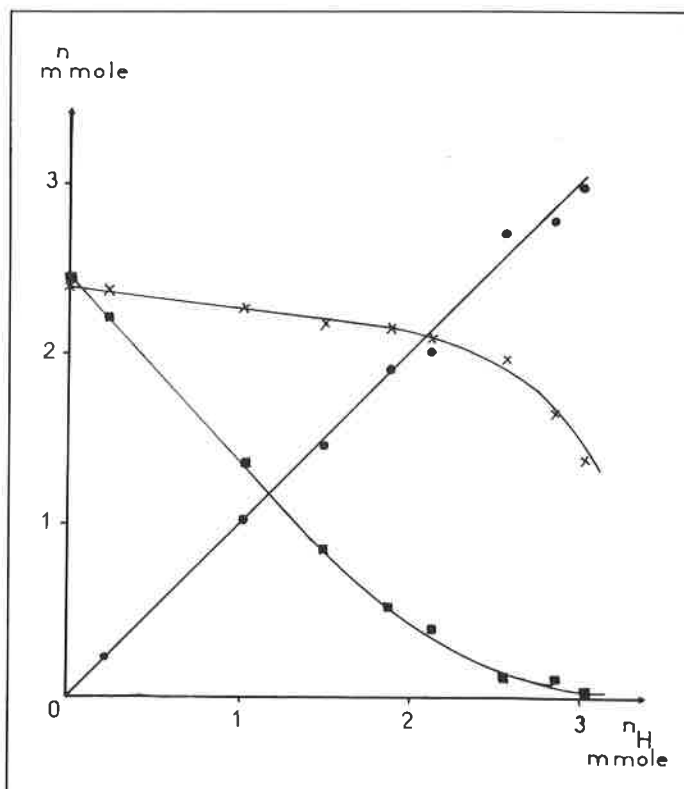
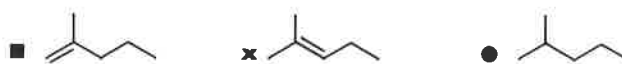


Figure 2. Variation des concentrations en hydrocarbures en fonction de la consommation d'hydrogène.



¹ Laboratoire de catalyse appliquée et cinétique hétérogène, L.A. 231 du C.N.R.S., Université de Lyon I, 43, Bd du 11 novembre 1918, 69622 Villeurbanne.

Les résultats sont donnés sous forme de graphiques représentants :
a) les nombres de moles n_A , n_B , n_C et n_H , de A, B, méthyl-2 pentane et d'hydrogène consommées respectivement, en fonction du temps.
b) n_A , n_B , n_C en fonction de n_H (voir la figure 2).
c) $\log(n_A^0/n_A)$ en fonction de $\log(n_B^0/n_B)$, ou l'indice 0 indique les valeurs initiales, dont la pente donne le rapport de réactivité (≈ 10).

La réalisation de ce travail permet, en outre, d'aborder qualitativement quelques aspects importants de la pratique de la catalyse de contact : le fait que la vitesse de réaction d'hydrogénation dépende fortement de la vitesse d'agitation rappelle que le phénomène de diffusion de matière intervient souvent dans la cinétique apparente des réactions. La vitesse de la réaction dépend également des traces de poison contenues dans le solvant et il est indispensable d'employer du benzène sans thiophène si l'on veut terminer le travail dans le temps imparti. On illustre aussi le fait que le choix d'un catalyseur est souvent guidé

par sa sélectivité : l'emploi de nickel de Raney à la place du platine, par exemple, provoque une isomérisation non négligeable de A en B à côté des réactions d'hydrogénation. Ceci se vérifie facilement en hydrogénant A seul.

Enfin, pour les responsables de Travaux Pratiques gênés par la transmission des résultats d'élève en élève et même de promotion en promotion (cas fréquent des écoles), il est possible, à condition de revoir les conditions de l'analyse chromatographique, de changer le couple d'oléfines en s'inspirant des tables publiées (3) de rapport de réactivité.

Bibliographie

- (1) J. P. Vauquier et J. C. Jungers, *Bull. Soc. chim.*, 1957, p. 1280.
- (2) M. Vrinat et J. E. Germain, *J. Chim. Phys.*, 1977, **74**, 524.
- (3) R. Maurel et J. Tellier, *Bull. Soc. chim.*, 1968, p. 4191 et 4650.
- (4) J. Jenck et J. E. Germain, *J. of Catalysis*, 1980, **65**, 133.

EFCE Publication séries n° 27

Actes du 3^e Congrès international

INFORMATIQUE ET GÉNIE CHIMIQUE

Paris, 19-21 avril 1983

(283^e manifestation de la Fédération Européenne du Génie Chimique,
Groupe de travail : « Emploi des calculateurs électroniques en génie chimique »)

107 communications, deux volumes brochés, édités par la S.C.I., format 15 × 21 :
volume 1 : communications par affiches
volume 2 : communications orales

Prix : 600 F T.T.C.

Société de Chimie Industrielle
28, rue Saint-Dominique, 75007 Paris