TECHNOSUP

Les FILIÈRES TECHNOLOGIQUES des ENSEIGNEMENTS SUPÉRIEURS

CINÉTIQUE CHIMIQUE

Réactions et réacteurs chimiques

Cours et exercices corrigés

Michel GUISNET

Sébastien LAFORGE Dominique COUTON

ellipses

TECHNOSUP

Les FILIÈRES TECHNOLOGIQUES des ENSEIGNEMENTS SUPÉRIEURS

CINÉTIQUE CHIMIQUE

Réactions et réacteurs chimiques

Cours et exercices corrigés

Michel GUISNET
Professeur des universités, Université de Poitiers

Sébastien LAFORGE
Maître de conférences
Université de Poitiers

Dominique COUTON
Maître de conférences
Université de Poitiers

ellipses

dans la même collection

- Séparation et analyse des biomolécules. Méthodes physico-chimiques 256 p. (B) J.-P. SINE
- Cinétique et catalyse hétérogènes 320 p. (C) B. GILOT, R. GUIRAUD
- Chimie des solutions. Résumés de cours et exercices corrigés 224 p. (B) P.-L. FABRE
- Thermodynamique et cinétique chimique. Résumés de cours et exercices 224 p. (B) P.-L. FABRE
- Réactions thermiques en phase gazeuse. Modélisation 288 p. (C) G.-M. CÔME
- Comprendre la chimie organique. Résumés de cours et exercices 224 p. (A) A. LASSALLE, D. ROBERT
- Assimiler la chimie organique. Aldéhydes, cétones, acides, amines et composés mixtes 192 p. (A) A. LASSALLE, D. ROBERT
- La chimie en IUT et BTS. Cours et exercices résolus 224 p. (A) F. VAISSIAUX

ISBN 978-2-7298-3535-4

© Ellipses Édition Marketing S.A., 2007
32, rue Bargue 75740 Paris cedex 15

DANGER LE PHOTOCOPILLAGE TUE LE LIVRE

Le Code de la propriété intellectuelle n'autorisant, aux termes de l'article L.122-5.2° et 3°a), d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective », et d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite » (Art. L.122-4).
Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit constituerait une contrefaçon sanctionnée par les articles L. 335-2 et suivants du Code de la propriété intellectuelle.

www.editions-ellipses.fr

Avant propos

Ce livre constitue une introduction à la cinétique chimique. La raison d'être de cette discipline est d'introduire le facteur **temps** dans les réactions. Par là, elle joue un rôle essentiel dans toutes les transformations chimiques que celles-ci soient mises en œuvre au laboratoire ou dans des unités industrielles. Ce rôle est complémentaire de celui de la thermodynamique chimique qui permet de connaître les limites de la réaction envisagée dans les conditions opératoires choisies.

La cinétique chimique s'intéresse à la fois aux **réactions** et à leur mécanisme, c'est-à-dire au cœur de la chimie et aux **réacteurs**, c'est-à-dire au cœur des procédés de transformation chimique. Ce livre est donc naturellement divisé en deux parties, chacune d'elles plus spécifiquement orientée vers l'un et l'autre de ces deux domaines :

1) La compréhension du déroulement des réactions chimiques, i.e. de leur **mécanisme** à l'échelle moléculaire. Les réactions peuvent se produire en une seule étape (réactions simples ou élémentaires) ou faire intervenir plusieurs étapes (réactions complexes). La complexité des réactions chimiques est encore accentuée lorsqu'elles font intervenir plusieurs phases, les réactions par catalyse hétérogène (catalyseurs solides poreux, phase réactionnelle gaz et/ou liquide), constituant l'exemple le plus important dans la pratique industrielle. Ces transformations n'impliquent plus seulement des étapes réactionnelles (chimiques) mais aussi des **étapes de transport de matière** et d'énergie d'une phase à une autre (étapes physiques) qui peuvent affecter leur vitesse.

La première partie de ce livre montre comment l'évolution de la vitesse des réactions avec les paramètres opératoires : concentration des réactifs et produits, température, etc. permet de préciser ou de confirmer leur mécanisme. Les réactions sont examinées par ordre croissant de complexité : réactions élémentaires puis réactions complexes en phase homogène, enfin réactions hétérogènes sur l'exemple des réactions de catalyse hétérogène.

2) La mise en œuvre optimale de la transformation de réactif(s) choisi(s) en produit(s) désiré(s) : choix du réacteur, des conditions opératoires, d'un éventuel catalyseur, etc. qui relève du **génie de la réaction chimique**. La diversité et la complexité des réactions, leur thermicité, la non linéarité de leur comportement, etc. rendent nécessaire un traitement cas par cas, s'appuyant sur une méthodologie cohérente basée sur l'écriture de **bilans de matière et d'énergie**.

Dans tous les cas, la première étape de l'optimisation consiste à représenter la transformation à réaliser par un modèle cinétique simple tenant compte de toutes les réactions possibles. Les éléments nécessaires pour choisir le réacteur et les conditions opératoires optimales sont donnés dans les divers chapitres de la seconde partie de ce livre. Les réactions et les conditions de leur mise en œuvre sont examinées par ordre croissant de complexité : réactions à stoechiométrie unique puis réactions composites (compétitives, consécutives, mixtes) dans des réacteurs idéaux isothermes, enfin prise en

compte de l'écart à l'idéalité des réacteurs, de la thermicité des réactions et des échanges thermiques.

Très naturellement, les écoles de génie chimique donnent une formation approfondie sur le second volet (génie de la réaction chimique), s'appuyant dans les exemples traités sur des moyens de calcul de plus en plus puissants. Le premier volet est abordé de façon plus succincte.

En revanche, les Ecoles d'Ingénieurs chimistes, les licences et masters de chimie des Universités se focalisent sur la compréhension des transformations chimiques, se limitant parfois aux réactions mises en œuvre dans les seuls réacteurs fermés isothermes. Ce choix, conditionné par la facilité de définition du facteur temps dans les réacteurs fermés (durée des réactions) pose problème car il donne une image déformée de la réalité :

- les réacteurs utilisés industriellement sont en majorité des réacteurs continus, ces réacteurs étant aussi de plus en plus employés au laboratoire pour l'établissement des modèles cinétiques,
- la thermicité des réactions rend souvent impossible (et non optimal) le fonctionnement isotherme des réacteurs.

Ce livre, qui s'adresse aux élèves des Ecoles d'Ingénieurs de chimie, de licence et master de chimie des Universités, propose une voie moyenne, introduisant les réacteurs continus et les effets thermiques mais choisissant des exemples suffisamment simples pour éviter un traitement mathématique trop complexe et insistant sur les solutions graphiques. La compréhension approfondie d'un cours de cinétique chimique passant nécessairement par son application, une dizaine d'exercices et leurs corrections détaillées sont proposés à la fin de chaque chapitre.

Ce livre s'appuie sur l'expérience que nous avons acquise dans l'enseignement de la cinétique chimique à la fois dans une école d'ingénieurs orientée vers le génie des procédés (Ecole Supérieure d'Ingénieurs de Poitiers) et en licence et master de chimie de l'Université de Poitiers. Par leurs difficultés, leurs erreurs, leurs critiques, de nombreuses promotions d'étudiants nous ont guidés dans la rédaction de cet ouvrage et le choix des exercices. Nous espérons que les étudiants et professeurs qui utiliseront ce livre accepteront de jouer le même rôle en nous faisant part de leurs difficultés et en nous signalant les imperfections et oublis qu'ils ne manqueront pas d'y découvrir.

Naturellement, nous sommes particulièrement redevables aux nombreux spécialistes du domaine dont les publications et les livres (liste en fin d'ouvrage) nous ont aidés à construire pas à pas ce cours et à mettre au point les exercices. Nous remercions aussi chaleureusement le Professeur Charles Kappenstein de l'Université de Poitiers pour sa lecture critique du cours et ses conseils.

Table des matières

A. Réactions. Du mécanisme à l'équation cinétique.

Unités, constantes et nombres adimensionnels 2

Ch. I : Lois cinétiques

1. Réactions et réacteurs 3
2. Vitesse des réactions chimiques 5
3. Description du mélange réactionnel et de son évolution 7
4. Equations cinétiques 12

Exercices 1-1 à 1-11 16

Ch. II : Réactions élémentaires et réactions complexes

1. Réactions élémentaires et réactions complexes 26
2. Cinétique des réactions élémentaires 27
3. Cinétique des réactions complexes 36

Exercices 2-1 à 2-8 53

Ch. III : Catalyse hétérogène

1. Importance industrielle de la catalyse hétérogène 65
2. Caractéristiques générales de la catalyse hétérogène 66
3. Adsorption 68
4. Mécanisme et cinétique des réactions de catalyse hétérogène 77
5. Influence du transport de matière sur la vitesse de réaction 83

Exercices 3-1 à 3-10 96

B. Réacteurs. Conditions opératoires optimales.

Unités, constantes et nombres adimensionnels 114

Ch. IV : Réacteurs idéaux. Equations caractéristiques

1. Réacteurs idéaux 115
2. Bilans de matière. Equations caractéristiques 117
3. Détermination de l'équation cinétique d'une réaction 124

Exercices 4-1 à 4-8 125

Ch. V : Réactions à stœchiométrie unique. Mise en œuvre optimale

1. Mise en œuvre optimale des réactions à stœchiométrie unique 133
2. Comparaison des réacteurs idéaux 133
3. Association de réacteurs continus idéaux 139
4. Réacteur piston à recyclage 145
5. Conclusions 150

Exercices 5-1 à 5-8 150

Ch. VI : Réactions composites. Mise en œuvre optimale

1. Les réactions composites. Définition et classement 163
2. Rendement et sélectivité. Définition et représentation graphique 164
3. Réactions compétitives 170
4. Réactions consécutives 173
5. Réactions mixtes 179
6. Schéma réactionnel 182

Exercices 6-1 à 6-11 185

Ch. VII : Modélisation des réacteurs. Distribution des temps de séjour

1. Les réacteurs réels 202
2. Distribution des temps de séjour 204
3. Modélisation des écoulements non idéaux 209
4. Détermination de la conversion dans les réacteurs non idéaux 215

Exercices 7-1 à 7-6 217

Ch. VIII : Bilans énergétiques. Réacteurs adiabatiques et réacteurs non adiabatiques

1. Optimisation des réacteurs. Bilans de matière et d'énergie 223

2. Influence des conditions opératoires sur la conversion à l'équilibre thermodynamique 223

3. Influence de la température sur la conversion 225

4. Progression optimale de température 231

5. Bilans énergétiques 235

6. Réacteurs adiabatiques 240

Exercices 8-1 à 8-9 248

Index **267**

Bibliographie **271**

Nomenclature

Abréviations

BET	Brunauer, Emmett et Teller (Isotherme de…)
DTS	Distribution des temps de séjour
POT	Progression optimale de température
REC	Réacteur piston à recyclage
RF	Réacteur fermé
RP	Réacteur en écoulement piston
RPAC	Réacteur parfaitement agité continu

Symboles latins

a	Rapport des constantes de vitesse de réactions consécutives (= k_2/k_1)	Sans dimension
a	Rayon des pores	m
a_i	Ordre de réaction par rapport à un réactif i	Sans dimension
a_m	Surface spécifique externe d'un catalyseur solide	$m^2.kg_{ca}^{-1}$
A	Coefficient global de transfert de chaleur	$W.m^{-2}.K^{-1}$
A	Facteur préexponentiel de la loi d'Arrhenius	$(mol.m^{-3})^{1-n}.s^{-1}$
Ca	Catalyseur	
C_i	Concentration molaire d'un composé i	$mol.m^{-3}$
C_i'	Concentration massique d'un composé i	$kg.m^{-3}$
$\overline{C}_i$	Concentration de l'espèce adsorbée i	$mol.kg_{ca}^{-1}$
C_P	Capacité calorifique molaire à pression constante	$J.mol^{-1}.K^{-1}$
C_P'	Capacité calorifique massique à pression constante	$J.kg^{-1}.K^{-1}$
d_g	Diamètre des grains de catalyseur	m
d_i	Diamètre des molécules d'une espèce i	m
D	Produits désirés	
D	Diffusivité	$m^2.s^{-1}$
D_{ij}	Diffusivité moléculaire (espèces i et j)	$m^2.s^{-1}$
D_K	Diffusivité de Knüdsen	$m^2.s^{-1}$
D_L	Coefficient de dispersion axiale	$m^2.s^{-1}$
E	Enzyme	
E_a	Energie d'activation	$J.mol^{-1}$
$E(t_s)$	Fonction de distribution des temps de séjour	s^{-1}
$E(\theta)$	Fonction de distribution des temps de séjour (réduits)	Sans dimension
F_i	Débit molaire d'une espèce i	$mol.s^{-1}$
$F(t_s)$	Fonction de distribution cumulative des temps de séjour	Sans dimension
G	Débit massique d'écoulement rapporté à la section droite d'un réacteur	$kg.s^{-1}.m^{-2}$
ΔG	Variation d'enthalpie libre molaire	$J.mol^{-1}$
$\Delta_r G°$	Enthalpie libre de réaction	$J.mol^{-1}$
h	Coefficient de transfert de chaleur	$W.m^{-2}.K^{-1}$
ΔH	Variation d'enthalpie molaire	$J.mol^{-1}$
$\Delta_r H°$	Enthalpie de réaction	$J.mol^{-1}$

I	Inertes	
In	Inhibiteur	
k	Constante de vitesse d'une réaction (homogène) d'ordre n	$(mol.m^{-3})^{1-n}.s^{-1}$
k', k''	Pseudo constantes de vitesse	
k_m	Coefficient de transfert de matière du film de gaz	$m.s^{-1}$; $mol.m^{-2}.Pa^{-1}.s^{-1}$
$K=K_p$	Constante d'équilibre d'une réaction (référence p^0)	Sans dimension
K_c	Constante d'équilibre d'une réaction (référence $C°$)	Sans dimension
$K'=K'_p$	Pseudo constante d'équilibre d'une réaction exprimée en pressions	$Pa^{\Sigma vi}$
K'_c	Pseudo constante d'équilibre d'une réaction exprimée en concentrations	$(mol.m^{-3})^{\Sigma vi}$
$\overline{K}^{\ddagger}$	Pseudo constante d'équilibre du complexe « activé »	
l	Libre parcours moyen	m
L	Longueur d'un réacteur tubulaire	m
$\overline{L}$	Longueur moyenne des pores cylindriques (modèle de Wheeler)	m
m_i	Masse d'un composé i	kg
m_g	Masse du grain de catalyseur	kg
M	Masse molaire réduite	$kg.mol^{-1}$
M_i	Masse molaire d'une espèce i	$kg.mol^{-1}$
n	Ordre de réaction	Sans dimension
n_i	Nombre de moles d'un composé i	mol
p_i	Pression partielle d'un composé i	Pa
P	Produits parasites ou secondaires	
P	Facteur stérique (théorie des collisions)	Sans dimension
$\dot{q}$	Puissance calorifique	W
$\dot{q}_e$	Puissance calorifique échangée avec le milieu extérieur	W
$\dot{q}_r$	Puissance calorifique de la réaction	W
$\dot{q}_s$	Puissance d'échauffement du mélange réactionnel	W
q	Fonction de partition molaire	Sans dimension
Q	Débit volumique	$m^3.s^{-1}$
Q_{mi}	Débit massique d'un composé i	$kg.s^{-1}$
r	Vitesse d'une réaction homogène	$mol.s^{-1}.m^{-3}$
r	Vitesse d'une réaction catalytique	$mol.s^{-1}.kg_{ca}^{-1}$
r_i	Vitesse de transformation d'un réactif i ou de formation d'un produit i : (a) homogène ou (b) catalytique	(a) $mol.s^{-1}.m^{-3}$ (b) $mol.s^{-1}.kg_{ca}^{-1}$
r_g	Rayon d'un grain sphérique de catalyseur	m
R	Coefficient de recyclage	Sans dimension
R_{ext}	Résistance au transfert de matière externe	Sans dimension
s_m	Surface occupée par une molécule adsorbée	m^2
S	Site actif de catalyseur	
S	Section droite d'un réacteur tubulaire	m^2
S	Surface d'échange du réacteur	m^2
S	Sélectivité globale de la formation du produit désiré D	Sans dimension
S'	Sélectivité instantanée	Sans dimension
S_g	Surface spécifique d'un catalyseur	$m^2.kg_{ca}^{-1}$
ΔS	Variation d'entropie molaire	$J.mol^{-1}.K^{-1}$
$\Delta_r S°$	Entropie de réaction	$J.mol^{-1}.K^{-1}$

t	Temps	s
	Coefficient de tortuosité	Sans dimension
$t_{1/2}$	Temps de demi-réaction ou de demi-vie	s
t_s	Temps de séjour	s
T	Température	K
u	Vitesse d'écoulement dans un réacteur	$m.s^{-1}$
ΔU	Variation d'énergie interne molaire	$J.mol^{-1}$
$\bar{v}$	Vitesse moyenne d'agitation moléculaire	$m.s^{-1}$
V	Volume du réacteur	m^3
V_{eq}	Volume adsorbé à l'équilibre	$m^3.mol^{-1}$
V_g	Volume poreux spécifique d'un catalyseur	$m^3.kg_{ca}^{-1}$
V_m	Volume de gaz nécessaire pour obtenir une monocouche d'adsorbat	m^3
V_M	Volume molaire d'adsorbat	$m^3.mol^{-1}$
V_s	Volume de la fraction solide d'un catalyseur	m^3
x_i	Fraction molaire d'un composé i dans un mélange liquide	Sans dimension
x_i'	Fraction massique d'un composé i dans un mélange liquide	Sans dimension
x_L	Longueur du chemin de diffusion intragranulaire	m
X_i	Taux de conversion d'un réactif i	Sans dimension
y_i	Fraction molaire d'un composé i dans un mélange gazeux	Sans dimension
y_i'	Fraction massique d'un composé i dans un mélange gazeux	Sans dimension
Z_{ij}	Densité de collision (coll.) des espèces i et j	$(coll.).m^{-3}.s^{-1}$

Symboles grecs

α	Coefficient de dilatation lié à l'évolution du nombre total de moles en cours de réaction	Sans dimension
β	Coefficient de dilatation des gaz parfaits $(= TP_0/T_0P)$	Sans dimension
ε	Energie cinétique	J
ε	Porosité d'un solide	Sans dimension
ε_{AB}	Constante de Lennard-Jones pour le mélange des molécules A,B	J
η	Coefficient d'efficacité (transfert intragranulaire)	Sans dimension
κ	Coefficient de transmission	Sans dimension
λ	Constante d'équilibre d'adsorption	Sans dimension
λ'	Pseudo constante d'équilibre d'adsorption $(= \lambda/p°)$	Pa^{-1}
λ	Conductivité thermique	$W.m^{-1}.K^{-1}$
λ_e	Conductivité thermique apparente du catalyseur	$W.m^{-1}.K^{-1}$
μ	Masse moléculaire réduite	$kg.molécule^{-1}$
μ	Viscosité dynamique	$kg.m^{-1}.s^{-1}$
ν	Fréquence de vibration	s^{-1}
ν_i	Nombre stoechiométrique	Sans dimension
Φ_L	Module de Thiele (plaquettes)	Sans dimension
Φ_S	Module de Thiele (grain sphérique)	Sans dimension
$\Psi_{D/A}$	Rendement global en produit désiré D par rapport au réactif A consommé	Sans dimension
$\Psi'_{D/A}$	Rendement instantané en produit désiré D par rapport au réactif A consommé	Sans dimension
θ	Temps de séjour réduit $(= t_s/\bar{t}_s)$	Sans dimension

θ_i	Taux de recouvrement de la surface d'un catalyseur en espèce i	Sans dimension
ρ	Masse volumique	$kg.m^{-3}$
ρ_s	Masse volumique de la fraction solide d'un catalyseur	$kg.m^{-3}$
τ	Temps de passage	s
τ_c	Temps de contact (catalyse hétérogène)	$s.kg_{ca}.kg^{-1}$
ξ	Avancement d'une réaction	mol
Ω_{AB}	Intégrale de collision entre les molécules A et B	Sans dimension

Indices

0	Conditions initiales (réactifs purs)
a ou ads	Adsorption
adia	Adiabatique
c	Centre
cc	Court-circuit
d ou dés	Désorption
e	Apparent ou effectif
e	Entrée du réacteur
éch	Echelon
eq	Equilibre
ext	Externe
f	Formation

f	Fluide
g	Grain
imp	Impulsion
max	Maximum
mes.	Mesuré
min	Minimum
opt	Optimal
r	Réaction
s	Surface
s	Sortie du réacteur
t	Total
v	Libres ou vacants (sites de catalyseur)

Exposants

$\bar{}$	Grandeur moyenne
*	Etat excité
$^\cdot$	Radical libre

$^\circ$	Conditions standard
‡	Etat activé

A.

Réactions.

Du mécanisme à l'équation cinétique.

Unités du système international (S.I.) et autres Unités

Grandeurs	Unités SI	Autres unités
Longueur l	mètre (m)	angström (A) = 10^{-10} m
Surface S	mètre carré (m^2)	
Volume V	mètre cube (m^3)	litre (L) = 10^{-3} m^3
Masse m	kilogramme (kg)	tonne (t) = 10^3 kg
Temps t	seconde (s)	minute (min) = 60 s heure (h) = 3600 s
Température T	kelvin (K)	degré celsius (°C) = 1 K
Quantité de matière n	mole (mol)	
Pression P	pascal (Pa = $m^{-1}.kg.s^{-2}$)	bar (bar) = 10^5 Pa atmosphère (atm) = $1{,}01325.10^5$ Pa torr (mmHg) = 133,3 Pa
Energie E	joule (J = $m^2.kg.s^{-2}$)	calorie (cal) = 4,184 J
Puissance $\dot{q}$	watt (W = $m^2.kg.s^{-3}$)	
Viscosité dynamique μ	poiseuille (Pl = $m^{-1}.kg.s^{-1}$)	poise (Po) = 10^{-1} Pl

Constantes physicochimiques

h	Constante de Planck	$6{,}62608.10^{-34}$ J.s
k_B	Constante de Boltzmann	$1{,}38065.10^{-23}$ $J.K^{-1}$
N	Nombre d'Avogadro	$6{,}02214.10^{23}$ mol^{-1}
R	Constante des gaz parfaits	8,31447 $J.K^{-1}.mol^{-1}$

Conditions standard

$p°$	Pression standard	10^5 Pa = 1 bar
$C°$	Concentration de référence	En général : 1 $mol.L^{-1}$

Nombres adimensionnels

j_M	Nombre proposé par de Acetis et Thodos	$j_M = M_{sm}Sc^{2/3}$
j_T	Nombre proposé par de Acetis et Thodos	$j_T = M_{st}Pr^{2/3}$
M_{sm}	Nombre de Stanton matière	$M_{sm} = k_m\rho/G$
M_{st}	Nombre de Stanton thermique	$M_{st} = h/C_pG$
Nu	Nombre de Nusselt	$Nu = hd_g/\lambda$
Pr	Nombre de Prandtl	$Pr = \mu C_p/\lambda$
Re	Nombre de Reynolds (de grain)	$Re = d_gG/\mu$
Sc	Nombre de Schmidt	$Sc = \mu/\rho D_{ij}$
Sh	Nombre de Sherwood	$Sh = k_m d_g/D_{ij}$
Φ_s	Module de Thiele pour une réaction d'ordre n dans un grain sphérique	$\Phi_s = \frac{r_g}{3}\sqrt{kC_s^{n-1}\rho_g/D_e}$

Chapitre I

Lois cinétiques

1. Réactions et réacteurs

1.1. Réactions

Diverses caractéristiques des réactions chimiques sont utilisées pour leur classement. On distingue par exemple :

a) les réactions élémentaires et les réactions complexes
Les réactions chimiques peuvent se produire en une seule étape (réactions élémentaires) ou nécessiter plusieurs étapes (réactions complexes). Une catégorie particulièrement importante de ces dernières est constituée par les réactions catalytiques.

b) les réactions réversibles (ou inversibles) et les réactions irréversibles.
Les termes réversibles et inversibles (ou encore renversables) signifient que les réactions sont possibles dans les deux sens (direct et inverse). L'utilisation d'inversibles est préférable, réversibles étant réservé en thermodynamique aux transformations passant par une suite infinie d'états d'équilibre.
Industriellement, les conditions opératoires sont choisies de manière à ce que l'équilibre soit totalement déplacé (réactions dites irréversibles), en tout cas le plus possible, vers la formation des produits désirés. Par ailleurs, il est évidemment essentiel avant toute étude cinétique, de vérifier que la réaction est thermodynamiquement possible dans les conditions opératoires choisies ou inversement de choisir les conditions opératoires qui permettent d'obtenir à l'équilibre thermodynamique une quantité acceptable du produit souhaité. Trois exemples (Exercices 1-1, 1-2, 1-3) de détermination de la composition d'un mélange réactionnel à l'équilibre thermodynamique sont donnés en fin de chapitre. Les équations nécessaires à cette détermination sont rappelées dans le paragraphe 3.3.

c) les réactions à stœchiométrie unique et les réactions à stœchiométrie multiple
Le (ou les) réactif(s) se transforme(nt) généralement par plusieurs voies (réactions compétitives), les produits formés pouvant également se transformer (réactions successives).
Dans certains cas, les réactions non désirées sont suffisamment lentes pour être négligées. La transformation chimique souhaitée, dite à stœchiométrie unique, peut alors être décrite par une seule équation de bilan indiquant le nombre de moles consommées et produites (équation stœchiométrique). Un seul paramètre, l'avancement de la réaction, suffit pour décrire la composition du mélange réactionnel.

Ex : $A + B = 2\,C$ ou $2\,C - A - B = 0$

Si les réactions secondaires ne sont pas négligeables, plusieurs équations stœchiométriques sont nécessaires. Par exemple, pour la transformation compétitive de A en B et C, deux équations doivent être écrites :

$A = B$ ou $B - A = 0$ et $A = C$ ou $C - A = 0$

Pour cette transformation, dite à stœchiométrie multiple, plusieurs paramètres sont nécessaires pour décrire la composition du mélange réactionnel. Le choix des conditions opératoires optimales résulte alors d'un compromis entre la vitesse de formation du produit souhaité et la sélectivité de sa formation.

d) Les réactions exothermiques et les réactions endothermiques
Les premières sont généralement des réactions de condensation, les secondes des réactions de coupure. Enfin, les réactions de réarrangement sont presque athermiques.

e) les réactions homogènes et les réactions hétérogènes
Les réactions chimiques peuvent se produire dans une seule phase (réactions homogènes) ou à la frontière entre des phases différentes : gaz-liquide, liquide-liquide, gaz-solide, liquide-solide, solide-solide (réactions hétérogènes). L'une de ces phases peut être catalyseur de la réaction.

1.2. Réacteurs

Le réacteur est par définition le volume des espèces en réaction (et non le volume du récipient utilisé). Ainsi dans un réacteur fermé opérant en phase liquide, le volume du mélange réactionnel, donc du vrai réacteur, est souvent plus petit que le volume du récipient utilisé (Fig. 1). Par ailleurs, un réacteur peut ne pas avoir de parois (ex: la flamme d'un chalumeau).

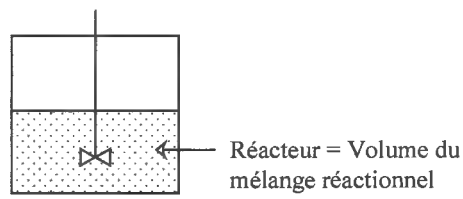


Figure 1 : *Réaction en phase liquide dans un réacteur fermé.*

Les réacteurs peuvent être classés en deux grandes catégories :

- Réacteurs fermés dans lesquels il n'y a aucun échange de matière avec le milieu extérieur.

- Réacteurs continus ou dynamiques dans lesquels le mélange réactionnel entre et sort en permanence.

Les réacteurs continus sont généralement utilisés dans les grands procédés de production des matières premières de base minérales et organiques de la chimie. Ces réacteurs sont également employés dans de nombreux procédés de la chimie des intermédiaires et de la chimie fine. En revanche, les réacteurs fermés, plus avantageux pour la synthèse de petites quantités de produit, sont très utilisés en chimie pharmaceutique.

2. Vitesse des réactions chimiques

La vitesse d'une réaction chimique est la quantité de matière transformée (ou formée) par unité de temps et par unité d'une extensité qui dépend de la réaction considérée : volume (réactions homogènes), masse ou surface (réactions de catalyse hétérogène), etc. La vitesse mesure donc un débit spécifique de transformation (ou de formation) chimique. Le terme anglais *rate* étant mieux adapté que le terme français très vague de vitesse, nous avons décidé de désigner par r la vitesse de réaction.

De nombreux auteurs se contentent d'appliquer cette définition au cas particulier des réactions homogènes se produisant en réacteur fermé à volume constant, définissant la vitesse instantanée r comme la vitesse de décroissance de la concentration d'un réactif : $r_A = -dC_A/dt$ (1) ou de croissance de la concentration d'un produit : $r_B = -dC_B/dt$.

C_A étant égale à n_A/V où V, le volume du réacteur (c'est à dire le volume de matière en cours de réaction) est généralement constant :

$$r_A = -\frac{dn_A}{V \cdot dt} \tag{2}$$

L'équation (1) résulte donc de l'application de la définition de la vitesse instantanée au cas particulier des réactions homogènes en réacteur fermé de volume constant.

La définition de la vitesse donnée dans l'équation (1) ne s'applique que dans ce cas particulier. Elle ne peut convenir pour tous les réacteurs continus (même si la réaction est homogène) généralement utilisés industriellement. Ceci peut être aisément démontré en considérant la flamme d'un chalumeau en régime permanent. Dans cette flamme, la combustion s'effectue avec une vitesse finie et constante et pourtant la concentration du gaz dans tout le volume est invariable dans le temps.

Trois remarques complémentaires doivent être faites:

- La première concerne la définition du temps de réaction :

Pour les réactions homogènes mises en œuvre dans les réacteurs fermés, le temps de réaction est simplement le temps mesuré depuis la mise en route du réacteur. Dans les réacteurs continus, il correspond au temps de traversée du réacteur par les molécules de réactif encore appelé temps de séjour t_s (ou temps de résidence) dans le réacteur. Cette égalité entre temps de réaction et temps de séjour vaut également pour les réacteurs fermés ; de plus, dans ces réacteurs, t_s est le même pour toutes les molécules introduites initialement. En revanche, même si les réacteurs continus sont en régime permanent, ce qui est le cas en dehors des phases de démarrage et d'arrêt qui ne sont pas considérées ici, le temps de séjour des molécules de réactif entrant au même instant dans le réacteur peut, dans les cas extrêmes, être le même pour toutes les molécules ou varier de zéro à l'infini.

Pour les réactions de catalyse hétérogène considérées dans le chapitre III, le temps de réaction est le temps de contact des molécules de réactif avec le catalyseur (§ 2.5., chapitre IV).

- La seconde est que l'équation (1) avancée par de nombreux auteurs pour définir la vitesse d'une réaction homogène dans un réacteur fermé à volume constant résulte du bilan de matière dans le réacteur comme cela est montré ci-après sur l'exemple de la réaction A→ produits.

Le bilan pour le réactif A comprend deux termes : consommation et accumulation, les termes entrée et sortie étant nuls.

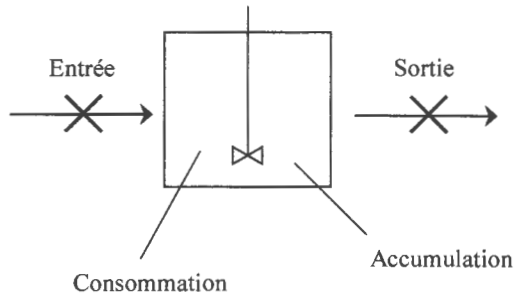


***Figure 2** : Bilan de matière dans un réacteur fermé.*

Le terme consommation, c'est à dire la quantité de A consommée par unité de temps dans tout le réacteur s'écrit $r_A V$, la vitesse r_A de la réaction homogène (au temps t_s) étant uniforme dans le réacteur. Le terme accumulation, quantité de matière accumulée pendant un intervalle de temps dt_s au voisinage de t_s s'écrit dn_A/dt_s (terme négatif pour un réactif) et l'équation de bilan :

$$\text{Consommation} + \text{Accumulation} = 0 \qquad (3)$$

$$r_A \cdot V + \frac{dn_A}{dt_s} = 0 \qquad (3')$$

d'où $$r_A = -\frac{dn_A}{V \cdot dt_s} \ (2) \quad = -\frac{dC_A}{dt_s} \ (1) \qquad \text{si } V \text{ est constant.}$$

Le bilan de matière du réacteur fermé permet donc d'obtenir une équation liant r_A au temps de séjour t_s (et ceci est vrai pour tous les réacteurs). Cette équation est une caractéristique du réacteur et non de la réaction.

- La troisième est que la vitesse définie ici dépend du réactif ou du produit choisi pour sa mesure. Soit en effet la réaction suivante, irréversible dans les conditions opératoires:

$$A + 2\,B \rightarrow 3\,C \qquad (4)$$

La vitesse de cette réaction peut être prise comme la vitesse de transformation de A (r_A), de B (r_B) ou comme la vitesse de production de C (r_C). On voit immédiatement que ces vitesses exprimées en moles consommées ou produites par unité de temps et de volume sont liées par la relation suivante :

$$r_A = \frac{r_B}{2} = \frac{r_C}{3} \qquad (5)$$

3. Description du mélange réactionnel et de son évolution

La stœchiométrie d'une réaction chimique détermine les proportions suivant lesquelles réagissent ou se forment les différents constituants appelés actifs. Des constituants inertes (I) peuvent être ajoutés au mélange réactionnel, jouant un rôle de diluant ou/et de solubilisant. La stœchiométrie se traduit par l'écriture d'une équation de bilan :

$$\text{Ex : A} + 2\,\text{B} = 3\,\text{C} \tag{6}$$

qui indique le nombre de moles d'actifs consommées et produites. Ce bilan peut s'écrire :

$$3\,\text{C} - \text{A} - 2\,\text{B} = 0 \tag{7}$$

Les nombres 3, −1 et −2 associés à C, A et B sont les nombres stœchiométriques (ν), négatifs lorsque l'actif est consommé (il est appelé réactif) et positif lorsqu'il est formé (c'est un produit). Notons que les réactifs deviennent des produits et vice-versa si la réaction est mise en œuvre en sens inverse :

$$\text{Ex : } 3\,\text{C} = \text{A} + 2\,\text{B} \text{ ou } \text{A} + 2\,\text{B} - 3\,\text{C} = 0 \tag{8}$$

Pour une réaction faisant intervenir j constituants actifs (réactifs et produits) appelés A_j l'équation stoechiométrique s'écrit donc :

$$\sum_j \nu_j A_j = 0 \tag{9}$$

3.1. Phase isolée et phase en écoulement

3.1.1. Dans un mélange homogène en système fermé de masse m_t et de volume V, la composition est repérée par :

- le nombre de moles des actifs (ici n_A, n_B, n_C) et des inertes éventuels (n_I)

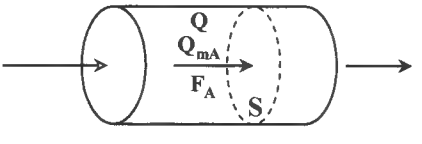
- leurs concentrations molaires volumiques (ex: $C_A = n_A/V$) ou massiques (ex: $C'_A = n_A/m_t$).

- les fractions molaires x_A (phase liquide) ou y_A (phase gaz) : n_A/n_t où n_t est le nombre total de moles d'actifs et d'inertes, ou massiques ex : x_A' ou $y_A' = m_A/m_t$

- en phase gazeuse, on utilise aussi les pressions partielles.

Pour un gaz parfait : $p_A = P_t y_A = C_A RT$ où P_t est la pression totale.

3.1.2. Pour un mélange réactionnel en écoulement à travers une section droite S, les grandeurs instantanées suivantes sont utilisées :



• le débit (ou **flux**) **volumique** Q, c'est à dire le volume de mélange réactionnel traversant la section droite S par unité de temps ($m^3.s^{-1}$).

• les débits massiques des actifs (ex : Q_{mA}) et des inertes (Q_{mI}) et le débit massique total Q_{mt} ($kg.s^{-1}$).

• les débits molaires des actifs (ex : F_A) et des inertes (F_I) et le débit molaire total F_t ($mol.s^{-1}$).

• La composition du mélange réactionnel est aussi caractérisée par les concentrations (ex : $C_A = F_A/Q$), les fractions molaires x ou y (F_A/F_t), les pressions partielles (ex : dans le cas des gaz parfaits $P_tV = n_tRT$ peut être remplacé par $P_tQ = F_tRT$, soit :

$$P_t = \frac{F_t RT}{Q} \text{ et } p_A = P_t \cdot y_A = \frac{F_t RT}{Q} \times \frac{F_A}{F_t} = \frac{F_A RT}{Q}.$$

Le tableau 1 montre la correspondance existant entre les grandeurs caractéristiques des systèmes fermés et des systèmes en écoulement.

***Tableau 1** : Grandeurs descriptives d'un mélange réactionnel en système fermé ou en écoulement, données pour un constituant A.*

Système	Fermé	En écoulement
Concentration molaire volumique (C_A)	$\frac{n_A}{V}$	$\frac{F_A}{Q}$
Concentration molaire massique (C_A')	$\frac{n_A}{m_t}$	$\frac{F_A}{Q_{mt}}$
Fraction molaire x_A ou y_A	$\frac{n_A}{n_t}$	$\frac{F_A}{F_t}$
Fraction massique x_A' ou y_A'	$\frac{m_A}{m_t}$	$\frac{Q_{mA}}{Q_{mt}}$
Pression partielle (gaz parfait) p_A	$\frac{n_A RT}{V}$	$\frac{F_A RT}{Q}$

3.2. Avancement d'une réaction

L'avancement est défini ici sur le cas général d'une réaction faisant intervenir j constituants actifs (réactifs et produits) appelés A_j, d'équation stoechiométrique (9).

3.2.1. Réacteur fermé

On appelle avancement de réaction, le rapport ξ (Ksi) entre la quantité transformée d'un actif quelconque (réactif ou produit) et le nombre stoechiométrique qui lui correspond. Dans le réacteur fermé, cet avancement s'écrit donc :

$$\xi = \frac{n_j - n_{j0}}{\nu_j} \qquad \text{soit : } n_j = n_{j0} + \nu_j \, \xi \tag{10a}$$

où n_j et n_{j0} sont les nombres de moles du constituant actif j pour la valeur de ξ considérée et pour le mélange de réactifs non transformés pris comme référence ($\xi = 0$), et ν_j le nombre stœchiométrique. L'équation (10a) montre que ξ ne dépend pas de l'actif considéré. Si j est un réactif, $n_j - n_{j0}$ et ν sont négatifs, si c'est un produit, leur valeur est positive. Ainsi, pour la réaction (4) :

$$\xi = \frac{n_A - n_{A0}}{-1} = \frac{n_B - n_{B0}}{-2} = \frac{n_C - n_{C0}}{3} \quad \text{soit : } n_A = n_{A0} - \xi \, ; \, n_B = n_{B0} - 2\,\xi \text{ et } n_C = n_{C0} + 3\,\xi.$$

Cette définition de l'avancement permet de remplacer les équations telles que l'équation (2) donnant la vitesse r_{Aj} de transformation ou de formation de chaque actif A_j pour une réaction homogène par une seule équation de vitesse :

$$r = \frac{d\xi}{V.dt_s} \tag{11}$$

Pour la réaction (4) : $r = \dfrac{d\xi}{V.dt_s} = -\dfrac{dn_A}{Vdt_s} = r_A = -\dfrac{dn_B}{2Vdt_s} = \dfrac{r_B}{2} = \dfrac{dn_C}{3Vdt_s} = \dfrac{r_C}{3}$

L'inconvénient de cette définition de l'avancement est que celui-ci est exprimé en moles (quantité transformée $n_j - n_{j0}$ exprimée en moles et ν_j sans dimension). C'est pourquoi ξ est souvent normé, en se rapportant en particulier :

- au nombre initial n_0 de moles d'actifs : $n_0 = \sum_j n_{j0}$. Le rapport X obtenu est appelé avancement normalisé : $$X = \frac{n_j - n_{j0}}{n_0 \nu_j} \tag{12a}$$

Comme ξ, ce nombre X (sans dimension, compris entre 0 et 1), n'est attaché à aucun actif particulier.

- à la valeur de ξ que prendrait l'avancement d'un réactif choisi (ex : A) s'il est totalement consommé ($n_A = 0$, $\xi = \xi_{max}$). ξ_{max} est égal à $-n_{A0}/\nu_A$ et le rapport X_A obtenu à :

$$X_A = \frac{\xi_{max} \nu_A}{-n_{A0}} = \frac{n_{A0} - n_A}{n_{A0}} \qquad \text{et } n_A = n_{A0}\cdot(1 - X_A) \tag{13a}$$

X_A est le ***taux de conversion*** du réactif A choisi. Le choix du réactif (réactif clé) est généralement lié à son coût, l'utilisateur essayant de minimiser la consommation du réactif le plus coûteux. Ainsi l'utilisateur d'une chaudière est-il plus concerné par la consommation du combustible (réactif clé) que par celle de l'oxygène de l'air.

Le réactif peu coûteux étant souvent utilisé en excès, sa transformation ne peut pas être totale, alors que le réactif clé peut, si la réaction est irréversible dans les conditions

choisies, être totalement transformé : n_A peut être égal à 0 et la valeur de ξ_{max} peut être obtenue. Le taux de conversion de ce réactif ***limitant*** peut donc varier de zéro à un.

A partir du taux de conversion du réactif clé, le nombre de moles de chaque actif dans le réacteur peut être déterminé. Soit à nouveau la réaction (4) : A + 2 B → 3 C, mise en œuvre dans un réacteur fermé. Si A est le réactif clé, X_A le taux de conversion de A, le nombre de moles de A dans le réacteur (n_A) est donné par l'équation (13a) : $n_A = n_{A0}(1-X_A)$ où n_{A0} est le nombre de moles de A quand le réactif A n'est pas du tout converti. Le nombre de moles de A converties est alors $n_{A0}-n_A = n_{A0} X_A$, celui de B, $n_{B0}-n_B$, est deux fois plus grand ($= 2\, n_{A0} X_A$) et le nombre de moles de C formé $n_C = 3\, n_{A0} X_A$.

Si les réactifs sont utilisés en quantités stoechiométriques, ξ_{max} et donc le taux de conversion, sont les mêmes pour chacun des réactifs. Par exemple pour la réaction (4), si A et B sont initialement en quantités stœchiométriques ($n_{B0} = 2\, n_{A0}$), ils le restent pour chaque valeur du temps de séjour :

$$n_B = 2\, n_A, \text{ d'où : } X_A = \frac{n_{A0} - n_A}{n_{A0}} = \frac{2n_{A0} - 2n_A}{2n_{A0}} = X_B$$

Par ailleurs si la réaction n'implique qu'un seul réactif A (A → produits), $n_0 = n_{A0}$ et le taux de conversion X_A se confond avec l'avancement normalisé X.

3.2.2. Réacteur continu en régime permanent

Il suffit simplement de remplacer dans les équations (10a), (12a) et (13a) donnant les diverses formes de l'avancement, les nombres de moles utilisés dans les réacteurs fermés par les débits molaires, ce qui donne :

$$\xi = \frac{F_j - F_{j0}}{\nu_j} \text{ en mol.s}^{-1} \quad (10b) \qquad X = \frac{F_j - F_{j0}}{F_0 \nu_j} \quad (12b) \qquad X_j = \frac{F_j - F_{j0}}{F_{j0}} \quad (13b)$$

3.2.3 Définition choisie de l'avancement

Toutes les grandeurs utilisées pour caractériser l'avancement d'une réaction sont proportionnelles :

Réacteur fermé, réactif clé A : $\xi = n_0 X = -\frac{n_{A0} X_A}{\nu_A}$

Réacteur continu, réactif clé A : $\xi = F_0 X = -\frac{F_{A0} X_A}{\nu_A}$

L'utilisateur peut donc choisir l'une ou l'autre en fonction du problème à résoudre. Dans la pratique, le taux de conversion d'un réactif bien identifié (réactif clé ou réactif limitant) qui est un nombre sans dimension, est généralement préféré à l'avancement même si celui-ci est normalisé. Par ailleurs, la vitesse est toujours donnée non sous sa forme globale (r) mais comme la vitesse de transformation du réactif clé ou de formation des produits désirés. Ce sont les choix faits dans la suite de cet ouvrage.

3.2.4. Remarque

Dans la pratique, le mélange réactionnel introduit dans un réacteur industriel contient souvent une faible quantité de produit. En effet les réactions sont rarement complètes et après séparation des produits, le réactif non transformé est recyclé. Cette séparation n'étant pas parfaite, ce réactif recyclé contient un peu de produit. Compte tenu de la définition du taux de conversion, ceci signifie que le réactif introduit dans le réacteur est partiellement converti. Le taux de conversion (théorique) du réactif introduit doit donc être calculé (Exercice 1-4).

3.3. Limites thermodynamiques

La constante d'équilibre K d'une réaction inversible est liée par l'équation (14) à l'enthalpie libre standard de la réaction, $\Delta_r G°_T$, et aux enthalpie $\Delta_r H°_T$ et entropie $\Delta_r S°_T$ standard à la température T :

$$\ln K = \frac{-\Delta_r G^0{}_T}{RT} = \frac{-\Delta_r H^0{}_T}{RT} + \frac{\Delta_r S^0{}_T}{R} \qquad (14)$$

$\Delta_r G°$, le changement d'enthalpie libre qui accompagne la transformation des réactifs dans leur état standard en produits également dans leur état standard est obtenu par différence entre les enthalpies libres standard de formation des réactifs et des produits. Par exemple pour la réaction :

$$\text{a A + b B = c C + d D} \qquad \text{ou: cC +dD –aA –bB = 0} \qquad (15)$$

$$\Delta_r G° = c\,\Delta_f G°(C) + d\,\Delta_f G°(D) - a\,\Delta_f G°(A) - b\,\Delta_f G°(B) \qquad (16)$$

La constante d'équilibre d'une réaction est un nombre sans dimension qui s'écrit :

$$K = \prod_i a_i^{\nu_i} \qquad (17)$$

où a_i est l'activité de l'actif i. Toutefois la grandeur de K dépend de la façon dont sont exprimées les activités

Pour une réaction entre gaz parfaits, a_i peut s'écrire comme le rapport de la pression partielle de l'actif i et de la pression standard : $p°$= 1 bar= 10^5 Pa. Les unités des pressions standard et d'équilibre étant évidemment choisies identiques, K n'a pas d'unité.

Pour la réaction (15), si les pressions sont exprimées en bar,

$$K = \frac{\left(p_C/p°\right)^c \cdot \left(p_D/p°\right)^d}{\left(p_A/p°\right)^a \cdot \left(p_B/p°\right)^b} = \frac{\left(p_C/1\right)^c \cdot \left(p_D/1\right)^d}{\left(p_A/1\right)^a \cdot \left(p_B/1\right)^b} = \frac{{p_C}^c \cdot {p_D}^d}{{p_A}^a \cdot {p_B}^b} \qquad (18)$$

Il est parfois souhaitable en cinétique chimique d'exprimer K en fonction des concentrations. La relation entre la valeur de K (K_p) et celle de K_c est donnée par les relations suivantes :

$$K = K_p = \prod\left(\frac{p_i}{p^\circ}\right)^{\nu_i} = \prod\left(\frac{C_i RT}{p^\circ}\right)^{\nu_i} = \prod\left(\frac{C_i}{C^\circ}\frac{C^\circ RT}{p^\circ}\right)^{\nu_i} = K_c\left(\frac{C^\circ RT}{p^\circ}\right)^{\Sigma\nu_i} \qquad (19)$$

où C° est la concentration de référence (égale à 1 mol.L^{-1}). Les valeurs des nombres sans dimension K_p et K_c ne sont donc identiques que si $\Sigma\nu_i$ (= $c + d - a - b$ pour la réaction (15)) est nul.

Pour les réactions entre des gaz et des solides purs, telles que la réduction d'un oxyde métallique par H_2 ou CO, les phases solides ayant une composition constante, seules les pressions partielles des gaz interviennent dans la constante d'équilibre K.

Pour les réactions en phase liquide, les activités peuvent aussi être exprimées dans l'échelle des concentrations molaires, en utilisant la concentration de référence C° égale à 1 mol.L^{-1}. Ainsi, pour la réaction (15) si les concentrations sont exprimées en mol.L^{-1} :

$$K_c = \frac{\left(C_C/C^\circ\right)^c \cdot \left(C_D/C^\circ\right)^d}{\left(C_A/C^\circ\right)^a \cdot \left(C_B/C^\circ\right)^b} = \frac{\left(C_C/1\right)^c \cdot \left(C_D/1\right)^d}{\left(C_A/1\right)^a \cdot \left(C_B/1\right)^b} = \frac{{C_C}^c \cdot {C_D}^d}{{C_A}^a \cdot {C_B}^b} \qquad (20)$$

Remarque : Pour simplifier l'établissement des équations cinétiques des réactions complexes (Chap. II et III), il est pratique d'utiliser des pseudo-constantes. Pour les équilibres des étapes se produisant avec changement du nombre de moles ces constantes contiennent les termes pression ou concentration standard (p° ou C°). Elles sont appelées K' ou K'_c. Pour la réaction (15) considérée ici :

$$K' = \frac{{p_C}^c \cdot {p_D}^d}{{p_A}^a \cdot {p_B}^b} = K \cdot \left(p^\circ\right)^{-\Sigma\nu_i} \quad (21) \quad \text{et} \quad K_c' = \frac{{C_C}^c \cdot {C_D}^d}{{C_A}^a \cdot {C_B}^b} = K_c \cdot \left(C^\circ\right)^{-\Sigma\nu_i} \qquad (22)$$

La valeur de la conversion à l'équilibre du réactif clé : X_{eq} est aisément tirée de la valeur de K comme cela est montré pour la réaction simple : A⇆ B. Pour cette réaction, K est égal au rapport à l'équilibre thermodynamique des pressions partielles de B et A. L'application de la loi des gaz parfaits montre que pour un système idéal, ce rapport $(p_B/p_A)_{eq}$ est égal au rapport des nombres de moles $(n_B/n_A)_{eq}$ (réaction en réacteur fermé) ou des débits molaires $(F_B/F_A)_{eq}$ (réaction en réacteur continu). La conversion X_A étant par définition égale à $(n_{A0}-n_A)/n_{A0}$ ou à $(F_{A0}-F_A)/F_{A0}$:

$$K = \left(\frac{p_B}{p_A}\right)_{eq} = \left(\frac{X_A}{1-X_A}\right)_{eq} \quad \text{et par conséquent} \quad \left(X_A\right)_{eq} = X_{eq} = \left(\frac{K}{1+K}\right) \qquad (23)$$

4. Equations cinétiques

La vitesse r d'une réaction chimique s'exprime en fonction de la composition locale et instantanée du mélange réactionnel et des variables physiques d'état T et P. On se limite ici à la présentation généralement adoptée des expressions de r en fonction des concentrations (ou pressions) des actifs et de la température. L'origine de ces expressions est explicitée dans le chapitre II, en s'appuyant sur les théories relatives au déroulement des réactions.

4.1. Influence de la composition du mélange réactionnel sur la vitesse de réaction : ordres de réaction

Soit la réaction suivante, inversible dans les conditions opératoires :

$$A + B \underset{2}{\overset{1}{\rightleftarrows}} 3\,C \tag{24}$$

Généralement, la vitesse s'exprime de la façon suivante en fonction des concentrations (ou des pressions partielles) :

$$r_A = r_B = \frac{r_C}{3} = k_1 \cdot C_A^{a_1} \cdot C_B^{b_1} \cdot C_C^{c_1} \cdot C_{Ca}^{ca_1} \ldots - k_2 \cdot C_A^{a_2} \cdot C_B^{b_2} \cdot C_C^{c_2} \cdot C_{Ca}^{ca_2} \ldots \tag{25}$$

Le premier terme représente la vitesse du processus direct (1), le second celle du processus inverse (2). Les exposants a_1, b_1, c_1, ca_1 sont les ordres partiels de la réaction directe par rapport à A, B, C, Ca. Ca, qui désigne un éventuel catalyseur, n'apparaît pas dans l'équation stœchiométrique.

En général, c_1, a_2, b_2 sont égaux à zéro. Si ca_1 et ca_2 sont positifs (leur valeur est souvent égale à l'unité), la réaction est catalysée par Ca. Si $c_1 > 0$, la réaction directe est dite catalysée. Si $c_1 < 0$, elle est auto inhibée, etc. L'ordre global est la somme des ordres partiels. Par exemple, pour le processus direct, l'ordre global est dans le cas d'une réaction non catalytique généralement égal à $a_1 + b_1$.

Les ordres sont des valeurs expérimentales, valables dans un certain domaine de concentration, pression et température. Ils peuvent être déterminés en reportant dans l'équation (25) les valeurs de r_A obtenues expérimentalement pour diverses valeurs des concentrations (Exercices 1-5, 1-6, 1-7). Une remarque importante est que les dimensions et unités des constantes de vitesse k_1 et k_2 dépendent des ordres globaux des réactions directe et inverse (Exercice 1-8).

L'ordre global peut être égal à la molécularité c'est à dire au nombre d'espèces actives engagées dans la réaction. C'est toujours le cas pour les réactions élémentaires mais rarement pour les réactions complexes (non élémentaires). De plus, pour ces dernières réactions, on assiste généralement à une variation des ordres de réaction avec les conditions opératoires. (Chap. II).

Remarque : Les ordres partiels des réactions directe et inverse sont liés par la thermodynamique comme cela est montré ci-après pour la réaction (24). La constante d'équilibre K_c de cette réaction s'écrit :

$$K_c = \frac{C_{Ceq}^{\ 3}}{C_{Aeq} C_{Beq} C^\circ} \tag{26}$$

Par ailleurs à l'équilibre, la vitesse du processus global r_A est nulle, c'est à dire que les vitesses des réactions directe et inverse sont égales d'où :

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{(C_{Ceq})^{c_2 - c_1}}{(C_{Aeq})^{a_1 - a_2} \cdot (C_{Beq})^{b_1 - b_2}} \cdot (C_{Caeq})^{ca_2 - ca_1} \tag{27}$$

Pour que les expressions (26) et (27) soient satisfaites, il faut que : $\frac{k_1}{k_2} = (K_c \cdot C^\circ)^N$ (28a)

dont la forme générale s'écrit : $\frac{k_1}{k_2} = (K_c \cdot (C^\circ)^{\Sigma \nu_i})^N$ (28b)

donc : $\frac{c_2 - c_1}{3} = a_1 - a_2 = b_1 - b_2 = N$, soit: $\frac{c_2 - c_1}{\nu_C} = \frac{a_2 - a_1}{\nu_A} = \frac{b_2 - b_1}{\nu_B} = N$ et $ca_1 = ca_2$ (29)

Le choix de l'équation bilan (nombres stoechiométriques) permet d'obtenir $N = 1$. La relation (29) qui montre que les valeurs des ordres de réaction et des nombres stœchiométriques sont liées est particulièrement utile pour déterminer les ordres des réactions inverses à partir des ordres des réactions directes. Par ailleurs l'égalité entre ca_1 et ca_2 indique que le catalyseur d'une réaction directe est également catalyseur de la réaction inverse.

4.2. Influence de la température sur la vitesse de réaction : énergie d'activation

Une observation faite par Arrhenius est que la plupart des réactions ont des constantes de vitesse k qui augmentent exponentiellement avec la température :

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (30\text{ a}) \quad \text{ou} \quad \ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (30\text{ b})$$

donc que $\ln k$ en fonction de $1/T$ est une fonction affine (Fig. 3).

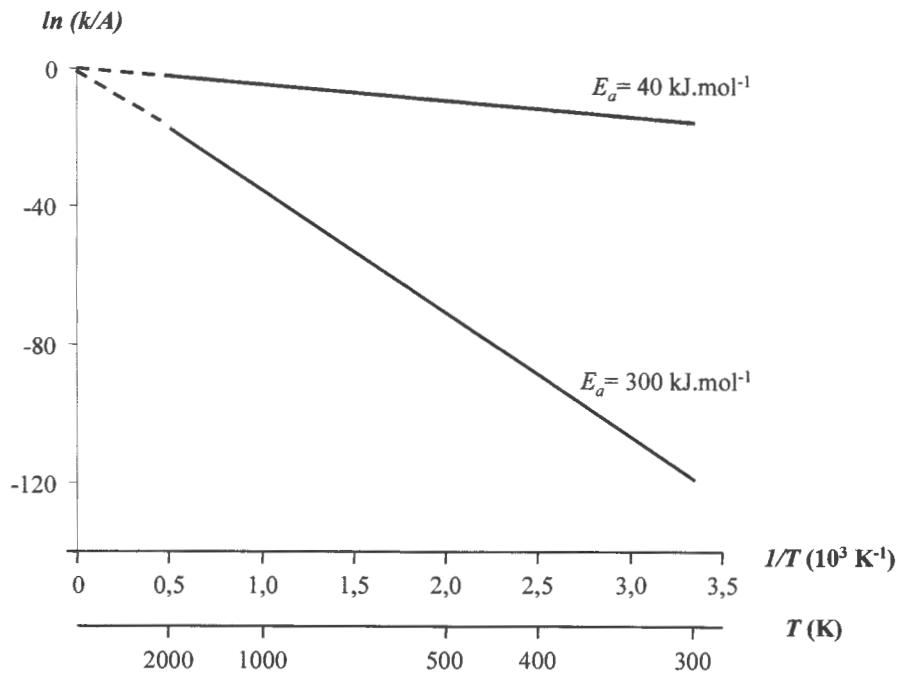


Figure 3 *: Effet de la température sur la constante de vitesse k (en fait sur le rapport k/A) de réactions d'énergies d'activation faible et élevée. Pour rendre le schéma plus facile à comprendre, la même valeur du facteur de fréquence a été prise pour les deux réactions.*

A est appelé *facteur de fréquence* ou *facteur pré exponentiel*, R est la constante des gaz parfaits et E_a l'*énergie d'activation* de la réaction dont la signification physique est précisée dans le chapitre II. A est très grand et dépend assez peu de la réaction considérée, E_a est généralement comprise entre 40 et 300 kJ.mol^{-1}.

Par conséquent, dans le domaine habituel des températures de réaction, le terme $exp(-E_a/RT)$ est très petit. Par ailleurs sa valeur, et donc la valeur de la constante de vitesse, dépendent beaucoup de la température considérée, et ce d'autant plus que l'énergie d'activation est grande et la température faible (Fig. 3 et Tab. 2).

***Tableau 2** : Augmentation de température nécessaire pour doubler la constante de vitesse de réactions d'énergies d'activation faible et élevée dans divers domaines de température.*

E_a (kJ.mol^{-1})	40	300
T (K)	ΔT (K)	
298	13,5	1,7
473	35	4,3
1273	286	31,9
2273	1107	103,8

Ainsi pour une énergie d'activation faible (40 kJ.mol^{-1}) il faut 13,5 K pour doubler la constante de vitesse à température ambiante (298 K) et seulement 1,7 K si l'énergie d'activation est élevée (300 kJ.mol^{-1}). Ces valeurs deviennent respectivement égales à 286 K et 31,9 K si la température est de 1000°C (1273 K) (Tableau 2).

La droite d'Arrhenius (Fig. 3) tracée à partir de valeurs de la constante de vitesse k mesurées à diverses températures permet de déterminer les valeurs des paramètres d'Arrhenius (E_a et A) et aussi d'estimer k pour une température choisie (Exercices 1-9, 1-10, 1-11).

***Remarque** :* Les valeurs des énergies d'activation des réactions directe et inverse sont, comme celles des ordres de réaction, liées par la thermodynamique. L'équation (19) peut s'écrire :

$$\frac{d\ln K_c}{dT} = \frac{d\ln K}{dT} - \frac{\sum \nu_i}{T} \tag{31}$$

La variation de K avec T est donnée par la relation de Van't Hoff tirée de l'équation (14) :

$$\frac{d\ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H°_T}{RT^2} \tag{32}$$

Les équations (31) et (32) conduisent, en supposant les gaz parfaits, à :

$$\frac{d\ln K_c}{dT} = \frac{\Delta_r H°_T - RT\sum \nu_i}{RT^2} = \frac{\Delta_r H°_T - \Delta PV}{RT^2} = \frac{\Delta_r U°_T}{RT^2} \tag{33}$$

En remplaçant $C°$ par 1 mol.L^{-1} et N par l'unité dans l'équation générale (28b) liant les constantes de vitesse k_1 et k_2 à K_c, on obtient : $k_1/k_2 = K_c$ où k_1 et k_2 s'écrivent $k_1 = A_1 \cdot exp\ (-E_{a1}/RT)$ et $k_2 = A_2 \cdot exp\ (-E_{a2}/RT)$, soit :

$$\frac{d\ln K_c}{dT} = \frac{d\ln k_1}{dT} - \frac{d\ln k_2}{dT} = \frac{E_{a1}}{RT^2} - \frac{E_{a2}}{RT^2} \qquad (34)$$

La combinaison des équations (33) et (34) conduit à :

$$E_{a1} - E_{a2} = \Delta_r U°_T = \Delta_r H°_T - \Sigma \nu_i RT \qquad (35)$$

La différence des énergies d'activation des réactions directe et inverse est donc égale à l'énergie interne standard $\Delta_r U°_T$ de la réaction.

Exercices

Onze exercices corrigés sont proposés :

- Les trois premiers (1-1, 1-2, 1-3) portent sur l'estimation des limites thermodynamiques des réactions dont la connaissance est essentielle avant toute étude cinétique.

- Le quatrième (1-4) a trait à la détermination du taux de conversion théorique d'un réactif dans la charge industrielle d'un réacteur.

- Les trois suivants (1-5, 1-6, 1-7) concernent la détermination des ordres de réaction à partir de la vitesse obtenue pour diverses concentrations ou pressions des réactifs. Des exemples complémentaires sont proposés dans le Chapitre IV, les ordres étant alors estimés non plus à partir de données élaborées comme la vitesse de réaction, mais directement tirés des valeurs expérimentales brutes.

- L'exercice (1-8) montre l'influence de l'ordre global de réactions homogènes et de réactions de catalyse hétérogène sur l'unité de la constante de vitesse.

- Les trois derniers exercices (1-9 1-10, 1-11) ont trait à la détermination des paramètres d'Arrhenius (E_a et A) et à l'estimation de la constante de vitesse k à partir de la droite d'Arrhenius.

Pour toutes les réactions en phase gaz, les gaz sont considérés comme parfaits.

1-1 Le cyanure d'hydrogène peut être formé en petite quantité par la réaction suivante:

$$N_2\,(g) + C_2H_2\,(g) \leftrightarrows 2\,HCN\,(g)$$

Sachant que l'on injecte un mélange équimolaire d'azote et d'éthyne dans le réacteur, quelle est la conversion maximale de l'éthyne dans les conditions suivantes :

1) pression atmosphérique (1 atm= 1,01325 bar) et 573 K
2) 200 atm et 573 K

On donne : $\Delta_r G°$= 30,08 kJ.mol^{-1}

Solution :

1) Le mélange de départ étant équimolaire, les pressions d'azote A et d'éthyne *(p)* sont toujours égales. A l'équilibre thermodynamique, la pression totale est donc :

$$P_t = 2\,p_{eq} + (p_{HCN})_{eq} \text{ soit : } (p_{HCN})_{eq} = P_t - 2\,p_{eq} \qquad (1)$$

D'où $K = \left(\dfrac{(P_t - 2p_{eq})^2}{p_{eq}^{\,2}/p°^2}\right) = \left(\dfrac{(P_t - 2p_{eq})^2}{p_{eq}^{\,2}}\right)$, soit : $(K-4)\cdot p_{eq}^{\,2} + 4P_t \cdot p_{eq} - P_t^2 = 0$ (2)

De plus, $K = exp\left(-\dfrac{\Delta_r G°}{RT}\right) = 1{,}81.10^{-3}$ à 573 K (3)

Les solutions de l'équation (2) sont p_{eq}= 0,51·P_t et 0,49·P_t. Seule la seconde solution est possible car P_t= 1 atm= 2 p_{eq} + $(p_{HCN})_{eq}$ d'où $(p_{HCN})_{eq}$= 0,02 atm. L'équation des gaz parfaits et la définition du taux de conversion donnent :

$$X = \frac{n_{A0} - n_A}{n_{A0}} = \frac{0{,}5P_t - p}{0{,}5P_t} = \frac{p_{HCN}}{P_t} \text{ car } P_t = p_{HCN} + 2p. \text{ D'où : } \boldsymbol{X_{eq} = 2\ \%}.$$

2) La réaction se faisant sans changement du nombre de moles gazeuses, X_{eq} est indépendante de la pression totale.

1-2 La transformation du gaz de synthèse (mélange d'hydrogène et de monoxyde de carbone) en méthanol: 2 H_2 (g) +CO (g) ⇆ CH_3OH (g) est mise en œuvre dans un réacteur fermé opérant à 513 K et sous 50 bar. A cette température, la constante d'équilibre thermodynamique est égale à 7,2.10^{-3}.

Déterminer la composition du mélange d'équilibre obtenu si le mélange introduit dans le réacteur contient H_2 et CO

1) en quantités stœchiométriques.
2) dans un rapport molaire H_2/CO égal à 1,5.

Solution : La constante d'équilibre de cette réaction s'écrit :

$$K = \frac{(p_{CH_3OH})_{eq}/p°}{((p_{H_2})_{eq}/p°)^2 \cdot ((p_{CO})_{eq}/p°)} = \frac{(p_{CH_3OH})_{eq} \times p°^2}{(p_{H_2})_{eq}^{\,2} \times (p_{CO})_{eq}} \text{ avec } p° = \text{pression standard} = 1 \text{ bar.}$$

Dans cette équation, les pressions partielles des actifs peuvent être exprimées en fonction de la conversion de l'un ou l'autre des réactifs H_2 et CO. Dans la question 1, H_2 et CO sont en quantités stoechiométriques (H_2/CO= 2) et les conversions de H_2 et CO sont égales. Dans la question 2, H_2 est en quantité sous-stœchiométrique (H_2/CO= 1,5). Il est donc préférable de choisir la conversion de ce réactif (H_2 est le réactif limitant) dont les valeurs vont de 0 à 1.

1) Soit X_{eq}, le taux de conversion de H_2 à l'équilibre. Les quantités des espèces à l'équilibre s'écrivent :

$$(n_{H_2})_{eq}=(n_{H_2})_0\cdot(1-X_{eq}) \text{ d'où } (\Delta n_{H_2})_{eq}=(n_{H_2})_0-(n_{H_2})_{eq}=(n_{H_2})_0\cdot X_{eq}$$

$$(n_{CO})_{eq}=0,5\,(n_{H_2})_{eq}=0,5\,(n_{H_2})_0\cdot(1-X_{eq}) \text{ et } (n_{CH_3OH})_{eq}=0,5\,(\Delta n_{H_2})_{eq}=0,5\,(n_{H_2})_0\cdot X_{eq}$$

Donc : $$(n_t)_{eq}=(n_{H_2})_0\cdot(1,5-X_{eq})$$

Les gaz étant supposés parfaits, leur pression partielle (en bar) sont égales à :

$$(p_{H2})_{eq}=\frac{(n_{H_2})_{eq}}{(n_t)_{eq}}P_t=\frac{(n_{H_2})_0\cdot(1-X_{eq})}{(n_{H_2})_0\cdot(1,5-X_{eq})}\times 50=\left(\frac{1-X_{eq}}{1,5-X_{eq}}\right)\times 50$$

$$(p_{CO})_{eq}=\frac{0,5\cdot(1-X_{eq})}{1,5-X_{eq}}\times 50 \text{ et } (p_{CH_3OH})_{eq}=\frac{0,5\cdot X_{eq}}{1,5-X_{eq}}\times 50$$

$$K=\frac{X_{eq}\cdot(1,5-X_{eq})^2}{(1-X_{eq})^3\times 50^2}=7,2.10^{-3}$$ dont on tire X_{eq}= 0,709 et les quantités des espèces à l'équilibre :

$$(n_{H_2})_{eq}=0,291\cdot(n_{H_2})_0 \;;\; (n_{CO})_{eq}=0,1455\cdot(n_{H_2})_0 \;;\; (n_{CH_3OH})_{eq}=0,3545\cdot(n_{H_2})_0$$

$$\text{et } (n_t)_{eq}=0,791\cdot(n_{H_2})_0$$

D'où : $\%(H_2)_{eq}=\frac{(n_{H_2})_{eq}}{(n_t)_{eq}}\times 100=\frac{0,291}{0,791}\times 100=$ **36,8 %**; $\%(CO)_{eq}$=**18,4 %** ; $\%(CH_3OH)_{eq}$= **44,8 %**

2) $(n_{H_2})_{eq}$ et $(n_{CH_3OH})_{eq}$ ont les mêmes expressions que dans la question 1. Celles de $(n_{CO})_{eq}$ et $(n_t)_{eq}$ deviennent :

$$(n_{CO})_{eq}=(n_{CO})_0-(\Delta n_{H_2})_{eq}=(n_{CO})_0-0,5\,(n_{H_2})_0\cdot X_{eq}=(n_{H_2})_0\cdot\left(\frac{1}{1,5}-0,5\cdot X_{eq}\right)=(n_{H_2})_0\cdot(0,667-0,5\cdot X_{eq})$$

$$\text{et } (n_t)_{eq}=(n_{H_2})_0\cdot(1,667-X_{eq})$$

D'où : $$(p_{H_2})_{eq}=\frac{(n_{H_2})_{eq}}{(n_t)_{eq}}\cdot P_t=\frac{1-X_{eq}}{1,667-X_{eq}}\times 50 \;;\; (p_{CO})_{eq}=\frac{(0,667-0,5\cdot X_{eq})}{1,667-X_{eq}}\times 50 \;;$$

$$(p_{CH_3OH})_{eq}=\frac{0,5\cdot X_{eq}}{1,667-X_{eq}}\times 50 .$$

La nouvelle expression de K est alors : $$K=\frac{0,5\cdot X_{eq}\cdot(1,667-X_{eq})^2}{(1-X_{eq})^2\cdot(0,667-0,5X_{eq})\times 50^2}=7,2.10^{-3}$$

dont on tire X_{eq}= 0,755 et les quantités des espèces à l'équilibre :

$$(n_{H_2})_{eq} = 0{,}245 \cdot (n_{H_2})_0 \; ; \; (n_{CO})_{eq} = 0{,}2895 \cdot (n_{H_2})_0 \; ; \; (n_{CH_3OH})_{eq} = 0{,}3775 \cdot (n_{H_2})_0$$

$$\text{et } (n_t)_{eq} = 0{,}912 \cdot (n_{H_2})_0$$

D'où : $\%(H_2)_{eq} =$ **26,85 %** ; $\%(CO)_{eq} =$ **31,75 %** et $\%(CH_3OH)_{eq} =$ **41,4 %.**

1-3

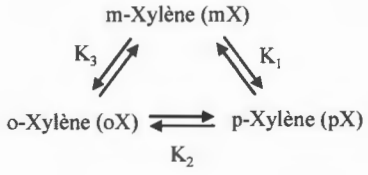
1) Etablir et tracer la distribution des isomères du xylène (X) à l'équilibre thermodynamique en fonction de la température de réaction, à partir des données suivantes tirées de *D.R. Stull, E.F. Westrum Jr., G.C. Sinke, The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds, John Wiley and Sons, 1969.*

T (°C)	27	127	227	327	427	527	627	727
$\Delta_f G°$ (kJ.mol^{-1})								
o-xylène	122,60	158,38	195,87	234,50	274,04	314,00	354,38	395,01
m-xylène	119,34	154,70	191,90	230,32	269,61	309,40	349,62	390,08
p-xylène	121,64	157,54	195,33	234,33	274,25	314,71	355,55	396,68

2) On étudie l'isomérisation du méta-xylène (mX) à 350°C. Quelle est la composition du mélange des xylènes que l'on obtient à temps de réaction très long (supposé infini) ?

Solution :

1) Soit le schéma réactionnel :



où K_1, K_2 et K_3 sont les constantes d'équilibre des différentes réactions d'isomérisation :

$$K_1 = \left(\frac{C_{pX}}{C_{mX}}\right)_{eq} = \left(\frac{y_{pX}}{y_{mX}}\right)_{eq} (1); \; K_2 = \left(\frac{C_{oX}}{C_{pX}}\right)_{eq} = \left(\frac{y_{oX}}{y_{pX}}\right)_{eq} (2); \; K_3 = \left(\frac{C_{mX}}{C_{oX}}\right)_{eq} = \left(\frac{y_{mX}}{y_{oX}}\right)_{eq} (3)$$

où y désigne la fraction molaire de chaque constituant du mélange à l'équilibre thermodynamique. Par exemple, $y_{pX} = (C_{pX} / \Sigma C_j)_{eq}$

De (1) on tire : $y_{pX} = K_1 \cdot y_{mX}$ et de (3) : $y_{oX} = \dfrac{y_{mX}}{K_3}$

D'où $y_{pX} + y_{oX} + y_{mX} = 1 = \left(K_1 + \dfrac{1}{K_3} + 1\right) \cdot y_{mX}$ et $y_{mX} = \left(K_1 + \dfrac{1}{K_3} + 1\right)^{-1}$

Les mêmes opérations permettent d'obtenir y_{pX} et y_{oX} à l'équilibre thermodynamique.

Les valeurs des constantes d'équilibre sont tirées de l'équation suivante, où $\Delta_r G°$ est l'enthalpie libre standard de la réaction considérée :

$$K_i = exp\left(-\frac{\Delta_r G°(i)}{RT}\right), \text{ avec } \Delta_r G°(i) = \sum \nu_i \cdot \Delta_f G°(\text{produits}) - \sum \nu_i \cdot \Delta_f G°(\text{réactifs})$$

Exemple de calcul, pour T= 298 K :

On a : $\Delta_r G°(1) = \Delta_f G°(pX) - \Delta_f G°(mX) = 121{,}01 - 118{,}75 = 2{,}26\,\text{kJ.mol}^{-1}$

Ce qui donne pour K_1 : $K_1 = \left(\frac{y_{pX}}{y_{mX}}\right)_{eq} = exp\left(-\frac{\Delta_r G°(1)}{RT}\right) = 0{,}402$

K_2 et K_3 sont tirées d'équations similaires : $K_2 = 0{,}679$ *et* $K_3 = 3{,}668$.

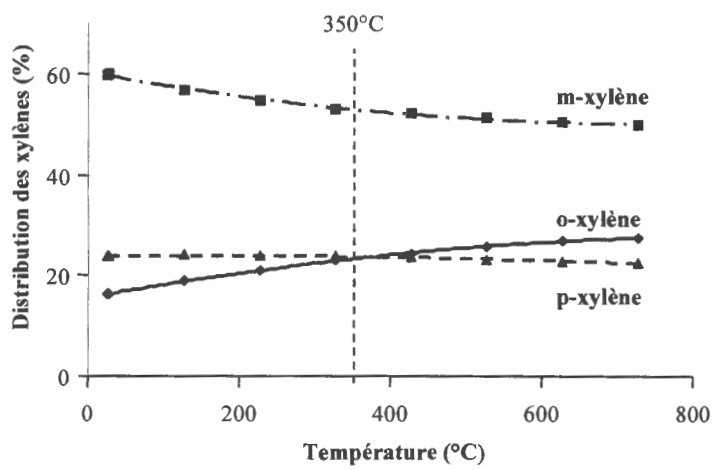
D'où : $y_{mX} = \left(K_1 + \frac{1}{K_3} + 1\right)^{-1} = \left(0{,}402 + \frac{1}{3{,}668} + 1\right)^{-1} = 0{,}597 = 59{,}7\ \%$

La teneur en mX à l'équilibre est donc de **59,7 %**.

$y_{pX} = K_1 \cdot y_{mX} = 0{,}402 \times 0{,}597 = 0{,}240 = \mathbf{24{,}0\ \%}$; $y_{oX} = \frac{y_{mX}}{K_3} = \frac{0{,}597}{3{,}668} = 0{,}163 = \mathbf{16{,}3\ \%}$

L'ensemble des valeurs obtenues est présenté dans le tableau suivant. La figure montre l'évolution avec la température de la distribution des xylènes à l'équilibre thermodynamique.

T (°C)	25	27	127	227	327	427	527	627	727
Distribution (%)									
o-xylène	16,3	16,2	18,8	21,1	23,0	24,3	25,7	26,7	27,6
m-xylène	59,7	60,0	57,0	54,9	53,2	52,2	51,3	50,5	49,9
p-xylène	24,0	23,8	24,2	24,0	23,8	23,5	23,1	22,8	22,5



2) De la figure, on tire la distribution des xylènes à temps de réaction supposé infini (donc à l'équilibre thermodynamique) des valeurs des ordonnées pour la température de 350°C : **mX : 53 % ; pX : 23.8 % ; oX : 23,2 %**

1-4 Soit la réaction A = 2 B, mise en œuvre industriellement. Par suite du recyclage du réactif non transformé, le mélange réactionnel introduit dans le réacteur contient non seulement le réactif A, mais aussi un peu de B : 98 % mol. de A et 2 % mol. de B. Quel est le taux de conversion (théorique) de A dans ce mélange réactionnel ?

Solution : Soit 100 moles du mélange réactionnel introduit dans le réacteur. Les 2 moles de B qui y sont contenues proviennent de la transformation d'une mole de A.

On peut donc considérer que les 100 moles de mélange réactionnel proviennent de 98 + 1 = 99 moles de A. Le taux de conversion de A est donc :

$$X_A = \frac{1}{99} \approx 0{,}01$$

1-5 Soit la réaction en phase gaz, irréversible dans les conditions opératoires mise en œuvre à température constante : A + B → C + D

La vitesse de transformation de A (r_A) a été mesurée pour diverses concentrations des réactifs A et B. Les valeurs obtenues sont reportées dans le tableau ci-dessous. En déduire les ordres de réaction par rapport à chacun des réactifs.

Expérience	C_A (mol.L^{-1})	C_B (mol.L^{-1})	r_A (mol.L^{-1}.min^{-1})
1	1,0	1,0	0,15
2	2,0	1,0	0,30
3	3,0	1,0	0,45
4	1,0	2,0	0,15
5	1,0	3,0	0,15

Solution : On a $r_A = k\, C_A{}^a\, C_B{}^b$

- Dans les expériences 1, 2 et 3, seule la concentration C_A varie, C_B restant constante, d'où :

$$r_A = k'\, C_A{}^a \qquad \text{où } k' \text{ est une constante égale à } k\, C_B{}^b.$$

Le tracé de $ln\ r_A$ en fonction de $ln\ C_A$ donne une droite de pente égale à 1. Cet ordre partiel a égal à 1 peut aussi se déduire de la valeur constante du rapport r_A/C_A trouvé pour les expériences 1, 2 et 3, égale ici à k'.

- Dans les expériences 1,4 et 5, C_A est constante et C_B varie, d'où :

$$r_A = k''\, C_B{}^b \text{ où } k'' \text{ est une constante égale à } k\, C_A{}^a.$$

La valeur de r_A étant indépendante de C_B, l'ordre b est **nul**.

1-6 Industriellement, l'isomérisation de l'éthylbenzène (EB) en xylène est réalisée en phase gaz sous pression d'hydrogène (H_2), en présence d'un catalyseur Pt/support acide.

Cette réaction très complexe fait intervenir des étapes successives d'hydrogénation, déshydrogénation et d'isomérisation d'intermédiaires alcènes et la vitesse de réaction peut s'écrire: $r = k\, p_{EB}{}^{a}\, p_{H2}{}^{b}$

A partir des données suivantes (*N.S. Gnep, Thèse de Doctorat, Univ. Poitiers, 1982*), déterminer les ordres partiels en éthylbenzène a et en hydrogène b.

Expérience	1	2	3	4	5
p_{EB} (bar)	0,75	1,5	3,0	1,5	1,5
p_{H2} (bar)	12	12	12	8	15
r (10^{-4} mol.h^{-1}.g^{-1})	32,8	46,0	59,5	22,0	78,0

Solution : On a : $r_A = k\, p_{EB}{}^{a}\, p_{H2}{}^{b}$.

Expériences 1, 2 et 3 : p_{H2} étant constante, on peut écrire $r = k'\, p_{EB}{}^{a}$ où k' est une constante égale à $k.p_{H2}{}^{b}$. Le tracé de $ln\, r$ en fonction de $ln\, p_{EB}$ donne une droite de pente a : $\boldsymbol{a \approx 0{,}4}$

Un raisonnement similaire pour les expériences 2, 4 et 5 conduit à la valeur de l'ordre en hydrogène b de la réaction : $\boldsymbol{b \approx 2}$

L'hydrogène n'intervenant pas dans le bilan de cette réaction, son effet très positif sur la vitesse peut sembler curieux. En fait, cet effet confirme l'intervention d'une étape d'hydrogénation dans la réaction (exercice 3-7).

1-7 Soit la réaction: $H_2 + Br_2 \leftrightarrows 2\ HBr$. La vitesse initiale de disparition de l'hydrogène a été déterminée pour diverses valeurs des concentrations d'hydrogène et de brome (*M. Bodenstein, S. Lind, Z. Physik. Chem. 57 (1906) 168*).

1) Déterminer l'ordre global de la réaction directe à partir des résultats du tableau 1.

Tableau 1

$(C_{H2})_0 = (C_{Br2})_0$ (mol.L^{-1})	0,225	0,45	0,675	0,90
$(r_{H2})_0$ (10^{-3} mol.L^{-1}.min^{-1})	1,76	4,46	8,19	10,9

2) Déterminer les ordres partiels de la réaction directe à partir des résultats du tableau 2.

Tableau 2

$(C_{H2})_0$ (mol.L^{-1})	0,564	0,288	0,310	0,155
$(C_{Br2})_0$ (mol.L^{-1})	0,295	0,151	0,506	0,255
$(r_{H2})_0$ (10^{-3} mol.L^{-1}.min^{-1})	4,82	1,65	3,28	1,27

Solution : *Rappel:* La vitesse initiale r_0 est la vitesse estimée à temps de séjour nul dans le réacteur. Si la charge du réacteur ne contient pas de produit, ce qui est le cas ici, la vitesse initiale correspond à la vitesse de la seule réaction directe pour les concentrations de réactifs introduits.

1) Les réactifs étant en quantité stoechiométrique $(C_{H_2})_0 = (C_{Br_2})_0$, la vitesse s'écrit :

$$(r_{H_2})_0 = k \cdot (C_{H_2})_0^{\,a} \cdot (C_{Br_2})_0^{\,b} = k \cdot (C_{H_2})_0^{\,a+b} = k \cdot (C_{H_2})_0^{\,n} \qquad (1)$$

avec a, l'ordre partiel en H_2, b, l'ordre partiel en Br_2 et n, l'ordre global de la réaction.
L'ordre global n est donc la valeur de la pente de la droite $ln(r_{H_2})_0$ en fonction de $ln(C_{H_2})_0$. Le tracé donne : $n \approx 1{,}35$.

2) En substituant la valeur de b par $n - a$ dans la première partie de l'équation (1), on obtient :

$$(r_{H_2})_0 = k \cdot (C_{H_2})_0^{\,a} \cdot (C_{Br_2})_0^{\,n-a} = k \cdot \left[\frac{(C_{H_2})_0}{(C_{Br_2})_0}\right]^a \cdot (C_{Br_2})_0^{\,n} \qquad (2)$$

D'où $\dfrac{(r_{H_2})_0}{(C_{Br_2})_0^{\,n}} = k \cdot \left[\dfrac{(C_{H_2})_0}{(C_{Br_2})_0}\right]^a$ (3) ou $ln\left[\dfrac{(r_{H_2})_0}{(C_{Br_2})_0^{\,n}}\right] = ln\,k + a \cdot ln\left[\dfrac{(C_{H_2})_0}{(C_{Br_2})_0}\right]$ (4)

Des valeurs voisines de $(C_{H_2})_0/(C_{Br_2})_0$ sont obtenues pour les deux premiers points (~ 1,91) et pour les deux derniers (~0,61), les valeurs de $(r_{H_2})_0 / (C_{Br_2})_0^{\,n}$ étant comprises entre 21-25.10^{-3} et 8-8,2.10^{-3} respectivement.

La valeur de a trouvée en introduisant dans l'équation (4) les valeurs moyennes de ce dernier rapport est égale à **0,9.** Celle de b est donc égale à 1,35 − 0,9= **0,45.**

1-8 Soit la réaction A → Produits dont on a mesuré la vitesse pour diverses valeurs de la concentration C_A exprimée en mol.L^{-1}. Déterminer l'unité de la constante de vitesse pour des ordres de réaction égaux à 0, 1 ou 2.

1) si la réaction est homogène, la vitesse étant mesurée en moles de A transformées par litre et par heure.

2) si la réaction est catalysée par un solide (catalyse hétérogène), la vitesse étant mesurée en moles de A transformées par gramme de catalyseur et par heure.

Solution : $r_A = kC_A^{\,n}$ d'où $k = \dfrac{r_A}{C_A^{\,n}}$

a) Equation aux unités : Unités de $k = \dfrac{mol.L^{-1}.h^{-1}}{(mol.L^{-1})^n}$

Ordre 0 : mol.L^{-1}.h^{-1}, donc **mol.m^{-3}.s^{-1}** en unités du système international (U.S.I.)
Ordre 1 : h^{-1}, donc **s^{-1}** en U.S.I.
Ordre 2 : mol^{-1}.L.h^{-1}, donc **mol^{-1}.m^3.s^{-1}** en U.S.I.

b) Equation aux unités : Unités de $k = \dfrac{mol.g^{-1}.h^{-1}}{(mol.L^{-1})^n}$

Ordre 0 : mol.g^{-1}.h^{-1}, donc **mol.kg^{-1}.s^{-1}** en U.S.I.
Ordre 1 : L.g^{-1}.h^{-1}, donc **m^3.kg^{-1}.s^{-1}** en U.S.I.
Ordre 2 : L^2.mol^{-1}.g^{-1}.h^{-1}, donc **m^6.mol^{-1}.kg^{-1}.s^{-1}** en U.S.I.

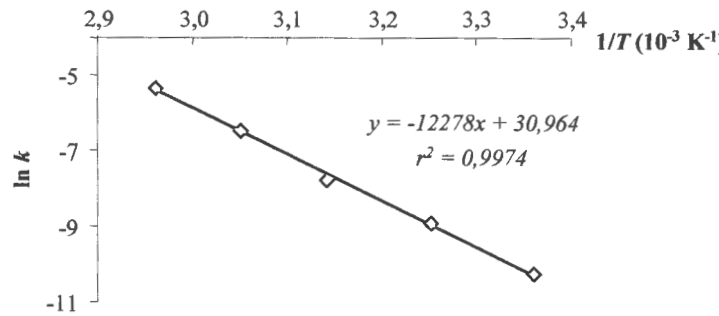
1-9 Soit la réaction de dissociation suivante, d'ordre 1 en réactif pour laquelle la valeur de la constante de vitesse k a été mesurée à différentes températures:

$$N_2O_5\,(g) \rightarrow 2\,NO_2\,(g) + \tfrac{1}{2}\,O_2\,(g)$$

Evaluer les paramètres d'Arrhenius (E_a, A) de cette réaction à partir des valeurs du tableau. Estimer la valeur de k pour une température de réaction de 15°C.

Température (°C)	k (s^{-1})
24,5	$3{,}47.10^{-5}$
34,5	$1{,}35.10^{-4}$
45,3	$4{,}17.10^{-4}$
54,7	$1{,}51.10^{-3}$
64,7	$4{,}90.10^{-3}$

Solution : L'équation d'Arrhenius s'écrit sous forme logarithmique : $ln\ k = ln\ A - E_a/RT$. Cette équation est parfaitement vérifiée par le tracé linéaire de la figure ; la pente $-E_a/R = 12278$ K et l'ordonnée à l'origine $ln\ A = 30{,}964$ d'où : $\boldsymbol{E_a = 102\ kJ.mol^{-1}}$ et $\boldsymbol{A = 2{,}80.10^{13}\ s^{-1}}$



De la droite de la figure (ou de son équation) on tire, pour la température de 15°C ($T = 288$ K, $1/T = 3{,}47.10^{-3}\ K^{-1}$), la valeur de $ln\ k$: −11,67 et donc celle de $\boldsymbol{k : 8{,}56.10^{-6}\ s^{-1}}$.

1-10 L'effet de la température sur la vitesse initiale d'isomérisation du n-hexane en isohexanes (réaction équilibrée) sur un catalyseur Pt-zéolithe a été déterminé (*V. Fouché, Thèse de Doctorat, Univ. Poitiers, 1989*).

A partir des données obtenues (tableau), estimer l'énergie d'activation de la réaction directe.

Température (°C)	250	270	290	300	320
r_0 (10^{-3} mol.h^{-1}.g_{cat}^{-1})	0,88	3,10	9,85	18,3	55

Solution : La vitesse initiale r_0 est la vitesse estimée pour une conversion nulle du n-hexane, c'est-à-dire pour une concentration nulle de produit (isohexanes). r_0 est donc la vitesse de la réaction directe.

La pente $-E_a/R$ de la droite d'Arrhenius obtenue en traçant $ln\ r_0$ en fonction de l'inverse de la température (en K), est égale à −18280 K d'où une énergie d'activation E_a d'environ **150 kJ.mol^{-1}**.

1-11 La réaction catalytique suivante de transfert d'hydrogène a été mise en œuvre sur hydroxyapatite (*C.L. Kibby, W.K. Hall, J. Catal. 31 (1973), 65*)

Butan-2-ol + Pentan-3-one → Butanone + pentan-3-ol

Le tableau ci-dessous donne les valeurs de la vitesse r (exprimée en moles de butanol transformées par m² de catalyseur et par seconde) estimées pour diverses températures.

Température (°C)	162	176	210	231	260	279
r (10^{-8} mol.m^{-2}.s^{-1})	10,6	13,0	30,6	45,0	123,0	165,0

1) Quelle est l'énergie d'activation de cette réaction ?

2) Quelle est la valeur de la vitesse r à 200°C ?

Solution :

1) On suppose qu'il n'y a aucun changement des ordres de réaction avec la température. Puis, on procède de la même manière que dans l'exercice 1-9, k étant remplacé par r qui lui est proportionnel : $r = k \cdot f(C_{réactifs})$ où $f(C_{réactifs})$ est une constante. Le tracé de $ln\ r$ en fonction de $1/T$ donne une droite de pente $-E_a/R = -5819$ K, d'où : $\boldsymbol{E_a = 48{,}4\ kJ.mol^{-1}}$.

2) L'équation de la droite est: $ln\ r = -2{,}844 - \dfrac{5818{,}9}{T}$, ce qui donne, pour $T = 220°C = 493$ K :

$ln\ r = -14{,}647$ et donc $\boldsymbol{r = 43{,}5.10^{-8}\ mol.m^{-2}.s^{-1}}$

Chapitre II
Réactions élémentaires et réactions complexes

1. Réactions élémentaires et réactions complexes

La manière la plus simple de concevoir une réaction chimique est de supposer que les molécules de réactifs se rencontrent pour donner les molécules de produits. Cette réaction se déroule donc en une seule étape et il en est évidemment de même pour la réaction inverse. Ces réactions mono-étapes sont appelées réactions élémentaires. Naturellement, le nombre de molécules de réactifs qui peuvent se rencontrer simultanément est généralement égal à deux. Néanmoins, si la plupart des réactions élémentaires sont bimoléculaires, il existe des réactions élémentaires dites monomoléculaires et quelques réactions élémentaires trimoléculaires.

Toutefois, de nombreuses réactions ne sont pas élémentaires, nécessitant plusieurs étapes successives avec formation d'intermédiaires très instables. Ces réactions sont appelées réactions complexes. L'instabilité des intermédiaires fait que leur durée de vie est très courte et qu'ils ne peuvent être observés dans le mélange réactionnel par les méthodes d'analyse classique. Les réactions complexes semblent donc se produire en une seule étape. Il est toutefois possible de distinguer les réactions complexes des réactions élémentaires : les réactions complexes peuvent faire intervenir plus de deux molécules (dans le sens direct ou/et dans le sens inverse) ; l'ordre global d'une réaction élémentaire est égal à la molécularité, celui d'une réaction complexe en est souvent différent et de plus sa valeur dépend fréquemment des conditions opératoires.

Les réactions complexes doivent être distinguées des réactions composites dites encore à stoechiométrie multiple examinées dans le chapitre VI. Comme les réactions complexes, ces dernières réactions font intervenir plusieurs étapes mais celles-ci sont de véritables réactions (élémentaires ou complexes) conduisant à des produits stables, détectables dans le mélange réactionnel. Il serait d'ailleurs plus exact dans ce cas de parler de transformations et non de réactions composites.

L'objectif de ce chapitre est de déduire l'équation de vitesse des réactions élémentaires et des réactions complexes de leur mécanisme, c'est-à-dire des changements (rupture et formation de liaisons) que les molécules subissent en cours de réaction.

Dans le paragraphe 2, les théories avancées pour calculer les valeurs des constantes de vitesse des réactions élémentaires : théorie des collisions et théorie de l'état de transition (ou du complexe activé) sont brièvement présentées. Seul le cas des réactions élémentaires en phase gaz est traité. Les réactions en solution contrôlées par la diffusion ne sont pas considérées.

Le paragraphe 3, consacré aux réactions complexes, montre les liaisons qui existent entre leur mécanisme et l'équation cinétique. L'accent est naturellement porté sur les réactions industriellement très importantes : réactions de polymérisation et réactions de catalyse homogène.

2. Cinétique des réactions élémentaires

2.1. Théorie des collisions

2.1.1. Réactions bimoléculaires

Soit la réaction élémentaire en phase gaz : A + B → P où P représente les produits. Un simple examen de cette réaction suggère que trois critères doivent être satisfaits pour qu'elle se produise :

1) Pour qu'il y ait rupture et formation de liaisons, etc., les molécules de réactifs doivent se rencontrer, entrer en collision. La fréquence des collisions entre A et B peut être déduite de la théorie cinétique des gaz. Dans cette théorie, les molécules A et B sont considérées comme des sphères rigides, sans degré interne de liberté, de diamètre d_A et d_B et de masse m_A et m_B. Lors d'une collision, les centres des deux molécules sont distants de $d = 1/2 \cdot (d_A + d_B)$ (Fig. 1). Soit une molécule A se déplaçant à la vitesse moyenne $\bar{v}$ déduite de la théorie cinétique des gaz :

$$\bar{v} = \left(\frac{8 k_B T}{\pi m_A} \right)^{1/2} \tag{1}$$

où k_B est la constante de Boltzmann. Par unité de temps, A parcourt donc une distance $\bar{v}$, entrant en collision avec toute molécule de B dont le centre se situe à une distance inférieure à d ; le centre des molécules B atteintes se situe dans le volume cylindrique $\pi d^2 \bar{v}$ soit $\pi d^2 \bar{v} \, \Delta t$ pendant le temps Δt (Fig.1) .

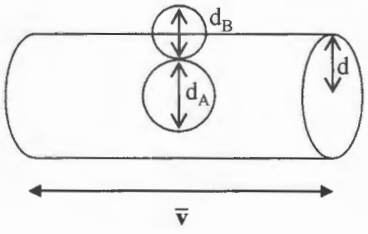


Figure 1: *Il y a collision (pendant l'unité de temps $\Delta t = 1$) entre les molécules de A et de B si le centre de la molécule B est située dans un cylindre de rayon $d = 1/2 \, (d_A + d_B)$ et de longueur $\bar{v} \, \Delta t = \bar{v}$.*

Le mouvement des molécules de B augmentant le nombre de collisions, m_A doit être remplacé par la masse réduite $\mu = m_A m_B / (m_A + m_B)$ pour obtenir la vitesse relative d'approche $\bar{v}_{rel}$ des molécules A et B :

$$\bar{v}_{rel} = \left(\frac{8 k_B T}{\pi \mu} \right)^{1/2} \tag{2}$$

La densité de collision s'écrit donc : $Z_{AB} = c_A c_B \pi d^2 \left(\frac{8 k_B T}{\pi \mu} \right)^{1/2}$ (3)

où c_A et c_B, les concentrations moyennes de ces molécules peuvent être remplacées par les produits du nombre d'Avogadro par les concentrations molaires : NC_A et NC_B, k_B par R/N

et $\mu = m_A \cdot m_B/(m_A + m_B)$ par $M/N = M_A M_B /N(M_A+M_B)$ où M est la masse molaire réduite :

$$Z_{AB} = N^2 C_A C_B d^2 \left(\frac{8\pi RT}{M}\right)^{1/2} \tag{4}$$

S'il n'y a qu'un seul réactif (A), la densité de collision s'écrit :

$$Z_{AA} = N^2 C_A^2 d^2 \left(\frac{4\pi RT}{M_A}\right)^{1/2} \tag{5}$$

Si chaque collision entre A et B conduit à réaction, la constante de vitesse de la réaction élémentaire entre A et B est :

$$k = \frac{Z_{AB}}{C_A C_B} = N^2 d^2 \left(\frac{8\pi RT}{M}\right)^{1/2} \tag{6}$$

Dans un gaz à pression atmosphérique et à température ambiante, la densité Z de collision tirée de la théorie cinétique des gaz est d'environ 10^{28} $s^{-1}.cm^{-3}$, quelles que soient les molécules A et B considérées (Exercice 2-1). Si Z était le seul critère déterminant, toutes les réactions se produiraient à la même vitesse et très rapidement (conversion totale en 10^{-9} s). Par ailleurs, Z est proportionnel à la racine carrée de la température ($T^{1/2}$) alors que la constante de vitesse des réactions varie de façon exponentielle avec T (relation d'Arrhenius).

2) Ces anomalies peuvent être levées en admettant que seule une fraction très faible des collisions (les plus énergétiques) conduit à réaction et que cette fraction augmente exponentiellement avec T. Intuitivement, on s'attend notamment à ce que les collisions frontales entre A et B soient particulièrement efficaces et donc que ce soient parmi elles que se trouvent les collisions réactives.

S'il est supposé que seules les collisions entre molécules d'énergie cinétique supérieure à ε conduisent à réaction, la proportion de chocs efficaces est donnée par la loi de distribution de Boltzmann : $exp\ (-\varepsilon/k_B T)$ pour un système à température T, ou encore $exp\ (-E/RT)$ (en multipliant ε et k_B par le nombre d'Avogadro N). A basse température, cette proportion est très faible (Fig. 2) et la vitesse déduite du modèle : $Z_{AB} \cdot exp\ (-E/RT)$ beaucoup plus faible que Z_{AB}.

La constante de vitesse :

$$k = N^2 d^2 \left(\frac{8\pi RT}{M}\right)^{1/2} \cdot exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{7}$$

a la forme de la loi d'Arrhenius: $k = A \cdot exp\ (-E_a/RT)$ à condition d'admettre, ce qui est le cas, que la variation de l'exponentielle avec la température l'emporte sur celle de la racine carrée du facteur pré-exponentiel. La précision des mesures expérimentales étant généralement inférieure à RT, il est impossible de distinguer E et E_a, la valeur de l'énergie apparente d'activation tirée de la droite d'Arrhenius ($E_a = 1/2\ RT + E$).

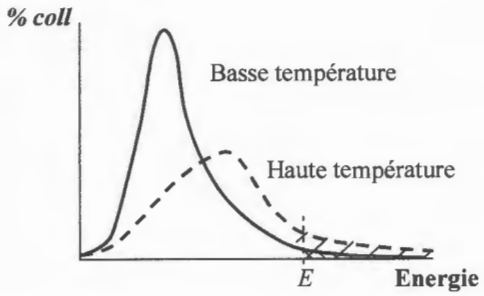
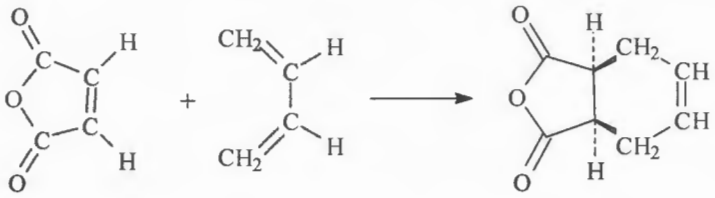


Figure 2 : *Proportion des collisions (% coll) d'énergie comprise entre E et E + dE. Le schéma montre que la proportion de collisions d'énergie plus grande que E est faible mais augmente fortement avec la température.*

3) Un troisième facteur apparaît immédiatement si les molécules A et B comptent de nombreux atomes. Les molécules doivent en effet se percuter de telle manière que puissent se produire les formations de liaisons impliquées dans la réaction. Ainsi, la réaction de Diels-Alder suivante ne se produit que si, lors de leur collision, les molécules de réactifs sont orientées convenablement, la seconde molécule approchant la première par le dessus ou le dessous.



Un exemple plus simple de l'importance de ce facteur stérique est celui de la réaction :

$$2\ AB \rightarrow A_2 + B_2.$$

Pour que cette réaction se produise, les molécules AB doivent, lors de leur collision, être positionnées dans le même sens de manière à ce que d'une part les atomes de A et d'autre part ceux de B puissent se lier.



Pour estimer l'importance de ce facteur stérique, les valeurs du facteur pré-exponentiel *A* tirées de droites d'Arrhenius ont été comparées pour diverses réactions à celles obtenues à partir de l'équation (7). De façon générale (Tableau 1), le rapport entre ces valeurs expérimentales et théoriques, appelé *P*, est très inférieur à l'unité, et ce d'autant plus que les molécules de réactifs sont plus complexes. Une exception toutefois, pour la réaction 4 du tableau 1, *P* est supérieur à l'unité. Pour expliquer ce résultat surprenant un mode réactionnel particulier (mécanisme du harpon) a été avancé (*P.W. Atkins, J. De Paula, Physical Chemistry, 8th Ed., Oxford University Press, Oxford, G.B.*).

En conclusion, la théorie des collisions montre que la vitesse de la réaction est le produit

de trois termes : la densité de collisions Z des molécules de réactif, le facteur d'énergie minimale $exp\,(-E/RT)$ et le facteur stérique P. La principale faiblesse de cette théorie tient à l'impossibilité de déterminer la valeur du facteur stérique. Seule la valeur maximale de la constante de vitesse (P étant admis comme égal à l'unité) peut être déterminée à condition en outre de prendre comme valeur de l'énergie d'activation celle mesurée expérimentalement ou encore celle déduite de la théorie de l'état de transition.

Tableau 1 : *Facteur stérique P trouvé pour diverses réactions*

	A (L.mol^{-1}.s^{-1})		E_a (kJ.mol^{-1})	P
	Expérience	Théorie		
$2\,NOCl \rightarrow 2\,NO + Cl_2$	$9{,}4.10^{9}$	$5{,}9.10^{10}$	102,0	0,16
$2\,NO_2 \rightarrow 2\,NO + O_2$	$2{,}0.10^{9}$	$4{,}0.10^{10}$	111,0	0,05
$H_2 + C_2H_4 \rightarrow C_2H_6$	$1{,}24.10^{6}$	$7{,}3.10^{11}$	180,0	$1{,}7.10^{-6}$
$K + Br_2 \rightarrow KBr + Br$	$1{,}0.10^{12}$	$2{,}1.10^{11}$	0,0	4,8

2.1.2. Réactions monomoléculaires

Pendant très longtemps, des réactions faisant en principe intervenir une seule molécule : isomérisations (ex. du cyclopropane en propène, etc.) ou décompositions (ex. du cyclobutane en deux molécules d'éthylène) ont été admises comme des processus monomoléculaires. Si la théorie des collisions permet de comprendre le déroulement des réactions élémentaires bimoléculaires, comment peut-elle expliquer un processus monomoléculaire ?

Selon la proposition de Lindemann - Christiansen, formulée indépendamment par ces deux chercheurs, il n'existe pas de véritables réactions monomoléculaires : des collisions avec les molécules voisines sont indispensables pour amener la molécule de réactif dans un état énergétique tel qu'elle devienne capable de dépasser la barrière réactionnelle.

Soit la réaction A$\rightarrow$ D. La proposition de Lindemann - Christiansen peut être résumée par le schéma suivant :

$$\begin{aligned} A + A &\underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} A^* + A \\ A + D &\underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftarrows}} A^* + D \\ A^* &\xrightarrow{k_3} D \end{aligned} \qquad (8)$$

où A* représente une molécule de A suffisamment activée pour se transformer dans le produit D.

L'approximation de l'état stationnaire peut être appliquée à cette espèce A* très instable et donc en concentration très faible : la vitesse nette de formation de cette espèce peut être considérée comme nulle :

$$r_{A^*} = k_1 C_A^2 + k_2 C_A C_D - k_{-1} C_A C_{A^*} - k_{-2} C_{A^*} C_D - k_3 C_{A^*} = 0 \qquad (9)$$

qui donne: $$C_{A^*} = \frac{k_1 C_A^2 + k_2 C_A C_D}{k_{-1} C_A + k_{-2} C_D + k_3} \quad (10)$$

A faible conversion de A, C_D est négligeable devant C_A et C_A peut être considérée égale à C_{A0}, d'où :

$$C_{A^*} \approx \frac{k_1 C_{A0}^2}{k_{-1} C_{A0} + k_3} \quad (11)$$

La vitesse initiale de formation de D s'écrit donc :

$$r_{D0} = k_3 C_{A^*} = \frac{k_3 k_1 C_{A0}^2}{k_{-1} C_{A0} + k_3} \quad (12)$$

Si C_{A0} n'est pas trop petite, $k_{-1} C_{A0}$ est > k_3 et la réaction est d'ordre 1 en A :

$$r_{D0} = \frac{k_3 k_1}{k_{-1}} \cdot C_{A0} \quad (13)$$

Si C_{A0} est très faible, $k_{-1} C_{A0}$ devient < k_3 et la réaction est d'ordre 2 en A :

$$r_{D0} = k_1 C_{A0}^2 \quad (14)$$

Ce changement d'ordre de réaction avec la concentration ou la pression de réactif a été noté pour diverses réactions apparemment monomoléculaires.

2.2. Théorie de l'état de transition (ou du complexe activé)

Si le modèle dynamique de la théorie des collisions est facile à comprendre, il ne permet malheureusement pas d'estimer la valeur du facteur stérique, donc de déterminer la vitesse absolue de la réaction. La théorie de l'état de transition (ou du complexe activé), parfois appelée théorie des vitesses absolues permet cette détermination. Cette théorie ne considère pas les vitesses de rencontre des molécules mais le nombre de combinaisons des molécules de réactifs qui sont dans la configuration de l'état de transition, estimé par la thermodynamique statistique.

Soit la réaction élémentaire en phase gaz : A + B → D examinée dans le paragraphe 2.1. La théorie du complexe activé décrit cette réaction par l'équation suivante :

$$A + B \rightleftarrows C^{\ddagger} \longrightarrow D \quad (15)$$

dans laquelle $C^{\ddagger}$ représente l'état de transition. Les hypothèses de base de la théorie sont :

1) L'état de transition peut être considéré comme une espèce moléculaire instable en équilibre avec les réactifs. En réalité, il est préférable de dire que l'expression de la constante de vitesse est identique à celle obtenue en considérant un équilibre chimique vrai entre réactifs et complexe activé. Pour des systèmes idéaux (gaz parfait, solution

idéale), la constante d'équilibre de formation du complexe activé $K_c^{\ddagger}$ s'écrit :

$$K_c^{\ddagger} = \left[\frac{C_{C^{\ddagger}}}{C_A \cdot C_B} \right]_{eq} C^{\circ} \tag{16}$$

où C° est une concentration de référence, prise égale à 1 mol.L^{-1}. La concentration du complexe activé s'écrit donc :

$$C_{C^{\ddagger}} = K_c^{\ddagger} \cdot C_A \cdot C_B (C^{\circ})^{-1} \tag{17}$$

2) La dissociation de l'état de transition en produits peut être considérée comme typique d'une réaction mono moléculaire spontanée : pas de barrière énergétique (Fig. 3a). La vitesse de cette dissociation donc de la formation de D s'écrit :

$$r_D = k^{\ddagger} \cdot C_{C^{\ddagger}} = k^{\ddagger} \cdot K_c^{\ddagger} \cdot C_A \cdot C_B (C^{\circ})^{-1} = k C_A C_B \tag{18}$$

équation dans laquelle il reste à déterminer les constantes $k^{\ddagger}$ et $K_c^{\ddagger}$.

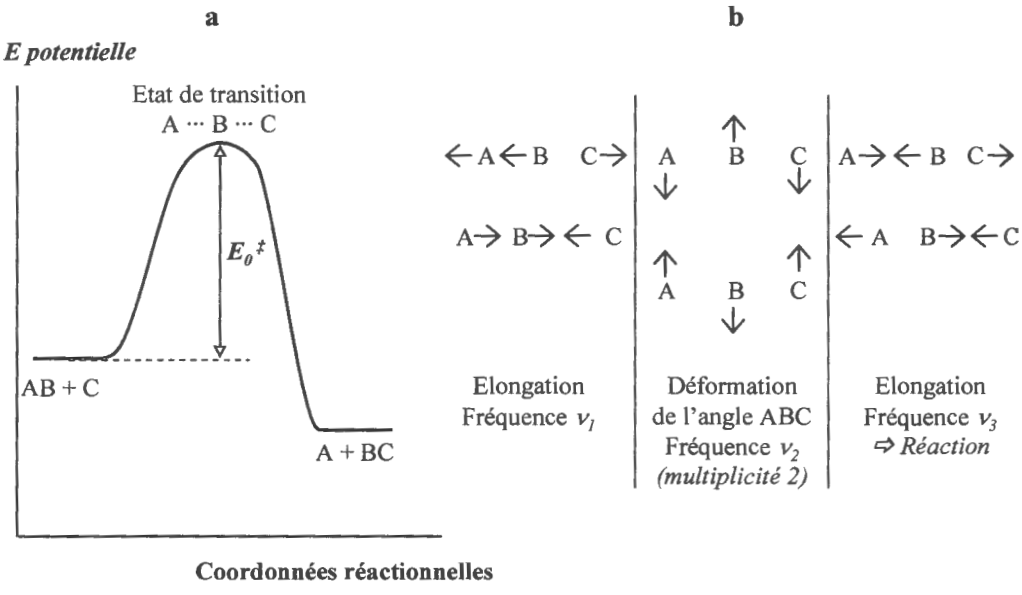


Figure 3 : *Réaction élémentaire entre deux espèces, l'une diatomique AB, l'autre monoatomique C. (a) : Diagramme énergétique ; (b) : Vibrations fondamentales de l'état de transition A ··· B ··· C supposé linéaire, représentées par les deux demi vibrations extrêmes.*

2.2.1. Détermination de $k^{\ddagger}$

Un complexe activé peut former des produits s'il passe par l'état de transition. Si son mouvement de type vibrationnel a lieu avec une fréquence ν, cette fréquence est également celle avec laquelle l'agrégat d'atomes constituant le complexe s'approche de l'état de transition. Par conséquent, la vitesse de passage par l'état de transition est proportionnelle à ν :

$$k^{\ddagger} = \kappa \cdot \nu \tag{19}$$

où κ est le coefficient de transmission, souvent considéré voisin de 1.

2.2.2. Détermination de $K^{\ddagger}$

Les fonctions thermodynamiques : énergie interne, enthalpie, entropie, constantes d'équilibre peuvent être tirées des données structurales sur les molécules impliquées dans la réaction (15). Ainsi,

$$K_c^{\ddagger} = \frac{N \cdot q^o_{C^{\ddagger}}}{q^o_A \cdot q^o_B} exp\left(-\frac{E_0^{\ddagger}}{RT}\right) \tag{20}$$

où les q^o sont les fonctions de partition molaire standard (une fonction de partition est une fonction thermodynamique d'état qui, à travers la somme de tous les niveaux d'énergie, contient toutes les propriétés du système), N le nombre d'Avogadro et $E_0^{\ddagger}$, l'énergie de formation du complexe activé à partir des réactifs (c'est à dire l'énergie d'activation de la réaction) au zéro absolu.

Pour calculer la fonction de partition d'un composé A, on admet généralement que celle-ci est égale au produit des fonctions de partition de translation (t), de rotation (r), de vibration (v) et électronique (el) :

$$q_A = (q_A)_t\,(q_A)_r\,(q_A)_v\,(q_A)_{el} \tag{21a}$$

Par ailleurs, si les mouvements sont indépendants, les fonctions de partition sont elles même égales au produit des fonctions de partition de chaque mode individuel. Ainsi, la fonction de partition de vibration de l'état de transition A ··· B ··· C de la figure 3b s'écrit :

$$(q_{ABC})_v = (q_{v1})_v\,(q^2_{v2})_v\,(q_{v3})_v \tag{21b}$$

La thermodynamique statistique montre que la fonction de partition associée à une vibration de fréquence ν_i s'écrit :

$$q = \left[1 - exp\left(-\frac{h\nu_i}{k_B T}\right)\right]^{-1} \tag{22}$$

La vibration de fréquence ν qui correspond à la destruction du complexe activé : ν_3 pour le complexe A ··· B ··· C de la figure 3b, est très faible, très inférieure à celle d'une vibration moléculaire ordinaire. En conséquence :

$$\frac{h\nu}{k_B T} << 1 \text{ et } q = \left[1 - \left(1 - \frac{h\nu}{k_B T} + \ldots\right)\right]^{-1} \approx \frac{k_B T}{h\nu} \tag{23}$$

D'où

$$q_{C^{\ddagger}} = \frac{k_B T}{h\nu} \cdot \bar{q}_{C^{\ddagger}} \tag{24}$$

où $\bar{q}_{C^{\ddagger}}$ représente la fonction de partition du complexe activé dont on a déduit la contribution de la vibration de fréquence ν, et :

$$K_c^{\ddagger} = \frac{k_B T}{h\nu} \cdot \overline{K}_c^{\ddagger} \qquad (25a) \qquad \text{avec } \overline{K}_c^{\ddagger} = \frac{N \cdot \overline{q}_{C^{\ddagger}}^{o}}{q_A^o \cdot q_B^o} \cdot exp\left(-\frac{E_0^{\ddagger}}{RT}\right) \qquad (25b)$$

$\overline{K}_c^{\ddagger}$ qui ne considère pas la vibration de fréquence ν est une pseudo-constante d'équilibre.

2.2.3. Constante de vitesse de la réaction

En combinant les équations (18), (19) et (25a) et en admettant $\kappa = 1$, la constante de vitesse k de la réaction s'écrit (Eyring) :

$$k = \frac{k^{\ddagger} \cdot K_c^{\ddagger}}{C^{\circ}} = \frac{\kappa\nu}{C^{\circ}} \cdot \frac{k_B T}{h\nu} \cdot \overline{K}_c^{\ddagger} = \frac{1}{C^{\circ}} \cdot \frac{k_B T}{h} \cdot \overline{K}_c^{\ddagger} \qquad (26)$$

Par analogie avec une vraie constante d'équilibre, on peut écrire :

$$\overline{K}_c^{\ddagger} = exp\left[-\frac{\overline{\Delta_r G_C}^{\ddagger}}{RT}\right] = exp\left[\frac{\overline{\Delta_r S_C}^{\ddagger}}{R}\right] \cdot exp\left[-\frac{\overline{\Delta_r H_C}^{\ddagger}}{RT}\right] \qquad (27)$$

Dans cette expression, $\overline{\Delta_r G_C}^{\ddagger}$, $\overline{\Delta_r S_C}^{\ddagger}$ et $\overline{\Delta_r H_C}^{\ddagger}$ sont respectivement l'enthalpie libre, l'entropie et l'enthalpie d'activation de la réaction de formation du complexe activé, l'état de référence choisi étant la concentration de référence C°.

Les équations (26) et (27) donnent pour la réaction bimoléculaire choisie :

$$k = \frac{k_B T}{h} \cdot exp\left[\frac{\overline{\Delta_r S_C}^{\ddagger}}{R}\right] \cdot exp\left[-\frac{\overline{\Delta_r H_C}^{\ddagger}}{RT}\right] \cdot (C^{\circ})^{-1} \qquad (28)$$

La forme générale de cette équation s'écrit :

$$k = \frac{k_B T}{h} \cdot exp\left[\frac{\overline{\Delta_r S_C}^{\ddagger}}{R}\right] \cdot exp\left[-\frac{\overline{\Delta_r H_C}^{\ddagger}}{RT}\right] \cdot (C^{\circ})^{(1-m)} \qquad (29)$$

dans laquelle m est la molécularité. $k_B T/h$ étant exprimé en s^{-1} et C° égale à 1 mol L^{-1}, l'unité de k est $s^{-1}.(mol.L^{-1})^{(1-m)}$. Pour une réaction monomoléculaire ($m = 1$), k s'exprime en s^{-1}, pour une réaction bimoléculaire ($m = 2$) en $s^{-1}.mol^{-1}.L$.

L'équation (29) montre que pour que la réaction se produise, il est nécessaire de surmonter une barrière d'enthalpie libre. La réaction n'est donc pas seulement une question d'énergie mais nécessite également d'atteindre une configuration favorable accompagnée par un changement d'entropie.

2.2.4. Comparaison avec l'expression d'Arrhenius

L'expression empirique d'Arrhenius s'écrit : $k = A\ exp\ (-E_a/RT)$ soit :

$$\frac{d\ ln\ k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \qquad (30)$$

E_a peut être exprimée en fonction de l'enthalpie d'activation $\overline{\Delta_r H_C}^{\ddagger}$, comme on le montre

ci-après pour une réaction en phase gazeuse supposée parfaite :

L'équation (26) donne : $$\frac{d\ln k}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{d\ln \overline{K}_c^{\ddagger}}{dT} \qquad (31)$$

Par ailleurs, $\overline{K}_c^{\ddagger}$ étant défini en utilisant l'état de référence des concentrations :

$$\frac{d\ln \overline{K}_c^{\ddagger}}{dT} = \frac{\overline{\Delta U}^{\circ\ddagger}}{RT^2} \qquad (32)$$

dans laquelle $\overline{\Delta U}^{\circ\ddagger}$ est l'énergie interne standard d'activation.

Des équations (30), (31) et (32), on déduit : $$E_a = \overline{\Delta U}^{\circ\ddagger} + RT \qquad (33)$$

Dans cette expression : $$\overline{\Delta U}^{\circ\ddagger} = \overline{\Delta H}^{\circ\ddagger} - \Delta(PV)^{\ddagger} = \overline{\Delta H}^{\circ\ddagger} - (1-m)RT \qquad (34)$$

Pour un gaz parfait, l'enthalpie ne dépend que de la température : $\overline{\Delta H}^{\circ\ddagger} = \overline{\Delta H}_C^{\ddagger}$ d'où :

$$E_a = \overline{\Delta H}^{\circ\ddagger} + mRT = \overline{\Delta H}_C^{\ddagger} + mRT \qquad (35a)$$

Pour une réaction monomoléculaire (m=1), $E_a = \overline{\Delta H}^{\circ\ddagger} + RT = \overline{\Delta H}_C^{\ddagger} + RT$ (35b), pour une réaction bimoléculaire (m= 2) : $E_a = \overline{\Delta H}^{\circ\ddagger} + 2RT = \overline{\Delta H}_C^{\ddagger} + 2RT$ (35c).

Des équations (29) et (35a), on tire la valeur du facteur préexponentiel de l'équation d'Arrhénius :

$$A = \frac{k_B T}{h} \cdot exp\left[\frac{\overline{\Delta S}^{\circ\ddagger}}{R}\right] \cdot exp(m) \cdot (C^{\circ})^{(1-m)} \qquad (36)$$

Dans cette équation, l'entropie standard d'activation peut être introduite à partir de l'expression :

$$\overline{\Delta S}_C^{\ddagger} = \overline{\Delta S}^{\circ\ddagger} - (1-m) \cdot ln(0{,}08314 \cdot T) \qquad (37)$$

$0{,}08314 \cdot T$ correspond au nombre adimensionnel RTC°/p° dans lequel R est exprimée en bar.mol^{-1}.K^{-1} (= 0,08314), C°= 1 mol.L^{-1} et p°= 1 bar, ce qui donne :

$$A = \frac{k_B T}{h} \cdot exp\left[\frac{\overline{\Delta S}^{\circ\ddagger}}{R}\right] \cdot exp(m) \cdot (C^{\circ})^{(1-m)} \cdot (0{,}08314 \cdot T)^{(m-1)} \qquad (38a)$$

Pour une réaction monomoléculaire, $A = \frac{k_B T}{h} \cdot exp\left[\frac{\overline{\Delta S}^{\circ\ddagger}}{R}\right] \cdot exp(1)$ (38b), pour une réaction bimoléculaire , $A = \frac{k_B T}{h} \cdot exp\left[\frac{\overline{\Delta S}^{\circ\ddagger}}{R}\right] \cdot exp(2) \cdot (C^{\circ})^{-1} \cdot 0{,}08314 \cdot T$ (38c)

Le dernier facteur de l'équation (38a), égal à 1 pour les réactions monomoléculaires (38b), vaut environ 40 à 500 K pour les réactions bimoléculaires (38c), à comparer à la valeur de k_BT/h à la même température : 1,38.10^{-23} (J.K^{-1}) × 500 (K) / 6,63.10^{-34} (J.s)= environ

10^{13} s^{-1}.
Contrairement à ce qui est prévu par la relation d'Arrhenius, ces expressions montrent que A dépend de T, à la puissance 1 pour les réactions monomoléculaires, à la puissance 2 pour les réactions bimoléculaires si on ne considère pas l'effet de T sur l'entropie d'activation. Toutefois, pour un domaine limité de température (une centaine de degrés), la variation de A avec T peut être négligée devant celle du terme $exp\,(-E_a/RT)$.

Dans le cas d'une réaction bimoléculaire, la formation du complexe activé à partir de deux espèces (molécules, etc.) correspond à une augmentation d'ordre, donc à une diminution d'entropie. La valeur de $\overline{\Delta S^{\circ\ddagger}}$ est donc assez fortement négative : ≈ -45 $J.mol^{-1}.K^{-1}$ et par conséquent la valeur du facteur préexponentiel A à 500 K, inférieure à 10^{13} $L.mol^{-1}.s^{-1}$. Dans une réaction monomoléculaire, le complexe activé se forme à partir d'une seule molécule de réactif et sa structure peut en être très voisine. $\overline{\Delta S^{\circ\ddagger}}$ est alors proche de zéro et la valeur de A à 500 K voisine de 10^{13} s^{-1}.

2.2.5. Détermination de la constante de vitesse k

L'équation d'Eyring (équation (26)) permet en principe la détermination de la constante de vitesse des réactions. Toutefois pour cette détermination, il faut être capable de calculer les fonctions de partition de toutes les espèces impliquées dans la réaction, réactifs et état de transition. Si celles des réactifs sont généralement faciles à calculer en utilisant les données spectroscopiques relatives à leurs niveaux d'énergie ou des approximations, ce n'est pas le cas pour la fonction de partition du complexe activé. L'état de transition ne peut en effet être caractérisé par des méthodes spectroscopiques et des hypothèses doivent donc être faites sur sa forme et sa taille. La détermination de sa fonction de partition peut se simplifier si avec le modèle choisi, un mode de mouvement (translation, vibration, etc.) ne change pas lors de la formation de l'état de transition. Pour ce mode, le rapport des fonctions de partition du complexe activé et du réactif impliqué dans l'équation (25b) est alors égal à l'unité et seuls les modes pour lesquels il y a changement sont alors considérés.

3. Cinétique des réactions complexes

Ces réactions qui font intervenir plusieurs étapes élémentaires sont très diverses. Ce paragraphe est pour l'essentiel limité à deux catégories de réactions complexes de grand intérêt industriel : les réactions de polymérisation et les réactions de catalyse homogène. Une troisième catégorie de réactions complexes, les réactions de catalyse hétérogène qui font non seulement intervenir plusieurs étapes élémentaires chimiques mais également des étapes physiques (transport de molécules), fait l'objet du chapitre III.

Pour déduire l'équation de vitesse du mécanisme réactionnel, deux procédures sont souvent suivies :

- Dans la première, la concentration des espèces intermédiaires très réactives est considérée comme constante, ou en d'autres termes la vitesse nette de production de ces espèces est considérée comme nulle (*Approximation de l'état stationnaire*). Cette hypothèse, déjà posée dans le paragraphe *2.1.2.*, n'est pas totalement exacte : la concentration de ces espèces peut légèrement varier. Toutefois, celle-ci étant extrêmement faible en comparaison de celles des réactifs et des produits, sa variation est toujours beaucoup plus faible que celle des concentrations de réactifs et produits.

- La seconde qui ne s'applique qu'aux réactions complexes constituées d'étapes successives est souvent utilisée dans le cas des réactions catalytiques. Dans ces réactions, une des étapes, dite cinétiquement limitante ou déterminante, impose sa vitesse au processus car ses constantes de vitesse, directe et inverse, sont beaucoup plus faibles que celles des autres étapes. Le terme étape lente, utilisé par certains auteurs est incorrect car en régime permanent, les vitesses de toutes les étapes successives sont nécessairement identiques.

Si une étape d'un processus successif est cinétiquement limitante, les autres peuvent être considérées comme pratiquement équilibrées. C'est ce qui est démontré sur l'exemple de la réaction (catalytique) A ⇆ B se produisant par le mécanisme suivant :

$$A + S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} AS \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftarrows}} BS \underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{\rightleftarrows}} B + S \ldots \qquad (39)$$

En régime permanent, les vitesses des trois étapes sont identiques et égales à celle de la disparition de A (r_A) :

$$r_A = r_1 = k_1 C_A C_S - k_{-1} C_{AS} = r_2 = k_2 C_{AS} - k_{-2} C_{BS} = r_3 = k_3 C_{BS} - k_{-3} C_B C_S \qquad (40)$$

A l'équilibre thermodynamique, la vitesse de chaque étape est nulle ; par exemple :

$$(r_1)_{eq} = 0 = k_1 C_{Aeq} C_{Seq} - k_{-1} C_{ASeq} \qquad (41)$$

D'où: $k_1/k_{-1} = C_{Aeq} C_{Seq} / C_{Aseq}$. Par ailleurs, la constante d'équilibre *de l'étape 1*, K_{c1}.étant égale à $C_{Aeq} C_{Seq} / C_{Aseq} C°$, on obtient : $k_1/k_{-1} = K_{c1} \cdot C° = K'_{c1}$ *(voir remarque p.13 pour les étapes se produisant avec changement du nombre d'espèces, ici les étapes 1 et 3)*

En remplaçant k_1/k_{-1} par K'_{c1} dans l'équation (40) :

$$r_1 = k_1 (C_A C_S - C_{AS}/K'_{c1}) \qquad (42)$$

Il suffit donc d'une seule constante de vitesse pour écrire l'équation cinétique d'une étape inversible. La même opération peut être réalisée pour chacune des trois étapes, ce qui donne :

$$r_A = r_1 = k_1 (C_A C_S - C_{AS}/K'_{c1}) = r_2 = k_2 (C_{AS} - C_{BS}/K_2) = r_3 = k_3 (C_{BS} - C_B C_S/K'_{c3}) \qquad (43)$$

Si l'étape 2 est l'étape cinétiquement limitante : $k_2 << k_1$ *et* $<< k_3$. L'équation (43) montre qu'alors $(C_{AS} - C_{BS}/K_2) >> (C_A C_S - C_{AS}/K'_{c1})$ et $>> (C_{BS} - C_B C_S/K'_{c3})$. La valeur de $(C_{AS} - C_{BS}/K_2)$ étant finie, ceci signifie que les différences $(C_A C_S - C_{AS}/K'_{c1})$ et $(C_{BS} - C_B C_S/K'_{c3})$ sont pratiquement nulles. $C_A C_S / C_{AS}$ est donc $\approx K'_{c1}$ et $C_{BS}/(C_B C_S) \approx K'_{c3}$ ce qui signifie que les réactions 2 et 3 sont pratiquement équilibrées.

3.1 Réactions en chaîne

Ces réactions mettent en œuvre des intermédiaires très réactifs. Ces intermédiaires, formés au cours d'étapes dites d'initiation sont consommés lors de la formation des produits (étapes de propagation) mais avec génération d'espèces identiques et sont détruits

lors d'étapes dites de terminaison ou de rupture de la chaîne. Les réactions en chaîne sont classées en deux grandes catégories : les réactions en chaînes linéaires et les réactions en chaînes ramifiées.

Parmi les réactions en chaîne, une attention particulière doit être portée aux polymérisations. Les matériaux polymériques jouent en effet un rôle essentiel dans notre société : ainsi en 2003, environ 150 millions de tonnes de polymères ont été synthétisées dans le monde, à comparer aux 830 et 24 millions de tonnes d'acier et d'aluminium (*L'Actualité Chimique n°300, 2006*). Les réactions en chaîne, aptes à répondre au gigantisme, sont à la base de la production des principaux polymères : polyéthylène (qui correspond à environ 37 % de la production totale), polypropylène (≈ 23 %), polychlorure de vinyle (17 %) et polystyrène (≈ 13 %). Trois grandes catégories de polymérisation en chaîne peuvent être distinguées : radicalaire, anionique ou cationique et par catalyse de coordination.

3.1.1. Réactions en chaînes linéaires

Exemple 1 : $H_2 + Br_2 \rightarrow 2\,HBr$

L'équation de vitesse suivante, assez complexe (ordre de réaction en Br_2 égal à 0,5, inhibition par le produit HBr) a été expérimentalement démontrée (*M. Bodenstein, S. Lindt, Z. Physik. Chem. 57 (1906), p. 168*) :

$$r_{HBr} = \frac{a \cdot C_{H_2} \cdot C_{Br_2}^{\,0,5}}{1 + b \cdot C_{HBr} / C_{Br_2}} \qquad (44)$$

Le mécanisme en chaîne proposé ci-dessous permet de l'expliquer :

$Br_2 \xrightarrow{1} Br^\bullet + Br^\bullet$	Initiation (ou amorçage)
$Br^\bullet + H_2 \underset{-2}{\overset{2}{\rightleftarrows}} HBr + H^\bullet$	Propagation
$H^\bullet + Br_2 \underset{-3}{\overset{3}{\rightleftarrows}} HBr + Br^\bullet$	
$Br^\bullet + Br^\bullet \xrightarrow{-1} Br_2$	Terminaison (ou rupture)
$Br^\bullet + H^\bullet \xrightarrow{4} HBr$	
$H^\bullet + H^\bullet \xrightarrow{5} H_2$	

Dans ce mécanisme, seule l'étape (-1), inverse de l'étape (1) joue un rôle important dans la terminaison de la chaîne. Les autres étapes possibles : (4) et (5), peuvent être négligées par suite de la concentration en espèces $H^\bullet$ beaucoup plus faible que celle de $Br^\bullet$. Les étapes de propagation peuvent être représentées sous la forme d'un cycle (Fig. 4), ce qui est typique d'une réaction en chaîne linéaire : l'espèce très réactive $Br^\bullet$ conduit via $H^\bullet$ à la reformation d'une seule espèce $Br^\bullet$.

Remarque : Les appellations initiation (ou amorçage) et terminaison (ou rupture) peuvent suggérer que l'étape 1 ne se produit qu'au démarrage de la réaction, les étapes −1, 4 et 5 qu'en fin de réaction. Il n'en est rien, ces étapes se produisent en régime permanent, l'étape 1 de production de radicaux compensant leur disparition par terminaison.

Les espèces $Br^\bullet$ et $H^\bullet$ étant très réactives, sont présentes en quantité infime dans le mélange réactionnel et leur vitesse nette de production peut être pratiquement considérée comme nulle (*approximation de l'état stationnaire*) :

$$r_{Br^\bullet} = 2k_1 C_{Br_2} - k_2 C_{Br^\bullet} C_{H_2} + k_{-2} C_{HBr} C_{H^\bullet} + k_3 C_{Br_2} C_{H^\bullet} - 2k_{-1} C_{Br^\bullet}{}^2 = 0 \qquad (45)$$

$$r_{H^\bullet} = k_2 C_{Br^\bullet} C_{H_2} - k_{-2} C_{HBr} C_{H^\bullet} - k_3 C_{Br_2} C_{H^\bullet} = 0 \qquad (46)$$

La somme de ces équations donne :

$$r_{Br^\bullet} = 2 \cdot k_1 C_{Br_2} - 2 \cdot k_{-1} C_{Br^\bullet}{}^2 = 0 \qquad (47)$$

dont $C_{Br^\bullet}$ peut être extrait : $$C_{Br^\bullet} = \left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right)^{0,5} \cdot C_{Br_2}{}^{0,5} \qquad (48)$$

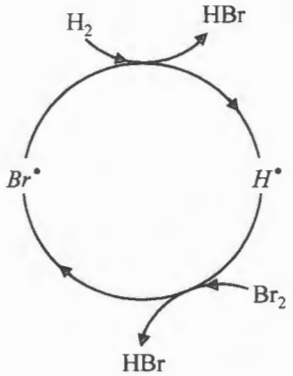


Figure 4 : *Etapes de propagation de la réaction en chaîne* $H_2 + Br_2 \rightarrow 2\ HBr$

Les équations (46) et (48) conduisent à l'expression (49) :

$$C_{H^\bullet} = \frac{k_2 C_{Br^\bullet} C_{H_2}}{k_{-2} C_{HBr} + k_3 C_{Br_2}} = \frac{k_2 \left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right)^{0,5} \cdot C_{Br_2}{}^{0,5} C_{H_2}}{k_{-2} C_{HBr} + k_3 C_{Br_2}} \qquad (49)$$

La substitution des concentrations en espèces $Br^\bullet$ et $H^\bullet$ dans l'équation de vitesse de production de HBr conduit à l'équation de vitesse trouvée expérimentalement :

$$r_{Br^\bullet} = 2 \cdot k_1 C_{Br_2} - k_2 C_{Br^\bullet} C_{H_2} + k_{-2} C_{HBr} C_{H^\bullet} + k_3 C_{Br_2} C_{H^\bullet} - 2 \cdot k_{-1} C_{Br^\bullet}{}^2 = 0 \qquad (45)$$

$$= k_2\left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right)^{0,5} C_{Br_2}{}^{0,5} C_{H_2} + \left(k_3 C_{Br_2} - k_{-2} C_{HBr}\right) \cdot \left(\frac{k_2\left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right)^{0,5} \cdot C_{Br_2}{}^{0,5} C_{H_2}}{k_{-2} C_{HBr} + k_3 C_{Br_2}} \right)$$

$$r_{HBr} = k_2\left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right)^{0,5} C_{Br_2}{}^{0,5} C_{H_2}\left[1 + \left(\frac{k_3 C_{Br_2} - k_{-2} C_{HBr}}{k_{-2} C_{HBr} + k_3 C_{Br_2}}\right)\right]$$

$$= k_2\left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right)^{0,5} C_{Br_2}{}^{0,5} C_{H_2}\left(\frac{2k_3 C_{Br_2}}{k_{-2} C_{HBr} + k_3 C_{Br_2}}\right)$$

$$r_{HBr} = \frac{2k_2 k_3\left(k_1/k_{-1}\right)^{0,5} C_{Br_2}{}^{1,5} C_{H_2}}{k_{-2} C_{HBr} + k_3 C_{Br_2}} = \frac{2k_2\left(k_1/k_{-1}\right)^{0,5} C_{Br_2}{}^{0,5} C_{H_2}}{1 + \dfrac{k_{-2}\, C_{HBr}}{k_3\, C_{Br_2}}} \qquad (50)$$

dans laquelle $a = 2k_2\left(k_1/k_{-1}\right)^{0,5}$ et $b = \dfrac{k_{-2}}{k_3}$

Exemple 2 : Polymérisation du styrène (*Cinétique chimique appliquée, Technip, 1958*)

La polymérisation radicalaire du styrène (S), initiée par la décomposition de l'azo-bis-isobutyronitrile (A) est d'ordre 1 en styrène et d'ordre 0,5 en initiateur. Le mécanisme suivant permet d'expliquer ces observations :

$A \xrightarrow{k_1} 2\,R_1 + N_2$	Initiation (ou amorçage)
$R_1 + S \xrightarrow{k_2} R_2$	Propagation
...	
$R_{x-1} + S \xrightarrow{k_2} R_x$	
...	
$R_x + R_y \xrightarrow{k_3}$ Polymère R_n	Terminaison (ou rupture)

La vitesse r_S de transformation du styrène est donc égale à :

$$r_S = k_2 C_S\left[C_{R_1} + C_{R_2} + ... + C_{R_{x-1}}\right] = k_2 C_S \cdot \sum_{x=1}^{\infty} C_{R_x} \qquad (51)$$

L'approximation de l'état quasi stationnaire appliquée aux espèces R_x permet d'obtenir $\sum_{x=1}^{\infty} C_{R_x}$:

Pour $\mathbf{R_1}$: $$2k_1C_A - k_2C_{R_1}C_S - 2k_3{C_{R_1}}^2 - k_3C_{R_1}\sum_{x=2}^{\infty}C_{R_x} = 0$$

soit : $$2k_1C_A - k_2C_{R_1}C_S - k_3C_{R_1}\left(C_{R_1} + \sum_{x=1}^{\infty}C_{R_x}\right) = 0 \qquad (52)$$

Pour $\mathbf{R_2}$: $$k_2C_{R_1}C_S - k_2C_{R_2}C_S - k_3C_{R_2}\left(C_{R_2} + \sum_{x=1}^{\infty}C_{R_x}\right) = 0 \qquad (53)$$

Pour $\mathbf{R_x}$: $$k_2C_{R_{x-1}}C_S - k_3C_{R_x}\left(C_{R_x} + \sum_{x=1}^{\infty}C_{R_x}\right) = 0 \qquad (54)$$

La somme des équations permet d'éliminer tous les termes contenant C_S, conduisant à :

$$2k_1C_A - k_3\left[\sum_{x=1}^{\infty}{C_{R_x}}^2 + \left(\sum_{x=1}^{\infty}C_{R_x}\right)^2\right] = 0 \qquad (55)$$

Généralement, la chaîne est suffisamment longue pour que C_{Rx} soit négligeable devant $\sum C_{Rx}$ donc :

$$\sum_{x=1}^{\infty}{C_{R_x}}^2 \text{ négligeable devant } \left(\sum_{x=1}^{\infty}C_{R_x}\right)^2,$$

ce qui donne : $2k_1C_A = k_3\left(\sum_{x=1}^{\infty}C_{R_x}\right)^2$ (56a) donc : $\sum_{x=1}^{\infty}C_{R_x} = \sqrt{\frac{2k_1C_A}{k_3}}$ (56b)

L'équation (56a) signifie que la somme des vitesses de rupture est égale à la vitesse d'initiation, ce qui pouvait se déduire intuitivement de l'approximation de l'état stationnaire.

La substitution dans l'équation (51) de $\sum_{x=1}^{\infty}C_{R_x}$ (56) donne l'équation cinétique attendue :

$$r_S = k_2 \cdot \left(\frac{2k_1}{k_3}\right)^{0,5} {C_A}^{0,5} \cdot C_S \qquad (57)$$

L'équation (57) montre que la vitesse de polymérisation du styrène est assez peu affectée par la concentration en initiateur. Ainsi pour multiplier par dix cette vitesse, une quantité d'initiateur cent fois plus grande doit être utilisée.

Le degré moyen de polymérisation $\bar{x}$ du styrène est égal au rapport de la vitesse r_S de transformation du styrène et des vitesses de rupture. Ce dernier terme étant à l'état stationnaire égal à la vitesse d'initiation (équation (43a)), $\bar{x}$ s'écrit :

$$\bar{x} = \frac{r_S}{r_{R_1}} = \frac{k_2 \cdot \left(\frac{2k_1}{k_3}\right)^{0,5} C_A^{0,5} C_S}{2k_1 C_A} = \frac{k_2}{(2k_1k_3)^{0,5}} \cdot \frac{C_S}{C_A^{0,5}} \qquad (58)$$

Le degré moyen de polymérisation peut donc être estimé si les valeurs des constantes de vitesse des étapes d'initiation, propagation et rupture et les concentrations initiales de S et A sont connues.

Par exemple, pour : $k_1 = 0{,}25.10^{-4}$ s^{-1} ; $k_2 = 1.10^{-3}$ L.mol^{-1}.s^{-1} ; $k_3 = 1.10^{7}$ L.mol^{-1}.s^{-1} $C_S = 1$ mol.L^{-1} et $C_A = 1.10^{-3}$ mol.L^{-1} : $\bar{x} = 1414$

Si les valeurs des énergies d'activation des étapes d'initiation 1, de propagation 2 et de rupture 3 sont connues, l'évolution de $\bar{x}$ avec la température T peut être déterminée.

$$ln\,\bar{x} = ln(constante) + \frac{0{,}5E_1 + 0{,}5E_3 - E_2}{RT} \qquad (59)$$

Des valeurs d'énergies d'activation E_1, E_2, E_3, respectivement égales à 117, 29 et 0 kJ.mol^{-1} ayant été trouvées,

$$ln\,\bar{x} = ln(constante) + \frac{3550}{T}$$

Remarque :
En dépit de la complexité des réactions en chaîne linéaires, leur équation cinétique n'est pas toujours aussi compliquée que dans les exemples 1 et 2. Une équation cinétique très simple est parfois obtenue. C'est le cas de la déshydrogénation de l'éthane en éthylène dont l'ordre par rapport à l'éthane est égal à 1 (Exercice 2-4)

3.1.2. Réactions en chaînes ramifiées

Dans les réactions en chaînes linéaires, l'étape de propagation utilise une espèce très réactive pour aboutir à une seule espèce réactive (du même type ou d'un autre type). Dans les réactions en chaînes ramifiées, une espèce très réactive peut se transformer en deux espèces très réactives créant un branchement. Cette augmentation du nombre d'espèces réactives provoque une augmentation très rapide de la vitesse de réaction pouvant conduire à une explosion.

Un exemple classique est celui de la réaction apparemment simple de formation de l'eau à partir d'un mélange d'hydrogène et d'oxygène :

$$2\,H_2 + O_2 \rightarrow 2\,H_2O$$

Le mécanisme, très complexe, implique des radicaux libres très réactifs tels que $H^\bullet$, $O^\bullet$, $HO^\bullet$, $HO_2^\bullet$. Quelques unes des étapes sont indiquées ci-après :

$H_2 + O_2 \rightarrow HO_2^\bullet + H^\bullet$	Initiation
$H_2 + HO_2^\bullet \rightarrow HO^\bullet + H_2O$	Propagation
$H_2 + HO^\bullet \rightarrow H^\bullet + H_2O$	
$H^\bullet + O_2 \rightarrow HO^\bullet + O^\bullet$	Branchement
$O^\bullet + H_2 \rightarrow HO^\bullet + H^\bullet$	

Les deux dernières étapes qui augmentent le nombre de radicaux libres sont des étapes de branchement. La figure 5 montre l'effet de cascade d'un radical $H^\bullet$, le nombre de radicaux donc de réactions possibles augmentant successivement de 2 à 3, 5, 8, 13, etc.

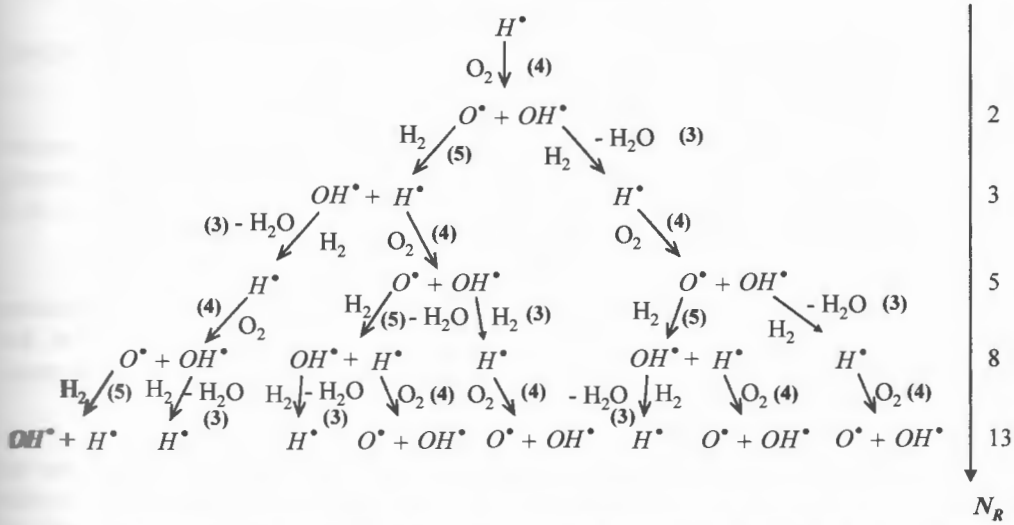


Figure 5 : *Réaction en chaîne ramifiée $2\,H_2 + O_2 \rightarrow 2\,H_2O$. Augmentation du nombre de radicaux libres (N_R) par ramification à partir d'un radical $H^\bullet$.*

Cette augmentation rapide du nombre de réactions peut conduire à une explosion, cette éventualité dépendant notamment de la température et de la pression du mélange réactionnel :

- A très basse pression, le système est toujours en dehors des limites d'explosion. Les radicaux formés sont en effet désactivés par adsorption sur la surface du récipient. Ce processus de terminaison limite les possibilités de multiplication des radicaux, empêchant toute explosion.

- A partir d'une certaine pression et à température assez élevée (> 673 K), le système devient explosif, les radicaux se multipliant (étapes de branchement) avant d'atteindre les parois du récipient.

- A haute pression, la combinaison en phase gaz des radicaux (étape de terminaison) devient très rapide et la réaction se produit sans explosion.

- Enfin à très haute pression, le système redevient explosif pour des raisons thermiques : la réaction exothermique de production d'eau devient si rapide que les calories dégagées ne peuvent être éliminées du milieu réactionnel.

3.2. Catalyse homogène

3.2.1. Caractéristiques générales de la catalyse

Un catalyseur est une substance (solide, liquide ou gaz) qui augmente la vitesse d'une réaction chimique sans apparaître dans l'équation de bilan. Les réactions

catalytiques sont classées en deux catégories selon que le catalyseur est soluble dans le milieu réactionnel (catalyse homogène) ou ne l'est pas (catalyse hétérogène). Seules les réactions de catalyse homogène sont considérées ici ; les réactions de catalyse hétérogène sont présentées dans le chapitre III.

De la définition du catalyseur, plusieurs conséquences essentielles valables aussi bien pour la catalyse homogène que pour la catalyse hétérogène peuvent être tirées :

1) Bien que le catalyseur reste inchangé, l'augmentation de vitesse indique clairement qu'il participe à la réaction. L'action catalytique s'explique donc par un chemin réactionnel nouveau dans lequel le catalyseur intervient dans au moins deux étapes où il est successivement combiné puis régénéré.

Très généralement, ce chemin réactionnel comporte au moins trois étapes élémentaires successives : combinaison du (des) réactif(s) avec le catalyseur, transformation des espèces catalyseur-réactif, formation du (des) produit(s) avec régénération du catalyseur. Les réactions catalytiques sont donc des réactions complexes.

Ce chemin réactionnel s'écrit sous la forme d'un cycle (Fig. 6). Ce cycle diffère par un point important de celui écrit pour les réactions en chaînes linéaires (Fig. 4) : l'espèce « réactive » (le catalyseur Ca), régénérée dans l'étape 3, est celle qui s'est combinée au réactif dans l'étape 1 (Fig. 6).

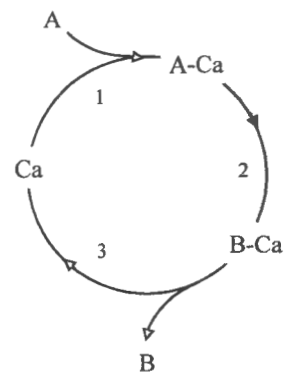


Figure 6 : *Cycle catalytique de la réaction A → B*

2) L'augmentation de vitesse signifie que le nouveau chemin réactionnel est plus facile que celui de la réaction purement thermique, donc que l'énergie d'activation est plus faible (Fig. 7).

L'expérience montre qu'il en est bien ainsi : les valeurs des énergies d'activation E_a des réactions catalytiques sont environ deux fois plus faibles que celles des réactions purement thermiques. Les valeurs des facteurs pré-exponentiels A des deux types de réactions n'étant pas très différentes, la différence des énergies d'activation se traduit dans le domaine habituel des températures de réaction par des différences de plusieurs ordres de grandeur entre les constantes de vitesse. Ainsi pour la déshydratation du tertio butanol, un catalyseur HBr provoque une diminution de l'énergie d'activation E_a de 69 à 32 kJ.mol^{-1}, le facteur d'accélération (rapport des facteurs exponentiels) à température ambiante étant

environ 10^6. Pour la décomposition de l'eau oxygénée, E_a est égale à 76 kJ.mol^{-1} en absence de catalyseur, à 57 kJ.mol^{-1} en présence d'un catalyseur iodure et à seulement 27 kJ.mol^{-1} en présence d'un enzyme particulièrement efficace (catalase). Pour le premier catalyseur, le facteur d'accélération est d'environ 2000, pour le second d'environ 10^9.

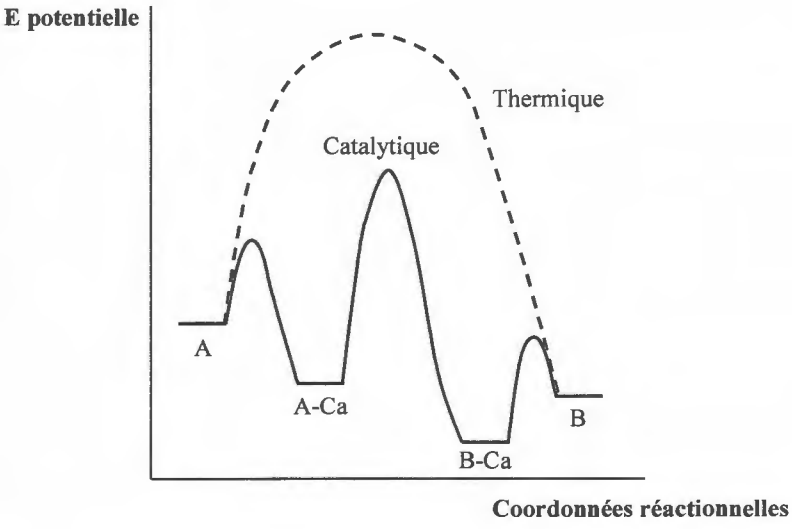


Figure 7 : *Evolution de l'énergie potentielle dans le cas d'une réaction catalytique et dans celui d'une réaction purement thermique.*

3) Le catalyseur Ca n'intervenant pas dans le bilan : Ex. : A + Ca = B + Ca, ne modifie pas l'équilibre thermodynamique de la réaction : la constante d'équilibre de la réaction thermique $K_{th}=(C_B/C_A)_{eq}$ est égale à celle de la réaction catalytique : $K_{Ca}= (C_BC_{Ca}/C_AC_{Ca})_{eq}= (C_B/C_A)_{eq}$. En conséquence, le catalyseur d'une réaction directe est aussi catalyseur de la réaction inverse. En effet les constantes de vitesse des réactions directes et inverses sont liées entre elles par l'équilibre thermodynamique (chapitre I, équation (16)). L'examen de la figure 7 montre d'ailleurs que le catalyseur provoque non seulement la diminution de l'énergie d'activation de l'étape directe mais aussi de l'étape inverse.

4) Dans les conditions opératoires, le (ou les) réactifs peut (peuvent) subir plusieurs transformations. Le catalyseur n'augmente pas la vitesse de toutes les réactions mais spécifiquement la vitesse de l'une d'entre elles, permettant d'obtenir sélectivement les produits désirés. Cet effet orienteur est souvent aussi important que l'effet accélérateur.

5) Bien que le catalyseur ne soit pas impliqué dans le bilan de la réaction, sa durée de vie n'est pas infinie ; il peut être altéré chimiquement ou physiquement, perdant plus ou moins rapidement son activité.

Remarque :
Dans les figures 6 et 7, le catalyseur est figuré dans sa totalité (Ca). En réalité, seule une partie du catalyseur appelée *centre actif* (S), ex. le métal dans les complexes de métaux de transition, se combine au réactif. Par la suite, le catalyseur sera donc simplement représenté par S.

3.2.2. Mécanisme et équation cinétique des réactions catalytiques

L'équation cinétique d'une réaction catalytique peut être déduite de son mécanisme, c'est-à-dire de la succession des étapes réactionnelles. Cette détermination est grandement facilitée si les constantes de vitesse de l'une des étapes sont beaucoup plus petites que les constantes de vitesse de toutes les autres étapes. Cette étape qui impose sa vitesse à la réaction catalytique est dite cinétiquement limitante. Les autres étapes réactionnelles peuvent être considérées comme pratiquement équilibrées. Pour les réactions catalytiques, il est très fréquent que l'une des étapes, très souvent celle (ou une de celles) de transformation des espèces intermédiaires, soit cinétiquement limitante. En effet, les énergies d'activation correspondantes sont souvent plus élevées que celles des étapes de combinaison catalyseur-réactif(s) et de régénération du catalyseur (Fig. 7).

Soit la réaction A ⇆ B, se produisant sur les centres actifs S d'un catalyseur et dont l'étape de transformation de l'espèce intermédiaire AS en BS est cinétiquement limitante.

$$\begin{aligned} A + S &\underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} AS \\ AS &\underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftarrows}} BS \\ BS &\underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{\rightleftarrows}} B + S \end{aligned} \qquad (60)$$

A l'état stationnaire, r_A, la vitesse de transformation de A est égale à la vitesse de chacune des étapes : $r_A = r_1 = r_2 = r_3$. En choisissant de développer la vitesse de l'étape limitante :

$$r_A = r_2 = k_2 C_{AS} - k_{-2} C_{BS} \qquad (61)$$

C_{AS} et C_{BS} sont tirées de l'équilibre des étapes de combinaison du réactif A (étape 1) et du produit B (étape inverse de l'étape 3) avec le site actif S :

$$K_{c1} = \left(\frac{C_{AS} C^\circ}{C_A C_S}\right)_{eq} \approx \frac{C_{AS} C^\circ}{C_A C_S} \text{ et } K_{c-3} = \left(\frac{C_{BS} C^\circ}{C_B C_S}\right)_{eq} \approx \frac{C_{BS} C^\circ}{C_B C_S} \qquad (62)$$

Pour simplifier les expressions, on pose $K'_{c1} = K_{c1}/C^\circ$ et $K'_{c-3} = K_{c-3}/C^\circ$ *(voir remarque p.13 pour les étapes se produisant avec changement du nombre d'espèces)*

d'où : $C_{AS} = K'_{c1} C_A C_S$ (63a) et $C_{BS} = K'_{c-3} C_B C_S$ (63b)

Par ailleurs la concentration totale en espèces S, libres ou combinées avec A ou B est constante et égale à C_{S0}, concentration dans le catalyseur non utilisé :

$$C_{S0} = C_S + C_{AS} + C_{BS} = C_S + K'_{c1} C_A C_S + K'_{c-3} C_B C_S = C_S\left(1 + K'_{c1} C_A + K'_{c-3} C_B\right) \qquad (64)$$

Les valeurs de C_{AS} et C_{BS} tirées des équations (63a et b) et (64) sont introduites dans l'équation (61), conduisant à l'équation cinétique de la réaction catalytique : r_A en f (C_A, C_B).

$$r_A = \frac{k_2 K'_{c1} C_A C_{S0} - k_{-2} K'_{c-3} C_B C_{S0}}{1 + K'_{c1} C_A + K'_{c-3} C_B} = \frac{k C_A - k_- C_B}{1 + K'_{c1} C_A + K'_{c-3} C_B} \qquad (65)$$

A faible conversion de A, C_B est très petite et les termes de l'équation (65) contenant C_B peuvent être négligés. La vitesse initiale r_{A0} s'écrit donc :

$$r_{A0} = \frac{k \cdot C_{A0}}{1 + K'_{c1} C_{A0}} \qquad (66)$$

Si $K'_{c1}C_{A0}$ est négligeable devant 1, $r_{A0} = kC_{A0}$ (ordre 1 en A) ; si au contraire $K'_{c1}C_{A0}$ est beaucoup plus grand que 1, $r_{A0} = k/K'_{c1}$ (ordre 0 en A) ; entre ces cas limites, l'ordre de réaction prend toutes les valeurs comprises entre 1 et 0. L'équation (66) peut aussi se vérifier en traçant $1/r_{A0}$ en f (C_{A0}) : une droite de pente k et d'ordonnée à l'origine K'_{c1}/k est obtenue :

$$\frac{1}{r_{A0}} = k \cdot C_{A0} + \frac{K'_{c1}}{k} \qquad (67)$$

De cette droite, les valeurs de $k = k_2 K'_{c1} C_{S0}$ et de K'_{c1}, donc aussi celle de $k_2 C_{S0}$ peuvent être estimées. Si la concentration des sites C_{S0}, est connue, la constante de vitesse de l'étape 2 : k_2 peut être déterminée.

3.2.3. Catalyse de coordination

La catalyse par les complexes de coordination des métaux de transition, appelée plus simplement catalyse de coordination est à la base de nombreux procédés industriels de catalyse homogène. A l'exception de quelques applications en raffinage et pétrochimie telles que la dimérisation des alcènes légers (C_2-C_4) : procédés *Dimersol* et *Alphabutol* développés par l'Institut Français du Pétrole (IFP), les applications principales se trouvent en polymérisation : ex. : Catalyse Ziegler Natta découverte en 1953, en chimie des grands intermédiaires et en chimie fine : hydrosilylation, hydrocyanation, réactions de l'oxyde de carbone (hydroformylation, carbonylation, homologation), oxydations et oxocarbonylations (*D.Commereuc, Techniques de l'Ingénieur, J-1 220*). Le Prix Nobel 2005 a récompensé la découverte du mécanisme de la métathèse des alcènes (Yves Chauvin, IFP) et le développement de catalyseurs particulièrement efficaces et de grand intérêt pour la synthèse de molécules bioactives, de nouveaux polymères,etc. par deux chercheurs américains, Robert H. Grubbs et Richard R. Schrock.

Un complexe de coordination est constitué d'un cœur d'un ou plusieurs atomes de métal de transition des groupes 4 à 10 de la classification périodique des éléments, auquel sont coordonnées diverses molécules ou ions appelés *ligands*. Le cycle catalytique comporte au moins trois étapes :

(1) Activation des molécules de réactif par coordination simultanée ou successive, celles-ci devenant des ligands ;

(2) Réaction entre les espèces activées dans la sphère de coordination ;

(3) Décoordination des molécules de produits.

Le cycle catalytique de la métathèse des alcènes proposé par Y.Chauvin est présenté sur les exemples de la dismutation des alcènes linéaires (Fig. 8a) :

$$2\ R_1CH{=}CHR_2 \leftrightarrows R_1CH{=}CHR_1 + R_2CH{=}CHR_2$$

et de la transformation du mélange éthylène/cyclooctène en déca-1,9-diène (figure 8b). L'espèce active est un complexe à ligand carbènique (ex : $W{=}CH_2$) et des intermédiaires métallacyclobutanes expliquent le changement de place (ce que signifie métathèse) de groupements.

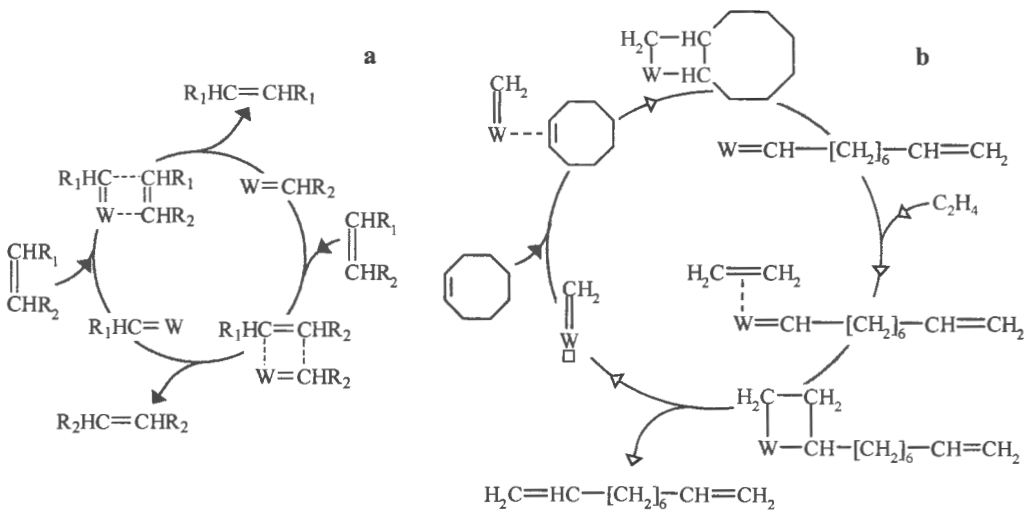


Figure 8 : *Mécanisme de la métathèse des alcènes : a) dismutation des alcènes linéaires. b) transformation du mélange éthylène / cyclo-octène en déca-1,9-diène*

3.2.4. Catalyse acido-basique

La catalyse par les acides et les bases est couramment utilisée dans les réactions mises en œuvre en solution. Dans le cas d'une réaction en phase aqueuse, catalysée par les ions H_3O^+ et OH^-, la constante de vitesse comporte trois termes correspondant respectivement à la réaction non catalysée et aux réactions de catalyses acide et basique :

$$k = k_0 + k_{H_3O^+} C_{H_3O^+} + k_{OH^-} C_{OH^-} \tag{68}$$

Dans l'équation (68), C_{OH^-} peut être remplacée par K_e / C_{H3O+} où K_e est le produit ionique de l'eau ce qui donne la forme de *log k* en f (*pH*) représentée dans la figure 9.

De nombreuses réactions sont non seulement catalysées par les ions H_3O^+ et OH^- mais aussi par les acides et bases de Brönsted et la constante de vitesse comprend deux termes supplémentaires : $k_{AH} C_{AH}$ et $k_{A^-} C_{A^-}$. En introduisant la constante du couple acido-basique :

$$K_a = \frac{C_{H_3O^+} C_{A^-}}{C_{AH}} \tag{69}$$

et en posant : $r = C_A/C_{AH}$ et $k = k_0 + \frac{k_{H_3O^+} K_a}{r} + \frac{k_{OH^-} K_e r}{K_a}$

la constante de vitesse k s'écrit : $k = k_1 + (k_{AH} + r\, k_{A^-})\, C_{AH}$ (70)

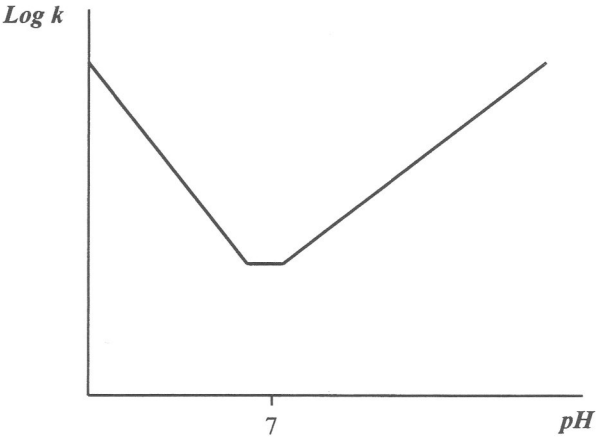


Figure 9 : *Evolution de la constante de vitesse des réactions de catalyse acido-basique en fonction du pH.*

3.2.5. *Catalyse en phase gaz*

Un premier exemple est celui de la déshydratation de l'alcool tertiobutylique :

$$(CH_3)_3\,C\text{-}OH \rightarrow (CH_3)_2\,C{=}CH_2 + H_2O$$

En absence de catalyseur cet alcool ne se déshydrate qu'au dessus de 400°C ; l'addition d'une petite quantité de HBr provoque la déshydratation dès 250°C. La vitesse est proportionnelle à la concentration de HBr et l'énergie d'activation du processus catalytique est environ 2 fois plus faible que celle du processus thermique.

Le mécanisme proposé pour expliquer l'ordre 1 observé par rapport à l'alcool comporte deux étapes : formation d'un bromure ($ROH + HBr \leftrightarrows RBr + H_2O$) comme étape cinétiquement limitante suivie de sa décomposition avec reformation de HBr. Un autre mécanisme, avec protonation de l'alcool suivie de la décomposition de l'ion oxonium formé en ion carbenium, puis de la formation de l'isobutène, permet également de rendre compte de l'équation cinétique.

Un second exemple concerne un problème d'une très grande importance environnementale : la diminution de la concentration d'ozone dans la stratosphère (15 à 50 km au dessus de la Terre) avec création de trous d'ozone au dessus des pôles. Le modèle de Chapman permet de rendre de la formation et de la destruction d'ozone dans une atmosphère ne contenant que de l'oxygène. Ce modèle propose que l'absorption des radiations solaires ultraviolettes par O_2 et O_3 (étapes 1 et 3) conduit à la production d'atomes d'oxygène réactifs qui participent à des réactions très exothermiques : étapes 2 ($\Delta_r H = -107$ kJ.mol^{-1}) et 4 ($\Delta_r H = -392$ kJ.mol^{-1}).

(1)	$O_2 + h\nu \rightarrow O + O$	Initiation
(2)	$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M^*$	Propagation
(3)	$O_3 + h\nu \rightarrow O_2 + O$	
(4)	$O + O_3 \rightarrow O_2 + O_2$	Terminaison
(5)	$O + O + M \rightarrow O_2 + M^*$	

Les réactions photochimiques 1 et 3 rendent compte de l'absorption d'une fraction importante du rayonnement solaire ultraviolet. Cet effet d'écran est essentiel car les UV provoquent des dommages importants aux êtres vivants.

Le bilan des réactions 1 à 5 est légèrement en faveur de la formation d'ozone. Mais le modèle de Chapman ne considère pas l'effet catalytique qu'ont certaines espèces (H, OH, NO, Cl) sur la réaction 5 de terminaison (Fig. 10).

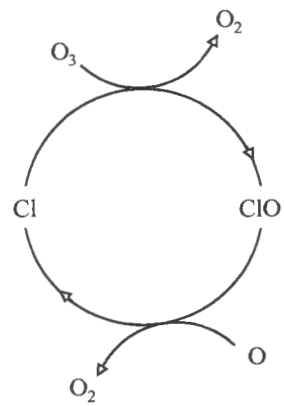


Figure 10 : *Cycle catalytique de la destruction de l'ozone stratosphérique par les atomes de Cl résultant de la photolyse des chlorofluorocarbones (CFC).*

Les espèces Cl résultant de la photolyse des chlorofluorocarbones (CFC) tels que CF_2Cl_2 :

$$CF_2Cl_2 + h\nu \rightarrow CF_2Cl + Cl$$

ont été démontrées comme les principaux responsables de la décomposition de l'ozone stratosphérique. A partir de 1950, ces composés inertes ont été utilisés très largement comme fluides frigorifiques et comme propulseurs pour aérosols. En raison de leur inertie, ces molécules se sont accumulées dans la troposphère, couche située entre la surface de la terre et la stratosphère, puis ont lentement diffusé vers la stratosphère où elles sont photolysées.

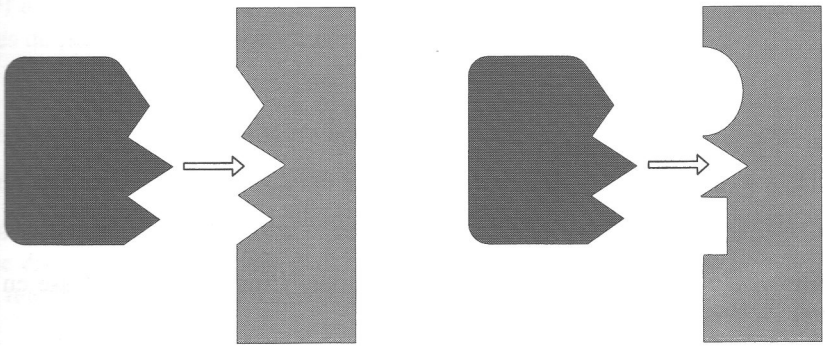
La destruction progressive de la couche d'ozone stratosphérique a conduit à la signature de plusieurs protocoles internationaux (Montréal, 1987, etc.) pour limiter l'utilisation et le rejet des CFC. Par ailleurs des travaux de recherche sont activement menés pour synthétiser économiquement des substituts non chlorés (fluorocarbones). Toutefois ces efforts ne porteront leur fruit que dans un avenir assez lointain car les CFC déjà émis, accumulés dans la troposphère ne diffusent que très lentement vers la stratosphère.

3.2.6. *Catalyse enzymatique*

Presque toutes les réactions chimiques des systèmes biologiques sont catalysées par des macromolécules spécifiques dénommées enzymes. Certaines de ces réactions, telles que l'hydratation de CO_2, sont très simples, d'autres, telles que la réplication de tout un chromosome, sont extrêmement complexes. Plusieurs milliers d'enzymes ont été caractérisés ; un grand nombre d'entre eux sont des protéines (*L. Stryer, La Biochimie, 4ème Ed., Flammarion Medecine, Paris, 1997*).

Les enzymes sont des catalyseurs très efficaces, rendant possibles des réactions dont la vitesse est pratiquement nulle en leur absence. Le facteur multiplicatif de la constante de vitesse est généralement supérieur au million (10^6) : il est ainsi de 10^7 pour l'anhydrase carbonique, catalyseur de l'hydratation de CO_2 et atteint même environ 10^9 pour la catalase, catalyseur de décomposition de l'eau oxygénée. Toutefois, leur particularité essentielle est leur spécificité, exercée non seulement vis à vis de la réaction mais aussi vis à vis du réactif (substrat).

En effet pour qu'il y ait catalyse, enzyme et substrat ou plus exactement site actif de l'enzyme et molécule de substrat doivent avoir des formes complémentaires. Le site actif correspond à une faible part de l'enzyme. Il a la forme de fissures ou crevasses comportant des groupes très divers, généralement hydrophobes qui permettent de nombreuses interactions faibles avec le substrat. La complémentarité des formes entre site actif et molécule de substrat est souvent comparée à celle existant entre une serrure et la clé qui permet de l'ouvrir (Fig. 11a). La réalité est souvent plus complexe ; la forme du site actif s'adapte à celle de la molécule de substrat lors de sa liaison avec celle-ci (Fig. 11b).



a b

Figure 11 : *Complémentarité entre le site actif de l'enzyme et la molécule de substrat : catalyse clé- serrure (a) ; Adaptation du site actif de l'enzyme à la molécule de substrat (b).*

Une autre particularité des enzymes est la régulation de leur activité catalytique sous l'effet inhibiteur d'un produit.

Le mécanisme suivant a été proposé par Michaelis et Menten pour l'isomérisation de A en B catalysée par un enzyme E. Ce mécanisme ne comporte que deux étapes inversibles, la première de combinaison du réactif A avec l'enzyme E, la seconde de décomposition du complexe enzyme-réactif (AE) avec récupération de l'enzyme et formation du produit B :

$$A + E \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} AE \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftarrows}} B + E \tag{71}$$

La vitesse de formation du produit B, égale à celle de transformation de A s'écrit :

$$r_B = r_2 = k_2 C_{AE} - k_{-2} C_B C_E = r_A = r \tag{72a}$$

qui se réduit à : $r_0 = k_2 C_{AE}$ (72b) si la conversion de A est faible donc la concentration de B négligeable. L'approximation de l'état stationnaire appliquée à AE donne :

$$r_{AE} = 0 = k_1 C_A C_E - k_{-1} C_{AE} - k_2 C_{AE} \tag{73}$$

qui conduit à: $$C_{AE} = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} C_A C_E \text{ d'où } r_0 = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} C_A C_E \tag{74}$$

Par ailleurs, la concentration totale en enzyme C_{E0} est la somme des concentrations en enzyme libre C_E et en enzyme associé au réactif C_{AE} :

$$C_{E0} = C_E + C_{AE} = C_E \cdot \left(1 + \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} C_A \right) \tag{75}$$

d'où $$r_0 = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} \cdot C_A \cdot \frac{C_{E0}}{1 + \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} C_A} = \frac{k_1 k_2 C_{E0} C_A}{k_{-1} + k_2 + k_1 C_A} = \frac{k_2 C_{E0} C_A}{\frac{k_{-1} + k_2}{k_1} + C_A}$$

$$r_0 = \frac{k_2 C_{E0} C_A}{K_M + C_A} = \frac{r_{max} C_A}{K_M + C_A} \tag{76}$$

où $K_M = (k_{-1} + k_2)/k_1$ est la *constante de Michaelis* et $r_{max} = k_2 C_{E0}$, obtenue en remplaçant C_{AE} par sa valeur maximale C_{E0}, est la vitesse maximale de réaction.

Cette relation peut être simplement vérifiée en portant l'inverse de la vitesse en fonction de l'inverse de la concentration initiale en réactif :

$$\frac{1}{r_0} = \frac{1}{r_{max}} + \frac{K_M}{r_{max} C_{A0}} \tag{77}$$

Le mécanisme en deux étapes proposé par Michaelis et Menten pour le réarrangement inversible de A en B doit être considéré comme une simplification extrême de la réalité. Il est en effet très improbable que le complexe AE se décompose directement en B et E sans être d'abord transformé en un complexe BE, comme c'est le cas pour les autres réactions catalytiques (paragraphe *3.2.1.*). Le mécanisme de la réaction A ⇆ B s'écrirait donc en trois étapes :

$$A + E \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} AE \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftarrows}} BE \underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{\rightleftarrows}} B + E \ldots \tag{78}$$

Etablir l'équation cinétique correspondante est difficile sauf à supposer l'une des étapes comme cinétiquement limitante. Pour l'étape 2 supposée limitante, l'équation cinétique est donnée par l'équation (79). Cette équation, très voisine de l'équation (76) :

$$r_0 = \frac{k_2 K'_{c1} C_{E0} C_{A0}}{1 + K'_{c1} C_{A0}} = \frac{r_{max} C_{A0}}{1/K'_{c1} + C_{A0}} = \frac{r_{max} C_{A0}}{k_{-1}/k_1 + C_{A0}} \qquad (79)$$

donne comme elle une relation linéaire entre les inverses de la vitesse initiale de réaction et de la concentration en réactif. Toutefois, la constante $K_M = (k_{-1} + k_2)/k_1$ est remplacée par l'inverse de la constante K'_{c1} : $1/K'_{c1} = k_{-1}/k_1$

Exercices

Neuf exercices corrigés sont proposés :

- Les deux premiers (2-1, 2-2) portent sur la théorie des collisions, le troisième (2-3) sur la théorie de l'état de transition, l'accent étant porté dans les exercices 2-2 et 2-3 sur la détermination de l'équation cinétique des réactions élémentaires.

- Les cinq exercices suivants (2-4 à 2-8) concernent la détermination des équations cinétiques de réactions complexes à partir de leur mécanisme.

- Le dernier exercice (2-9) est consacré à la comparaison des différents modes d'inhibition des réactions de catalyse enzymatique.

2-1 Dans la théorie des collisions, il est nécessaire de connaître la fraction de collisions ayant une énergie au moins égale à E_a. Quelle est cette fraction lorsque E_a= 100 kJ.mol^{-1} et que la température est égale à a) 300 K ou b) 1000 K ?

Solution : On sait que la fraction de chocs d'énergie égale à E_a est égale à $exp\ (-E_a/RT)$ avec R, la constante des gaz parfaits (= 8,314 J.K^{-1}.mol^{-1}) et T la température (en K).

On obtient donc les valeurs suivantes : pour T= 300 K, $\boldsymbol{3{,}9.10^{-18}}$ et pour T= 1000 K, $\boldsymbol{6.10^{-6}}$.

2-2 Soit la réaction élémentaire du second ordre cinétique : H_2 (g) + I_2 (g) → 2 HI (g), que l'on effectue à 650 K. En utilisant la théorie des collisions, calculer la valeur théorique de la constante de vitesse de cette réaction.

Pour cela, on donne : diamètre de collision des molécules d= 0,68 nm, énergie d'activation de la réaction E_a= 200 kJ.mol^{-1}.

Solution : La constante de vitesse k s'écrit : $k = N^2 d^2 \left(\frac{8RT}{\pi \cdot M}\right)^{1/2} \cdot exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$

avec N, le nombre d'Avogadro, M la masse réduite $M = 2{,}0.10^{-3}$ kg.mol^{-1} et R, la constante des gaz parfaits. On obtient : $k = 3{,}7.10^{16}$ $m^3.mol^{-1}.s^{-1}$.

2-3 La constante de vitesse mesurée de l'isomérisation du cyclopropane en propène s'écrit : $k\ (s^{-1}) = 1{,}6\ 10^{15}\ exp\ (-E_a/RT)$ où E_a est égale à 270 kJ.mol^{-1}

1) Calculer l'entropie standard d'activation : $\overline{\Delta_r S^{\circ\ddagger}}$ et l'enthalpie standard d'activation $\overline{\Delta_r S^{\circ\ddagger}}$ à la température de 500K.

2) La valeur trouvée pour l'entropie est elle en accord avec la structure probable de l'état de transition ?

Solution :

1) Les équations (35b) et (38b) du cours permettent d'obtenir les valeurs respectives de $\overline{\Delta_r H^{\circ\ddagger}}$ et de $\overline{\Delta_r S^{\circ\ddagger}}$. Pour une réaction monomoléculaire, $\overline{\Delta_r H^{\circ\ddagger}} = E_a - RT$, avec $R = 8{,}3145$ J mol^{-1} K^{-1} :

$$\overline{\Delta_r H^{\circ\ddagger}} = 270000 - 8{,}314 \times 500 = \mathbf{265850\ J.mol^{-1}}$$

L'entropie $\overline{\Delta_r S^{\circ\ddagger}}$ tirée de l'équation (38b) est égale à $R \cdot [ln(Ah/k_B\ T) - 1]$ où A est le facteur préexponentiel de l'équation d'Arrhenius, égal ici à $1{,}6.10^{15}$ (s^{-1}), h la constante de Planck, égale à $6{,}626.10^{-34}$ J.s, k_B la constante de Boltzmann, égale à $1{,}381.10^{-23}$ J.K^{-1}, et T égale à 500 K.

$$\overline{\Delta_r S^{\circ\ddagger}} = \mathbf{33{,}5\ J.mol^{-1}.K^{-1}}$$

2) La valeur de l'entropie est beaucoup plus grande que celle trouvée pour une réaction monomoléculaire dans laquelle les structures de l'état de transition et du réactif sont voisines ($\overline{\Delta_r S^{\circ\ddagger}} \cong 0$). Ceci pouvait être prévu, la réaction nécessitant la coupure du cycle propanique : l'état de transition est donc moins ordonné que le réactif.

2-4 La déshydrogénation de l'éthane en éthylène $C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 + H_2$ est une réaction d'ordre 1. Dans un premier temps, cette observation a été expliquée par le processus de type Lindemann avancé pour les réactions monomoléculaires (§ *2.1.2.*) Toutefois, des expériences complémentaires montrent la formation de radicaux libres, ce qui suggère plutôt un mécanisme en chaîne. Le mécanisme proposé comporte les 5 étapes suivantes :

$$\left.\begin{array}{l} E \xrightarrow{1} Me + Me \\ E + Me \xrightarrow{2} CH_4 + Et \end{array}\right\} \text{Initiation}$$

$$\left.\begin{array}{l} Et \xrightarrow{3} C_2H_4 + H^{\bullet} \\ H^{\bullet} + E \xrightarrow{4} H_2 + Et \end{array}\right\} \text{Propagation}$$

$$H^{\bullet} + Et \xrightarrow{5} \text{E} \qquad \text{Terminaison}$$

avec E, l'éthane, *Me* et *Et* les radicaux méthyle et éthyle.

Montrer en appliquant l'approximation de l'état stationnaire aux concentrations des espèces radicalaires que ce mécanisme permet de rendre compte de l'ordre 1 observé.

Solution : La vitesse de la réaction en chaîne de déshydrogénation de l'éthane s'écrit :

$$r_{C_2H_4} = k_3 C_{Et}$$

Approximation de l'état stationnaire : la vitesse nette de formation des espèces intermédiaires instables (ici les radicaux Et, Me et H) sont nulles :

$$r_{Et} = 0 = k_2 C_{Me} C_E - k_3 C_{Et} + k_4 C_{H^{\bullet}} C_E - k_5 C_{H^{\bullet}} C_{Et} \qquad (1)$$

$$r_{Me} = 0 = 2k_1 C_E - k_2 C_{Me} C_E \qquad (2)$$

$$r_{H^{\bullet}} = 0 = k_3 C_{Et} - k_4 C_{H^{\bullet}} C_E - k_5 C_{H^{\bullet}} C_{Et} \qquad (3)$$

La somme des équations (1) à (3) conduit à : $2k_1 C_E - 2k_5 C_{H^{\bullet}} C_{Et} = 0$ (4)

Par ailleurs l'équation (3) donne : $C_{H^{\bullet}} = \dfrac{k_3 C_{Et}}{k_4 C_E + k_5 C_{Et}}$ (5)

La substitution de $C_{H^{\bullet}}$ dans l'équation (4) conduit à l'équation (6) :

$$k_1 C_E = \frac{k_3 k_5 C_{Et}^{\ 2}}{k_4 C_E + k_5 C_{Et}} \qquad (6)$$

dans laquelle le terme $k_5 C_{Et}$ du dénominateur, qui correspond à l'étape de terminaison, peut généralement être négligé devant $k_4 C_E$ qui correspond à une étape de propagation. C_{ET} tirée de l'équation (6) ainsi simplifiée est égale à $(k_1 k_4 / k_3 k_5)^{0,5} C_E$ et la vitesse de formation de l'éthylène s'écrit : $r_{C_2H_4} = (k_1 k_3 k_4)^{0,5} k_5^{\ -0,5} C_E$ (7)

Comme le processus de type Lindemann, le mécanisme en chaîne proposé est donc en accord avec l'ordre 1 observé.

Cet exemple est particulièrement instructif sur les limites de la détermination d'un mécanisme de réaction à partir de données cinétiques. Il montre en effet que, si l'analyse des résultats cinétiques permet souvent de préciser le mécanisme des réactions, il est essentiel de faire l'inventaire exhaustif de toutes les possibilités et de les discuter à la lumière d'autres résultats expérimentaux ou théoriques

2-5 La décomposition du pentoxyde d'azote s'écrit : $2\ N_2O_5 = 4\ NO_2 + 0_2$. Le mécanisme suivant a été proposé pour cette réaction :

$$N_2O_5 \leftrightarrows NO_2 + NO_3 \qquad (1)$$

$$NO_2 + NO_3 \rightarrow NO_2 + NO + O_2 \qquad (2)$$

$$NO + N_2O_5 \rightarrow 3\ NO_2 \qquad (3)$$

Déterminer l'équation de la vitesse de disparition de N_2O_5

Solution : La vitesse de décomposition de N_2O_5 peut s'exprimer comme la vitesse de consommation de N_2O_5 ($r_{N_2O_5}$) ou comme la vitesse de formation de NO_2 (r_{NO_2}) ou de O_2 (r_{O_2}).

Ces vitesses sont liées par la relation suivante : $r_{N_2O_5} = 0{,}5 \cdot r_{NO_2} = 2 \cdot r_{O_2}$ (1)

N_2O_5 est consommé au cours de l'étape inversible 1 et de l'étape 3, NO_2 est formé au cours des mêmes étapes ; il intervient également dans l'étape 2 comme « partenaire de collision » (§ *2.1.2.* du cours) mais avec un bilan nul (une mole donne une mole). Enfin, O_2 n'est formé que par la réaction 2. Il est donc préférable de raisonner sur ce produit :

$$r_{O_2} = k_2 C_{NO_2} C_{NO_3} \qquad (2)$$

L'application de l'approximation de l'état stationnaire à l'espèce intermédiaire NO_3 permet d'exprimer sa concentration en fonction des concentrations d'actifs :

$$r_{NO_3} = 0 = k_1 C_{N_2O_5} - k_{-1} C_{NO_2} C_{NO_3} - k_2 C_{NO_2} C_{NO_3}$$

dont on tire : $C_{NO3} = \dfrac{k_1 C_{N_2O_5}}{(k_{-1} + k_2) \cdot C_{NO_2}}$, qui reporté dans l'équation (2) donne :

$$r_{O_2} = \frac{k_1 k_2 C_{N_2O_5}}{k_{-1} + k_2} \quad \text{et donc} \quad r_{N_2O_5} = \frac{2 k_1 k_2 C_{N_2O_5}}{k_{-1} + k_2} \qquad (3)$$

Comme pour la réaction en chaîne de l'exercice 2-4, une équation cinétique très simple (ordre 1 en réactif) est obtenue pour cette réaction qui ne comporte pas de boucle de propagation (réaction dite à séquence ouverte).

2-6 La polymérisation du styrène (S) peut non seulement être initiée par des radicaux (§ *3.1.1*, ex. 2) mais aussi par des anions tels que NH_2^- provenant de la décomposition inversible de l'amidure de potassium utilisé en solution dans NH_3 :

$$KNH_2 \rightleftarrows K^+ + NH_2^-$$

Le mécanisme suivant a été proposé pour la propagation de la chaîne :

$$NH_2^- + S \xrightarrow{k_1} M_1^-$$

$$M_1^- + S \xrightarrow{k_2} M_2^-$$

$$\cdots$$

$$(M_{x-1})^- + S \xrightarrow{k_x} M_x^-$$

$$NH_3 + M_x^- \xrightarrow{k_t} M_xH + NH_2^-$$

Une différence importante avec les polymérisations radicalaires est que la terminaison ne

peut se faire par combinaison d'espèces polymériques en cours de croissance (pas de réactions possibles entre deux anions). Il en est évidemment de même pour les polymérisations cationiques.

L'étape de terminaison peut ici être provoquée par une impureté telle que l'oxygène de l'air (ce que l'on cherche à éviter). Si aucune impureté n'est présente, la terminaison se produit par transfert de protons du solvant NH_3 aux espèces polymériques anioniques :

$$NH_3 + M_x^- \xrightarrow{k_t} M_xH + NH_2^-$$

Montrer que cette polymérisation est d'ordre 2 en styrène et d'ordre 0,5 en initiateur KNH_2.

Solution : Le mécanisme peut se mettre sous la forme simplifiée suivante :

$$NH_2^- + S \xrightarrow{k_1} M_1^-$$

$$M_{x-1}^- + S \xrightarrow{k_x} M_x^-$$

$$NH_3 + M_x^- \xrightarrow{k_t} M_xH + NH_2^-$$

La vitesse de polymérisation s'écrit : $r = k_x C_{M_x^-} C_S$.(1) Dans cette expression, $C_{M_x^-}$ peut être remplacée par une fonction des concentrations connues de monomère et d'initiateur tirée de l'égalité existant en régime permanent entre les vitesses des étapes d'initiation et de terminaison :

$$k_1 C_{NH_2^-} C_S = k_t C_{M_x^-} C_{NH_3} \qquad (2)$$

Cette égalité donne la concentration $C_{M_x^-}$ des espèces polymériques en croissance :

$$C_{M_x^-} = \frac{k_1 C_{NH_2^-} C_S}{k_t C_{NH_3}} \qquad (3)$$

D'où: $$r = \frac{k_x k_1 C_{NH_2^-} C_S^{\,2}}{k_t C_{NH_3}} \qquad (4)$$

La concentration $C_{NH_2^-}$ est déduite de l'équilibre de dissociation de l'amidure de potassium :

$$K_i = \left(\frac{C_{NH_2^-} C_{K^+}}{C_{KNH_2} C^\circ} \right)_{eq} = \left(\frac{C_{NH_2^-}^{\,2}}{C_{KNH_2} C^\circ} \right)_{eq} \qquad \text{d'où} \quad C_{NH_2^-} = (K_i C_{KNH_2})^{0,5} \quad (5)$$

La vitesse de polymérisation du styrène s'écrit donc : $$r = \frac{k_x k_1 (K_i C_{KNH_2})^{0,5} C_S^{\,2}}{k_t C_{NH_3}} \qquad (6)$$

La polymérisation du styrène est donc bien d'ordre 2 en styrène et d'ordre 0,5 en initiateur KNH_2.

2-7 La décomposition thermique de l'éthanal (Et) conduit principalement au méthane et au monoxyde de carbone. L'éthane, l'hydrogène et quelques autres produits sont aussi formés mais en faibles quantités. Le mécanisme suivant a été proposé pour cette décomposition thermique :

$$CH_3CHO \xrightarrow{1} CH_3^{\bullet} + CHO^{\bullet}$$

$$CHO^{\bullet} \xrightarrow{2} CO + H^{\bullet}$$

$$H^{\bullet} + CH_3CHO \xrightarrow{3} H_2 + CH_3CO^{\bullet}$$

$$CH_3^{\bullet} + CH_3CHO \xrightarrow{4} CH_4 + CH_3CO^{\bullet}$$

$$CH_3CO^{\bullet} \xrightarrow{5} CO + CH_3^{\bullet}$$

$$CH_3^{\bullet} + CH_3^{\bullet} \xrightarrow{6} C_2H_6$$

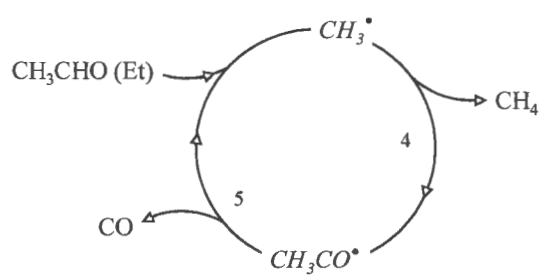
1) Parmi les six étapes représentées ci-dessus, quelles sont celles qui sont responsables de l'initiation, de la propagation et de la terminaison de la chaîne ?

2) Montrer que ce mécanisme permet d'expliquer, la valeur de 1,5 généralement trouvée pour l'ordre de réaction de la décomposition de l'éthanal.

Solution :

1) L'étape (1) produit les radicaux méthyle $CH_3^{\bullet}$ et formyle $CHO^{\bullet}$. Au cours de l'étape (4), $CH_3^{\bullet}$ réagit avec l'acétate pour former du méthane et le radical acétyle $CH_3CO^{\bullet}$. Ce dernier radical se décompose en monoxyde de carbone avec formation d'un nouveau radical méthyle. Ces deux étapes, qui peuvent s'écrire sous forme d'un cycle, sont donc les étapes de propagation.

L'étape (1) qui conduit à la formation d'un radical méthyle est l'étape d'initiation. Au cours de cette étape, un radical formyle est également formé ; ce radical se transforme lors des étapes (2) et (3) en radical acétyle qui, comme le radical méthyle, intervient dans la chaîne représentée ci-dessus. Le mécanisme proposé indique que la terminaison se produit essentiellement par condensation de deux radicaux méthyle avec formation d'éthane.



2) Le méthane n'étant formé que par l'étape (4), sa vitesse de formation est égale à celle de transformation de l'éthanal Et et s'écrit simplement :

$$r_{CH_4} = r_4 = k_4 C_{CH_3^{\bullet}} C_{Et} \qquad (1)$$

Pour obtenir la concentration en radical méthyle, le principe de l'étape stationnaire (vitesse de formation pratiquement nulle pour les espèces intermédiaires très réactives) est appliqué à chacun des radicaux :

$$r_{CHO^\bullet} = k_1 C_{Et} - k_2 C_{CHO^\bullet} = 0 \qquad (2) \qquad \text{qui conduit à :} \quad C_{CHO^\bullet} = \frac{k_1}{k_2} \cdot C_{Et} \qquad (3)$$

$$r_{H^\bullet} = k_2 C_{CHO^\bullet} - k_3 C_{H^\bullet} C_{Et} = 0 \qquad (4)$$

Les équations (3) et (4) donnent : $$C_{H^\bullet} = \frac{k_1}{k_3} \qquad (5)$$

$$r_{CH_3CO^\bullet} = k_3 C_{H^\bullet} C_{Et} + k_4 C_{CH_3^\bullet} C_{Et} - k_5 C_{CH_3CO^\bullet} = 0 \qquad (6)$$

Les équations (4) et (5) conduisent à $r_{CH_3CO^\bullet} = k_1 C_{Et} + k_4 C_{CH_3^\bullet} C_{Et} - k_5 C_{CH_3CO^\bullet} = 0$ (7)

$$r_{CH_3^\bullet} = k_1 C_{Et} - k_4 C_{CH_3^\bullet} C_{Et} + k_5 C_{CH_3CO^\bullet} - 2k_6 C_{CH_3^\bullet}{}^2 = 0 \qquad (8)$$

L'addition de (6) et (7) donne : $r_{CH_3^\bullet} = 2k_1 C_{Et} - 2k_6 C_{CH_3^\bullet}{}^2 = 0$ (9) d'où :

$$C_{CH_3^\bullet} = \left(\frac{k_1}{k_6}\right)^{0,5} C_{Et}{}^{0,5} \qquad (10)$$

Cette valeur de $C_{CH_3^\bullet}$ est introduite dans l'équation (1), conduisant à :

$$r_{CH_4} = k_4 \left(\frac{k_1}{k_6}\right)^{0,5} C_{Et}{}^{1,5} \qquad (11)$$

Le mécanisme proposé est donc en accord avec l'ordre 1,5 en éthanal observé expérimentalement.

2-8 La *réaction de Wacker* de transformation de l'éthylène en éthanal est mise en oeuvre en solution aqueuse en présence d'un catalyseur au palladium (d'après *Chemistry of catalytic processes, B.C. Gates, J.R. Katzer and G.C.A. Schuit, Mac Graw Hill, New York, 1979, p. 137*). Celui-ci, sous forme $PdCl_2$ est réduit en palladium métal :

$$C_2H_4 + H_2O + PdCl_2 \rightarrow CH_3CHO + Pd + 2\ HCl \qquad (1)$$

Le palladium est rapidement réoxydé par $CuCl_2$ ajouté au mélange réactionnel (réaction 2), le chlorure cuivreux produit étant lui-même réoxydé par l'oxygène dissous (réaction 3) :

$$Pd + 2\ CuCl_2 \rightarrow PdCl_2 + 2\ CuCl \qquad (2)$$

$$2\ CuCl + 1/2\ O_2 + 2\ HCl \rightarrow 2\ CuCl_2 + H_2O \qquad (3)$$

Le bilan net de la réaction catalytique s'écrit simplement :

$$C_2H_4 + 1/2\ O_2 \rightarrow CH_3CHO \qquad (4)$$

L'équation cinétique suivante a été trouvée pour la réaction :

$$r = k_1 \cdot \frac{C_{PdCl_4^{2-}} \cdot C_{C_2H_4}}{C_{Cl^-}^{\ 2} \cdot C_{H_3O^+}} + k_2 \cdot \frac{C_{PdCl_4^{2-}}^{\ 2} \cdot C_{C_2H_4}}{C_{Cl^-}^{\ 3} \cdot C_{H_3O^+}} \qquad (5)$$

suggérant que la réaction peut se produire simultanément par deux mécanismes.

1) a) Proposer une relation linéaire permettant de vérifier l'équation (5) et de déterminer les valeurs de k_1 et k_2.

b) Montrer que cette équation se réduit à son premier terme lorsque la concentration de $PdCl_4^{2-}$ est faible.

2) A forte concentration de $PdCl_4^{2-}$, la réaction (1) de formation de l'éthanal fait intervenir les étapes suivantes :

$$PdCl_4^{2-} + C_2H_4 \underset{k_{-6}}{\overset{k_6}{\rightleftarrows}} \underset{A}{Cl^-(Cl^-)Pd^{2+}(Cl^-)(CH_2{=}CH_2)} + Cl^- \qquad (6)$$

$$A + H_2O \underset{k_{-7}}{\overset{k_7}{\rightleftarrows}} \underset{B}{Cl^-(H_2O)Pd^{2+}(Cl^-)(CH_2{=}CH_2)} + Cl^- \qquad (7)$$

$$B + H_2O \underset{k_{-8}}{\overset{k_8}{\rightleftarrows}} \underset{C}{Cl^-(OH^-)Pd^{2+}(Cl^-)(CH_2{=}CH_2)} + H_3O^+ \qquad (8)$$

$$C + H_2O \xrightarrow{k_9} \underset{D}{Cl^-(OH_2)Pd^{2+}(Cl^-)(CH_2CH_2OH)} \qquad (9)$$

$$D \xrightarrow{k_{10}} Pd^0 + 2\,Cl^- + H_3O^+ + CH_3CHO \qquad (10)$$

Sachant que l'étape (9) est l'étape cinétiquement limitante, montrer que l'équation de vitesse correspond au premier terme de l'équation (5).

Solution :

1) a) L'équation (5) de l'énoncé peut s'écrire sous la forme :

$$r \cdot \frac{C_{Cl^-}^{\ 2} \cdot C_{H_3O^+}}{C_{PdCl_4^{2-}} C_{C_2H_4}} = E = k_1 + k_2 \frac{C_{PdCl_4^{2-}}}{C_{Cl^-}} \qquad (1)$$

Le tracé de E en f($C_{PdCl_4^{2-}}/C_{Cl^-}$) est une droite de pente k_2 et d'ordonnée à l'origine k_1.

b) Si la concentration de $PdCl_4^{2-}$ est faible, le carré de cette concentration est très faible et le second terme de l'équation (5) de l'énoncé, qui contient le carré, est négligeable devant le premier terme.

2) La vitesse de la réaction s'écrit : $r = k_9 C_{H_2O} C_C = k'_9 C_C$ (2) car la concentration de l'eau, très

élevée, n'est pas modifiée par la réaction. L'étape (9) étant limitante, les autres étapes peuvent être considérées comme équilibrées :

$$K_8 = \left(\frac{C_C \cdot C_{H_3O^+}}{C_B C_{H_2O}} \right)_{eq} \quad \text{d'où :} \quad C_C = \frac{K_8' \cdot C_B}{C_{H_3O^+}} \quad (3) \qquad \text{avec } K_8' = K_8 C_{H_2O}$$

De même : $$K_7 = \left(\frac{C_B \cdot C_{Cl^-}}{C_A C_{H_2O}} \right)_{eq} \quad \text{d'où : } C_B = \frac{K_7' \cdot C_A}{C_{Cl^-}} \qquad (4)$$

$$K_6 = \left(\frac{C_A \cdot C_{Cl^-}}{C_{PdCl_4^{2-}} \cdot C_{C_2H_4}} \right)_{eq} \quad \text{d'où : } C_A = \frac{K_6 \cdot C_{PdCl_4^{2-}} \cdot C_{C_2H_4}}{C_{Cl^-}} \qquad (5)$$

En combinant ces trois équations, on obtient : $$C_C = \frac{K_8' \cdot K_7' K_6}{C_{Cl^-}^{\ 2} \cdot C_{H_3O^+}} \cdot C_{PdCl_4^{2-}} \cdot C_{C_2H_4} \qquad (6)$$

et la vitesse s'écrit : $$r = k_9' K_8' \cdot K_7' K_6 \cdot \frac{C_{PdCl_4^{2-}} \cdot C_{C_2H_4}}{C_{Cl^-}^{\ 2} \cdot C_{H_3O^+}} = k_1 \cdot \frac{C_{PdCl_4^{2-}} \cdot C_{C_2H_4}}{C_{Cl^-}^{\ 2} \cdot C_{H_3O^+}} \qquad (7)$$

Elle est donc égale au premier terme de l'équation (5) de l'énoncé.

2-9 De nombreuses substances sont capables de se combiner avec les enzymes perturbant le développement de la réaction catalytique. Ces phénomènes d'inhibition jouent un rôle essentiel dans la régulation du métabolisme. Par ailleurs, leur étude permet de préciser le mode d'interaction enzyme-substrat et de mieux connaître les régions de l'enzyme autres que le site actif.

1) Pour les trois cas suivants d'inhibition, établir l'équation de vitesse initiale de la réaction catalytique : A ⇆ B.

a) Inhibition compétitive : l'inhibiteur In, analogue chimique du réactif (substrat) A interagit comme celui-ci avec l'enzyme E (avec son site actif).

b) Inhibition non compétitive : In se fixe en un point éloigné du site actif, provoquant une déformation de l'enzyme qui modifie son comportement. Ceci conduit à considérer deux réactions conduisant à un complexe ESIn :

$$\text{In} + \text{ES} \leftrightarrows \text{ESIn} \qquad \text{et} \qquad \text{EIn} + \text{S} \leftrightarrows \text{ESIn}.$$

c) Inhibition incompétitive : In ne se fixe pas à l'enzyme libre mais seulement au complexe enzyme – substrat ES.

Dans chacun des cas, on admet que l'étape de décomposition du complexe AE est cinétiquement limitante.

2) Expliquer comment utiliser les résultats expérimentaux pour caractériser le mode d'inhibition impliqué dans une réaction de catalyse enzymatique.

Solution : Quel que soit le type d'inhibiteur, avec l'hypothèse choisie de la décomposition de AE cinétiquement limitante de la réaction (donc k_2, $k_{-2} << k_1$ et k_{-1}) :

$$A + E \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} AE \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftarrows}} B + E \qquad (1)$$

la vitesse initiale de la réaction catalytique précédemment écrite $k_1k_2C_{A0}C_E/(k_{-1} + k_2)$ (équation (74) du cours) se met sous la forme :

$$r_0 = \frac{k_2 C_E C_{A0}}{K_M} \quad (2) \qquad \text{avec } K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} = \frac{k_{-1}}{k_1} = \left(\frac{C_A C_E}{C_{AE}} \right)_{eq} \quad (3)$$

La concentration en enzyme libre C_E se tire de la concentration totale en enzyme C_{E0}, égale à la somme des concentrations d'enzyme libre et d'enzyme associée.

Pour établir les équations de vitesse, des constantes dimensionnées K'_c (cf. définition p.13) seront prises pour les équilibres de toutes les étapes se produisant avec augmentation ou diminution du nombre de moles.

1) a) Inhibition compétitive
La réaction catalytique est accompagnée d'une interaction de l'inhibiteur In avec l'enzyme :

$$In + E \underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{\rightleftarrows}} InE$$

La concentration totale en enzyme s'écrit donc : $C_{E0} = C_E + C_{AE} + C_{InE}$ (4)

L'étape (2) de décomposition de AE étant cinétiquement limitante, les autres étapes peuvent être considérées comme pratiquement équilibrées, C_{AE} et C_{InE} sont donc tirées de la constantes d'équilibre de dissociation de AE (K_M) et InE (K'_{c3}) :

$$K'_{c-1} = K_{c-1}C^\circ = K_M = \left(\frac{C_A C_E}{C_{AE}} \right)_{eq} \text{ qui donne : } C_{AE} = \frac{C_A C_E}{K_M} \qquad (5)$$

$$K'_{c-3} = K_{c-3}C^\circ = \left(\frac{C_{In} C_E}{C_{InE}} \right)_{eq} \text{ qui donne : } C_{InE} = \frac{C_{In} C_E}{K'_{c-3}} \qquad (6)$$

d'où $$C_{E0} = C_E \left(1 + \frac{C_A}{K_M} + \frac{C_{In}}{K'_{c-3}} \right) \quad (7) \qquad \text{et} \qquad r_0 = \frac{k_2}{K_M} \frac{C_A C_{E0}}{\left(1 + \frac{C_A}{K_M} + \frac{C_{In}}{K'_{c-3}} \right)}$$

En remplaçant k_2C_{E0} par r_{max}, C_A par C_{A0} et en réarrangeant : $$r_0 = \frac{r_{max}}{1 + \frac{K_M}{C_{A0}} \left(1 + \frac{C_{In}}{K'_{c-3}} \right)} \qquad (8)$$

Soit : $$\frac{1}{r_0} = \frac{1}{r_{max}} + \frac{K_M}{r_{max}} \cdot \left(1 + \frac{C_{In}}{K'_{c-3}} \right) \cdot \frac{1}{C_{A0}} \qquad (9)$$

qui est l'équation d'une droite de pente : $\frac{K_M}{r_{max}} \cdot \left(1 + \frac{C_{In}}{K'_{c-3}}\right)$ et d'ordonnée à l'origine $1/r_{max}$.

Cette dernière est identique à celle obtenue en absence d'inhibiteur mais la pente de la droite est plus grande : multipliée par $1 + C_{In}/K'_{c-3}$.

b) Inhibition non compétitive

Outre la réaction catalytique, l'inhibiteur In réagit avec l'enzyme et le complexe enzyme-substrat AE :

$$In + E \underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{\rightleftarrows}} InE$$

$$InE + A \underset{k_{-4}}{\overset{k_4}{\rightleftarrows}} InAE$$

$$In + AE \underset{k_{-5}}{\overset{k_5}{\rightleftarrows}} InAE$$

La concentration totale en enzyme s'écrit donc : $C_{E0} = C_E + C_{AE} + C_{InE} + C_{InAE}$ (10)

avec les valeurs de C_{AE} et C_{InE} données par les équations (5) et (6) et de C_{InAE} tirée des constantes d'équilibre de dissociation de InAE (K'_{c-4} et K'_{c-5}).

$$K'_{c-4} = \left(\frac{C_A C_{InE}}{C_{InAE}}\right)_{eq} \text{ qui donne : } C_{InAE} = \frac{C_A C_{InE}}{K'_{c-4}} = \frac{C_A C_{In} C_E}{K'_{c-3} K'_{c-4}} \quad (11)$$

$$K'_{c-5} = \left(\frac{C_{AE} C_{In}}{C_{InAE}}\right)_{eq} \text{ qui donne : } C_{InAE} = \frac{C_{AE} C_{In}}{K'_{c-5}} = \frac{C_A C_{In} C_E}{K_M K'_{c-5}} \quad (12)$$

avec $K'_{c-3} K'_{c-4} = K_M K'_{c-5}$

d'où :
$$r_0 = \frac{k_2}{K_M} \frac{C_A C_{E0}}{\left(1 + \frac{C_A}{K_M} + \frac{C_A C_{In}}{K_M K'_{c-5}} + \frac{C_{In}}{K'_{c-3}}\right)} = \frac{r_{max}}{1 + \frac{C_{In}}{K'_{c-5}} + \frac{K_M}{C_A}\left(1 + \frac{C_{In}}{K'_{c-3}}\right)}$$

soit :
$$\frac{1}{r_0} = \frac{1}{r_{max}} \cdot \left(1 + \frac{C_{In}}{K'_{c-5}}\right) + \frac{K_M}{r_{max}} \cdot \left(1 + \frac{C_{In}}{K'_{c-3}}\right) \cdot \frac{1}{C_{A0}} \quad (13)$$

Dans ce cas, la pente et l'ordonnée à l'origine varient avec la concentration de l'inhibiteur.

c) Inhibition incompétitive

Dans ce cas, l'inhibiteur réagit uniquement avec le complexe enzyme-substrat AE :

$$In + AE \underset{k_{-5}}{\overset{k_5}{\rightleftarrows}} InAE$$

La concentration totale en enzyme s'écrit donc : $C_{E0} = C_E + C_{AE} + C_{InAE}$ (14), avec les valeurs de C_{AE} et C_{InAE} données respectivement par les équations (5) et (12).

D'où : $$r_0 = \frac{k_2}{K_M} \frac{C_A C_{E0}}{\left(1 + \frac{C_A}{K_M} + \frac{C_A C_{In}}{K_M K'_{c-5}}\right)} = \frac{r_{max}}{1 + \frac{C_{In}}{K'_{c-5}} + \frac{K_M}{C_A}} \qquad (15)$$

soit : $$\frac{1}{r_0} = \frac{1}{r_{max}}\left(1 + \frac{C_{In}}{K'_{c-5}}\right) + \frac{K_M}{r_{max}} \cdot \frac{1}{C_{A0}} \qquad (16)$$

Les droites ont la même pente que celles obtenues dans le cas de la réaction non inhibée mais l'ordonnée à l'origine est plus grande :

$$\frac{1}{r_{max}}\left(1 + \frac{C_{In}}{K'_{c-5t}}\right) \text{ au lieu de } \frac{1}{r_{max}}$$

2) Les équations (9), (13) et (16) sont différentes de l'équation trouvée pour la réaction en absence d'inhibiteur :

$$\frac{1}{r_0} = \frac{1}{r_{max}} + \frac{K_M}{r_{max}} \cdot \frac{1}{C_{A0}}$$

Selon le type d'inhibiteur, la pente P et/ou l'ordonnée à l'origine O varient avec la concentration de l'inhibiteur C_{In} ce qui permet d'en définir le type (Tableau) : si C_{In} ↗ :

Inhibition compétitive : P ↗
Inhibition non compétitive : P et O ↗
Inhibition incompétitive : O ↗

Tableau : *Ordonnée à l'origine O et pente P des droites donnant l'inverse de la vitesse initiale $1/r_0$ en fonction de l'inverse de la concentration initiale en réactif $1/C_{A0}$*

Type de réaction	O	P
Sans inhibition	$\frac{1}{r_{max}}$	$\frac{K_M}{r_{max}}$
Inhibition compétitive	$\frac{1}{r_{max}}$	$\frac{K_M}{r_{max}} \cdot \left(1 + \frac{C_{In}}{K'_{c-3}}\right)$
Inhibition non compétitive	$\frac{1}{r_{max}}\left(1 + \frac{C_{In}}{K'_{c-5}}\right)$	$\frac{K_M}{r_{max}} \cdot \left(1 + \frac{C_{In}}{K'_{c-3}}\right)$
Inhibition incompétitive	$\frac{1}{r_{max}}\left(1 + \frac{C_{In}}{K'_{c-5}}\right)$	$\frac{K_M}{r_{max}}$

Chap. III
Catalyse hétérogène

1. Importance industrielle de la catalyse hétérogène

La catalyse hétérogène est à la base de notre société technologique construite sur le pétrole. La plupart des procédés du raffinage du pétrole et de la pétrochimie de base (Fig. 1), c'est à dire de production des carburants, des combustibles, des molécules oléfiniques et aromatiques pour la chimie, utilisent des catalyseurs solides. Par ailleurs, la catalyse hétérogène est impliquée dans de nombreux autres procédés industriels allant de la chimie minérale (Fig. 2) à la synthèse de composés très élaborés de la chimie fine, de molécules médicamenteuses, etc., à la combustion totale et au traitement des rejets polluants : élimination des oxydes d'azote, des composés organiques volatils, etc.

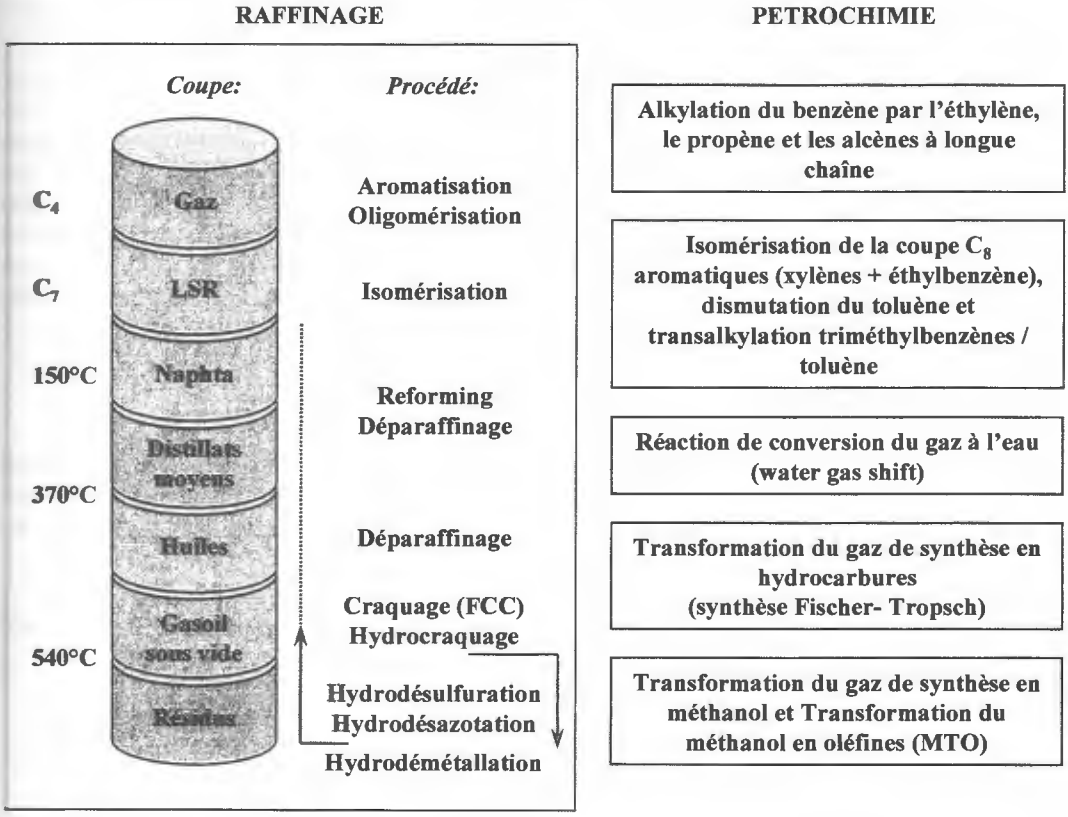


***Figure 1** : Principaux procédés du raffinage du pétrole et de la pétrochimie de base mis en œuvre par catalyse hétérogène.*

Soulignons qu'à l'objectif initial de substitution des procédés non catalytiques par des procédés économiquement plus rentables s'est rapidement superposé celui d'une

production plus respectueuse de l'environnement : développement de procédés plus sobres en énergie et en matières premières, diminution des rejets polluants, etc. Par ailleurs, l'épuisement prévu des réserves de pétrole conduit à rechercher de nouvelles voies de production des carburants et des molécules de base pour la chimie, basées sur d'autres ressources fossiles : gaz naturel, charbon et sur la biomasse. Là encore, la catalyse hétérogène est appelée à jouer un rôle clé.

Synthèse de NH_3

Synthèse de NO (oxydation de NH_3)

Synthèse de SO_3 (oxydation de SO_2)

Transformation de H_2S en soufre (*Procédé Claus*)

Figure 2 : *Grands procédés de la chimie minérale mis en œuvre par catalyse hétérogène*

Quelles sont les raisons d'un tel succès ? La première est commune à la catalyse homogène : les réactions catalytiques sont plus rapides ou sont mises en œuvre dans des conditions plus douces que les réactions stoechiométriques. Les autres sont spécifiques de la catalyse hétérogène : la séparation mélange réactionnel- catalyseur ne pose aucune difficulté ; la mise en œuvre de procédés continus est facile, ce qui évite les opérations coûteuses de remplissage, de récupération des produits et de nettoyage des réacteurs. Des réacteurs catalytiques très divers sont utilisés (*Handbook of heterogeneous catalysis, Wiley-VCH, 1997, vol.3*). Le réacteur à lit fixe, de mise en œuvre facile est de loin le plus employé tant au laboratoire que dans l'industrie. Dans sa forme simple, il est constitué d'un tube rempli de grains de catalyseurs disposés en lit fixe à travers lequel le mélange réactionnel, gazeux ou liquide s'écoule.

2. Caractéristiques générales de la catalyse hétérogène

Dans les réactions de catalyse hétérogène, le catalyseur est généralement solide, le mélange réactionnel fluide (gaz ou liquide). La réaction se produit donc à l'interface catalyseur- milieu réactionnel, c'est-à-dire à la surface du catalyseur. C'est pourquoi les étapes chimiques du cycle catalytique (Fig. 3) prennent des dénominations spécifiques :

- chimisorption ou adsorption chimique pour la combinaison réactif(s)- catalyseur (étape 3).

- réaction superficielle pour la transformation des espèces chimisorbées (étape 4).

- désorption du (ou des) produit(s) avec régénération du catalyseur (étape 5).

Comme en catalyse homogène, la combinaison entre réactif (s) et catalyseur est une véritable réaction chimique. Par conséquent, seules certaines espèces présentes à la surface du catalyseur pourront réagir avec le(s) réactif(s) ; ces espèces (S) sont appelées centres ou sites actifs.

La réaction se produisant sur la surface, l'activité du catalyseur (*activité catalytique*) ou la vitesse de la réaction de catalyse hétérogène devrait être exprimée par unité de surface. C'est parfois le cas au laboratoire. En revanche dans l'industrie, l'activité catalytique est toujours exprimée par unité de masse, par exemple en tonnes de produit préparé par jour et par kilogramme de catalyseur.

Par ailleurs le rôle essentiel joué par la surface explique pourquoi la plupart des catalyseurs solides ont des surfaces spécifiques très grandes, souvent supérieures à 50 $m^2.g^{-1}$ et pouvant atteindre 1000 $m^2.g^{-1}$. Des surfaces aussi élevées ne peuvent être obtenues que par la création de pores au cours de la préparation ; en effet, la surface externe des particules les plus petites pouvant être utilisées sans s'agglomérer est inférieure à une dizaine de $m^2.g^{-1}$ (Exercice 3-1). Les pores sont classés en trois catégories :

- les micropores (rayon $r < 1$ nm)
- les mésopores (1 nm $< r <$ 25 nm)
- les macropores ($r >$ 25 nm)

Lorsque le coût de la phase active est très élevé comme c'est le cas pour les métaux nobles utilisés dans de nombreux procédés, cette phase est dispersée sur un support de surface spécifique élevée. La très grande majorité des catalyseurs sont donc des solides poreux.

Le fait que la réaction se produise à la surface du catalyseur complique son déroulement. Au cycle catalytique constitué d'étapes chimiques comme en catalyse homogène s'ajoutent des étapes physiques. Ces étapes : transport (transfert) des molécules de réactifs de la phase fluide jusqu'aux sites actifs (Fig. 3, étapes 1 et 2) et transport des molécules de produits des sites actifs jusqu'à la phase fluide (Fig. 3, étapes 6 et 7) se produisent généralement par diffusion. Contrairement aux réactions de catalyse homogène, les réactions de catalyse hétérogène peuvent donc être limitées par le transport de matière.

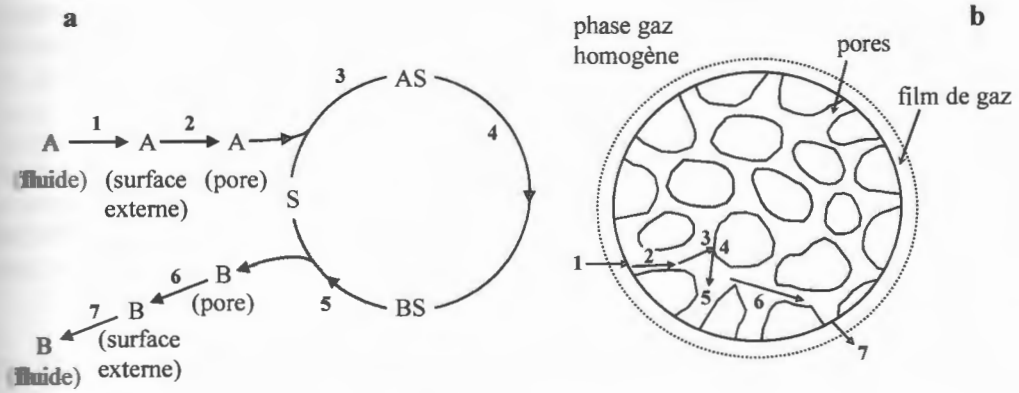


Figure 3 : *Etapes physiques (transport) et étapes chimiques du réarrangement en phase gaz de A en B par catalyse hétérogène. a) cycle catalytique et étapes de transport ; b) schématisation des étapes chimiques et physiques dans un grain de catalyseur.*

Les phénomènes de transport de matière interviennent généralement à deux niveaux :

- dans la phase fluide entourant les grains de catalyseurs (diffusion externe). En régime permanent, un gradient de concentration existe au voisinage du grain, l'épaisseur de la couche (du film) dans laquelle se produit ce gradient dépendant des conditions hydrodynamiques. La diffusion des molécules dans cette couche est régie par les chocs entre molécules (*diffusion ordinaire*).

- dans les pores (diffusion interne). Dans ce cas, le transport n'est plus seulement régi par les chocs entre molécules mais aussi par les chocs des molécules avec les parois des pores (*diffusion de Knudsen*).

Des limitations au transfert de la chaleur produite sur les sites actifs vers la phase fluide (cas a : réactions exothermiques) ou de la phase fluide vers la surface (cas b : réactions endothermiques) sont également possibles. La température des sites actifs est alors plus élevée (cas a) ou plus faible (cas b) que la température de la phase fluide. Les catalyseurs étant souvent des isolants, les différences de température peuvent être très élevées si la réaction est très exo ou endothermique, affectant de façon dramatique la vitesse de la réaction et souvent sa sélectivité.

Seules les limitations au transfert de matière et leur effet sur la vitesse et la sélectivité des réactions sont discutés en détail dans ce chapitre.

3. Adsorption

Les réactions de catalyse hétérogène se produisant à la surface du catalyseur, l'étape d'adsorption joue un rôle prédominant.

3.1. Adsorption chimique et adsorption physique

Le terme adsorption traduit la liaison d'un composé fluide à la surface d'un solide. L'exposé est ici limité à la seule adsorption des gaz. Deux types d'adsorption, la physisorption qui s'apparente par la plupart de ses caractéristiques à un simple changement d'état (≈ liquéfaction) et la chimisorption qui s'apparente à une réaction chimique peuvent se produire. Les principales différences entre physisorption et chimisorption sont indiquées dans le tableau 1 :

- L'adsorption physique est peu énergétique : enthalpie voisine des enthalpies de liquéfaction ($\Delta_{liq}H°$) et activation faible des molécules. Elle est peu spécifique : en dessous de la température critique, tous les gaz se physisorbent sur tous les solides. Elle est souvent négligeable à la température de travail du catalyseur. Il est par conséquent peu probable que ce type d'adsorption joue un rôle important en catalyse hétérogène.

- L'adsorption chimique est très exothermique et très spécifique. C'est un processus activé et la molécule adsorbée est dans un état très différent de la molécule gazeuse. Toutes ces caractéristiques ont conduit Taylor à postuler que la chimisorption d'au moins un réactif était une condition nécessaire de l'activité catalytique. Ce principe est général et tous les chercheurs considèrent la chimisorption comme une des étapes clés du mécanisme des réactions de catalyse hétérogène.

Deux types de chimisorption peuvent être distingués selon que la molécule de réactif

s'associe simplement au site actif S : A + S ⇆ AS (chimisorption associative) ou qu'elle se produit avec dissociation de la molécule de réactif : A_2 + 2 S ⇆ 2 AS. Ce dernier mode qui nécessite l'intervention de deux sites est appelé chimisorption dissociative. Il se produit notamment lorsque le réactif comporte deux atomes identiques, ex. H_2, O_2, N_2, etc.

***Tableau 1** : Principales différences entre adsorption physique et adsorption chimique*

Paramètre	Adsorption physique	Adsorption chimique
Adsorbant	Tous les solides	Quelques solides
Adsorbat	Tous les gaz en dessous de la température critique	Quelques gaz chimiquement réactifs
Couverture de surface	Multicouche possible	Monocouche
Domaine de température	Basse température	Haute température
Chaleur d'adsorption	Faible ($\approx \Delta_{liq.}H°$ −10 à −50 kJ.mol^{-1})	Elevée ($\approx \Delta_r H°$ −80 à −400 kJ.mol^{-1})
Energie d'activation	Faible	Elevée

L'adsorption physique est utilisée pour déterminer le volume des pores et la surface des catalyseurs accessibles aux molécules de réactif, c'est-à-dire la somme de leur surface externe et de la surface des parois des pores, l'adsorption chimique permet de déterminer la concentration des sites potentiellement actifs.

3.2. Isothermes d'adsorption

A l'équilibre thermodynamique entre les formes libre et adsorbée d'un gaz A, le taux de recouvrement de la surface (ou des sites actifs) en molécules A, appelé θ_A, dépend de la pression p_A. La variation de θ_A en fonction de p_A, déterminée à une température choisie est appelée *isotherme d'adsorption*. Les principaux modèles d'isothermes sont décrits ci-après, l'accent étant porté sur l'isotherme de Langmuir, généralement choisie pour décrire la chimisorption et par conséquent la réaction catalytique, et sur l'isotherme BET, développée par Brunauer, Emmett et Teller et utilisée pour la mesure de la surface des catalyseurs par adsorption physique.

3.2.1. Isotherme d'adsorption de Langmuir

Le modèle proposé par Langmuir suppose que :

a) la surface de l'adsorbant est énergétiquement uniforme. Toutefois le modèle reste valable si comme c'est le cas pour certains catalyseurs, la surface comprend des sites d'adsorption équivalents, le reste de la surface ne jouant aucun rôle.

b) chaque site est capable d'adsorber une seule molécule.

c) il n'y a aucune interaction entre les molécules adsorbées.

Soit l'adsorption - désorption de A : $A + S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} AS$ (1)

Adsorption et désorption sont des processus élémentaires. En conséquence, la vitesse de l'adsorption de A sur un site S est proportionnelle à la pression de A (p_A) et à la fraction de sites d'adsorption non occupés, celle de désorption étant proportionnelle à la fraction de sites occupés par A. Si cette dernière est appelée $\theta_A = \theta$, la fraction de sites non occupés s'écrit $1-\theta$. Par ailleurs, adsorption et désorption sont des phénomènes activés. La vitesse d'adsorption contient donc le terme $exp\ (-E_{ads}/RT)$, celle de désorption, le terme $exp\ (-E_{dés}/RT)$ où E_{ads} et $E_{dés}$ sont les énergies d'activation d'adsorption et de désorption. Ces énergies d'activation sont liées entre elles par la relation :

$$E_{dés} = E_{ads} - \Delta_{ads}H° \tag{2}$$

L'adsorption étant exothermique ($\Delta_{ads}H° < 0$), l'énergie d'activation est plus grande pour la désorption que pour l'adsorption.

A l'équilibre thermodynamique, les vitesses d'adsorption r_a et de désorption r_d sont égales : $r_a = k \cdot p_A \cdot (1-\theta_{eq}) = A \cdot exp\ (-E_{ads}/RT) \cdot p_A \cdot (1-\theta_{eq}) = r_d = k_{-1} \cdot \theta_{eq} = A_{-1} \cdot exp\ (-E_{dés}/RT) \cdot \theta_{eq}$

ce qui donne : $$\frac{\theta_{eq}}{1-\theta_{eq}} = \frac{A}{A_{-1}} \cdot p_A \cdot exp\left(\frac{E_{dés} - E_{ads}}{RT}\right) = \frac{A}{A_{-1}} \cdot p_A \cdot exp\left(\frac{-\Delta_{ads}H°}{RT}\right) \tag{3}$$

ou encore, en introduisant la constante λ' (cf p.13) égale à la constante d'équilibre d'adsorption λ divisée par la pression standard $p°$ exprimée dans la même unité que p_A :

$$\lambda' = \frac{A}{A_{-1}} \cdot exp\left(\frac{-\Delta_{ads}H°}{RT}\right) \qquad \theta_{eq} = \frac{\lambda' \cdot p_A}{1 + \lambda' \cdot p_A} \tag{4}$$

Soit V_m, le volume de A gazeux nécessaire à l'adsorption sur tous les sites. La fraction θ de sites occupés par A est égale au rapport V/V_m des volumes adsorbé et maximal. Le volume adsorbé à l'équilibre thermodynamique V_{eq} s'écrit donc :

$$V_{eq} = V_m \cdot \frac{\lambda' \cdot p_A}{1 + \lambda' \cdot p_A} \tag{5}$$

L'isotherme d'adsorption de Langmuir (θ ou V_{eq} en f(p_A)) est représentée sur la figure 4a. La pente à l'origine de cette isotherme est :

$$\left(\frac{dV}{dp_A}\right)_{p_A=0} = \lambda' \cdot V_m \tag{6}$$

et l'asymptote à la courbe trouvée pour les valeurs très élevées de p_A correspond à $V_{eq} = V_m$ (ou à $\theta = \theta_m$). L'équation (5) peut être mise sous forme linéaire :

$$\frac{1}{V_{eq}} = \frac{1}{V_m \cdot \lambda' \cdot p_A} + \frac{1}{V_m} \tag{7}$$

Un tracé linéaire de $1/V_{eq}$ en f $(1/p_A)$ (Fig. 4b) démontre la validité du modèle de Langmuir.

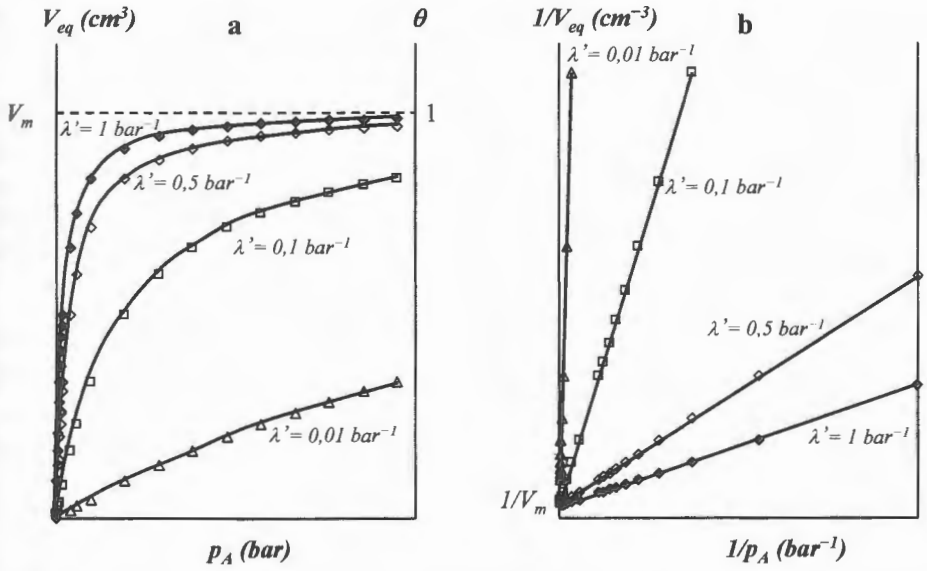


Figure 4 : *Isothermes de Langmuir tracées pour différentes valeurs de $\lambda' = \lambda / p°$ (λ est la constante d'équilibre d'adsorption). a)Taux de recouvrement θ ou volume adsorbé à l'équilibre V_{eq} en fonction de la pression d'adsorbat p_A ; b) Vérification de la relation linéaire entre $1/V_{eq}$ et $1/p_A$.*

Si la constante d'équilibre λ' est grande, la saturation des sites ($V_{eq} = V_m$) est atteinte pour de faibles valeurs de p_A. Si elle est faible, une portion importante de la courbe peut être assimilée à sa tangente à l'origine : $V_{eq} \approx V_m \cdot \lambda' \cdot p_A$

Les vitesses d'adsorption et de désorption peuvent aussi être exprimées en fonction des concentrations. Il est cependant essentiel de souligner que les concentrations des sites, occupés ou non, ne sont pas exprimées dans les mêmes unités que la concentration de A : souvent $mol.g^{-1}$ pour les premières et $mol.L^{-1}$ pour C_A. Pour ne pas oublier cette différence, les concentrations des sites sont mises sous la forme de $\overline{C}$.

Soit $\overline{C}_m$, la concentration totale des sites et $C = C_A$. A l'équilibre thermodynamique, les vitesses d'adsorption et de désorption sont égales :

$$r_a = k_a \cdot C \cdot (\overline{C}_m - \overline{C}_{eq}) = A \cdot exp\left(-\frac{E_{ads}}{RT}\right) \cdot C \cdot (\overline{C}_m - \overline{C}_{eq}) = r_d = k_{a-1} \cdot \overline{C}_{eq} = A_{-1} \cdot exp\left(-\frac{E_{des}}{RT}\right) \cdot \overline{C}_{eq}$$

ce qui donne : $$\overline{C}_{eq} = \frac{\overline{C}_m K'_c C}{1 + K'_c C} = \theta_{eq} \overline{C}_m \qquad \text{où } K'_c = \frac{K_c}{C°} = \frac{k_a}{k_{-a}} \tag{8}$$

Cette équation de l'isotherme de Langmuir est identique à celle donnée dans l'expression (5).

Le modèle d'adsorption de Langmuir suppose que la chaleur d'adsorption ne varie pas

avec le taux d'occupation des sites θ par le (ou les) adsorbat(s), ce qui est rarement le cas en adsorption chimique : ainsi la chaleur d'adsorption de l'hydrogène sur le tungstène est divisée par un facteur quatre quand θ passe de zéro ($\Delta_{ads}H = -190$ kJ.mol^{-1}) à un ($\Delta_{ads}H = -47$ kJ.mol^{-1}). Ceci signifie que les hypothèses de base du modèle de Langmuir : adsorption identique sur tous les sites, pas d'interactions entre les molécules adsorbées, ne sont pas satisfaites.

Plusieurs modèles ont été proposés pour prendre en compte la variation de $\Delta_{ads}H$ avec θ. Dans l'isotherme établie empiriquement par Temkin pour rendre compte de la cinétique de synthèse de l'ammoniac, l'enthalpie d'adsorption varie de façon linéaire avec θ. Pour établir l'isotherme de Freundlich, une variation logarithmique est supposée. L'établissement de ces isothermes est développé dans l'exercice 3-4.

3.2.2. Isotherme de BET

L'hypothèse fondamentale du modèle développé par Brunauer, Emmett et Teller est que des multicouches de molécules adsorbées sont toujours présentes à la surface du solide adsorbant. Cette hypothèse est tout à fait réaliste en physisorption, qui n'est qu'un simple changement d'état mais n'est évidement pas valable en adsorption chimique.

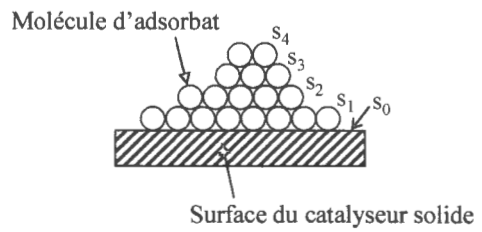


***Figure 5** : Formation d'une multicouche de molécules d'adsorbat à la surface d'un solide*

Le modèle suppose qu'à l'équilibre d'adsorption, les aires couvertes de couches de 0, 1, 2, 3, ... molécules de l'adsorbat (A) (Fig. 5) gardent une étendue constante et que par conséquent, la vitesse de formation de chaque couche est égale à sa vitesse de disparition. Le modèle de Langmuir est utilisé pour chiffrer ces vitesses. La vitesse de physisorption (processus non activé) sur une aire s_i (où i est le nombre de molécules adsorbées) est proportionnelle à s_i et à la pression $p_A = p$ de l'adsorbat : $r_a = a_{i+1}\, s_i\, p$; la vitesse de désorption de cette couche proportionnelle à s_i et à $exp\,(-E_i/RT)$: $r_d = b_i\, s_i\, exp\,(-E_i/RT)$

La couche 0 apparaît par désorption de la couche 1 et disparaît par adsorption sur la surface de l'adsorbant, ce qui donne :

$$b_1 s_1\, exp\,(-E_1/RT) = a_1\, s_0\, p \qquad (9)$$

La couche 1 apparaît par adsorption sur la couche 0 et par désorption de la couche 2 ; elle disparaît par désorption et par adsorption. D'où :

$$a_1\, s_0\, p + b_2 s_2\, exp\,(-E_2/RT) = b_1 s_1\, exp\,(-E_1/RT) + a_2\, s_1\, p \qquad (10)$$

qui contient donc les termes de l'équation (9). Ces deux équations donnent :

$$b_2\, s_2\, exp\,(-E_2/RT) = a_2\, s_1\, p \qquad (11)$$

qui se généralise sous la forme: $b_i\, s_i\, exp\,(-E_i/RT) = a_i\, s_{i-1}\, p$ (12)

Par ailleurs la surface de l'adsorbant S est égale à la somme des s_i et le volume de gaz adsorbé est égal à :

$$V = V_0 \sum i\, s_i \tag{13}$$

A partir de la deuxième couche, l'adsorption se produit sur des molécules identiques (comme dans un liquide), ce qui permet d'introduire les simplifications suivantes :

$$b_2 = b_3 \ldots\ldots b_i = b \qquad a_2 = a_3 \ldots\ldots a_i = a \qquad et\ E_2 = E_3 \ldots\ldots E_i = E_L \tag{14}$$

où E_L est la chaleur molaire de liquéfaction du gaz.

Pour $i > 1$, $u = p(a/b)\ exp\ (E_L/RT)$ (15a) se trouve dans toutes les équations dérivées de l'équation (12). Par homogénéité, le terme y est introduit pour $i = 1$:

$$y = c\, u = p(a_1/b_1)\ exp\ (E_1/RT) \tag{15b}$$

D'où : $s_1 = c\, u\, s_0$; $s_2 = u\, s_1$; $s_i = u\, s_{i-1}$ qui donne par récurrence : $s_i = c\, u^i\, s_0$ (16)

S est une série convergente car $u = p/P_0$ est < 1 (P_0 est la pression de vapeur saturante) :

$$S = \sum s_i = s_0\,(1 + c[\,u + u^2 + u^3 \ldots] = s_0\,[1 + c\,u/(1-u)] \tag{17}$$

De même, $V = V_0 \sum i\, s_i = c\, u\, s_0\,(1 + 2\,u + 3\,u^2 \ldots + i\,u^{i-1})\ V_0 = s_0\, V_0\, c\, u/(1-u)^2$ (18)

Le rapport V/S donne l'équation de l'isotherme BET : $V = \dfrac{S \cdot V_0 \cdot c \cdot u}{(1-u)\cdot[1+(c-1)\cdot u]}$ (19)

En remplaçant SV_0 par V_m, le volume de gaz nécessaire pour obtenir une couche monomoléculaire et u par p/P_0 et en réarrangeant, la forme classique de l'équation BET est obtenue :

$$\frac{p}{V\cdot(P_0 - p)} = \frac{1}{cV_m}\left[1 + (c-1)\frac{p}{P_0}\right] \tag{20}$$

Le tracé de $p/V(P_0 - p)$ en fonction de p/P_0 est donc une droite de pente $\alpha = (c-1)/cV_m$ et d'ordonnée à l'origine $O = 1/cV_m$. V_m est donc l'inverse de la somme $\alpha + O$.

La surface spécifique S_g du catalyseur se tire de l'équation suivante :

$$S_g = \frac{V_m N\ s_m}{V_M m} \tag{21}$$

où N est le nombre d'Avogadro, s_m, la surface occupée par une molécule adsorbée, V_M le volume d'une mole d'adsorbat mesuré dans les mêmes conditions que le volume adsorbé, m la masse de catalyseur utilisée.

La figure 6 montre que l'équation (20) est vérifiée pour l'adsorption de diverses molécules sur des solides divers. Toutefois, la valeur de s_m n'étant pas très précise, il est recommandé

de déterminer les surfaces spécifiques des catalyseurs en utilisant le même adsorbat à la même température. C'est généralement l'azote, utilisé à −195.8°C, sa température d'ébullition sous pression atmosphérique.

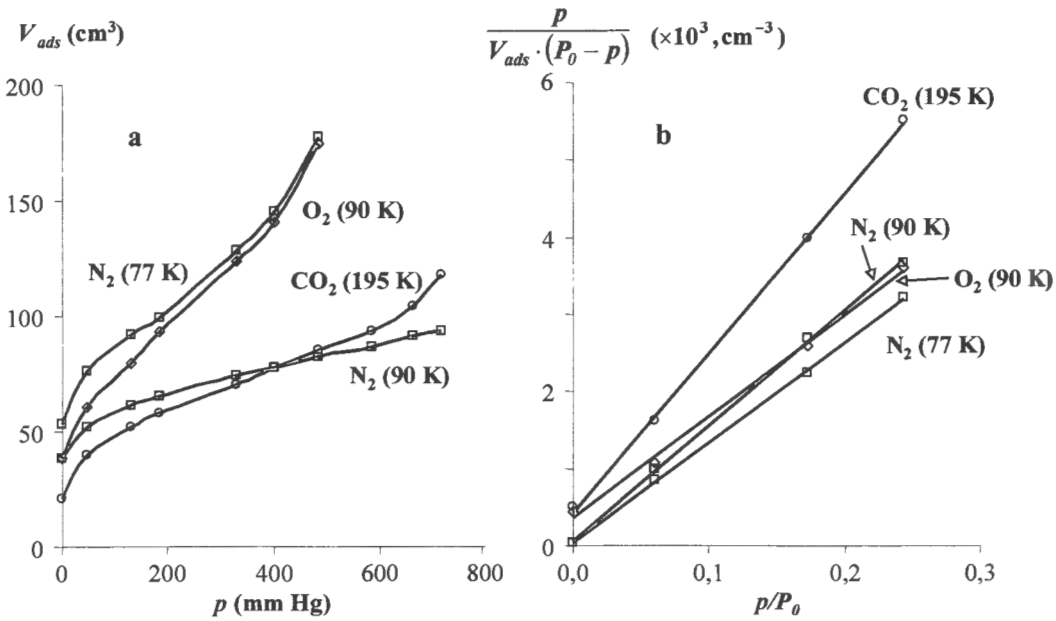


Figure 6 : *a) Isothermes d'adsorption de divers gaz sur un échantillon de 0,6 g d'une silice (V_{ads} est calculé à 0°C et pression atmosphérique) ; b) Tracé de l'équation B.E.T. à partir de ces isothermes.*

3.3 Caractérisation de la porosité

Le volume poreux spécifique V_g ($cm^3.g^{-1}$) est tiré de la relation :

$$V_g = \frac{1}{\rho_e} - \frac{1}{\rho_s} \tag{22}$$

avec ρ_e la masse volumique apparente et ρ_s la masse volumique de la fraction solide du catalyseur, mesurées respectivement par picnométrie à l'hélium et au mercure. V_g peut également être tiré des isothermes d'adsorption.

La porosité ε c'est-à-dire la fraction des pores dans le catalyseur est égale à $(V_e - V_s)/V_e$ où V_e et V_s sont respectivement le volume apparent et le volume de solide dans le catalyseur.

$$\varepsilon = \frac{1/\rho_e - 1/\rho_s}{1/\rho_e} = \rho_e V_g \tag{23}$$

3.4. Chimisorption et activité catalytique

3.4.1. Force d'adsorption et activité catalytique

Le principe de Sabatier permet de rationaliser le maximum parfois obtenu dans les diagrammes représentant l'activité catalytique en fonction d'une caractéristique de la stabilité des intermédiaires chimisorbés : chaleur de chimisorption d'un des réactifs, chaleur de formation de composés similaires aux espèces chimisorbées, etc. Sur l'exemple présenté dans la figure 7 qui concerne la décomposition de l'acide formique, les valeurs faibles de l'activité des métaux tels que l'or sur lesquels le formiate, donc l'intermédiaire chimisorbé, est très instable ($-\Delta H°$ petit) s'expliquent par leur concentration très faible en surface. Les valeurs faibles trouvées pour les métaux tels que le fer proviennent de la trop grande stabilité des intermédiaires formés.

Ces courbes à maximum (*volcano plot*) ne sont pas trouvées pour toutes les réactions et pour tous les catalyseurs. Cela peut être dû à une gamme trop limitée de stabilité des espèces adsorbées, ne permettant d'observer généralement que le versant montant de ces courbes ou encore à la grande imprécision de mesure des activités des catalyseurs neufs.

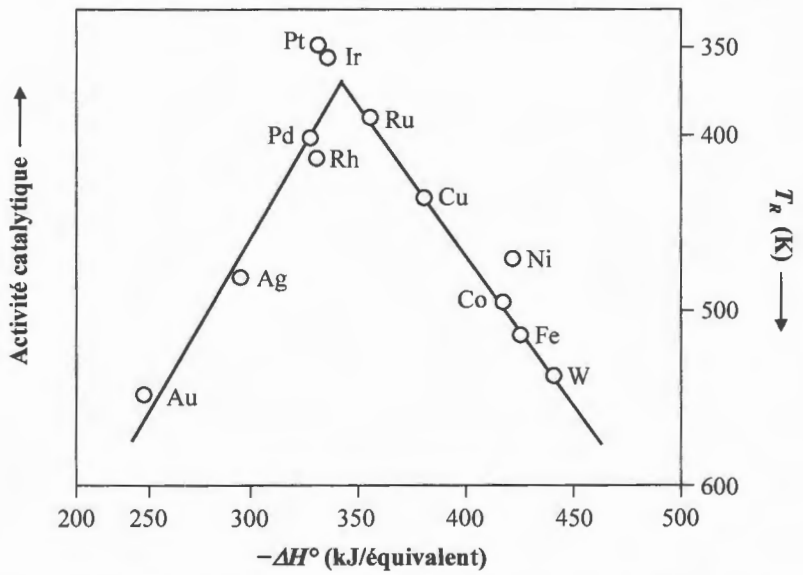


Figure 7 : *Activité catalytique de différents métaux pour la décomposition de l'acide formique en fonction de l'enthalpie de formation d'une espèce formiate adsorbée sur la surface du métal ($-\Delta H°$). T_R est la température nécessaire pour obtenir la conversion de 50 % de l'acide formique.*

3.4.2. Classification des catalyseurs

Les catalyseurs solides ont d'abord été divisés en deux grandes catégories :

- les conducteurs du courant électrique : métaux et semiconducteurs, qui sont actifs dans les réactions d'oxydoréduction. L'activité pour ces réactions peut être liée à un rôle de réservoir d'électrons que ces catalyseurs prennent ou donnent au réactif.

- les isolants, qui catalysent les réactions généralement attribuées aux acides ou aux bases en catalyse homogène. L'activité pour ces réactions est liée aux propriétés acido-basiques de leur surface.

Ces deux catégories de catalyseurs sont très fréquemment associées dans les catalyseurs industriels. Ainsi des composés très coûteux (métaux nobles) sont généralement dispersés sur des solides isolants de grande surface. Le caractère bifonctionnel du catalyseur obtenu peut être essentiel à la catalyse de la réaction considérée.

Une classification plus détaillée des catalyseurs par type de réaction : catalyseurs d'hydrogénation, d'activation de liaison C-C, d'hydrotraitement, etc. est parfois utilisée. Enfin, un autre classement consiste à grouper les catalyseurs par familles ayant des propriétés physicochimiques communes : métaux, oxydes de métaux de transition, sulfures, oxydes acides ou basiques.

3.5. Dénombrement des sites actifs

La concentration des sites superficiels potentiellement actifs : ex groupes hydroxyles (OH) acides, atomes de métal accessibles, est une information particulièrement importante. Elle permet notamment de déterminer l'activité des sites, appelée fréquence de rotation, souvent exprimée en s^{-1}, en réalité en molécules de réactif transformées par site et par seconde.

La chimisorption d'un gaz spécifique est la méthode la plus utilisée pour dénombrer les sites actifs. Ainsi le nombre d'atomes de Pt accessibles par les molécules d'adsorbats, donc par celles de réactifs est souvent déterminé par chimisorption (dissociative) d'hydrogène : $H_2 + 2\ Pt \leftrightarrows 2\ PtH$ ou par chimisorption (associative) de CO. Diverses techniques : gravimétrie, mesure de pression, etc. sont employées pour mesurer les quantités d'hydrogène ou de monoxyde de carbone restant adsorbées sur le catalyseur.

La chimisorption de bases est utilisée pour déterminer la concentration des sites acides protoniques (H^+) actifs dans de très nombreuses réactions d'hydrocarbures (isomérisation, craquage, etc.). Dans ce cas, la mesure est compliquée par la présence simultanée de sites acides de Lewis (accepteurs d'un doublet d'électrons), généralement inactifs mais capables de chimisorber les molécules de bases. La quantité de base adsorbée sur les sites protoniques ne peut être mesurée que par une technique permettant de discriminer entre les molécules adsorbées sur les deux types de sites acides. La méthode la plus employée consiste à estimer la quantité d'ions pyridinium obtenue par chimisorption de pyridine Py sur un catalyseur (Fig. 8a) à partir de l'intensité de la bande IR à 1545 cm^{-1} spécifique de ces ions (PyH^+) et parfaitement différenciée des bandes correspondant à la pyridine adsorbée sur les sites de Lewis (Fig. 8b). Cette technique permet également de déterminer la concentration des sites acides de Lewis (bande PyL à 1450 cm^{-1}).

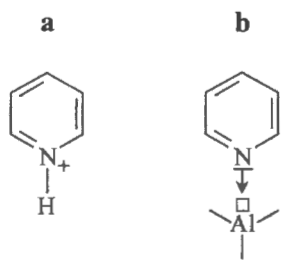


Figure 8 : *Espèces caractéristiques de l'adsorption de pyridine a) sur des sites protoniques (ion pyridinium) b) par coordination sur un site acide de Lewis (ex : lacune électronique d'un atome d'aluminium).*

4. Mécanisme et cinétique des réactions de catalyse hétérogène

L'objectif est de montrer sur quelques exemples simples les relations qui existent entre le mécanisme des réactions de catalyse hétérogène et leur équation cinétique. Seules les étapes chimiques sont considérées, les conditions opératoires étant choisies pour qu'il n'y ait aucune limitation de la réaction par les étapes de transport ; on dit alors que la réaction est mise en œuvre en *régime chimique*. L'existence de ces relations entre mécanisme et équation cinétique confirme le rôle important, déjà démontré dans le chapitre II que peut jouer la cinétique dans la compréhension du mécanisme des réactions complexes.

Bien que l'invariance de l'enthalpie d'adsorption avec le taux d'occupation des sites, postulée par Langmuir, soit rarement vérifiée, l'isotherme qu'il a proposée présente un grand intérêt pratique : c'est une assez bonne approximation et elle conduit à des équations simples et maniables. C'est pourquoi elle est généralement préférée aux autres isothermes plus compliquées et donc plus exigeantes en résultats expérimentaux.

4.1 Vitesses d'adsorption (r_a), désorption (r_d) et réaction superficielle (r_s)

Les vitesses des étapes chimiques sont ici exprimées en fonction des concentrations C_i des actifs (en mol.L^{-1}) et des concentrations des sites : $\overline{C}_m$, $\overline{C}_v$ et $\overline{C}_i$, respectivement les concentrations totale, des sites libres et des sites occupés par l'espèce i (en mol.g^{-1}). Par ailleurs pour obtenir des expressions plus simples, les constantes prises pour les équilibres des étapes se produisant avec augmentation ou diminution du nombre de moles contiennent le terme $C°$ (concentration de référence) et sont donc dimensionnées : K'_c (cf. remarque p.13).

4.1.1 Adsorption des réactifs

La vitesse de l'adsorption associative d'un réactif A sur un site actif S : $A + S \rightleftarrows AS$ s'écrit :

$$r_A = k_a C_A \overline{C}_v - k_{-a} \overline{C}_A \qquad (24)$$

Dans cette expression, k_{-a} peut être remplacé par k_a/K_A où K_A est la (pseudo)constante d'équilibre (constante de type K'_c, donc dimensionnée) d'adsorption de A, $\overline{C}_v$ par $\overline{C}_m - \overline{C}$ où $\overline{C}$ est la concentration de tous les sites occupés.

$$r_A = k_a C_A (\overline{C}_m - \overline{C}) - \frac{k_a}{K_A} \overline{C}_A = k_a \left[C_A (\overline{C}_m - \overline{C}) - \frac{1}{K_A} \overline{C}_A \right] \qquad (25)$$

Si l'adsorption est dissociative, par exemple : $A_2 + 2\,S \rightleftarrows 2\,AS$, la vitesse d'adsorption s'écrit :

$$r_A = k_a C_{A_2} \overline{C}_v^{\,2} - k_{-a} \overline{C}_A^{\,2} = k_a \left[C_{A_2} (\overline{C}_m - \overline{C})^2 - \frac{\overline{C}_A^{\,2}}{K_{A_2}} \right] \qquad (26)$$

avec K_{A_2} la constante d'équilibre d'adsorption de A_2.

4.1.2. Réaction superficielle

Le mécanisme de la réaction de surface dépend de la réaction considérée et de son mécanisme.

- Si la réaction est monomoléculaire, la seule réaction superficielle possible est :

$$AS \underset{k_{-s}}{\overset{k_s}{\rightleftarrows}} BS \tag{27}$$

La vitesse de cette étape s'écrit : $r_A = k_s \overline{C}_A - k_{-s} \overline{C}_B = k_s \left(\overline{C}_A - \frac{\overline{C}_B}{K_s} \right)$ (28)

où $K_s = k_s/k_{-s}$ est la constante d'équilibre de la réaction superficielle.

- En revanche si la réaction est bimoléculaire, plusieurs possibilités existent. Ainsi pour la réaction de condensation $A + B \rightleftarrows C$, les réactions suivantes sont rencontrées) :

(a) A et B sont tous deux adsorbés : les espèces adsorbées peuvent réagir entre elles (*mécanisme de Langmuir-Hinshelwood*) à condition toutefois qu'elles soient adjacentes. De plus, ces espèces peuvent résulter de l'adsorption des deux molécules sur des sites identiques S ou sur des sites différents S_1 et S_2. Dans le premier cas, la réaction superficielle s'écrit :

$$AS + BS \rightleftarrows CS + S \tag{29}$$

avec formation d'une molécule de produit C adsorbé et libération d'un site actif.

Si deux produits sont formés, la réaction superficielle conduit aux espèces adsorbées correspondantes. La vitesse de la réaction directe est proportionnelle à la concentration de paires de sites adjacents occupés par A et B. La concentration de ces paires est égale au produit de $\overline{C}_A$ par la fraction de sites adjacents occupés par des molécules B (ou l'inverse). Cette fraction est proportionnelle à la fraction de surface totale occupée par des molécules de B, soit : $\theta_B = \overline{C}_B / \overline{C}_m$. La vitesse de la réaction inverse est proportionnelle aux paires de sites adjacents libres et occupés par C.

D'où : $r_s = k_s \overline{C}_A \frac{\overline{C}_B}{\overline{C}_m} - k_{-s} \overline{C}_C \frac{\overline{C}_v}{\overline{C}_m} = \frac{1}{\overline{C}_m} \cdot (k_s \overline{C}_A \overline{C}_B - k_{-s} \overline{C}_C \overline{C}_v)$ (30)

qui, en introduisant $K_s = k_s / k_{-s}$ devient : $r_s = \frac{k_s}{\overline{C}_m} \left(\overline{C}_A \overline{C}_B - \frac{\overline{C}_C \overline{C}_v}{K_s} \right)$ (31)

(b) Une des molécules de réactif (A ou B) adsorbée réagit avec une molécule de l'autre réactif pour donner l'espèce adsorbée correspondant au produit C, plus éventuellement une molécule non adsorbée d'un second produit. Ce type de mécanisme a été proposé par *Eley et Rideal*. La vitesse de la réaction :

$$AS + B \rightleftarrows CS \tag{32}$$

s'écrit : $$r_s = k_s \overline{C}_A C_B - k_{-s} \overline{C}_C = k_s \left(\overline{C}_A C_B - \frac{\overline{C}_C}{K_s} \right) \quad (33)$$

4.1.3. Désorption des produits

Cette étape, écrite ici pour le produit C, est l'étape inverse de l'adsorption :

$$CS \rightleftarrows C + S \quad (34)$$

Sa vitesse est égale à : $$r_s = k_d \overline{C}_C - k_{-d} \overline{C}_v C_C \quad (35)$$

La constante d'équilibre d'adsorption de C : $K_C = k_{-d}/k_d$ (c'est-à-dire l'inverse de la constante d'équilibre de la réaction (34) de désorption) est généralement introduite dans l'équation de vitesse. On verra plus loin que cela conduit à des expressions plus simples de la vitesse de la réaction catalytique. L'équation (35) devient :

$$r_s = k_d (\overline{C}_C - K_C \overline{C}_v C_C) \quad (36)$$

4.2. Vitesses des réactions de catalyse hétérogène

En régime permanent, les vitesses des étapes d'adsorption, de réaction superficielle et de désorption sont identiques et égales à la vitesse r de la réaction catalytique :

$$r = r_a = r_s = r_d$$

Pour établir l'équation cinétique, les concentrations des sites libres $\overline{C}_v$ et occupés $\overline{C}_i$ doivent être remplacées par des fonctions des concentrations d'actifs. En principe cela peut être fait mais l'équation résultante contient toutes les constantes de vitesse des étapes réactionnelles : adsorption, réaction de surface, désorption et ces constantes ne peuvent généralement pas être évaluées de façon indépendante.

Fort heureusement, la détermination de l'équation cinétique peut souvent se simplifier, une des étapes réactionnelles imposant sa vitesse à la réaction catalytique. Cette étape est dite cinétiquement limitante. Comme cela a été démontré dans le chapitre II, la conséquence est que les autres étapes peuvent être considérées comme pratiquement équilibrées.

A titre d'exemple, les équations de vitesse de la réaction catalytique de réarrangement : A⇆ B sont établies pour les trois cas possibles d'étape limitante : réaction superficielle (AS ⇆ BS), adsorption de A (A + S ⇆ AS) et désorption (BS ⇆ B + S).

4.2.1. Réaction superficielle limitante

Les autres étapes : adsorption de A et désorption de B peuvent être considérées comme pratiquement équilibrées. Par conséquent, les concentrations en phase adsorbée $\overline{C}_A$ et $\overline{C}_B$ sont très voisines de leur valeur d'équilibre :

$$\overline{C}_A \approx K_A C_A \overline{C}_v \qquad \text{et} \qquad \overline{C}_B \approx K_B C_B \overline{C}_v \quad (37)$$

Par ailleurs, $$\overline{C}_m = \overline{C}_A + \overline{C}_B + \overline{C}_v = \overline{C}_v \cdot (1 + K_A C_A + K_B C_B) \quad (38)$$

et $$\overline{C}_A = \frac{K_A C_A \overline{C}_m}{1 + K_A C_A + K_B C_B} \; ; \; \overline{C}_B = \frac{K_B C_B \overline{C}_m}{1 + K_A C_A + K_B C_B} \quad (39)$$

En régime permanent la vitesse de transformation de A est égale à la vitesse de chacune des étapes soit $r_A = r_a = r_s = r_d$. En développant dans cette égalité l'équation de l'étape limitante :

$$r_A = r_s = k_s\left(\overline{C}_A - \frac{\overline{C}_B}{K_s}\right) = k_s \overline{C}_m \cdot \left[\frac{K_A C_A - \left(K_B / K_s\right) C_B}{1 + K_A C_A + K_B C_B}\right] = \frac{k_1 C_A - k_{-1} C_B}{1 + K_A C_A + K_B C_B} \quad (40)$$

avec $$k_1 = k_s \overline{C}_m K_A \quad \text{et} \quad k_{-1} = k_s \overline{C}_m \frac{K_B}{K_s} \quad (41)$$

Si A et B sont peu adsorbés (K_A et K_B petits), l'équation (40) devient :

$$r_A = k_1 C_A - k_{-1} C_B \quad (42)$$

La réaction directe est d'ordre 1 en A, la réaction inverse d'ordre 1 en B.

Si le réactif A est très fortement adsorbé (K_A très grand) et C_A pas très petite, $K_A C_A$ est très grand devant 1 et devant $K_B C_B$ et le dénominateur de l'équation (40) se réduit à $K_A C_A$. L'équation cinétique s'écrit :

$$r_A = k_1 / K_A - k_{-1} C_B / K_A C_A \quad (43)$$

La réaction directe est d'ordre nul. La réaction inverse d'ordre 1 en B et d'ordre −1 en A est dite *autoinhibée*.

Si c'est le produit B qui est fortement adsorbé, le dénominateur de l'équation (40) se réduit à $K_B C_B$; la réaction directe est *autoinhibée* (ordre −1 en B) et la réaction inverse d'ordre nul en B:

$$r_A = k_1 C_A / K_B C_B - k_{-1} / K_B \quad (44)$$

Dans le cas général, l'équation (40), plus compliquée, doit être utilisée. Cette équation se simplifie beaucoup si la réaction est mise en œuvre à faible conversion de A ; C_B est alors très petit et tous les termes le contenant peuvent être négligés. La vitesse appelée vitesse initiale s'écrit :

$$(r_A)_0 = \frac{k_1 C_{A0}}{1 + K_A C_{A0}} \quad \text{qui donne :} \quad \frac{1}{(r_A)_0} = \frac{1}{k_1 C_{A0}} + \frac{K_A}{k_1} \quad (45)$$

Si la réaction superficielle est limitante, le tracé de $1/(r_A)_0$ en f($1/C_{A0}$) est donc une droite de pente égale à $1/k_1 = 1/k_s K_A \overline{C}_m$ et d'ordonnée à l'origine égale à $K_A/k_1 = 1/k_s \overline{C}_m$ (Fig. 9). Si la concentration totale en sites actifs est connue, les valeurs de k_s et K_A peuvent donc être déterminées. Pour confirmer la validité du mécanisme, il est utile de déterminer l'effet de la température T sur les valeurs de k_s et de K_A : k_s doit augmenter exponentiellement avec T (relation d'Arrhenius), K_A diminuant exponentiellement.

Si les valeurs choisies pour C_{A0} ne sont pas très différentes, l'équation (45) peut se mettre sous la forme habituelle en ordre de réaction : $(r_A)_0 = k_1 (C_{A0})^n$. Ainsi aux très faibles valeurs de C_{A0}, $K_A C_{A0}$ est petit devant 1 et $(r_A)_0 = k_1 C_{A0}$ (ordre 1 en A) ; pour des valeurs très élevées de C_{A0}, $K_A C_{A0}$ est grand devant 1 et $(r_A)_0 = k_1/K_A$ (ordre 0 en A). Pour les valeurs intermédiaires de C_{A0}, l'ordre de réaction est compris entre zéro et un.

4.2.2. Adsorption de A limitante

Les autres étapes : réaction de surface et désorption de B peuvent être considérées comme pratiquement équilibrées, d'où :

$$\overline{C}_A = \frac{\overline{C}_B}{K_s} \; ; \quad \overline{C}_B = K_B C_B \overline{C}_v \quad \text{et} \quad \overline{C}_A = \frac{K_B C_B \overline{C}_v}{K_s} \tag{46}$$

La concentration totale des sites actifs s'écrit donc :

$$\overline{C}_m = \overline{C}_v \left(1 + \frac{K_B}{K_s} C_B + K_B C_B \right) \tag{47}$$

Par ailleurs, $r_A = r_a = r_s = r_d$. En développant dans cette égalité l'équation de l'étape limitante :

$$r_A = r_a = k_a \left(C_A - \frac{\overline{C}_A}{K_A} \right) = k_a \cdot \left[C_A - \frac{K_B C_B \overline{C}_m}{1 + K_B C_B \left(1/K_s + 1 \right)} \right] \tag{48}$$

L'ordre de la réaction directe est donc toujours égal à l'unité ; l'ordre de la réaction inverse dépend de la valeur de K_B. Si K_B est très grand, c'est-à-dire si B est fortement adsorbé sur les sites actifs, l'ordre est nul, s'il est très petit, l'ordre est égal à 1. Pour les valeurs moyennes de K_B il est compris entre zéro et un.

4.2.3. Désorption de B limitante

Les autres étapes : réaction de surface et adsorption de A peuvent être considérées comme pratiquement équilibrées, d'où :

$$\overline{C}_A = K_A C_A \overline{C}_v \quad \text{et} \quad \overline{C}_B = K_s \overline{C}_A = K_s K_A C_A \overline{C}_v \tag{49}$$

La concentration totale des sites actifs s'écrit donc :

$$\overline{C}_m = \overline{C}_v \cdot (1 + K_s C_A + K_s K_A C_A) \tag{50}$$

Par ailleurs, $r_A = r_a = r_s = r_d$. En développant dans cette égalité l'équation de l'étape limitante :

$$r_A = r_d = k_d \left(\overline{C}_B - \frac{C_B \overline{C}_v}{K_B} \right) = k_d \cdot \left[\frac{K_s K_A \overline{C}_m C_A - \left(\overline{C}_m / K_B \right) C_B}{1 + K_A C_A (1 + K_s)} \right] = \frac{k_2 C_A - k_{-2} C_B}{1 + K_A C_A (1 + K_s)} \tag{51}$$

avec : $k_2 = k_d K_A K_s \overline{C}_m$ et $k_{-2} = k_d \left(\overline{C}_m / K_B \right)$ (52)

Si le réactif A est très peu adsorbé (K_A très petit), le dénominateur de l'équation (51) est voisin de l'unité et l'équation cinétique s'écrit :

$$r_A = k_2 C_A - k_{-2} C_B \tag{53}$$

S'il est très fortement adsorbé (K_A très grand) et C_A pas très petite, le dénominateur de l'équation (51) se réduit à $K_A C_A (1 + K_s)$ et l'équation cinétique devient :

$$r_A = \frac{k_2 - k_{-2}(C_B/C_A)}{K_A(1+K_s)} \tag{54}$$

La réaction directe est d'ordre nul, la réaction inverse d'ordre 1 en B et −1 en A (autoinhibition)

Dans le cas général, l'équation (51) doit être utilisée. Si la réaction est mise en œuvre à faible conversion de A, C_B est très petite et tous les termes la contenant peuvent être négligés. La vitesse initiale s'écrit :

$$(r_A)_0 = \frac{k_2 C_{A0}}{1 + K_A C_{A0}(1+K_s)} \quad ou \quad \frac{1}{(r_A)_0} = \frac{1}{k_2 C_{A0}} + \frac{K_A(1+K_s)}{k_2} \tag{55}$$

Comme l'équation (45) obtenue pour la réaction superficielle limitante, cette équation se traduit par une droite dans le graphique $1/(r_A)_0$ en f $(1/C_{A0})$. Il est donc impossible à partir des vitesses initiales de discriminer entre désorption de B et réaction superficielle limitantes.

4.2.4. Analyse et interprétation des données cinétiques

L'objectif est d'analyser les donnés expérimentales pour en déduire le mécanisme réactionnel, c'est-à-dire la succession des étapes impliquées et l'étape cinétiquement limitante. Pour cela, la procédure suivante est généralement suivie :

1) La première étape consiste à faire l'inventaire exhaustif des mécanismes possibles et de développer les équations de vitesse correspondantes, comme cela a été fait ci-dessus pour la réaction simple A ⇆ B.

2) La deuxième étape consiste à choisir l'équation qui rend le mieux compte de résultats expérimentaux donnant l'évolution de la vitesse en fonction de concentrations très diverses des actifs. Si les mécanismes possibles sont nombreux, une analyse statistique est nécessaire. Qui plus est, cette analyse ne permet que très rarement de choisir entre tous les mécanismes. Dans le cas simple A ⇆ B, la simple analyse de l'effet de la concentration de A sur la vitesse initiale de sa transformation permet de trancher entre le mécanisme avec adsorption limitante : $(r_A)_0 = k_a \cdot C_{A0}$ (48b) et ceux avec réaction superficielle ou désorption de B limitante : $(r_A)_0 = a \cdot C_{A0}/(1 + b \cdot C_{A0})$ (tiré des équations (45) et (55)). La discrimination entre ces derniers mécanismes est facile si la vitesse initiale de la réaction inverse est considérée.

3) Dans la troisième étape, le choix définitif du mécanisme de réaction est réalisé en s'appuyant :

- sur des expériences complémentaires permettant par exemple la vérification de l'effet positif de la température sur les constantes de vitesse et de son effet négatif sur les constantes d'équilibre d'adsorption

- sur des informations provenant d'autres sources : connaissances chimiques sur les mécanismes, expériences avec des réactifs marqués (au ^{13}C, au deutérium), etc.

5. Influence du transport de matière sur la vitesse de réaction

Dans les réactions de catalyse hétérogène, les processus de transport de matière (et de chaleur) interviennent à deux niveaux : entre phase fluide et surface du grain et dans les pores (Fig. 3). Ce paragraphe est essentiellement limité au transport de matière, l'objectif étant de montrer son influence sur la vitesse des réactions catalytiques mises en œuvre dans un réacteur à lit fixe.

5.1. Transport de matière. Diffusion des gaz

La diffusion est une migration de matière le long d'un gradient décroissant de concentration. Dans un matériau poreux, la diffusion gazeuse est influencée non seulement par les chocs entre molécules (diffusion moléculaire) mais aussi par les chocs des molécules avec les parois des pores (*diffusion de Knüdsen*). Par ailleurs, l'arrangement désordonné de pores généralement interconnectés ne permet pas de définir le chemin de diffusion. Enfin, un transport en phase adsorbée se superpose au transport par diffusion gazeuse.

C'est pourquoi diverses hypothèses simplificatrices sont avancées ici : transport en phase adsorbée négligeable, modèle simple de catalyseur poreux. Dans le modèle choisi, proposé par Wheeler, tous les pores sont cylindriques, de longueur moyenne $\overline{L}$ et de rayon moyen $\overline{a}$.

Ce rayon moyen peut être estimé à partir des valeurs des surfaces spécifiques S_g et des volumes poreux spécifiques V_g. Soit en effet une particule de catalyseur de masse m_g contenant n pores cylindriques. La surface des parois des pores et le volume de ces pores s'écrivent :

$$m_g S_g = n\,(2\pi\,\overline{a}\,\overline{L}) \quad (56a) \qquad m_g V_g = n(\pi\overline{a}^2\,\overline{L}) \quad (56b)$$

La surface du fond des pores n'est pas prise en compte dans l'équation (56a). Les équations (56a) et (56b) donnent :

$$\overline{a} = \frac{2V_g}{S_g} \quad (56c)$$

Diffusion gazeuse dans un pore cylindrique :

La première loi de Fick donne : $$j_M = -D \cdot \frac{dN_A}{dx} \quad (57)$$

où N_A est le flux molaire de A et x la coordonnée de diffusion.

La diffusion moléculaire et la diffusion de Knüdsen peuvent contribuer au transport de matière et le coefficient de diffusion (ou diffusivité) s'écrit :

$$D = \frac{1}{\frac{1-\alpha \cdot y_A}{D_{AB}} + \frac{1}{(D_K)_A}} \tag{58}$$

avec y_A, la fraction molaire de A dans le mélange A-B, D_{AB} la diffusivité moléculaire et $(D_K)_A$, la diffusivité de Knüdsen. Une forme simplifiée de cette équation ne tenant pas compte de la composition du mélange A-B est souvent utilisée :

$$D = \frac{1}{\frac{1}{D_{AB}} + \frac{1}{(D_K)_A}} \tag{59}$$

Calcul des diffusivités :

La théorie cinétique des gaz donne : $D_{AB} = (1/3) \cdot \bar{v}_{rel} \cdot l$ (60a)

avec : $\bar{v}_{rel}$ la vitesse relative d'approche des molécules A et B donnée par l'équation (2) du chapitre II :

$$\bar{v}_{rel} = \left(\frac{8 k_B T}{\pi \cdot \mu} \right)^{1/2}$$

et l, le libre parcours moyen, c'est à dire la distance moyenne parcourue par une molécule entre deux collisions :

$$l = \frac{k_B T}{2^{0,5} \pi \cdot d^2 P}$$

où d est la distance entre les centres des molécules A et B $= 1/2 \cdot (d_A + d_B)$. Le remplacement dans l'équation (60a) de $\bar{v}_{rel}$ et l conduit à une expression où D_{AB} est inversement proportionnelle à la pression et proportionnelle à $T^{1,5}$.

La mesure expérimentale de D_{AB} est généralement préférée à son estimation par cette expression basée sur des hypothèses très simples. A défaut de valeurs expérimentales, D_{AB} est souvent estimée à partir de corrélations telles que celle de Chapman-Enskog valable pour les diffusivités de gaz non polaires en dessous de 1000 K et de 70 atm.

$$D_{AB} = \frac{0,0018583 \cdot T^{1,5} (1/M_A + 1/M_B)^{0,5}}{P \cdot d^2 \cdot \Omega_{AB}} \tag{61a}$$

D_{AB} est donné en $cm^2.s^{-1}$ si les masses molaires sont exprimées en $g.mol^{-1}$, la pression totale P en atm et la distance entre les centres des molécules A et B considérées comme des sphères, d (en Å). Ω_{AB}, l'*intégrale de collision*, égale à l'unité si les molécules sont des sphères rigides, est une fonction de $k_B T/\varepsilon_{AB}$. Ω_{AB} et ε_{AB} sont des *constantes de Lennard-Jones* que l'on peut tirer des relations suivantes :

$$\varepsilon_{AB} = (\varepsilon_A \varepsilon_B)^{0,5} \quad \text{et} \quad \Omega_{AB} = [44,5 \cdot (k_B T / \varepsilon_{AB})^{-4,909} + 1,911 \cdot (k_B T / \varepsilon_{AB})^{-1,575}]^{0,1} \tag{61b}$$

Par ailleurs : $$(D_K)_A = \frac{2}{3} a \bar{v} \tag{60b}$$

où $\bar{v}$ est la vitesse moyenne d'agitation moléculaire donnée par l'équation (1) du chapitre II, et a le rayon du pore.

En remplaçant $\bar{v}$ par sa valeur : $\bar{v} = (8k_BT/\pi m_A)^{1/2}$ et la masse moléculaire m_A par M_A/N, on obtient :

$$(D_K)_A = 3{,}07 \cdot a \cdot \left(\frac{T}{M_A}\right)^{1/2} \qquad (62)$$

Dans l'expression (62), $(D_K)_A$ est obtenu en $m^2.s^{-1}$ si les valeurs de a, T et M_A sont exprimées en unités internationales (m, K et kg).

Si a est beaucoup plus grand que l, $(D_K)_A$ est beaucoup plus grand que D_{AB} et le coefficient D de diffusion dans le pore donné par l'équation (59) est égal à D_{AB}. Si c'est l'inverse : $l >> a$, D est égal à $(D_K)_A$.

Remarque : Pour rendre compte du transport dans le film de gaz, seule la diffusivité moléculaire D_{AB} est évidemment utilisée. En revanche, pour rendre compte du transport dans les pores, la diffusivité de Knüdsen $(D_K)_A$ doit aussi être prise en compte.

5.2. Transport externe ou extragranulaire

Soit une réaction A→ produits se déroulant sur la surface de grains non poreux d'un catalyseur disposé dans un réacteur lit fixe. La concentration du réactif A est plus faible, au mieux égale à la surface du grain de catalyseur (C_s) que dans la phase fluide (C_f), le gradient de concentration se produisant dans un film de gaz au voisinage du grain (Fig. 9). Par conséquent, la vitesse observée est plus petite que celle qui correspondrait à la concentration du réactif en phase fluide.

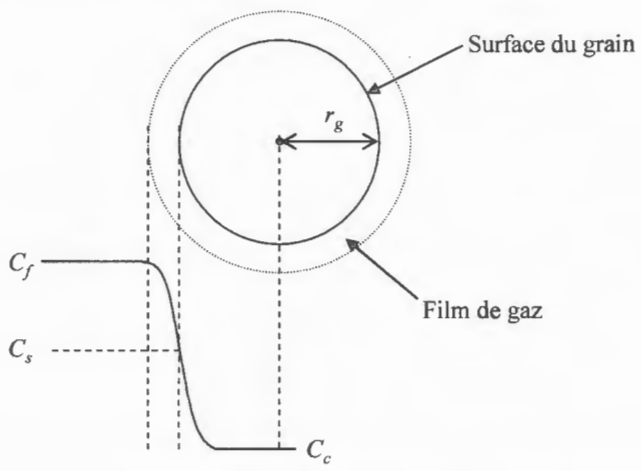


Figure 9 : *Evolution de la concentration en réactif C en fonction de sa position lors d'une réaction sur un grain sphérique de catalyseur.*

Toutefois des différences de température (T) existent aussi entre phase fluide et surface du grain, leur importance dépendant du coefficient de transfert de chaleur, de l'enthalpie et de la vitesse de la réaction. Si la réaction est endothermique, T est plus faible en surface qu'en phase fluide ($T_s \leq T_f$). Dans ce cas, les résistances au transfert de chaleur et au transfert de matière diminuent la vitesse de réaction. Si la réaction est exothermique, T est

plus élevée en surface ($T_s \geq T_f$) et les résistances au transfert de matière et de chaleur ont des effets opposés sur la vitesse.

Ces processus sont appelés externes pour signifier qu'ils sont complètement séparés de la réaction (en série avec elle).

5.2.1. Estimation des limitations par le transfert de matière

La résistance externe peut se traduire par le rapport $R_{ext} = (C_f - C_s)/C_f$. Ce rapport est nul si la diffusion dans le film n'est pas limitante (régime chimique) et voisin de 1 dans le cas contraire (régime diffusionnel externe). En régime permanent, les vitesses des étapes successives de transport de matière et de réaction sont égales et R_{ext} se déduit aisément de la valeur mesurée de la vitesse de transformation de A :

$$(r_A)_{mes} = k_m a_m (C_f - C_s) = k a_m C_s^n \tag{63}$$

k_m est le coefficient de transfert de matière et a_m, la surface spécifique externe des grains du catalyseur. Dans la seconde partie de l'équation (63), a_m a été introduit ce qui signifie que la constante de vitesse k de la réaction est exprimée par unité de surface externe. De la première partie de l'équation (63), on tire :

$$(C_f - C_s) = (r_A)_{mes} / k_m a_m \tag{64}$$

k_m est déduit de corrélations établies entre des nombres sans dimension telles que :

$$Sh = k_m.d_g/D_{AB} = 2,0 + 1,8\, Re^{1/2} Sc^{1/3} \tag{65}$$

ou
$$j_M = M_{sm}\, Sc^{2/3} = f(Re) \tag{66}$$

La fonction $j_M = f(Re)$ est représentée dans la figure 10. Des équations similaires sont proposées pour déterminer le coefficient h de transfert de chaleur :

$$Nu = hd_g/\lambda = 2,0 + 1,8\, Re^{1/2} Pr^{1/3} \tag{67}$$

$$j_T = M_{st}\, (Pr)^{2/3} = f(Re) \text{ (figure 10)} \tag{68}$$

avec Sh, le nombre de Sherwood, *Re*, le nombre de Reynolds (de grain) = $d_g G/\mu$, *Sc*, le nombre de Schmidt = $\mu/\rho D_{AB}$, M_{sm}, le nombre de Stanton de matière = $k_m\rho/G$, *Nu*, le nombre de Nusselt, M_{st}, le nombre de Stanton thermique= $h/C_P G$ et *Pr*, le nombre de Prandtl = $\mu C_P/\lambda$.

d_g est le diamètre du grain s'il est sphérique ou le diamètre d'une sphère équivalente (de même surface), D_{AB}, μ, ρ, λ, C_P et G, respectivement la diffusivité moléculaire du composant A à transférer, la viscosité dynamique, la masse volumique du fluide, la conductivité thermique, la capacité calorifique massique du fluide et le débit massique d'écoulement rapporté à l'aire d'une section droite du réacteur à lit fixe.

Un exemple de détermination de la résistance externe R_{ext} est présenté dans l'exercice 3-8.

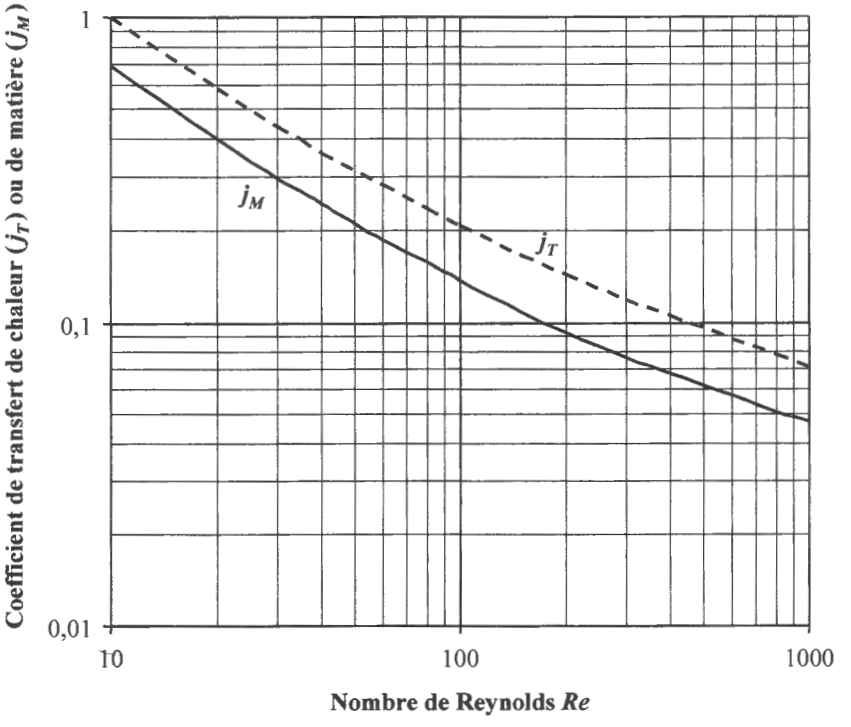


Figure 10 : *Evolution des coefficients de transfert de chaleur (j_T) et de matière (j_M) en fonction du nombre de Reynolds (Re) (de Acetis et Thodos, Ind. Eng. Chem. 52 (1960),1003).*

5.2.2. Influence de limitations diffusionnelles externes sur l'équation cinétique

L'équation cinétique est établie pour les deux cas limites : régime (ou contrôle) diffusionnel, c'est-à-dire limitation de la transformation de A par le transfert de matière : k beaucoup plus grand que k_m et régime (ou contrôle) chimique c'est-à-dire limitation par la réaction : k_m beaucoup plus grand que k.

En régime diffusionnel, k étant beaucoup plus grand que k_m, l'équation (63) indique que C_s^n, donc C_s sont voisins de zéro. Cette équation devient donc :

$$(r_A)_{mes.} = k_m a_m C_f \tag{69}$$

En régime chimique, k_m étant beaucoup plus grand que k, la valeur de C_f–C_s est proche de zéro, donc C_s pratiquement égal à C_f et :

$$(r_A)_{mes.} = k a_m C_f^n \tag{70}$$

La comparaison des expressions (69) et (70) montre que les résistances diffusionnelles font passer l'ordre de réaction de n à 1. Par ailleurs la constante de vitesse k est remplacée par la constante k_m. Celle-ci étant pratiquement indépendante de la température, les résistances diffusionnelles externes font passer l'énergie d'activation de la réaction de la valeur E_a à zéro. La figure 11 montre comment évolue, avec la température, la constante de vitesse apparente d'une réaction.

Pour les réactions d'ordre 1, l'ordre est conservé. Par ailleurs, l'équation (63) permet de

déterminer C_s à partir de C_f : $$C_s = \frac{k_m C_f}{k + k_m} \quad (71)$$

Cette valeur de C_s reportée dans l'équation (63) donne :

$$(r_A)_{mes.} = k' a_m C_f \qquad \text{avec } k' = \frac{k \cdot k_m}{k + k_m} \quad (72)$$

Les équations (72) montrent que lorsque k et k_m sont du même ordre de grandeur, la vitesse observée est fonction à la fois de la constante de vitesse k et de la constante de transfert de matière k_m. Si l'une ou l'autre de ces constantes est connue, l'autre peut être déterminée à partir de la valeur de k' déduite de la vitesse mesurée.

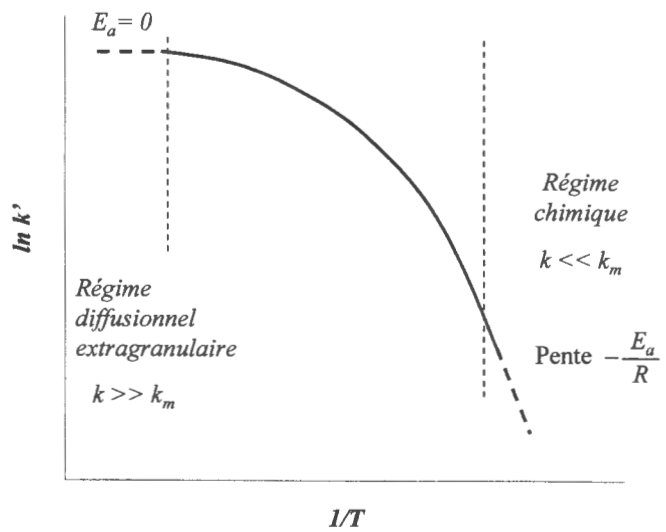


Figure 11 : *Effet des résistances diffusionnelles externes sur la valeur apparente k' de la constante de vitesse d'une réaction chimique.*

5.3. Transport interne ou intragranulaire

Des catalyseurs poreux, dont la surface interne (surface des parois des pores) est beaucoup plus grande que la surface externe, sont utilisés dans la plupart des réactions. Sur ces catalyseurs, la réaction et les phénomènes de transport (matière et chaleur) se produisent simultanément dans les pores des grains. Des équations différentielles sont écrites pour décrire le processus en un point du grain puis intégrées pour obtenir la vitesse moyenne pour le grain entier.

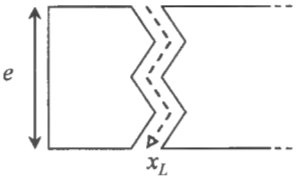
Soit la réaction A → produits se déroulant dans les grains poreux d'un catalyseur. La transformation du réactif A fait que sa concentration au centre du grain (C_c) est plus faible (au mieux égale) qu'à sa surface (C_s). Par conséquent, la vitesse observée est plus petite que celle qui serait obtenue si la concentration du réactif en chaque point du grain était égale à C_s. Toutefois des différences de température existent aussi entre la surface et le centre du grain, provoquant une diminution de la vitesse si la réaction est endothermique et une augmentation si elle est exothermique. Les catalyseurs étant généralement des isolants, l'effet de la thermicité de la réaction est souvent très important.

5.3.1. Transport de matière

Pour décrire le transport de matière (et de chaleur), le catalyseur poreux est assimilé à un milieu pseudo-homogène, c'est-à-dire que sa porosité n'est pas considérée et que les transports de matière (et de chaleur) sont décrits par des coefficients apparents ou effectifs : D_e (diffusivité) et λ_e (conductivité). En supposant que la loi de Fick s'applique, la densité apparente du flux de matière dans le solide poreux s'écrit :

$$(N_A)_e = -D_e \cdot \frac{dC}{dr} \qquad (73)$$

Pour déterminer D_e à partir de la diffusivité de A (D), dans un pore cylindrique, il suffit d'estimer la longueur x_L du chemin de diffusion. Celle-ci est généralement tirée de l'équation suivante : $x_L = t_0 \cdot e$ où t_0 est un coefficient de tortuosité.



Le schéma ci-dessus montre sur l'exemple des pores d'un catalyseur constitué de plaques planes d'épaisseur e que t_0 est supérieur à l'unité ($x_L > e$). Le transport de matière ne se faisant que dans les pores, la densité de flux dans ces pores est égale à $(N_A)_e / \varepsilon$ où ε est la porosité et aussi à $-DdC/dx_L$. D'où :

$$(N_A)_e = -\frac{D_e}{\varepsilon} \cdot \frac{dC}{dr} = -\frac{DdC}{dx_L} = -\frac{D}{t_0} \cdot \frac{dC}{dr} \quad \text{et :} \quad D_e = \frac{\varepsilon \cdot D}{t_0} \qquad (74)$$

5.3.2 Estimation des limitations par le transport de matière

Cette estimation est faite dans le cas simple d'une réaction à stoechiométrie unique : A → produits du premier ordre cinétique se produisant dans un grain poreux sphérique (de rayon r_g) isotherme. La vitesse de réaction dans le grain est déterminée en deux étapes :

a) bilan de matière dont est déduit le profil de concentration dans le grain,

b) calcul de la vitesse à partir de ce profil de concentration.

- *Profil de concentration de A dans le grain :*

En régime permanent, le bilan de A dans la couche comprise entre les sphères de rayon r_1 et $r_1 + \Delta r$ s'écrit :

$$\left(-4\pi r^2 \cdot \frac{D_e dC}{dr}\right)_{r_1} - \left(-4\pi r^2 \cdot \frac{D_e dC}{dr}\right)_{r_1+\Delta r} = 4\pi r^2 \cdot \Delta r \cdot \rho_g \cdot k_1 \cdot C \qquad (75)$$

où ρ_g est la masse volumique du grain.

Si D_e est indépendant de la concentration de A, quand Δr tend vers zéro, l'équation (75) devient :

$$\frac{d^2C}{dr^2}+\frac{2}{r}\cdot\frac{dC}{dr}-\frac{k_1\cdot\rho_g\cdot C}{D_e}=0 \tag{76}$$

avec comme conditions aux limites : $dC/dr = 0$ et $C = C_s$ à $r = r_g$ (77)

ce qui donne :

$$\frac{C}{C_s}=\frac{r_g}{r}\frac{sinh\left(3\Phi_s\, r/r_g\right)}{sinh(3\Phi_s)} \tag{78}$$

où Φ_s est un nombre adimensionnel appelé *module de Thiele,* dont la valeur est donnée par :

$$\Phi_s=\frac{r_g}{3}\sqrt{\frac{k_1\rho_g}{D_e}} \tag{79}$$

- *Vitesse de réaction dans le grain :*

Cette vitesse $(r_A)_g$, ramenée à l'unité de masse du catalyseur, peut être déterminée de deux manières, par intégration de la vitesse locale à l'ensemble du grain ou par détermination de la vitesse d'entrée de A dans le grain (égale à $(r_A)_g$ puisqu'on opère en régime établi).

Avec la seconde méthode, la vitesse s'écrit :

$$(r_A)_g=\frac{1}{m_g}4\pi\cdot r_g^{\,2}D_e\left(\frac{dC}{dr}\right)_{r=r_g}=\frac{3}{r_g\rho_g}D_e\left(\frac{dC}{dr}\right)_{r=r_g} \tag{80}$$

où m_g est la masse du grain sphérique égale à $4/3\cdot\pi r_g^{\,3}\cdot\rho_g$.

En différenciant l'équation (78) et en reportant la dérivée établie pour $r = r_g$ dans l'équation (80), la vitesse s'écrit :

$$(r_A)_g=\frac{1}{\Phi_s}\cdot\left(\frac{1}{tanh\,(3\Phi_s)}-\frac{1}{3\Phi_s}\right)\cdot k_1C_s \tag{81}$$

qui se met souvent sous la forme : $(r_A)_g = \eta k_1 C_s$ où η est le coefficient d'efficacité du catalyseur.

$$\eta=\frac{1}{\Phi_s}\cdot\left(\frac{1}{tanh(3\Phi_s)}-\frac{1}{3\Phi_s}\right) \tag{82}$$

η est toujours plus petit ou au mieux égal à l'unité. Quand il est voisin de l'unité, cela signifie que la concentration de A dans tout le grain, y compris en son centre est très proche de sa concentration sur la surface externe. C'est ce qui se produit quand Φ_s est très petit, c'est-à-dire quand le rayon r_g des grains et le rapport k_1/D_e sont petits. k_1/D_e petit signifie que le transport de matière est plus rapide que la réaction ($k_1 < D_e$), donc que la transformation de A est limitée par la réaction (*régime chimique*). Quand Φ_s est plus grand que 5, η est pratiquement égal à son inverse. Ces valeurs de η (plus petites que 0,2) sont obtenues quand k_1/D_e est grand donc quand la transformation de A est limitée par sa diffusion dans les pores (*régime diffusionnel intragranulaire*).

Les mêmes calculs ont été réalisés pour des réactions d'ordre n différent de l'unité et pour des formes différentes de grain. La figure 12 montre que dans tous les cas, le catalyseur opère en régime chimique (η voisin de 1) aux faibles valeurs du module de Thiele. Dans ce nombre sans dimension apparaît l'ordre de réaction, comme cela est montré dans l'équation (83) relative à un grain sphérique :

$$\Phi_s = \frac{r_g}{3} \cdot \left(\frac{k \rho_g}{D_e} \cdot C_s^{n-1} \right)^{1/2} \tag{83}$$

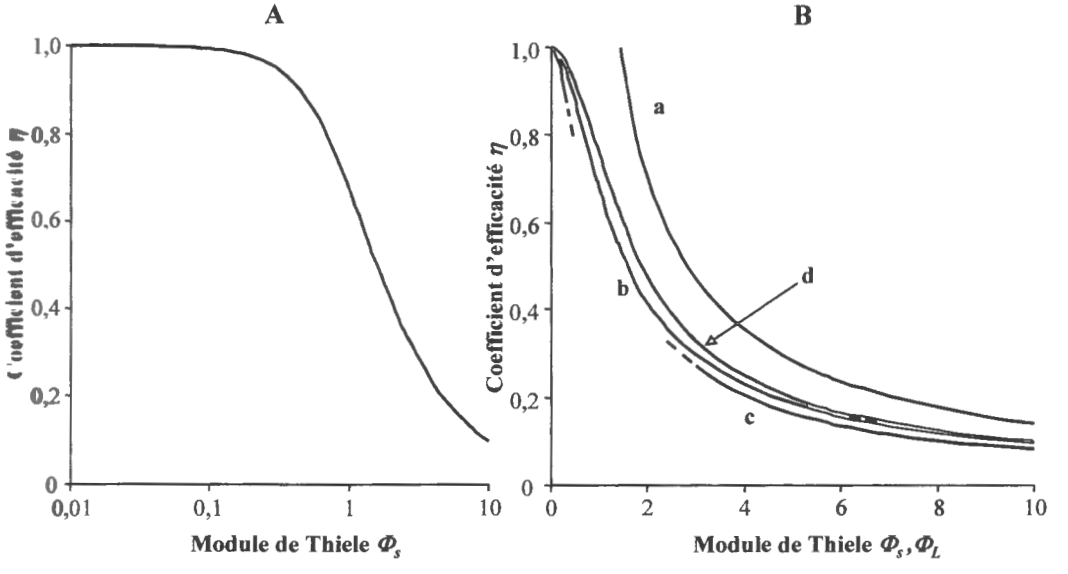


Figure 12 : *Evolution du coefficient d'efficacité η avec le module de Thiele Φ_s ou Φ_L (grains sphériques et plaquettes). A) Réaction du premier ordre dans des grains sphériques de catalyseur. B) Comparaison des valeurs de η obtenues dans des grains sphériques pour des réactions d'ordre n=0 (a), 1 (b) ou 2 (c) ou dans des grains en forme de plaquettes (réaction d'ordre 1, cas d).*

- *Evaluation de η:*

Une méthode simple et rapide a été proposée pour déterminer si le catalyseur opère ou non en régime chimique ($\eta = 1$). Opérer en régime chimique est en effet essentiel si on veut juger des qualités réelles (activité, sélectivité, stabilité) d'un catalyseur.

Cette méthode ne nécessite que la mesure de la vitesse de réaction. Connaître l'équation cinétique de la réaction n'est pas nécessaire, celle-ci étant en effet supposée d'ordre 1.

Pour que η soit voisin de l'unité, $\Phi_s = \frac{r_g}{3} \cdot \sqrt{\frac{k_1 \rho_g}{D_e}}$ doit être plus petit que 1/3 donc :

$$\frac{r_g^2 k_1 \rho_g}{D_e} < 1 \tag{84}$$

En remplaçant k_1 dans cette équation par $(r_A)_g/C_s$, c'est-à-dire en supposant le coefficient

d'efficacité $\eta = 1$, la relation (85), appelée *test de Weisz* est obtenue :

$$\frac{r_g^{\,2}(r_A)_g \rho_g}{C_s D_e} < 1 \qquad (85)$$

η peut être déterminé à partir de valeurs de vitesse $(r_A)_{g1}$ et $(r_A)_{g2}$ mesurées pour deux tailles de grain r_{g1} et r_{g2}. Une condition doit toutefois être satisfaite : la préparation des grains ne doit pas modifier les propriétés catalytiques.

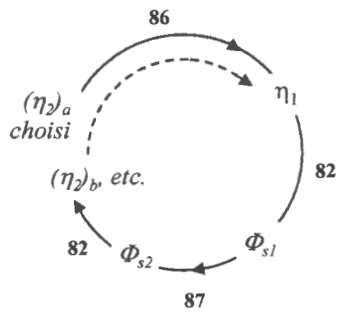
Les équations suivantes sont utilisées :

$(r_A)_{g1} = \eta_1 k_1 C_s$ et $(r_A)_{g2} = \eta_2 k_2 C_s$ dont le rapport donne : $\dfrac{(r_A)_{g1}}{(r_A)_{g2}} = \dfrac{\eta_1}{\eta_2}$ (86)

$$\frac{\phi_{s1}}{\phi_{s2}} = \frac{r_{g1}}{r_{g2}} \qquad (87)$$

et l'équation (82) liant η et Φ_s valable pour les deux tailles de grains.

Il y a donc quatre relations entre η_1, η_2, Φ_{s1} et Φ_{s2}, ce qui permet, après plusieurs cycles successifs à partir d'une valeur de η_2 choisie, d'en calculer de nouvelles jusqu'à obtenir deux valeurs de η_2 presque identiques.



Une solution beaucoup plus simple est de choisir un grain de taille (ex : r_{g2}) telle que le test de Weisz (Equation 85) soit satisfait, donc que $\eta_2 \approx 1$. η_1 est immédiatement obtenu de l'équation (86) : $\eta_1 = (r_A)_{g1}/(r_A)_{g2}$.

5.3.3. Influence de limitations diffusionnelles internes sur l'équation cinétique

Pour montrer cette influence, l'équation cinétique est établie pour les deux cas limites : limitation de la transformation de A par le transport de matière (régime diffusionnel intragranulaire donc $\eta < 0{,}2$ et $\approx 1/\Phi_s$) et limitation par la réaction (régime chimique, donc $\eta = 1$).

En régime chimique : $(r_A)_g = k C_s = A \exp^{-Ea/RT} \cdot C_s$ (88)

En régime diffusionnel : $$(r_A)_g = \frac{1}{\Phi_s} \cdot kC_s^{\,n} = \frac{3D_e^{\,0,5}k}{r_g k^{0,5} \rho_g^{\,0,5} C_s^{\frac{n-1}{2}}} \cdot C_s^{\,n} = \frac{3D_e^{\,0,5}k^{0,5}}{r_g \rho_g^{\,0,5}} \cdot C_s^{\frac{n+1}{2}}$$

$$(r_A)_g = \frac{3D_e^{\,0,5}A^{0,5}\exp\left(-E_a/2RT\right)}{r_g \rho_g^{\,0,5}} \cdot C_s^{\frac{n+1}{2}} \qquad (89)$$

La comparaison des équations (88) et (89) montre que les limitations diffusionnelles affectent les valeurs des ordres et de l'énergie d'activation E_a. L'effet de la température T sur D_e est négligeable par rapport à son effet sur la constante de vitesse k. L'équation (89) montre que les limitations diffusionnelles divisent par deux la valeur de l'énergie d'activation apparente. La figure 13 représente l'évolution de la constante de vitesse apparente k' en f (T) :

- à basse température, k est petit et la réaction limitée par l'acte chimique ($k < k_m$), l'énergie d'activation est égale à E_a,

- à température élevée, k devient plus grand que k_m et l'énergie d'activation est égale à $E_a/2$,

- aux températures intermédiaires, l'énergie d'activation est comprise entre E_a et $E_a/2$.

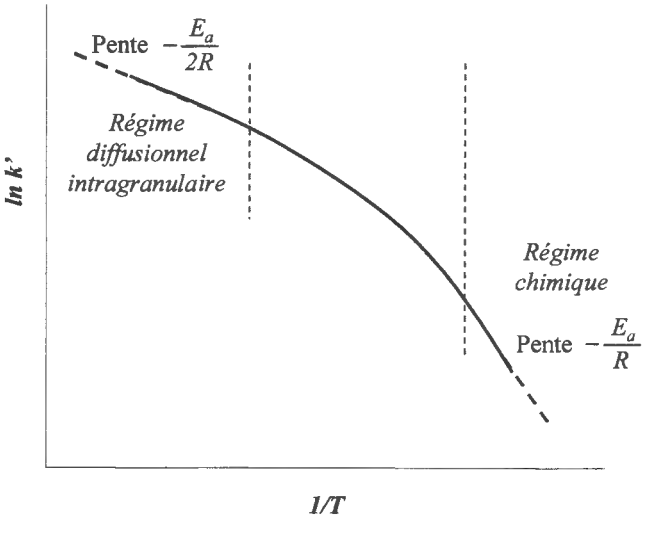


Figure 13 : *Effet des résistances diffusionnelles internes sur la valeur apparente k' de la constante de vitesse d'une réaction chimique.*

L'effet des limitations diffusionnelles sur l'ordre de réaction est plus compliqué car D_e peut dépendre de la pression donc de la concentration C_s. C'est le cas si la diffusion dans les pores est moléculaire (larges pores) : D_e est inversement proportionnelle à C_s (Equation 61a)). Par conséquent, l'ordre passe de n en régime chimique à $n/2$ en régime diffusionnel. Si les pores sont étroits, la diffusion des molécules est régie par les chocs aux

parois (diffusion de Knüdsen) et D_e ne dépend pas de C_s (Equation (62)) ; l'ordre passe alors de n à $(n + 1)/2$.

5.3.4 Influence des limitations diffusionnelles sur la stabilité

L'activité des catalyseurs solides est fréquemment réduite par empoisonnement. Les poisons peuvent être soit des impuretés des réactifs soit encore des produits secondaires très lourds appelés *coke*.

Dans le second cas, l'effet désactivant du poison est affecté à la fois par les limitations diffusionnelles intragranulaires de la formation du poison et de la réaction désirée (Fig. 14). En effet, si le poison est formé par réaction, sa distribution dans le grain dépend de l'étape cinétiquement limitante : transport ou transformation dans les pores des molécules précurseurs.

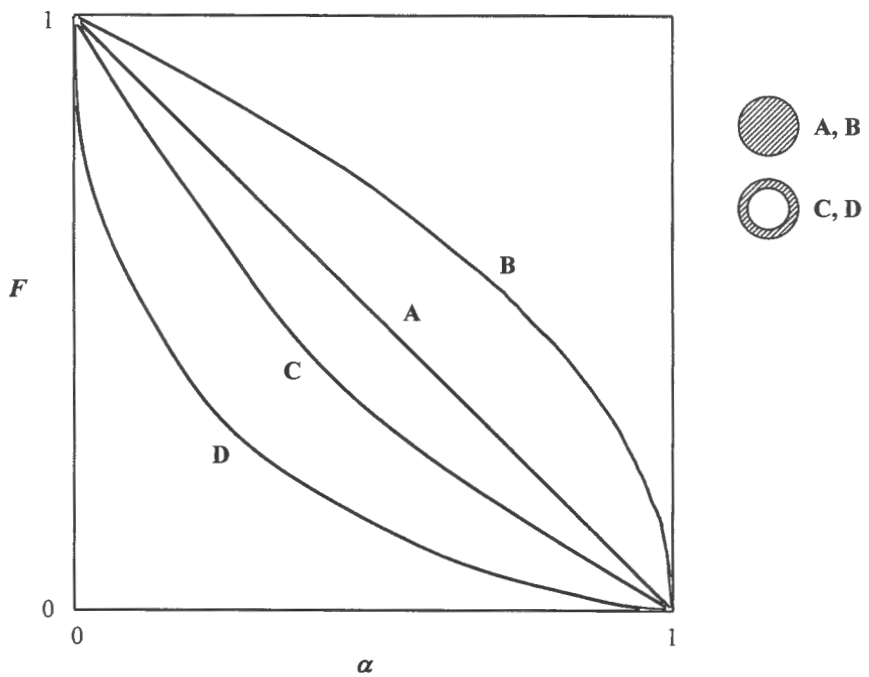


***Figure 14** : Effet des limitations diffusionnelles internes sur l'empoisonnement des catalyseurs poreux. Rapport F des activités des catalyseurs empoisonnés et neufs en f(α), la fraction de sites empoisonnés. A et B : empoisonnement uniforme, réaction désirée en régime chimique (η= 1) et en régime diffusionnel (η < 0,2). C et D : empoisonnement en couronne du grain, réaction désirée en régime intermédiaire (η ≈ 0,5) et en régime diffusionnel (η < 0,2).*

Si la formation du poison est cinétiquement limitée par les étapes chimiques, le poison est uniformément distribué dans le grain. L'empoisonnement affecte donc de façon uniforme toutes les parties du grain, Si la réaction désirée est limitée par les étapes chimiques ($\eta \approx 1$) la courbe A est obtenue. Si elle est limitée par la diffusion intragranulaire, l'effet désactivant du poison est plus faible qu'en régime chimique (courbe B, fig. 14).

Si la formation du poison est cinétiquement limitée par le transport intragranulaire, le poison est localisé préférentiellement sur la couronne externe du grain. Tous les sites

actifs de cette couronne sont désactivés alors que ceux du cœur du grain ne sont pas affectés. Si la réaction désirée est limitée par le transport des molécules de réactifs dans les pores, la désactivation est très marquée (courbe D, fig. 14), peu de molécules de réactif atteignant les sites du cœur du grain. L'effet désactivant reste marqué, même en régime intermédiaire (courbe C, fig. 14).

5.4. Equation cinétique d'une réaction de catalyse hétérogène

Il s'agit ici d'exprimer l'équation cinétique d'une réaction d'ordre n dans un grain de catalyseur poreux en fonction des conditions de la phase fluide. La vitesse de cette réaction peut s'écrire soit comme la vitesse de transport dans le film de gaz :

$$(r_A)_g = k_m a_m (C_f - C_s) \tag{63}$$

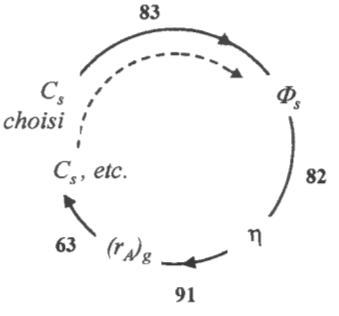
soit comme la vitesse de la réaction dans le grain :

$$(r_A)_g = \eta k a_m C_s^n \tag{90}$$

La solution pour un ordre $n = 1$ est facilement obtenue. L'égalité entre l'équation (63) et l'équation (90) écrite pour $n = 1$ conduit à une expression simple de C_s en f (C_f) que l'on substitue dans l'équation (90), ce qui donne :

$$(r_A)_g = \frac{a_m C_f}{1/k_m + 1/\eta k} \tag{91}$$

Pour les réactions d'ordre différent de 1, la solution la plus simple est une solution d'essai : cycles successifs jusqu'à une valeur presque constante de C_s, s'appuyant sur les quatre équations suivantes : équation (63), (91), (83) donnant Φ_s en f (C_s) et (82) donnant η en f (Φs) :



Exercices

Dix exercices corrigés sont proposés :

- Le premier (3-1) confirme l'impossibilité d'obtenir des surfaces externes très élevées. Les deux suivants (3-2 et 3-3) concernent la détermination des surfaces spécifiques des catalyseurs par la méthode BET. Le quatrième (3-4) montre comment établir les modèles d'adsorption proposés par Temkin et Freundlich.

- Les trois suivants (3-5, 3-6 et 3-7) décrivent sur des exemples les relations entre le mécanisme des réactions de catalyse hétérogène et leur équation cinétique établie en régime chimique. Pour obtenir des expressions plus simples, les constantes prises pour les équilibres des étapes se produisant avec augmentation ou diminution du nombre de moles contiennent le terme $C°$ (concentration de référence) et sont donc dimensionnées : K'_c (remarque p.13).

- Les derniers exercices (3-8, 3-9 et 3-10) montrent l'influence des phénomènes de transport externes et internes sur les réactions de catalyse hétérogène.

3-1 Calculer la surface externe de particules sphériques de 1 µm de diamètre d'un solide non poreux. Quelle taille devrait avoir les particules pour obtenir une surface de 10 $m^2.g^{-1}$; de 200 $m^2.g^{-1}$? La masse volumique des particules est de 2,0 $g.cm^{-3}$.

Solution : La surface spécifique des particules a_m s'écrit : $a_m = \frac{S}{m} = \frac{S}{\rho \cdot V}$

où S est la surface externe d'une particule, ρ sa masse volumique et V son volume. Dans le cas de particules sphériques, cette expression devient :

$$a_m = \frac{4\pi \cdot r^2}{\rho \cdot \frac{4}{3}\pi \cdot r^3} = \frac{3}{\rho \cdot r}$$ avec r, le rayon d'une particule sphérique.

Si ρ est exprimé en $g.m^{-3}$ (2.10^6) et r en m ($0,5.10^{-6}$), a_m est obtenue en $m^2.g^{-1}$. Pour les particules de 1 µm de diamètre, la surface spécifique a_m est égale à **3 $m^2.g^{-1}$.**

Par ailleurs, les rayons r des particules permettant d'obtenir des surfaces spécifiques de 10 $m^2.g^{-1}$ et 200 $m^2.g^{-1}$ sont respectivement de **150.10^{-9} et $7,5.10^{-9}$ m (150 et 7,5 nm).**

3-2 La surface d'un catalyseur a été déterminée par adsorption d'azote à 77 K. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau ci-dessous. En déduire l'aire BET de ce catalyseur, sachant que les valeurs de volumes adsorbés reportées ont été recalculées pour une température de 273 K et pour un gramme d'échantillon.

p/P_0	p (mm Hg)	V_{ads} (cm^3)
0,00509723	3,86754	108,8913
0,01043879	7,92046	111,5608
0,01525758	11,57673	112,9394
0,02383604	18,08565	114,5256
0,04202625	31,88752	116,5555
0,05603895	42,5197	117,6221
0,06051767	45,91793	117,9257
0,08111197	61,54391	119,0242
0,1015035	77,01603	119,8678
0,14086932	106,88495	121,1523
0,18169286	137,85991	122,1277
0,21702162	164,6657	122,8613
0,30074957	228,19449	124,24

p/P_0	p (mm Hg)	V_{ads} (cm^3)
0,39998059	303,48627	125,5435
0,49983502	379,25107	126,8598
0,59960447	454,95139	128,5441
0,69928676	530,58557	131,1816
0,79823072	605,65955	136,0793
0,84112025	638,20209	139,7831
0,8802773	667,9126	144,9237
0,90426913	686,11646	149,6469
0,92014522	698,16248	153,983
0,93952485	712,86682	161,3425
0,95351032	723,47833	169,2187
0,96806331	734,52045	181,4735
0,97518946	739,92743	189,9378

Solution : Le tracé de $p/V_{ads}\cdot(P_0-p)=\mathrm{f}(p/P_0)$ pour les 7 premières valeurs de p/P_0 conduit à une droite de pente $\alpha=(c-1)/cV_m=0{,}0092$ cm^{-3} et d'ordonnée à l'origine $O=1/cV_m=2.10^{-8}$ cm^{-3}. On en tire $V_m=1/(\alpha+O)=108{,}7$ cm^3 ce qui permet ensuite de calculer la surface spécifique S_g :

$$S_g=\frac{V_m N s_m}{V_M m}$$

avec N le nombre d'Avogadro, s_m la surface couverte par une molécule d'azote (0,162 nm^2), V_M le volume molaire de l'azote à 273 K (22,4.L.mol^{-1}) et m la masse de l'échantillon.

On obtient: $\mathbf{S_g=473\ m^2.g^{-1}}$

3-3 La figure 6a du cours présente les isothermes d'adsorption de divers adsorbats et à diverses températures obtenues sur un gel de silice. La figure 6b montre que dans tous les cas, l'isotherme de BET est correctement vérifiée. La surface spécifique S_g d'un adsorbant peut donc en principe être déterminée par adsorption de diverses molécules. L'objet de cet exercice est de montrer que des différences existent entre les valeurs obtenues.

Pour déterminer S_g à partir de la valeur de V_m tirée de la figure 6b, il est nécessaire de disposer de la surface s_m couverte par la molécule adsorbée. Une formule empirique a été proposée pour calculer la valeur de s_m : $s_m=1{,}09\,[M/(N.\rho)]^{2/3}$ où M est la masse molaire de l'adsorbat, ρ sa masse volumique prise comme celle du liquide pur à la température de l'expérience et N le nombre d'Avogadro.

1) Calculer les valeurs de s_m pour les adsorbats azote et oxygène utilisés à leur température d'ébullition, sachant qu'à ces températures : −195,8°C et −183°C respectivement, les masses volumiques des liquides purs sont de 0,808 et 1,14 g.cm^{-3}.

2) Comparer les aires BET calculées à partir de la figure 6b en utilisant les valeurs calculées de s_m.

Solution :
1) L'utilisation de la formule donnée pour a_m (masse molaire en g.mol^{-1} et masse volumique en g.cm^{-3}) conduit aux valeurs suivantes :

pour N_2 : s_m= 1,491.10^{-15} cm^2.g^{-1}= 14,91 Å^2 ; pour O_2 : s_m= 1,295.10^{-15} cm^2.g^{-1}= 12,95 Å^2

2) L'aire BET S_g est donnée par l'équation : $S_g = \dfrac{V_m \cdot N \cdot s_m}{V_M \cdot m}$

où m est la masse de l'échantillon (0,6 g) et N le nombre d'Avogadro. V_m est déduit des droites de la figure 6b, selon l'équation : $V_m = 1/(\alpha+O)$ où α et O sont respectivement la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite BET. Pour N_2, V_m= 76,7 cm^3 et pour O_2, V_m= 73,3 cm^3.

V_M est le volume occupé par une mole de gaz (parfait) à 0 °C et sous pression atmosphérique (conditions de calcul du volume adsorbé reporté dans la figure 6a) : V_M= 22 400 cm^3.mol^{-1}.

En reportant les valeurs de s_m calculées en 1) dans l'équation donnant S_g, on obtient : pour N_2, $\boldsymbol{S_g = 512\ m^2.g^{-1}}$ et pour O_2, $\boldsymbol{S_g = 425\ m^2.g^{-1}}$.

Ces valeurs très différentes montrent bien que les surfaces spécifiques de différents solides ne peuvent être comparées qu'en utilisant le même adsorbat (dans les mêmes conditions).

3-4 Modifier l'isotherme de Langmuir en supposant :

a) que l'enthalpie d'adsorption de l'adsorbat A varie de façon linéaire avec la couverture de surface θ. Donner l'équation obtenue pour une valeur de θ proche de 0,5 qui correspond au domaine de la catalyse de synthèse de l'ammoniac (Isotherme de Temkin).

b) que l'enthalpie d'adsorption diminue avec θ selon une loi logarithmique et que la couverture de surface θ est voisine de 0,5 (Isotherme de Freundlich).

Solution : L'équation (3) du cours donne la relation, dans le modèle de Langmuir, entre le taux de recouvrement θ et la pression de l'adsorbat p_A :

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \frac{A}{A_{-1}} \cdot p_A \cdot exp\left(-\frac{\Delta_{ads}H^\circ}{RT}\right) \approx 1 \text{ si } \theta \text{ est proche de 0,5.}$$

a) si $\Delta_{ads}H^\circ = x\ \theta$, l'expression devient : $\dfrac{A}{A_{-1}} \cdot p_A \cdot exp\left(-\dfrac{x \cdot \theta}{RT}\right) \approx 1$, qui peut se mettre sous la forme :

$$ln\left(\frac{A}{A_{-1}} \cdot p_A\right) - \frac{x \cdot \theta}{RT} = ln\,1 = 0\,.$$

On en tire : $\theta = \frac{RT}{x} \cdot ln\left(\frac{A}{A_{-1}} \cdot p_A\right) = C_1 \cdot ln(C_2 \cdot p_A)$ où C_1 et C_2 sont des constantes.

b) si $\Delta_{ads}H° = x' \, ln\theta$: $\frac{A}{A_{-1}} \cdot p_A \cdot exp\left(-\frac{x' \cdot ln\theta}{RT}\right) \approx 1$, qui devient : $ln\left(\frac{A}{A_{-1}} \cdot p_A\right) - \frac{x' \cdot ln\theta}{RT} = 0$

qu'on peut écrire : $ln(C_2 p_A) - C_1 \cdot ln\theta = ln(C_2 p_A) - ln(\theta^{C_1}) = 0$, d'où $\theta^{C_1} = C_2 p_A$ et donc $\theta = C_2' \cdot p_A^{1/C_1}$

3-5 Soit la réaction en phase gaz : A + B ⇆ C, catalysée par un solide mise en œuvre à partir du mélange équimolaire des réactifs. Tracer les courbes représentant la vitesse initiale en fonction de la pression totale pour les cas suivants :

1) La réaction superficielle se produit entre A et B adsorbés sur les mêmes sites du catalyseur et :

a) cette réaction superficielle est l'étape cinétiquement limitante

b) l'adsorption de A est cinétiquement limitante

c) la désorption de C est cinétiquement limitante. On suppose alors que la constante de l'équilibre global est grande devant les constantes d'équilibre d'adsorption K_A, K_B et K_C.

2) Il y a réaction entre A adsorbé et B en phase gaz et cette étape est cinétiquement limitante.

Solution :

1) La réaction comporte les quatre étapes suivantes :

(1) $A + S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} AS$ $\qquad r_1 = k_1 C_A \overline{C}_V - k_{-1} \overline{C}_A = k_1\left(C_A \overline{C}_V - \frac{1}{K_A}\overline{C}_A\right)$

(2) $B + S \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftarrows}} BS$ $\qquad r_2 = k_2 C_B \overline{C}_V - k_{-2} \overline{C}_B = k_2\left(C_B \overline{C}_V - \frac{1}{K_B}\overline{C}_B\right)$

(3) $AS + BS \underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{\rightleftarrows}} CS + S$ $\qquad r_3 = k_3 \overline{C}_A \overline{C}_B - k_{-3} \overline{C}_C \overline{C}_V = k_3\left(\overline{C}_A \overline{C}_B - \frac{1}{K_S}\overline{C}_C \overline{C}_V\right)$

(4) $CS \underset{k_{-4}}{\overset{k_4}{\rightleftarrows}} C + S$ $\qquad r_4 = k_4 \overline{C}_C - k_{-4} C_C \overline{C}_V = k_4(\overline{C}_C - K_C C_C \overline{C}_V)$

Quelle que soit l'étape cinétiquement limitante, la vitesse de la réaction est, en régime permanent, égale à la vitesse de chacune des autres étapes : $r = r_1 = r_2 = r_3 = r_4$

a) la vitesse de la réaction est obtenue en développant les termes de la vitesse de l'étape cinétiquement limitante, ici l'étape (3) :

$$r = r_3 = k_3 \overline{C}_A \overline{C}_B - k_{-3} \overline{C}_C \overline{C}_V$$

Par ailleurs, les autres étapes (1), (2) et (4) sont pratiquement à l'équilibre, d'où on tire les

expressions suivantes : $\overline{C}_A = K_A C_A \overline{C}_V$; $\overline{C}_B = K_B C_B \overline{C}_V$; $\overline{C}_C = K_C C_C \overline{C}_V$.

La concentration totale en sites $\overline{C}_m$ s'écrit donc :

$$\overline{C}_m = \overline{C}_A + \overline{C}_B + \overline{C}_C + \overline{C}_V = \overline{C}_V (1 + K_A C_A + K_B C_B + K_C C_C)$$

D'où on tire : $$\overline{C}_V = \frac{\overline{C}_m}{1 + K_A C_A + K_B C_B + K_C C_C}$$

Pour les faibles valeurs du taux de conversion, la concentration en C (C_C) est négligeable ; $K_C\ C_C$ disparaît de l'expression de $\overline{C}_v$ et la vitesse de réaction (vitesse initiale) devient : $r_0 = k_3 \overline{C}_{A0} \overline{C}_{B0}$

Les concentrations C_{A0} et C_{B0} étant égales :

$$r_0 = k_3 \overline{C}_A \overline{C}_B = k_3 K_A K_B C_{A0} C_{B0} \overline{C}_V{}^2 = \frac{k_3 K_A K_B \overline{C}_m{}^2 C_{A0}{}^2}{[1 + (K_A + K_B) C_{A0}]^2} = \frac{k C_{A0}{}^2}{(1 + k' C_{A0})^2}$$

On peut linéariser cette expression sous la forme : $\frac{1}{\sqrt{r_0}} = \sqrt{\frac{k'}{k}} + \frac{1}{\sqrt{k} \cdot C_{A0}}$

et comme $p_{A0} = C_{A0} RT = P_{T0}/2$: $$\frac{1}{\sqrt{r_0}} = a + \frac{1}{b \cdot P_{T0}}$$

b) l'étape (1) est cinétiquement limitante. On procède de façon similaire : la vitesse de la réaction est obtenue en développant les termes de la vitesse de l'étape cinétiquement limitante. Par ailleurs à faible conversion, l'étape inverse peut être négligée. D'où :

$$r_0 = k_1 C_{A0} \overline{C}_V$$

Les autres étapes étant considérées à l'équilibre, on en tire :

$$\overline{C}_B = K_B C_B \overline{C}_V \ ; \qquad \overline{C}_A = \frac{K_C}{K_S K_B} \frac{C_C \overline{C}_V}{C_B} \ ; \qquad \overline{C}_C = K_C C_C \overline{C}_V$$

L'expression de la concentration totale en sites conduit à : $$\overline{C}_V = \frac{\overline{C}_m}{1 + \frac{K_C}{K_S K_B} \cdot \frac{C_C}{C_B} + K_B C_B + K_C C_C}$$

ce qui donne, pour la vitesse initiale (C_C négligeable) à partir du mélange équimolaire de A et de B ($C_{A0} = C_{B0}$) :

$$r_0 = \frac{k_1 \overline{C}_m C_{A0}}{1 + K_B C_{A0}} = \frac{k C_{A0}}{1 + k' C_{A0}} \text{ soit sous forme linéaire: } \quad \frac{1}{r_0} = \frac{k'}{k} + \frac{1}{k C_{A0}} \text{ ou } \frac{1}{r_0} = a + \frac{1}{b P_{t0}}$$

c) l'étape (4) est cinétiquement limitante. La vitesse initiale de la réaction s'écrit :

$$r_0 = k_4 \overline{C}_C = k_4 K_A K_B K_C C_{A0} C_{B0} \overline{C}_V = \frac{k_4 K_A K_B K_C \overline{C}_m C_{A0}{}^2}{1 + (K_A + K_B) \cdot C_{A0} + K_A K_B K_S C_{A0}{}^2}$$

Or la constante d'équilibre globale de la réaction K peut s'écrire :

$$K=\left(\frac{C_C}{C_A C_B}\right)_{eq}=\frac{(\overline{C}_C/K_C\overline{C}_V)_{eq}}{(\overline{C}_A/K_A\overline{C}_V)_{eq}(\overline{C}_B/K_B\overline{C}_V)_{eq}}=\frac{K_AK_B}{K_C}\frac{\overline{C}_C\overline{C}_V}{\overline{C}_A\overline{C}_B}=\frac{K_AK_BK_S}{K_C}$$

D'où $$r_0=\frac{k_4K_AK_BK_C\overline{C}_m{C_{A0}}^2}{1+(K_A+K_B)\cdot C_{A0}+KK_C{C_{A0}}^2}$$

Or $K >> K_A$ et K_B, donc $K \cdot K_C >> K_A + K_B$ ce qui conduit à : $r_0=\frac{k_4K_AK_B\overline{C}_m{C_{A0}}^2}{1+KC_{A0}^2}$ et donc à :

$$\frac{1}{r_0}=\frac{K}{k}+\frac{1}{kC_{A0}^2} \text{ ou } \frac{1}{r_0}=a+\frac{1}{bP_{10}^2}$$

2) La réaction comporte les trois étapes suivantes:

(1) $\mathrm{A+S} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} \mathrm{AS}$ $\qquad r_1=k_1C_A\overline{C}_V-k_{-1}\overline{C}_A=k_1\left(C_A\overline{C}_V-\frac{1}{K_A}\overline{C}_A\right)$

(2) $\mathrm{AS+B} \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftarrows}} \mathrm{CS}$ $\qquad r_2=k_2\overline{C}_AC_B-k_{-2}\overline{C}_C=k_2\left(\overline{C}_AC_B-\frac{1}{K_S}\overline{C}_C\right)$

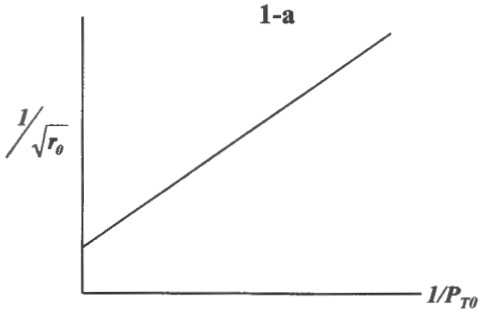
(3) $\mathrm{CS} \underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{\rightleftarrows}} \mathrm{C+S}$ $\qquad r_3=k_3\overline{C}_C-k_{-3}C_C\overline{C}_V=k_3(\overline{C}_C-K_CC_C\overline{C}_V)$

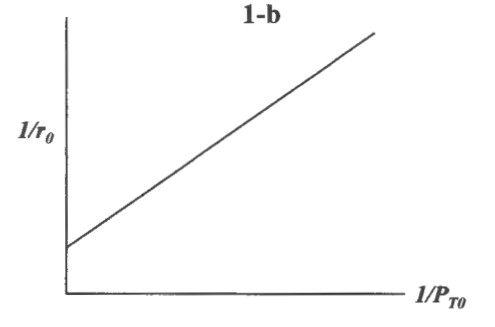
L'étape limitante étant l'étape (2), les étapes 1 et 3 peuvent être considérées comme pratiquement équilibrées, d'où : $\overline{C}_A = K_AC_A\overline{C}_V$ et $\overline{C}_C = K_CC_C\overline{C}_V = 0$ car le taux de conversion est faible. La vitesse initiale peut s'écrire :

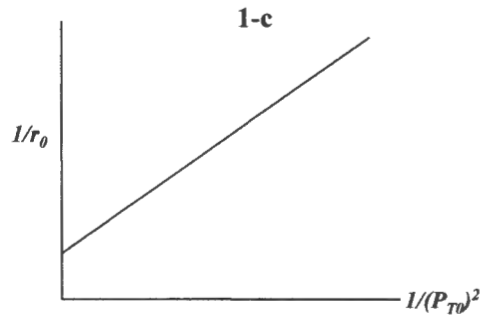
$$r_0=k_2\overline{C}_AC_{B0}=k_2K_AC_{A0}C_{B0}\overline{C}_V=\frac{k_2K_A\overline{C}_m(C_{A0})^2}{1+K_AC_{A0}}=\frac{k(C_{A0})^2}{1+K_AC_{A0}}$$

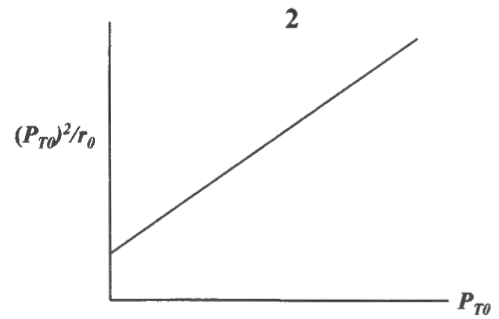
qui peut se réarranger sous la forme : $\frac{(C_{A0})^2}{r_0}=\frac{1}{k}+\frac{K_A}{k}C_{A0}$ ou $\frac{(p_{A0})^2}{r_0}=a+bP_{t0}$

Bilan : Les équations de vitesse obtenues pour chaque mécanisme : déroulement de la réaction et étape cinétiquement limitante sont différentes. Le mécanisme de la réaction peut donc être déterminé à partir de l'effet de la pression totale sur la vitesse. La meilleure méthode est de comparer les tracés des relations linéaires (Fig. 1a, b, c et 2), le mécanisme retenu étant celui pour lequel les résultats expérimentaux conduisent à la meilleure relation linéaire.









3-6 A 300°C, la réaction entre le n-propanol (ROH) et l'hydrogène sulfuré (H_2S) mise en œuvre sur un lit fixe d'un catalyseur alumine donne comme produits principaux le n-propanethiol (RSH) et l'éther di-n-propylique (ROR) ainsi qu'une petite quantité de propène. La formation de ce dernier produit est négligée dans la suite de l'exercice.

L'alumine est généralement considérée comme un catalyseur acido-basique c'est-à-dire qu'elle présente sur sa surface à la fois des sites acides (S_A) et des sites basiques (S_B). Si l'alcool, le thiol et l'eau peuvent s'adsorber sur chacun de ces sites, l'éther ne s'adsorbe que sur les sites acides et H_2S ne s'adsorbe que sur les sites basiques. En conséquence, le mécanisme suivant peut être proposé pour rendre compte de la formation de ROR et de RSH *(J.Barrault, Thèse de Doctorat, Univ. Poitiers,1980):*

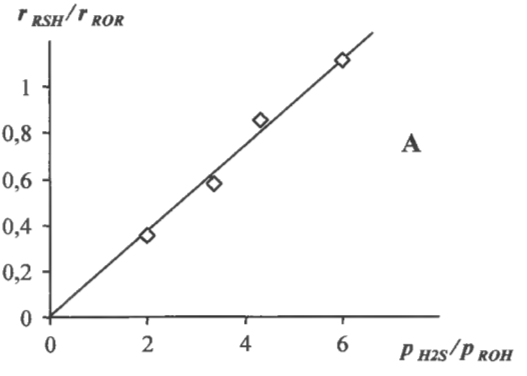
(1)	$ROH + S_A \leftrightarrows ROH_A$
(2)	$ROH + S_B \leftrightarrows ROH_B$
(3)	$H_2S + S_B \leftrightarrows H_2S_B$
(4)	$ROH_A + ROH_B \leftrightarrows ROR_A + H_2O_B$
(5a)	$ROH_A + H_2S_B \leftrightarrows RSH_A + H_2O_B$
(5b)	$ROH_A + H_2S_B \leftrightarrows RSH_B + H_2O_A$
(6)	$ROR_A \leftrightarrows ROR + S_A$
(7)	$RSH_B \leftrightarrows RSH + S_B$
(8)	$RSH_A \leftrightarrows RSH + S_A$
(9)	$H_2O_A \leftrightarrows H_2O + S_A$
(10)	$H_2O_B \leftrightarrows H_2O + S_B$

L'effet des pressions partielles des réactifs sur les vitesses de production de RSH et de ROR a été déterminé en opérant à taux de conversion faible. Par ailleurs, on admettra, ce qui est très probable, que les réactions superficielles (4) et (5a et b) sont cinétiquement limitantes. Enfin, pour simplifier l'établissement des équations cinétiques, la concentration des produits en phase gaz est, en première approximation, supposée proportionnelle à leur concentration en phase adsorbée.

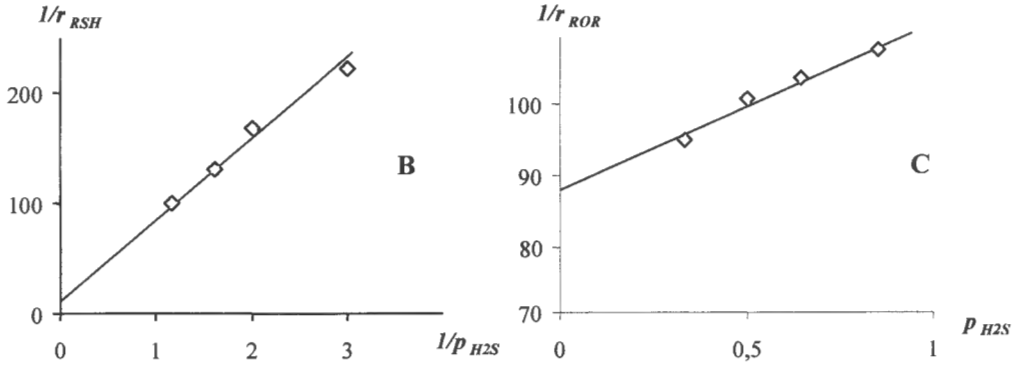
1) Utiliser ces trois hypothèses pour écrire un schéma cinétique simplifié.

2) Etablir les expressions des vitesses initiales de formation du thiol r_{RSH} et de l'éther r_{ROR} en fonction des pressions partielles d'alcool et d'H_2S.

3) L'expression du rapport de ces deux vitesses initiales r_{RSH}/r_{ROR} est-elle en accord avec la figure A donnant le rapport de ces vitesses initiales en fonction du rapport des pressions initiales d'H_2S et de ROH ?



4) Les figures B et C donnent respectivement les variations de l'inverse des vitesses initiales $1/r_{RSH}$ et $1/r_{ROR}$ en fonction de $1/p_{H2S}$ et de p_{H2S}, toutes les autres pressions partielles étant constantes. Montrer que, dans chacun de ces deux cas, les expressions des vitesses initiales sont en accord avec les résultats expérimentaux.



Solution :

1) La transformation du mélange ROH - H_2S étant étudiée à conversion faible, les étapes inverses des réactions superficielles (4) et (5a, b) qui sont cinétiquement limitantes peuvent être négligées. Par ailleurs les concentrations en phase gaz des produits étant admises comme proportionnelles à leurs concentrations en phase adsorbée, dans les étapes (4) et (5a, b) les produits adsorbés peuvent être remplacés par les produits en phase gaz ; cette hypothèse permet également de réunir en une seule étape (5) les étapes (5a) et (5b). Bien évidemment dans le schéma simplifié, les constantes de vitesse ne sont plus celles (k_4, k_{5a} et k_{5b}) des étapes (4) et (5a et b) du schéma complet mais des valeurs k_4 et k_5 respectivement égales à $a\,k_4$ et $b\,k_{5a} + c\,k_{5b}$ où a, b et c sont des constantes.

Le schéma réactionnel donc s'écrire sous la forme simplifiée suivante :

(1) $ROH + S_A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} ROH_A$ $\qquad r_1 = k_1\left(C_{ROH}(\overline{C}_V)_A - \frac{1}{K_1}(\overline{C}_{ROH})_A\right)$

(2) $ROH + S_B \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftarrows}} ROH_B$ $\qquad r_2 = k_2\left(C_{ROH}(\overline{C}_V)_B - \frac{1}{K_2}(\overline{C}_{ROH})_B\right)$

(3) $H_2S + S_B \underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{\rightleftarrows}} H_2S_B$ $\qquad r_3 = k_3\left(C_{H_2S}(\overline{C}_V)_B - \frac{1}{K_3}(\overline{C}_{H_2S})_B\right)$

(4) $ROH_A + ROH_B \xrightarrow{k_4} ROR + H_2O$ $\qquad r_4 = k_{4'}(\overline{C}_{ROH})_A(\overline{C}_{ROH})_B$

(5) $ROH_A + H_2S_B \xrightarrow{k_5} RSH + H_2O$ $\qquad r_5 = k_{5'}(\overline{C}_{ROH})_A(\overline{C}_{H_2S})_B$

2) La vitesse de formation du thiol s'écrit : $r_{RSH} = r_5 = k_{5'}(\overline{C}_{ROH})_A(\overline{C}_{H_2S})_B$ où A et B indiquent que les molécules sont respectivement adsorbées sur les sites acides et sur les sites basiques.

Les étapes 1 et 3 d'adsorption étant pratiquement équilibrées, les concentrations des réactifs adsorbés peuvent être tirées de l'équilibre de ces étapes soit :

$$(\overline{C}_{ROH})_A = K_1 C_{ROH}(\overline{C}_V)_A \qquad \text{et} \qquad \overline{C}_{H_2S} = K_3 C_{H_2S}(\overline{C}_V)_B$$

D'où : $$r_{RSH} = k_{5'}K_1K_3C_{ROH}C_{H_2S}(\overline{C}_V)_A(\overline{C}_V)_B$$

Les concentrations totales en sites acides et basiques $(\overline{C}_m)_A$ et $(\overline{C}_m)_B$ s'écrivent :

$$(\overline{C}_m)_A = (\overline{C}_{ROH})_A + (\overline{C}_V)_A = (\overline{C}_V)_A \cdot (1 + K_3C_{ROH})$$

$$(\overline{C}_m)_B = (\overline{C}_{ROH} + \overline{C}_{H_2S} + \overline{C}_V)_B = (\overline{C}_V)_B \cdot (1 + K_2C_{ROH} + K_3C_{H_2S})$$

qui donnent les concentrations en sites libres :

$$(\overline{C}_V)_A = \frac{(\overline{C}_m)_A}{1 + K_1C_{ROH}} \quad \text{et} \qquad (\overline{C}_V)_B = \frac{(\overline{C}_m)_B}{1 + K_2C_{ROH} + K_3C_{H_2S}}$$

D'où : $$r_{RSH} = \frac{k_{5'}K_1K_3(\overline{C}_m)_A(\overline{C}_m)_BC_{ROH}C_{H_2S}}{(1 + K_1C_{ROH}) \cdot (1 + K_2C_{ROH} + K_3C_{H_2S})}$$

Si ROH et H_2S sont considérés comme des gaz parfaits : $C_{ROH} = p_{ROH}/RT$ et $C_{H_2S} = p_{H_2S}/RT$, et la vitesse initiale de formation du thiol RSH s'écrit :

$$r_{RSH} = \frac{k_5K_1'K_3'(\overline{C}_m)_A(\overline{C}_m)_B p_{ROH}p_{H_2S}}{(1 + K_1'p_{ROH}) \cdot (1 + K_2'p_{ROH} + K_3'p_{H_2S})} \quad \text{avec } K' = \frac{K}{RT}$$

Le même raisonnement conduit à la vitesse initiale de formation de l'éther ROR :

$$r_{ROR} = \frac{k_{4'}K_1'K_2'(\overline{C}_m)_A(\overline{C}_m)_B p_{ROH}^2}{(1 + K_1'p_{ROH}) \cdot (1 + K_2'p_{ROH} + K_3'p_{H_2S})}$$

3) Le rapport des vitesses initiales s'écrit :

$$\frac{r_{RSH}}{r_{ROR}} = \frac{k_5' K_1 K_3 (\overline{C}_m)_A (\overline{C}_m)_B p_{ROH} p_{H_2S}}{k_4' K_1 K_2 (\overline{C}_m)_A (\overline{C}_m)_B p_{ROH}^2} = \frac{k_5' K_3 p_{H_2S}}{k_4' K_2 p_{ROH}} = a \cdot \frac{p_{H_2S}}{p_{ROH}}$$

Le tracé de $r_{RSH}/r_{ROR} = f(p_{H_2S}/p_{ROH})$ doit donc donner une droite d'ordonnée à l'origine nulle, ce qui est en accord avec la figure A.

4) L'inverse de la vitesse initiale de production du thiol RSH s'écrit :

$$\frac{1}{r_{RSH}} = \frac{(1 + K_1' p_{ROH}) \cdot (1 + K_2' p_{ROH} + K_3' p_{H_2S})}{k_5' K_1' K_3' (\overline{C}_m)_A (\overline{C}_m)_B p_{ROH} p_{H_2S}} = \frac{A \cdot (B + K_3' p_{H_2S})}{C \cdot p_{H_2S}} = a + \frac{b}{p_{H_2S}}$$

équation en accord avec la figure B.

De même l'équation donnant l'inverse de la vitesse de production de l'éther :

$$\frac{1}{r_{ROR}} = \frac{(1 + K_1' p_{ROH}) \cdot (1 + K_2' p_{ROH} + K_3' p_{H_2S})}{k_4' K_1' K_2' (\overline{C}_m)_A (\overline{C}_m)_B p_{ROH}^2} = \frac{A \cdot (B + K_3' p_{H_2S})}{D} = a' + b' p_{H_2S}$$

est en accord avec la figure C.

3-7 Une étude cinétique de l'isomérisation de l'éthylbenzène (E) en xylènes (X) a été réalisée sur un catalyseur bifonctionnel Pt/ zéolithe HMOR (HMOR signifie mordénite protonique). Les ordres de réaction trouvés pour la réaction directe sont de 0,4 en E et de 2 en H_2 *(F. Moreau, Thèse de Doctorat, Univ. Poitiers, 2001).*

1) Montrez que l'ordre 2 en hydrogène peut s'expliquer en admettant :

a) que l'isomérisation de l'éthylbenzène se produit de la façon suivante :

$$E \underset{Pt}{\overset{+2\,H_2}{\rightleftharpoons}} A \overset{+H^+}{\rightleftharpoons} B \underset{Pt}{\overset{-2\,H_2}{\rightleftharpoons}} X$$

où A et B sont respectivement des éthylcyclohexènes et des diméthylcyclohexènes

b) que la réaction cinétiquement limitante de ce processus est l'isomérisation de A en B sur les sites acides protoniques de la mordénite, ce qui signifie que les réactions catalysées par le platine : déshydrogénation de E et hydrogénation de B sont pratiquement équilibrées. De plus, l'étape cinétiquement limitante de l'isomérisation de A en B est la transformation de A adsorbé sur un site acide protonique en B adsorbé.

2) L'ordre en E est différent de celui attendu. Montrez que la forte chimisorption de l'éthylbenzène sur les sites acides protoniques permet d'expliquer cette différence.

Solution : La transformation de l'éthylbenzène E sur le catalyseur bifonctionnel Pt/HMOR fait intervenir trois réactions successives : hydrogénation de E en A sur le platine (réaction 1), isomérisation de A en B sur les sites acides S de la mordénite (étapes 2, 3 et 4) et

déshydrogénation de B en X sur le platine (réaction 5).

(1) Hydrogénation de E en A sur le platine $E + 2\,H_2 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} A$

(2) Adsorption de A sur S $A + S \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftarrows}} AS$

(3) Réaction superficielle (isomérisation de A en B) $AS \underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{\rightleftarrows}} BS$

(4) Désorption de B (étape inverse) $BS \underset{k_{-4}}{\overset{k_4}{\rightleftarrows}} B + S$

(5) Déshydrogénation de B en X sur le platine $B \underset{k_{-5}}{\overset{k_5}{\rightleftarrows}} X + 2\,H_2$

L'isomérisation de A en B étant la réaction cinétiquement limitante, les réactions 1 et 5 peuvent être considérées comme pratiquement équilibrées. Par ailleurs, dans l'isomérisation de A en B, l'étape 3 est cinétiquement limitante et par conséquent les étapes 2 et 4 de cette réaction peuvent aussi être considérées comme pratiquement équilibrées.

1) En régime permanent, la vitesse d'isomérisation de l'éthylbenzène est égale à la vitesse de chacune des réactions et étapes successives qu'elle implique : $r = r_1 = r_2 = r_3 = r_4 = r_5$. La vitesse de l'isomérisation est obtenue en développant les termes de la vitesse de l'étape cinétiquement limitante, ici l'étape (3). Par ailleurs, pour obtenir les ordres de la réaction directe, les expériences sont réalisées à faible conversion de E conduisant aux valeurs de la vitesse initiale r_0 ; la réaction inverse peut donc être négligée. D'où : $r_0 = r_3 = k_3\overline{C}_A$

De l'équilibre de la réaction (1) et des étapes (2) et (4), on tire :

$$C_A = K_1 C_E C_{H_2}^{\,2} \quad (1), \qquad \overline{C}_A = K_A C_A \overline{C}_V \quad (2) \qquad \text{et } \overline{C}_B = K_B C_B \overline{C}_V \quad (3)$$

où K_1 est la constante d'équilibre de la réaction (1), K_A et K_B les constantes d'équilibre d'adsorption de A et B et $\overline{C}_A$, $\overline{C}_B$ et $\overline{C}_V$ sont respectivement les concentrations de sites acides S occupés par A et B et de sites libres.

La concentration totale $\overline{C}_m$ des sites acides protoniques S s'écrit :

$$\overline{C}_m = \overline{C}_A + \overline{C}_B + \overline{C}_V = \overline{C}_V \cdot (1 + K_A C_A + K_B C_B)$$

où C_B, donc $K_B C_B$ sont négligeables, donc : $\overline{C}_V = \dfrac{\overline{C}_m}{1 + K_A C_A}$ et $\overline{C}_A = \dfrac{K_A C_A \overline{C}_m}{1 + K_A C_A}$,

qui couplée à l'équation (1) donne : $$\overline{C}_A = \frac{K_A K_1 C_E C_{H_2}^{\,2} \overline{C}_m}{1 + K_A K_1 C_E C_{H_2}^{\,2}} \qquad (4)$$

Le remplacement de $\overline{C}_A$ dans l'équation de r_0 conduit à :

$$r_0 = \frac{k_3 K_A K_1 C_{E0} (C_{H_2})_0^2 \overline{C}_m}{1 + K_A K_1 C_{E0} (C_{H_2})_0^2} = \frac{k_3' C_{E0} (C_{H_2})_0^2}{1 + K_A K_1 C_{E0} (C_{H_2})_0^2} \quad (5) \quad \text{où} \quad k_3' = k_3 K_A K_1 \overline{C}_m$$

Le mécanisme proposé ne peut donc expliquer l'ordre 2 en hydrogène qui a été observé que si $K_A K_1 C_{E0} (C_{H_2})_0^2 = K_A C_{A0}$ est beaucoup plus petit que l'unité.

Ceci est très probable car à la température de la réaction, l'équilibre de la réaction 1 est très en faveur de E (K_1 petit) et par conséquent, la concentration de A est très faible. La vitesse initiale d'isomérisation de E peut donc s'écrire :

$$r_0 = k_3' C_{E0} (C_{H_2})_0^2 \qquad (6)$$

Si avec cette supposition, l'ordre en hydrogène est bien égal à la valeur mesurée, il n'en est pas de même pour l'ordre en éthylbenzène dont la valeur mesurée est plus petite : 0,4 au lieu de 1.

Pour expliquer cette plus faible valeur de l'ordre en éthylbenzène, il est suggéré que ce réactif s'adsorbe fortement sur les sites acides protoniques S. L'équation (6) suivante doit donc être ajoutée aux équations (1) à (5) :

$$E + S \underset{k_{-6}}{\overset{k_6}{\rightleftarrows}} ES$$

L'équilibre d'adsorption de E étant atteint,

$$\overline{C}_E = K_E C_E \overline{C}_V \quad \text{et} \quad \overline{C}_m = \overline{C}_A + \overline{C}_E + \overline{C}_V = \overline{C}_V \cdot (1 + K_A C_A + K_E C_E)$$

où K_E est la constante d'équilibre d'adsorption de E sur les sites acides S (réaction 6). E étant plus fortement adsorbé que A, $K_A C_A$ est négligeable devant $K_E C_E$, ce qui donne : $\overline{C}_m = \overline{C}_V \cdot (1 + K_E C_E)$

La vitesse initiale d'isomérisation de E s'écrit donc : $$r_0 = \frac{k_3' C_{E0} (C_{H_2})_0^2}{1 + K_E C_{E0}} \qquad (7)$$

Avec cette équation, l'ordre en hydrogène reste égal à 2 et l'ordre en éthylbenzène est, selon la valeur de $K_E C_{E0}$, compris entre 0 et 1. Si $K_E C_{E0} >> 1$, l'ordre est nul ; si au contraire, $K_E C_{E0}$ est $<<1$, l'ordre est égal à l'unité. L'ordre 0,4 trouvé indique que l'on se situe entre ces situations extrêmes.

3-8 Pour les deux taux de conversion de l'anhydride sulfureux SO_2 en anhydride sulfurique (SO_3) du tableau ci-dessous, évaluer la différence des concentrations en SO_2 dans la phase gaz et à la surface d'un catalyseur platine-alumine de concentration et la résistance externe R_{ext} c'est-à-dire le rapport entre cette différence et la concentration en phase fluide.

Conversion de SO_2 (%)	10	60
Vitesse de transformation de SO_2 (mol.h^{-1}.g^{-1})	0,0956	0,0189

Les conditions opératoires et les caractéristiques du catalyseur et des réactifs sont indiquées ci-après :

- Réacteur à lit fixe contenant des grains cylindriques de catalyseur (0,1 cm de diamètre, 0,5 de longueur)
- Débit massique des gaz : 0,2 $kg.m^{-2}.s^{-1}$
- Pression : 790 mm Hg
- Température de réaction : 480°C
- Mélange gazeux constitué de 6,4 % (en volume) de SO_2 dans l'air.
- Aire externe des grains de catalyseur : 15 $cm^2.g^{-1}$. On considèrera que le platine n'est localisé qu'à la surface des grains d'alumine et que l'oxydation de SO_2 ne se produit par conséquent que sur cette surface.
- Viscosité dynamique des gaz : $3{,}58.10^{-5}$ Pl (poiseuilles)
- Diffusivité de SO_2 dans l'air : 0,285 $cm^2.s^{-1}$

Pour calculer les différences de concentration, on admet que les températures de la phase fluide et de la surface du grain sont égales, ce qui n'est pas évidemment pas le cas pour cette réaction très exothermique : la température est plus élevée à la surface des grains que dans la phase fluide.

Solution : En régime permanent, la vitesse de réaction est égale à la vitesse de transfert du réactif de la phase fluide à la surface du grain :

$$r = k_m a_m (C_f - C_s), \text{ donc : } (C_f - C_s) = \frac{r}{a_m k_m}$$

avec k_m, le coefficient de transfert de matière, a_m, la surface externe des grains de catalyseur, C_f et C_s les concentrations respectivement dans la phase fluide et à la surface du catalyseur. k_m peut être tiré d'une corrélation entre nombres sans dimension telle que $j_M = f(Re) = M_{sm} \cdot Sc^{2/3}$ (équation 58 du cours). k_m est contenu dans le nombre de Stanton matière M_{sm} : $k_m = M_{sm} \cdot G/\rho$

La figure 10 du cours permet d'estimer j_M à partir de la valeur du nombre de Reynolds Re :

- $Re = d_g G/\mu$

avec G, le débit massique d'écoulement rapporté à l'aire d'une section droite du réacteur, μ, la viscosité dynamique du fluide et d_g le diamètre d'un grain sphérique de catalyseur. Les grains étant cylindriques, il faut calculer le diamètre du grain sphérique équivalent (de même surface) :

$$S = 2\pi\left(\frac{d_c}{2}\right)^2 + \pi d_c l_c = \pi\left(\frac{d_g}{2}\right)^2$$

avec d_c (0,1 cm) et l_c (0,5 cm) le diamètre et la longueur du grain cylindrique, d_g= 0,469 cm. D'où Re= 26,2 et j_M= 0,33

- $Sc = \mu/\rho_{mel} D$ où ρ_{mel} est la masse volumique de mélange : $\rho_{mel} = M_{mel}/V_{mel}$

avec M_{mel} la masse d'une mole de mélange (SO_2 + air) et V_{mel}, le volume occupé par une mole de mélange (considéré comme un gaz parfait) à T= 480°C et P= 790 mm Hg :

$$M_{mel} = \frac{6,4}{100} \times M_{SO_2} + \frac{93,6}{100} \times M_{air} = \frac{6,4}{100} \times M_{SO_2} + \frac{93,6}{100} \times (0,8 \cdot M_{N_2} + 0,2 \cdot M_{O_2}) = 31,05 \text{ g}$$

$$V_{mel} = \frac{P_0 V_0 T}{P T_0} \text{ avec } P_0 = 760 \text{ mm Hg}, T_0 = 273 \text{ K}, V_0 = 22400 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$$

d'où V_{mel}= 59438 $cm^3.mol^{-1}$ qui donne ρ_{mel}= 0,522 $kg.m^{-3}$ et Sc= 2,41.

D'où : $M_{sm}= j_M \cdot Sc^{-2/3}$= 0,18 et k_m= 0,069 $m.s^{-1}$, ce qui donne, pour les deux valeurs de conversion X de SO_2 :

Pour X= 10 %, $\boldsymbol{C_f - C_s = 2{,}6.10^{-4}\ mol.L^{-1}}$

Pour X= 60 %, $\boldsymbol{C_f - C_s = 5{,}1.10^{-5}\ mol.L^{-1}}$

La résistance externe R_{ext} est égale à $(C_f - C_s)/C_f$. La concentration de SO_2 en phase fluide C_f peut être déterminée à partir de la pression totale P_0 et de la fraction molaire y de SO_2 dans le mélange (0,06), en admettant la loi des gaz parfaits:

$C_f = P_0 y/RT$ ce qui donne 9,5 10^{-4} $mol.L^{-1}$ d'où pour X= 10 % $\boldsymbol{R_{ext}}$**= 27,4 %** et pour X= 60 %, **5,4 %.**

3-9 Un catalyseur Ni supporté est utilisé pour l'hydrogénation de l'éthylène a des pores de rayon moyen égal à 4 nm. Estimer les valeurs des diffusivités ordinaire et de Knüdsen de l'hydrogène dans l'éthylène à la température de 100°C et pour deux valeurs de la pression totale : 1 et 20 atm. En déduire la valeur du coefficient de diffusion de l'hydrogène dans les pores du catalyseur. On donne les valeurs des paramètres de Lennard Jones : d_{H2} et d_{Et} respectivement égaux à 2,915 et 4,232 Å et ε/k_B égaux à 38 et 205.

Solution : Soient A et B, l'hydrogène et l'éthylène. Les équations (61a) et (62) du cours sont utilisées pour déterminer respectivement D_{AB} et $(D_K)_A$:

$$D_{AB} = \frac{0{,}0018583 \cdot T^{1,5}(1/M_A + 1/M_B)^{0,5}}{P \cdot d^2 \cdot \Omega_{AB}} \qquad (1) \qquad (D_K)_A = 3{,}07 \cdot a \cdot \left(\frac{T}{M_A}\right)^{1/2} \qquad (2)$$

Dans l'équation (1) : d= ½ $(d_A + d_B)$ =3,5735 Å

$$\frac{\varepsilon_{AB}}{k_B} = \left(\frac{\varepsilon_A \cdot \varepsilon_B}{k_B^{\,2}}\right)^{0,5} = 88{,}26 \text{ d'où : } \frac{k_B T}{\varepsilon_{AB}} = 4{,}226$$

Cette valeur reportée dans l'équation (61b) du cours donne : Ω_{AB}= 0,865

Ces valeurs et celle de P= 1 atm ou 20 atm, T= 373 K et M_A= 2,016 et M_B= 28,05 $g.mol^{-1}$ reportées dans l'équation (1) donne D_{AB}= 0,883 $cm^2.s^{-1}$ pour P= 1 atm et 20 fois moins pour 20 atm : 0,0044 $cm^2.s^{-1}$.

Dans l'équation (2), le rayon des pores doit être exprimé en m : a= 4.10^{-9}, T en K : 373 et M_A en $kg.mol^{-1}$: 2,016 pour obtenir $(D_K)_A$ en $m^2.s^{-1}$. Quelle que soit la valeur de la pression, $(D_K)_A$= 5,3 10^{-6} $m^2.s^{-1}$ = 0,053 $cm^2.s^{-1}$.

Le coefficient de diffusion dans les pores D tiré de la relation (59) du cours :

$$D = \frac{1}{1/D_{AB} + 1/(D_K)_A}$$

est pour la pression de 1 atm égal à 0,05 $cm^2.s^{-1}$, donc de **valeur proche de celle de** $\boldsymbol{(D_K)_A}$. Ceci

signifie que dans les pores du catalyseur, la diffusion des molécules d'hydrogène est essentiellement déterminée par les chocs aux parois.

Pour P= 20 atm, $\boldsymbol{D \approx 0{,}04\ cm^2.s^{-1}}$, c'est à dire de valeur proche de D_{AB} : la diffusion de l'hydrogène est donc essentiellement déterminée par les chocs entre molécules.

3-10 Soit la réaction en phase gaz A → produits, d'ordre 1 en A et pratiquement athermique que l'on met en œuvre sur un catalyseur disposé dans un réacteur à lit fixe en présence d'un inerte I. Le catalyseur est sous la forme de billes sphériques de 0,3 cm de diamètre. Sa surface spécifique et son volume poreux spécifiques sont respectivement de 105 $m^2.g^{-1}$ et de 1,18 $cm^3.g^{-1}$. Sa porosité est égale à 0,2, sa masse volumique à 1,2 $g.cm^{-3}$ et la tortuosité des pores voisine de 1,8.

1) Estimer le rayon moyen des pores.

2) Déterminer la vitesse de la réaction en un point suffisamment proche de l'entrée du réacteur pour que la concentration des produits puisse être négligée. On donne :

- La valeur de la constante de vitesse à la température de réaction : 8 $cm^3.g^{-1}.s^{-1}$.
- Les conditions opératoires : pression 1,5 bar, concentration de A : 1.10^{-3} $mol.L^{-1}$, débit d'entrée du mélange A-I : 600 $kg.h^{-1}.m^{-2}$, masse volumique du mélange A-I : 0,6.g.L^{-1}, viscosité : 35. 10^{-6} Pl (Poiseuille), coefficient de diffusivité $D_{A\text{-}I}$= 0,18 $cm^2.s^{-1}$.

Solution :

1) Le rayon moyen des pores estimé par le modèle de Wheeler : pores cylindriques de même longueur et de même rayon peut être déterminé en utilisant l'équation (56c) du cours : $\bar{a} = 2V_g/S_g$ soit avec les valeurs du volume spécifique, V_g= $1{,}18.10^{-3}$ $m^3.kg^{-1}$ et de la surface spécifique, S_g= 105.10^3 $m^2.kg^{-1}$: $\bar{a} = 2{,}25.10^{-8}\,m$ = **22,5 nm**

2) La concentration de A à la surface du grain (C_s) est tirée de l'égalité entre la vitesse de transport dans le film de gaz : $k_m\ a_m\ (C_f - C_s)$ et la vitesse de la réaction dans le grain : $\eta\, k\ a_m\ C_s$, ce qui permet d'obtenir la vitesse en fonction de la concentration C_f de A dans la phase fluide (équation (93) du cours) :

$$r_g = \frac{a_m C_f}{1/k_m + 1/\eta k} \qquad (1)$$

Pour déterminer cette vitesse à l'entrée du réacteur, a_m, k_m et η doivent être déterminées.

La surface externe a_m est déterminée à partir de l'expression établie dans l'exercice 8-1 : $a_m = 3/\rho_g r_g$ dans laquelle la masse volumique du grain ρ_g est de 1,2 $g.cm^{-3}$= $1{,}2.10^3$ $kg.m^{-3}$ et le rayon du grain r_g= 0,15 10^{-2} m. On obtient : $\boldsymbol{a_m = 1{,}67\ m^2.kg^{-1}}$.

Le coefficient de transfert de matière k_m peut être estimé à partir de l'équation (66) entre des nombres adimensionnels : $j_M = M_{sm}\ Sc^{2/3}$= f (Re). k_m est en effet un terme du nombre de Stanton matière :

$M_{sm} = k_m\rho/G$, d'où : $k_m = \dfrac{G.j_M}{\rho} Sc^{-2/3}$ (2)

Le nombre de Reynolds Re est égal à d_gG/μ où le diamètre du grain d_g= $0{,}3.10^{-2}$ m, le débit

massique G= 600/3600 =0,167 kg.m^{-2}.s^{-1} et la viscosité dynamique μ est exprimée en poiseuille Pl (kg.m^{-1}.s^{-1}) : μ=35.10^{-6} Pl. D'où ***Re* = 14,3.**

De cette valeur, on déduit à l'aide de la figure 10 du cours, j_M= **0,51**. Le nombre de Schmidt $Sc=\mu/\rho D_{Al}$ où ρ est la masse volumique du fluide soit : 0,6 g.L^{-1}= 0,6 kg.m^{-3} et D_{Al}= 0,18 cm^2.s^{-1}= 0,18 10^{-4} m^2.s^{-1}. D'où ***Sc* = 3,24.**

L'introduction de ces valeurs dans l'équation (2) donne :

$$k_m = \frac{0,167 \times 0,51}{0,6} \times 3,24^{-2/3} = \mathbf{0,0647\ m.s^{-1}}$$

Le coefficient d'efficacité η est donné par l'équation (84) du cours :

$$\eta = \frac{1}{\Phi_s} \cdot \left(\frac{1}{tanh\,(3\Phi_s)} - \frac{1}{3\Phi_s} \right) \quad (3) \quad \text{avec } \Phi_s = \frac{r_g}{3} \cdot \sqrt{\frac{k_1 \rho_g}{D_e}} \quad (4) \quad \text{pour une réaction d'ordre 1.}$$

Le coefficient de diffusion apparent D_e est égal à : $\varepsilon D/T_0$. Le rayon moyen des pores étant ici très grand (22,5 nm), les chocs des molécules avec les parois sont peu nombreux et le coefficient D de diffusion dans les pores se réduit à D_{Al}, d'où : D_e= 0,2 × 0,18.10^{-4} / 1,8= 2.10^{-6} m^2.s^{-1}.

$$\Phi_s = \frac{0,15.10^{-3}}{3} \sqrt{\frac{8.10^{-3}.1,2.10^3}{2.10^{-6}}} = 1,09$$ qui par l'équation (3) ou la figure 12a donne η= **0,6.**

L'introduction des valeurs de a_m, C_f, k_m, η et k dans l'équation (1) donne :

$$(r_A)_g = \mathbf{7,5.10^{-3}\ mol.kg^{-1}.s^{-1}}$$

B.

Réacteurs.

Conditions opératoires optimales.

Unités du système international (S.I.) et autres Unités

Grandeurs	Unités SI	Autres unités
Longueur l	mètre (m)	angström (A) = 10^{-10} m
Surface S	mètre carré (m^2)	
Volume V	mètre cube (m^3)	litre (L) = 10^{-3} m^3
Masse m	kilogramme (kg)	tonne (t) = 10^{-} kg
Temps t	seconde (s)	minute (min) = 60 s heure (h) = 3600 s
Température T	kelvin (K)	degré celsius (°C) = 1 K
Quantité de matière n	mole (mol)	
Pression P	pascal (Pa = $m^{-1}.kg.s^{-2}$)	bar (bar) = 10^5 Pa atmosphère (atm) = $1{,}01325.10^5$ Pa torr (mmHg) = 133,3 Pa
Energie E	joule (J = $m^2.kg.s^{-2}$)	calorie (cal) = 4,184 J
Puissance $\dot{q}$	watt (W = $m^2.kg.s^{-3}$)	
Viscosité dynamique μ	poiseuille (Pl = $m^{-1}.kg.s^{-1}$)	poise (Po) = 10^{-1} Pl

Conditions standard

$p°$	Pression standard	10^5 Pa = 1 bar
$C°$	Concentration de référence	En général : 1 $mol.L^{-1}$

Nombres adimensionnels

D_L/uL	Paramètre caractéristique de la dispersion axiale dans un réacteur continu
$k\tau C_{A0}{}^{n-1}$	Nombre cinétique (réaction d'ordre n)

Chapitre IV

Réacteurs idéaux. Equations caractéristiques.

1. Réacteurs idéaux

1.1. Réacteur fermé et réacteurs continus

Comme cela est déjà souligné dans le chapitre I, la majorité des réactions industrielles sont mises en œuvre dans des réacteurs continus, les réacteurs fermés étant réservés pour la synthèse de très petites quantités de produits (chimie pharmaceutique notamment). Si le réacteur fermé uniforme (RF) peut être considéré comme un réacteur idéal, il n'en est pas de même pour les réacteurs fonctionnant en continu. Leur comportement est intermédiaire entre celui de deux réacteurs idéaux : réacteur parfaitement agité continu (RPAC) et réacteur en écoulement piston (RP) qui correspondent à des conditions hydrodynamiques extrêmes. Trois remarques importantes doivent être faites :

1) des réacteurs presque idéaux sont utilisés dans de nombreux procédés industriels.

2) les réacteurs idéaux, fermés ou continus, permettent d'établir aisément l'équation cinétique des réactions.

3) l'association de réacteurs idéaux permet de décrire les réacteurs réels (Chap. VII).

L'équation caractéristique des réacteurs idéaux se déduit de leur bilan de matière. Ce bilan est établi ici sur l'exemple simple d'une réaction homogène à stœchiométrie unique mise en œuvre dans un réacteur isotherme. Toutefois, le paragraphe 2.5. et l'exercice 4-8 sont consacrés aux réactions de catalyse hétérogène. Par ailleurs, les réacteurs continus sont considérés comme étant en régime permanent, c'est-à-dire que les périodes de démarrage et d'arrêt des réacteurs ne sont pas prises en compte.

1.2. Description des réacteurs idéaux

Un réacteur fermé uniforme, RF (en anglais : batch reactor) est une cuve agitée dans laquelle on introduit une quantité donnée de matière qu'on laisse évoluer dans le temps (Fig. 1).

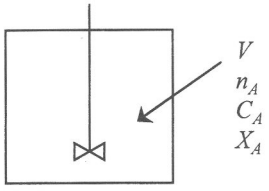


Figure 1 : *Réacteur fermé uniforme.*

Un réacteur est en écoulement piston, RP (en anglais, plug flow ou piston flow reactor) quand le mélange réactionnel y progresse par tranches parallèles et indépendantes n'échangeant pas de matière entre elles à la manière d'un piston dans un cylindre (Fig. 2). Les variables d'état sont constantes dans toute section normale à l'écoulement ; elles ne dépendent que d'un seul paramètre d'espace, mesuré parallèlement au sens de l'écoulement. Tous les éléments du fluide mettent donc le même temps à traverser le réacteur (temps de séjour t_s identiques) et passent à travers la même séquence de pression, température et concentrations.

En pratique, l'hypothèse d'un écoulement piston s'applique à :

- des réacteurs tubulaires dans lesquels l'écoulement est très turbulent. C'est le cas du réacteur de vapocraquage, procédé qui permet de produire les hydrocarbures éthyléniques et benzéniques pour la chimie.

- des réacteurs contenant un garnissage, celui-ci rendant les profils de vitesse et de température presque « plats » si toutefois la réaction n'est pas trop exothermique. Un exemple très important est celui des réacteurs catalytiques à lit fixe ou à lit entraîné. Le premier type de réacteur, très employé au laboratoire et dans l'industrie (par exemple dans le procédé de reforming des essences) est constitué d'un tube rempli de grains de catalyseur disposés en lit fixe à travers lequel le mélange réactionnel, gazeux ou liquide, s'écoule. Les réacteurs à lit entraîné sont choisis pour les procédés tels que le craquage des coupes pétrolières lourdes en essence (FCC) dans lesquels le catalyseur se désactive rapidement et doit donc être régénéré en continu.

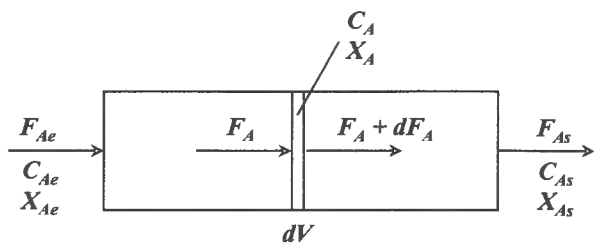


Figure 2 : *Réacteur en écoulement piston.*

Un réacteur parfaitement agité continu, RPAC (en anglais *backmix* ou *mixed flow* ou encore *continuous stirred tank reactor* CSTR) se caractérise par une composition et une température du mélange réactionnel parfaitement uniformes dans tout son volume, compris en sortie du réacteur. Il y a donc un changement immédiat de la (des) concentration(s) de réactif(s) dès l'entrée du mélange réactionnel dans le réacteur, celle(s)-ci passant de sa (leur) valeur d'entrée à sa (leur) valeur de sortie (Fig. 3).

Ce réacteur travaille donc dans les conditions de sortie, ce qui a un effet négatif sur son efficacité. Par ailleurs toutes les valeurs du temps de séjour sont possibles puisque chaque molécule entrant dans le RPAC peut se retrouver immédiatement dans le courant de sortie (t_s= 0) ou à l'inverse rester indéfiniment dans le réacteur (t_s= infini). L'existence d'un court circuit (t_s= 0) permet un contrôle facile du réacteur ce qui est très avantageux pour les réactions dangereuses dont les conditions doivent être strictement contrôlées. Mais les temps de séjour très courts et très longs sont préjudiciables à son efficacité. Ce manque d'efficacité peut toutefois être limité en utilisant ces réacteurs en série.

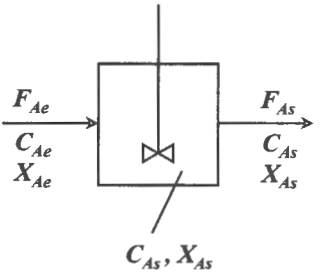
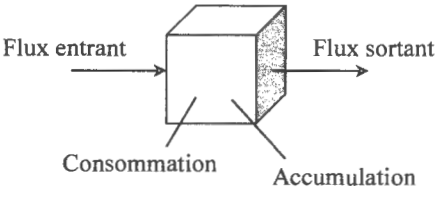


Figure 3 : *Réacteur parfaitement agité continu.*

2. Bilans de matière. Equations caractéristiques

Un bilan de matière peut être effectué sur tout ou partie du réacteur, sur la totalité des composés présents, sur un réactif ou sur un produit choisi. Toutefois, pour obtenir l'équation caractéristique d'un réacteur, le bilan de matière doit être effectué pour le volume de réacteur le plus grand possible dans lequel la pression, la composition du mélange réactionnel, la température sont uniformes. Pour les réacteurs fermé et parfaitement agité continu, ce volume est celui du réacteur, pour le réacteur en écoulement piston une tranche de volume dV normale à l'écoulement. Par ailleurs, le bilan de matière est établi pour un réactif A ou pour un produit P.

Quel que soit le type de bilan : matière ou énergie, quatre termes doivent être considérés : flux entrant, flux sortant, consommation (ou production) et accumulation (ou désaccumulation), certains de ces termes pouvant être nuls.



Le bilan de matière pour un réactif A s'écrit :

$$Entrée = sortie + consommation + accumulation$$

et pour un produit P:

$$Entrée + production = sortie + accumulation$$

2.1. Réacteur fermé (RF) uniforme

Bilan pour un réactif A :

$0 = consommation + accumulation$

$$0 = \frac{dn_A}{dt_s} + r_A \cdot dV \Rightarrow r_A = -\frac{dn_A}{Vdt_s} \quad (1)$$

Bilan pour un produit P :

$production = accumulation$

$$r_P \cdot dV = \frac{dn_P}{dt_s} \Rightarrow r_P = \frac{dn_P}{Vdt_s} \quad (2)$$

Si le taux de conversion X_A est introduit dans l'équation (1) :

$$r_A = \frac{n_{A0} dX_A}{V dt_s} \tag{3}$$

Dans le cas général, le volume d'un réacteur fermé est constant, ce qui donne :

$$r_A = \frac{C_{A0} dX_A}{dt_s} \qquad (4) \qquad \text{d'où } t_s = C_{A0} \int_{X_e}^{X_s} \frac{dX_A}{r_A} \tag{5}$$

où X_e est le taux de conversion pour $t_s = 0$ (mélange introduit dans le réacteur) et X_s le taux de conversion souhaité. t_s est l'intégrale sous la courbe C_{A0}/r_A en f (X_A) entre les valeurs de X_A égales à X_e et X_s (Fig. 4).

La forme de la courbe C_{A0}/r_A en f (X_A) dépend de l'ordre de réaction. Dans le cas général d'un ordre positif, r_A diminue quand X_A augmente (diminution de C_A) et C_{A0}/r_A augmente donc avec X_A. Pour un ordre négatif, C_{A0}/r_A diminue quand X_A augmente; pour un ordre nul, C_{A0}/r_A est constant.

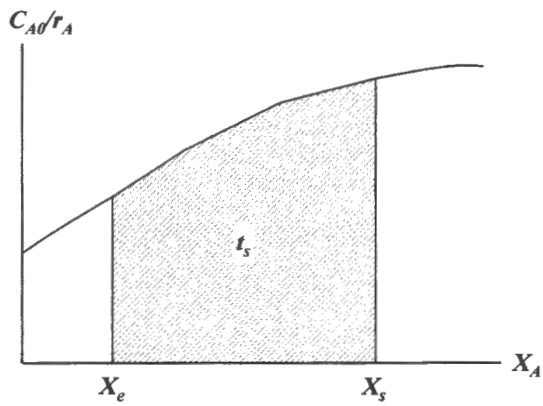


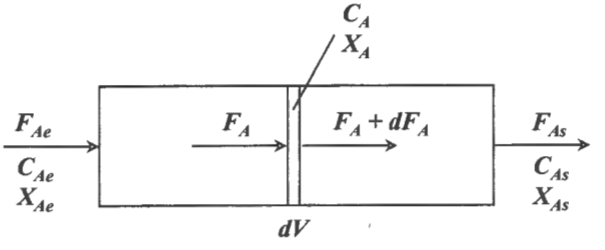
Figure 4 : *Réacteur fermé : détermination du temps de séjour nécessaire pour faire passer la conversion de A de X_e à X_s.*

Le temps de demi-réaction ou de demi-vie souvent employé pour les désintégrations des éléments radioactifs (période) est l'intégrale sous la courbe de la figure 4 pour les valeurs de $X_e = 0$ et de $X_s = 0{,}5$. Les désintégrations étant d'ordre 1, le temps de demi-vie est indépendant de la concentration en élément radioactif.

$$r_A = kC_A = kC_{A0}(1 - X_A) = C_{A0} \frac{dX_A}{dt_s} \qquad \text{d'où} \quad t_{1/2} = \frac{1}{k} \cdot \int_0^{0,5} \frac{dX_A}{1 - X_A} = \frac{\ln 2}{k} \tag{6}$$

2.2. Réacteur en écoulement piston (RP) en régime permanent

Le bilan s'effectue pour une tranche de réacteur de volume dV perpendiculaire à l'écoulement. Dans cette tranche, les valeurs de T, P et C_i sont uniformes. Le réacteur étant en régime permanent, le terme accumulation est nul.



pour le réactif A :

Entrée = Sortie + Consommation

$$F_A = F_A + dF_A + r_A\,dV$$

$$r_A = -\frac{dF_A}{dV} \quad (7)$$

pour le produit P :

Entrée+ Production = Sortie

$$F_P + r_P \cdot dV = F_P + dF_P$$

$$r_P = \frac{dF_P}{dV} \quad (8)$$

Si dans l'équation (7), X_A est introduit et F_{A0} remplacé par $Q_0 C_{A0}$:

$$r_A = \frac{F_{A0}\,dX_A}{dV} = \frac{Q_0 C_{A0}\,dX_A}{dV} \quad (9)$$

Le volume V de réacteur dans lequel la conversion de A passe de X_e à X_s est donc :

$$V = Q_0 C_{A0} \int_{X_e}^{X_s} \frac{dX_A}{r_A} \quad (10)$$

Le temps de séjour dt_s du mélange réactionnel dans l'élément de volume dV est égal à dV/Q_0 (10) où Q est le débit volumique dans cet élément d'où :

$$t_s = \int \frac{dV}{Q} \quad (11)$$

Si Q ne varie pas dans le réacteur, l'équation (11) s'écrit :

$$t_s = \frac{V}{Q_0} = C_{A0} \int \frac{dX_A}{r_A} \quad (12)$$

Cette équation (12) est tout à fait identique à l'équation (5) trouvée pour le réacteur fermé de volume constant. La figure 4 peut donc être utilisée pour déterminer le temps de séjour t_s dans un réacteur piston nécessaire pour passer d'une conversion X_e à l'entrée à une conversion X_s à la sortie. L'identité des équations (5) et (12) signifie que les réacteurs fermé et piston ont la même efficacité. Ceci n'est pas étonnant, t_s étant dans les deux

réacteurs le même pour tous les éléments introduits. La seule différence est que dans le réacteur fermé t_s est le temps de réaction tandis que dans le réacteur piston t_s est le temps de traversée du réacteur.

Toutefois, si le volume d'un réacteur fermé est généralement constant, il n'en est pas de même pour le débit volumique Q dans le RP. Pour les réactions en phase liquide, Q peut cependant être considéré comme constant. Pour les réactions en phase gaz, Q change avec la température T, la pression totale P et l'évolution du nombre de moles du mélange réactionnel :

$$Q = Q_0 \beta (1 + \alpha X_A) \tag{13}$$

Dans cette équation, β rend compte de l'influence du changement de T et P ($\beta = TP_0/T_0P$ si les gaz sont parfaits), α de l'évolution du nombre de moles en cours de réaction (Exercice 4-4).

Si dans l'équation (11), dV et dQ sont remplacés par leurs valeurs tirées des équations (9) et (13) :

$$t_s = \int \frac{dV}{Q_0 \beta (1+\alpha X_A)} = C_{A0} \int_{X_e}^{X_s} \frac{dX_A}{\beta (1+\alpha X_A) r_A} \tag{14}$$

Cette équation vaut également pour un réacteur fermé de volume variable. Dans la pratique, pour les réacteurs continus, on n'utilise pas t_s mais un autre temps τ appelé *temps de passage*, simplement égal au rapport des valeurs connues V et Q_0.

$$\tau = \frac{V}{Q_0} = C_{A0} \int_{X_e}^{X_s} \frac{dX_A}{r_A} \tag{15}$$

Remarquons que pour un réacteur piston :

1) $t_s = \tau$ si Q est constant

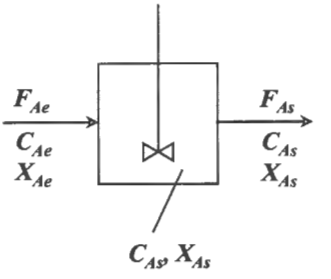
2) τ est l'intégrale sous la courbe de la figure 4 représentant C_{A0}/r_A en f (X_A).

3) dans l'équation (15), la variation éventuelle du débit volumique Q intervient dans l'équation cinétique :

$$r_A = kC_A{}^n = k\left(\frac{F_A}{Q}\right)^n = k\left[\frac{F_{A0}(1-X_A)}{Q_0\beta(1+\alpha X_A)}\right]^n = k\left[\frac{C_{A0}(1-X_A)}{\beta(1+\alpha X_A)}\right]^n \tag{16}$$

2.3. Réacteur parfaitement agité continu (RPAC) en régime permanent

Les paramètres opératoires étant uniformes dans le réacteur, le bilan de matière est réalisé pour l'ensemble du RPAC. Le réacteur opérant en régime permanent, le terme accumulation est nul. Par ailleurs, le réacteur travaillant dans les conditions de sortie, la vitesse est celle correspondant à ces conditions.



pour le réactif A :

Entrée = Sortie + Consommation

$$F_{Ae} = F_{As} + r_{As} \cdot V$$

$$r_A = r_{As} = \frac{F_{As} - F_{Ae}}{V} = -\frac{\Delta F_A}{V} \quad (17)$$

pour le produit P :

Entrée + Production = Sortie

$$F_{Pe} + r_{Ps} \cdot V = F_{Ps}$$

$$r_P = r_{Ps} = \frac{\Delta F_P}{V} \quad (18)$$

Si dans l'équation (17), X_A est introduit et F_{A0} remplacé par $Q_0 C_{A0}$:

$$r_A = \frac{F_{A0} \Delta X_A}{V} = \frac{Q_0 C_{A0} \Delta X_A}{V} \quad (19) \quad \text{et donc} \quad V = \frac{Q_0 C_{A0} \Delta X_A}{r_A} \quad (20)$$

Dans le RPAC, le temps de séjour t_s est compris entre 0 et ∞. Sa valeur moyenne $\overline{t_s}$ est parfois déterminée mais ne présente aucun intérêt. Dans la pratique, c'est le temps de passage τ qui est utilisé :

$$\tau = \frac{V}{Q_0} = \frac{C_{A0} \Delta X_A}{r_A} \quad (21)$$

Si le débit volumique Q est constant dans le réacteur, le temps de passage τ et le temps de séjour moyen $\overline{t_s}$ sont égaux.

Les équations (20) et (21) sont très simples, la vitesse de réaction, le volume de réacteur ou le temps de passage nécessaire pour obtenir une conversion donnée sont tirés de simples relations algébriques. Aucune intégration n'est nécessaire comme dans les réacteurs fermé ou en écoulement piston. Ce réacteur est donc particulièrement bien adapté à la détermination des équations cinétiques.

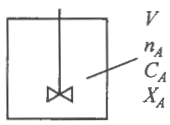
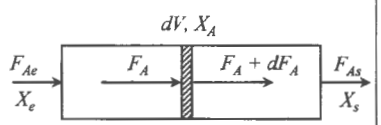
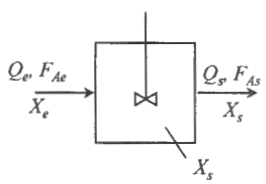
2.4. Comparaison des réacteurs

Le tableau 1 rappelle les équations caractéristiques des réacteurs, ainsi que les expressions des temps de séjour t_s et de passage τ.

Les réacteurs fermé (RF) et en écoulement piston (RP) sont d'efficacité identique : pour un même temps de séjour, dans les mêmes conditions (ex : pas de variation du volume V du réacteur fermé ou du débit Q du RP), les conversions obtenues sont identiques. En revanche, l'efficacité du réacteur parfaitement agité continu (RPAC) est généralement différente. Si l'ordre de réaction est positif, ce qui est généralement le cas, le RPAC est moins efficace : pour obtenir un taux de conversion donné, $\tau_{RPAC} > \tau_{RP}$. Le RPAC est plus

efficace : $\tau_{RPAC} < \tau_{RP}$ si l'ordre est négatif et de même efficacité : $\tau_{RPAC} = \tau_{RP}$ si l'ordre est nul (Fig. 5).

Tableau 1 : *Réaction à stœchiométrie unique A → Produits dans les réacteurs idéaux. Equations caractéristiques des réacteurs, équations des temps de séjour t_s et temps de passage τ.*

Réacteur idéal	Equation caractéristique	Temps de séjour t_s Temps de passage τ
 Réacteur fermé uniforme (RF)	$r_A V = -\frac{dn_A}{dt_s} = \frac{n_{A0} dX_A}{dt_s}$ Généralement V constant $\Rightarrow r_A = C_{A0} \frac{dX_A}{dt_s}$	$t_s = C_{A0} \int_{X_e}^{X_s} \frac{dX_A}{r_A}$
 Réacteur en écoulement piston (RP)	$r_A dV = -dF_A = F_{A0} dX_A$ $= Q_0 C_{A0} dX_A$ $Q = Q_0 \beta (1 + \alpha X_A)$	$\tau = C_{A0} \int_{X_e}^{X_s} \frac{dX_A}{r_A}$ $t_s = C_{A0} \int_{X_e}^{X_s} \frac{dX_A}{r_A \beta (1 + \alpha X_A) F}$
 Réacteur parfaitement agité continu (RPAC)	$r_A V = F_{Ae} - F_{As} = F_{A0}(X_s - X_e)$ $= Q_0 C_{A0} \Delta X_A$ $Q = Q_0 \beta (1 + \alpha X_A)$	$\tau = \frac{V}{Q_0} = \frac{C_{A0} \Delta X_A}{r_A}$ t_s varie de 0 à ∞

Remarque : Dans tous les réacteurs, Q_e peut être différent de Q_0 (alimentation avec réactif(s) partiellement transformé(s)).

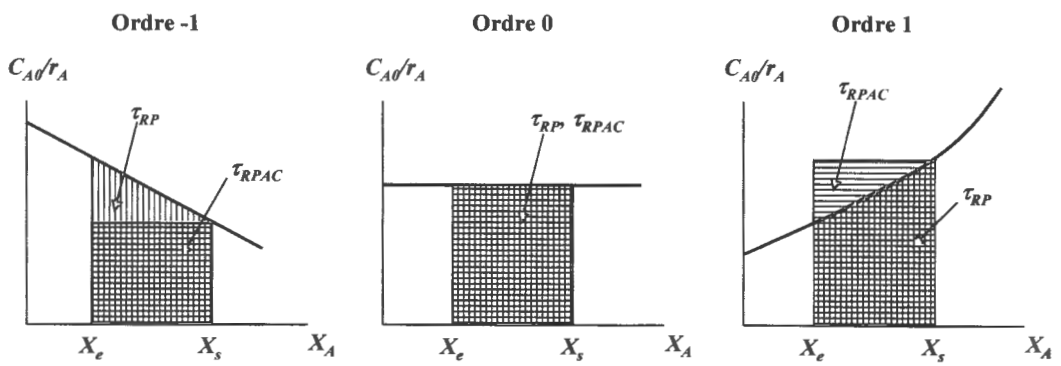


Figure 5 : *Comparaison des temps de passage τ nécessaire pour faire passer la conversion de A de X_e à X_s dans les réacteurs piston (RP) et parfaitement agité continu (RPAC).*

2.5. Cas particulier des réactions de catalyse hétérogène

Si on excepte le terme consommation ou production par réaction, les équations de bilan de matière sont identiques à celles écrites pour les réactions homogènes. Dans ce terme, la vitesse de réaction est exprimée par unité de masse du catalyseur alors que dans les réactions homogènes, elle est exprimée par unité de volume du mélange réactionnel. Si on appelle m la masse de catalyseur, le terme $r_A dV$ des équations de bilan pour le réacteur fermé RF (équation (1)) ou pour une tranche dV du réacteur piston RP (équation (7)) est remplacé par $r_A dm$ et le terme $r_{As}V$ du bilan de matière du réacteur parfaitement agité continu RPAC (équation (17)) par $r_{As}m$.

Les équations caractéristiques des vitesses dans les divers types de réacteurs idéaux sont donc celles trouvées dans le cas des réactions homogènes après remplacement du volume V du réacteur par la masse m de catalyseur :

$$\text{RF} : r_A = \frac{n_{A0} dX_A}{m dt} \quad (3') \qquad \text{RP} : r_A = \frac{F_{A0} dX_A}{dm} \quad (9') \qquad \text{RPAC} : r_{As} = \frac{F_{A0} \Delta X_A}{m} \quad (19')$$

Pour ces réactions, le temps de contact entre les molécules du réactif A et les centres actifs S du catalyseur peut être considéré comme le temps de réaction. Il pourrait donc prendre la place du temps de séjour t_s utilisé pour les réactions homogènes. Malheureusement son estimation est très difficile et ce temps de contact vrai ne peut être utilisé. Dans la pratique, une grandeur proportionnelle à ce temps de contact égale à : $m \cdot t / n_{A0} M_A$ en réacteur fermé et à $m/Q_{mA0} = m/F_{A0} M_A$ en réacteur continu est souvent employée. Dans le RF, t est le temps de réaction ou le temps de séjour du mélange réactionnel dans le réacteur, dans le réacteur continu, Q_{mA0} est le débit massique d'entrée de A dans le réacteur (produit du débit molaire de A (F_{A0}) par sa masse molaire M_A). Ce « temps de contact », exprimé en s.kg de catalyseur par kg de réactif A est noté ici τ_c.

L'introduction de τ_c dans (3') ou (9') donne la même expression de la vitesse :

$$r_A = \frac{dX_A}{M_A d\tau_c} \text{ donc de } \tau_c : \tau_c = \frac{1}{M_A} \int_{X_e}^{X_s} \frac{dX_A}{r_A} \qquad (22)$$

montrant que comme pour les réactions homogènes, les réacteurs fermé et piston sont de même efficacité. L'introduction de τ_c dans l'expression (19') relative au RPAC donne :

$$r_{As} = \frac{\Delta X_A}{M_A \tau_c} \quad \text{donc} \quad \tau_c = \frac{\Delta X_A}{M_A r_{As}} \qquad (23)$$

Pour les réacteurs RF et RP, le temps de contact τ_c nécessaire pour passer d'une valeur X_e de la conversion de A à une valeur X_s est donc égale à l'intégrale sous la courbe $1/r_A$ en f(X_A) divisée par la masse molaire de A. Pour le RPAC, τ_c est tiré de l'équation algébrique (23). On peut remarquer que les équations de τ_c pour les réactions de catalyse hétérogène et de τ pour les réactions homogènes sont très semblables.

3. Détermination de l'équation cinétique d'une réaction

Les paramètres A, E_a et n de l'équation cinétique de la réaction :

$$r_A = k\,C_A^{\,n} = A \cdot exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \cdot C_A^{\,n} \qquad (24)$$

peuvent être tirés de l'effet des paramètres opératoires (température, concentrations, pression) sur la vitesse de réaction (Exercices du Chapitre I). Dans ce paragraphe, quelques exemples de détermination des ordres de réaction n et des constantes de vitesse k à partir des données expérimentales brutes : concentration de réactifs, pression totale, etc. obtenues en réacteurs idéaux sont présentés.

3.1. Réacteur parfaitement agité continu (RPAC) et réacteur différentiel

Le RPAC est très bien adapté à l'établissement des équations cinétiques. En effet la vitesse est tirée d'une simple expression algébrique :

$$r_A = \frac{Q_0 C_{A0} \Delta X_A}{V} \qquad (19)$$

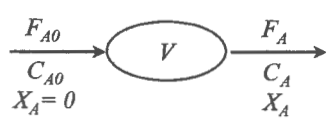
Pour obtenir les paramètres cinétiques de la réaction : n, E_a et A, il suffit donc de déterminer ΔX_A (ou X_A si le réactif est introduit pur dans le réacteur) pour diverses conditions opératoires (C_{A0}, T) et d'utiliser les équations (19) et (24).

La même procédure simple peut être appliquée aux résultats obtenus dans un réacteur quelconque (idéal ou non) si les expériences sont réalisées à très faibles conversions (réacteur différentiel). La vitesse dite vitesse initiale se tire du bilan de matière du réacteur.

Exemple 1 : Transformation de A pur dans un réacteur fermé uniforme.
Le bilan de matière est établi pendant un temps de séjour Δt_s suffisamment petit pour que la conversion du réactif A soit faible, donc que sa concentration reste voisine de la concentration initiale C_{A0}. La vitesse r_A peut donc être considérée pendant tout le temps Δt_s comme pratiquement égale à la vitesse initiale $r_{A0} = kC_{A0}^{\,n}$. Le bilan de matière s'écrit :

$$r_{A0}V + \frac{\Delta n_A}{\Delta t_s} = 0 \text{ ce qui donne } r_{A0} = -\frac{\Delta n_A}{V\Delta t_s} = \frac{n_{A0}\Delta X_A}{V\Delta t_s} = \frac{C_{A0}X_A}{\Delta t_s} \qquad (25)$$

Exemple 2 : Transformation de A pur dans un réacteur continu quelconque :



C_A étant très voisine de C_{A0}, la vitesse r_A est pratiquement la même en tout point du réacteur et $\approx k\,C_{A0}^{\,n}$. Le bilan matière s'écrit donc :

$$F_{A0} = F_A + r_{A0}V \text{ ce qui donne } r_{A0} = -\frac{\Delta F_A}{V} = \frac{F_{A0}X_A}{V} = \frac{Q_0 C_{A0} X_A}{V} \qquad (26)$$

Cette équation caractéristique de ce réacteur différentiel est la même que celle du RPAC (équation (19)).

3.2. Méthode intégrale : réacteur fermé (RF) et réacteur en écoulement piston (RP).

La méthode consiste à vérifier l'équation intégrale d'évolution de C_A ou de X_A en f(t_s) pour différentes valeurs supposées (généralement entières) de l'ordre de réaction. Elle ne présente en fait d'utilité que pour vérifier un ordre de réaction pratiquement admis et pour déterminer la constante de vitesse d'une réaction d'ordre déjà connu. On peut aussi, en réacteur fermé, utiliser cette méthode peu coûteuse : une seule expérience avec suivi de la composition du mélange réactionnel en fonction du temps est nécessaire pour estimer une valeur approximative de l'ordre de réaction.

Une méthode plus précise (mais plus coûteuse en temps) consiste à déterminer, dans une série d'expériences réalisées avec des concentrations C_{A0} différentes, le temps de séjour nécessaire pour obtenir une même valeur de X_A, souvent 0,5 (temps de demi-réaction ou de demi-vie $t_{1/2}$). Pour un ordre 1, $t_{1/2}$ est indépendant de C_{A0} (Equation (6)), pour toutes les autres valeurs de n il est égal à :

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1) \cdot k} \times C_{A0}^{\,1-n} \qquad (27)$$

L'ordre n est donc la pente de la droite $ln\ t_{1/2}$= f ($ln\ C_{A0}$).

Exercices

Huit exercices corrigés sont proposés :

- Les trois premiers (4-1, 4-2 et 4-3) utilisent les équations caractéristiques des réacteurs pour déterminer la valeur d'un paramètre opératoire.

- Le quatrième (4-4) est consacré à la détermination de la formule générale du débit volumique dans un réacteur continu.

- Les quatre derniers (4-5, 4-6, 4-7 et 4-8) concernent la détermination des équations cinétiques à partir de résultats expérimentaux obtenus dans divers réacteurs.

4-1 Soit la réaction en phase gaz, irréversible et du premier ordre cinétique : A → B +C, mise en œuvre dans un réacteur fermé (RF) uniforme de volume (constant) V. A la température choisie, la constante de vitesse est égale à 0,23 s^{-1}.

1) Quel est le temps de séjour nécessaire pour obtenir un taux de conversion de A de 90 %, la pression initiale étant égale à 1 atm ?

2) Même question si la pression initiale est de 50 atm ?

Solution :
1) Le bilan du réactif A dans le réacteur fermé (RF) s'écrit : consommation + accumulation= 0 soit : $r_A V + dn_A/dt_s = 0$ ou encore $r_A = -dn_A/Vdt_s$ (équation (3) du cours). En remplaçant dans cette équation r_A par kC_A et en introduisant X_A, on obtient :

$$-\frac{dn_A}{Vdt_s} = kC_A = k\frac{n_A}{V} = \frac{n_{A0}dX_A}{Vdt_s} = k\frac{n_{A0}(1-X_A)}{V} \quad \text{d'où} \quad \frac{dX_A}{dt_s} = k\cdot(1-X_A) \qquad (1)$$

$$t_s = -\frac{ln(1-X_A)}{k} = \mathbf{10\ s}$$

2) L'équation (1) montre que t_s ne dépend ici ni du volume du réacteur ni de la concentration initiale (cas particulier des réactions d'ordre 1), ni par conséquent de la pression initiale. t_s reste donc égal à 10 s si la pression initiale est de 50 atm.

4-2 Soit la réaction en phase gaz, irréversible et d'ordre 1 mise en œuvre à la température T et sous une pression constante P dans un réacteur piston de 2 m^3 :

$$A \rightarrow 2\ B$$

Dans ces conditions la constante de vitesse est égale à 0,69 min^{-1}. Quel débit volumique de A peut être traité si on désire une conversion de A de 99 % ?

Solution : Bilan de matière dans une tranche dV du réacteur piston (voir Fig.2) :

$$F_A = F_A + dF_A + r_A dV \Rightarrow dV = -\frac{dF_A}{r_A} = \frac{F_{A0}dX_A}{r_A} = \frac{Q_0 C_{A0} dX_A}{r_A}$$

$$Q_0 = \frac{V}{C_{A0}\int_0^{0,99}\frac{dX_A}{r_A}} \quad \text{avec} \quad r_A = kC_A = k\frac{F_A}{Q} = \frac{kF_{A0}(1-X_A)}{Q_0\beta(1+\alpha X_A)} = kC_{A0}\frac{(1-X_A)}{(1+X_A)}$$

En effet, T et P étant constants, $\beta = 1$. Par ailleurs, l'augmentation du nombre de moles avec X_A (1 mole de A donne 2 moles de B) se traduit en absence d'inertes par $\alpha = 1$ (voir exercice 3-2).

D'où :

$$Q_0 = \frac{V}{\int_0^{0,99}\frac{1+X_A}{1-X_A}dX_A} = \mathbf{10\ m^3.h^{-1}}$$

4-3 On veut utiliser un réacteur parfaitement agité continu (RPAC) pour une réaction en phase liquide irréversible et d'ordre cinétique égal à 2 : $2A \rightarrow B$

Dans les conditions opératoires choisies $k = 3\ mol^{-1}.m^3.s^{-1}$. Quel est le volume de réacteur

nécessaire pour obtenir une conversion de 80 % du réactif injecté ? Le débit volumique à l'entrée du réacteur est de 0,2 $L.s^{-1}$, la concentration de A dans la solution de 1 $mol.L^{-1}$?

Solution : Le bilan du réactif A dans le réacteur parfaitement agité continu (RPAC) s'écrit : entrée= sortie + consommation, soit : $F_{Ae} = F_{As} + r_A V = F_{As} + r_{As} V$ car le RPAC travaille dans les conditions de sortie. X_A d'entrée (X_{Ae}) étant nul, la vitesse s'écrit :

$$r_{As} = \frac{F_{As} - F_{A0}}{V} = \frac{F_{A0} X_{As}}{V} = \frac{Q_0 C_{A0} X_{As}}{V} \text{ d'où : } V = \frac{Q_0 C_{A0} X_{As}}{r_A}$$

avec :
$$r_{As} = kC_{As}^{\ 2} = k\frac{F_{As}^{\ 2}}{Q^2} = \frac{kF_{A0}^{\ 2}(1-X_{As})^2}{Q_0^{\ 2}} = kC_{A0}^{\ 2}(1-X_{As})^2$$

La réaction étant réalisée en phase liquide $Q = Q_0$ d'où :

$$V = \frac{Q_0 C_{A0} X_{As}}{kC_{A0}^{\ 2}(1-X_{As})^2} = \frac{Q_0 X_{As}}{kC_{A0}(1-X_{As})^2} = \frac{0{,}2 \times 0{,}8}{0{,}003 \times 1 \times 0{,}2^2} = 1333 \text{ L} = \mathbf{1{,}33\ m^3}$$

4-4 Soit la réaction en phase gaz : A → (1+α') B. Dans le réacteur en écoulement piston utilisé (RP), on introduit à une température T_0 et sous une pression P_0 un débit volumique Q_0 d'un mélange de A et d'un inerte I dans un rapport molaire I/A= x.

Etablir l'équation du débit volumique Q à une distance z de l'entrée du réacteur sachant que le taux de conversion de A est alors égal à X_A, la température à T, la pression à P. Les gaz A, B et I seront considérés comme parfaits.

Solution : Dans l'équation des gaz parfaits $PV = n_t RT$, le volume V et le nombre total de moles n_t peuvent être remplacés respectivement par le débit volumique Q et le débit molaire total F_t.

A l'entrée du réacteur, on a $P_0\ Q_0 = F_{t0}\ R\ T_0$, à la distance z, $P\ Q = F_t\ R\ T$, d'où : $\frac{Q}{Q_0} = \frac{F_t}{F_{t0}} \frac{T}{T_0} \frac{P_0}{P}$

$$F_{t0} = F_{A0} + F_I = F_{A0}(1+x)$$

$$F_t = F_A + F_I + F_B \text{ où } F_A = F_{A0}(1-X_A),\ F_B = (1+\alpha')F_{A0}X_A \text{ et } F_I = F_{A0}x$$

D'où : $$F_t = F_{A0}(1 + \alpha' X_A + x), \qquad \frac{F_t}{F_{t0}} = 1 + \frac{\alpha' X_A}{1+x}$$

Par conséquent : $$Q = Q_0 \frac{T}{T_0} \frac{P_0}{P}\left(1 + \frac{\alpha' X_A}{1+x}\right) = \boldsymbol{Q_0 \beta(1+\alpha X_A)} \text{ avec } \beta = \frac{TP_0}{T_0 P} \text{ et } \alpha = \frac{\alpha'}{1+x}$$

Remarque : L'équation trouvée pour Q est valable pour tous les réacteurs continus. Dans le cas d'un réacteur fermé de volume variable, cette équation donne l'évolution du volume avec les variables opératoires : $V = V_0\beta(1+\alpha X_A)$

4-5 La transformation de A dissous dans un liquide inerte I (C_{A0}= 1 mol.L^{-1}) est étudiée à température constante dans un réacteur parfaitement agité continu (RPAC) de volume V égal à 2 L. Déterminer l'ordre et la constante de vitesse de cette réaction à partir de l'effet du débit volumique d'entrée Q_0 (L.min^{-1}) sur la conversion de A (X_A).

Expérience	1	2	3
Q_0	2,5	8,2	16
X_A	0,5	0,3	0,2

Solution : Le bilan de matière du RPAC conduit à l'expression de la vitesse de transformation de A pur :

$$r_A = \frac{Q_0 C_{A0} X_A}{V} \qquad \text{(Equation (19) du cours)}$$

L'utilisation de cette équation avec les données du tableau donne les valeurs suivantes de la vitesse: r_{A1}= 0,65 ; r_{A2}= 1,23 ; r_{A3}= 1,6 en mol.L^{-1}.min^{-1}.

Par ailleurs, $r_A = kC_A{}^n$ d'où $ln\ r_A = ln\ k + n\ ln\ C_A$. La concentration de A dans le RPAC est celle de sortie :

$$C_A = C_{As} = \frac{F_{As}}{Q} = \frac{F_{A0}(1 - X_{AS})}{Q_0} = C_{A0}\ (1 - X_{AS})$$

ce qui donne : C_{A1}= 0,5 ; C_{A2}= 0,7 ; C_{A3}= 0,8 mol.L^{-1}

Le tracé de $ln\ r_A$ en f ($ln\ C_A$) donne n= **2** et $ln\ k$= 0,919 d'où k= **2,5 L.mol^{-1}.min^{-1}**, soit en unités du système international : k= **4,17 10^{-5} m^3 mol^{-1} s^{-1}**

4-6 On étudie la dimérisation du butadiène pur (C_4H_6) dans un récipient fermé maintenu à une température de 326 °C. Le tableau montre l'évolution de la pression avec le temps de réaction t_s :

t_s (min)	0	3,2	12,2	24,5	42,5	68,0
P (mm Hg)	632,0	618,5	584,2	546,8	509,3	474,6

Estimer l'ordre et la valeur de la constante de vitesse de cette réaction supposée irréversible. Les gaz butadiène et dimère seront considérés comme parfaits.

Solution : La dimérisation du butadiène peut s'écrire : 2 A → D, avec A, le butadiène et D, son dimère. La conversion de A (X_A) se déduit des valeurs de P du tableau. La pression P dans le réacteur fermé est en effet proportionnelle au nombre total n de moles qu'il contient :

$$n = \frac{PV}{RT} \text{ (Loi des gaz parfaits);}$$

Pour t_s= 0, $\quad n_0 = \frac{P_0 V}{RT} \quad$ d'où $\quad \frac{n}{n_0} = \frac{P}{P_0} \quad$ avec $n_0 = n_{A0}$

$n = n_A + n_D$ où $n_A = n_{A0}(1-X_A)$ et $n_D = 0{,}5\, n_{Ao} X_A$ (1 mole de A donne 0,5 mole de D)

d'où : $n = n_{A0}(1-0{,}5\,X_A) = n_0(1-0{,}5\,X_A)$ et $n/n_0 = P/P_0 = 1-0{,}5 \cdot X_A$, ce qui donne :

$$X_A = \frac{2(P_0 - P)}{P_0}$$

Les valeurs de X_A tirées de cette expression sont indiquées dans le tableau ci-dessous.

t_s (min)	0	3,2	12,2	24,5	42,5	68,0
X_A (%)	0	4,3	15,1	27,0	38,8	49,8

Si l'ordre de réaction est entier, l'évolution de X_A en f (t_s) donnée dans ce tableau permet de déterminer rapidement sa valeur. Pour cela, une relation linéaire est d'abord établie entre une fonction de X_A et t_s, comme cela est montré ci-après pour des ordres de réaction égaux à 0, 1 et 2 (méthode intégrale).

Le bilan de matière du réacteur fermé de volume constant conduit à l'expression suivante de la vitesse de réaction :

$$r_A = -\frac{dn_A}{V dt_s} = \frac{n_{A0} dX_A}{V dt_s} = \frac{C_{A0} dX_A}{dt_s} \qquad \text{(Equation 4 du cours)}$$

En couplant cette équation à l'équation cinétique de la réaction : $r_A = kC_A{}^n = kC_{A0}{}^n(1-X_A)^n$, les relations linéaires suivantes sont obtenues :

Ordre 0 : $\dfrac{C_{A0} dX_A}{dt_s} = k$ d'où $\dfrac{k}{C_{A0}} = \dfrac{X_A}{t_s}$

Ordre 1 : $\dfrac{C_{A0} dX_A}{dt_s} = kC_{A0}(1-X_A)$ d'où $k = -\dfrac{\ln(1-X_A)}{t_s}$

Ordre 2 : $\dfrac{C_{A0} dX_A}{dt_s} = kC_{A0}{}^2(1-X_A)^2$ d'où $kC_{A0} = \dfrac{X_A}{(1-X_A)\cdot t_s}$

L'ordre de la réaction est celui pour lequel la relation linéaire entre la fonction de X_A et t_s est satisfaite.

t_s (min)		3,2	12,2	24,5	42,5	68,0
Ordre 0	$\dfrac{k}{C_{A0}} = \dfrac{X_A}{t_s}$	0,0134	0,0124	0,0112	0,0091	0,0073
Ordre 1	$k = -\dfrac{\ln(1-X_A)}{t_s}$	0,0137	0,0134	0,0128	0,01155	0,01012
Ordre 2	$kC_{A0} = \dfrac{X_A}{(1-X_A)\cdot t_s}$	0,0140	0,0146	0,0151	0,0149	0,0146

Le tableau montre que k et k/C_{A0} varient de façon assez importante avec t_s donc que les relations linéaires correspondant aux ordres 0 et 1 ne sont pas satisfaites. En revanche, kC_{A0} est pratiquement indépendant de t_s, si on néglige le premier point, souvent imprécis par suite de la difficulté de définition du temps zéro. L'ordre de la dimérisation du butadiène est donc égal ou très voisin de 2.

Pour déterminer la valeur de k, seuls les quatre derniers points sont considérés. La valeur moyenne de kC_{A0} est égale à 0,0148 min^{-1}. C_{A0}, tirée de P_0 à partir de la loi des gaz parfaits, est égale à 0,017 $mol.L^{-1}$ ce qui donne : $\boldsymbol{k}$**= 0,875 L.mol^{-1}.min^{-1}** soit en unités du système international : **1,46 10^{-5} m^3.mol^{-1}.s^{-1}.**

4-7 La décomposition de l'éthanal est mise en œuvre dans un réacteur fermé de volume constant. A la température de réaction, cette décomposition peut être considérée comme irréversible.

$$CH_3CHO \rightarrow CH_4 + CO$$

Le temps de demi-réaction a été estimé pour diverses valeurs de la pression initiale en éthanal :

$t_{1/2}$ (s)	1400	820	665	492	385	328
P_0 (mm Hg)	70	121	150	200	260	300

Déterminer l'ordre n de la réaction et la valeur de la constante de vitesse k.

Solution : L'équation (25) du cours donne le temps de demi-réaction en fonction de C_{A0}, la concentration initiale en réactif :

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1}-1}{(n-1)\cdot k} \times C_{A0}^{\,1-n}$$

Cette équation peut se mettre sous la forme : $ln\ t_{1/2} = A + (1-n)\cdot ln\ C_{A0}$ dans laquelle A est une constante égale à :

$$ln\left(\frac{2^{n-1}-1}{(n-1)\cdot k}\right)$$

P_0 étant proportionnelle à C_{A0} : $\quad ln\ (t_{1/2}) = A' + (1-n)\cdot ln\ P_0$.

Le tracé de $ln\ (t_{1/2})$ en f (P_0) donne donc une droite de pente $1-n$. La pente trouvée pour la droite est égale à -1, d'où $\boldsymbol{n=2}$.

Pour cette valeur de l'ordre de réaction : $t_{1/2} = C_{A0}^{-1}/k$, et par conséquent le produit de $t_{1/2}$ par C_{A0} et donc son produit par P_0 est constant. Ceci est parfaitement vérifié : les valeurs extrêmes de $t_{1/2}P_0$ sont égales à 98000 et 100100 mm Hg.s.

L'ordonnée à l'origine de la droite ($ln\ A'$) permet d'estimer la valeur de k, valeur égale comme prévu à l'inverse de $t_{1/2}P_0$:

$\boldsymbol{k \approx 10^{-5}}$ **mm Hg^{-1}.s^{-1}**, soit en unités du système international : **1,33.10^{-3} Pa^{-1}.s^{-1}**

4-8 La transformation du n-hexane est mise en œuvre en phase gaz sur un catalyseur zéolithique disposé dans un réacteur à lit fixe que l'on peut assimiler à un réacteur piston.

Pour les conditions opératoires suivantes : 50 mg de catalyseur, température de 250°C, pression partielle de n-hexane de 0,1 bar, pression d'azote utilisé comme diluant de

1,1 bar, débit (liquide) de n-hexane de 4 $cm^3.h^{-1}$, la composition du mélange réactionnel (% mol) en sortie de réacteur est la suivante :

n-hexane : 93,8 % ; méthyl-pentanes : 1,6 % ; diméthyl-butanes : 0,8 % ; pentanes : 0,8 % ; butanes : 1,9 %, propane : 1,1 %.

1) Déterminer le taux de conversion du n-hexane.

2) Calculer la vitesse de transformation du n-hexane.

3) La vitesse r_A de transformation du n-hexane a été déterminée à 250°C pour diverses valeurs de la pression partielle p du n-hexane. A partir des valeurs obtenues (tableau), estimer l'ordre de la réaction.

p (bar)	0,05	0,075	0,1	0,15
r_A ($mol.h^{-1}.g^{-1}$)	0,021	0,026	0,030	0,037

On donne la masse volumique du n-hexane : 0,66 $g.cm^{-3}$

Solution :

1) Pour estimer le taux de conversion du n-hexane, la composition massique du mélange réactionnel doit être établie. La masse molaire des hexanes (n-hexane, méthyl-pentanes, diméthyl-butanes) est égale à 86 g, celle des pentanes à 72 g, des butanes à 58 g, du propane à 44 g. La masse M d'une mole de mélange réactionnel est donc égale à :

$$M = 0{,}938 \times 86 + 0{,}024 \times 86 + 0{,}008 \times 72 + 0{,}019 \times 58 + 0{,}011 \times 44 = 84{,}894 \text{ g}$$

Dans une mole de ce mélange, la masse des produits est de :

$$0{,}024 \times 86 + 0{,}008 \times 72 + 0{,}019 \times 58 + 0{,}011 \times 44 = 4{,}226 \text{ g}$$

Le taux de conversion du n-hexane est donc de : 4,226 / 84,894 = 0,0498 donc **4,98 %**

2) Le bilan de matière du réacteur considéré comme piston est établi pour le n-hexane (A) sur un élément de volume dV perpendiculaire à l'écoulement (Fig. 2 du cours) qui contient une masse dm de catalyseur. En régime permanent, ce bilan se limite aux termes entrée, sortie et consommation par réaction, soit : $F_A = F_A + dF_A + r_A \cdot dm$ donc : $-dF_A = r_A\, dm = F_{A0} \cdot dX_A$ qui sous forme intégrée donne :

$$m = F_{A0} \int_{X_e}^{X_s} \frac{dX_A}{r_A} \text{ où } X_e = 0 \text{ et } X_s = 0{,}0498$$

La conversion étant très faible (réacteur différentiel), r_A évolue peu entre l'entrée et la sortie du réacteur et cette équation peut se mettre sous la forme :

$$m = F_{A0} \frac{\Delta X_A}{r_{A_0}} = F_{A0} \frac{X_s}{r_{A0}} \text{ dont on tire l'expression de la vitesse : } r_{A0} = F_{A0} \frac{X_s}{m}$$

F_{A0} est égal au produit du débit volumique de A par sa masse volumique divisée par la masse molaire M_A : 4 × 0,66 / 86 = 0,031 $mol.h^{-1}$ et par conséquent :

$$r_{A0} = 0{,}031 \times 0{,}0498 / 0{,}05 \approx \mathbf{0{,}031\ mol.h^{-1}.g^{-1}\ de\ catalyseur}$$

Le « temps de contact » $\tau_c = m/Q_{mA0}$ où Q_{mA0} est le débit massique d'entrée de A dans le réacteur peut être introduit dans l'expression de r_{A0}, ce qui conduit à : $r_{A0} = \dfrac{X_s}{M_A \tau_c}$

Le temps de contact τ_c est égal à : 0,05/(4 × 0,66) = 0,0189 h = 68,2 s ce qui donne :

$$r_{A0} = 0{,}0498 / (86 \times 0{,}0189) \approx \mathbf{0{,}031\ mol.h^{-1}.g^{-1}\ de\ catalyseur}$$

3) La vitesse de la réaction s'écrit : $r_{A0} = k \cdot C_{A0}^{\ n}$ qui se met sous la forme $r_{A0} = k' \cdot p_{A0}^{\ n}$ en admettant la loi des gaz parfaits ($p_{A0} = C_{A0}/RT$). En coordonnées logarithmiques, on a : $ln\ r_{A0} = ln\ k' + n \cdot ln\ p_{A0}$ qui donne une droite de pente n et d'ordonnée à l'origine $ln\ k'$. Le tracé donne une droite de pente voisine de **0,5**.

Chapitre V
Réactions à stœchiométrie unique. Mise en œuvre optimale.

1. Mise en œuvre optimale des réactions à stœchiométrie unique

L'objectif est de choisir le réacteur ou l'arrangement de réacteurs le mieux adapté à des transformations à stœchiométrie unique (c'est-à-dire décrites par une seule équation) mises en œuvre à température constante. Pour ces transformations, le critère de choix est le coût à payer pour obtenir la conversion désirée du réactif clé. Le calcul des coûts d'investissement et des coûts opératoires étant évidemment complexe, le critère choisi ici est plus modestement la taille du (ou des) réacteur(s).

La première partie du chapitre est consacrée à la comparaison des réacteurs idéaux pour des réactions très simples, monomoléculaires d'ordre n ou bimoléculaires d'ordre un par rapport à chacun des réactifs. Une attention particulière est portée à l'effet très positif qu'a l'excès, même très limité, d'un réactif par rapport à la stœchiométrie sur la vitesse des réactions bimoléculaires. Cette particularité est en effet mise à profit dans de nombreuses réactions, notamment celles dans lesquelles un des réactifs est peu coûteux voire gratuit : ex. oxygène de l'air dans les combustions.

La seconde partie montre l'avantage qui peut être tiré de l'association de réacteurs du même type (ex. les cascades de réacteurs parfaitement agités continus) et de type différent, ou encore de la mise en place d'un recyclage partiel des produits de réaction.

Ce chapitre est l'occasion de montrer l'intérêt que présentent les solutions graphiques par rapport aux solutions purement numériques. Les graphiques proposés permettent, très rapidement et très simplement, de comparer l'efficacité des réacteurs. Par ailleurs, avec l'introduction dans ces graphiques de courbes tracées pour des valeurs choisies d'un nombre sans dimension appelé nombre cinétique, il est possible d'estimer l'effet des variables opératoires. Pour une réaction d'ordre n dans un réacteur continu, le nombre cinétique est le produit de la constante de vitesse k par le temps de passage τ et par la concentration C_{A0} du réactif clé portée à la puissance $n-1$.

2. Comparaison des réacteurs idéaux

2.1. Réacteur fermé et réacteur en écoulement piston

Les équations caractéristiques de ces deux réacteurs sont identiques : la même conversion d'un réactif demande le même temps de séjour. Toutefois, pour le réacteur fermé il faut tenir compte des périodes d'arrêt nécessaires pour le remplissage, la vidange et le nettoyage, ces opérations très coûteuses en main d'œuvre étant souvent polluantes. C'est pourquoi dans les procédés importants en tonnage, le réacteur en écoulement piston est très généralement préféré. Quant au réacteur fermé, il est réservé à la synthèse de petites quantités de produits très coûteux.

2.2. Réacteurs continus idéaux

Le rapport des tailles des réacteurs parfaitement agité continu (RPAC) et en écoulement piston (RP) nécessaires à la conversion souhaitée du réactif clé dépend de cette conversion, de l'équation cinétique de la réaction et des quantités relatives des réactifs (stœchiométriques ou non).

2.2.1. Réaction monomoléculaire d'ordre n : A → produits

Pour simplifier, cette réaction est supposée se produire au départ de A pur et sans aucune variation du débit volumique ($Q = Q_0$), c'est à dire que les coefficients α et β de variation de Q provoquée par le changement du nombre de moles en cours de réaction et par celui des paramètres opératoires T et P sont respectivement égaux à zéro et un.

Les temps de passage $\tau = V/Q_0$ dans les réacteurs RPAC et RP, tirés des équations de bilan de matière s'écrivent:

$$\tau_{RPAC} = \frac{C_{A0} X_A}{r_A} \quad (1) \quad \text{et} \quad \tau_{RP} = C_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{r_A} \quad (2)$$

où $r_A = k C_A^{\,n}$; $C_A = \frac{F_A}{Q} = \frac{F_{A0}(1 - X_A)}{Q_0} = C_{A0}(1 - X_A)$ et $r_A = k C_{A0}^{\,n} (1 - X_A)^n$ (3)

d'où : $$\tau_{RPAC} = \frac{C_{A0} X_A}{k C_{A0}^{\,n} (1 - X_A)^n} = \frac{X_A}{k C_{A0}^{\,n-1} (1 - X_A)^n} \quad (4)$$

et $$\tau_{RP} = \frac{1}{k C_{A0}^{\,n-1}} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(1 - X_A)^n} \quad (5)$$

Après intégration des expressions données ci-dessus, les rapports suivants sont obtenus :

- Pour $n \neq 1$: $$\frac{\tau_{RPAC}}{\tau_{RP}} = \frac{(n-1) \cdot X_A}{(1 - X_A) \cdot [1 - (1 - X_A)^{n-1}]} \quad (6)$$

si la même valeur de C_{A0} est choisie pour les deux réacteurs.

- Pour $n = 1$: $$\frac{\tau_{RPAC}}{\tau_{RP}} = -\frac{X_A}{(1 - X_A) \cdot \ln(1 - X_A)} \quad (7)$$

quelles que soient les valeurs de C_{A0} dans les deux réacteurs.

De plus, si Q_0 est le même dans les deux réacteurs, $\frac{\tau_{RPAC}}{\tau_{RP}} = \frac{V_{RPAC}}{V_{RP}}$

Quelle que soit la valeur de X_A, les équations (6) et (7) montrent que le rapport des volumes des réacteurs parfaitement agité continu et piston est supérieur à l'unité si toutefois l'ordre n est positif ce qui est généralement le cas. Le réacteur piston plus efficace doit donc être préféré.

Par ailleurs, plus l'ordre n et la conversion X_A désirée sont élevés, plus le rapport des volumes (donc la différence d'efficacité) est grand. Ainsi :

- pour X_A= 0,1, V_{RPAC}/V_{RP} passe de 1 pour n= 0 à 1,055 pour n= 1 et à 1,11 pour n= 2.
- pour X_A= 0,9, ce rapport passe de 1 pour n= 0 à 3,9 pour n= 1 et à 10 pour n= 2.

- pour X_A proche de 1 (ex. 0,99), les valeurs de V_{RPAC}/V_{RP} deviennent très grandes : 21,5 si n= 1 et 100 si n= 2.

La figure 1 dont les ordonnées et abscisses sont exprimées en coordonnées logarithmiques permet d'estimer le gain en volume réalisé en utilisant un réacteur piston pour des valeurs d'ordre de réaction n respectivement égaux à 1 et 2 et des valeurs de la conversion X_A allant de 0 à 99 % (avec possibilité d'extrapolation des courbes pour les valeurs plus élevées). L'effet de la variation du débit volumique Q provoquée par un changement du nombre de moles en cours de réaction (α non nul) est également pris en considération: plus α est grand, plus la différence d'efficacité entre les réacteurs RPAC et RP est importante.

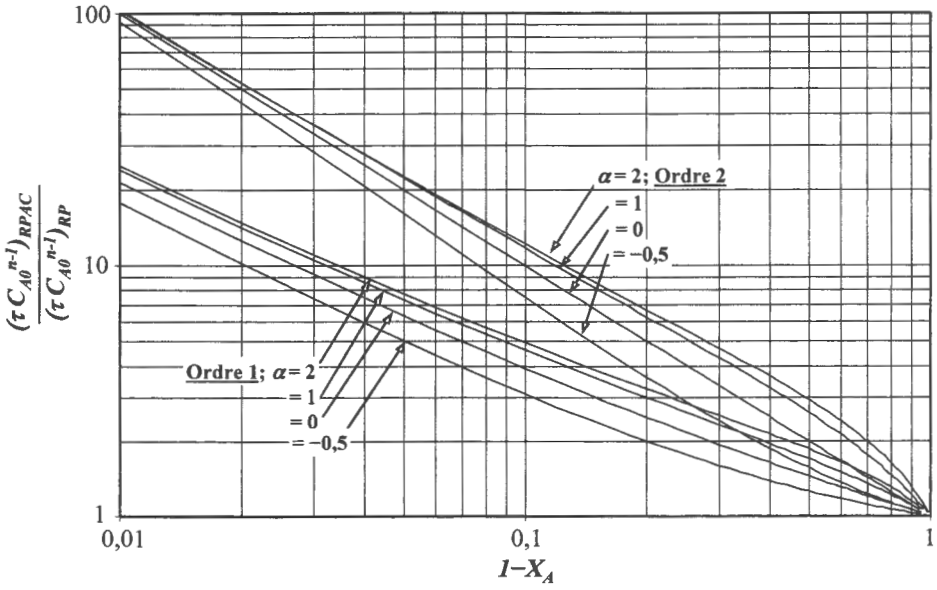


Figure 1 : *Réactions d'ordre n=1 ou 2 du type: A → Produits et de vitesse r= kC_A^n. Comparaison des performances de réacteurs parfaitement agités continus (RPAC) et de réacteurs en écoulement piston (RP).*

2.2.2. Réaction bimoléculaire d'ordre 1 en chacun des réactifs. Influence des proportions des réactifs

La réaction choisie : A + B → produits est d'ordre 1 en A et d'ordre 1 en B. Elle est supposée se produire sans aucune variation du débit volumique (Q= Q_0), c'est à dire que les coefficients α et β sont respectivement égaux à zéro et un.

A est choisi comme le réactif en défaut (c'est le réactif clé), c'est à dire que le rapport des

concentrations C_{B0}/C_{A0} appelé M, choisi pour caractériser l'écart à la stœchiométrie, est supérieur à l'unité.

$$C_A = \frac{F_A}{Q} = \frac{F_{A0}(1-X_A)}{Q_0} = C_{A0}(1-X_A) \Rightarrow C_B = C_{B0} - C_{A0}X_A = C_{A0}(M-X_A)$$

et $$r_A = kC_{A0}^2 \cdot (1-X_A) \cdot (M-X_A) \qquad (8)$$

RPAC

$$(\tau_M)_{RPAC} = \frac{C_{A0}X_A}{r_A} = \frac{X_A}{kC_{A0}(1-X_A)(M-X_A)}$$

Pour $M = 1$, $$(\tau_1)_{RPAC} = \frac{X_A}{kC_{A0}(1-X_A)^2}$$

d'où : $$\left(\frac{\tau_M}{\tau_1}\right)_{RPAC} = \frac{1-X_A}{M-X_A} \qquad (9)$$

si C_{A0} est la même dans les deux cas.

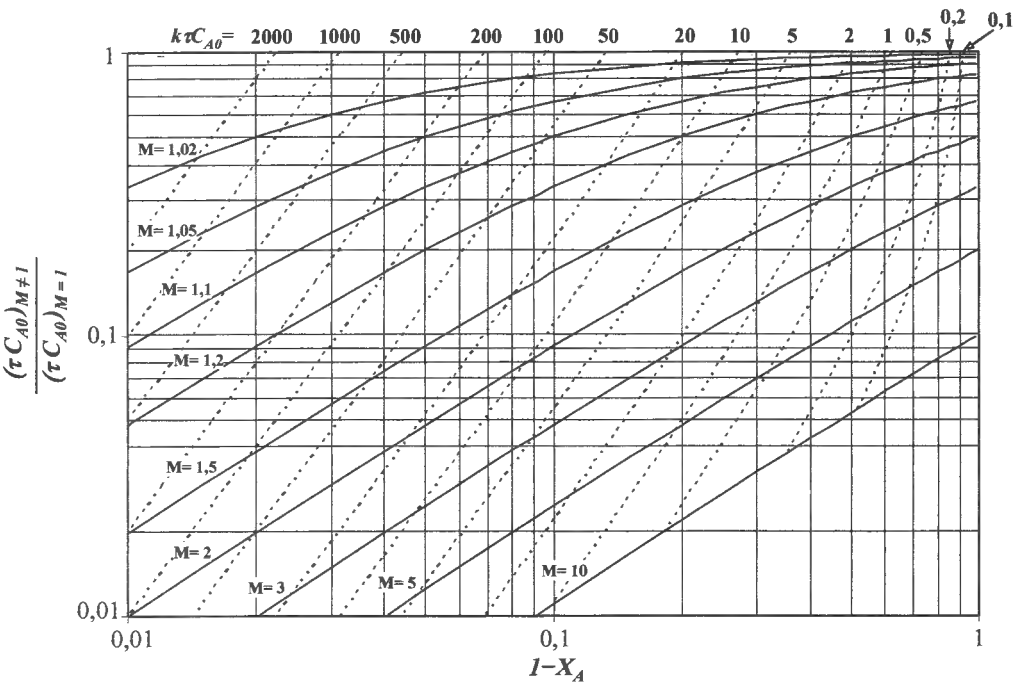


Figure 2 : *Réactions élémentaires du type: A + B → Produits, de vitesse $r = kC_AC_B$. Influence du rapport molaire initial des réactifs ($M = C_{B0}/C_{A0}$) sur la performance d'un réacteur parfaitement agité continu.*

Ce rapport est supérieur à l'unité, ce qui signifie que le temps de passage (ou le volume de réacteur si Q_0 ne change pas) nécessaire à une conversion X_A est plus petit en opérant avec

un excès de B par rapport à A. C'est évidemment aussi le cas si un excès de A par rapport à B est utilisé. Par ailleurs, plus M et X_A sont grands, plus le rapport τ_M/τ_1 est petit.

Ex.: pour M= 1,1 et X_A= 0,5, τ_M/τ_1 = 0,83 ; et pour X_A= 0,9, τ_M/τ_1 = 0,5

pour M= 10 et X_A= 0,5, τ_M/τ_1 = 0,053 ; et pour X_A= 0,9, τ_M/τ_1 = 0,01

La figure 2, tracée en en coordonnées logarithmiques, montre l'effet de X_A et de M sur le rapport $(\tau C_{A0})_M/(\tau C_{A0})_1$, rapport égal à V_M/V_1 si C_{A0} et Q_0 sont les mêmes, pour M= 1 et pour $M \neq 1$. Des courbes complémentaires sont tracées pour diverses valeurs de $k\tau C_{A0}$, nombre sans dimension pour une réaction d'ordre 2 (nombre cinétique). Cette figure permet donc non seulement de montrer l'effet de M sur le rapport V_M/V_1 pour une valeur choisie de X_A mais aussi de déterminer pour cette valeur de X_A la valeur de M à choisir pour une réaction de constante de vitesse k connue (ou encore de déterminer X_A à partir de valeurs connues de k et M ou k à partir de valeurs connues de X_A et M)

RP

$$(\tau_M)_{RP} = C_{A0}\int_0^{X_A}\frac{dX_A}{r_A} = \frac{1}{kC_{A0}}\int_0^{X_A}\frac{dX_A}{(1-X_A)(M-X_A)}$$

Pour M= 1, $$(\tau_1)_{RP} = \frac{1}{kC_{A0}}\int_0^{X_A}\frac{dX_A}{(1-X_A)^2}$$

et $$\left(\frac{\tau_M}{\tau_1}\right)_{RP} = \frac{1-X_A}{X_A\cdot(M-1)}\cdot ln\left(\frac{M-X_A}{M(1-X_A)}\right) \qquad (10)$$

si C_{A0} est la même dans les deux cas.

Comme dans le cas du RPAC, ce rapport est toujours inférieur à l'unité, montrant l'intérêt d'opérer avec un réactif en excès. Il est aussi d'autant plus petit que M et X_A sont grands, l'effet de ces paramètres étant toutefois moins marqué qu'avec le RPAC.

Ex.: pour M= 1,1 et X_A= 0,5, τ_M/τ_1= 0,87 ; pour X_A= 0,9, τ_M/τ_1= 0,071

pour M= 10 et X_A= 0,5, τ_M/τ_1= 0,66 ; pour X_A= 0,9, τ_M/τ_1= 0,027

L'effet plus prononcé trouvé pour le RPAC s'explique par le fait que ce réacteur travaille dans les conditions de sortie, la concentration du réactif en excès y restant importante et son influence sur la vitesse de réaction très marquée. Les courbes de la figure 3 sont donc plus proches de l'axe des abscisses que celles de la figure 2.

Conclusion : Les figures 2 et 3 montrent que l'efficacité des réacteurs en écoulement piston (RP) et parfaitement agités continus (RPAC) est augmentée si l'un des réactifs de la réaction bimoléculaire élémentaire est en excès. Cette augmentation est d'autant plus grande que l'excès et la conversion désirée sont importants.

Cet effet positif de l'excès d'un réactif existe non seulement pour ces réacteurs continus idéaux mais aussi pour tous les réacteurs : réacteurs fermés, dont l'équation caractéristique est identique à celle des RP et dont l'efficacité sera donc affectée de la même manière,

réacteurs continus non idéaux dont on verra plus loin que le comportement est intermédiaire entre les réacteurs RPAC et RP.

Il est donc généralement plus économique (réacteur plus petit) d'opérer avec un excès de l'un des deux réactifs. Il ne faut toutefois pas oublier d'englober dans le calcul des coûts celui lié au recyclage du réactif en excès.

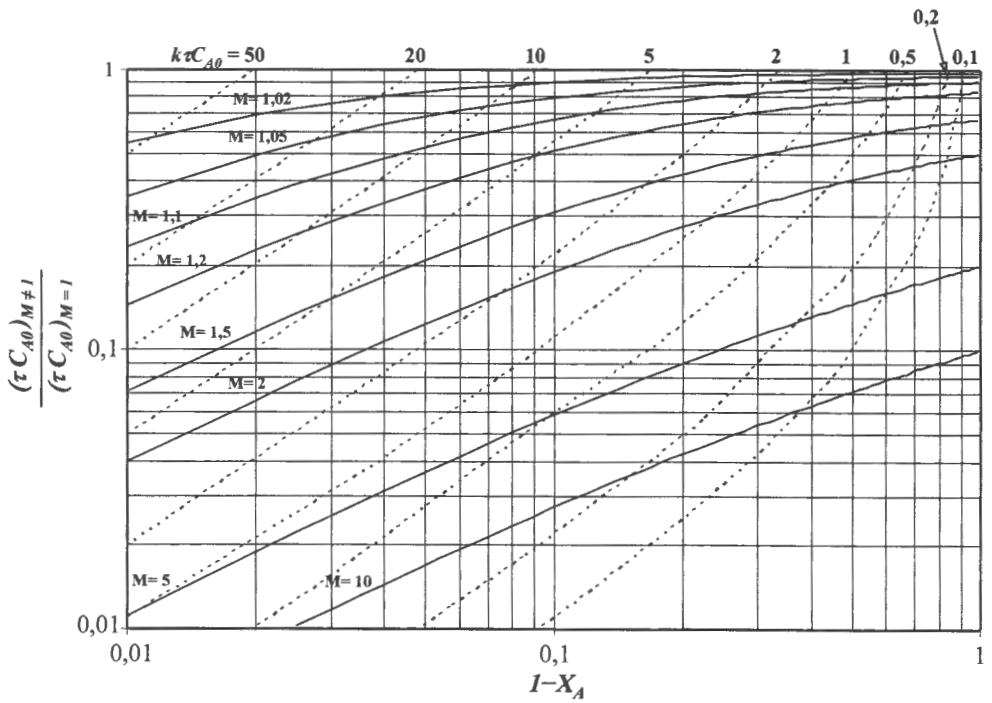


Figure 3 : *Réactions élémentaires du type: A + B → Produits, de vitesse r= kC_AC_B. Influence du rapport molaire initial des réactifs (M= C_{B0}/C_{A0}) sur la performance d'un réacteur en écoulement piston.*

2.3. Comparaison graphique de l'efficacité des réacteurs RPAC et RP

Etablir l'équation cinétique d'une réaction demande parfois de nombreuses expériences. C'est notamment le cas lorsque cette équation n'a pas la forme classique en ordre de réaction ou que ces derniers ne sont pas constants dans le domaine expérimental considéré.

Cette équation cinétique n'est pas indispensable pour comparer l'efficacité des réacteurs. Il suffit de disposer dans le domaine expérimental considéré de valeurs de vitesse (r_A) permettant de tracer avec une bonne précision les courbes C_{A0}/r_A en fonction de X_A L'intégrale sous la courbe entre les valeurs de X_A en sortie (X_{As}) et en entrée (X_{Ae}) donne la valeur de τ pour un réacteur piston RP, le rectangle de côtés $X_{As}-X_{Ae}$ et C_{A0}/r_{As} la valeur de τ pour un réacteur parfaitement agité continu RPAC (Fig. 5 du chapitre IV).

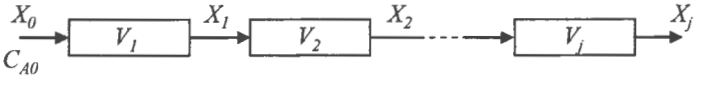
La comparaison de ces deux valeurs permet de choisir le réacteur le plus efficace : le RP est plus efficace que le RPAC pour les réactions d'ordre positif (réactions les plus

fréquentes) ; c'est l'inverse pour les réactions d'ordre nul, RPAC et RP présentent la même efficacité (Fig. 5 du chapitre IV).

3. Association de réacteurs continus idéaux

3.1. Réacteurs en écoulement piston (RP) en série ou en parallèle

Soit une série de j RP, les taux de conversion en sortie des réacteurs étant X_1, X_2,..., X_j.



Le bilan de matière pour le réacteur i, basé sur le débit d'alimentation du premier réacteur s'écrit :

$$\tau_i = \frac{V_i}{Q_0} = C_{A0} \int_{X_{i-1}}^{X_i} \frac{dX_A}{r_A}$$

et pour la série des j réacteurs :

$$\tau = \frac{V}{Q_0} = \frac{V_1 + V_2 + ... + V_j}{Q_0} = C_{A0} \left(\int_{X_0}^{X_1} \frac{dX_A}{r_A} + \int_{X_1}^{X_2} \frac{dX_A}{r_A} + ... + \int_{X_{j-1}}^{X_j} \frac{dX_A}{r_A} \right)$$

donc :

$$\tau = C_{A0} \int_{X_0}^{X_j} \frac{dX_A}{r_A} \qquad (11)$$

En conséquence, une série de j RP dont la somme des volumes est égale à V donne la même conversion qu'un RP de volume V.

Par ailleurs on peut aisément montrer (exemples) que l'association de plusieurs RP en parallèle a la même efficacité qu'un RP unique à condition que leur alimentation soit telle que les courants de sortie aient la même composition (même valeur de X_A), c'est à dire que le temps de passage soit le même dans chaque réacteur en parallèle.

Exemple 1 : Le système de réacteurs utilisé pour la transformation de A pur en un produit B comprend deux RP de volumes V_1= 100 L et V_2= 50 L connectés en parallèle. Le débit volumique d'entrée dans ce système (Q_0) est de 75 L.min^{-1} (Fig. 4a). Quelles valeurs des débits d'entrée dans les réacteurs 1 et 2 doit on choisir pour que ce système soit équivalent à un réacteur RP unique de débit d'entrée Q_0 ? Montrer que ce réacteur doit avoir un volume de 150 L.

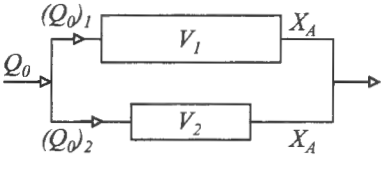


Figure 4a

Solution : Pour que le système soit équivalent à un RP, il est indispensable que la conversion de A (X_A) soit la même à la sortie des deux réacteurs. En effet, la définition d'un RP implique l'absence totale de mélange entre des courants de compositions différentes. L'équation caractéristique du réacteur piston montre que ceci n'est possible que si les temps de passage sont identiques dans les deux réacteurs :

$$\tau_1 = \frac{V_1}{(Q_0)_1} = C_{A0} \int_{X_0}^{X_A} \frac{dX_A}{r_A} = \frac{V_2}{(Q_0)_2} = \tau_2$$

Pour que cette condition soit satisfaite, $(Q_0)_1$ doit être deux fois plus grand que $(Q_0)_2$ puisque V_1 est deux fois plus grand que V_2. $(Q_0)_1$ est donc égal à 50 L.min^{-1} et $(Q_0)_2$ à 25 L.min^{-1}. Les temps de passage τ_1 et τ_2 sont égaux à 2 min.

Les effluents en sortie du système des deux RP sont équivalents en composition (même valeur de X_A) et en quantité égale à ceux qui sortiraient d'un RP de 150 L de débit d'entrée égal à 75 L.min^{-1}. En effet le temps de passage dans ce RP est égal aux temps de passage τ_1 et τ_2.

Exemple 2 : Un réacteur piston de volume V_3= 50 L est ajouté à la suite du réacteur de volume V_2 (Fig. 4b), le débit Q_0 d'entrée dans le système restant inchangé (75 L.min^{-1}). Mêmes questions qu'en a).

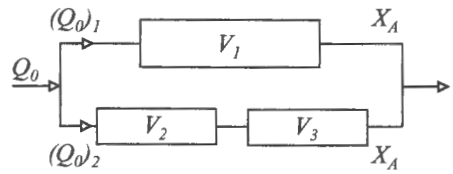


Figure 4b

Solution : La série de RP de volume V_2 et V_3 est équivalente à un RP de volume $V_2 + V_3$= 100 L. En conséquence, les débits d'entrée dans les deux branches du système de RP en parallèle doivent être égaux à 37,5 L.min^{-1}. Les temps de passage dans ces deux branches sont égaux à 100 / 37,5= 2,67 min. Ce système de RP est équivalent à un RP opérant avec le même temps de passage et donc de volume V= 200 L, c'est-à-dire égal à la somme des volumes $V_1+V_2+V_3$.

En résumé, les associations de RP en série ou en parallèle sont d'efficacité identique à un RP unique de même volume. Le seul avantage de ces associations est leur plus grande flexibilité en terme de localisation qui permet notamment d'augmenter la production en utilisant des bâtiments existants.

3.2. Cascade de réacteurs parfaitement agités continus (RPAC)

Pour les réactions d'ordre positif, c'est à dire pour la plupart des réactions, les RPAC sont moins efficaces que les RP. En effet la concentration du (des) réactif(s), donc la vitesse de réaction, chute immédiatement à sa valeur de sortie (Fig. 5a) alors que dans le RP, elle diminue progressivement de l'entrée à la sortie (Fig. 5b).

L'utilisation d'une série de RPAC permet de rendre plus progressive, de réacteur en

réacteur, la chute des concentrations de réactif(s), donc de la vitesse. L'efficacité de ce système se rapproche donc peu à peu de celle d'un RP (Fig. 5c et b). Ce dernier réacteur peut d'ailleurs être considéré comme une série infinie de RPAC.

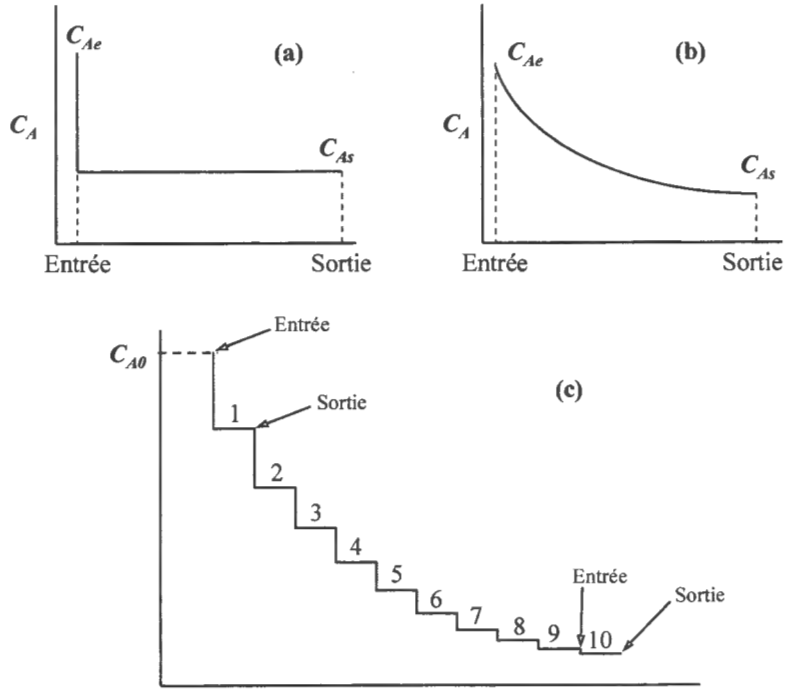


Figure 5 : *Evolution de la concentration en réactif (C_A) dans un réacteur parfaitement agité continu (RPAC) (a), dans un réacteur en écoulement piston (RP) (b) et dans une série de 10 RPAC (c).*

Pour établir l'équation caractéristique de la cascade de RPAC à partir du bilan de matière, on prend comme hypothèses simplificatrices le débit volumique constant : $Q = Q_0$, c'est à dire $\alpha = 0$ et $\beta = 1$ et le réactif pur à l'entrée de la cascade. En conséquence,

$$C_A = \frac{F_A}{Q} = \frac{F_{A0}(1 - X_A)}{Q_0} = C_{A0}(1 - X_A)$$

Par ailleurs, il est plus simple de développer les expressions en termes de concentration du réactif A (C_A remplacée ici par C) qu'en termes de conversion.

3.2.1. Réaction d'ordre 1

L'équation caractéristique du RPAC i s'écrit :

$$\tau_i = \frac{V_i}{Q} = \frac{C_0(X_i - X_{i-1})}{kC_0(1 - X_i)} = \frac{C_{i-1} - C_i}{kC_i} \quad (12) \quad \text{d'où } \frac{C_{i-1}}{C_i} = 1 + k\tau_i$$

$$\frac{C_0}{C_j} = \frac{C_0}{C_1} \times \frac{C_1}{C_2} \times \ldots \times \frac{C_{j-1}}{C_j} = (1 + k\tau_1) \times (1 + k\tau_2) \times \ldots \times (1 + k\tau_j)$$

Si les RPAC sont de même volume, ce qui est généralement le cas pour des raisons économiques (standardisation de la fabrication), $\tau_1 = \tau_2 = \ldots = \tau_j$, et :

$$\frac{C_0}{C_j} = (1+k\tau_j)^j \Rightarrow \tau_j = \frac{1}{k}\cdot\left[\left(\frac{C_0}{C_j}\right)^{1/j} - 1\right] \tag{13}$$

Le temps de passage total τ s'écrit donc :

$$\tau = j \times \tau_j = \frac{j}{k}\cdot\left[\left(\frac{C_0}{C_j}\right)^{1/j} - 1\right] = \frac{j}{k}\cdot\left[\left(\frac{1}{1-X_j}\right)^{1/j} - 1\right] \tag{14}$$

L'équation (14) est l'équation caractéristique de la cascade de j RPAC de même volume pour une réaction d'ordre 1.

Si $j = \infty$, l'équation (14) devient : $\tau = \frac{1}{k}\cdot ln\left(\frac{C_0}{C_j}\right) = \frac{1}{k}\cdot ln\left(\frac{1}{1-X}\right) = \tau_{RP}$

qui est l'équation caractéristique du RP.

La figure 6, tirée des équations caractéristiques, compare les performances des RP, RPAC (j= 1) et cascades de RPAC de même volume. Les courbes correspondant à diverses valeurs de $k\tau$, nombre cinétique (sans dimension) pour une réaction d'ordre 1 sont également tracées. Cette figure permet non seulement de comparer les temps de passage nécessaires pour obtenir un taux de conversion X dans les RP, RPAC et des cascades de 2, 3, 4, 5 et 10 RPAC , mais aussi connaissant deux des trois valeurs X, τ et k de déterminer la troisième.

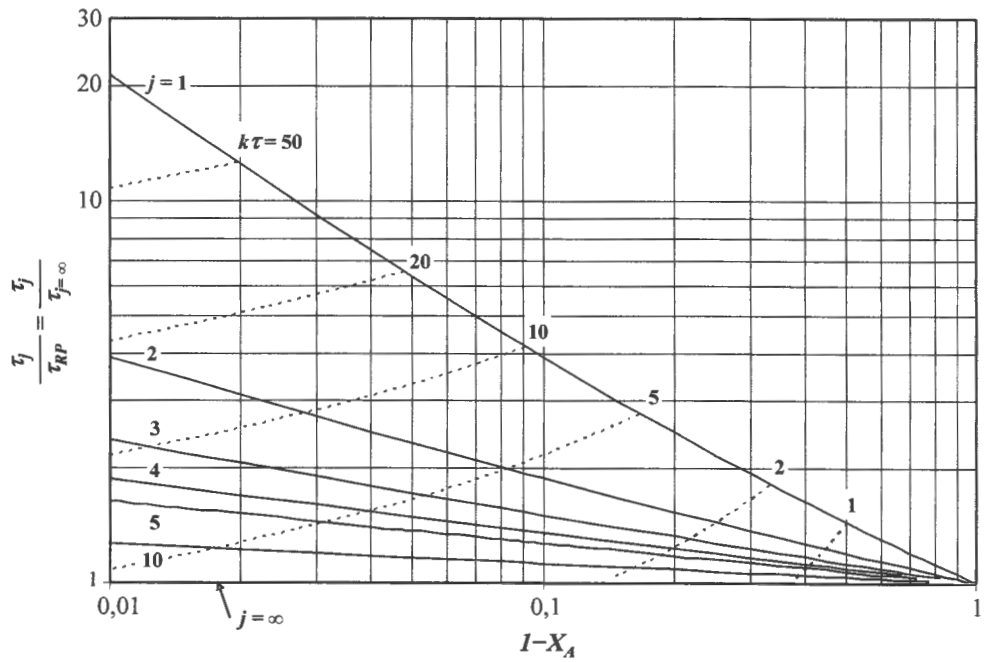


Figure 6 : *Réactions du premier ordre cinétique sans variation du débit volumique. Comparaison des performances d'un réacteur en écoulement piston ($j = \infty$) et d'une série de j réacteurs parfaitement agités continus de même volume.*

3.2.2. Réaction d'ordre 2

Les réactions considérées sont du type A → produits ou du type A + B → produits dans lesquelles les réactifs A et B sont en quantités stœchiométriques. L'équation caractéristique du RPAC *i* s'écrit :

$$\tau_i = \frac{V_i}{Q} = \frac{C_0 \cdot (X_i - X_{i-1})}{kC_0^{\,2}(1-X_i)^2} = \frac{C_{i-1} - C_i}{kC_i^{\,2}} \quad \text{d'où} \quad \frac{C_{i-1}}{C_i} = \frac{-1+\sqrt{1+4k\tau_i C_{i-1}}}{2k\tau_i}$$

En opérant comme pour la réaction d'ordre 1, on obtient l'équation caractéristique d'une cascade de RPAC pour la réaction d'ordre 2.

La figure 7 permet de comparer les efficacités des RP, RPAC et de cascades de 2, 3, 4, 5 et 10 RPAC de même volume pour les réactions d'ordre 2 et en utilisant les courbes tracées pour diverses valeurs du nombre cinétique $k\tau C_0$, de déterminer X, τ ou k à partir des deux autres valeurs.

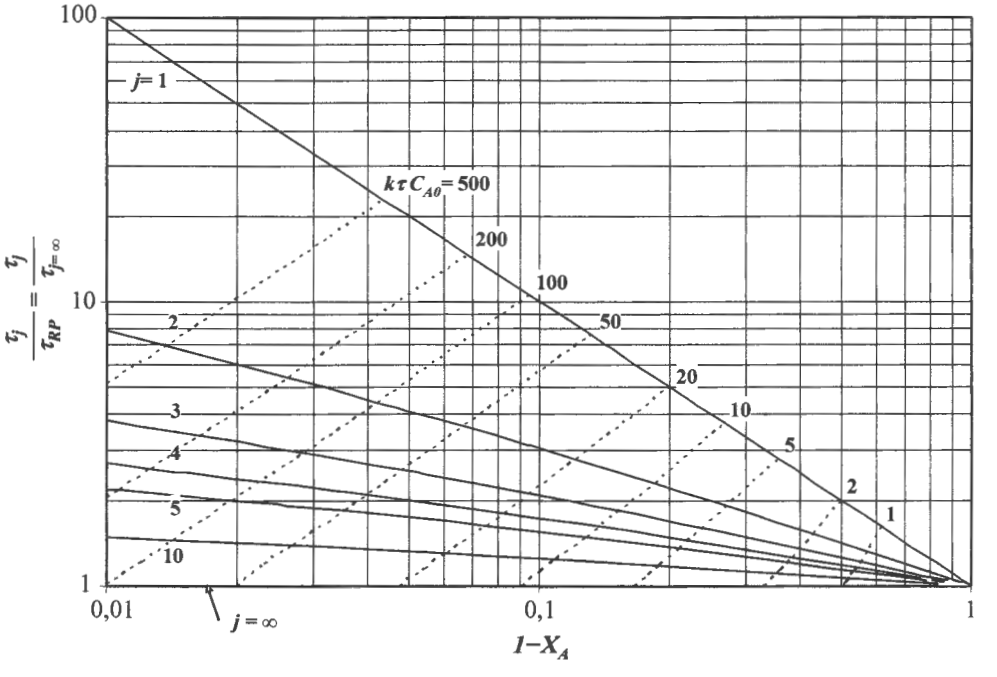


Figure 7 : *Réactions du second ordre cinétique, sans variation du débit volumique. Comparaison des performances d'un réacteur en écoulement piston (j= ∞) et d'une série de j réacteurs parfaitement agités continus de même volume.*

3.2.3. Réaction d'équation cinétique non connue

Soit une réaction d'équation cinétique non établie mais pour laquelle l'évolution de la vitesse r_A avec X_A est connue. Deux types de questions peuvent se poser:

1) déterminer X_A à la sortie de la cascade de RPAC dont on dispose ?

2) inversement, trouver le meilleur arrangement de RPAC pour obtenir cette conversion ?

Dans chacun des cas, les RPAC peuvent évidemment être de tailles différentes.

Conversion en sortie d'une cascade de RPAC de tailles différentes : Soit par exemple une cascade de trois RPAC (Fig. 8) de volumes V_1, V_2, V_3 connus donc de temps de passage connus τ_1, τ_2, τ_3.

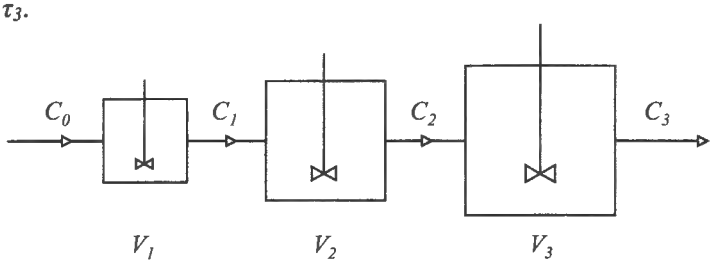


Figure 8 : *Cascade de trois RPAC.*

Si A est pur à l'entrée du premier réacteur et que le débit volumique ne varie pas ($Q = Q_0$), donc est le même pour les trois réacteurs :

$$\tau_1 = \frac{V_1}{Q_0} = \frac{C_0 - C_1}{r_1} \text{ et } -\frac{1}{\tau_1} = \frac{r_1}{C_1 - C_0}$$

De même pour les autres réacteurs, on a : $-\frac{1}{\tau_2} = \frac{r_2}{C_2 - C_1}$ et $-\frac{1}{\tau_3} = \frac{r_2}{C_3 - C_2}$

Le tracé des droites de pente $-1/\tau$ dans la figure 9 représentant r en f (C) permet d'obtenir successivement C_1 à partir de C_0, C_2 à partir de C_1 et C_3 à partir de C_2.

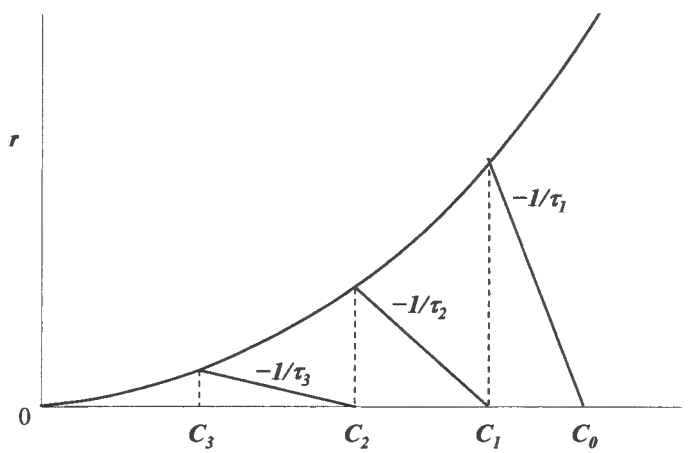


Figure 9: *Détermination graphique des concentrations en sortie d'une série de trois réacteurs parfaitement agités continus de volumes différents.*

Le graphique r/C_0 en f (X) peut aussi être utilisé (Exercice 5-6). Le tracé dans ce graphique de droites de pente $1/\tau_i = r/(X_i - X_{i-1})$ permet d'obtenir les valeurs des taux de conversion dans les divers réacteurs de la série.

Système optimal pour une conversion donnée :
Le cas le plus simple est celui d'un système de deux RPAC, la question étant pour une réaction de cinétique connue (r en f (X)) de choisir le volume de chacun des deux réacteurs (donc la valeur des temps de passage τ dans ces réacteurs) de manière à ce que la somme de ces volumes (donc des τ) soit minimale.

Les surfaces hachurées de la figure 10 (C_0/r en f (X)) donnent les valeurs de τ_1 et τ_2 :

$$\tau_1 = \frac{V_1}{Q_0} = \frac{C_0 X_1}{r_1} \text{ et } \tau_2 = \frac{V_2}{Q_0} = \frac{C_0(X_2 - X_1)}{r_2}$$

Pour minimiser $\tau_1 + \tau_2$, la surface du rectangle KLMN doit être maximisée. Soient x et y les côtés KL et LM. La surface A du rectangle KLMN est égale à xy et donc maximale pour :

$$dA = 0 = ydx + xdy \text{ soit pour } -\frac{dy}{dx} = \frac{y}{x}$$

Cette condition signifie que A est maximale quand M est situé au point de la courbe pour lequel la tangente à cette courbe est égale à la pente de la diagonale NL du rectangle.

Cette position du point M permet de déterminer les valeurs de τ_1 et τ_2 optimales (donc celles de V_1 et V_2). Pour un ordre $n = 1$, la solution est de prendre des RPAC de même taille, pour $n > 1$, le petit réacteur doit venir en premier, pour $n < 1$, il doit venir en second.

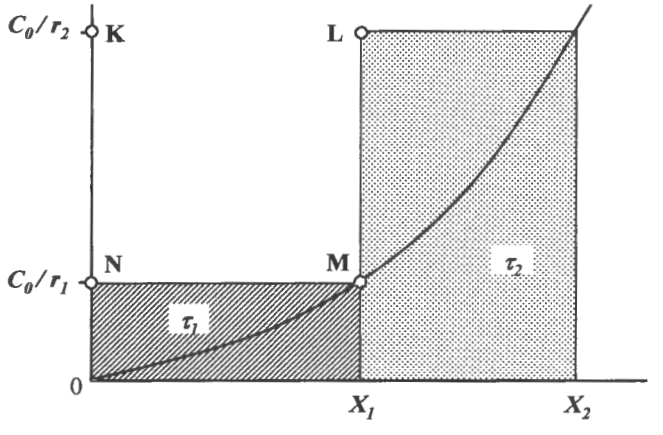


Figure 10 : *Estimation des valeurs optimales des temps de passage dans un système de deux RPAC en série.*

4. Réacteur piston à recyclage

Dans certains cas, il est avantageux de réinjecter une partie du courant de sortie d'un réacteur piston (RP) en tête de ce réacteur. Ce type de système appelé *réacteur à recyclage* (Fig. 11) présente notamment un grand intérêt pour les études cinétiques en catalyse hétérogène.

Le rapport des débits volumiques de fluide retourné en entrée du RP et de fluide quittant le système est appelé *coefficient de recyclage R*. Sa valeur peut varier de zéro, le système se

réduit alors au RP, à l'infini, le système devient équivalent à un réacteur parfaitement agité continu (RPAC). En effet, quand R tend vers l'infini, la concentration du (des) réactif(s) chute immédiatement comme dans un RPAC de sa valeur dans le débit d'entrée à sa valeur dans le débit de sortie. Le recyclage permet donc avec un RP d'obtenir divers degrés de mélange.

L'équation caractéristique du réacteur à recyclage est établie ci-après dans le cas simple d'une transformation de A pur en produits, le débit volumique du mélange réactionnel étant le même à l'entrée et à la sortie du réacteur à recyclage ($Q_s = Q_0$).

A l'entrée de ce réacteur (Fig. 11), le débit volumique du mélange réactionnel est égal à Q_0, le débit molaire de A à $F_{A0} = Q_0 C_{A0}$, le taux de conversion X du réactif A égal à zéro. En sortie, le débit volumique est égal à Q_0, le débit molaire de A à F_{As}, le taux de conversion de A à X_s, X_s étant égale à X_2, la conversion de A en sortie du RP.

Le débit volumique du courant de recyclage est égal à RQ_0, le débit molaire de A à $F_{A2} = RF_{As}$, son taux de conversion à X_2 ou X_s. En entrée du réacteur piston RP, le débit volumique Q_0' est la somme des débits d'entrée dans le réacteur à recyclage Q_0 et du débit de recyclage RQ_0 soit $Q_0(R+1)$, le débit molaire de A est égal à F_{A1}, la somme des débits d'entrée dans le réacteur à recyclage F_{A0} et de recyclage RF_{A2}, la conversion de A à X_1.

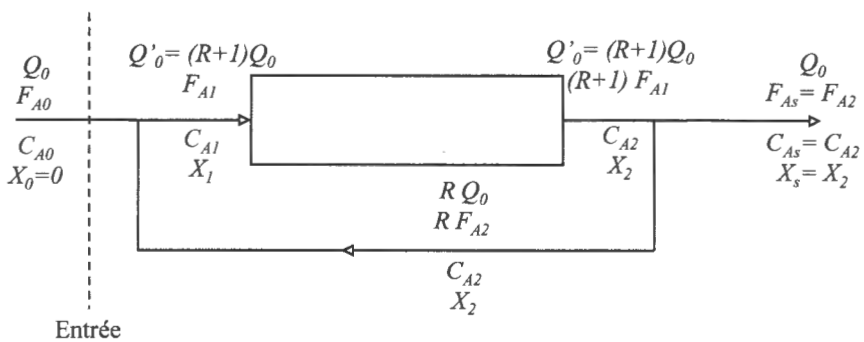


***Figure 11** : Réacteur à recyclage*

L'équation caractéristique du RP s'écrit :

$$\tau = \frac{V}{Q_0'} = \frac{V}{(R+1)\cdot Q_0} = C_{A0}\int_{X_1}^{X_2=X_s}\frac{dX_A}{r_A} \qquad (15)$$

Dans cette équation, X_1 n'est pas connue et doit donc être exprimée en fonction de X_s. L'expression de X_1 en f (X_s) est tirée des équations suivantes :

$$C_{A1} = \frac{F_{A1}}{Q_0'} = \frac{F_{A0}+RF_{A2}}{Q_0\cdot(R+1)} = \frac{F_{A0}+RF_{A0}\cdot(1-X_s)}{Q_0\cdot(R+1)} = C_{A0}\cdot\left(\frac{1+R-RX_s}{R+1}\right) \qquad (16)$$

Par ailleurs, le débit volumique étant constant, $C_{A1} = C_{A0}(1-X_1)$ (17)

D'où $C_{A0}(1-X_1) = C_{A0}\cdot\left(\frac{1+R-RX_s}{R+1}\right) \Rightarrow X_1 = \frac{RX_s}{R+1}$ (18)

En combinant les équations (15) et (18), on obtient : $\frac{V}{(R+1)\cdot Q_0} = C_{A0}\int_{\frac{R}{R+1}X_s}^{X_s}\frac{dX_A}{r_A}$

soit $$\tau_{Rec} = \frac{V}{Q_0} = (R+1)\cdot C_{A0}\int_{\frac{R}{R+1}X_s}^{X_s}\frac{dX_A}{r_A} \qquad (19)$$

L'équation (19) est l'équation caractéristique du réacteur à recyclage, c'est à dire l'équation liant la conversion de A en sortie au temps de passage τ_{Rec} et au taux de recyclage R. Pour R égal à zéro, on retrouve évidemment l'équation du RP; pour $R = \infty$, on retrouve l'équation du RPAC pour un temps de passage infini car Q_0 est égal à zéro : tout le mélange réactionnel est recyclé.

$R = 0$, $$\tau_{Rec} = \frac{V}{Q_0} = C_{A0}\int_0^{X_s}\frac{dX_A}{r_A}$$

$R = \infty$, $$\tau_{Rec} = \frac{V}{Q_0} = \frac{C_{A0}X_s}{r_A} = \tau_{RPAC} \text{ avec } \tau_{RPAC} = \infty$$

La figure 12 représentant l'évolution de C_{A0}/r_A en fonction du taux de conversion de A (X_A) pour une réaction d'ordre positif (diminution de r_A donc augmentation de C_{A0}/r_A quand X_A augmente) permet d'estimer la valeur du temps de passage τ_{Rec} nécessaire pour obtenir un taux de conversion X_s pour une valeur R du taux de recyclage.

En abscisse sont indiquées les valeurs relatives de X_1, X_s et de $X_s - X_1$, $X_s - X_1$ étant pris comme référence unité. Cette différence étant en valeur absolue égale à $X_s/(R+1)$ (équation (18)), les valeurs relatives de X_1 et X_s sont respectivement égales à R et à $R+1$.

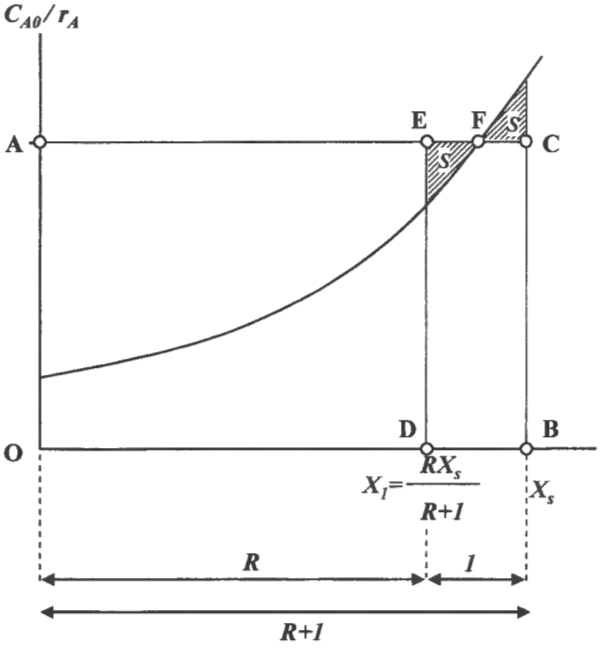


Figure 12 : *Détermination du temps de passage dan un réacteur à recyclage*

L'intégrale sous la courbe entre les valeurs X_1 et X_s correspond au temps de passage dans le RP donc à $\tau_{Rec}/(R+1)$. La méthode la plus simple pour obtenir τ_{Rec} est de construire un rectangle de même superficie que l'intégrale par substitution de la surface S sous la courbe par une surface égale au dessus de la courbe. τ_{Rec} est alors représenté par le rectangle AOBC.

La figure 12 montre que τ_{Rec} peut être considéré comme la somme de l'intégrale sous la courbe entre X_1 et X_s (τ_{RP}) et du rectangle AODE. Ce rectangle correspond au temps de passage dans un RPAC permettant de passer d'une conversion nulle à une conversion X_1 si la valeur de C_{A0}/r_A, donc de r_A est celle donnée par le point F.

Le réacteur à recyclage présente donc la même efficacité que la série de ces deux réacteurs RP et RPAC. Si R est petit, le RPAC est plus petit que le RP (Fig. 13a) et le comportement du réacteur à recyclage est proche de celui du RP. Si R est grand c'est l'inverse (Fig. 13b), c'est à dire que le comportement du réacteur à recyclage se rapproche de celui du RPAC.

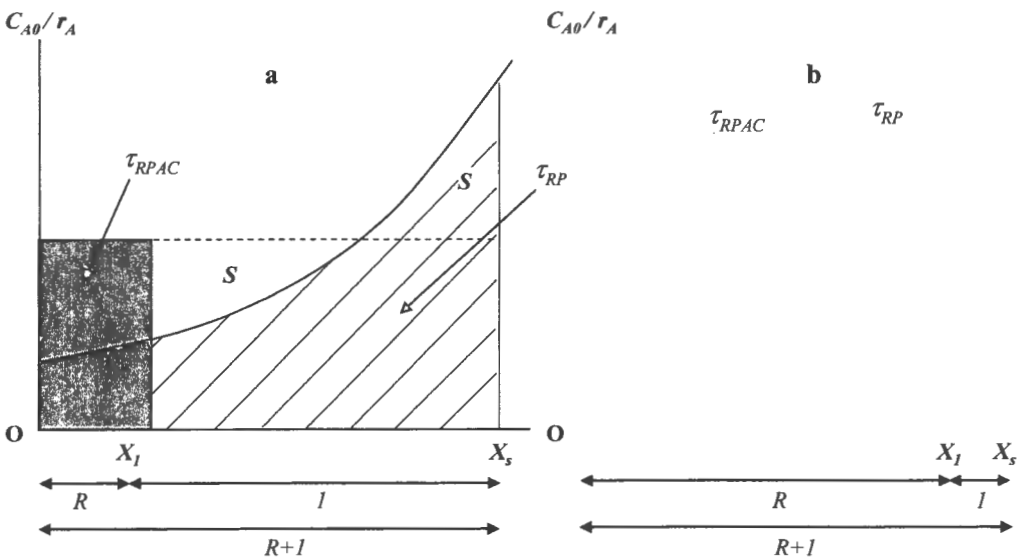


Figure 13 : *Temps de passage dans un réacteur à recyclage, $\tau_{Rec} = \tau_{RPAC} + \tau_{RP}$ pour des valeurs élevée (a) et faible (b) du taux de recyclage R.*

L'équation (19) peut être aisément intégrée pour diverses valeurs de l'ordre de réaction et les valeurs de τ_{Rec} pour diverses valeurs de R comparées aux valeurs de τ_{RP} et de τ_{RPAC} nécessaires pour obtenir un taux de conversion choisi. C'est ce qui est fait dans les figures 14 et 15 pour des réactions d'ordre 1 et 2.

Comme dans les figures 6 et 7, les courbes correspondant à diverses valeurs des nombres cinétiques : $k\tau$ et $k\tau C_{A0}$, respectivement pour les réactions d'ordre 1 et 2, sont reportées dans les figures 14 et 15. Ces figures permettent donc de préciser l'effet de R sur τ_{Rec} mais aussi connaissant deux des trois valeurs k, X et τ de déterminer la troisième pour des réacteurs à recyclage opérant à diverses valeurs de R.

Par ailleurs, en comparant les figures 6 et 14 ou 7 et 15 on peut établir l'équivalence en efficacité de cascades de RPAC (nombre j de réacteurs) et de réacteurs à recyclage (taux

R) pour diverses valeurs de *X* (cf. Exercice 5-8).

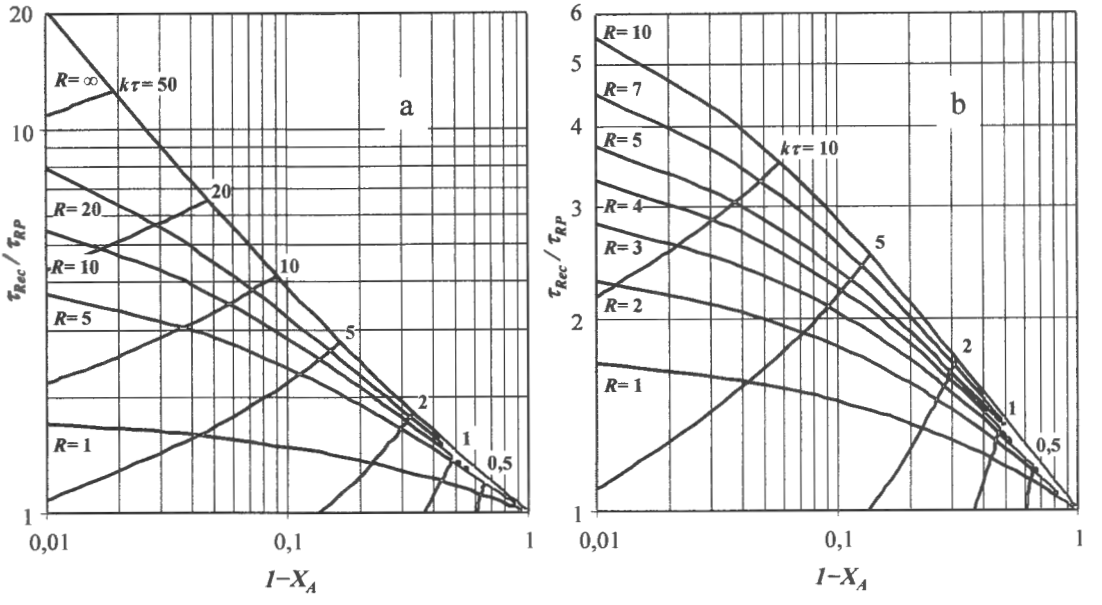


Figure 14 : *Réaction d'ordre 1 mise en œuvre à débit volumique constant dans un réacteur à recyclage : influence du taux de recyclage R. La figure 14a permet de comparer l'efficacité de RP, RPAC et de réacteurs à recyclage, la figure 14b de déterminer l'effet d'un taux de recyclage limité (R<5).*

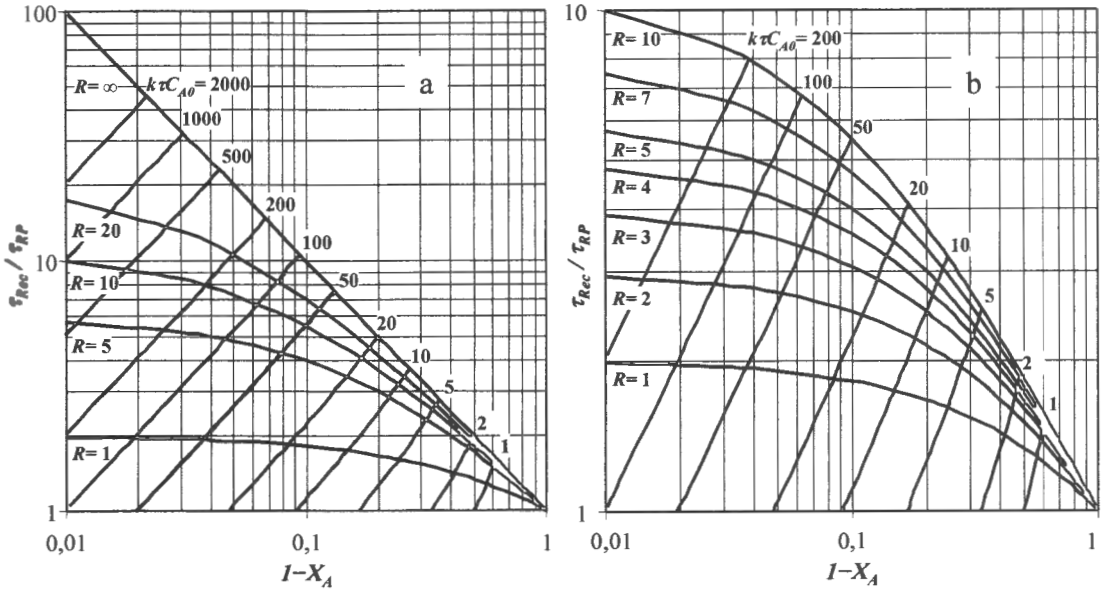


Figure 15 : *Réaction d'ordre 2, mise en œuvre à débit volumique constant dans un réacteur à recyclage : influence du taux de recyclage R. La figure 15a permet de comparer l'efficacité de RP, RPAC et réacteurs à recyclage, la figure 15b de déterminer l'effet d'un taux de recyclage limité (R<5).*

5. Conclusions

Les principales conclusions sur la mise en oeuvre optimale des réactions à stoechiométriques dans des réacteurs idéaux sont résumées ci-après :

1- Les réacteurs fermés (RF) et les réacteurs en écoulement piston (RP) sont plus efficaces que les réacteurs à agitation parfaite (RPAC) pour ces réactions simples qui présentent généralement des ordres positifs. Les RF sont préférés pour la synthèse en faible quantité de produits de haute valeur ajoutée, les RP pour les réactions importantes en tonnage.

2- Pour les transformations bimoléculaires, l'excès de l'un des réactifs a un effet positif sur la vitesse de réaction et par conséquent sur l'efficacité des réacteurs. Cet effet est d'autant plus marqué que le taux de conversion est plus élevé. Il est plus important avec les RPAC qu'avec les RP.

3- Les cascades de RPAC et les réacteurs piston à recyclage ont une efficacité intermédiaire entre les RP et RPAC. Ces systèmes peuvent donc être considérés comme des modèles de réacteurs réels (Chapitre VII).

Exercices

Huit exercices corrigés sont proposés:

- Les trois premiers (5-1, 5-2 et 5-3) sont consacrés à la comparaison de l'efficacité de réacteurs en écoulement piston (RP) et de réacteurs parfaitement agités continus (RPAC) seuls ou en série.

- Les exercices 5-4 et 5-5 montrent l'effet d'un excès de l'un des réactifs d'une réaction bimoléculaire du type A + B → produits sur l'efficacité de réacteurs idéaux.

- Les deux exercices suivants (5-6 et 5-7) introduisent sur des exemples la recherche du réacteur optimal pour une réaction donnée.

- Le dernier exercice (5-8) montre que, par son comportement, un réacteur réel peut être assimilé à une série de réacteurs parfaitement agités continus ou à un réacteur à recyclage.

5-1 La décomposition en phase gaz : A → B + C, irréversible dans les conditions choisies est du premier ordre cinétique. Sa constante de vitesse k exprimée en (s^{-1}) est égale à $6{,}4.10^{15}\cdot\exp(-25500/T)$.

La décomposition de A pur est mise en œuvre dans divers réacteurs à la température de 400°C, l'objectif étant d'obtenir un taux de décomposition de 90 %.

1) Quel est le temps de séjour nécessaire dans un réacteur fermé de volume V sachant qu'au temps zéro, la pression de A est d'une atmosphère ?

2) Quel est le temps de passage nécessaire dans un réacteur continu en écoulement piston (RP) opérant sous une pression d'une atmosphère ?

3) Même question qu'en 2) pour un réacteur parfaitement agité continu (RPAC).

4) Mêmes questions pour une pression deux fois plus élevée.

Solution :

1) *Réacteur fermé* : le bilan de matière pour le réactif A et l'équation cinétique s'écrivent respectivement :

$$r_A V + \frac{dn_A}{dt_s} = 0 \quad \text{et} \quad r_A = kC_A = k \cdot \frac{n_A}{V}$$

A partir de ces expressions et en remplaçant n_A par $n_{A0}(1-X_A)$, on obtient :

$$r_A = -\frac{dn_A}{V \cdot dt_s} = \frac{n_{A0} \cdot dX_A}{V \cdot dt_s} = k \cdot \frac{n_A}{V} = k \cdot \frac{n_{A0} \cdot (1 - X_A)}{V}$$

ce qui donne :

$$\frac{dX_A}{dt_s} = k.(1 - X_A) \text{ donc : } t_s = \frac{1}{k} \cdot \int \frac{dX_A}{1 - X_A} = -\frac{\ln((1 - X_A)}{k}$$

Pour cette réaction d'ordre 1, le temps de séjour nécessaire pour obtenir une conversion X ne dépend donc que de la constante de vitesse k. A 400°C, $k = 6{,}4.10^{15}.\exp(-25500/673) = 0{,}224\ s^{-1}$ d'où :

$$t_s = \frac{-\ln(1 - 0{,}90)}{0{,}224} = \mathbf{10{,}3\ s}$$

2) *Réacteur en écoulement piston (RP)* : Le temps de passage est égal à V/Q_0. Le volume V nécessaire à une conversion donnée est tiré du bilan de matière. Ce bilan de matière est effectué pour une tranche dV dans laquelle les concentrations sont uniformes. Pour A, le bilan s'écrit :

$$F_A = F_A + dF_A + r_A dV \quad \Rightarrow \quad dF_A + r_A dV = 0$$

$$F_A = F_{A0} \cdot (1 - X_A) \quad \Rightarrow \quad dF_A = -F_{A0} dX_A = -Q_0 C_{A0} dX_A = -r_A dV$$

d'où : $dV = \frac{Q_0 C_{A0} dX_A}{r_A}$ avec $r_A = kC_A$, ce qui donne : $V = Q_0 C_{A0} \cdot \int \frac{dX_A}{r_A} = Q_0 C_{A0} \cdot \int \frac{dX_A}{kC_A}$

Dans cette expression : $C_A = \frac{F_A}{Q} = \frac{F_{A0} \cdot (1 - X_A)}{Q_0 \cdot \beta \cdot (1 + \alpha . X_A)}$

La réaction étant mise en œuvre à température et pression constantes, le coefficient $\beta = \frac{P_0 \cdot T}{P \cdot T_0} = 1$.

Par ailleurs, le débit volumique évolue avec la conversion car une mole de A donne deux moles de produits (B + C). A étant introduit pur ($X_{A0} = 0$), α est égal à 1. D'où :

$$C_{A0}=\frac{F_{A0}(1-X_A)}{Q_0(1+X_A)}=\frac{C_{A0}(1-X_A)}{(1+X_A)} \text{ donc : } \tau=\frac{V}{Q_0}=\frac{1}{k}\cdot\int_0^{0,90}\frac{(1+X_A)}{(1-X_A)}\cdot dX_A$$

dont l'intégration donne : $\tau=\frac{1}{k}\cdot\left[2\,ln\left(\frac{1}{1-X_A}\right)-X_A\right]_0^{0,90}$ = **16,5 s**

Remarque : Bien que les réacteurs fermé et piston opèrent dans des conditions différentes, le premier à pression variable, le second à débit volumique variable, l'expression du temps de séjour t_s est pour le réacteur piston (voir ci-après) identique à celle trouvée pour le réacteur fermé. Cette identité n'existe que pour les réactions d'ordre 1 : pas d'effet sur t_s du volume (RF) ou du débit volumique (RP).

Dans la tranche de volume dV du RP, $dt_s = dV/Q$, donc :

$$t_s=\int_0^V\frac{dV}{Q}=\int_0^{0,90}\frac{Q_0C_{A0}}{\frac{kC_{A0}(1-X_A)}{(1+X_A)}\cdot Q_0\cdot(1+X_A)}\cdot dX_A=\frac{1}{k}\cdot\int_0^{0,90}\frac{1}{(1-X_A)}\cdot dX_A$$

3) *Réacteur parfaitement agité continu (RPAC)* : le même raisonnement permet de calculer τ. Le bilan de matière s'écrit : $F_{A0}=F_{AS} + r_{As}V$ ce qui donne en remplaçant F_A par $F_{A0}(1-X_A)$ et F_{A0} par Q_0C_{A0} : $V= Q_0C_{A0}X_{As}/r_{As}$. L'équation de la vitesse est la même que dans le réacteur piston :

$$r_{As}=k\cdot\frac{C_{A0}(1-X_{As})}{(1+X_{As})}$$

D'où : $$\tau=\frac{V}{Q_0}=\frac{C_{A0}\cdot X_{As}\cdot(1+X_{As})}{k.C_{A0}\cdot(1-X_{As})}=\frac{X_{As}(1+X_{As})}{k.(1-X_{As})}=$$ **76,3 s**

Comme prévu, le temps de passage est beaucoup plus grand dans le RPAC (76,3 s) que dans le RP (10,3 s), ce dernier étant plus efficace pour les réactions d'ordre positif.

4) Pour une réaction d'ordre 1, les expressions du temps de séjour (t_s) et du temps de passage (τ) ne font intervenir que la constante de vitesse. Les valeurs de t_s et de τ ne sont donc pas affectées par l'augmentation de pression. Toutefois, la quantité de A traitée, donc de A décomposée est deux fois plus grande pour P= 2 atm que pour P= 1 atm.

5-2 Des expériences réalisées en réacteur fermé à 40°C à partir de solutions aqueuses diluées d'anhydride acétique (AA) ont montré que dans ces conditions, l'hydrolyse de AA en acide acétique :

$$(CH_3CO)_2O + H_2O \rightarrow 2\ CH_3COOH$$

peut être considérée comme irréversible et d'ordre 1 en AA. La constante de vitesse apparente de cette réaction est trouvée égale à 0,38 min^{-1}.

1) Un réacteur parfaitement agité continu (RPAC) de 1,8 L est alimenté par une solution aqueuse de AA de concentration égale à 0,187 $mol.L^{-1}$. A 40°C, pour un débit d'alimentation de 0,5 $L.min^{-1}$, la conversion de AA obtenue est de 58,3 %. Comparer cette valeur à celle issue de l'équation cinétique tirée des expériences en réacteur fermé. Quelle

est la productivité en acide acétique de ce réacteur ?

2) L'hydrolyse est réalisée à 40°C dans un réacteur en écoulement piston (RP) de même volume que le RPAC et alimenté par le même débit de la même solution. Calculer les valeurs de conversion de AA et de productivité du RP en acide acétique ? Quel débit d'injection doit-on choisir pour obtenir la même conversion de AA que dans le RPAC ?

Solution :

1) Le taux de conversion X_s du réactif AA en sortie du réacteur parfaitement agité continu est donné par le bilan de matière : $F_{AA0} = F_{AAs} + r_{AAs}V$ avec F_{AA0} et F_{AAs} respectivement les débits molaires de AA en entrée et en sortie du réacteur et r_{AAs}, la vitesse de transformation de AA dans le réacteur, donc en sortie. Le taux X_s de conversion de AA en sortie de réacteur étant par définition égal à : $(F_{AA0}-F_{AAs})/F_{AA0}$, l'équation du bilan de matière s'écrit :

$$F_{AA0} - F_{AAs} = F_{AA0}X_s = Q_0 C_{AA0} X_s = r_{AAs}V$$

Par ailleurs, l'équation cinétique donne : $r_{AAs}=k_{app}\cdot C_{AAs}$. La réaction étant réalisée en phase aqueuse, le débit volumique de la solution ne change pas : $Q_s = Q_0$ et par conséquent $C_{AA} = C_{AA0}\cdot(1-X_s)$, d'où :

$$Q_0 C_{AA0} X_s = r_{AAs}V = k_{app} C_{AAs} V = k_{app} C_{AA0}(1-X_s)\cdot V$$

dont on tire : $$X_s = \frac{k_{app.}V}{Q_0 + k_{app.}V} = \mathbf{0{,}578}$$

Cette valeur est très voisine de la valeur trouvée expérimentalement, ce qui confirme l'équation cinétique tirée des expériences en réacteur fermé.

La productivité (*Prod.*) en acide acétique ($mol.min^{-1}$) est le produit du débit molaire d'alimentation en AA : $F_{AA0} = Q_0 C_{AA0}$ par la conversion X_s et par 2 car chaque mole de AA donne en effet deux moles d'acide acétique. D'où : $Prod. = 2\cdot Q_0 C_{AA0} X_s = 2\times 0{,}50\times 0{,}187\times 0{,}583 =$ **0,109 mol.min^{-1}**

2) Le même raisonnement permet de déterminer la conversion X_s en sortie du RP. Le bilan en AA est effectué pour une tranche dV dans laquelle les concentrations sont uniformes :

$$F_{AA} = F_{AA} + dF_{AA} + r_{AA}dV \quad \text{d'où :} \quad -dF_{AA} = Q_0 C_{AA0} dX = r_{AA}dV = k_{app} C_{AA0}(1-X)\cdot dV$$

L'intégration conduit à : $$V = \frac{Q_0}{k_{app.}} \cdot \int_0^{X_S} \frac{dX}{(1-X)} = \frac{Q_0}{k_{app}} \cdot ln\left(\frac{1}{1-X_S}\right) \qquad (1)$$

équation dont on tire la valeur de $X_S =$ **0,745**. Cette valeur est comme prévu supérieure à celle obtenue avec le RPAC. Par conséquent, la productivité en acide acétique est plus importante :

$$Prod. = 2\cdot Q_0 C_{AA0} X_s = \mathbf{0{,}139\ mol.min^{-1}}$$

Le débit Q_0 est tiré de l'équation (1) : $$Q_0 = \frac{V k_{app}}{ln(1/(1-X_s))}$$

Pour obtenir la même conversion de AA que dans le RPAC (0,578), le débit Q_0 tiré de cette expression doit être égal à **0,782 L.min^{-1}**, soit donc 1,56 fois plus grand que dans le RPAC.

5-3 (*Solution graphique conseillée*).
1) Comparer les taux de conversion d'un réactif A se transformant par une réaction d'ordre 1 : a) en sortie d'un réacteur parfaitement agité continu (RPAC) de volume V ; b) en sortie d'un réacteur en écoulement piston (RP) de volume V ; c) en sortie d'une série de trois RPAC de volume $V/3$.

Conditions opératoires : V= 0,2 m^3, débit volumique Q constant égal à 2 $dm^3.s^{-1}$, concentration de A en entrée de réacteur C_{A0}= 0,1 $mol.dm^{-3}$, constante de vitesse à la température T de réaction k= 0,05 s^{-1}.

2) Même question pour la transformation d'un réactif A d'ordre 2 de constante de vitesse k= 5.10^3 $m^3.mol^{-1}.s^{-1}$.

Solution :
1) La figure 6 permet de déterminer le taux de conversion X_A à partir du nombre cinétique $k\tau$ d'une réaction d'ordre 1 mise en oeuvre à débit volumique constant :

- RPAC et RP : $\tau = V/Q_0$= 0,2 / 0,002= 100 s ⇨ $k\tau$ =100×0,05= 5.
- Série de 3 RPAC : τ= 100 / 3= 33,3 s pour chaque RPAC et 100 s pour la série ; $k\tau$ pour la série est donc aussi égal à 5.

Le point de fonctionnement du RPAC (Fig. 6) est le point de concours de la courbe τ_j/τ_{RP} pour j= 1 et de la courbe pour $k\tau$= 5. En ce point, la valeur de X_A tirée de l'abscisse ($log\,(1-X_A)$) est 83,4 %.

Pour le RP, le point de fonctionnement (Fig. 6) est le point de concours de la courbe τ_j/τ_{RP} pour $j=\infty$ et de la courbe pour $k\tau$= 5. En ce point, la valeur de X_A tirée de l'abscisse ($log\,(1-X_A)$) obtenue par extrapolation est 99,3 %.

Pour la cascade de 3 RPAC, le point de concours de la courbe τ_j/τ_{RP} pour j= 3 et de la courbe pour $k\tau$= 5 (Fig. 6) donne la valeur de $\boldsymbol{X_A}$**= 94,6 %**.

Remarque : La concentration C_{A0} n'intervient pas dans la détermination de la valeur de X_A, qui ne dépend donc pas de cette concentration (cas particulier des réactions d'ordre 1).

2) Le même raisonnement permet de déterminer les valeurs de X_A pour la réaction d'ordre 2 en utilisant la figure 7. Le nombre cinétique est $k\tau C_{A0}$ (réaction d'ordre 2) dont la valeur est ici égale à : 5.10^3×100×0,1 10^{-3}= 50. Les valeurs suivantes de X_A obtenues sont :

RPAC : **86,8 %** RP : **98 %** Série de trois RPAC : **95,25 %**

La série de trois RPAC est évidemment moins performante que le RP, mais plus performante que le RPAC seul.

5-4 La réaction élémentaire en phase gaz : A + B → C peut être considérée comme pratiquement irréversible dans les conditions opératoires (T et P) choisies. A cette température T, la constante de vitesse est égale à 12 $L.mol^{-1}.min^{-1}$. Cette réaction est mise en œuvre dans un réacteur parfaitement agité continu (RPAC).

1) Pour un débit volumique d'entrée de 30 $L.min^{-1}$ d'un mélange équimolaire de A et de B

(C_{A0}= C_{B0}= 0,1 mol.L^{-1}), un taux de conversion de A de 92 % est trouvé en sortie du RPAC. En déduire le volume de ce réacteur.

2) Le RPAC est remplacé par un réacteur piston (RP), les conditions opératoires (T, P, débit volumique et composition de l'alimentation) étant strictement identiques. Quel volume doit avoir ce réacteur pour que la conversion de A en sortie soit de 92 % ?

3) Le RPAC est alimenté par un mélange contenant les proportions molaires suivantes de A, B et d'un inerte I : A (40 %), B (50 %) et I (10 %). Le débit volumique et la concentration de A dans l'alimentation sont les mêmes qu'en 1). Déterminer le taux de conversion de A et la composition du mélange de sortie.

Solution :

1) Le volume V du RPAC se déduit du bilan de matière. Le bilan pour A s'écrit : $F_{A0}= F_{As} + r_{As}V$

ce qui donne : $V = \dfrac{F_{A0} - F_{As}}{r_{As}}$ (1), équation dans laquelle : $F_{A0} - F_{As}= F_{A0}X_s= Q_0C_{A0}X_s$.

Par ailleurs, les réactifs A et B étant introduits en quantités stoechiométriques, C_{As} est égale à C_{Bs} et la vitesse de transformation de A s'écrit : $r_{As}= kC_{As}^2$. Par définition, $C_A= F_A/Q$ donc $C_{As}= F_{As}/Q_s$. La loi des gaz parfaits en réacteur continu (RP, RCPA, RP à recyclage) peut s'écrire : $PQ= FRT$ où Q et F remplacent V et n. Le rapport des expressions écrites pour l'entrée et la sortie du réacteur donne :

$$Q_s = Q_0 \frac{F_s T_s P_0}{F_0 T_0 P_s}.$$

La température et la pression étant identiques en entrée et en sortie de réacteur : $T_s= T_0$, $P_s= P_0$; cette équation se réduit à : $Q_s= Q_0F_s/F_0$. Les expressions des débits molaires totaux F_0 et F_s sont présentées dans le tableau suivant :

	A	B	C	Total
Entrée	F_{A0}	F_{A0}	0	$2\,F_{A0}$
Sortie	$F_{A0}(1-X_{As})$	$F_{A0}(1-X_{As})$	$F_{A0}X_{As}$	$F_{A0}(2-X_{As})$

D'où : $Q_s= Q_0F_{A0}(2-X_{As})/2F_{A0}= Q_0(1-0,5X_{As})$.

De plus, la définition de C_{As} donne :

$$C_{As}=F_{As}/Q_s= F_{A0}(1-X_{As})/[Q_0(1-0,5\cdot X_{As})]= C_{A0}(1-X_{As})/(1-0,5\cdot X_{As})$$

dont l'introduction dans l'expression (1) donne :

$$V = \frac{Q_0 C_{A0} X_{As}(1-0,5\cdot X_{As})^2}{kC_{A0}^2(1-X_{As})^2} = \frac{Q_0}{kC_{A0}} \cdot \frac{X_{As}(1-0,5\cdot X_{As})^2}{(1-X_{As})^2}$$, soit : V= **1048 L.**

2) Le bilan de matière pour une tranche de volume dV du réacteur piston s'écrit : $F_A=F_A+dF_A+r_AdV$ d'où : $dV= -dF_A/r_A$. En remplaçant F_A par $F_{A0}(1-X_A)$ et F_{A0} par le produit Q_0C_{A0}, puis en intégrant, on obtient :

$$V = Q_0 C_{A0} \cdot \int_0^{0,92} \frac{dX_A}{r_A}$$

Dans cette expression, la vitesse r_A est celle trouvée dans les mêmes conditions opératoires en RPAC : $r_A = kC_A^2$, qui devient en remplaçant C_A en fonction de X_A : $r_A = kC_{A0}^2(1-X_A)^2/(1-0,5X_A)^2$.

D'où :
$$V = \frac{Q_0}{k.C_{A0}} \cdot \int_0^{0,92} \frac{(1-0,5X_A)^2 dX_A}{(1-X_A)^2}$$

dont la résolution numérique donne : V= **109 L** soit un volume 9,6 fois plus petit que celui du RPAC. Le réacteur piston (RP) est donc beaucoup plus efficace que le RPAC.
Le volume du RP peut aussi être obtenu graphiquement en utilisant la courbe de la figure 1 du cours établie pour un ordre 2 et une valeur de $\alpha = -0,5$.

3) L'équation obtenue par combinaison de l'équation du bilan de matière ($F_{A0}-F_{As} = F_{A0}X_{As} = Q_0C_{A0}X_{As} = r_{As}V$) et de l'équation cinétique ($r_{As} = kC_{As}C_{Bs}$), s'écrit:

$$Q_0C_{A0}X_{As} = kC_{As}C_{Bs}V \quad (2)$$

A partir de l'équation (2), et connaissant le volume V du réacteur (déterminé dans la question 1), le débit volumique Q_0 et les valeurs de C_{As} et de C_{Bs}, on peut tirer la valeur de X_{As}. Les concentrations C_{A0} et C_{B0} sont respectivement égales à 0,1 mol.L^{-1} pour A et à 0,125 mol.L^{-1} pour B, puisque le % molaire de B est 1,25 fois plus grand que celui de A (équation des gaz parfaits). La concentration en inertes I est : C_I= 0,025 mol.L^{-1}, et la somme de ces concentrations est égale à 0,25 mol.L^{-1}. Les débits molaires d'entrée sont égaux au produit de ces concentrations par Q_0 égal à 30 L.min^{-1} soit : F_{A0}= 3 mol.min^{-1}, F_{B0}= 3,75 mol.min^{-1}, F_I= 0,75 mol.min^{-1} et le débit total injecté : F_0= 7,5 mol.min^{-1}.

Les concentrations de sortie sont déterminées en utilisant les équations posées dans la question 1 : $C_{(i)s} = F_{(i)s}/Q_s$ et $Q_s = Q_0F_s/F_0$ et présentées dans le tableau :

	A	B	I	C	Total
Entrée	F_{A0}	$1,25.F_{A0}$	$0,25.F_{A0}$	0	$2,5.F_{A0}$
Sortie	$F_{A0}(1-X_{As})$	$F_{A0}(1,25-X_{As})$	$0,25.F_{A0}$	$F_{A0}X_{As}$	$F_{A0}(2,5-X_{As})$

D'où : $Q_s = Q_0F_{A0}(2,5-X_{As})/2,5 \cdot F_{A0} = Q_0(1-0,4 \cdot X_{As})$ et :

$$C_{As} = F_{As}/Q_s = F_{A0}(1-X_{As})/[Q_0(1-0,4 \cdot X_{As})] = C_{A0}(1-X_{As})/(1-0,4 \cdot X_{As})$$

$$C_{Bs} = F_{Bs}/Q_s = F_{A0}(1,25-X_{As})/[Q_0(1-0,4 \cdot X_{As})] = C_{A0}(1,25-X_{As})/(1-0,4 \cdot X_{As})$$

$$C_{Cs} = F_{Cs}/Q_s = F_{A0}X_{As}/[Q_0(1-0,4 \cdot X_{As})] = C_{A0}X_{As}/(1-0,4 \cdot X_{As})$$

$$C_I = F_I/Q_s = 0,25 \cdot F_{A0}/[Q_0(1-0,4 \cdot X_{As})] = 0,25 \cdot C_{A0}/(1-0,4 \cdot X_{As})$$

Les valeurs de C_{AS} et C_{BS} sont introduites dans l'équation (1), ce qui donne :

$$Q_0C_{A0}X_{As} = \frac{kVC_{A0}^2(1-X_{As})(1,25-X_{As})}{(1-0,4X_{As})^2} \quad (3)$$

L'introduction des valeurs numériques donne l'équation suivante :

$$X_{As}^3 - 267 \cdot X_{As}^2 + 595,75 \cdot X_{As} - 327,5 = 0 + 1572 = 0$$

dont la solution est : X_{As}= 0,97. Les concentrations en sortie de réacteur deviennent :

$C_{As} = C_{A0}(1-X_{As})/(1-0,4X_{As}) = 4,9.10^{-3}$ mol.L^{-1} ; $C_{Bs} = C_{A0}(1,25-X_{As})/(1-0,4X_{As}) = 45,8.10^{-3}$ mol.L^{-1}

$C_I = 0,25 \cdot C_{A0}/(1-0,4X_{As}) = 40,8.10^{-3}$ mol.L^{-1} ; $C_{Cs} = C_{A0}X_{As}/(1-0,4X_{As}) = 158,4.10^{-3}$ mol.L^{-1}

D'où la distribution des produits en sortie de réacteur : **2,0 % (A) ; 18,3 % (B) ; 16,3 % (I) et 46,4 % (C).**

5-5 *(Solution graphique conseillée).* La réaction en phase liquide A + B → Produits, d'ordre 1 en chacun des réactifs, est mise en œuvre à une température T dans un réacteur tubulaire de volume $V = 0,1$ m^3, supposé en écoulement piston. Ce réacteur est alimenté par un débit de 0,3 m^3.min^{-1} d'une solution de A et B purs dans un inerte I, les concentrations C_{A0} et C_{B0} étant égales à 1,5 mol.dm^{-3}. La conversion obtenue est de 91 %.

1) Déterminer la valeur de la constante de vitesse k de la réaction.

2) Déterminer l'effet sur la conversion du réactif clé d'un excès de B par rapport à A, toutes les autres conditions opératoires étant gardées constantes :

a) $C_{A0} = 1,5$ mol.dm^{-3} et $C_{B0} = 1,575$ mol.dm^{-3}
b) $C_{A0} = 1,5$ mol.dm^{-3} et $C_{B0} = 1,8$ mol.dm^{-3}
c) $C_{A0} = 1,5$ mol.dm^{-3} et $C_{B0} = 2,25$ mol.dm^{-3}

3) Un taux de conversion de A de 95 % étant considéré comme suffisant, quelle valeur de C_{B0} doit-on choisir, toutes les autres conditions opératoires étant gardées constantes. Déterminer le gain en quantité de solution traitée par rapport aux conditions stoechiométriques.

Solution : Le graphique de la figure 3 du cours permet de répondre très rapidement aux diverses questions.

1) Le taux de conversion de A est de 91 % et la valeur du rapport $M = C_{B0}/C_{A0}$ est égale à 1. Le point représentatif du fonctionnement du réacteur piston (RP) est donc situé sur la droite d'ordonnée égale à 1 au point d'abscisse $1-X_A = 0,09$. A ce point, le nombre cinétique d'une réaction d'ordre 2 : $k\tau C_{A0}$ est égal à 10. τ étant égal à 0,1/0,3 = 1/3 min = 20 s, C_{A0} à $1,5.10^{-3}$ mol.m^{-3}, k est donc égal à $0,333.10^{-3}$ m^3.mol^{-1}.s^{-1}

2) Conditions a) : $M = C_{B0}/C_{A0} = 1,05$ et $k\tau C_{A0} = 10$ donc : $1-X_A = 0,07$ (Fig. 3) soit $X_A = 0,93$

Conditions b) : $M = C_{B0}/C_{A0} = 1,2$ et $k\tau C_{A0} = 10$ donc : $1-X_A = 0,027$ (Fig. 3) soit $X_A = 0,973$

Conditions c) : $M = C_{B0}/C_{A0} = 1,5$ et $k\tau C_{A0} = 10$: l'extrapolation des courbes donne un point de concours d'abscisse $1-X_A = 0,004$ (Fig. 3) soit $X_A = 0,996$

3) Pour un taux de conversion de 95 %, donc $1-X_A = 0,05$, la courbe pour $k\tau C_{A0} = 10$ donne une valeur de M égale à 1,1 donc une concentration $C_{B0} = 1,65$ mol.dm^{-3}. Pour obtenir le même taux de conversion avec $M = 1$, $k\tau C_{A0}$ doit être voisin de 20, donc le temps de passage environ deux fois plus grand. L'ordonnée de la figure 3 permet d'obtenir précisément le rapport de temps de passage pour $M = 1,1$ et pour $M = 1$. Ce rapport est un peu supérieur à 0,5 : ≈ 0,53, ce qui donne un temps de passage d'environ 38 s donc un débit volumique de solution d'environ **0,158 m^3.min^{-1}** au lieu de 0,3 m^3.min^{-1} pour $M = 1,1$. L'utilisation d'un excès de l'un des réactifs a donc un effet positif très important sur la productivité du réacteur.

5-6 La réaction en phase liquide : A + B → C est irréversible et d'ordre 1 en chacun des réactifs. A la température de réaction choisie, la constante de vitesse k est égale à 10^{-3} L.mol^{-1}s^{-1}.

1) Un réacteur parfaitement agité continu (RPAC) de volume égal à 100 L est d'abord utilisé. Quel débit volumique de solution doit-on choisir pour obtenir une conversion de A de 50 % sachant que les concentrations de A et de B dans l'alimentation (C_{A0} et C_{B0}) sont égales à 2 mol.L^{-1} ?
2) Le RPAC est remplacé par une cascade de RPAC de 10 L. Combien faut-il de réacteurs pour obtenir la même conversion de A que dans le RPAC de 100 L ? Quelle est la conversion en sortie de chaque réacteur ?

Solution :
1) Le débit volumique Q_0 se déduit du bilan de matière du RPAC. Pour le réactif A, ce bilan s'écrit : $F_{A0}-F_{As} = r_{As}V$. Dans cette équation, $F_{A0}-F_{As}= F_{A0}.X_{As} = Q_0C_{A0}X_{As}$ *et* $r_{As} = kC_{As}^2$.

Par ailleurs, la réaction étant mise en œuvre en phase liquide, le débit volumique est constant : $Q= Q_0$ et par conséquent $C_{As}= F_{As}/Q= F_{A0}(1-X_{As})/Q= C_{A0}(1-X_{As})$. D'où :

$$Q_0 = \frac{kC_{A0}(1-X_{As})^2V}{X_{As}} = 0{,}1\ L.s^{-1}$$

La valeur de Q_0 pouvait être aussi tirée de la figure 2 du cours, relative aux réactions d'ordre 2 mises en œuvre à débit volumique constant dans un RPAC. En effet, connaissant la valeur de X_A donc de l'abscisse $1-X_A$, il est possible de déduire de cette figure la valeur du nombre cinétique $k\tau C_{A0}$ (= 2) et d'en tirer Q_0.

2) Les réponses aux questions peuvent être obtenues numériquement ou graphiquement. Pour chaque réacteur de la série (entrée : (e), sortie : (s)), le bilan s'écrit :

$$F_{Ae}-F_{As}= r_{As}V= F_{A0}(X_s-X_e)= Q_0C_{A0}(X_s-X_e)= kC_{A0}^2(1-X_s)^2V \quad (1)$$

a) Solution numérique : L'introduction des valeurs numériques dans l'équation 1 conduit à l'équation suivante du second degré : $X_s^2 - 7{\cdot}X_s + (1+5{\cdot}X_e)= 0$, dont la solution est :

$$X_s = \frac{7-\sqrt{(45-20X_e)}}{2}$$

En résolvant successivement cette équation pour chaque réacteur de la série, les résultats suivants sont obtenus :

Nombre de réacteurs de la cascade	Taux de conversion d'entrée X_{Ae}	Taux de conversion de sortie X_{As}
1	0	0,146
2	0,146	0,257
3	0,257	0,343
4	0,343	0,412
5	0,412	0,468
6	0,468	0,515

Tableau : Détermination du nombre de réacteurs de la cascade – Taux de conversion.

Ce tableau montre que 6 RPAC suffisent pour obtenir un taux de conversion de 50 % en sortie de la cascade ; il montre aussi que la valeur de $X_s - X_e$ diminue du réacteur 1 au réacteur 6, ce qui s'explique par la diminution des concentrations des réactifs donc de la vitesse.

b) Solution graphique à partir des abaques du cours : Le nombre de réacteurs de la cascade peut être estimé à partir de la figure 7 du cours. Dans chaque réacteur de la série, le temps de passage τ_i est égal à V/Q_0 soit à 100 s. Le nombre cinétique $k\tau C_{A0}$ pour une série de j réacteurs est donc égal à $0{,}2 \cdot j$. Si $j = 5$, $k\tau C_{A0} = 1$.

La figure 7 montre que le taux de conversion donné par le point d'intersection des courbes pour $k\tau C_{A0} = 1$ et pour $j = 5$ est inférieur à 50 % : 46,8 % (tableau ci-dessus). Cette valeur étant proche de 50 %, il est probable que l'addition d'un sixième réacteur permettra d'obtenir cette conversion. Le graphique de la figure 7 ne permet pas de déterminer les conversions en sortie de chaque réacteur.

c) Solution graphique : La seconde solution graphique se déduit de l'équation du bilan de matière :

$$r_{As}V = Q_0 C_{A0} \cdot (X_s - X_e) \quad \text{ou encore :} \quad \frac{1}{\tau} = \frac{r_{As}/C_{A0}}{X_s - X_e} \qquad (2)$$

Cette équation montre que, dans le diagramme donnant $r_{As}V = Q_0 C_{A0}$ en fonction de X, le tracé à partir du point d'abscisse X_e d'une droite de pente $1/\tau$ coupe la courbe au point de fonctionnement du RPAC : abscisse X_s et ordonnée $r_{As}V = Q_0 C_{A0}$.

Les RPAC étant de même volume, les valeurs de τ sont identiques pour chaque RPAC (100 s) et les droites de pente $1/\tau$ parallèles entre elles. La figure ci-dessous montre la détermination des points de fonctionnement des RPAC de la série, confirmant que 6 réacteurs suffisent pour obtenir une conversion d'au moins 50 % et donnant les valeurs de X en sortie de chaque réacteur.

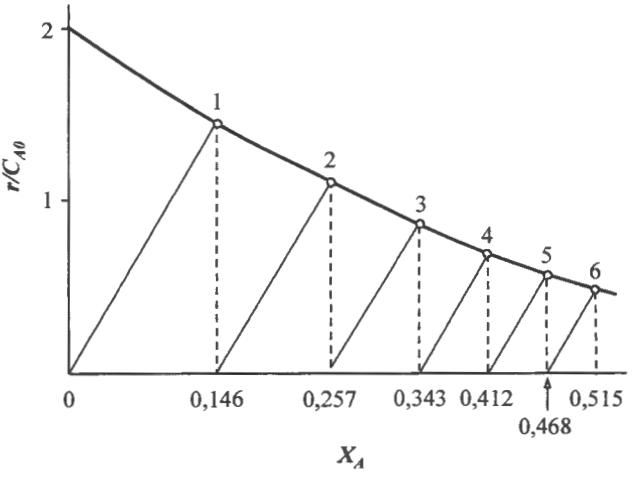


Figure : *r_A/C_{A0} (10^{-3} s^{-1}) en fonction de X_A : Détermination du taux de conversion de A en sortie de chaque réacteur parfaitement agité d'uns cascade de RPAC.*

5-7 *(Solution graphique conseillée).* Soit la réaction en phase liquide A → P. Le tableau ci-dessous donne l'évolution déterminée dans les conditions opératoires choisies, de la vitesse de transformation de A, r_A (10^{-3} mol.dm^{-3}.s^{-1}) en fonction de la concentration C_A (mol.dm^{-3}).

C_A	1	2	4	5	6	8	10
r_A	2	4	16,5	33,5	16,5	4	1,7

1) On souhaite transformer à 90 % le réactif A contenu dans l'alimentation d'un réacteur piston à recyclage. Sachant que la concentration de A dans l'alimentation C_{A0} est égale à 10 mol.dm^{-3} et que le débit volumique d'entrée Q_0 est égal à 1,65 dm^3.s^{-1}, estimer la valeur optimale du taux de recyclage R et le volume V du réacteur.

2) Pour les mêmes conditions d'alimentation, quel est l'arrangement de réacteurs idéaux (RP et RPAC) le plus efficace pour obtenir la conversion de 90 % ? Estimer la taille de chaque réacteur de l'arrangement optimal.

Solution :

1) Pour déterminer le taux de recyclage R optimal, une figure identique à la figure 12 du cours (C_{A0}/r_A en f (X_A)) est tracée (Figure 1). Si on suppose R= 2, la valeur de X_1 à l'entrée du réacteur piston est égale à : $R/(R+1)X_s$= 0,60. L'intégrale sous la courbe entre X_1 et X_s est égale à :

$$C_{A0} \cdot \int_{\frac{R}{R+1}X_S}^{X_S} \frac{dX_A}{r_A} = \frac{\tau_{Rec}}{R+1}$$

La mesure de la surface sous la courbe donne environ 650 s (Fig. 1a). Le temps de passage τ_{Rec} dans le réacteur à recyclage est donc d'environ 1950 s.

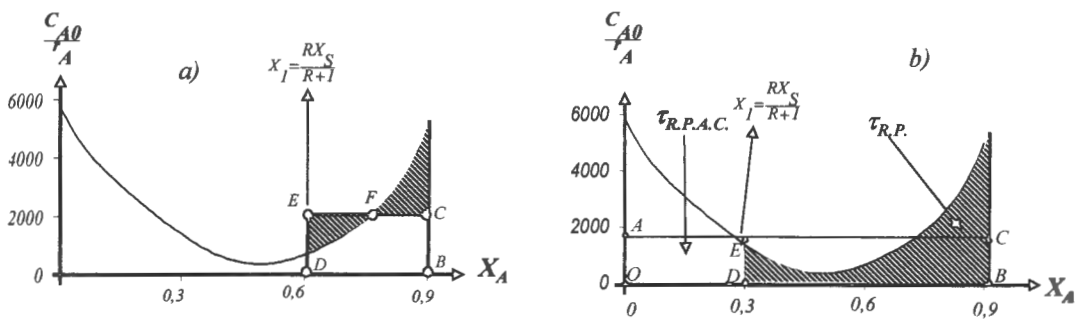


***Figure 1** : Réacteur piston à recyclage : C_{A0}/r_A en fonction de X_A: a) Détermination du temps de passage pour R=2 ; b) Temps de passage minimal : R=0,5*

La même procédure a été suivie pour diverses valeurs de R. Les valeurs de τ_{Rec} obtenues sont reportées en fonction de R (Fig. 2). La courbe présente un minimum pour une valeur de R voisine de **0,5**, donc une valeur de X_1 à l'entrée du réacteur piston de 0,3. Le temps de passage est alors d'environ 1250 s. Cette valeur optimale du temps de passage permet d'obtenir le volume du réacteur : $V = (\tau_{Rec})_{opt} \cdot Q \approx$ **2,06 m^3**.

2) La courbe présentant un minimum pour X_A= 0,5, l'arrangement optimal est constitué d'un RPAC opérant à cette conversion suivi d'un réacteur piston pour faire passer la conversion de 0,5 à la valeur 0,9 désirée (Fig. 3). Le temps de passage dans le RPAC est la surface du rectangle AODE soit 300×0,5= 150 s. Le temps de passage dans le réacteur piston est l'intégrale sous la courbe de X_e= 0,5 à X_s= 0,9 soit : 750 s. De ces valeurs on déduit les volumes des deux réacteurs : environ 0,25 m^3 pour le RPAC et 1,25 m^3 pour le RP.

La figure 3 montre que la somme des temps de passage (900 s) est inférieure au temps de passage dans un RPAC (4500 s) ou dans un RP (1950 s) pour passer de X_A= 0 à X_A= 0,9. Il en est évidemment de même pour les volumes de réacteur : 1,5 m^3 pour la série, 7,4 m^3 pour le RPAC et 3,2 m^3 pour le réacteur piston.

Dans le cas particulier d'un maximum dans l'évolution de la vitesse avec la conversion, le réacteur à recyclage utilisé à la valeur optimale de R est plus efficace que le réacteur piston ($\tau_{Rec} < \tau_{RP}$). Ceci n'est pas étonnant : le réacteur à recyclage peut en effet être considéré comme équivalent à un RPAC suivi d'un réacteur piston (Fig. 12 du cours) donc se rapproche de la série optimale utilisée ici.

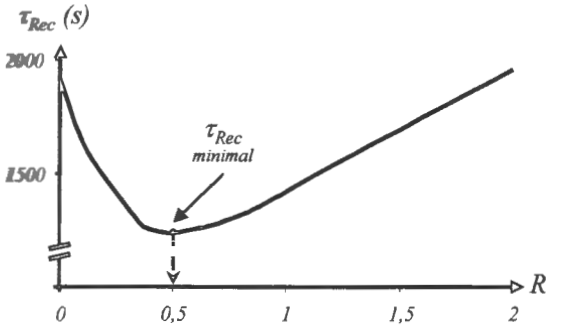


Figure 2 : Evolution du temps de passage en fonction du taux de recyclage R

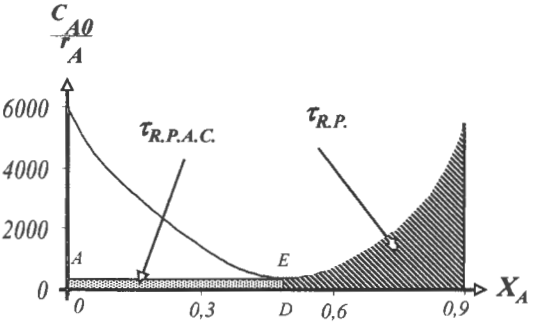


Figure 3 : Arrangement optimal de réacteurs idéaux

5-8 *(Solution graphique conseillée).* La réaction en phase liquide : 2A → B + C, d'ordre 2 en A est mise en œuvre à 70°C dans un réacteur continu de volume 12 m^3. Pour un débit d'injection du réactif A pur de 60 $m^3.h^{-1}$, la conversion de A en sortie du réacteur est égale à 95 %.
A 70°C, la constante de vitesse k est égale à $1{,}2.10^{-2}$ $dm^3.mol^{-1}.s^{-1}$. Par ailleurs, la masse volumique et la masse molaire de A sont respectivement égales à 0,94 $kg.dm^{-3}$ et 162 $g.mol^{-1}$.

1) Montrer que ce réacteur n'est pas aussi efficace qu'un réacteur en écoulement piston (RP). Pour cela, comparer :

a) son volume à celui d'un RP qui donnerait une conversion de 95 %,
b) la conversion en sortie de ce réacteur à celle obtenue pour un RP de même volume (12 m^3).

2) Montrer que l'efficacité de ce réacteur est équivalente à celle d'une série de j RPAC de même volume ou encore à celle d'un réacteur piston à recyclage et estimer dans le premier cas le nombre j de RPAC et dans le second, le taux R de recyclage.

3) En admettant qu'une variation limitée du débit volumique n'affecte pas les conditions hydrodynamiques, estimer le taux de conversion en sortie du réacteur si un débit volumique deux fois plus faible (30 $m^3.h^{-1}$) est utilisé.

Solution : Les figures 7 et 15 du cours qui comparent respectivement les performances de séries de j RPAC et de réacteurs à recyclage à celles de réacteurs piston (RP) pour des réactions d'ordre 2 sans variation du débit volumique sont utilisées pour résoudre cet exercice. La valeur connue du nombre cinétique $k\tau C_{A0}$ permet de comparer le réacteur utilisé et le RP (Question 1), d'estimer j (Fig. 7) ou R (Fig. 15) (Question 2) ou encore le taux de conversion X_A (Question 3).

Détermination de $k\tau C_{A0}$ *:* k= 1,2.10^{-2} $dm^3.mol^{-1}.s^{-1}$. $\tau = V/Q_0$= 12/60= 0,2 h= 720 s. La concentration C_{A0} est tirée des valeurs de la masse volumique et de la masse molaire : C_{A0}= 0,94×1000 / 162 ≈ 5,8 $mol.dm^{-3}$. D'où : $k\tau C_{A0}$= 1,2.10^{-2}×720×5,8 ≈ 50.

1) Pour un RP (axe des abscisses de la figure 7) :

a) X_A= 95 % lorsque $k\tau C_{A0} \approx 18$, donc $\tau \approx 260$ s et par conséquent : $V \approx 4{,}3$ m^3. Pour obtenir le même taux de conversion, le réacteur piston est donc environ 2,8 fois plus petit.

b) $k\tau C_{A0}$= 50 conduit à X_A= 98 % dans un réacteur piston, soit 3 % de A converti en plus. Ces deux comparaisons montrent que le réacteur continu parfaitement agité est moins efficace que le réacteur piston.

2) a) La figure 7 montre qu'un taux de conversion de A d'environ 95 % est obtenu pour une série de 3 RPAC de même volume si $k\tau C_{A0}$= 50. En effet au point de concours des courbes pour j= 3 et pour $k\tau C_{A0}$= 50, l'abscisse $1-X_A$ est égale à 0,05. Le réacteur est donc équivalent à une série de 3 RPAC de même volume.

b) La figure 15b montre qu'un taux de conversion de A d'environ 95 % est obtenu pour un réacteur à recyclage avec un taux de recyclage égal à environ 2, si $k\tau C_{A0}$= 50. En effet au point de concours des courbes pour R= 2 et pour $k\tau C_{A0}$= 50, l'abscisse $1-X_A$ est égale à 0,05. Le réacteur est donc équivalent à un réacteur à recyclage de taux R voisin de 2.

3) Si les conditions hydrodynamiques ne changent pas, le taux de conversion est obtenu en considérant le réacteur comme une série de 3 RPAC de même volume (Fig. 7) ou comme un réacteur à recyclage de taux R égal à 2 (Fig. 15). Dans les deux cas, le taux de conversion trouvé pour un débit volumique deux fois plus petit, donc une valeur de $k\tau C_{A0}$ deux fois plus grande (≈ 100) est de 97,2 %.

Chapitre VI
Réactions composites. Mise en œuvre optimale.

1. Les réactions composites : définition et classement

Dans les chapitres précédents, seules les réactions à stœchiométrie unique, c'est-à-dire les réactions qui ne font intervenir qu'une équation stœchiométrique et donc qu'une seule équation de vitesse sont considérées. Ces réactions sont très rares, la plupart des réactifs se transformant de diverses manières et les produits formés subissant des réactions secondaires. Ainsi l'oxydation ménagée des alcènes utilisée pour synthétiser les époxydes est toujours accompagnée de leur oxydation totale en CO_2 et H_2O. L'alkylation du benzène par le propène (Fig. 1) ne se limite pas au seul produit désiré, le cumène (étape 1, équation 1) mais conduit à une petite quantité de n-propyl benzène (étape 2). Le propène se transforme aussi par oligomérisation (étape 3). Enfin des produits dialkylés, et même des produits polyalkylés, sont formés par alkylation du cumène (étapes 4 et 4'). Ces transformations, appelées composites font donc intervenir plusieurs équations stœchiométriques et équations de vitesse.

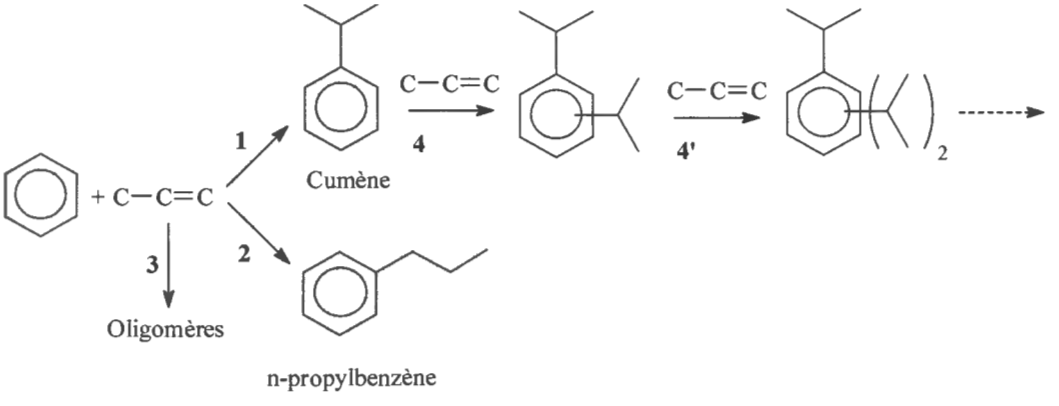


Figure 1 : *Réactions impliquées dans la synthèse industrielle du cumène par alkylation catalytique du benzène par le propène.*

Il existe une très grande diversité de réactions composites. Toutefois ces réactions peuvent toujours être considérées comme des combinaisons de deux modes primaires de réaction :

- réactions compétitives ou parallèles Ex. 1 : A→ B et A→ C encore écrit : A → B, C

Ex. 2 : A + B → C + D, E + F

telle que la formation du cumène et du n-propylbenzène par alkylation du benzène (étapes 1 et 2, figure 1).

- réactions consécutives ou en série. Ex.1 : A → B et B → C encore écrit A → B → C

Ex. 2 : A + B → C + D → E + F

telles que l'oxydation successive des alcènes en époxydes puis en CO_2 et H_2O ou encore la polyalkylation du benzène (étapes 1, 4, 4', ..., figure 1).

Rappelons que dans la pratique, aucune des étapes réactionnelles n'est totalement irréversible comme cela était souvent supposé dans les chapitres précédents pour des raisons de simplicité. A nouveau, cette inversibilité des étapes réactionnelles qui complique les expressions cinétiques n'est prise en compte ici que de façon occasionnelle.

L'optimisation des réactions composites est évidemment plus complexe que celle des réactions à stœchiométrie unique. Comme pour ces réactions, l'objectif est de trouver le ou les réacteurs de plus petit volume permettant la conversion la plus grande possible du (des) réactif(s) mais seule la conversion en produit désiré est ici considérée. Cette *sélectivité* du réacteur pour le produit désiré est souvent plus importante que l'obtention d'une conversion élevée (son efficacité). C'est notamment le cas quand :

-les réactions sont rapides,

-le coût des matières premières est plus élevé que celui de l'équipement, tous deux calculés sur une même base de temps,

-le coût de l'équipement pour la séparation, la purification du produit désiré et pour la valorisation des produits non désirés ou leur rejet est plus élevé que le coût de la réaction.

Il s'agit alors de trouver le réacteur et les conditions opératoires permettant la production sélective du produit désiré. Dans le cas contraire où la taille du réacteur est le paramètre déterminant, le traitement cinétique est le même que pour les réactions à stœchiométrie unique (Chap. V).

Pour des raisons de simplicité, les réactions composites étudiées dans ce chapitre sont mises en œuvre à volume V (réacteur fermé) ou débit volumique Q (réacteurs continus) constant c'est à dire que $\alpha = 0$: pas d'effet du nombre de moles en réaction et $\beta = 1$: pas d'effet des paramètres opératoires T et P. Par ailleurs, contrairement ce qui était fait jusqu'alors, les équations cinétiques sont exprimées en fonction des concentrations et non de la conversion.

2. Rendement et sélectivité. Définition et représentation graphique

2.1. Rendement

Si la conversion se définit par rapport au réactif clé converti, le *rendement* se définit généralement par référence au produit désiré D. Le rendement en produit

secondaire ou parasite P est parfois déterminé.

Soit la réaction : $A + B \begin{cases} \nearrow D \text{ (désiré)} \\ \searrow P \text{ (parasite)} \end{cases}$

dans laquelle A est converti à 80 % dont 60 % en D et 20 % en P. Pour cette conversion de 80 %, le rendement en D est de 60 % et le rendement en produit secondaire P de 20 %. Le rendement est donc défini comme la conversion du réactif en produit.

Cette définition du rendement par rapport au réactif introduit n'est pas toujours choisie. En effet, pour des raisons économiques et écologiques, le réactif non transformé est souvent recyclé ce qui conduit l'opérateur à définir le rendement par rapport au réactif transformé et non par rapport au réactif introduit. Dans l'exemple présenté ci-dessus, ce rendement en D par rapport au réactif A transformé est égal à 60/80, c'est-à-dire à 75 %. Cette seconde définition du rendement est largement utilisée ici, la première uniquement pour préciser le mode cinétique de formation des produits (paragraphe 6).

2.1.1. Rendement instantané ($\Psi'_{D/A}$)

La définition du rendement par rapport au réactif clé transformé est utilisée dans les équations données ci-après pour la réaction :

$$A + b\,B \begin{cases} \nearrow d\,D \\ \searrow P \end{cases}$$

mise en œuvre dans les trois types de réacteurs idéaux. Avec cette définition, le rendement instantané est égal au rapport des vitesses de transformation de A en D : $r_{A\to D}$, ici égale à r_D/d puisqu'une molécule de A se transforme en d molécules de D, et de transformation de A (r_A).

- Réacteur fermé (RF) : $\Psi'_{D/A} = \dfrac{r_{A\to D}}{r_A}$ avec $r_{A\to D} = \dfrac{r_D}{d} = \dfrac{dn_D}{d \cdot V \cdot dt}$ et $r_A = -\dfrac{dn_A}{V \cdot dt}$

d'où $$\Psi'_{D/A} = -\frac{dn_D}{d \cdot dn_A} = -\frac{dC_D}{d \cdot dC_A} \qquad (1)$$

- Réacteur en écoulement piston (RP) :

$$\Psi'_{D/A} = \frac{r_{A\to D}}{r_A} \text{ avec } r_{A\to D} = \frac{r_D}{d} = \frac{dF_D}{d \cdot dV} \text{ et } r_A = -\frac{dF_A}{dV}$$

d'où $$\Psi'_{D/A} = -\frac{dF_D}{d \cdot dF_A} = -\frac{dC_D}{d \cdot dC_A} \qquad (2)$$

- Réacteur parfaitement agité continu (RPAC) : $\Psi'_{D/A} = \dfrac{r_{A\to D}}{r_A}$

Il n'existe qu'une seule valeur de ce rendement, correspondant aux conditions de sortie dans lesquelles ce réacteur opère.

$$\Psi'_{D/A} = \frac{r_{A\to D}}{r_A} \text{ avec } r_{A\to D} = \frac{r_D}{d} = \frac{F_D}{d \cdot V} \text{ et } r_A = -\frac{\Delta F_A}{V}$$

$$\Psi'_{D/A} = \left(\frac{-F_D}{d \cdot \Delta F_A}\right)_{sortie} = \left(\frac{-C_D}{d \cdot (C_{A0} - C_A)}\right)_{sortie} \tag{3}$$

Remarque : Comme on pouvait l'attendre de l'évolution identique des concentrations avec le temps de séjour dans les réacteurs fermé et piston, les équations (1) et (2) exprimées en termes de concentrations sont identiques. Ces réacteurs sont donc non seulement équivalents en efficacité (Chap. V) mais aussi en sélectivité.

2.1.2. Rendement global ($\Psi_{D/A}$)

Le rendement global d'un réacteur fermé (RF) est égal au rapport entre le nombre de moles de A transformées en D : $n_{A\to D}$ ici égal à n_D/d et le nombre total de moles de A consommées : n_A. Le rendement global des réacteurs continus est égal au rapport des débits molaires correspondants : $F_{A\to D}$, ici égal à F_D/d, et F_A.

- Réacteur fermé (RF) :

$$\Psi_{D/A} = \frac{n_{A\to D}}{n_{A0} - n_A} = \frac{n_D}{d \cdot (n_{A0} - n_A)} = \frac{C_D}{d \cdot (C_{A0} - C_A)} = \frac{-\int dC_D / d}{\int dC_A} \tag{4}$$

- Réacteur en écoulement piston (RP) :

$$\Psi_{D/A} = \frac{F_{A\to D}}{F_{A0} - F_A} = \frac{F_D}{d \cdot (F_{A0} - F_A)} = \frac{C_D}{d \cdot (C_{A0} - C_A)} = \frac{-\int dC_D / d}{\int dC_A} \tag{5}$$

- Réacteur parfaitement agité continu (RPAC) :

$$\Psi_{D/A} = \left(\frac{F_D}{d \cdot (F_{A0} - F_A)}\right)_{sortie} = \left(\frac{C_D}{d(C_{A0} - C_A)}\right)_{sortie} = \Psi'_{D/A} = \left(\frac{r_{A\to D}}{r_A}\right)_{sortie} \tag{6}$$

Remarque : Seules les conditions initiale et finale (RF), d'entrée et de sortie (RP et RPAC) étant considérées, les équations des rendements globaux, exprimées en fonction des concentrations, sont identiques pour tous les réacteurs. Cela ne signifie évidemment pas que la sélectivité globale du RPAC est égale à celle des réacteurs RF et RP. Les valeurs des concentrations de sortie sont en effet différentes.

2.2. Sélectivité

La *sélectivité* est une mesure de la proportion de la réaction totale qui donne le produit désiré D. Les rendements en produit désiré, instantanés (Ψ') ou globaux (Ψ) estimés par référence au réactif transformé, sont donc des sélectivités. Toutefois on utilise aussi très fréquemment le rapport S entre les quantités de réactif conduisant au produit désiré et aux produits non désirés.

2.3. Représentation graphique

Le graphique représentant l'évolution des concentrations de réactifs et de produits en fonction du temps de séjour t_s ou du temps de passage τ peut être utilisé pour estimer les valeurs instantanées et globales des rendements et sélectivités. Toutefois ce type de graphique est plus souvent retenu pour déterminer les vitesses de réaction et pour préciser le mode cinétique de formation des produits : primaire, c'est-à-dire par transformation directe des réactifs ou secondaire, c'est-à-dire par transformation des produits primaires.

Des diagrammes triangulaires permettant de ne pas considérer la variable temps, sont plus fréquemment choisis pour représenter les rendements et sélectivités. Dans le premier type (Fig. 2), qui est le plus couramment utilisé, le taux de produit désiré, ici $C_D/(d\ C_{A0})$ est porté en fonction de $X_A = (C_{A0}-C_A)/C_{A0}$. Le rendement global pour une conversion choisie, est donné par la tangente de l'angle γ :

$$\Psi_{D/A} = \frac{C_D}{d(C_{A0} - C_A)} = \frac{MM'}{OM'} = tan\gamma \qquad (13)$$

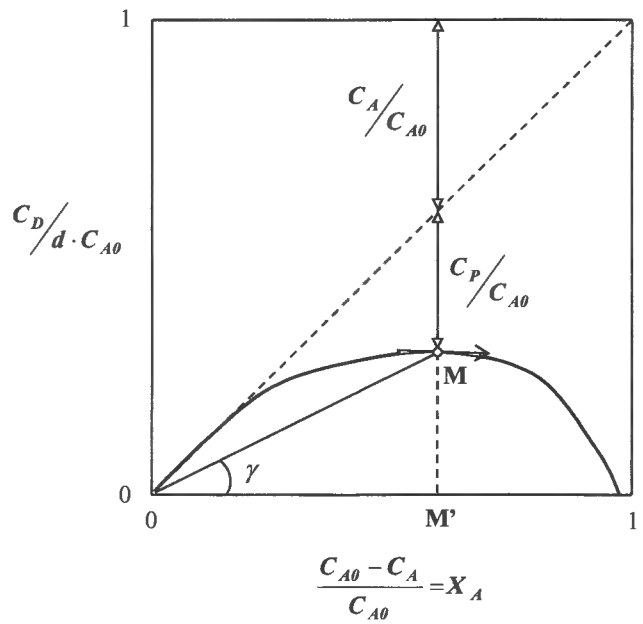


Figure 2 : *Diagramme triangulaire utilisé pour la représentation des rendements instantanés et globaux en produit désiré D par rapport au réactif A transformé.*

Dans les réacteurs fermés (RF) ou piston (RP), le rendement instantané $\Psi'_{D/A} = -dC_D/(d \cdot dC_A)$, est la pente de la tangente à la courbe au point M.

Pour les réacteurs parfaitement agités continus, il n'existe qu'une seule valeur du rendement, correspondant aux conditions de sortie : $\Psi_{D/A} = \Psi'_{D/A}$ donnée par la tangente de l'angle γ.

Les sélectivités sont représentées sur les deux autres diagrammes (Fig. 3 et 4). Dans la

figure 3, le taux de produit désiré, ici $C_D/(d \cdot C_{A0})$ est porté en fonction du taux de produit parasite. La sélectivité globale est donnée par la tangente de l'angle γ (Fig.3).

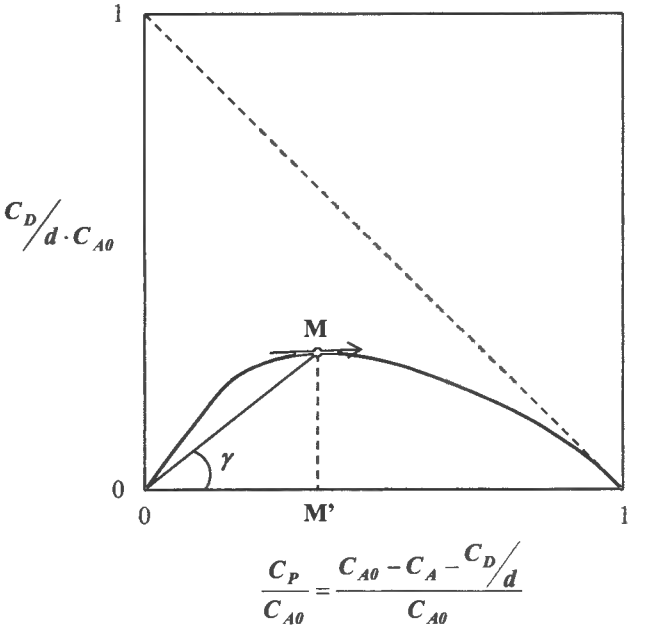


Figure 3 : *Diagramme triangulaire utilisé pour la représentation des sélectivités instantanées et globales en produit désiré D.*

Dans les RF et RP, la sélectivité instantanée S' est la pente de la tangente à la courbe au point M (Fig. 3) :

$$S' = \frac{-dC_D}{d \cdot dC_A + dC_D}$$

Pour le RPAC, il n'existe qu'une valeur de la sélectivité correspondant aux conditions de sortie : $S = S'$, donnée par la tangente de l'angle γ.

$$S = tan\gamma = \frac{\frac{C_D}{d \cdot C_{A0}}}{\frac{C_{A0} - C_A - C_D/d}{C_{A0}}} = \frac{C_D}{d \cdot (C_{A0} - C_A) - C_D}$$

Le troisième type de diagramme est un triangle équilatéral (Fig. 4) dont chaque sommet représente un des constituants : A, D ou P. Chaque point situé sur un côté représente un mélange binaire : ex. le point B correspond à un mélange de 40 % de A et 60 % de D, chaque point intérieur au triangle à un mélange ternaire. Le mélange correspondant au point C contient 40 % de A, 40 % de D et 20 % de P. Si ce mélange est celui obtenu en sortie d'un réacteur continu alimenté en A pur, la conversion de A est de 60 %, le rendement en produit désiré ($\Psi_{D/A}$) est égal à 40/60 % soit 66,7 % et la sélectivité globale (S) à 40/20 = 2.

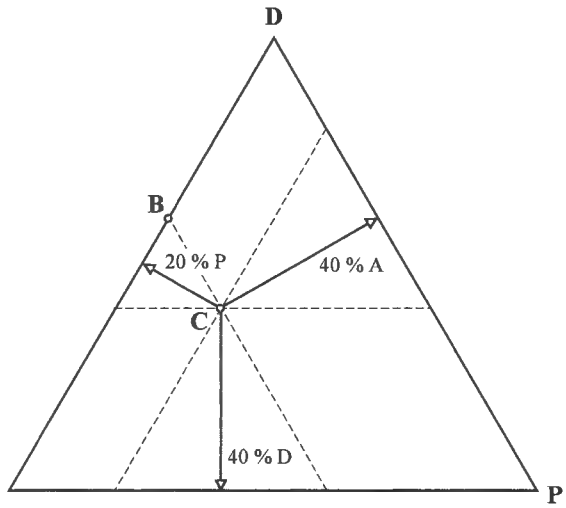


Figure 4 : *Diagramme triangulaire équilatéral utilisé pour représenter l'évolution d'un mélange ternaire de réactifs et de produits.*

3. Réactions compétitives

L'objectif est de choisir le réacteur et les conditions opératoires permettant d'obtenir le rendement optimal en produit désiré. Ce choix peut se faire sur la base d'une simple analyse qualitative comme cela est montré dans le paragraphe 3.1. Dans le paragraphe 3.2., les équations utilisées pour déterminer quantitativement les rendements et sélectivités (instantanés et globaux) sont établies pour les trois types de réacteurs idéaux.

3.1. Choix du réacteur et des conditions opératoires

Exemple 1 : Réaction

$$A \begin{cases} \xrightarrow{k_1} D & r_D = k_1 \cdot C_A^{a_1} \\ \xrightarrow{k_2} P & r_P = k_2 \cdot C_A^{a_2} \end{cases}$$

La sélectivité instantanée s'écrit : $$S' = \frac{r_D}{r_P} = \frac{k_1}{k_2} C_A^{(a_1 - a_2)} \qquad (14)$$

Cette sélectivité dépend donc :

- de la concentration de A (C_A)

- de la différence entre les ordres de réaction a_1 et a_2

- du rapport des constantes de vitesse k_1 et k_2, qui évolue avec la température de réaction si les énergies d'activation des réactions 1 et 2 sont différentes.

• Si $a_1 > a_2$, l'ordre de la réaction désirée étant plus élevé que celui de la réaction non désirée, il y a avantage à opérer à la concentration C_A la plus élevée possible. Le choix d'un réacteur en écoulement piston (RP) ou d'un réacteur fermé (RF) dans lesquels C_A

diminue progressivement s'impose. Le réacteur parfaitement agité continu (RPAC) ne convient pas car ce réacteur opère dans les conditions de sortie c'est à dire à faible concentration en réactif A. Par ailleurs, une concentration initiale C_{A0} élevée (pression élevée si la réaction est en phase gaz, absence d'inertes) et une conversion faible doivent être choisies.

• Si $a_1 < a_2$, la sélectivité est d'autant plus grande que C_A est plus petite. Le RPAC, réacteur dans lequel C_A chute immédiatement à sa valeur de sortie doit donc être choisi. Ce réacteur sera opéré à faible concentration initiale C_{A0} (pression faible si la réaction est en phase gaz, quantité importante d'inertes) et à conversion élevée. Toutefois, ce choix de réacteur et de conditions opératoires présente l'inconvénient de demander un réacteur de grande taille, la manipulation et le recyclage d'une grande quantité d'inertes, etc.

• Si $a_1 = a_2$, la sélectivité ne dépend pas de C_A et donc du type de réacteur choisi. Le choix du réacteur comme celui de la valeur de C_A, sont donc gouvernés par le paramètre volume du réacteur. La distribution des produits peut aussi être contrôlée en agissant sur la valeur du rapport k_1/k_2, soit en changeant la température de travail si les énergies d'activation E_{a1} et E_{a2} sont différentes, soit en utilisant un catalyseur sélectif de la réaction désirée.

Exemple 2 : Réaction

$$\mathrm{A + B} \begin{cases} \xrightarrow{k_1} \mathrm{D} & r_D = k_1 \cdot C_A^{a_1} \cdot C_B^{b_1} \\ \xrightarrow{k_2} \mathrm{P} & r_P = k_2 \cdot C_A^{a_2} \cdot C_B^{b_2} \end{cases}$$

La sélectivité instantanée s'écrit : $S' = \dfrac{r_D}{r_P} = \dfrac{k_1}{k_2} \cdot C_A^{(a_1 - a_2)} \cdot C_B^{(b_1 - b_2)}$ (15)

Pour choisir le réacteur et les conditions opératoires (C_A, C_B, etc.), les valeurs des ordres a_1 et a_2 et des ordres b_1 et b_2 doivent être comparées.

3.2. Rendement et sélectivité en produit désiré

Exemple : Réaction

$$\mathrm{A} \begin{cases} \xrightarrow{k_1} \mathrm{D} & r_D = k_1 \cdot C_A^{a_1} \\ \xrightarrow{k_2} \mathrm{P} & r_P = k_2 \cdot C_A^{a_2} \end{cases}$$

• En réacteur fermé (RF) ou en réacteur en écoulement piston (RP), les équations (1) ou (2) donnent :

$$\Psi_{D/A} = \frac{C_D}{C_{A0} - C_A} = \frac{-\int \Psi'_{D/A} \cdot dC_A}{C_{A0} - C_A} \tag{16}$$

$$\Psi'_{D/A} = \frac{r_{A \to D}}{r_A} = \frac{r_D}{r_A} = \frac{k_1 \cdot C_A^{a_1}}{k_1 \cdot C_A^{a_1} + k_2 \cdot C_A^{a_2}} = \frac{1}{1 + \dfrac{k_2}{k_1} \cdot C_A^{a_2 - a_1}} \tag{17}$$

La combinaison de ces deux équations conduit à l'expression suivante de $\Psi_{D/A}$ en f (C_A) :

$$\Psi_{D/A} = \frac{C_D}{C_{A0} - C_A} = \frac{1}{C_{A0} - C_A} \cdot \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{1 + \frac{k_2}{k_1} \cdot C_A^{a_2 - a_1}} \qquad (18)$$

La sélectivité S se déduit de Ψ en utilisant l'équation (12).

• En réacteur parfaitement agité continu (RPAC), réacteur qui travaille dans les conditions de sortie, il n'existe qu'une seule valeur du rendement instantané, égale au rendement global ; il en est de même pour la sélectivité instantanée.

$$\Psi_{D/A} = \left(\frac{C_D}{C_{A0} - C_A} \right)_{sortie} = (\Psi'_{D/A})_{sortie} = \frac{1}{1 + \frac{k_2}{k_1} \cdot C_{As}^{a_2 - a_1}} \qquad (19)$$

3.3. Comparaison des réacteurs

Les expressions obtenues en introduisant le taux de conversion X_A dans les équations (17) et (19) sont traduites graphiquement sur les figures 5. Dans la figure 5a, l'ordre a_1 de la réaction désirée est pris plus grand que l'ordre a_2 de la réaction parasite et inversement dans la figure 5b. Les courbes correspondent à l'évolution avec X_A de la sélectivité dans un RF ou un RP ; le point RPAC correspond au point de fonctionnement du RPAC. Quand $a_1 > a_2$, la sélectivité instantanée des RP et RF est toujours supérieure à celle du RPAC (Fig. 5a) et par conséquent la sélectivité de ces réacteurs est plus élevée. En revanche, comme l'analyse qualitative du système l'avait démontré (Paragraphe 3.1.), c'est l'inverse pour $a_1 < a_2$ (Fig. 5b).

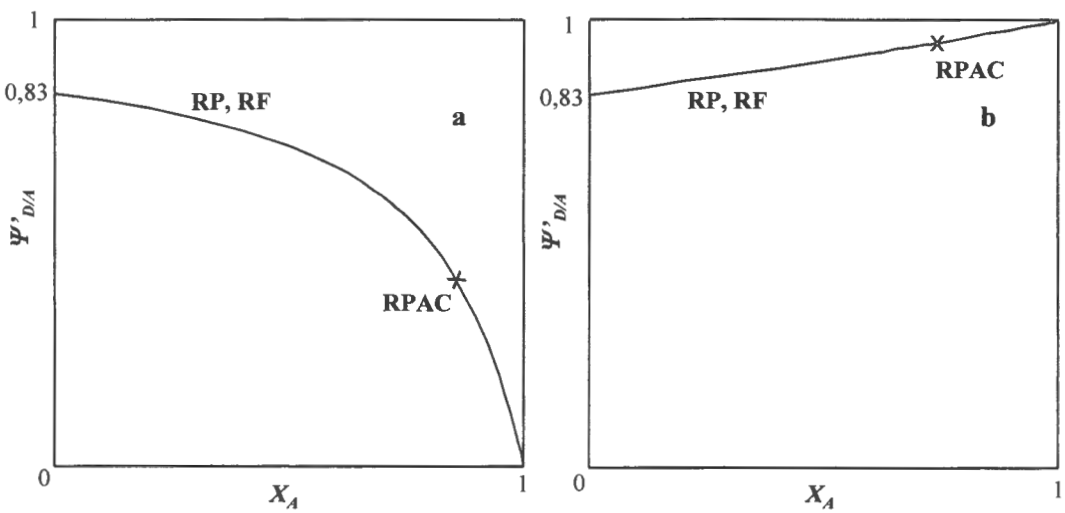


Figure 5 : *Rendement instantané en produit désiré pour un système de réactions compétitives d'ordre a_1 (réaction désirée) et a_2 (réaction parasite). Pour le tracé, le rapport des constantes de vitesse k_1/k_2 est pris égal à 5 et C_{A0} à 1 mol.L^{-1}, les ordres étant a) $a_1 = 2$ et $a_2 = 1$ et b) $a_1 = 1$ et $a_2 = 2$.*

4. Réactions consécutives

Le système simple de réactions consécutives irréversibles et d'ordre 1 :

$$A \xrightarrow{k_1} D \xrightarrow{k_2} P$$

est utilisé pour discuter le choix du réacteur permettant d'obtenir le rendement optimal en produit désiré D et pour estimer la valeur de ce rendement. Le réactif A est introduit pur (pas de D ni de P) dans le réacteur.

4.1. Choix du réacteur

Pour montrer qualitativement l'effet sur la distribution des produits du mélange de réactifs diversement convertis et donc choisir le réacteur idéal le plus sélectif en D, deux types de réacteurs sont comparés :

1. Un réacteur fermé (RF) ou un réacteur piston (RP), c'est-à-dire des réacteurs dans lesquels l'évolution de la composition du mélange réactionnel avec le temps de séjour t_s se fait de façon continue sans aucun mélange entre des fluides de composition différente. Initialement ($t_s = 0$), le réacteur ne contient que A et seule la première réaction peut se produire : D est le seul produit formé (produit cinétique primaire) et en quantité égale à celle de A consommée. Par la suite, le produit P apparaît par transformation (réaction 2) du produit D présent dans le mélange réactionnel : P est un produit cinétique secondaire. Pour une certaine valeur du temps de séjour ($t_{s\,max}$), la vitesse de production de D par la réaction 1 devient égale à celle de sa disparition par la réaction 2 et sa concentration C_D passe par un maximum. Pour les valeurs de t_s supérieures à $t_{s\,max}$, C_D diminue au profit de C_P (Fig. 6a).

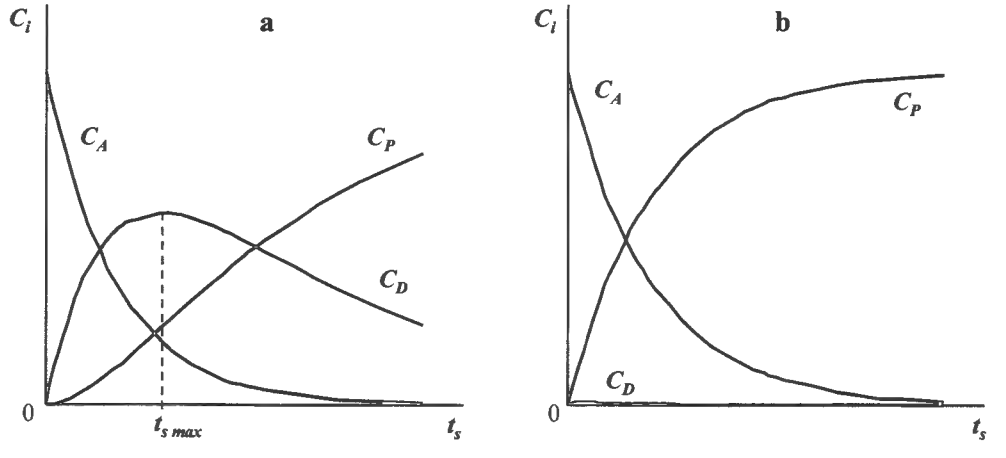


Figure 6 : *Réactions consécutives : $A \rightarrow D \rightarrow P$: évolution des concentrations en réactif A et produit désiré D et parasite P en fonction du temps de séjour t_s dans un réacteur piston et dans le système décrit dans la figure 7.*

2. Un système composé d'un réacteur R convertissant totalement A donc le transformant dans le seul produit P et d'un mélangeur M dans lequel ne se produit aucune réaction (Fig. 7). La composition du mélange réactionnel dans M est suivie en fonction du temps. Ce système permet de montrer l'effet du mélange sur la formation du produit désiré :

initialement, il y a mélange dans M entre A pur et le produit P sortant de R, par la suite entre le mélange A, P présent dans M et le produit P sortant de R. L'intermédiaire désiré D n'est donc jamais observé et la quantité de P formée est égale à celle de A transformée (Fig. 6b).

La comparaison de ces deux systèmes (Fig.6a et b) démontre l'effet négatif du mélange de réactifs diversement convertis sur la production de l'intermédiaire désiré D. Les réacteurs fermés ou piston (pas de mélange) sont donc préférables aux réacteurs parfaitement agités continus (RPAC). Toutefois, dans les RPAC, le mélange ne se fait pas, comme dans le système 2 de la figure 7 entre le réactif pur ou mélangé avec P et le réactif totalement transformé mais entre le réactif pur et le réactif partiellement transformé donc contenant le produit désiré D. D est donc observé dans les produits formés dans le RPAC.

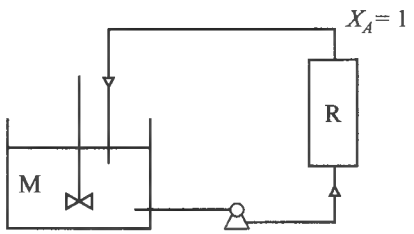


Figure 7 : *Système composé d'un réacteur R transformant totalement le réactif et d'un simple mélangeur M*

4.2. Rendement et sélectivité en produit désiré

4.2.1 Réacteur fermé (RF) et réacteur en écoulement piston (RP)

Dans les deux types de réacteurs de volume V (RF) ou de débit volumique Q (RP) constants, les vitesses de transformation de A et de formation de D et P s'écrivent :

$$r_A = \frac{-dC_A}{dt_s} = k_1 C_A \tag{20a}$$

$$r_D = \frac{dC_D}{dt_s} = k_1 C_A - k_2 C_D \tag{20b}$$

$$r_P = \frac{dC_P}{dt_s} = k_2 C_D \tag{20c}$$

L'intégration de l'équation (20a) donne : $C_A = C_{A0} \cdot e^{-k_1 \cdot t_s}$ (21)

Le remplacement dans (20b) de C_A par cette fonction de t_s conduit à : $dC_D/dt_s = k_1 C_{A0} \cdot e^{-k_1 \cdot t_s} - k_2 C_D$ dont l'intégration donne :

$$C_D = C_{A0} \frac{k_1}{k_2 - k_1} \cdot (e^{-k_1 \cdot t_s} - e^{-k_2 \cdot t_s}) = \frac{C_{A0}}{a-1} \cdot (e^{-k_1 \cdot t_s} - e^{-k_2 \cdot t_s}) \qquad \text{où } a = \frac{k_2}{k_1} \tag{22}$$

Le nombre total de moles et le volume V (RF), le débit molaire total et le débit volumique

Q (RP) étant constants, la somme des concentrations de A, D et P est égale à C_{A0} et :

$$C_P = C_{A0} - C_A - C_D \tag{23}$$

La figure 8 montre l'évolution avec le temps de séjour t_s, en fait avec le nombre cinétique $k_1 t_s$ des concentrations réduites en réactif A (C_A/C_{A0}) et en produit désiré D (C_D/C_{A0}) pour quatre valeurs de $a = k_2/k_1$ (0, 1/10, 1 et 10). Plus a est grand, plus C_D/C_{A0} est petit.

Les mêmes données cinétiques sont reprises dans le diagramme triangulaire de la figure 9 : C_D/C_{A0} en f (X_A), généralement utilisé pour estimer les rendements. Dans cette figure, le rendement global $\Psi_{D/A}$ est la tangente de l'angle γ et le rendement instantané $\Psi'_{D/A}$, la pente de la tangente à la courbe pour la valeur de X_A choisie. $\Psi_{D/A}$ diminue de 1 à zéro quand la conversion augmente de zéro à 1, $\Psi'_{D/A}$ est positif jusqu'au maximum de C_D, égal à zéro à ce maximum puis négatif (Fig. 9). Pour chaque valeur de X_A, les valeurs de C_P/C_{A0}, (et de C_A/C_{A0}) peuvent aussi être tirées du graphique ce qui permet d'estimer la sélectivité globale $S = C_D/C_P$.

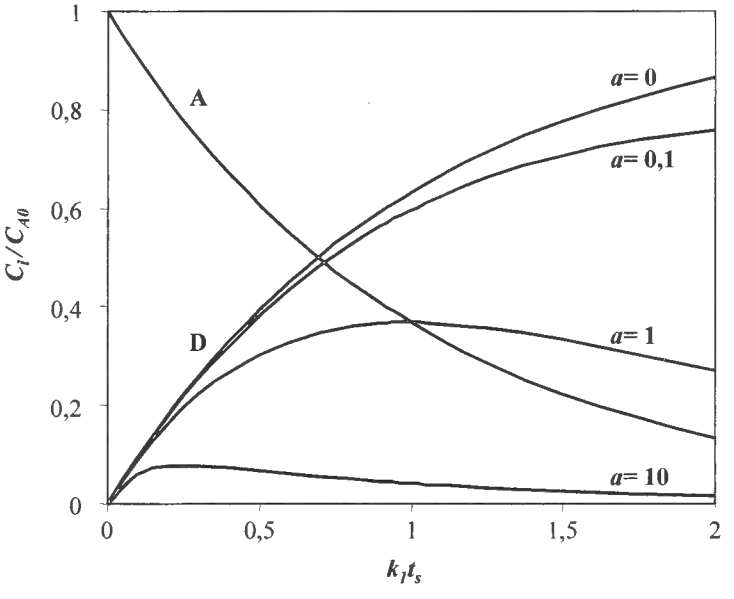


Figure 8 : *Réactions consécutives : A → D → P : évolution des concentrations en réactif A et en produits désiré D et parasite P avec le temps de séjour t_s (en réalité le nombre cinétique $k_1 t_s$) dans un réacteur piston. a est le rapport k_2/k_1 des constantes de vitesse des réactions consécutives.*

Le rendement global en D, $\Psi_{D/A}$ est obtenu par introduction des valeurs de C_A et C_D (équations 21 et 22) dans les équations 4 (RF) ou 5 (RP).

$$\Psi_{D/A} = \frac{C_D}{C_{A0} - C_A} = \frac{e^{-k_1 \cdot t_s} - e^{-k_2 \cdot t_s}}{(a-1)\cdot(1 - e^{-k_1 \cdot t_s})} \tag{24}$$

La valeur de $\Psi_{D/A}$ diminue de façon continue de 1 à zéro quand la conversion de A augmente de zéro à 1 (Fig. 9).

Le rendement différentiel, $\Psi'_{D/A}$ est obtenu par introduction des valeurs de C_A et C_D (équations 21 et 22) dans les équations 1 (RF) ou 2 (RP).

$$\Psi'_{D/A} = \frac{r_D}{r_A} = \frac{k_1 C_A - k_2 C_D}{k_1 C_A} = 1 - a \cdot \frac{C_D}{C_A}$$

$$\Psi'_{D/A} = \frac{a \cdot e^{(k_2 - k_1) \cdot t_s} - 1}{(a-1)} \tag{25}$$

C_D est maximale quand la valeur de $\Psi'_{D/A}$ est nulle (Fig. 9), c'est-à-dire pour une valeur du temps de séjour égale à :

$$t_{s\,max} = \frac{1}{k_2 - k_1} \cdot \ln a \tag{26}$$

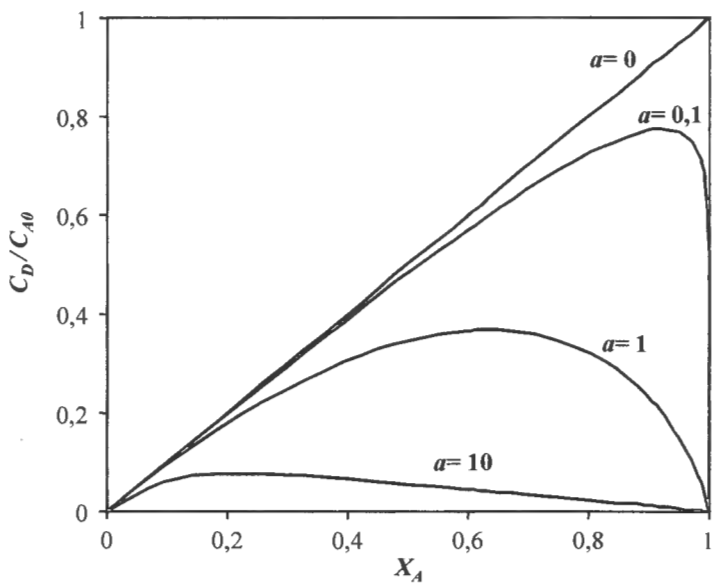


Figure 9 : *Réactions consécutives : A → D → P dans un réacteur piston. Evolution de la concentration réduite en produit désiré D (C_D/C_{A0}) en fonction de la conversion de A(X_A). a est le rapport k_2/k_1 des constantes de vitesse des réactions consécutives.*

4.2.2. Réacteur parfaitement agité continu (RPAC)

La valeur de C_A est tirée du bilan de matière: $r_A V = -\Delta F_A = k_1 C_A V = Q_0 \cdot (C_{A0} - C_A)$

$$C_{A0} - C_A = \frac{k_1 C_A V}{Q_0} = k_1 C_A \tau \quad \text{où } \tau \text{ est le temps de passage.}$$

$$\Rightarrow \quad C_A = \frac{C_{A0}}{1 + k_1 \tau} \tag{27}$$

Le bilan de matière pour D s'écrit : $r_D V = F_D = (k_1 C_A - k_2 C_D) \cdot V = Q_0 C_D$

$$\Rightarrow \quad C_D = \frac{k_1 C_{A0} \tau}{(1+k_1\tau)\cdot(1+k_2\tau)} \tag{28}$$

C_P est obtenue par l'équation (23) déjà utilisée pour les RF et RP.

La figure 10 montre l'évolution avec $k_1\tau$ des concentrations réduites en A (C_A/C_{A0}) et en D (C_D/C_{A0}) pour des valeurs de $a = k_2/k_1$ de zéro, 0,1, 1 et 10. Comme dans les RF et RP, plus a est grand plus les concentrations C_D/C_{A0} sont faibles. Par ailleurs le mélange se traduit comme prévu (paragraphe 4.1.) par des valeurs de C_D/C_{A0} plus faibles dans le RPAC que dans les RP : le RPAC est moins sélectif. De plus, les valeurs de C_A/C_{A0} sont plus élevées : le RPAC est moins efficace. Le débit volumique Q dans le RP étant constant, les temps de séjour et temps de passage y sont égaux ($t_s = \tau$) et les figures 8 et 10 permettent donc de comparer quantitativement les réacteurs parfaitement agité continu et piston.

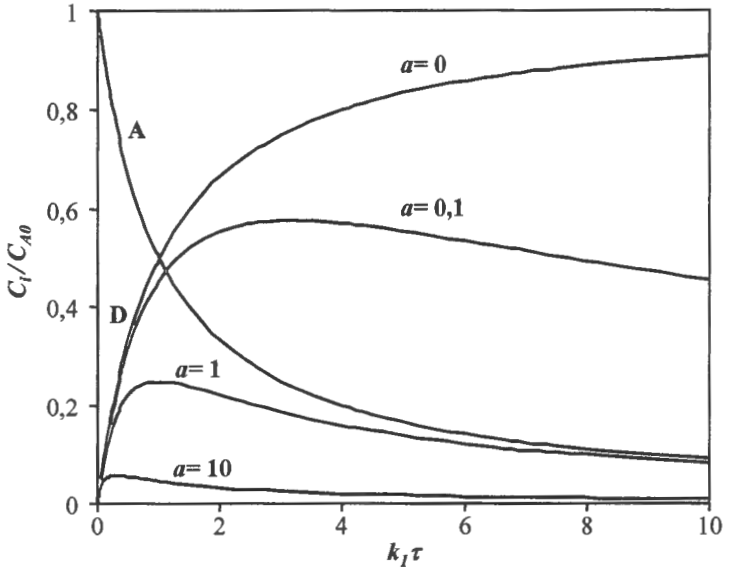


Figure 10 : *Réactions consécutives : A → D → P : évolution des concentrations en réactif A et en produits désiré D et parasite P avec le temps de passage τ (en réalité le nombre cinétique $k_1\tau$) dans un réacteur parfaitement agité continu. a est le rapport k_2/k_1 des constantes de vitesse des réactions consécutives.*

Les mêmes données cinétiques sont reprises dans le diagramme triangulaire de la figure 11.

Alors que dans les RF et RP (Fig. 9) tous les points des courbes pouvaient exister, correspondant à un temps de réaction (RF) ou à la distance parcourue depuis l'entrée du réacteur (RP), il existe un seul point de fonctionnement pour le RPAC, donc une seule valeur du rendement instantané Ψ' égale à celle du rendement global Ψ.

$$\Psi' = \Psi = \frac{C_D}{C_{A0} - C_A} = \frac{1}{1+k_2\tau} \tag{29}$$

La concentration maximale en D est obtenue au maximum de la courbe $C_D/C_{A0} = f(k_1\tau)$ c'est à dire pour $dC_D/d\tau = 0$.

D'où

$$\tau_{max} = \sqrt{\frac{1}{k_1 \cdot k_2}} \qquad (30)$$

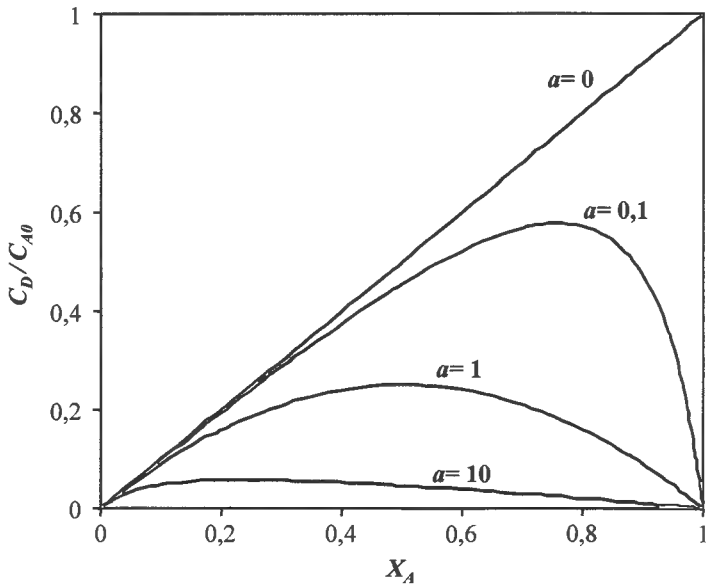


Figure 11 : *Réactions consécutives : A → D → P dans un réacteur parfaitement agité continu. Evolution de la concentration réduite en produit désiré D (C_D/C_{A0}) en fonction de la conversion de A (X_A). a est le rapport k_2/k_1 des constantes de vitesse des réactions consécutives.*

4.3. Comparaison des réacteurs

Les rendements en produit désiré D pour les réacteurs fermé (RF) et en écoulement piston (RP) et pour les réacteurs parfaitement agités continus (RPAC) sont comparés dans la figure 12 représentant $\Psi_{D/A}$ en fonction de X_A, pour diverses valeurs de $a = k_2/k_1$. RF et RP donnent toujours des rendements plus élevés que le RPAC. La différence la plus marquée est obtenue à conversion élevée (~ 90 %) pour les valeurs de a faibles (ex : 0,1).

Cette figure permet également de choisir le domaine de conversion dans lequel il est souhaitable d'opérer pour obtenir un rendement élevé en D :

- conversion faible pour les valeurs élevées de a, avec pour conséquence la séparation de D d'un mélange riche en A et le recyclage de A.

- conversion élevée pour les faibles valeurs de a.

Dans le premier cas, le coût du traitement de séparation et de la transformation de grandes quantités de matière risque d'être élevé. Des conditions opératoires favorisant la réaction 1 par rapport à la réaction 2, donc diminuant $a = k_2/k_1$ doivent donc être recherchées : température élevée si l'énergie d'activation de la réaction 1 est plus grande que celle de la réaction 2, température basse dans le cas contraire avec l'inconvénient d'une faible vitesse de production de D, utilisation d'un catalyseur spécifique de la réaction 1.

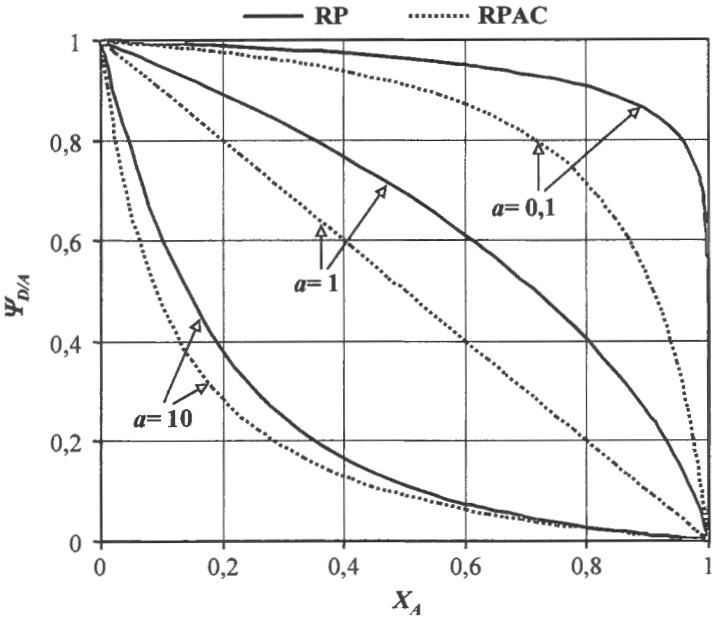


Figure 12 : *Réactions consécutives : A → D → P dans des réacteurs en écoulement piston (RP) et parfaitement agité continu (RPAC). Comparaison des rendements globaux en produit désiré D ($\Psi_{D/A}$) en fonction de la conversion du réactif A (X_A). a est le rapport k_2/k_1 des constantes de vitesse des réactions consécutives.*

5. Réactions mixtes

Ces réactions sont constituées par la combinaison simple de processus en série et en parallèle. Les réactions série-parallèles ou compétitives-consécutives sont un exemple important de réactions mixtes. Ces réactions peuvent s'écrire de différentes manières :

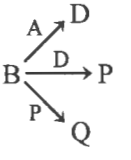
$$A + B \xrightarrow{k_1} D$$

$$D + B \xrightarrow{k_2} P$$

$$P + B \xrightarrow{k_3} Q$$

sous la forme d'un processus série de transformation de A : $A \xrightarrow[k_1]{B} D \xrightarrow[k_2]{B} P \xrightarrow[k_3]{B} Q$

ou sous celle d'un processus parallèle de transformation de B :



L'exemple le plus commun concerne les réactions de substitution des hydrocarbures aromatiques telles que l'alkylation du benzène par un alcène ou sa chloration.

$$C_6H_6 \xrightarrow[-\,HCl]{Cl_2} C_6H_5Cl \xrightarrow[-\,HCl]{Cl_2} C_6H_4Cl_2 \xrightarrow[-\,HCl]{Cl_2} \cdots \xrightarrow[-\,HCl]{Cl_2} C_6Cl_6$$

Dans ces réactions, le produit monosubstitué est généralement le produit désiré.

5.1 Choix du réacteur

L'exemple simple suivant : $A + B \xrightarrow{k_1} D$

$$D + B \xrightarrow{k_2} P$$

est considéré ici de façon qualitative. Les réactions supposées irréversibles et élémentaires, donc d'ordre 1 en chaque réactif sont mises en œuvre dans un réacteur fermé de volume V constant ou dans des réacteurs piston ou parfaitement agité continu opérant à débit volumique Q constant.

Pour choisir le réacteur le mieux adapté à la synthèse sélective du produit D désiré, les expériences suivantes sont réalisées, les réactifs et produits étant supposés liquides :

a) A est ajouté lentement dans un récipient agité contenant uniquement B (Fig. 13a). A réagit avec B donnant D. B étant en excès réagit immédiatement avec D, le transformant en P. C_B diminue donc au profit de C_P et la concentration en produit désiré C_D reste nulle.

b) B est ajouté lentement dans le récipient agité contenant uniquement A (Fig. 13b). B donne D par réaction avec A. A étant en excès par rapport à D, B réagit préférentiellement avec lui et très peu avec D. En conséquence, la production de D est optimale.

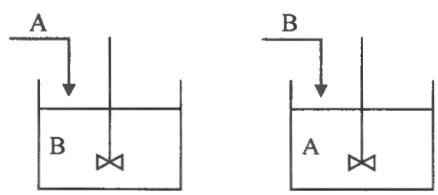


***Figure 13 :** Modes de mélange des réactifs d'une réaction mixte.*

Ces résultats pouvaient être prévus en considérant la transformation mixte comme la superposition de processus série et parallèle :

- Dans un processus série tel que $A \xrightarrow{B} D \xrightarrow{B} P$ le rendement maximal en D est obtenu lorsqu'il n'y a pas de mélange de fractions à différents niveaux de conversion. C'est le cas dans l'expérience b). En revanche dans l'expérience a), A pur est constamment ajouté à un mélange provenant de sa conversion.

- Dans le processus parallèle : $B \begin{cases} \xrightarrow{A} D \\ \xrightarrow{D} P \end{cases}$

les ordres des deux réactions sont identiques. Par conséquent, la distribution des produits n'est pas affectée par la différence de concentration en B entre les expériences a) et b).

La sélectivité en produit D désiré de cette réaction mixte est donc déterminée uniquement par le processus série. Comme pour celui-ci, elle est optimale dans les réacteurs fermés RF et les réacteurs piston RP dans lesquels il n'y a aucun mélange entre des fluides à différents niveaux de conversion.

5.2 Comparaison des réacteurs

Pour comparer quantitativement le comportement des réacteurs, les expressions des concentrations des produits D et P en fonction de la conversion du réactif A ont été déterminées à partir des équations cinétiques et des bilans de matière.

Les valeurs obtenues pour diverses valeurs de $a = k_2/k_1$ sont reportées dans les diagrammes triangulaires des figures 14 (RF ou RP) et 15 (RPAC).

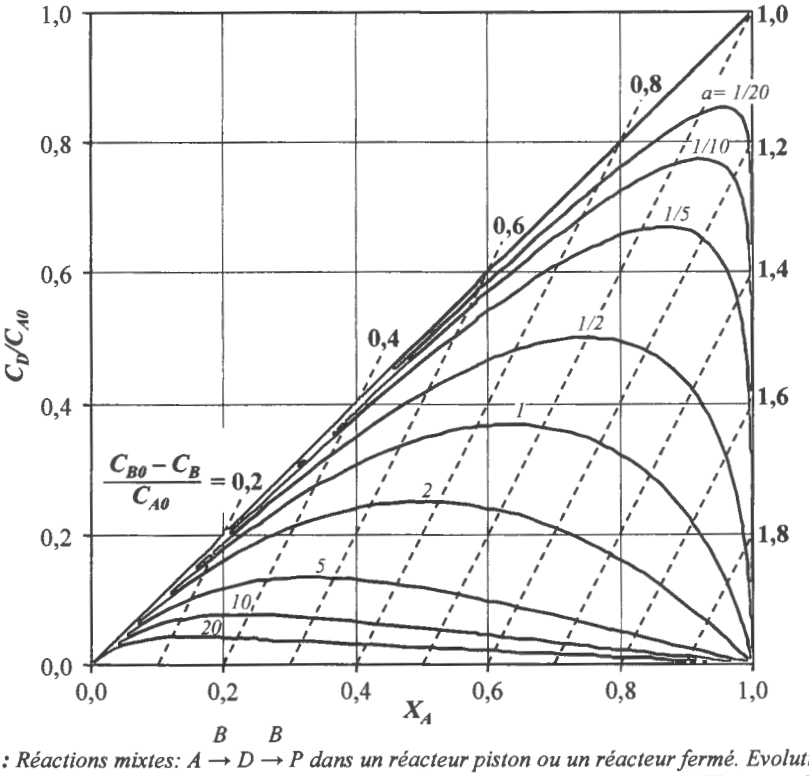


Figure 14 : *Réactions mixtes: A → D → P dans un réacteur piston ou un réacteur fermé. Evolution de la concentration réduite en produit désiré D (C_D/C_{A0}) en fonction de la conversion de A(X_A). a est le rapport k_2/k_1 des constantes de vitesse des réactions consécutives.*

Les courbes des figures 14 et 15 sont identiques à celles précédemment tracées pour les réactions successives du type A → D → P (Fig. 9 et 11), les réacteurs RF et RP conduisant à des rendements plus élevés en D.

Seule différence entre ces figures : des droites ont été tracées sur les figures 14 et 15 pour des valeurs constantes du rapport $(C_{B0}-C_B)/C_{A0}$. Ces droites joignent les points de l'abscisse de coordonnée x aux points du côté du triangle intérieur au carré (sa diagonale) de coordonnée $2x = (C_{B0}-C_B)/C_{A0}$.

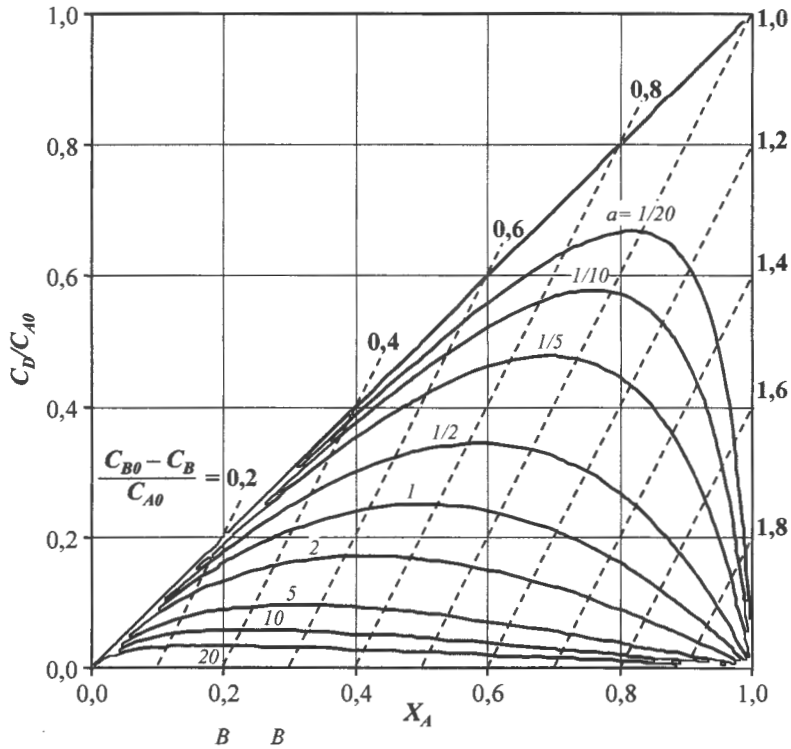


Figure 15 : *Réactions mixtes: A → D → P dans un réacteur parfaitement agité continu. Evolution de la concentration réduite en produit désiré D (C_D/C_{A0}) en fonction de la conversion de A (X_A). a est le rapport k_2/k_1 des constantes de vitesse des réactions consécutives*

6. Schéma réactionnel

Comme cela est montré en introduction sur l'exemple de la synthèse du cumène par alkylation du benzène, la réaction désirée est souvent accompagnée de plusieurs réactions secondaires compétitives, consécutives ou mixtes. De plus aucune de ces réactions n'est totalement irréversible et il est donc indispensable de considérer non seulement les réactions directes mais aussi les réactions inverses.

La première étape de la modélisation cinétique d'un système réactionnel réel consiste à établir le schéma réactionnel. Ceci demande de lister tous les produits observés, de définir les réactions impliquées et le mode cinétique de formation des produits. La définition de ce mode nécessite de différencier les réactions compétitives et consécutives.

Pour définir les caractéristiques spécifiques générales de ces deux types de réactions, des séries de réactions inversibles compétitives et compétitives sont comparées dans les figures 16 et 17. Les réactions choisies sont simples : monomoléculaires, d'ordre 1 en chacun des réactifs, avec des valeurs entières pour les constantes de vitesse. Les concentrations C_A, C_D et C_P sont portées en fonction du temps de séjour t_s (en fait de $k_1 t_s$) pour les réactions compétitives (Fig. 16) et consécutives (Fig. 17) mises en œuvre en réacteur fermé ou piston.

La figure 17 montre qu'un maximum très net de C_D est trouvé pour certaines réactions consécutives (17a, b, e) est peu visible pour d'autres (17c, d). De plus (Fig. 16), un

maximum en C_D est observé pour plusieurs réactions compétitives (16b, d et e). Ce maximum n'est donc pas une spécificité des réactions consécutives.

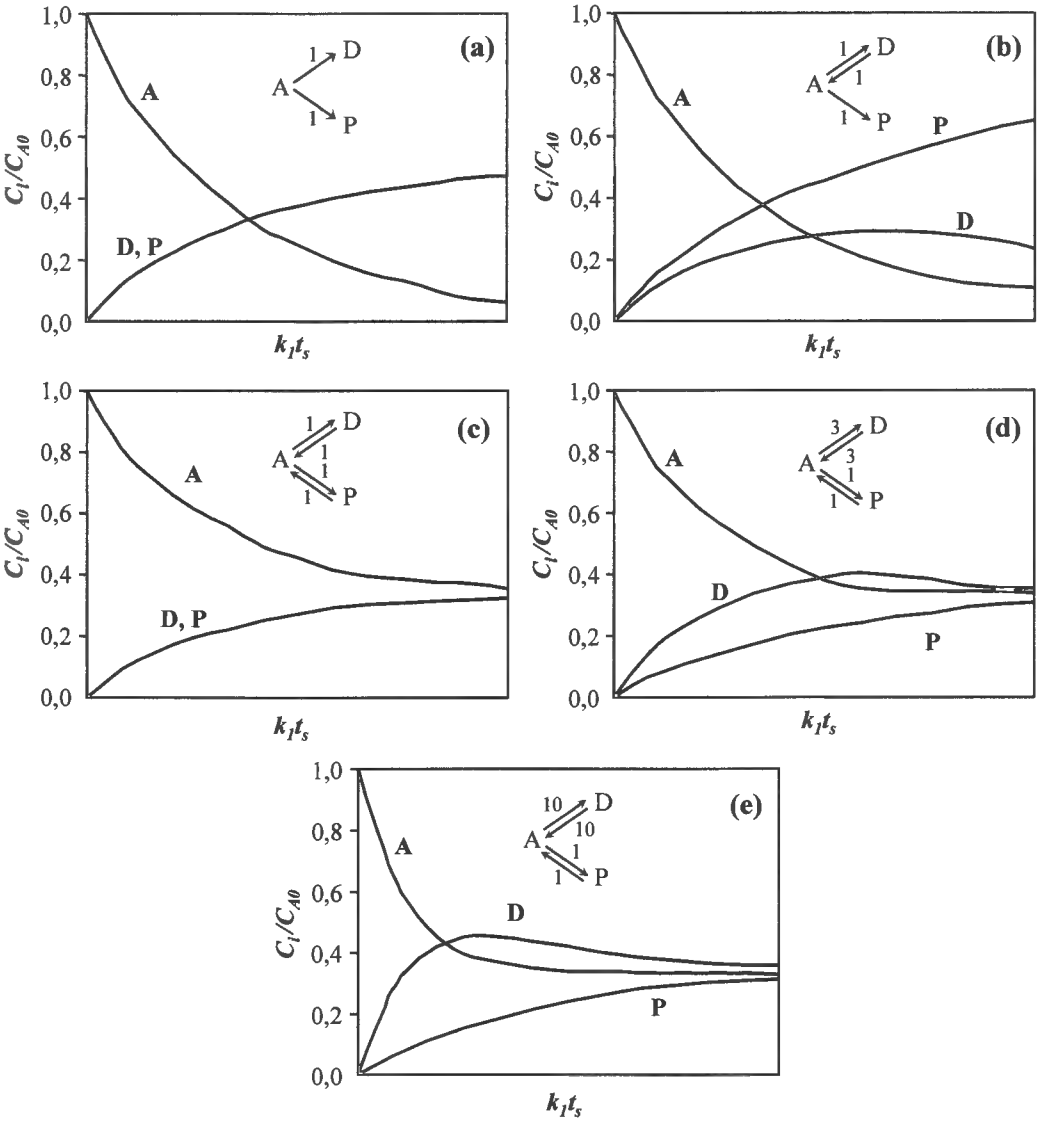


Figure 16 : *Réactions compétitives élémentaires : évolution des concentrations de réactif et de produits en fonction du nombre cinétique k_1t_s.*

En revanche, la formation secondaire de P est spécifique des réactions consécutives. Dans ces réactions, le produit P n'est jamais directement formé : la tangente initiale à la courbe C_P en f (k_1t_s) a toujours une valeur nulle (Fig. 17). P est donc un produit cinétique secondaire des réactions successives. Cette particularité n'est jamais observée pour les réactions compétitives (Fig. 16). Dans ces réactions, P est toujours directement formé : c'est un produit primaire.

La formation secondaire de P pour les réactions consécutives et sa formation primaire

dans le cas des réactions compétitives peuvent également être déduites des courbes C_P/C_{A0} en f (X_A).

D'autres informations importantes pour établir le schéma réactionnel peuvent être tirées des courbes donnant les concentrations C_i des produits en f (t_s). Un maximum dans la concentration d'un produit indique sa transformation secondaire, l'augmentation de la pente d'une courbe représentative d'un produit indique le développement d'un mode secondaire de formation, etc.

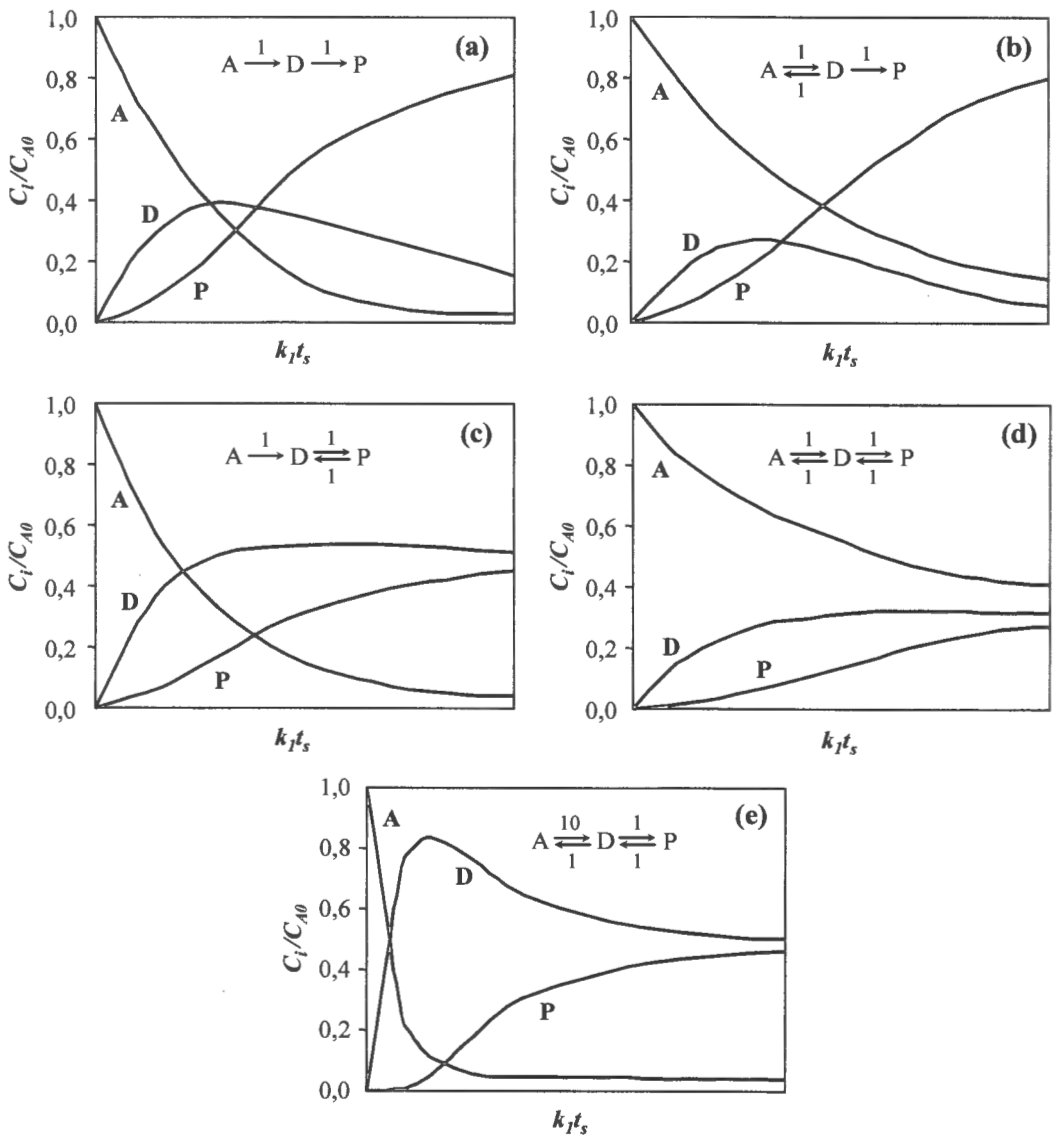


Figure 17 : Réactions successives élémentaires : évolution des concentrations du réactif et des produits en fonction de $k_1 t_s$.

Exercices

Onze exercices corrigés sont proposés :

- Le premier (6-1) est consacré au tracé, sur l'exemple de réactions compétitive et successive simples, des divers graphiques permettant de déterminer le rendement et la sélectivité des réactions.

- Les huit exercices suivants concernent le choix du réacteur et des conditions opératoires permettant d'obtenir le rendement optimal en produit désiré. Les réactions choisies sont compétitives (6-2, 6-3, 6-4), successives (6-5, 6-6, 6-7) ou mixtes (6-8 et 6-9) ; Les solutions proposées sont soit numériques soit graphiques.

- Les deux derniers exercices (6-10 et 6-11) montrent comment déterminer le schéma réactionnel de transformations composites à partir des données expérimentales.

6-1 On considère les réactions élémentaires suivantes, mises en œuvre dans un réacteur fermé :

(1) $A \xrightarrow{k_1} D$; $A \xrightarrow{k_2} P$ (2) $A \xrightarrow{k_1} D \xrightarrow{k_2} P$

1) Pour ces deux transformations composites, tracer les diagrammes donnant l'évolution des concentrations réduites des diverses espèces (C_i/C_{A0}) en fonction du nombre cinétique $k_1 t_s$. Pour ce tracé, le rapport des constantes de vitesse k_1/k_2 est choisi égal à 2.

2) A partir de ces diagrammes, tracer les graphiques utilisés pour représenter les rendements et sélectivités des réactions (Fig. 2 à 4 du cours).

Solution : La combinaison des équations tirées du bilan de matière pour le réactif A et les produits D et P et des équations cinétiques permet d'exprimer les concentrations des diverses espèces en fonction du nombre cinétique $k_1 t_s$:

- Réactions compétitives :

$$r_A = k_1 C_A + k_2 C_A = (k_1 + k_2) \cdot C_A = -\frac{dC_A}{dt_s} \text{ d'où } C_A = C_{A0} \cdot exp(-(k_1 + k_2) \cdot t_s)$$

$$r_D = k_1 C_A = k_1 C_{A0} \cdot exp(-(k_1 + k_2) \cdot t_s) = \frac{dC_D}{dt_s} \text{ d'où } C_D = \frac{k_1}{k_1 + k_2} \cdot C_{A0} \cdot [1 - exp(-(k_1 + k_2) \cdot t_s)]$$

$$r_P = k_2 C_A = k_2 C_{A0} \cdot exp(-(k_1 + k_2) \cdot t_s) = \frac{dC_P}{dt_s} \text{ d'où } C_P = \frac{k_2}{k_1 + k_2} \cdot C_{A0} \cdot [1 - exp(-(k_1 + k_2) \cdot t_s)]$$

En remplaçant k_2 par $0{,}5\ k_1$ dans ces équations, les concentrations réduites s'écrivent :

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = exp(-1{,}5 \cdot k_1 t_s) \; ; \frac{C_D}{C_{A0}} = \frac{2}{3} \cdot [1 - exp(-1{,}5 \cdot k_1 t_s)] \; ; \frac{C_P}{C_{A0}} = \frac{1}{3} \cdot [1 - exp(-1{,}5 \cdot k_1 t_s)]$$

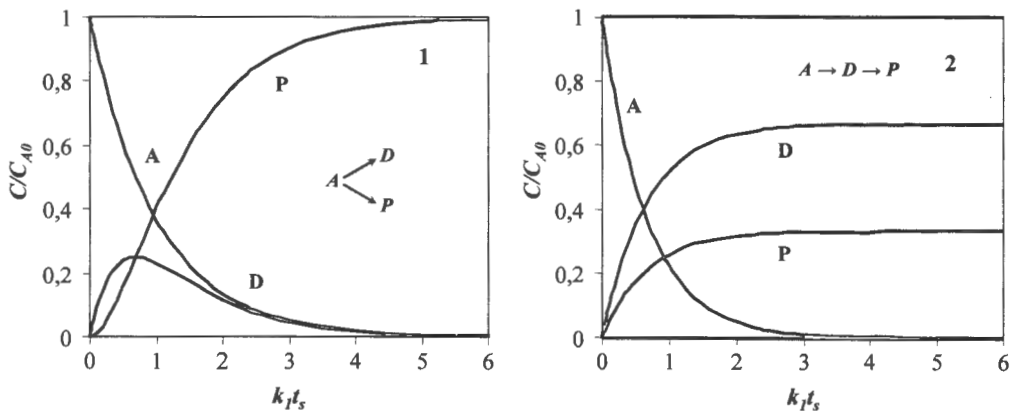
• Réactions consécutives : les expressions des concentrations réduites en f ($k_1 t_s$) sont tirées des équations (22), (23) et (24) du cours :

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = exp(-k_1 t_s)$$

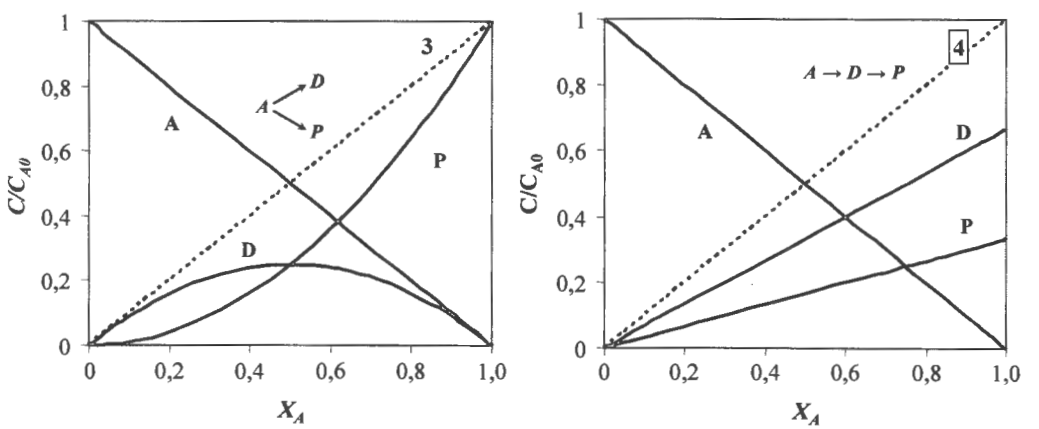
$$\frac{C_D}{C_{A0}} = \frac{k_1}{k_1 + k_2} \cdot [exp(-k_1 t_s) - exp(-k_2 t_s)] = \frac{2}{3} \cdot [exp(-k_1 t_s) - exp(-k_2 t_s)]$$

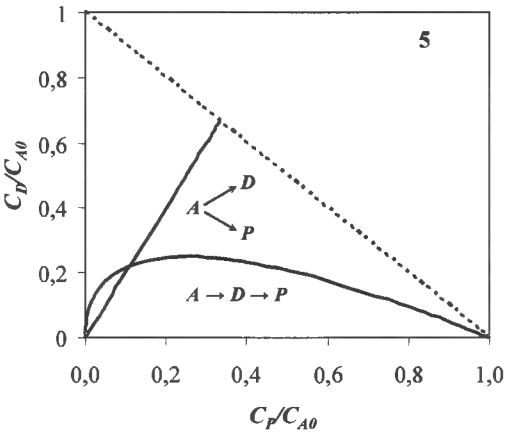
$$\frac{C_P}{C_{A0}} = 1 - \frac{C_A - C_D}{C_{A0}}$$

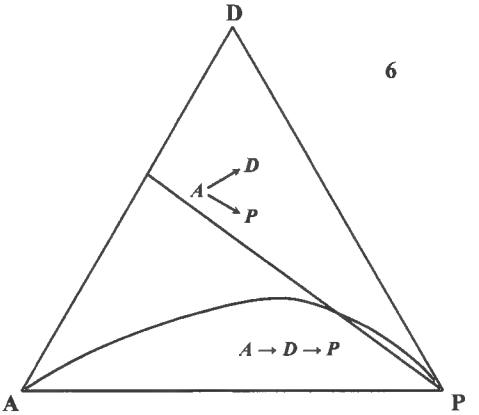
Les concentrations réduites C_i/C_{A0} sont portées, en fonction du nombre cinétique $k_1 t_s$ dans les figures 1 (réactions compétitives) et 2 (réactions successives).



A partir de ces figures, on peut établir les diagrammes C_i/C_{A0} en fonction de X_A, le taux de conversion de A (Fig. 3 et 4) qui permettent d'accéder aux rendements. La sélectivité S est tirée des graphiques donnant C_D/C_{A0} en f (C_P/C_{A0}) (Fig. 5) ou encore du diagramme triangulaire équilatéral de la figure 6.







6-2 Les réactions compétitives : A + B → D et A + B → P sont mises en œuvre en phase liquide à partir d'un mélange de A et B purs. Ces deux réactifs ont une masse volumique telle que 15 moles de l'une ou de l'autre ou de leur mélange sont contenues dans un litre.

A la température choisie, les vitesses de formation de D, produit désiré et de P, produit secondaire, exprimées en $mol.L^{-1}.min^{-1}$, sont égales à :

$$r_D = 3\, C_A\, C_B^{\,0,3} \qquad \text{et} \qquad r_P = C_A^{\,0,5}\, C_B^{\,1,8}$$

Déterminer le rendement en produit désiré D et la composition du mélange réactionnel en sortie de réacteur pour différentes compositions du mélange d'alimentation :

1) Mélange équimolaire de A et B, conversion de A égale à 90 % ; a) réacteur parfaitement agité continu ; b) réacteur en écoulement piston.

2) A étant peu coûteux, il est suggéré d'opérer avec un grand excès de ce réactif : 95 % de A et 5 % de B dans le mélange d'alimentation, la conversion du réactif limite étant de 90 % ; a) réacteur parfaitement agité continu ; b) réacteur en écoulement piston.

Calculer, pour chaque réacteur et mélange d'alimentation choisis, le volume de réacteur nécessaire pour traiter 100 moles de B par minute.

Solution : Pour chacun des réacteurs, le rendement global (Ψ) en produit désiré D est obtenu à partir de l'expression du rendement instantané :

$$\Psi'_{D/A} = \frac{r_{A\rightarrow D}}{r_A} = \frac{r_D}{r_A} = \frac{3C_A C_B^{\,0,3}}{3C_A C_B^{\,0,3} + C_A^{\,0,5} C_B^{\,1,8}} = \frac{1}{1 + (C_A^{\,-0,5} C_B^{\,1,5} / 3)} \qquad (1)$$

Pour un réacteur parfaitement agité continu (RPAC) :

$$\Psi_{D/A} = \left(\frac{F_D}{(F_{A0} - F_A)}\right)_{sortie} = \left(\frac{C_D}{(C_{A0} - C_A)}\right)_{sortie} = (\Psi'_{D/A})_{sortie} \qquad (2)$$

Pour un réacteur piston (RP) :

$$\Psi_{D/A} = \left(\frac{F_D}{(F_{A0} - F_A)}\right)_{sortie} = \left(\frac{C_D}{(C_{A0} - C_A)}\right)_{sortie} = -\frac{\int dC_D}{\int dC_A} = -\frac{\int \psi'_{D/A} \cdot dC_A}{C_{A0} - C_{As}} \qquad (3)$$

1) Les concentrations de A et B à l'entrée des réacteurs (C_{A0}= C_{B0}) sont égales à 15/2= 7,5 mol.L^{-1}, celles de sortie à C_{A0} $(1-X_A)$ puisque la réaction est mise en œuvre en phase liquide donc le débit volumique constant (Q= Q_0), d'où : C_{As}=C_{Bs} =7,5 (1−0,9)= 0,75 mol.L^{-1}.

a) RPAC : $$\Psi_{D/A} = (\Psi'_{D/A})_{sortie} = \frac{1}{1+(C_{As}{}^{-0,5} C_{Bs}{}^{1,5}/3)} = \frac{1}{1+(C_{As}/3)} = 0,8$$

De ce rendement en D, on peut tirer de l'équation (2), la concentration C_{Ds} : (7,5 –0,75)/ 0,8 = 5,4 mol.L^{-1} ; celle de P se déduit de $C_{A0} - C_{As} - C_D$= 1,35 mol.L^{-1}. La somme des concentrations des espèces (C_t) est égale à 8,25 mol.L^{-1}. Le pourcentage molaire de chaque espèce i est égal à $100 \times C_i/C_t$.

Composition du mélange réactionnel de sortie : **9,1 % mol de A et de B, 16,35 % de P et 65,45 % du produit désiré D.**

b) RP : $$\Psi_{D/A} = -\frac{\int \Psi'_{D/A} \cdot dC_A}{C_{A0} - C_A} = -\frac{1}{6,75} \cdot \int_{7,5}^{0,75} \frac{dC_A}{1+(C_A/3)} = \frac{3}{6,75} \cdot \left[ln\left(1+\frac{C_A}{3}\right)\right]_{0,75}^{7,5} = 0,459$$

D'où :C_{Ds}= 3,1 mol.L^{-1} ; C_{Ps}= 3,65 mol.L^{-1}

Composition du mélange réactionnel de sortie : **9,1 % mol de A et de B, 44,25 % de P et 37,55 % du produit désiré D.**

Le réacteur piston est donc moins sélectif que le réacteur parfaitement agité continu. Ceci est dû au fait que l'ordre global de la réaction donnant le produit désiré D (1,3) est plus petit que celui de la réaction donnant le produit secondaire P (2,3).

2) Le raisonnement doit être mené sur le réactif clé B. A l'entrée des réacteurs, les concentrations de A et de B sont : C_{A0}= 14,25 mol.L^{-1} et C_{B0}= 0,75 mol.L^{-1}. En sortie, ces concentrations sont :

$$C_{Bs} = C_{B0} \cdot (1-X_B) = 0,075 \text{ mol.L}^{-1} \text{ et } C_{As} = C_{A0} - (C_{B0} - C_{Bs}) = 13,575 \text{ mol.L}^{-1}.$$

a) RPAC : $$\Psi_{D/B} = (\Psi'_{D/B})_{sortie} = \frac{1}{1+(C_{As}{}^{-0,5} C_{Bs}{}^{1,5}/3)} = 0,998$$

dont on déduit les concentrations de D et P en sortie : $C_D \approx$ 0,674 mol.L^{-1} et C_P= 0,0014 mol.L^{-1}. La concentration totale en sortie C_t est égale à : 14,325 mol.L^{-1}.

Composition du mélange réactionnel de sortie : **94,75 % mol de A, 0,55 % de B, 0,001 % de P et 4,7 % du produit désiré D.**

b) RP : $$\Psi_{D/B} = -\frac{\int \psi'_{D/B} \cdot dC_B}{C_{B0} - C_B} = -\frac{1}{0,675} \int_{0,75}^{0,075} \frac{dC_B}{1+(C_A{}^{-0,5} C_B{}^{1,5}/3)} \qquad (4)$$

En remplaçant C_B par $C_{B0} \cdot (1-X_B)$, dC_B par $-C_{B0} \cdot dX_B$ et C_A par $C_{A0} - (C_{B0} - C_B) = C_{B0} \cdot (19 - X_B)$, l'équation (4) devient :

$$\Psi_{D/B} = \frac{C_{B0}}{0,675} \int_0^{0,9} \frac{dX_B}{1+\left\langle [C_{B0}(19-X_B)]^{-0,5} \cdot [C_{B0}(1-X_B)]^{1,5}/3 \right\rangle} \qquad (5)$$

L'intégration numérique de cette équation donne : $\Psi_{D/B}$= **0,9755** ce qui donne C_{Ds}= 0,658 mol.L^{-1} et C_{Ps}= 0,0165 mol.L^{-1}.

Composition du mélange réactionnel de sortie : **94,75% mol de A, 0,55% de B, 0,115% de P et 4,6% du produit désiré D.**

3) Volume des réacteurs :

RPAC : Le bilan de matière pour le réactif B s'écrit : $r_{Bs} V = F_{B0} X_B$= 90 mol.min^{-1} d'où :

$$V = F_{B0} X_B / r_{Bs} \text{ avec } r_{Bs} = r_{Ds} + r_{Ps} = 3 \cdot C_{As} C_{Bs}^{0,3} + C_{As}^{0,5} C_{Bs}^{1,8}$$

Dans le cas 1a : $C_{As} = C_{Bs}$= 0,75 mol.L^{-1}, ce qui donne r_{Bs}= 2,58 mol.L^{-1}.min^{-1} et $V \approx$ **35 L**

Dans le cas 2a : C_{Bs}= 0,075 mol.L^{-1} et C_{As}= 13,575 mol.L^{-1}, ce qui donne r_{Bs}= 18,76 mol.L^{-1}.min^{-1} et $V \approx$ **4,8 L**

RP : Le bilan de matière dans une tranche dV perpendiculaire à l'écoulement s'écrit : $r_B\, dV = F_{B0}\, dX_B$ dont on tire :

$$V = F_{B0} \cdot \int \frac{dX_B}{r_B} \qquad (6)$$

Dans le cas 1b : $r_B = r_D + r_P = 3 \cdot C_A C_B^{0,3} + C_A^{0,5} C_B^{1,8} = 3 \cdot C_B^{1,3} + C_B^{2,3}$ avec $C_B = C_{B0} \cdot (1 - X_B)$

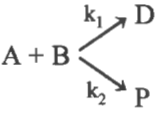
Après remplacement de r_B= f (X_B) dans l'équation (6), l'intégration numérique de X_B= 0 à 0,9 donne :

$$V \approx \mathbf{4,7\ L}$$

Dans le cas 2b, en utilisant la même procédure avec les concentrations de A et B exprimées plus haut en f (X_B) donne : $V \approx$ **2,9 L**

Dans tous les cas, le réacteur piston est plus efficace que le réacteur parfaitement agité continu, ce qui était attendu puisque les ordres de réaction sont positifs. Par ailleurs, opérer avec un excès d'un réactif augmente comme prévu et de façon importante l'efficacité des réacteurs.

6-3 En phase liquide, et à la température T choisie, les réactifs A et B se transforment à la fois dans les produits désirés appelés D et dans des produits non souhaités P :



Les vitesses de formation de D et de P exprimées en mol.L^{-1}.h^{-1} s'écrivent :

$$r_D = 4,5\, C_A^{0,4} C_B^{1,6} \quad \text{et} \quad r_P = 0,9\, C_A^{1,4} C_B^{0,6}$$

1) Parmi les valeurs a), b) et c) du rapport des concentrations de A et de B dans l'alimentation, quelle est celle qui donne la sélectivité la plus élevée en D à la sortie d'un

réacteur continu idéal (réacteur parfaitement agité ou réacteur en écoulement piston) :

a) $C_{A0}/C_{B0}= 1$; b) $C_{A0}/C_{B0}= 40$; c) $C_{B0}/C_{A0}= 40$

2) Le coût de la séparation des produits D et P étant très élevé, la sélectivité est le critère retenu pour le choix du réacteur. Quel réacteur continu idéal : réacteur parfaitement agité ou réacteur en écoulement piston faut il choisir pour les valeurs de C_{A0}/C_{B0} de la question 1 ?

3) Déterminer pour ces trois valeurs, la fraction d'impureté P dans le mélange réactionnel de sortie pour une conversion du réactif clé de 90 %.

Solution :

1) La sélectivité en D est d'autant plus grande que le rapport S' des vitesses de formation de D et de P est grand. Ce rapport s'écrit :

$$S' = \frac{r_D}{r_P} = \frac{4{,}5 \cdot C_A^{\,0,4} \cdot C_B^{\,1,6}}{0{,}9 \cdot C_A^{\,1,4} \cdot C_B^{\,0,6}} = 5 \cdot \frac{C_B}{C_A}$$

La sélectivité instantanée, donc la sélectivité globale en D est d'autant plus grande que C_B/C_A donc que C_{B0}/C_{A0} est grand d'où la valeur la plus élevée pour $\boldsymbol{C_{B0}/C_{A0}= 40}$.

2) Dans le cas où $C_{B0}= 40\ C_{A0}$, on peut considérer que quelle que soit la conversion du réactif limite (X_A), $C_B \approx C_{B0}$, d'où :

$$S' = \frac{r_D}{r_P} = 5 \cdot \frac{C_B}{C_A} = \frac{5C_{B0}}{C_A} = \frac{5C_{B0}}{C_{A0}(1-X_A)} = \frac{200}{(1-X_A)}$$

La sélectivité augmente donc avec la conversion de A, ce qui conduit à choisir un réacteur parfaitement agité continu (RPAC), réacteur qui fonctionne dans les conditions de sortie.

3) Dans le RPAC, le rendement global Ψ en impureté P par rapport au réactif limite (par exemple A) est égal au rendement instantané Ψ' :

$$\Psi_{P/A} = \Psi'_{P/A} = \frac{r_P}{r_A} = \frac{0{,}9 \cdot C_A^{\,1,4} \cdot C_B^{\,0,6}}{0{,}9 \cdot C_A^{\,1,4} \cdot C_B^{\,0,6} + 4{,}5 \cdot C_A^{\,0,4} \cdot C_B^{\,1,6}} = \frac{1}{1 + \dfrac{4{,}5 \cdot C_A^{\,0,4} \cdot C_B^{\,1,6}}{0{,}9 \cdot C_A^{\,1,4} \cdot C_B^{\,0,6}}} = \frac{1}{1 + \dfrac{5 \cdot C_B}{C_A}}$$

a) $C_{A0}/C_{B0}= 40$

Dans ce cas, B est le réactif limite et la concentration en A (C_A) peut être considérée constante ($C_A \approx C_{A0}$), d'où :

$$\Psi_{P/B} = \frac{1}{1 + 5 \cdot \dfrac{C_{B0} \cdot (1-X_B)}{C_{A0}}} = \frac{1}{1 + \dfrac{(1-X_B)}{8}} = \frac{1}{\dfrac{8+(1-X_B)}{8}} = \frac{8}{9-X_B} = 0{,}988$$

b) $C_{A0}= C_{B0}$

Dans ce cas, les concentrations en A (C_A) et en B (C_B) sont égales quel que soit le taux de conversion, d'où :

$$\Psi_{P/A} = \Psi_{P/B} = \frac{1}{1 + 5 \cdot \dfrac{C_B}{C_A}} = \frac{1}{1+5} = 0{,}167$$

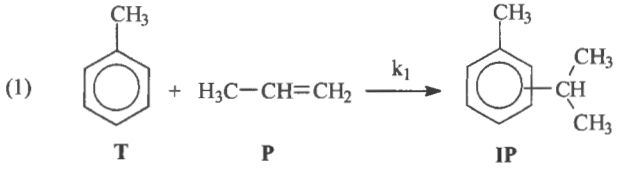
c) $C_{B0}/C_{A0}= 40$

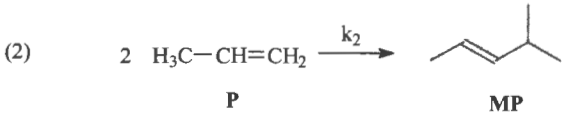
Dans ce cas (inverse du cas a)), A est le réactif limite et la concentration en B (C_B) peut être

considérée constante ($C_B \approx C_{B0}$), d'où :

$$\Psi_{P\ A} = \frac{1}{1+5\cdot\frac{C_{B0}}{C_{A0}\cdot(1-X_A)}} = \frac{1}{1+\frac{200}{1-X_A}} = \frac{1}{\frac{201-X_A}{1-X_A}} = \frac{1-X_A}{200-X_A} = 5.10^{-4}$$

6-4 L'alkylation du toluène (T) par le propène (P) est étudiée, à 200°C, en phase gaz dans un réacteur tubulaire que l'on assimile à un réacteur en écoulement piston. La formation désirée d'isopropyltoluène IP (réaction 1) est accompagnée de la dimérisation du propène en méthylpentènes MP (réaction 2).





1) Expliquer pourquoi il est préférable d'opérer avec un rapport molaire toluène/propène supérieur à l'unité.

2) Le réacteur est alimenté par un mélange de toluène, de propène et d'un inerte I, dans les proportions molaires 5 / 1 / 10. Sachant qu'à cette température, le rapport des constantes de vitesse k_1/k_2 est égal à 5 déterminer pour une conversion du propène en sortie de réacteur de 25 %, le rendement et la sélectivité en isopropyltoluène par rapport au propène.

Hypothèses simplificatrices: Réactions 1 et 2 élémentaires et irréversibles, concentration du toluène constante tout au long du réacteur.

Solution :

1) Pour favoriser l'alkylation (réaction 1), il est préférable d'opérer avec un excès de toluène. En effet, plus le rapport toluène / propène (T/P) est élevé, plus la probabilité de réaction entre une molécule de propène et une molécule de toluène est grande devant celle de la réaction 2 entre deux molécules de propène. Par ailleurs, le toluène en excès entre en compétition avec les isopropyltoluènes IP pour réagir avec le propène, ce qui limite la réaction de dialkylation non désirée.

2) On peut écrire la réaction de la façon suivante :

$$T + P \xrightarrow{k_1} IP \qquad r_1 = k_1 C_T C_P$$

$$2\,P \xrightarrow{k_2} MP \qquad r_2 = k_2 C_P^2$$

Le rendement global en isopropyltoluènes par rapport au réactif limite (propène) s'écrit :

$$\Psi_{IP/P} = -\frac{1}{C_{P0}-C_P}\cdot\int_{C_{P0}}^{C_P}\Psi'_{IP\ P}\cdot dC_P$$

avec $\Psi'_{IP\ P} = \dfrac{r_{IP}}{r_P} = \dfrac{k_1 \cdot C_T \cdot C_P}{k_1 \cdot C_T \cdot C_P + k_2 \cdot C_P^{\,2}} = \dfrac{1}{1 + \dfrac{k_2 \cdot C_P^{\,2}}{k_1 \cdot C_T \cdot C_P}} = \dfrac{1}{1 + \dfrac{k_2 \cdot C_P}{k_1 \cdot C_T}}$

Le toluène étant en large excès ($F_{T0} = 5\ F_{P0}$ donc $C_{T0} = 5\ C_{P0}$) on peut considérer que $C_T \approx C_{T0}$.
Avec $k_1/k_2 = 5$, on obtient :

$$\Psi'_{IP\ P} = \frac{1}{1 + \dfrac{C_P}{5 \cdot C_{T0}}} \quad \text{et} \quad \Psi_{IP\ P} = -\frac{1}{C_{P0} - C_P} \cdot \int_{C_{P0}}^{C_P} \left(\frac{dC_P}{1 + \dfrac{C_P}{5 \cdot C_{T0}}} \right)$$

En introduisant le taux de conversion du propène X_P : $C_P = C_{P0} \cdot (1 - X_P)$ et $dC_P = -C_{P0} dX_P$, on a :

$$\Psi_{IP\ P} = -\frac{1}{C_{P0} X_P} \cdot \int_0^{X_P} \left(\frac{-C_{P0} dX_P}{1 + \dfrac{C_{P0}(1 - X_P)}{5 \cdot C_{T0}}} \right) = \frac{1}{X_P} \cdot \int_0^{X_P} \left(\frac{dX_P}{1 + \dfrac{(1 - X_P)}{25}} \right) = \frac{25}{X_P} \cdot \int_0^{X_P} \left(\frac{dX_P}{26 - X_P} \right)$$

L'intégration conduit à : $\Psi_{IP\ P} = \dfrac{25}{X_P} \cdot [-\ln(26 - X_P)]_0^{X_P} = \dfrac{25}{X_P} \cdot \ln\left(\dfrac{26}{26 - X_P} \right)$

Pour $X_P = 0{,}25$, le rendement $\boldsymbol{\Psi_{IP/P} = 0{,}966}$

La sélectivité globale S est tirée de l'équation (13) : $\dfrac{1}{S} = \dfrac{1}{\Psi_{IP\ P}} - 1 = 0{,}035$ d'où $\boldsymbol{S = 28{,}6}$.

6-5 Soient les réactions consécutives du premier ordre cinétique : $A \xrightarrow{k_1} D \xrightarrow{k_2} P$

1) La transformation de A pur est mise en œuvre à la température T dans un réacteur parfaitement agité continu de 30 litres. Pour un débit d'alimentation de 15 L.min^{-1}, la conversion de A, X_A, est égale à 0,35, le rendement en D par rapport à A à 68 %. Calculer k_1 et estimer k_2.

2) Quel serait le rendement obtenu dans un réacteur en écoulement piston fonctionnant dans les mêmes conditions.

Solution :
1) La combinaison de l'équation du bilan de matière du RPAC pour le réactif A : $F_{Ae} - F_{As} = r_{As} V$ et de l'équation cinétique : $r_A = k C_A$ donne l'équation (27) du cours :

$C_A = \dfrac{C_{A0}}{1 + k_1 \cdot \tau}$ avec $C_A = C_{A0} \cdot (1 - X_A)$, ce qui conduit à : $k_1 = \dfrac{1}{\tau} \cdot \dfrac{X_A}{1 - X_A}$ où $\tau = V/Q_0 = 2$ min.

Cette équation donne : $\boldsymbol{k_1 = 0{,}269\ \text{min}^{-1}}$

Le report du point de coordonnées $X_A = 0{,}35$ et $\Psi = 0{,}68$ dans la figure 12 montre que $a = k_2/k_1$ est voisin de 1, mais ne permet pas de déterminer précisément sa valeur donc celle de k_2. La valeur de k_2 est tirée de l'équation (29) du cours :

$$\Psi' = \Psi = \frac{C_D}{C_{A0} - C_A} = \frac{1}{1 + k_2 \cdot \tau}.$$

On obtient : $k_2 = 0{,}235\ \text{min}^{-1}$ et $a = 0{,}875$

2) L'équation (24) du cours où t_s peut être remplacé par τ permet d'estimer le rendement en A :

$$\Psi_{D\ A} = \frac{C_D}{C_{A0} - C_A} = \frac{e^{-k_1 \cdot t_s} - e^{-k_2 \cdot t_s}}{(a-1) \cdot (1 - e^{-k_1 \cdot t_s})}.$$

On obtient : $\Psi_{D/A} = 0{,}784$

Le réacteur piston est donc plus sélectif que le réacteur parfaitement agité continu. Il est aussi plus efficace : l'utilisation de l'équation (21) du cours donne $X_A = 0{,}416$.

6-6 Soient les réactions consécutives du premier ordre cinétique : $A \xrightarrow{k_1} D \xrightarrow{k_2} P$, mises en œuvre dans divers réacteurs ou associations de réacteurs portés à la même température T et alimentés à raison de 5 $m^3.min^{-1}$ d'une solution de A pur (ne contenant ni D ni P). A la température T, $k_1 = 1\ \text{min}^{-1}$ et $a = k_2/k_1 = 0{,}2$. Quatre systèmes différents sont utilisés :

a) Un réacteur parfaitement agité continu de 10 m^3 ;
b) Deux réacteurs parfaitement agités continus en série de volume égal à 5 m^3 ;
c) Les mêmes réacteurs parfaitement agités continus utilisés en parallèle, le flux d'entrée se répartissant également dans les deux réacteurs ;
d) Un réacteur en écoulement piston de 10 m^3.

1) Quel est le système qui donne le rendement en produit désiré D le plus élevé ?

2) Déterminer les pourcentages de A, D et P dans le mélange en sortie des divers systèmes.

Solution :

1) La figure 12 montre que, quel que soit le rapport des constantes de vitesse k_2/k_1 et la conversion de A, le réacteur en écoulement piston (RP) donne un rendement en D plus élevé que le réacteur parfaitement agité continu (RPAC).Le système b de 2 RPAC en série étant intermédiaire entre le RP et la RPAC donne une valeur de rendement intermédiaire. Enfin le système c est équivalent au RPAC, conduisant au même rendement.

2) Pour les quatre systèmes utilisés, les concentrations de A, D et P sont tirées des bilans de matière et des équations cinétiques correspondantes. Les expressions de C_A et C_D ont été établies de cette manière dans le cours pour le RPAC (paragraphe 4.2.2.) et le RP (paragraphe 4.2.1.).

a) RPAC : L'équation (27) du cours donne C_A/C_{A0}, l'équation (28) C_D/C_{A0} :

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = \frac{1}{1 + k_1 \cdot \tau} \quad \text{et} \quad \frac{C_D}{C_{A0}} = \frac{k_1 \cdot \tau}{(1 + k_1 \cdot \tau) \cdot (1 + k_2 \cdot \tau)} \quad \text{avec } \tau = \frac{V}{Q_0} = 2\ min,$$ ce qui donne :

$C_A/C_{A0} = 0{,}333$; $C_D/C_{A0} = 0{,}478$. Par ailleurs, comme il n'y a pas de changement du débit molaire global, ni du débit volumique, la somme des concentrations est constante et égale à C_{A0}, donc :

$$C_P/C_{A0} = C_{A0}/C_{A0} - C_A/C_{A0} - C_D/C_{A0} = 0{,}189$$

Le mélange en sortie du RPAC est donc constitué de **33,3 % de A, 47,8 % de D et 18,9 % de P.**

b) Série de 2 RPAC: Les équations utilisées en a) permettent d'obtenir les concentrations réduites en sortie du premier RPAC (τ = 1 min) : C_{A1}/C_{A0}= 0,5 ; C_{D1}/C_{A0}= 0,417; C_{P1}/C_{A0}= 0,083

La composition en sortie du deuxième réacteur est tirée des bilans de matière pour le réactif et les produits.

Bilan pour A : $F_{A1}-F_{A2}= r_{A2}V= Q_0\ (C_{A1}-C_{A2})= k_1C_{A2}V$. En remplaçant V/Q_0 par τ(= 1 min) et en réorganisant, on obtient :

$$C_{A2} = \frac{C_{A1}}{1+k_1\tau} = \frac{C_{A0}}{(1+k_1\tau)^2}$$, ce qui donne : C_{A2}/C_{A0}= 0,25

Bilan pour D : $F_{D2}-F_{D1}=r_{D2}V =Q_0\ (C_{D2}-C_{D1})= (k_1C_{A2}-k_2C_{D2})\ V$ qui donne :

$$C_{D2} = \frac{k_1\tau C_{A2} + C_{D1}}{1+k_2\tau}$$ d'où C_{D2}/C_{A0}= 0,556

Par ailleurs, comme il n'y a pas de changement du débit molaire global, ni du débit volumique, la somme des concentrations est constante et égale à C_{A0}, donc :

$$C_P/C_{A0}= C_{A0}/C_{A0} - C_A/C_{A0} - C_D/C_{A0}= 0{,}194$$

Le mélange en sortie de la série est donc constitué de **25 % de A, 55,6 % de D et 19,4 % de P.**

c) Dans chaque RPAC en parallèle, le temps de passage est le même que dans le RPAC utilisé en a). Le mélange obtenu en sortie est donc identique, c'est-à-dire constitué de **33,3 % de A, 47,8 % de D et 18,9 % de P.**

d) RP : on utilise les équations (21) et (22) du cours :

$\frac{C_A}{C_{A0}} = e^{-k_1 \cdot t_s}$ et $\frac{C_D}{C_{A0}} = \frac{1}{a-1} \cdot (e^{-k_1 \cdot t_s} - e^{-k_2 \cdot t_s})$ où a= 0,2 et $t_s = \tau = V/Q_0$= 2 min , ce qui donne :

C_A/C_{A0}= 0,135 ; C_D/C_{A0}= 0,669. Par ailleurs, comme il n'y a pas de changement du débit molaire global, ni du débit volumique, la somme des concentrations est constante et égale à C_{A0}, donc :

$$C_P/C_{A0}= C_{A0}/C_{A0} - C_A/C_{A0} - C_D/C_{A0}= 0{,}196$$

Le mélange en sortie du RP est donc constitué de **13,5 % de A, 66,9 % de D et 19,6 % de P.**

Les résultats sont bien ceux attendus : le rendement en D dans le réacteur piston : 66,9 % est plus élevé que dans le RPAC et les deux RPAC en parallèle (47,8 %), une valeur intermédiaire étant obtenue pour la cascade de 2 RPAC (55,6 %).

6-7 Soit les réactions consécutives élémentaires :

$$2\,A \xrightarrow{k_1} D \qquad D \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} P$$

La première réaction est cinétiquement limitante ($k_1 << k_2$ et k_{-2}). Par ailleurs, à la température choisie (100°C), la constante d'équilibre K_c de la seconde réaction est égale à 2.

La transformation de A (C_{A0}= 1 mol.L^{-1}) en solution dans un inerte I, est mise en œuvre dans

un réacteur fermé. Après un temps de séjour de 100 s, le taux de conversion de A (X_A) est de 50 %.

1) Donner les valeurs des concentrations de A, D et P dans le mélange obtenu.

2) Même question pour la même valeur du temps de séjour si la concentration C_{A0} dans le réacteur fermé est deux fois plus grande.

Solution :

1) La réaction étant mise en œuvre en phase liquide, le volume du réacteur est constant et par conséquent : $C_A = C_{A0}\cdot(1-X_A) =$ **0,5 mol.L^{-1}.**

Pour déterminer les concentrations de D et P, il est intéressant de raisonner sur la transformation d'une mole de A (contenue ici dans 1 L de solution). Dans ce litre de solution, 0,5 mole de A a été transformée et comme 1 mole de A donne 0,5 mole de D qui peut se transformer en 0,5 mole de P, il y a 0,25 mole de D + P, donc $C_D + C_P = 0,25$ mol.L^{-1}. (1)

Par ailleurs, la réaction 1 étant cinétiquement limitante, le réactif D et le produit P de la réaction 2 sont pratiquement dans leur mélange équilibré. La constante d'équilibre de la réaction (2) s'écrit :

$$K_{c2} = \left(\frac{C_P / C^\circ}{C_D / C^\circ}\right)_{eq} = 2 \text{, d'où on tire : } C_D = \frac{C_P}{2} \quad (2)$$

Des relations (1) et (2), on tire : $C_D =$ **0,0833 mol.L^{-1}** ; $C_P =$ **0,167 mol.L^{-1}**

2) En combinant l'équation caractéristique du réacteur fermé, tirée du bilan de matière pour le réactif A: $-dn_A/dt_s = r_A V$ et l'équation cinétique de la réaction 1 : $r_A = k_1 C_A = k_1 n_A/V$, on obtient :

$$-\frac{dn_A}{dt_s} = k_1 . n_A$$

Comme $n_A = n_{A0}(1-X_A)$, cette équation devient : $\frac{dX_A}{1-X_A} = k_1 dt_s$ dont l'intégration donne :

$$X_A = 1 - exp(-k_1 t_s) \text{ ou encore } k_1 t_s = -ln(1-X_A) \quad (3)$$

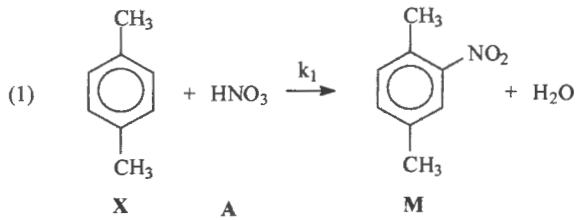
Cette équation montre que pour les réactions d'ordre 1, le taux de conversion ne dépend pas de C_{A0}. La conversion de A est donc la même pour $C_{A0} = 1$ mol.L^{-1} (question 1) et 2 mol.L^{-1} (question 2) soit 0,5. La concentration de A après 100 s est donc de **1 mol.L^{-1}**. Le raisonnement suivi dans la question 1 pour calculer C_D et C_P s'applique ici, conduisant à des valeurs de C_D et C_P doubles de celles trouvées précédemment soit : $C_D =$ **0,167 mol.L^{-1}** ; $C_P =$ **0,333 mol.L^{-1}.**

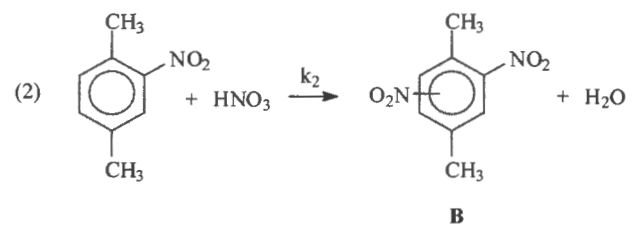
6-8 En phase liquide, le para-xylène conduit par nitration (qui est une réaction de substitution électrophile) au produit mononitré désiré M (réaction 1). Celui-ci se transforme en produits dinitrés D par la réaction 2 (Schéma). Le groupement NO_2 désactivant fortement le noyau aromatique, la réaction 2 est plus lente que la réaction 1 ($k_2 < k_1$) et la formation de produits trinitrés, encore plus lente, n'est pas observée.

1) La réaction est mise en œuvre dans un réacteur parfaitement agité continu de volume V. Le mélange introduit à l'entrée du réacteur contient 1 mol.L^{-1} de para-xylène (X) et 1,12 mol.L^{-1} d'acide nitrique (A). Les concentrations en X et en A mesurées en sortie de réacteur sont

respectivement égales à 0,215 et 0 mol.L^{-1}.
En déduire le rapport des constantes de vitesse k_2/k_1 ainsi que le rendement en produit mono-nitré.

2) Quel doit être le rapport des concentrations en X et en A à l'entrée du réacteur (C_{X0}/C_{A0}) pour qu'à sa sortie tout l'acide soit consommé et que le rendement en produit désiré M soit maximal ?





3) Même question pour un réacteur en écoulement piston.

Solution :
1) Les réactions mises en jeu:

$$X + A \xrightarrow{k_1} M \qquad r_1 = k_1 C_X C_A$$

$$M + A \xrightarrow{k_2} B \qquad r_2 = k_2 C_M C_A$$

peuvent s'écrire sous la forme d'un processus successif : X → M → B ou d'un processus compétitif, A se transformant parallèlement en M et B. Ce type de réactions mixtes fait l'objet du paragraphe 5 de ce chapitre.

Le réacteur utilisé étant un RPAC, la figure 15 peut être utilisée pour déterminer le rapport des constantes de vitesse k_2/k_1. Cette figure représente l'évolution de la concentration réduite de M (C_M/C_{X0}) en fonction du taux de conversion du p-xylène X_X, pour diverses valeurs de k_2/k_1 et du rapport $(C_{A0}-C_{As})/C_{X0}$. A partir des valeurs, connues ici de X_X et de $(C_{A0}-C_{As})/C_{X0}$, les deux autres paramètres peuvent donc être obtenus. La réaction étant mise en œuvre en phase liquide, le débit volumique ne varie pas et :

$$X_X = \frac{C_{X0} - C_{Xs}}{C_{X0}} = \frac{1-0{,}215}{1} = 0{,}785 \text{ . Par ailleurs, on a : } \frac{C_{A0} - C_{As}}{C_{X0}} = \frac{1{,}12-0}{1} = 1{,}12$$

Pour obtenir k_2/k_1, il suffit donc de tracer dans le graphique de la figure 15, la droite joignant le point de la diagonale pour la valeur hypothétique X_X= 1,12, plus simplement le point de la verticale pour X= 1 (d'ordonnée 2−1,12= 0,88) au point de l'abscisse pour X_X= 0,56. Le point de cette droite d'abscisse 0,785 est le point de fonctionnement du RPAC. On peut remarquer que ce point est proche du maximum de la courbe (C_M/C_{X0}) en f (X_X).

Ce point correspond à: $k_2/k_1 = \mathbf{0,2}$. Son ordonnée donne : $C_M/C_{X0} = 0,46$ d'où $C_M = 0,46$ mol.L^{-1}. Le rendement en M par rapport au para-xylène, en sortie de réacteur, est donc égal à :

$$\Psi_{M\ X} = \frac{C_M}{C_{X0} - C_{Xs}} = \frac{0,46}{1 - 0,215} = 0,586 = \mathbf{58,6\ \%}$$

2) Le rendement maximal en M est donné par le maximum de la courbe $C_M/C_{X0} = f(X_X)$ de la figure 15, pour $k_2/k_1 = 0,2$. Cette valeur correspond à un rapport $(C_{A0} - C_{As})/C_{X0}$ d'environ **0,9** et puisque $C_{As} = 0$, ce rapport est aussi le rapport C_{A0}/C_{X0}.

3) Dans un réacteur en écoulement piston le rapport $(C_{A0} - C_{As})/C_{X0}$ (donc C_{A0}/C_{X0}), tiré de la figure 14 en suivant la même procédure est égal à **1,1**.

6-9 Soient les réactions élémentaires suivantes réalisées en phase liquide dans diverses conditions en présence d'un inerte I :

$$\begin{aligned} A + B &\rightarrow D \quad \text{de constante cinétique } k_1 \\ D + B &\rightarrow P \quad \text{de constante cinétique } k_2 \end{aligned}$$

1) Pour chacune des expériences suivantes, estimer le rapport k_2/k_1 des constantes de vitesse :

a) On ajoute rapidement dans un récipient agité contenant l'inerte I porté à la température T_1 souhaitée, une mole de A et 1,25 moles de B. Les réactions sont assez lentes pour que l'on puisse considérer comme négligeable la conversion de A avant que le milieu soit homogène et sa température égale à T_1. En fin de réaction, l'analyse montre la présence de 0,46 moles de D dans le récipient.

b) Dans un réacteur parfaitement agité continu porté à une température T_2, on introduit un mélange de I, A ($C_{A0} = 1$ mol.L^{-1}) et B ($C_{B0} = 1,25$ mol.L^{-1}). L'analyse du mélange de sortie montre qu'il contient 0,425 mol L^{-1} de A et 0,35 mol L^{-1} de B.

2) Un réacteur fermé porté à une température T_3 telle que $k_2/k_1 = 1$ est utilisé.
Sachant qu'à temps de séjour nul, les concentrations de A et B sont égales à : $C_{A0} = 1$ mol.L^{-1} et $C_{B0} = 0,5$ mol.L^{-1}, déterminer la composition du mélange réactionnel en fin de réaction.

Solution :

1a) Les réactions ne sont observées qu'après addition des réactifs et homogénéité du milieu, ce qui signifie que le récipient peut être considéré comme un réacteur fermé uniforme. Par ailleurs, la fin de réaction signifie que B qui participe aux deux réactions est totalement consommé. La figure 14, correspondant au réacteur fermé utilisé ici permet d'estimer la valeur du rapport k_1/k_2. Cette figure représente l'évolution de la concentration réduite de D (C_D/C_{A0}) en fonction du taux de conversion du réactif A (X_A), pour diverses valeurs de k_2/k_1 et du rapport $(C_{B0} - C_B)/C_{A0}$. A partir des valeurs connues ici de $C_D/C_{A0} = 0,46$ et de $(C_{B0} - C_B)/C_{A0} = 1,25$, les deux autres paramètres peuvent donc être tirés de la figure 14 :

$$X_A \approx 0,85 \text{ et } \mathbf{k_2/k_1 = 0,5}$$

Un raisonnement simple permet d'obtenir plus précisément la valeur de X_A : Les 0,46 mol de D trouvées dans le mélange réactionnel proviennent de la transformation par la réaction 1 : A + B → D de 0,46 mol de A et de 0,46 mol de B. Le reste de B consommé soit 1,25 − 0,46 = 0,79 mol ont servi à

la formation de 0,79/2 = 0,395 mol de S par la suite des réactions 1 et 2 avec consommation de 0,395 mol de A. Le nombre total de moles de A consommées est donc de 0,46 + 0,395 = 0,855 mol et la conversion de A égale à 0,855.

Une solution algébrique peut aussi être utilisée :
On suppose qu'en fin de réaction, la réaction 1 (A + B →D) s'est produite x fois, la réaction 2 (D + B → P) y fois On peut donc écrire que :

x moles de A + $(x + y)$ moles de B ont donné $(x-y)$ moles de D + y moles de P

L'énoncé donne $x + y = 1,25$ et $x - y = 0,46$, ce qui donne par addition : $2x = 1,71$. Le nombre de moles de A consommées x est donc égal à 0,855 ($X_A = 0,855$).

1b) La figure 15 (similaire à la figure 14) qui correspond au RPAC utilisé ici permet d'estimer la valeur du rapport k_1/k_2.
De l'énoncé, on peut tirer $X_A = (1 - 0,425)/1 = 0,575$ et $(C_{B0}-C_B)/C_{A0} = (1,25 - 0,35)/1 = 0,9$, ce qui donne $\boldsymbol{k_2/k_1 = 1}$

2) Pour ce système réactionnel mixte, la réaction s'arrête lorsque B est totalement consommé. A partir des valeurs de $C_B = 0$, donc de $(C_{B0}-C_B)/C_{A0} = 0,5$ et de $k_2/k_1 = 1$ la figure 14 donne le taux de conversion : $X_A = 0,4$ et $C_D/C_{A0} = 0,3$.

On connaît donc les concentrations de A, B et D en fin de réaction, soit : $C_A = C_{A0}(1-X_A) =$ **0,6 mol.L^{-1}**, $C_B = 0$, $C_D =$ **0,3 mol L^{-1}**.

Un raisonnement simple permet d'obtenir la valeur de C_P. La réaction 1 : A + B → D a consommé 0,4 mol de A par litre de solution, réagissant avec 0,4 mol de B. Le reste de B soit **0,1 mol.L^{-1}** a donc été consommé dans la réaction 2 : D + B → P avec production de 0,1 mol.L^{-1} de P. C_P est donc de 0,1 mol.L^{-1}. La distribution (% mol) des réactifs et produits dans leur mélange est tirée du rapport entre ces concentrations et leur somme : 1 mol.L^{-1} : 60 % de A, 0 % de B, 30 % de D et 10 % de P.

La solution algébrique développée en 1a peut aussi être utilisée :

x moles de A + $(x + y)$ moles de B ont donné $(x-y)$ moles de D + y moles de P

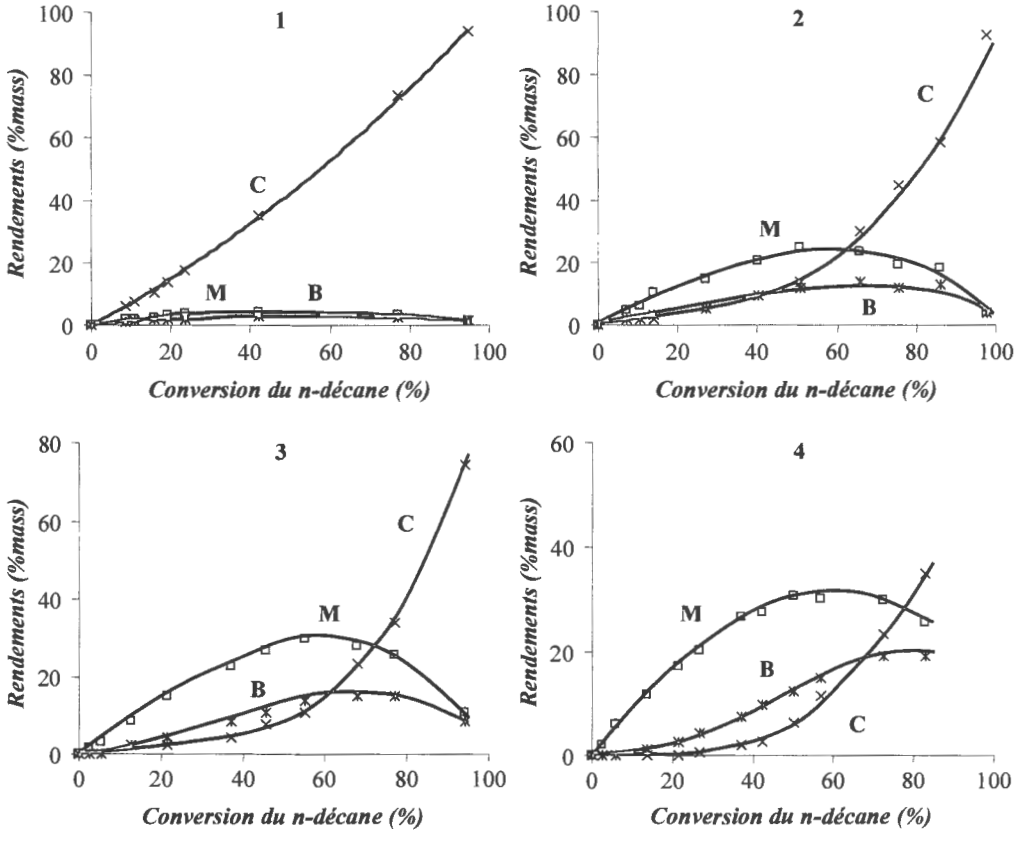
En fin de réaction, pour un litre de solution, $x = 0,4$, $x + y = 0,5$ mol, donc $y = 0,1$ mol. C_P est donc égal à 0,1 mol.L^{-1}

6-10 La transformation du n-décane (nD) est mise en œuvre dans un réacteur à lit fixe contenant un catalyseur bifonctionnel Pt/zéolithe acide. Ce réacteur peut être considéré comme un réacteur en écoulement piston.

Trois grandes familles de produits sont obtenues: isomères monobranchés M (tels que les méthylnonanes), isomères bi (tels que les diméthyloctanes) et tribranchés B et produits de craquage C, essentiellement constitués d'alcanes ayant de 4 à 6 atomes de carbone (C_4-C_6). La distribution (en % mol) des produits formés pour un taux de conversion du nD égal à 50 %, est donnée ci-après : % de produits M : 48,4 %, de produits B : 26,4 %, de produits C : 25,2 % dont C_3=1,0 %; C_4= 7,0 %; C_5 =8,3 %; C_6= 7,0 %; C_7= 1,9 %

1) Calculer les rendements massiques en M, B et C : a) par rapport à nD introduit dans le réacteur, b) par rapport à nD consommé.

2) Les figures ci-dessous montrent pour quatre catalyseurs de teneur en platine croissante l'évolution des rendements massiques (par rapport à nD introduit dans le réacteur) en produits M, B et C en fonction de la conversion de nD observée. Etablir le schéma réactionnel pour chacun de ces catalyseurs.



Solution :

1) Le rendement de chaque produit par rapport à nD introduit correspond à la conversion de nD en ce produit, c'est-à-dire à son pourcentage massique dans le mélange réactif-produits. Le taux de conversion de nD est donc la somme de ces pourcentages massiques.

L'énoncé donne la distribution molaire des produits dans leur mélange (et non dans le mélange réactif-produits), distribution dont on peut tirer la distribution massique de chacun des produits dans leur mélange. Les fractions massiques obtenues, rapport des quantités de nD transformés en produits sur la quantité totale de nD transformé sont donc les rendements par rapport à nD transformé (question 1b).

Pour obtenir les rendements par rapport au réactif introduit, les rendements par rapport à nD transformé doivent être multipliés par le taux de conversion (question 1a).

b) Le pourcentage massique d'une espèce i dans le mélange des j espèces produites s'écrit : $\%mass(i) = \frac{100 \cdot M_i x_i}{\sum_{j \neq i} M_j x_j}$ où M est la masse molaire.

Par exemple, pour les isomères monobranchés M :

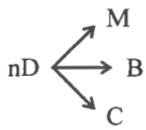
$$\%mass(M) = \frac{100\times142\times48{,}4}{142\times48{,}4+142\times26{,}4+44\times1{,}0+58\times7+72\times8{,}3+86\times7+100\times1{,}9} = 55{,}2\ \%$$

Les valeurs obtenues de la même manière pour chacun des produits qui sont aussi les valeurs de leur rendement par rapport à nD transformé, sont :

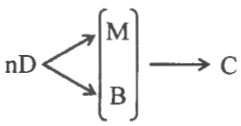
M : 55,2 %, B : 30,1 %, C_3 : 0,35 %, C_4 : 3,25 %, C_5 : 4,8 %, C_6 : 4,8 %, C_7 : 1,5 %, soit pour tous les produits de craquage C : 14,7 %

a) Les rendements par rapport à nD introduit sont égaux à ces valeurs multipliées par le taux de conversion : 0,5 soit : **M : 27,6 %, B : ≈ 15 % et C : 7,4 %.**

2) Pour les deux premiers catalyseurs (Fig. 1 et 2), tous les produits (M, B et C) semblent directement formés à partir de nD. Ce sont donc des produits primaires apparents et toutes les réactions se font parallèlement (schéma réactionnel compétitif).



Sur le troisième catalyseur (Fig. 3) seuls les isomères (M et B) apparaissent comme des produits primaires. Les produits de craquage C ne sont pas directement formés (tangente initiale nulle) ; ils résultent de la transformation secondaire de M et de B. Le schéma réactionnel est donc :

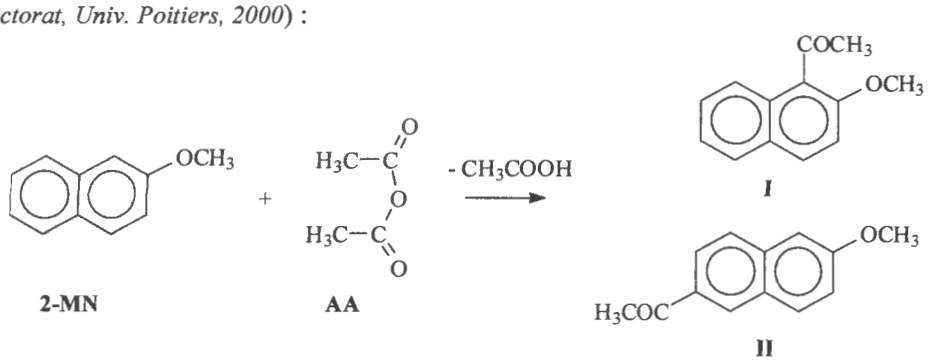


Enfin, sur le quatrième catalyseur, seule la formation des isomères monobranchés est primaire. Les isomères bibranchés sont formés secondairement à partir des isomères monobranchés puis se craquent. Le schéma réactionnel est donc consécutif :

$$nD \longrightarrow M \longrightarrow B \longrightarrow C$$

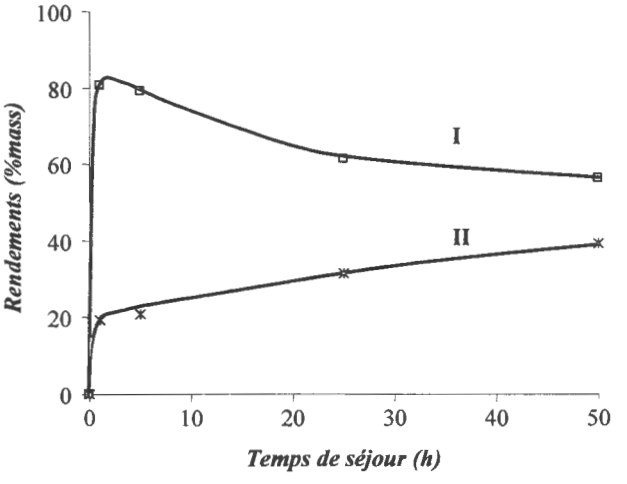
Remarque : Dans tous ces schémas, les réactions d'isomérisation devraient être figurées comme inversibles.

6-11 L'acétylation catalytique du 2-méthoxynaphtalène (2-MN) par l'anhydride acétique (AA) est mise en œuvre dans un réacteur fermé en présence d'un solvant (*E. Fromentin, Thèse de Doctorat, Univ. Poitiers, 2000*) :



1) Les isomères I et II (équations ci-dessus) sont formés en quantité importante (Figure ci-dessous). Proposer un schéma réactionnel pour la transformation du mélange 2-MN, AA.

2) La transformation de l'isomère I, en absence (a) et en présence de 2-MN (b), a été étudiée dans les conditions de l'acétylation. Dans le cas (a), l'isomère I se transforme lentement tandis que dans le cas (b), il conduit rapidement à l'isomère II. En s'appuyant sur cette observation, proposer un mécanisme pour l'isomérisation de I en II.

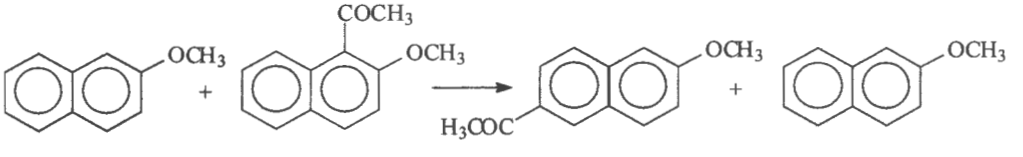


Solution :

1) Les deux isomères sont directement formés à partir du mélange 2-MN / AA : ce sont des produits primaires apparents. Par ailleurs, la figure montre une diminution du rendement en isomère I au profit de l'isomère II à partir d'un temps de séjour supérieur à 2 min. L'isomère I est donc transformé secondairement en isomère II. Le schéma réactionnel suivant rend compte de ces observations :



2) L'effet positif de la présence de 2-MN sur l'isomérisation de I en II suggère sa participation dans cette réaction. La réaction bimoléculaire de transacylation (échange du groupement acétyle entre une molécule de 2-MN et une molécule d'isomère I) écrite ci-dessous permet d'expliquer l'effet positif du 2-MN sur l'isomérisation de I en II.



2-MN **I** **II** **2-MN**

Chapitre VII
Modélisation des réacteurs. Distribution des temps de séjour.

1. Les réacteurs réels

1.1. Réacteurs idéaux et réacteurs réels

Dans les chapitres IV et V, le fonctionnement des réacteurs continus est illustré sur l'exemple simple de réacteurs idéaux opérant en régime permanent. Ces réacteurs correspondent à deux états extrêmes de mélange supposé intime à l'échelle moléculaire (microfluide) :

- Le réacteur parfaitement agité continu (RPAC) qui correspond à un mélange parfait. Dans ce réacteur, la composition du mélange réactionnel est uniforme et les valeurs du temps de séjour vont de zéro à l'infini.

- Le réacteur en écoulement piston dans lequel il n'y a aucun mélange dans la direction axiale : le mélange réactionnel progresse par tranches parallèles et indépendantes de composition uniforme n'échangeant pas de matière entre elles. Le temps de séjour est donc identique pour toutes les molécules.

Des dispositifs plus complexes : cascades de réacteurs parfaitement agités continus, réacteur piston à recyclage, dont le comportement est intermédiaire entre ceux des réacteurs idéaux RPAC et RP ont été également considérés.

Les réacteurs idéaux présentent un grand intérêt : ils sont très simples à traiter du point de vue cinétique, l'un ou l'autre est souvent le système optimal pour la mise en œuvre de la réaction désirée. C'est pourquoi dans la conception et la mise en œuvre des réacteurs industriels, on essaie généralement d'approcher leur comportement. Bien entendu, aucun réacteur réel ne se comporte exactement comme un réacteur idéal.

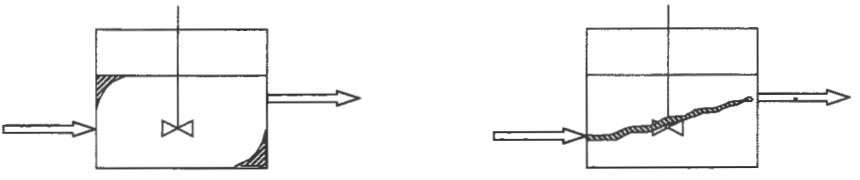
L'objectif de ce chapitre est de décrire les déviations de l'idéalité et leur effet sur l'efficacité des réacteurs. Seules des réactions simples, à stoechiométrie unique de la forme A $\rightarrow$ produits, mises en œuvre dans des réacteurs continus alimentés en réactif pur et opérant à débit volumique constant : $Q = Q_0$ sont considérées.

1.2. Déviations de l'idéalité

Même si dans la conception et la construction des réacteurs, on essaie d'approcher le comportement des réacteurs idéaux, les réacteurs réels diffèrent généralement des réacteurs idéaux. Ainsi :

- Dans un réacteur conçu comme un réacteur parfaitement agité continu, le mélange réactionnel peut stagner dans certaines zones (Fig. 1a). Dans ces zones

stagnantes, le temps de séjour est très long, donc la conversion du réactif très grande mais le mélange réactionnel correspondant ne sort que très lentement du réacteur. Le reste du mélange réactionnel passe moins de temps dans le réacteur qu'en absence de ces zones stagnantes et la conversion de sortie est plus faible. Un autre type de déviation de l'idéalité est montré dans la figure 1b : une partie du fluide sort directement du réacteur sans se mélanger avec le fluide présent dans le réacteur donc sans réagir. Ce court-circuit provoque donc aussi une diminution de l'efficacité du réacteur. Si ces deux exemples constituent des cas extrêmes généralement évitables, il est clair que dans les réacteurs réels, le mélange ne peut être parfait donc que leur efficacité et leur sélectivité sont différentes de celles du RPAC.



a b

***Figure 1** : Ecarts à l'idéalité d'un réacteur parfaitement agité continu : a) zones stagnantes ; b) court-circuit.*

- Dans les réacteurs dits en écoulement piston (RP), deux types de déviations de l'idéalité sont également possibles : mélange dans la direction longitudinale et mélange incomplet dans la direction radiale (Fig. 2a et b). Dans la figure 2a, l'alimentation et la sortie du réacteur sont telles que des remous et tourbillons provoquent un mélange dans la direction longitudinale. Dans le réacteur de la figure 2b, le régime d'écoulement du fluide est laminaire, au lieu d'être turbulent comme dans les réacteurs piston. Ceci a pour conséquences un mélange imparfait dans la direction radiale, un temps de séjour plus long au voisinage des parois et plus court prés du centre. Pour les deux types de déviation, la conversion est plus faible que dans un réacteur piston.



a b

***Figure 2** : Ecarts à l'idéalité d'un réacteur piston : a) mélange dans la direction longitudinale provoqué par des remous et tourbillons, b) mélange imparfait dans la direction radiale lié à un écoulement laminaire.*

La détermination de la *distribution des temps de séjour* (DTS) est le moyen choisi pour évaluer l'écart à l'idéalité des réacteurs. Toutefois, la DTS n'est pas toujours suffisante pour évaluer la conversion en sortie d'un réacteur réel. Deux autres paramètres doivent être considérés :

- L'état d'agrégation du fluide en écoulement dans le réacteur. En effet, les molécules peuvent rester groupées par paquets de petite dimension à l'échelle macroscopique, appelés domaines de ségrégation. Si ces paquets ne se défont pas lors de la traversée du réacteur, la ségrégation est totale : on a un macrofluide. Dans le cas général, la ségrégation est partielle et le fluide peut être considéré comme un mélange de macrofluide et de fluide intimement mélangé à l'échelle moléculaire (microfluide).

- La précocité du mélange des éléments du fluide, à savoir si ce mélange se produit tôt ou tard lors de l'écoulement dans le réacteur.

2. Distribution des temps de séjour

2.1 Fonction de distribution des temps de séjour

Pour présenter les notions fondamentales correspondantes, l'écoulement permanent, sans réaction et sans dilatation, d'un fluide simple dans un récipient est considéré.

Le temps de séjour t_s est défini dans le chapitre I : pour une molécule de réactif, t_s est le temps total que cette molécule passe dans le réacteur. Si la molécule est localisée dans un réacteur continu, deux temps peuvent être définis : le temps écoulé depuis son entrée dans le réacteur, appelé ici âge interne (α) et son espérance de vie (λ), c'est-à-dire le temps qu'il lui reste à passer dans le réacteur. La somme de ces temps est égale à t_s.

Si dans les réacteurs en écoulement piston, toutes les molécules restent un temps t_s identique, il n'en est pas de même ni dans les réacteurs parfaitement agités continus pour lesquels les valeurs des temps de séjour des molécules vont de zéro à l'infini, ni dans les réacteurs non idéaux. Pour ces deux types de réacteurs, seul le temps de séjour moyen $\overline{t_s}$ est immédiatement accessible.

Pour les réacteurs non idéaux, $\overline{t_s}$ ne permet pas d'estimer le taux de conversion. Pour cette estimation, la distribution des temps de séjour et souvent des données complémentaires sont indispensables. La distribution des temps de séjour (DTS) est généralement définie par une fonction $E(t_s)$ (Fig. 3) telle que $E(t_s)\cdot dt_s$ soit la fraction du courant de sortie contenant des molécules d'âge compris entre t_s et t_s+dt_s. La somme S de toutes les fractions est égale à 1 :

$$S = \int_0^\infty E(t_s)\cdot dt_s = 1 \qquad (1)$$

La surface hachurée S_1 de la figure 3 :

$$S_1 = \int_{t_1}^\infty E(t_s)\cdot dt_s = 1 \qquad (2)$$

représente la fraction ayant séjourné un temps plus long que t_1 dans le réacteur :

Un modèle simple permet de visualiser la distribution des temps de séjour dans un réacteur continu (*J. Villermaux, Techniques de l'Ingénieur, J-4 010*). Dans ce modèle, le fluide en écoulement est représenté par un nombre infini de filets parallèles en écoulement

piston, chacun de ces filets étant caractérisé par un temps de séjour t_s. Ce modèle simple peut être utilisé pour estimer la conversion en sortie du réacteur réel.

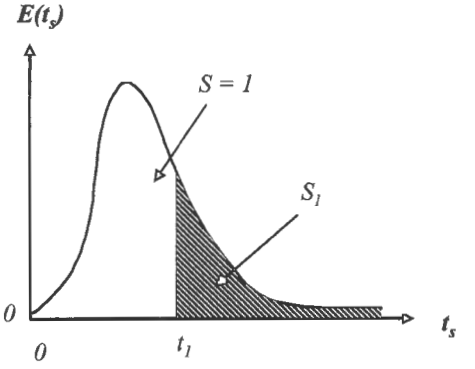


***Figure 3** : Distribution des temps de séjour (DTS).*

2.2. Détermination expérimentale de la DTS à l'aide de traceurs

Pour un réacteur et un débit donnés, il est possible d'établir expérimentalement la DTS à partir de la réponse à une perturbation imposée en entrée de réacteur. Pour cela, un traceur, c'est-à-dire une substance quantifiable par une propriété particulière : radioactivité, couleur, conductivité thermique ou électrique..., mais ne modifiant pas les propriétés hydrodynamiques du mélange réactionnel, est ajouté à l'alimentation. Le traceur est injecté dans le réacteur, en veillant à ne pas perturber le régime d'écoulement, sous la forme d'un signal choisi : ex. échelon, impulsion, fonction sinusoïdale... et la réponse en sortie du réacteur (concentration du traceur en fonction du temps) est déterminée. Le type d'appareillage utilisé est présenté dans la figure 4.

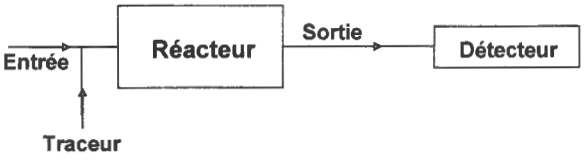


***Figure 4** : Détermination de la distribution des temps de séjour par injection de traceur en entrée de réacteur.*

Les équations permettant d'obtenir la distribution des temps de séjour $E(t_s)$ à partir des résultats expérimentaux sont établies ci-après pour les injections de traceurs de forme simple : impulsion ou échelon.

2.2.1. Injection-impulsion

Dans une injection de type impulsion, une quantité donnée de traceur (n_0 moles) est injectée instantanément dans le réacteur: le temps d'injection Δt_0 est très court devant le temps de passage τ : $\Delta t_0 < 0{,}01 \cdot \tau$. La courbe C_{imp} représentant la concentration C du traceur en sortie en fonction du temps passé dans le réacteur, c'est-à-dire de son temps de séjour t_s, est reportée sur la figure 5a. Soit S la surface sous cette courbe. Le bilan de matière donne :

$$S = \int_0^\infty C(t_s) \cdot dt_s = \frac{n_0}{Q} \quad (\text{mol.s.m}^{-3}) \tag{3}$$

La moyenne de la courbe C_{imp} est le temps de séjour moyen dans le réacteur :

$$\bar{t}_s = \frac{\int_0^\infty t_s C \cdot dt_s}{\int_0^\infty C \cdot dt_s} = \frac{V}{Q} \quad \text{(s)} \tag{4}$$

La courbe E de distribution des temps de séjour se déduit simplement de la courbe C_{imp} en changeant l'échelle de concentration de manière à ce que la surface sous la courbe soit égale à l'unité (Fig. 5b). D'où :

$$E(t_s) = \frac{C_{imp}}{n_0/Q} \tag{5}$$

Une autre fonction de DTS : $E(\theta)$ est obtenue par remplacement du temps t_s des courbes $E(t_s)$ par le temps réduit : $\theta = t_s / \bar{t}_s = t_s / \tau$ (Fig. 5c). La fonction $E(\theta)$ s'écrit :

$$E(\theta) = \bar{t}_s \cdot E(t_s) = \frac{V}{n_0} \cdot C_{imp} \tag{6}$$

C'est cette fonction qui sera utilisée dans le paragraphe 3 consacré aux modèles d'écoulement.

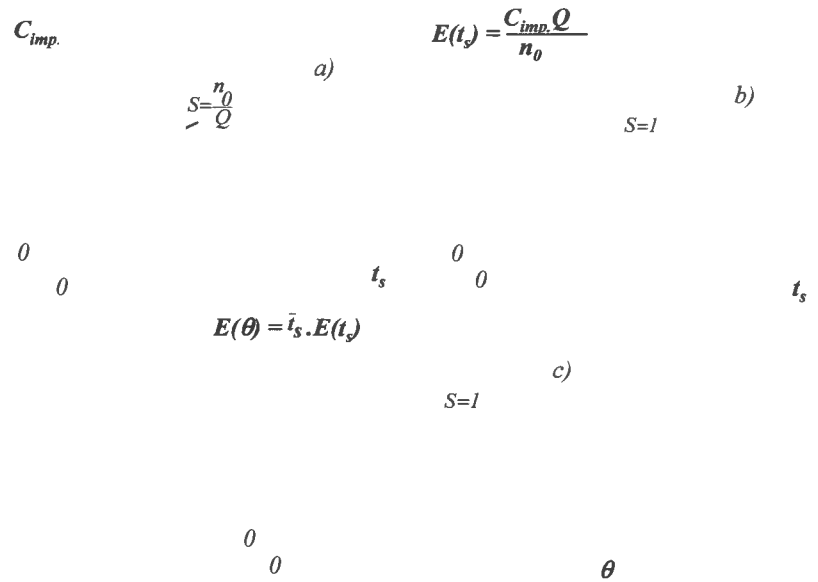


***Figure 5** : Construction des fonctions de distribution ; b) $E(t_s)$; c) $E(\theta)$ où $\theta = t_s / \bar{t}_s$ à partir de la courbe C_{imp}. (a) donnant la concentration en sortie du réacteur en réponse à une injection impulsion*

2.2.2. Injection-échelon

Dans une injection échelon, la concentration du traceur dans l'alimentation passe brusquement de 0 à C_0 (mol.m^{-3}) à l'instant t= 0. La courbe C_{ech} donnant la concentration de traceur mesurée en sortie en fonction du temps de séjour t_s, est représentée dans la figure 6a. La surface ombragée de cette figure est égale au produit de C_0 par le temps de

séjour moyen $\overline{t_s}$ .Ce temps de séjour moyen est donc égal à :

$$\overline{t_s} = \frac{1}{C_0} \int_0^{C_0} t_s \cdot dC_{ech} \tag{7}$$

La forme sans dimension de la courbe C_{ech} obtenue en remplaçant C par C/C_0 est appelée courbe F (Fig.6b).

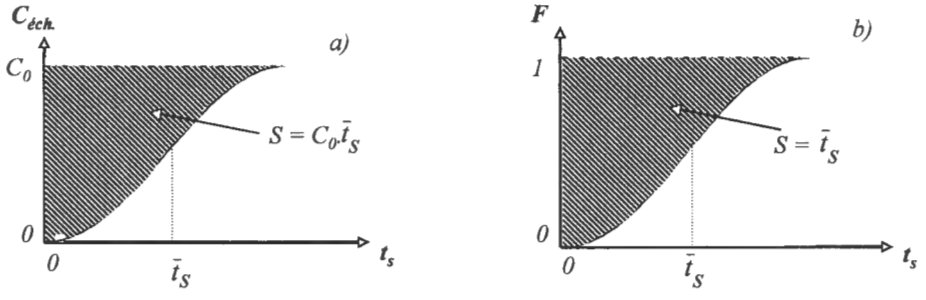


Figure 6 : *Transformation de la courbe expérimentale $C_{échelon}$ en fonction F.*

Pour obtenir une relation entre les fonctions E et F, il suffit de noter qu'à l'instant t_1, la fraction marquée du courant de sortie est celle qui a un temps de séjour plus petit que t_1, soit :

$$F = \int_0^{t_1} E(t_s) \cdot dt_s \text{ , d'où : } E = dF/dt_s \tag{8}$$

L'expérience d'injection-échelon donne donc accès simplement à la fonction E de distribution des temps de séjour (Fig.7).

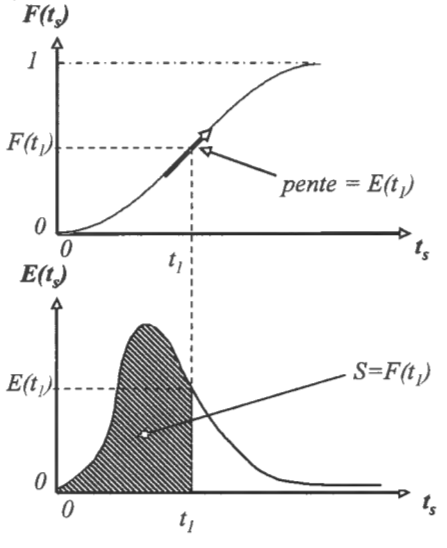


Figure 7 : *Tracé de la fonction $E(t_s)$ de distribution des temps de séjour à partir de la fonction F déduite d'une injection échelon.*

2.3. Distribution des temps de séjour dans les réacteurs idéaux

2.3.1. Réacteur en écoulement piston

Dans ce réacteur, le temps de séjour t_s de toutes les molécules est constant et égal au temps de passage $\tau = V/Q_0 = V/Q$. La courbe de réponse à une injection-impulsion est un pic très aigu situé au temps $\tau = t_s$ (Fig. 8a). La réponse à une injection-échelon est un échelon décalé de $\tau = t_s$ (Fig. 8b).

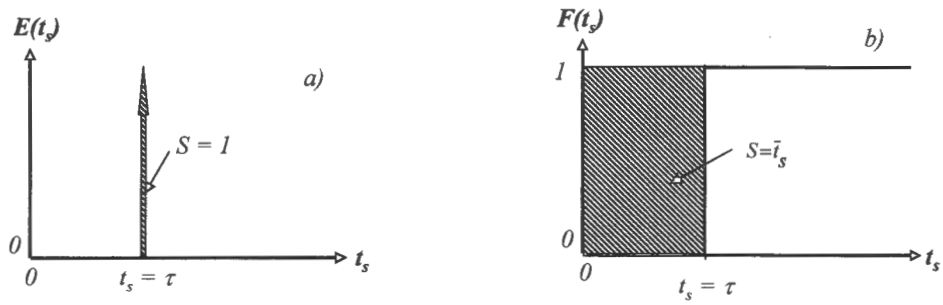


Figure 8 : *Fonctions $E(t_s)$ (a) et $F(t_s)$ (b) pour un réacteur en écoulement piston.*

2.3.2. Réacteur parfaitement agité continu

Dès l'introduction d'une impulsion de traceur de n_0 moles, sa concentration dans le réacteur devient uniforme et égale à $C_0 = n_0/V$. Par la suite sa valeur est donnée par l'équation de bilan :

$$Accumulation + Sortie = 0$$

soit : $V \cdot dC/dt_s + Q \cdot C = 0$ ou encore $dC/dt_s + C/\bar{t}_s = 0$ où $\bar{t}_s = \tau$

La résolution de cette équation donne : $C = C_0 \cdot exp(-t_s/\tau)$ soit $C/C_0 = exp(-t_s/\tau)$. La fonction de distribution des temps de séjour s'écrit donc :

$$E(t_s) = (C/C_0)/\tau = (1/\tau) \cdot exp(-t_s/\tau) = (1/\bar{t}_s) \cdot exp(-t_s/\bar{t}_s) \qquad (9)$$

et la fonction F : $$F(t_s) = 1 - exp(-t_s/\bar{t}_s) \qquad (10)$$

Ces fonctions sont représentées dans les figures 9a et 9b. La figure 9a montre que dans ce réacteur, la distribution $E(t_s)$ des temps de séjour est très étalée. Le temps de séjour le plus probable est $t_s = 0$. Par la suite la probabilité descend très progressivement, atteignant encore 5 % quand $t_s = 3\tau$.

2.4. Diagnostic du mauvais fonctionnement d'un réacteur

La mesure de la DTS par la méthode des traceurs peut conduire à des indications précieuses sur les disfonctionnements des réacteurs. Ainsi l'existence de zones stagnantes ou de court circuits peut être facilement détectée. Soit en effet une injection impulsion de n_0 moles dans un réacteur parcouru en régime permanent par un fluide incompressible. V, le volume géométrique du réacteur, et $Q = Q_0$, le débit volumique, donc le temps de passage $\tau = V/Q_0$, sont connus. Par ailleurs, le détecteur en sortie de réacteur est étalonné

en concentrations absolues. La moyenne de la courbe C_{imp} (Equation 4) conduit à une valeur du temps de séjour moyen $\overline{t_s}$. Cette valeur peut être comparée à celle de τ:

- Si $\overline{t_s} < \tau$, cela signifie qu'une partie du volume géométrique n'est pas accessible au traceur donc au réactif. Il y a une zone stagnante dans le réacteur. En effet, $\overline{t_s}$ est égal au rapport V_{acc}/Q, le volume accessible V_{acc} étant la différence entre le volume géométrique du réacteur et le volume des zones stagnantes. L'existence de ces zones stagnantes pouvait déjà être suspectée par une traînée sur la courbe C_{imp}.

- Si $\overline{t_s} > \tau$, cela signifie qu'il existe un court-circuit et que le signal correspondant au débit de court-circuit qui apparaît à des valeurs très faibles de t_s n'a pas été détecté, donc que $\overline{t_s}$ correspond à une valeur du débit volumique égale à la différence entre le débit Q et le débit de court circuit, Q_{cc}. L'expérience doit donc être refaite en prêtant attention aux premiers instants de la réponse.

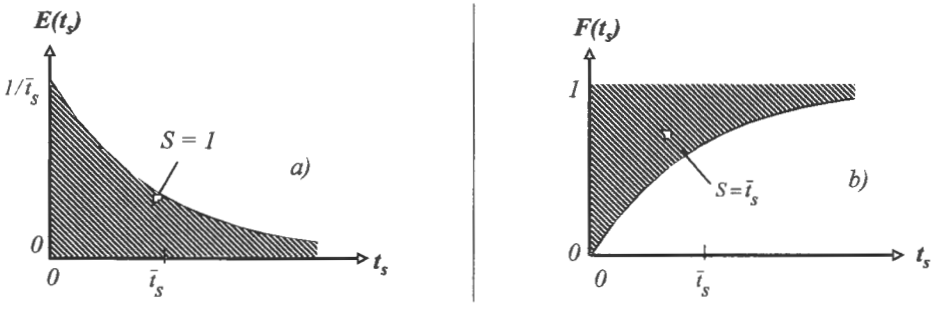


***Figure 9** : Fonctions $E(t_s)$ (a) et $F(t_s)$ (b) pour un réacteur continu parfaitement agité.*

3. Modélisation des écoulements non idéaux

Divers types de modèles plus ou moins compliqués sont utilisés pour rendre compte de la forme de la DTS déterminée expérimentalement à l'aide d'un modèle hydrodynamique simple, facilement utilisable pour estimer la conversion dans des réacteurs non idéaux :

a) Modèle de réacteurs continus parfaitement agités en cascade (Fig. 10a) dans lequel l'écoulement est représenté en assimilant le réacteur réel à une cascade de j RPAC de même volume.

b) Modèle du réacteur piston à recyclage (Fig. 10b). Le réacteur lui-même est de type piston, le mélange étant réalisé par le courant recyclé. Quand le taux de recyclage est nul, le réacteur se conduit évidemment comme un réacteur piston, quand il est très grand, les performances tendent vers celles du réacteur parfaitement agité continu.

c) Modèle à dispersion axiale (Fig. 10c). Ce modèle qui s'applique dans le cas d'un faible écart à l'écoulement piston suppose la superposition d'un écoulement piston et d'une dispersion aléatoire.

d) Modèle de convection ou de ségrégation totale (Fig. 10d). Ce modèle s'applique aux réacteurs tubulaires utilisés avec des mélanges réactionnels liquides, visqueux ou très

visqueux (ex : polymères). Dans ces réacteurs, l'écoulement est laminaire, le profil de vitesse étant donc de forme parabolique. En convection pure, chaque élément du fluide progresse dans le réacteur sans interaction avec son voisin (pas de diffusion moléculaire) ; la dispersion des temps de séjour provient uniquement des différences de vitesse linéaire entre les éléments du fluide.

e) Modèles à plusieurs paramètres (Fig. 10e). Ces modèles permettent de rendre compte du comportement de réacteurs dans lesquels l'écoulement est complexe. Ces modèles associent des zones actives en écoulement piston ou parfaitement agitées et des zones stagnantes qui ne participent pas à la conversion (e_1). Ces diverses zones sont associées en série (e_2) ou en parallèle (e_3) avec possibilité de recyclage (e_4) de court circuit (e_5)et d'échange (e_6).

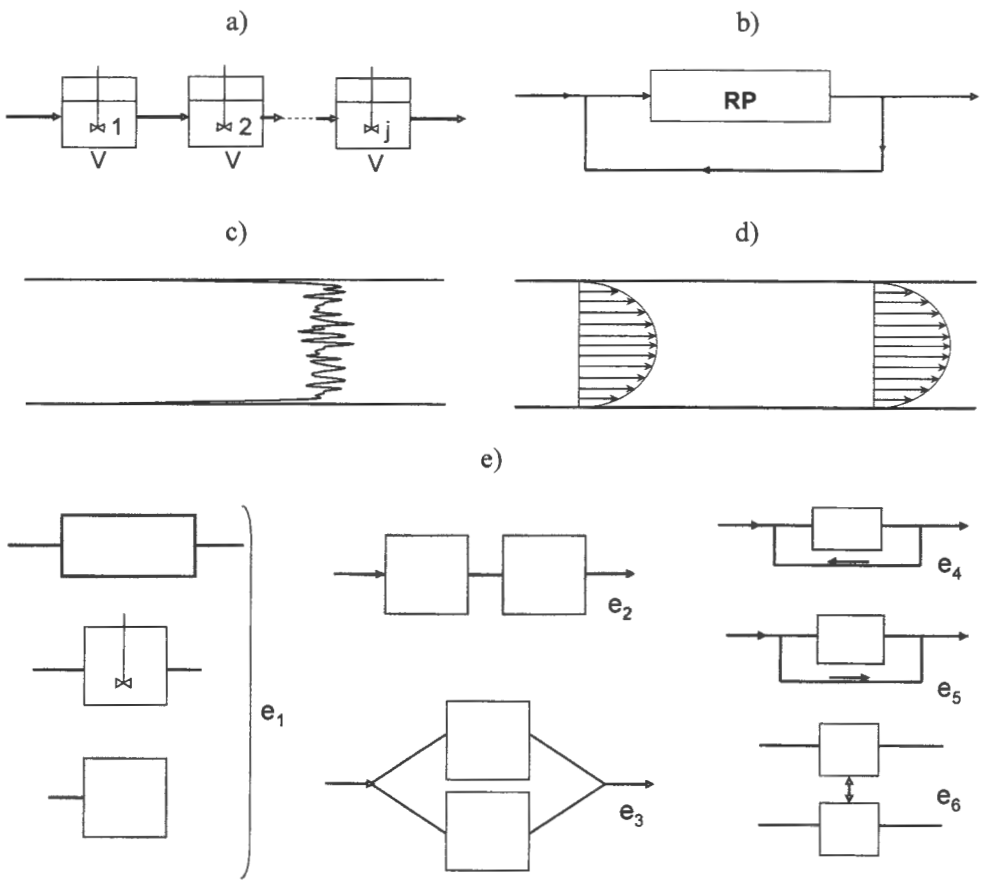


***Figure 10** : Modèles d'écoulement dans les réacteurs non idéaux : a, b, c, d, e_1 - e_6 sont définis dans le texte.*

Seuls les modèles simples (a) et (c) sont présentés ici. Ces modèles sont utilisés dans les exercices 7-4, 7-5 et 7-6 pour déterminer le taux de conversion à partir de la distribution des temps de séjour.

3.1. Modèle à dispersion axiale

Ce modèle s'applique dans le cas d'un faible écart à l'écoulement piston dû à la superposition à cet écoulement d'une dispersion aléatoire dans la direction axiale (Fig. 10c), causant donc un mélange entre les tranches dV du réacteur piston. Cette dispersion aléatoire obéit formellement à la loi de Fick :

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_L . \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} \tag{11}$$

Dans cette expression, D_L ($m^2.s^{-1}$) est un coefficient de dispersion axiale ou longitudinale, qui caractérise le degré de mélange dans l'écoulement.

La forme adimensionnelle de l'équation de base représentant ce modèle de dispersion axiale s'écrit :

$$\frac{dC}{d\theta} = \frac{D_L}{uL} . \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \frac{\partial C}{\partial z} \tag{12}$$

où u est la vitesse linéaire axiale, L la longueur du réacteur et D_l/uL un nombre adimensionnel, $\theta = t_s/\overline{t_s} = t_s/\tau$ et $z = (ut_s+x)/L$. Le nombre adimensionnel D_l/uL caractérise l'importance de la dispersion axiale dans le réacteur. S'il est voisin de zéro, la dispersion axiale est négligeable et l'écoulement est de type piston. S'il tend vers l'infini, la dispersion est importante et l'écoulement similaire à l'écoulement dans les réacteurs parfaitement agités. Toutefois, aux valeurs élevées de D_l/uL, l'utilisation de ce modèle n'est pas toujours physiquement justifiée.

Aux faibles valeurs de dispersion ($D_l/uL < 0{,}01$) pour lesquelles ce modèle s'applique, la solution de l'équation :

$$E(\theta) = \frac{1}{\sqrt{4\pi(D_L/uL)}} \cdot exp\left[-\frac{(1-\theta)^2}{4(D_L/uL)}\right] \tag{13}$$

donne les courbes $E(\theta)$ symétriques représentées dans la figure 11. La forme des courbes ne dépend pas des conditions aux limites, c'est-à-dire des conditions de dispersion en entrée et sortie du réacteur. Les courbes dépendent du seul paramètre D_l/uL, ce qui permet de déterminer sa valeur à partir de courbes obtenues lors d'expériences avec des traceurs. La valeur de D_l/uL peut être tirée de la variance de la courbe σ_θ^2, de la valeur maximale de $E(\theta)$ notée $E(\theta)_{max}$:

$$\sigma_\theta^2 = 2.(D_l/uL) \tag{14a}$$

$$E(\theta)_{max} = \frac{1}{\sqrt{4\pi\left(\frac{D_L}{uL}\right)}} \tag{14b}$$

L'influence de la dispersion axiale sur la conversion de A est évaluée à partir du bilan de matière du réacteur. Comme dans le réacteur piston, ce bilan est établi sur une tranche de volume $dV=Sd\ell$ perpendiculaire à l'écoulement. En régime permanent, le bilan pour le réactif A s'écrit :

$$Entrée = Sortie + Consommation\ par\ réaction$$

La différence avec le réacteur piston est que les termes entrée et sortie prennent en compte à la fois l'écoulement convectif et la dispersion axiale. Ce bilan conduit à l'expression

suivante : $$u\frac{dC_A}{d\ell} - D_L\frac{d^2C_A}{d\ell^2} + r_A = 0 \qquad (15)$$

En introduisant $z=\ell/L$, $\tau=\overline{t_s} = L/u = V/Q$ et en remplaçant r_A par $kC_A{}^n$, cette expression devient :

$$\frac{D_L}{uL}\cdot\frac{d^2C_A}{dz^2} - \frac{dC_A}{dz} - k\tau C_A{}^n = 0 \qquad (16)$$

soit en termes de conversion de A (X_A) : $$\frac{D_L}{uL}\frac{d^2X_A}{dz^2} - \frac{dX_A}{dz} - k\tau C_{A0}{}^{n-1}(1-X_A)^n = 0 \qquad (17)$$

Cette expression montre que la valeur de X_A est déterminée par trois termes adimensionnels : le nombre cinétique $k\tau C_{A0}{}^{n-1}$, le terme de dispersion D_L/uL et l'ordre de réaction n.

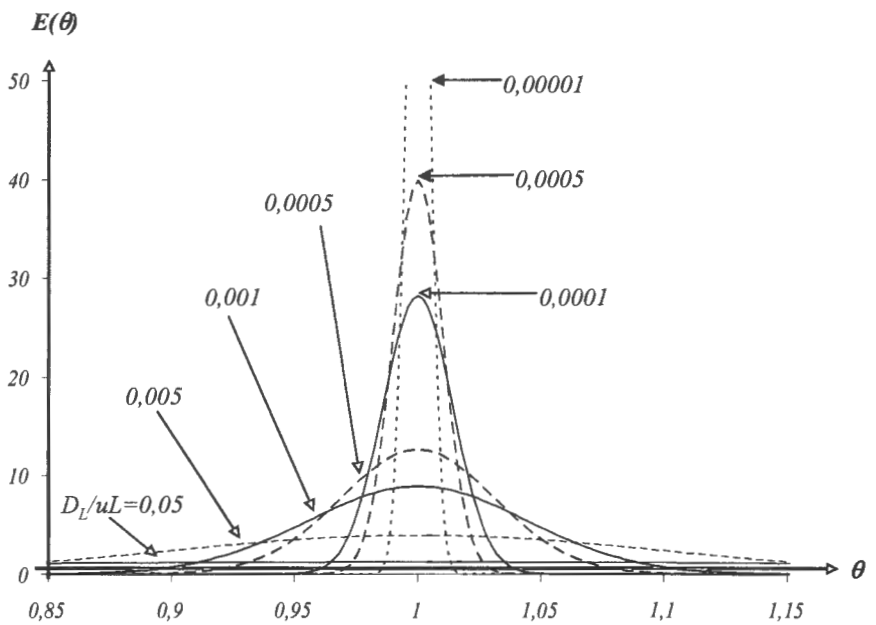


***Figure 11** : Fonction de distribution des temps de séjour E(θ) pour différentes valeurs du paramètre D_L/uL.*

La solution de l'équation, complexe dans le cas général, permet la comparaison des efficacités du réacteur piston idéal et du réacteur piston avec dispersion. C'est ce qui est réalisé dans les figures 12 et 13 donnant pour des réactions d'ordre 1 et d'ordre 2, le rapport des volumes (ou des temps de passage) des réacteurs piston idéal et piston avec dispersion, en fonction de $1-X_A$ pour diverses valeurs de D_L/uL.

Aux faibles valeurs de D_L/uL, la solution obtenue est simple ; par exemple pour une réaction d'ordre 1 :

$$1 - X_A = exp\left[-k\tau + (k\tau)^2\frac{D_L}{uL}\right] \qquad (18)$$

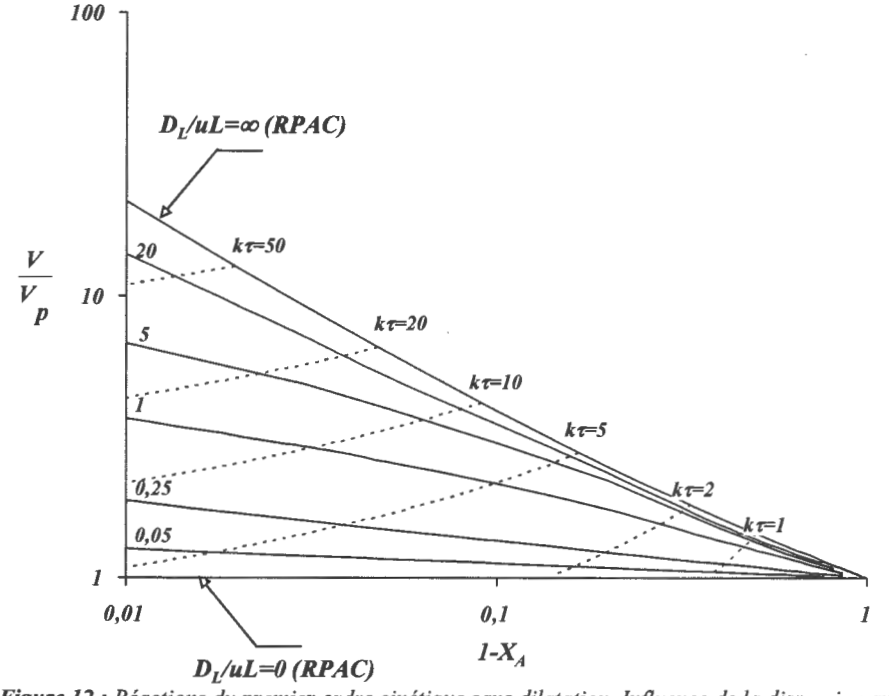


Figure 12 : *Réactions du premier ordre cinétique sans dilatation. Influence de la dispersion axiale caractérisée par le nombre sans dimension D_l/uL sur la performance d'un réacteur en écoulement piston ($D_l/uL= 0$)*

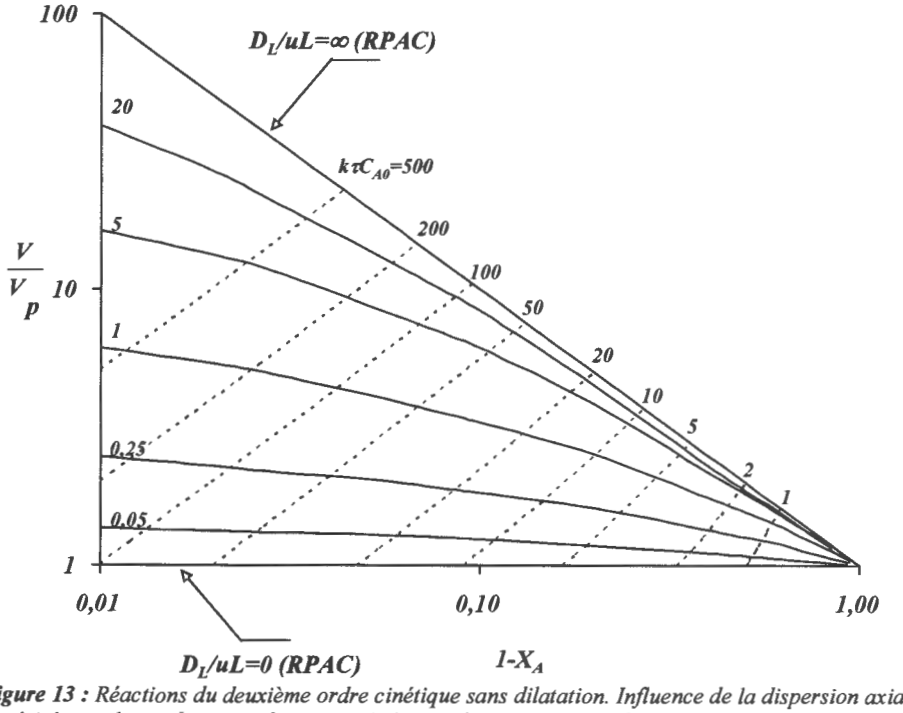


Figure 13 : *Réactions du deuxième ordre cinétique sans dilatation. Influence de la dispersion axiale caractérisée par le nombre sans dimension D_l/uL sur la performance d'un réacteur en écoulement piston ($D_l/uL= 0$)*

3.2. Modèle des réacteurs parfaitement agités en cascade

Ce modèle simple d'une série de réacteurs parfaitement agités continus (RPAC) de même volume (Fig. 10a) permet, comme le modèle à dispersion axiale, de rendre compte précisément de l'effet d'une faible déviation de l'écoulement piston sur le taux de conversion. Les résultats obtenus sont identiques.

Le bilan de matière est effectué successivement pour chaque réacteur d'une série de j réacteurs de même volume, donc pour lesquels les temps de passage (ou temps de séjour moyen) sont identiques : $\tau_1 = \tau_2 = ... = \tau_j = \overline{t_j}$. Le temps de passage total τ est donc égal à $j.\tau_j$. Le bilan conduit à l'expression suivante de $E(\theta)$:

$$E(\theta) = j\frac{(j\theta)^{j-1}}{(j-1)!}exp(-j\theta) \qquad (19)$$

La figure 14 montre l'évolution de la distribution des temps de séjour $E(\theta)$ avec le nombre de réacteurs j : la courbe passe progressivement de la forme correspondant au RPAC ($j = 1$) à celle correspondant au réacteur piston ($j = \infty$).

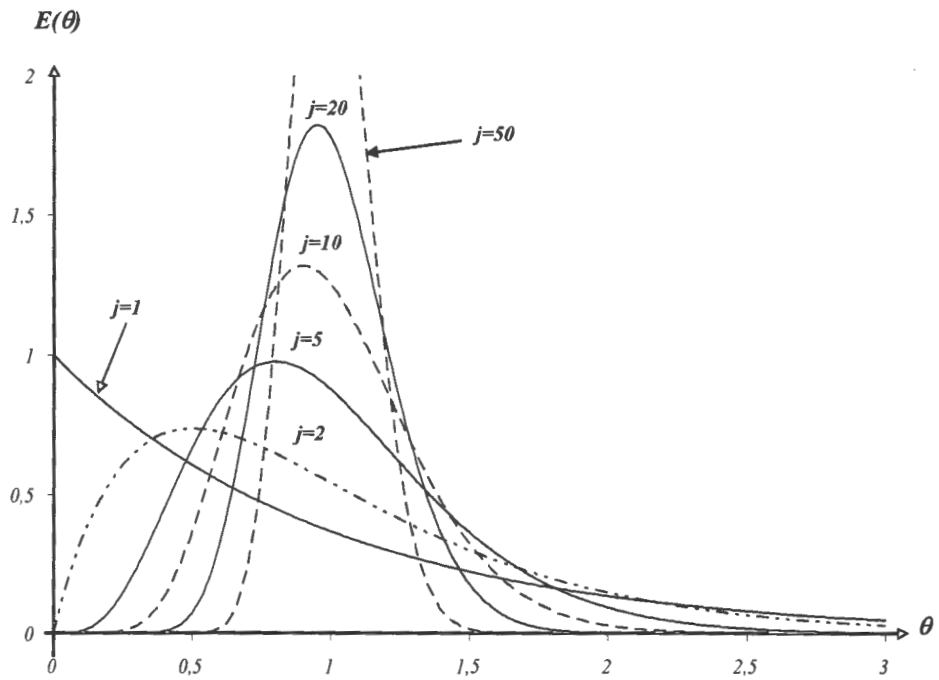


***Figure 14** : Fonction de distribution des temps de séjour $E(\theta)$ dans une série de réacteurs continus parfaitement agités : influence du nombre de réacteurs (j)*

La forme des courbes de DTS dépend uniquement du nombre de RPAC j. Ce nombre j. peut donc être estimé à partir des courbes $E(\theta)$ en f (θ) tirées d'expériences réalisées avec des traceurs. Il peut être évalué à partir de la valeur de la variance de la courbe σ_θ^2, de la valeur maximale de $E(\theta)$ ou encore de celle de θ au maximum de la courbe :

$$\sigma_0^2 = 1/j \tag{20a}$$

$$E(\theta)_{max} \approx \frac{j}{\sqrt{2\pi(j-1)}} \text{ (pour } j > 5) \tag{20b}$$

$$\text{et} \qquad \theta_{max} = (j-1)/j \tag{20c}$$

L'équation (13) du chapitre IV : $\frac{C_j}{C_0} = 1 - X_A = \frac{1}{(1+k\tau_j)^j} = \frac{1}{(1+k\tau/j)^j}$

donne pour une réaction d'ordre 1, la valeur de X_A obtenue en sortie d'une série de j RPAC opérant à un temps de passage τ. Cette équation permet donc d'estimer X_A en sortie d'un réacteur réel équivalent à j RPAC. Par ailleurs, les figures 6 et 7 du chapitre IV permettent une estimation graphique de X_A pour des réactions d'ordre 1 et 2 mises en œuvre dans un réacteur réel.

Enfin, pour une réaction d'équation cinétique non connue, la figure 9 du chapitre IV tracée pour des RPAC de même volume permet d'estimer X_A en sortie d'un réacteur réel équivalent à j RPAC.

4. Détermination de la conversion dans les réacteurs non idéaux

Pour évaluer le taux de conversion du réactif, quatre facteurs doivent être connus :

1) l'équation cinétique de la réaction,

2) la distribution des temps de séjour du fluide dans le réacteur,

3) le degré de ségrégation du fluide : microfluide, macrofluide ou leur mélange,

4) la précocité du mélange.

Dans le cas d'une réaction d'ordre 1 qui est un processus linéaire (la vitesse est une fonction linéaire de la concentration), les facteurs 3 et 4 n'ont aucun effet sur le taux de conversion. Ce n'est pas le cas pour les autres réactions.

4.1. Réactions d'ordre 1

Pour ces réactions, le taux de conversion ne dépend que du temps de séjour. Il suffit donc pour calculer cette conversion d'utiliser la distribution expérimentale des temps de séjour représentée par le modèle des filets parallèles en écoulement piston décrit dans le paragraphe 2.2. (Exercice 7-3). Des modèles d'écoulement (§ 3.) ajustés à cette distribution expérimentale peuvent aussi être utilisés. Les figures donnant la conversion en fonction des paramètres de ces modèles, par exemple le nombre sans dimension D_L/uL du modèle à dispersion axiale permettent une estimation immédiate de la conversion pour diverses valeurs du temps de passage (Exercice 7-4).

4.2. Réactions d'ordre différent de un

Pour ces réactions, le taux de conversion dépend non seulement du temps de séjour

t_s mais aussi des concentrations. Par conséquent pour un temps de séjour donné, le taux de conversion peut être plus ou moins grand selon le niveau de dilution des réactifs au cours de l'histoire du mélange réactionnel. A une même distribution des temps de séjour peuvent donc correspondre des conversions différentes. C'est ce qui est montré dans l'exercice 7-3 sur l'exemple classique d'une série de deux réacteurs, l'un piston, l'autre parfaitement agité continu. L'agencement des deux réacteurs ne change pas la DTS mais selon que le RP est placé avant ou après le RPAC, la conversion est plus élevée ou plus basse si l'ordre de la réaction considérée est plus grand que 1, et inversement. Toutefois les différences ne sont pas très importantes. Par ailleurs, comme cela est souligné dans le paragraphe 4.1., si l'ordre est égal à 1, la conversion ne dépend pas de la disposition des réacteurs donc de la précocité du mélange.

Pour ces processus non linéaires, le taux de conversion dans les réacteurs parfaitement agités continus et les réacteurs non idéaux (mais pas dans les réacteurs piston) dépend aussi du degré de ségrégation du fluide. Dans les réacteurs piston, chaque agrégat d'un macrofluide se conduit comme un petit réacteur piston et le taux de conversion est donc identique à celui obtenu avec un microfluide.

Quand un macrofluide pénètre dans un RPAC, la concentration du réactif dans les agrégats ne chute pas immédiatement à une faible valeur mais diminue de la même façon que dans les réacteurs piston ou fermé. Pour calculer la conversion en sortie de ce réacteur, il est donc commode de diviser le fluide en une multitude de réacteurs fermés (ou de filets parallèles en écoulement piston), chacun d'entre eux étant caractérisé par un temps de séjour t_s. La concentration moyenne du réactif A ($\overline{C}_{As}$) en sortie du réacteur est donc égale à la somme des produits de la concentration du réactif C_A dans chaque réacteur fermé RF d'âge compris entre t_s et $t_s + dt_s$ par la fraction du courant de sortie d'âge compris entre t_s et $t_s + dt_s$:

$$\frac{\overline{C}_{As}}{C_{A0}} = \int_0^{\infty} \left(\frac{C_A}{C_{A0}} \right)_{RF} \cdot E(t_s) \cdot dt_s \qquad \text{où} \qquad E(t_s) = (1/\overline{t}_s)\exp(-t_s/\overline{t}_s)$$

Donc :

$$\frac{\overline{C}_{As}}{C_{A0}} = \int_0^{\infty} \left(\frac{C_A}{C_{A0}} \right)_{RF} \cdot \frac{\exp(-t_s/\overline{t}_s)}{\overline{t}_s} \cdot dt_s \qquad (21)$$

Pour déterminer le taux de conversion d'un macrofluide en sortie du RPAC, il suffit de remplacer $(C_A/C_{A0})_{RF}$ dans cette équation.

Par exemple pour un ordre 1 dans un réacteur fermé RF, $C_A/C_{A0} = \exp(-kt_s)$, ce qui conduit à :

$$\frac{\overline{C}_{As}}{C_{A0}} = 1 - X_A = \frac{1}{1 + k\overline{t}_s} \qquad (22)$$

Cette équation est identique à celle trouvée pour la conversion d'un microfluide, ce qui confirme que pour une réaction d'ordre 1, la ségrégation du fluide n'affecte pas le taux de conversion. En revanche, pour les réactions d'ordre supérieur à l'unité, le taux de conversion d'un macrofluide est plus petit que celui d'un micro fluide et il est plus grand pour les réactions d'ordre inférieur à l'unité.

Pour ces réactions d'ordre différent de 1, la ségrégation a un effet très marqué sur l'efficacité des RPAC et des réacteurs non idéaux. Ainsi, pour une réaction d'ordre 2, le volume d'un RPAC nécessaire pour obtenir une conversion de 50 % est 1,25 fois plus grand avec un macrofluide qu'avec un microfluide. Il doit être environ 3 fois plus grand pour une conversion de 90 %, et 10 fois plus grand pour une conversion de 98 %.

Exercices

Six exercices corrigés sont proposés :

- Le premier (7-1) est consacré au tracé des fonctions de distribution des temps de séjour (DTS) à partir d'expériences réalisées avec des traceurs.

- L'exercice 7-2 montre sur l'exemple de deux réacteurs en série, l'un parfaitement agité continu (RPAC), l'autre en écoulement piston (RP), l'effet de la précocité du mélange sur le taux de conversion.

- Les quatre derniers exercices (7-3 à 7-6) présentent les méthodes de détermination, directes ou par l'intermédiaire de modèles d'écoulement, du taux de conversion à partir de la distribution des temps de séjour (DTS).

7-1 Un pulse de traceur est injecté au temps zéro dans l'alimentation liquide d'un récipient que l'on veut utiliser comme réacteur. Le tableau ci-après donne l'évolution de la concentration C (g.L^{-1}) du traceur en sortie de ce récipient en fonction du temps t (min).

t	0	2	4	6	8	10	12	14	16
C	0	0,6	1	1	0,8	0,4	0,15	0,05	0

1) Déterminer le temps de séjour moyen $\overline{t_s}$ du fluide dans le récipient.

2) Tracer les fonctions de distribution $E(t_s)$ et $E(\theta)$ où θ est le temps réduit : $t_s / \overline{t_s}$.

Solution :

1) Le temps de séjour moyen dans le récipient est donné par l'équation (4) du cours :

$$\overline{t_s} = \int_0^\infty t_s C \cdot dt_s \Big/ \int_0^\infty C \cdot dt_s$$

$\overline{t_s}$ peut être obtenu par intégration numérique : $\overline{t_s}$ = 6,03 min ou calculé à partir de l'équation :

$$\overline{t_s} \approx \frac{\Sigma (t_{si} \cdot C_i \cdot \Delta t)_i}{\Sigma (C_i \cdot \Delta t_i)} = \frac{\Sigma (t_{si} C_i)}{\Sigma C_i}$$

puisque l'intervalle Δt_i entre les mesures est constant (2 min). Ce calcul donne :

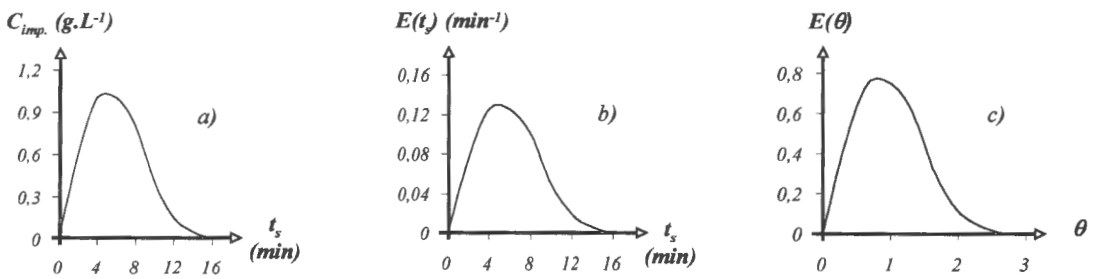
$$\overline{t_s} = 24{,}1/4 = \mathbf{6{,}025\ min}$$

2) Les valeurs de $E(t_s)$ sont données par le rapport entre les valeurs des concentrations C en sortie et la surface S sous la courbe de la figure 1a :

$$S = \int_0^\infty C(t_s)dt_s \approx \Sigma C_i.\Delta t_i = 4\times 2 = 8\,\text{g.min.L}^{-1}.$$

Les valeurs de $E(ts)$ obtenues sont reportées dans le tableau et la fonction de distribution représentée dans la figure 1b. Les valeurs de $\theta = t_s/\overline{t_s}$ et celles de $E(\theta) = E(t_s)\cdot\overline{t_s}$ sont reportées dans le tableau et la fonction de distribution $E(\theta)$ représentée dans la figure 1c.

t_s min	0	2	4	6	8	10	12	14	16
$E(t_s)$ min^{-1}	0	0,075	0,125	0,125	0,1	0,05	0,018	0,006	0
θ	0	0,332	0,664	1	1,33	1,66	1,99	2,32	2,66
$E(\theta)$	0	0,45	0,75	0,75	0,6	0,3	0,115	0,037	0



Les diverses courbes obtenues ne sont pas symétriques. Elles présentent deux singularités : une augmentation initiale brutale de la concentration de sortie suggérant un court-circuit et une traînée après 12 min suggérant une zone stagnante (Fig. 1 du cours).

7-2 Soit la réaction A → Produits mise en œuvre à débit volumique constant dans une série de deux réacteurs de même volume, l'un parfaitement agité continu (RPAC), l'autre en écoulement piston (RP). Comparer le taux de conversion en sortie de cette série selon l'ordre de ces réacteurs : RPAC puis RP et RP puis RPAC :

1) pour un ordre de réaction en A égal à 1, le nombre cinétique $k\tau$ étant égal à : a) 1, et b) 2

2) pour un ordre de réaction en A égal à 2, le nombre cinétique $k\tau C_{A0}$ étant égal à : a) 1 et b) 2.

3) Que peut-on en déduire de l'effet de la précocité du mélange sur l'efficacité d'un réacteur ?

Solution : Le bilan de matière d'un RPAC s'écrit : $F_{As} - F_{Ae} = r_{As}V$ où *(e)* et *(s)* correspondent à l'entrée et à la sortie du réacteur. En remplaçant F_A par $F_{A0}(1-X)$, F_{A0} *par* Q_0C_{A0} et V/Q_0 par le

temps de passage τ, on obtient : $\tau = C_{A0}(X_s - X_e)/r_{As}$
Le remplacement de la vitesse dans les conditions de sortie pour un ordre 1 :

$$r_{As} = kC_A = kF_A/Q = kF_{A0}(1-X_s)/Q_0 = kC_{A0}(1-X_s)$$

dans l'équation de τ conduit après réarrangement à : $X_s = \dfrac{X_e + k\tau}{1+k\tau}$ (1).

La même procédure conduit à l'équation suivante pour une réaction d'ordre 2 :

$$k\tau C_{A0} = \frac{X_s - X_e}{(1-X_s)^2} \qquad (2)$$

Pour le réacteur piston, l'équation du bilan de matière pour un élément de volume dV perpendiculaire à l'écoulement s'écrit : $F_A + dF_A - F_A = r_A dV$, qui conduit après remplacement des différents termes à :

$$\tau = C_{A0} \int_{X_e}^{X_s} \frac{dX}{r_A}$$

Après remplacement de r_A par sa valeur pour des réactions d'ordre n=1 et n=2, puis intégration, les équations suivantes sont obtenues :

pour n=1, $$k\tau = ln\frac{1-X_s}{1-X_e} \qquad (3)$$

pour n=2, $$k\tau C_{A0} = \frac{1}{1-X_s} - \frac{1}{1-X_e} \qquad (4)$$

Calcul des taux de conversion.

1) Pour un ordre n=1 :

a) $k\tau$= 1. Si le RPAC est placé avant le RP, l'équation (1) dans laquelle X_e= 0 donne la valeur de X_s à la sortie du RPAC soit 0,5 ; l'équation (3) dans laquelle X_e= 0,5 donne X_s à la sortie du RP donc de la série de réacteurs égal à **0,816**. Si le RP est placé avant le RPAC, l'utilisation successive des équations (3) et (1) donne X_s= 0,632 à la sortie du RP et $\boldsymbol{X_s}$**= 0,816** à la sortie du RPAC.

b) $k\tau$= 2. Pour le RPAC placé avant le RP : en sortie du RPAC, X_s= 0,667, puis en sortie du RP : $\boldsymbol{X_s}$**= 0,9549**. Pour le RP placé avant le RPAC, en sortie du RP : X_s= 0,8647, puis en sortie du RPAC : $\boldsymbol{X_s}$**= 0,9549**.

Pour n=1, l'ordre des réacteurs n'a donc aucun effet sur le taux de conversion en sortie de la série de réacteurs.

2) Pour un ordre n =2, les équations (2) et (4) sont utilisées.

a) $k\tau C_{A0}$=1. Si le RPAC est placé avant le RP : X_s en sortie du RPAC est égal à 0,382, puis en sortie du RP donc de la série $\boldsymbol{X_s}$**= 0,618**. Si le RP est placé avant le RPAC, en sortie du RP, X_s est égal 0,5, puis en sortie du RPAC donc de la série à $\boldsymbol{X_s}$**= 0,634**.

b) $k\tau C_{A0}$=5. Pour le RPAC placé avant le RP, en sortie du RPAC, X_s= 0,6417, et en sortie du RP : X_s**= 0,8716**. Pour le RP placé avant le RPAC, en sortie du RP, X_s= 0,8333, et en sortie du RPAC, donc de la série : $\boldsymbol{X_s}$**= 0,8918**.

Pour n=2, l'ordre des réacteurs a un effet sur le taux de conversion en sortie de la série de réacteurs. Sa valeur est plus élevée quand le réacteur piston est en première position.

3) Un mélange précoce a donc un effet négatif sur la conversion. Toutefois, on peut noter que son effet sur la conversion est pratiquement négligeable : environ 2,5 %.

7-3 Le récipient de l'exercice 1 est utilisé comme réacteur pour la transformation en phase liquide A → Produits du premier ordre cinétique. A la température d'opération, la constante de vitesse k de cette réaction est égale à 0,7 min^{-1}.
Déterminer la conversion en sortie de ce réacteur et la comparer à celle obtenue en sortie d'un réacteur piston de même volume. Commenter les résultats obtenus.

Solution : Une réaction d'ordre 1 est un processus linéaire. Etant donnée la propriété d'additivité des processus linéaires, la distribution des temps de séjour est suffisante pour rendre compte de la conduite du réacteur. Ainsi pour le réactif A dans le courant de sortie, la concentration moyenne de réactif en sortie (C_{As}) est donnée par la somme des produits de C_A (concentration de A) restant dans un élément d'âge compris entre t_s et t_s+dt_s par la fraction du courant de sortie de cet âge soit :

$$C_{As} = \int_0^\infty C_A E(t_s).dt_s \qquad (1)$$

Pour une réaction irréversible d'ordre 1 dans un réacteur fermé, le bilan de matière donne :

$$kC_A V + \frac{dn_A}{dt_s} = 0$$

En remplaçant n_A par $C_A V$ et en réarrangeant, cette équation devient : $-dC_A/C_A = k \cdot dt_s$ dont l'intégration donne : $C_A = C_{A0} \cdot exp(-kt_s)$. Le remplacement dans l'équation (1) de C_A par sa valeur conduit à :

$$C_{As} = C_{A0} \cdot \int_0^\infty exp(-kt_s) \cdot E(t_s) \cdot dt_s \quad (2)$$

dont la valeur par intégration numérique conduit à : $C_{As}/C_{A0} = 0{,}057$ permettant ainsi d'exprimer le taux de conversion : $C_{As}/C_{A0} = 1 - X_A$. : d'où : $\boldsymbol{X_{As} = 94{,}3\ \%}$.

On peut aussi estimer X_{As} en assimilant l'intégrale de l'équation 2 à : $\Sigma\, exp(-kt_s)E(t_s).\Delta t_{si}$ où $\Delta t_{si} = 2$ min (intervalle entre les mesures). La dernière colonne du tableau ci-après conduit à une valeur de cette somme, donc de $C_{As}/C_{A0} = 1 - X_{As}$ égale à 0,056 ce qui donne $X_{As} = \mathbf{94{,}4\ \%}$.

t_s (min)	E (min^{-1})	kt_s	$exp(-kt_s)$ (10^{-3})	$exp(-kt_s) \cdot E \cdot \Delta t$
2	0,075	1,4	246	0,0369
4	0,125	2,8	61	0,0152
6	0,125	4,2	15	0,00375
8	0,1	5,6	3,7	0,00075
10	0,05	7	0,9	0,00009
12	0,0188	8,4	0,2	≈ 0
14	0,006	9,8	0,05	≈ 0

Pour un réacteur piston de même volume donc de temps de séjour égal au temps de séjour moyen dans le réacteur réel soit 6,025 min, l'équation $C_A = C_{A0} \cdot exp(-kt_s)$, trouvée pour le réacteur fermé permet de déterminer la valeur de X_{As} : **98,5 %**.

Le réacteur piston est donc beaucoup plus efficace que le réacteur réel. L'examen de la dernière colonne du tableau montre que le réactif non converti vient de la partie initiale de la courbe de la fonction de distribution *E*. Ceci suggère que la faible efficacité de ce réacteur est principalement due à l'existence d'un court-circuit.

7-4 La distribution des temps de séjour en coordonnées réduites $E(\theta)$ a été déterminée dans un récipient de volume V= 250 L que l'on souhaite utiliser comme réacteur. La courbe obtenue est symétrique avec une valeur maximale de la variance proche de 0,1 et une valeur maximale de $E(\theta)$ égale à 1,25.

1) Montrer que cette courbe peut s'expliquer par la superposition à un écoulement piston d'une dispersion aléatoire dans la direction axiale. Estimer la valeur du nombre sans dimension D_l/uL qui caractérise l'importance de cette dispersion.

2) On met en œuvre dans ce récipient la transformation du premier ordre A → Produits. Sachant que cette réaction se produit sans variation du débit volumique Q, estimer la conversion de A en sortie du réacteur. Comparer cette conversion à celle que l'on aurait obtenu si l'écoulement dans le réacteur était purement piston.

On donne les valeurs de la constante de vitesse k= 0,1 s^{-1}, le débit volumique Q= 5 $L.s^{-1}$ et la concentration de A dans l'alimentation C_{A0}= 0,1 $mol.L^{-1}$.

Solution :

1) La courbe de distribution des temps de séjour symétrique qui est obtenue peut s'expliquer par une faible dispersion axiale associée à un écoulement piston. La valeur du nombre sans dimension D_l/uL qui caractérise l'importance de cette dispersion se détermine à partir des valeurs de $E(\theta)_{max}$ et de σ_θ^2, et des formules (14-a) et (14-b) du cours :

$$\sigma_\theta^2 = 2\,D_l/uL \quad (14a) \qquad E(\theta)_{max} = \frac{1}{\sqrt{4\pi \frac{D_L}{uL}}} \quad (14b)$$

Des valeurs de D_l/uL très proches, respectivement **0,050** et **0,051**, sont obtenues.

2) Dans le graphique de la figure 12 qui représente le rapport des volumes de réacteurs réel et piston en fonction de $1-X_A$ pour diverses valeurs de D_l/uL, des courbes sont tracées pour des valeurs choisies de $k\tau$, le nombre cinétique pour une réaction d'ordre 1. La valeur du temps de passage $\tau = V/Q_0 = V/Q$ est ici égale à 250 / 5= 50 s, d'où $k\tau$= 5. Pour cette valeur de $k\tau$ et la valeur de D_l/uL= 0,05, le graphique donne un taux de conversion de A égal à **98,5 %**.

En absence de dispersion axiale (réacteur piston), le taux de conversion de A tiré du même graphique pour $k\tau$= 5 et D_l/uL= 0 est évidemment plus grand : **99,3 %**.

On peut remarquer que les valeurs trouvées pour la conversion de A ne dépendent pas de C_{A0}, la concentration initiale de A (cas particulier des réactions d'ordre 1)

7-5 Mêmes questions que dans l'exercice 7-4 (2) pour une réaction A → Produits d'ordre 2 en A, les valeurs de V, Q et C_{A0} restant identiques et la constante de vitesse k étant égale

à 10 $mol^{-1}.L.s^{-1}$.

Solution : La figure 13, qui correspond à une réaction d'ordre 2 est cette fois utilisée, la valeur du taux de conversion étant à nouveau donnée par le point d'intersection des courbes pour D_L/uL= 0,05 et pour la valeur du nombre cinétique dans les conditions opératoires. Pour une réaction d'ordre 2, le nombre cinétique est $k\tau C_{A0}$, et le taux de conversion dépend donc de la concentration initiale de A (C_{A0}).

Le point de concours des courbes pour $k\tau C_{A0}$= 10×50×0,1= 50 et D_L/uL= 0,05 donne un taux de conversion de A égal à **97,5 %.**

Pour le réacteur piston, le taux de conversion tiré du même graphique pour $k\tau C_{A0}$= 50 et D_L/uL= 0 est évidemment plus grand : **98 %.**

7-6 La distribution des temps de séjour en coordonnées réduites $E(\theta)$ a été déterminée dans un récipient de volume V= 20 L que l'on souhaite utiliser comme réacteur. La courbe obtenue est étroite et symétrique donc proche de celle attendue d'un réacteur piston. La valeur maximale de $E(\theta)$ est égale à 1,35 et la variance de la courbe est proche de 0,1.

1) On assimile ce réacteur à une série de j réacteurs parfaitement agités de même volume. Estimer la valeur de j.

2) On met en œuvre dans ce récipient la transformation du second ordre A → Produits. Sachant que cette réaction se produit sans variation du débit volumique Q, estimer la conversion de A en sortie du réacteur. Comparer cette conversion à celle que l'on aurait obtenue si le réacteur était un réacteur piston.

On donne les valeurs de la constante de vitesse k= 25 $mol^{-1}.L\ s^{-1}$, le débit volumique Q= 1 $L.s^{-1}$ et la concentration de A dans l'alimentation C_{A0}= 0,2 $mol.L^{-1}$.

Solution :

1) La valeur de j, le nombre de réacteurs parfaitement agités continus se détermine à partir des valeurs de $E(\theta)_{max}$= 1,35, de la variance de la courbe de distribution des temps de séjour σ_θ^2= 0,1 et des formules du cours qui les relient à j :

$$\sigma_\theta^2 = 1/j$$

$$E(\theta)_{max} \approx \frac{j}{\sqrt{2\pi(j-1)}} \quad (\text{pour } j > 5)$$

Des valeurs de j très proches, respectivement : **10** à partir de la variance et **10 à 11** à partir de $E(\theta)_{max}$ sont obtenues.

2) Le taux de conversion X_A dans ce réacteur équivalent à une série de 10 RPAC est tiré de la figure 7 du chapitre IV. Le point de concours des courbes tracées pour j= 10 et pour la valeur du nombre cinétique $k\tau C_{A0}$ de cette réaction d'ordre 2 donne la valeur de X_A. Le temps de passage $\tau = V/Q_0$ est ici de 20 s et $k\tau C_{A0}$= 25×20×0,2= 100. X_A est trouvé égal à **98,6 %.**

Le taux de conversion dans le réacteur piston (j= ∞), tiré du point de concours de la courbe pour $k\tau C_{A0}$= 100 avec l'axe des abscisses est évidemment plus élevé : **99 %.**

Chap. VIII
Bilans énergétiques. Réacteurs adiabatiques et réacteurs non adiabatiques.

1. Optimisation des réacteurs. Bilans de matière et d'énergie

Dans les chapitres IV à VI, les réacteurs idéaux, utilisés seuls ou en association, sont considérés comme *isothermes*. L'analyse cinétique ne demande donc que l'établissement du bilan de matière. De plus, toutes les réactions sont admises comme *irréversibles*, c'est-à-dire que la conversion du réactif clé peut être totale dans les conditions opératoires choisies. Ces hypothèses simplificatrices sont rarement valides : la thermicité des réactions rend difficile et souvent inadéquate la mise en œuvre de réacteurs isothermes, les réactions ne sont que très rarement irréversibles.

Dans ce chapitre, des situations plus proches de la réalité sont examinées. Dans une première partie, l'effet des variables opératoires, température T et pression totale P, sur l'efficacité des réacteurs idéaux utilisés seuls ou en association est précisée sur l'exemple des réactions à stoechiométrie unique, irréversibles mais aussi inversibles. Pour les réactions irréversibles, la température T intervient uniquement dans le calcul de la constante de vitesse k par la loi d'Arrhenius : $k = A \cdot exp\ (-E_a/RT)$, et dans celui du coefficient de dilatation β pour les réactions en phase gaz, la pression P dans le calcul de ce coefficient β. En effet, $\beta = TP_0/T_0P$ est différent de l'unité si les conditions d'introduction du réactif (T_0, P_0) et celles du réacteur (T, P) sont différentes. Pour les réactions inversibles, ces deux variables opératoires interviennent aussi dans le calcul de la conversion à l'équilibre thermodynamique.

Dans une seconde partie, les bilans d'énergie des réacteurs sont établis, ce qui permet de préciser l'évolution de la température avec la conversion des réactifs. L'utilisation couplée des équations de bilan de matière et d'énergie permet de définir et d'optimiser le fonctionnement des réacteurs.

2. Influence des conditions opératoires sur la conversion à l'équilibre thermodynamique

La constante d'équilibre K d'une réaction, donc la conversion d'équilibre X_{eq}, est liée par l'équation (1) à l'enthalpie libre standard de la réaction, $\Delta_r G°$:

$$ln\,K = \frac{-\Delta_r G°}{RT} \qquad (1)$$

La valeur de la conversion à l'équilibre du réactif clé, X_{eq} est aisément tirée de la valeur de K comme cela est montré pour la réaction simple : A⇆ B (chapitre I).

$$K = \left(\frac{p_B / p^\circ}{p_A / p^\circ}\right)_{eq} = \left(\frac{X_A}{1 - X_A}\right)_{eq} \quad \text{et par conséquent : } (X_A)_{eq} = X_{eq} = \left(\frac{K}{1+K}\right) \qquad (2)$$

2.1. Influence de la température sur la constante d'équilibre *K*

L'équation (3) rappelle l'évolution de K avec T :

$$\ln K = \frac{-\Delta_r G^\circ(T)}{RT} = \frac{-\Delta_r H^\circ(T)}{RT} + \frac{\Delta_r S^\circ(T)}{R} \qquad (3)$$

où $\Delta_r H^\circ(T)$ et $\Delta_r S^\circ(T)$ sont respectivement les enthalpie et entropie standard de la réaction à la température T.

La relation de Vant'Hoff tirée de l'équation (3) s'écrit : $\dfrac{d \ln K}{dT} = -\dfrac{\Delta_r H^\circ(T)}{RT^2}$

qui donne par intégration : $$\ln \frac{(K)_{T_2}}{(K)_{T_1}} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r H^\circ(T) \cdot dT}{RT^2} \qquad (4)$$

Si l'intervalle de température considéré est suffisamment petit pour admettre $\Delta_r H^\circ(T)$ comme constant, l'équation (4) donne l'équation (5) :

$$\ln \frac{(K)_{T_2}}{(K)_{T_1}} = \frac{\Delta_r H^\circ(T)}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \qquad (5)$$

Par ailleurs l'équation (6) qui donne l'évolution de l'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ$ avec T permet de calculer sa valeur à chaque température :

$$\Delta_r H^\circ(T_2) = \Delta_r H^\circ(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_P^\circ \cdot dT \qquad \text{avec } \Delta C_P^\circ = \sum_i \nu_i \cdot C_P^\circ \qquad (6)$$

où ν_i sont les nombres stoechiométriques.

Les valeurs des capacités calorifiques C_P° sont tirées de développement en f (T) tels que :

$$C_P^\circ = a + bT + cT^2 \qquad (7)$$

dont les coefficients a, b et c sont donnés dans des tables.

2.2. Influence des conditions opératoires sur la conversion d'équilibre X_{eq}

Il est facile de retrouver les lois dites de modération avancées par Le Chatelier, en exprimant la loi d'action de masse en fonction du taux de conversion. C'est ce qui est montré dans l'exercice 8-1, sur l'exemple d'une réaction en phase gaz A ⇆ 2 B, mise en œuvre en présence d'inertes.

Plus la pression totale est grande et la teneur en inerte faible, plus X_{eq} est petit, l'inverse étant évidemment observé pour une réaction 2 A ⇆ B (Fig. 1).

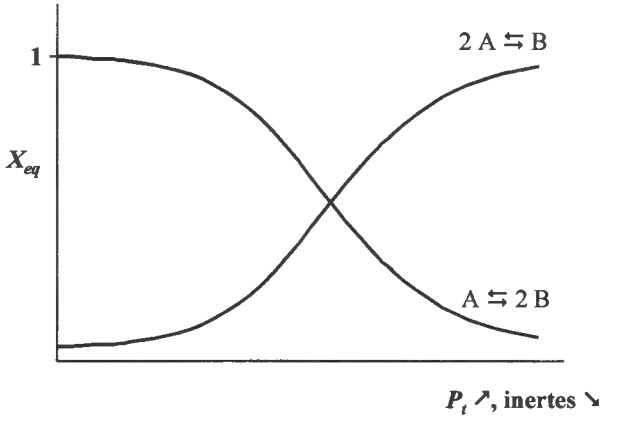


Figure 1 : *Influence de la pression totale P_t et de la concentration en inertes dans le mélange réactionnel sur la conversion de A à l'équilibre thermodynamique (X_{eq}).*

Par ailleurs, pour les réactions exothermiques ($\Delta_r H° < 0$), les expressions (4) et (5) montrent que K, donc X_{eq}, diminue quand la température augmente, l'inverse étant observé pour les réactions endothermiques (Fig. 2).

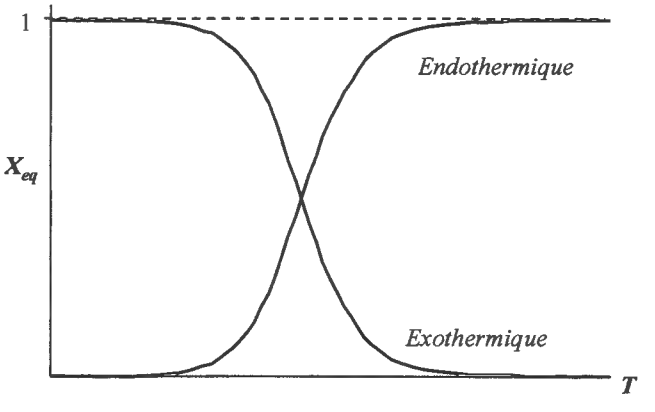


Figure 2 : *Influence de la température de réaction (T) sur la conversion de A à l'équilibre thermodynamique (X_{eq})*

3. Influence de la température sur la conversion

3.1. Réactions irréversibles

L'effet de la température T sur l'efficacité des réacteurs idéaux est montré sur l'exemple simple d'une réaction du premier ordre, du type A → produits, mise en œuvre à partir de A pur et se produisant sans dilatation : volume V du réacteur fermé (RF) ou débit volumique Q dans les réacteurs continus constants.

La vitesse s'écrit : $$r_A = k \cdot C_A = A \cdot exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \cdot C_A$$

Par ailleurs, la réaction se produisant sans dilatation, $C_A = C_{A0}(1-X_A)$, quel que soit le réacteur.

D'où $$r_A = A \cdot exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \cdot C_{A0}(1-X_A)$$

(8)

3.1.1. Réacteur parfaitement agité continu (RPAC)

L'équation caractéristique tirée du bilan de matière pour $X_A = 0$ en entrée du réacteur s'écrit :

$$r_A = \frac{F_{A0} \cdot X_A}{V} = \frac{Q_0 \cdot C_{A0} \cdot X_A}{V} = \frac{C_{A0} \cdot X_A}{\tau} \qquad (9)$$

La combinaison des équations (8) et (9) conduit à l'expression (10) donnant X_A en f (T) pour chaque valeur choisie du temps de passage τ :

$$X_A = \frac{k\tau}{1+k\tau} = \frac{\tau \cdot A \cdot exp\,(-E_a/RT)}{1+\tau \cdot A \cdot exp\,(-E_a/RT)} \qquad (10)$$

Dans l'expression d'Arrhenius, A est très grand et $exp\,(-E_a/RT)$ très petit. Il suffit pour s'en souvenir de rappeler que dans la théorie des collisions décrite dans le chapitre II, ces termes correspondent respectivement à la fréquence de collisions et à la probabilité d'un choc efficace. En conséquence, X_A tend vers zéro quand T tend vers zéro et vers un quand T tend vers l'infini.

La figure 3 montre les courbes en S obtenues pour l'évolution de la conversion avec T pour différentes valeurs du temps de passage τ. Plus τ est grand, plus les courbes sont déplacées vers les basses températures.

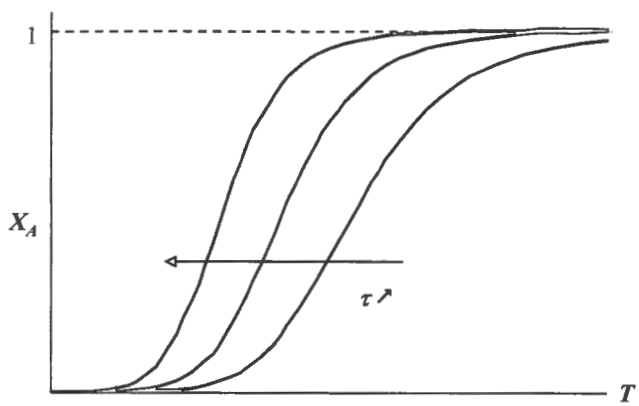


Figure 3 : *Réaction A → produits, d'ordre 1, sans dilatation. Influence du temps de passage τ sur les courbes $X_A = f(T)$ obtenues dans un réacteur parfaitement agité continu (RPAC).*

3.1.2. Réacteur fermé (RF) et réacteur en écoulement piston (RP)

Ces deux réacteurs sont équivalents en efficacité, donnant des conversions

identiques pour des temps de séjour t_s identiques. Les équations caractéristiques tirées des bilans de matière donnent donc les mêmes expressions de r_A en f (t_s) :

- RF : $$r_A = \frac{n_{A0} \cdot dX_A}{V \cdot dt_s} = C_{A0} \cdot \frac{dX_A}{dt_s}$$

- RP: $$r_A = \frac{F_{A0} \cdot dX_A}{dV} = \frac{Q_0 \cdot C_{A0} \cdot dX_A}{dV} = C_{A0} \cdot \frac{dX_A}{dt_s} \qquad (11)$$

La combinaison des équations (8) et (11) conduit à l'expression (12) donnant X_A en f (T) pour chaque valeur choisie du temps de séjour t_s dans les RF et RP :

$$X_A = 1 - exp(-kt_s) = 1 - exp\left(-A \cdot exp(-{}^{E_a}/_{RT}) \cdot t_s\right) \qquad (12)$$

Comme dans le RPAC, X_A tend vers zéro quand T tend vers zéro et vers un quand T tend vers l'infini (Fig. 4).

Pour le réacteur piston opérant à débit volumique Q constant, $\tau = t_s$; En conséquence, il est possible de comparer l'efficacité des RP et RPAC en traçant X_A en f (T) pour une valeur choisie du temps de passage τ. La figure 4 montre que quelle soit T, la conversion est plus élevée dans le RP que dans le RPAC, confirmant la plus grande efficacité du RP pour les réactions d'ordre positif.

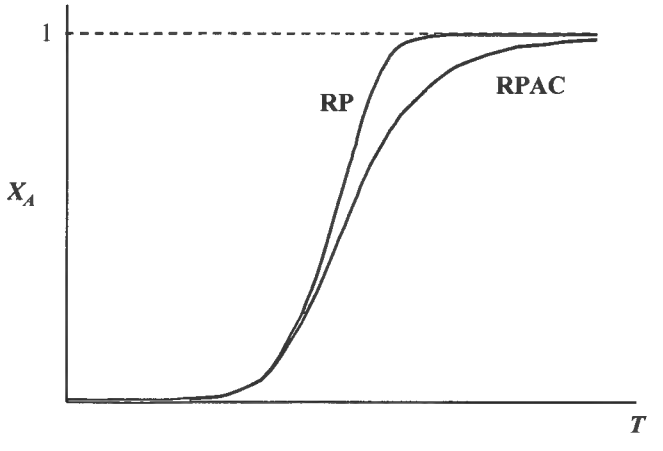


Figure 4 : *Réaction A→ produits, d'ordre 1, sans dilatation. Comparaison des courbes $X_A = f(T)$ obtenues en réacteurs parfaitement agité continu (RPAC) et en écoulement piston (RP) pour la même valeur du temps de passage τ*

De cette analyse de l'effet de T sur la conversion, il peut être conclu que quel que soit le réacteur utilisé, idéal ou non, il est avantageux de choisir la valeur de T la plus élevée possible, compatible avec l'appareillage, permettant de conserver l'irréversibilité de la réaction.

3.2. Réactions inversibles

Pour ces réactions, la courbe donnant la conversion à l'équilibre thermodynamique

X_{eq} en fonction de T (Fig. 1 et 2) limite le domaine expérimental. Cette courbe correspond à une valeur infinie du temps de séjour t_s ou du temps de passage τ.

L'effet de la température T sur l'efficacité des réacteurs idéaux est montré sur l'exemple simple d'une réaction du premier ordre, du type A⇆ B, mise en œuvre à partir de A pur et se produisant sans dilatation : volume V du réacteur fermé (RF) ou débit volumique Q dans les réacteurs continus constants.

La vitesse de réaction s'écrit : $r_A = k_1 C_A - k_{-1} C_B$. La réaction se faisant sans dilatation et à partir de A pur, $C_A = C_{A0}(1 - X_A)$ et $C_B = C_{A0} X_A$ quel que soit le réacteur.

D'où $$r = k_1 C_{A0}(1 - X_A) - k_{-1} C_{A0} X_A = C_{A0}[k_1 - (k_1 + k_{-1}) X_A]$$

$$r = C_{A0} k_1 \left(1 - \frac{k_1 + k_{-1}}{k_1} X_A \right) \tag{13}$$

A l'équilibre thermodynamique, la vitesse globale de la réaction est nulle, les réactions directe et inverse s'effectuant à la même vitesse et $X_A = X_{eq}$. L'expression (13) écrite pour l'équilibre thermodynamique donne :

$$X_{eq} = \frac{k_1}{k_1 + k_{-1}} \tag{14}$$

La combinaison des équations (13) et (14) conduit à l'équation (15) :

$$r_A = C_{A0} k_1 \left(1 - \frac{X_A}{X_{eq}} \right) \tag{15}$$

dans laquelle k_1 et X_{eq} dépendent de T.

3.2.1. Réacteur parfaitement agité continu (RPAC)

La combinaison de l'équation caractéristique tirée du bilan de matière pour $X_A = 0$ en entrée du réacteur (équation 9) et de l'équation (15) conduit à l'expression (16) :

$$X_A = \frac{k_1 \tau}{1 + \frac{k_1 \tau}{X_{eq}}} = \frac{k_1 \tau X_{eq}}{X_{eq} + k_1 \tau} \tag{16}$$

Après remplacement de k_1 et X_{eq} par leurs fonctions de T, cette expression donne X_A en f (T) pour chaque valeur choisie du temps de passage τ. Les courbes obtenues dans le cas d'une réaction exothermique ($\Delta_r H° < 0$) pour deux valeurs différentes de τ sont portées dans la figure 5. Ces courbes passent par un maximum pour une température T_{max} (*température optimale de fonctionnement*) d'autant plus élevée que τ est petit. Au dessus de cette température, les courbes descendent progressivement jusqu'à suivre la courbe d'équilibre X_{eq} en f (T) qui correspond à une valeur infinie de τ.

L'équation de vitesse (15) permettait de prévoir la forme de ces courbes :

- Aux faibles valeurs de X_A, r_A se réduit à $C_{A0} k_1 = C_{A0} A_1 exp(-E_{a1}/RT)$ et augmente donc exponentiellement avec la température T. Il en est de même pour X_A qui, pour un

RPAC, est proportionnelle à r_A (équation 9).

- Quand X_A augmente, le second terme (thermodynamique) de l'équation (15) : $1-X_A/X_{eq}$ diminue, compensant peu à peu l'augmentation du terme cinétique $C_{A0}\, k_1$. Pour $T= T_{max}$, r_A et X_A atteignent leur valeur maximale. Pour $T> T_{max}$, r_A et X_A diminuent, l'augmentation de $C_{A0}\, k_1$ avec T ne compensant plus la diminution de $1-X_A/X_{eq}$.

La figure 5 montre que la température optimale de fonctionnement T_{max} et le temps de passage τ sont couplés d'où la nécessité de choisir simultanément température T et temps de passage τ. Le temps de passage doit être le plus grand possible de manière à opérer à une température optimale suffisamment basse, favorable aux conversions élevées.

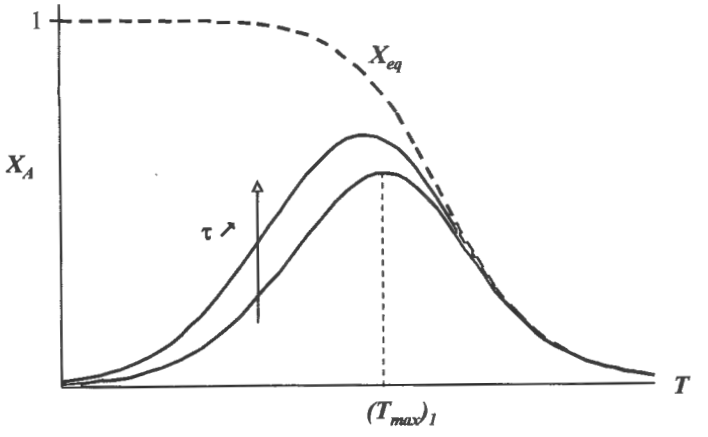


Figure 5 : *Réaction élémentaire A ⇆ B, exothermique, sans dilatation mise en œuvre en réacteur parfaitement agité continu (RPAC). Influence du temps de passage τ sur les courbes $X_A = f(T)$*

Le cas des réactions *endothermiques* est beaucoup plus simple, la température ayant un effet positif à la fois sur le terme cinétique $C_{A0}k_1$ et sur le terme thermodynamique $1-X_A/X_{eq}$. Il y a donc avantage à opérer, comme pour les réactions irréversibles, à la température la plus élevée possible compatible avec l'appareillage (Fig. 6).

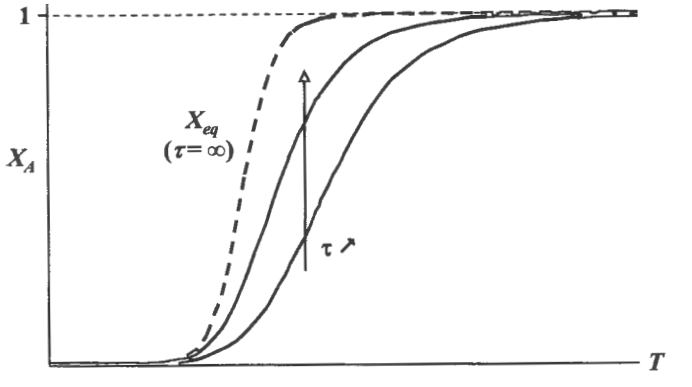


Figure 6 : *Réaction élémentaire A ⇆ B, endothermique, sans dilatation mise en œuvre dans un réacteur parfaitement agité continu (RPAC). Influence du temps de passage τ sur les courbes $X_A = f(T)$.*

3.2.2. Réacteur fermé (RF) et réacteur en écoulement piston (RP)

La combinaison de l'équation (11) caractéristique de ces deux réacteurs, tirée du bilan de matière en supposant le réactif A pur et de l'équation (15) conduit à l'expression (17) :

$$X_A = X_{eq}\left[1 - exp\left(-\frac{k_1 t_s}{X_{eq}}\right)\right] \qquad (17)$$

Après remplacement de k_1 et X_{eq} par leurs fonctions de T, cette expression donne X_A en f (T) pour chaque valeur choisie du temps de séjour t_s. Les courbes obtenues pour les réactions exothermiques et endothermiques (Fig. 7a et 7b) ont des formes similaires à celles tracées (Fig. 5 et 6) pour le RPAC.

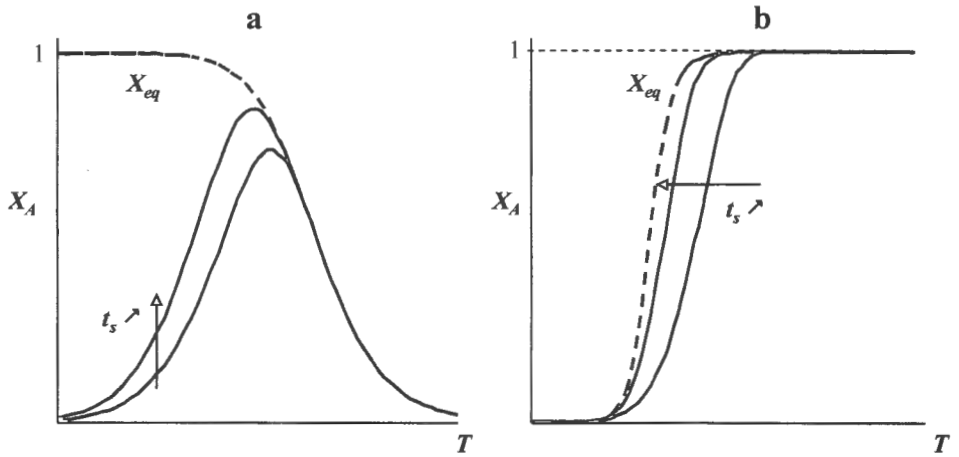


***Figure 7** : Réaction élémentaire A ⇆ B, sans dilatation. Courbes $X_A = f(T)$ obtenues dans des réacteurs fermés (RF) ou en écoulement piston (RP) pour différentes valeurs du temps de séjour t_s. a) réaction exothermique ; b) réaction endothermique*

Pour les réactions exothermiques ($\Delta_r H° < 0$: Fig. 7a), X_A passe par un maximum pour une température T_{max} (température optimale de fonctionnement) d'autant plus élevée que t_s est petit puis diminue progressivement jusqu'à suivre la courbe d'équilibre X_{eq} en f (T). Pour les réactions endothermiques ($\Delta_r H° > 0$: Fig. 7b), X_A augmente de façon continue avec T.

Pour le réacteur en écoulement piston opérant à débit volumique Q constant, $\tau = t_s$. En conséquence, il est possible de comparer l'efficacité des RP et RPAC en traçant X_A en f (T) pour une valeur choisie du temps de passage τ. Les figures 8a et 8b montrent que quelles que soient T et la thermicité de la réaction, la conversion est plus élevée dans le RP que dans le RPAC. Le RP est donc plus efficace pour les réactions d'ordre positif quelles soient inversibles ou irréversibles (§ 3.1.).

3.3. Conclusions

De cette analyse de l'effet de la température de réaction sur la marche des réacteurs idéaux *isothermes*, les conclusions suivantes peuvent être tirées :

1- Pour toutes les réactions irréversibles et pour les réactions inversibles endothermiques, T doit être choisie la plus élevée possible compatible avec l'appareillage.

2- Pour les réactions inversibles exothermiques, il existe pour chaque valeur du temps de séjour ou du temps de passage, une température optimale de fonctionnement ; plus les temps de séjour ou de passage sont élevés, plus la conversion est grande.

3- Pour les réactions d'ordre positif (les plus fréquentes) irréversibles ou inversibles, le réacteur en écoulement piston est plus efficace que le réacteur parfaitement agité continu.

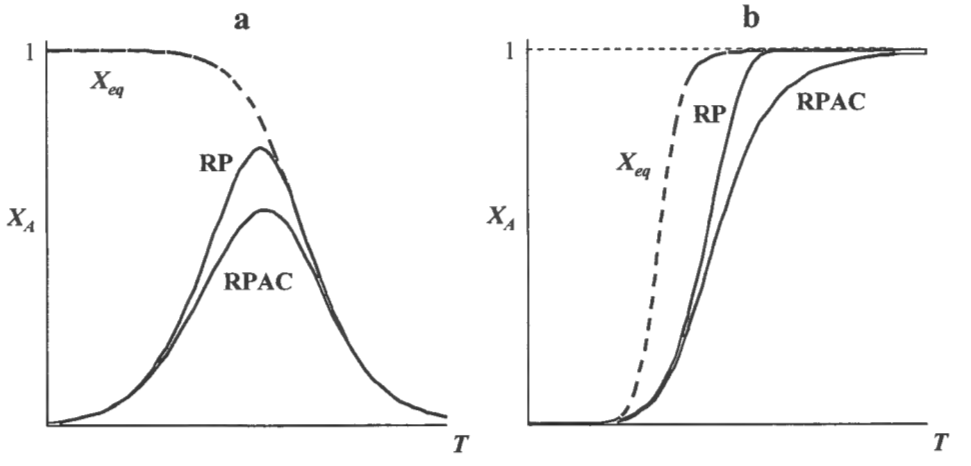


Figure 8 : *Réaction élémentaire A ⇆ B, sans dilatation. Comparaison des conversions X_A en f (T) obtenues en sortie d'un réacteur parfaitement agité continu (RPAC) et d'un réacteur en écoulement piston (RP) pour une même valeur du temps de passage τ : a) réaction exothermique ; b) réaction endothermique.*

4. Progression optimale de température

Dans le paragraphe 3, les réacteurs étaient choisis isothermes. Si cette isothermicité est une caractéristique du RPAC qui opère dans un seul type de conditions (les conditions de sortie), ce n'est pas le cas pour les autres réacteurs idéaux. Dans les RF et RP, la température peut changer avec le temps de séjour, c'est-à-dire avec le temps de réaction dans le RF et avec la distance à l'entrée dans le RP. Il est aussi possible d'utiliser une cascade de RPAC portés à des températures différentes.

L'objet de ce paragraphe est de définir la *progression optimale de température (P.O.T.)* dans les RF, RP et cascades de RPAC, à savoir la progression qui minimise le temps de séjour ou de passage nécessaire pour obtenir la conversion désirée du réactif. La question ne se pose que pour les réactions inversibles exothermiques puisque pour toutes les autres réactions, la température doit toujours être la plus élevée possible et par conséquent le réacteur isotherme.

4.1. Réacteur fermé (RF) et réacteur en écoulement piston (RP)

Le temps de séjour dans un RF ou un RP tiré de l'équation (11) s'écrit :

$$t_s = C_{A0} \int \frac{dX_A}{r_A} \tag{18}$$

Cette équation montre que pour minimiser t_s, la vitesse doit être maximale pour chaque valeur de t_s.

La procédure adoptée pour déterminer la progression optimale de température dans les RF et RP est montrée sur l'exemple simple d'une réaction exothermique du premier ordre, du type A⇆ B, mise en œuvre à partir de A pur et se produisant sans dilatation. La vitesse de cette réaction est rappelée ci-après :

$$r_A = C_{A0} k_1 (1 - \frac{X_A}{X_{eq}}) \qquad (15)$$

Pour $t_s = 0$ (démarrage du RF ou entrée du mélange réactionnel dans RP), X_A est nul et r_A se réduit à $r_A = C_{A0} k_1 = C_{A0} A_1 \exp(-E_{a1}/RT)$. Pour que r_A soit maximale, il est nécessaire d'opérer à la température la plus élevée possible. Au contraire, à la conversion élevée généralement désirée, c'est le terme $1 - X_A/X_{eq}$ qui doit être maximisé car la valeur de X_A est devenue proche de celle de X_{eq}. Cette maximisation impose d'opérer à une température suffisamment faible pour que la différence $X_{eq} - X_A$ soit la plus grande possible. La température doit donc diminuer quand t_s, donc X_A, augmente.

Il existe par conséquent un profil de température T_{opt} en f (X_A) tel que la vitesse de réaction soit toujours maximale. Ce profil, appelé *progression optimale de température* (P.O.T.) se traduit mathématiquement par :

$$\left(\frac{\partial r_A}{\partial T}\right)_{X_A} = 0 \qquad (19)$$

La P.O.T. peut être déterminée numériquement ou graphiquement. La solution graphique est développée ici sur l'exemple de la réaction élémentaire A⇆ B. Les droites r_A/C_{A0} en f (X_A) sont tracées pour diverses valeurs de la température T. L'enveloppe externe de ce faisceau de droites (Fig. 9-a) correspond au profil optimal de vitesse $(r_A)_{opt}/C_{A0}$ en f (X_A).

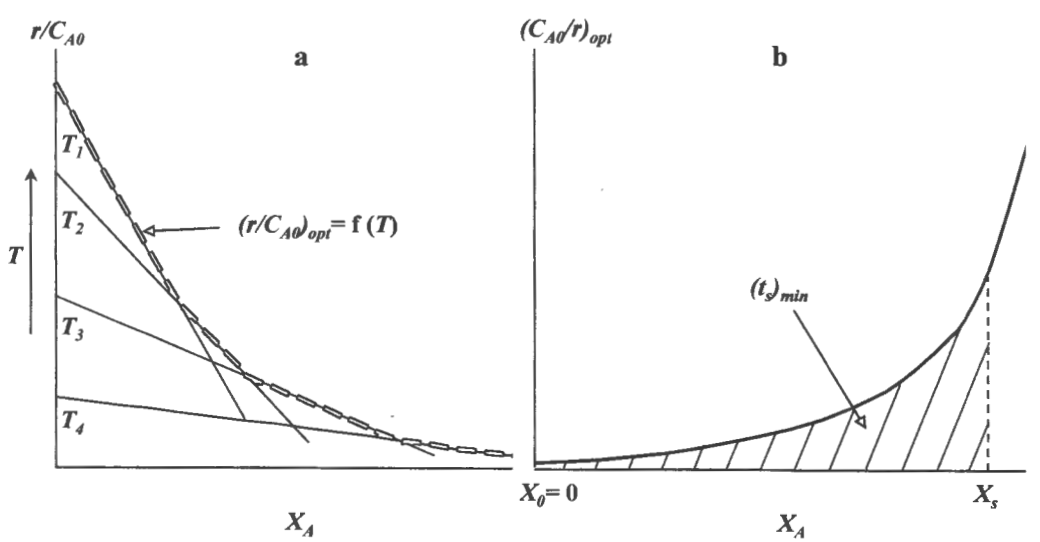


Figure 9 : *Réaction élémentaire exothermique A ⇆ B, sans dilatation. Progression optimale de température dans des réacteurs fermés (RF) ou en écoulement piston (RP). a) Détermination du profil optimal de vitesse; b) Détermination du temps de séjour minimal pour passer d'une conversion $X_0 = 0$ à une conversion X_s.*

Par ailleurs le tracé de $C_{A0}/(r_A)_{opt}$ en f (X_A) permet d'accéder à la valeur du temps de séjour minimal $(t_s)_{min}$ pour passer d'une conversion X_0 (choisie égale à zéro dans la figure 9b) à une conversion X_s. L'équation (18) montre que $(t_s)_{min}$ est la valeur de l'intégrale sous la

courbe de la figure 9b entre les valeurs X_0 et X_s.

La progression optimale de température T_{opt} en f (X_A), souvent tracée sous la forme X_A en f (T_{opt}) peut également être déduite de l'enveloppe externe du faisceau de droites de la figure 9-a. La figure 10 montre sa position par rapport à la courbe d'équilibre X_{eq} en f (T).

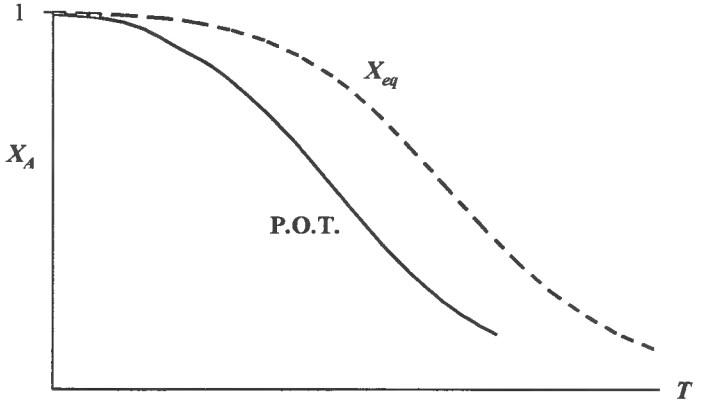


Figure 10 : *Réaction élémentaire exothermique A ⇆ B, sans dilatation. Progression Optimale de Température.*

4.2. Cascade de réacteurs parfaitement agités continus (RPAC)

Le profil optimal de vitesse (Fig. 9) permet également de choisir la température optimale de chaque réacteur d'une cascade de RPAC. L'équation caractéristique du RPAC :

$$\tau = C_{A0}\frac{\Delta X_A}{r_A} \tag{20}$$

montre en effet que le tracé dans la figure 9-a des droites de pente $1/\tau$ conduit aux valeurs de $(r_A)_{opt}$ et de T_{opt} dans chaque réacteur de la cascade (Fig. 11).

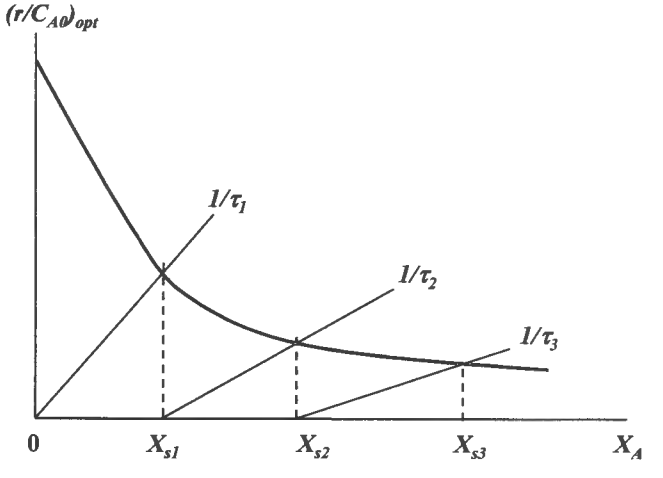


Figure 11 : *Progression optimale de température pour une réaction élémentaire A ⇆ B, sans dilatation. Détermination de la température optimale de chaque réacteur d'une cascade de trois réacteurs parfaitement agités continus (RPAC).*

4.3. Conclusions

Pour toutes les réactions irréversibles et pour les réactions inversibles endothermiques, le réacteur doit être choisi isotherme, la température étant la plus élevée possible compatible avec l'appareillage utilisé. En revanche, pour les réactions inversibles exothermiques, il existe dans les réacteurs fermés ou en écoulement piston, et dans les cascades de réacteurs parfaitement agités continus, un profil optimal de température.

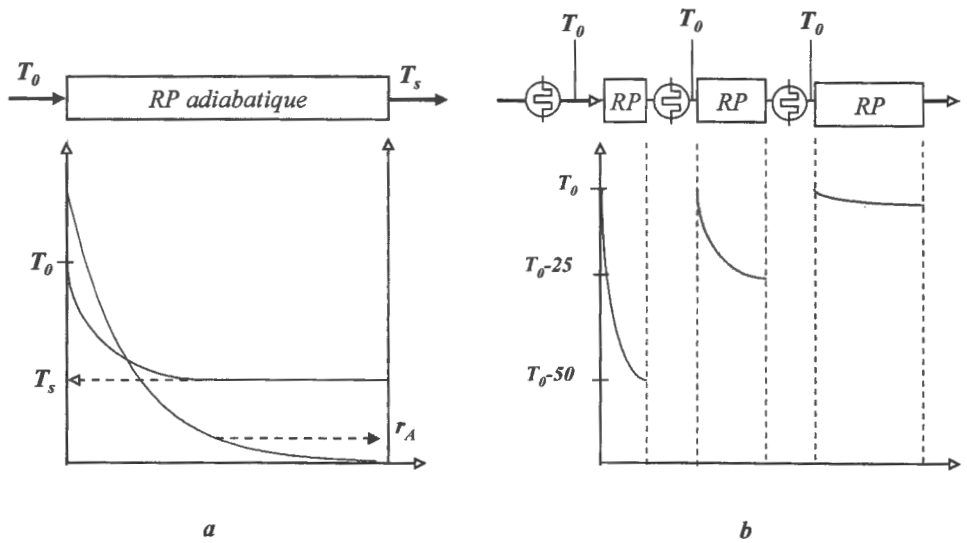


Figure 12 : *Réaction endothermique mise en œuvre en réacteurs piston adiabatiques : a) la chute rapide de la vitesse de transformation de A est due à la fois à la diminution de la concentration de A et à la diminution de la température; b) la figure décrit le système (échangeur entre chaque réacteur) employé en reformage catalytique pour compenser la diminution de température.*

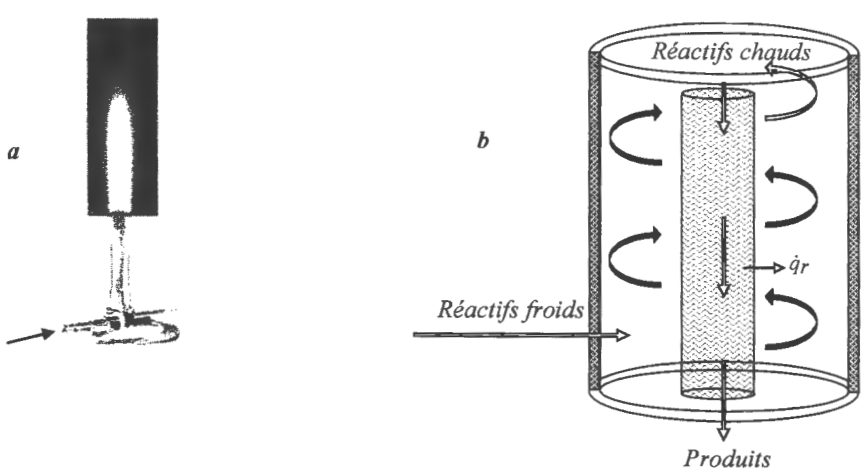


Figure 13 : *Réaction exothermique. Systèmes employés pour mettre en œuvre ces réactions sans apport d'énergie externe : a) système autothermique (bec bunsen) ; b) utilisation de la puissance calorifique de réaction $\dot{q}_r$ pour réchauffer les réactifs.*

Pour opérer dans ces conditions optimales, le bilan thermique du réacteur doit être établi. Un des termes essentiels de ce bilan est la puissance calorifique dégagée ou absorbée par la réaction. Dans le cas des réactions endothermiques, un apport de chaleur est nécessaire pour compenser la chaleur absorbée par la réaction et obtenir (et maintenir) la température élevée souhaitée (Fig. 12). Dans le cas des réactions exothermiques, l'idéal est d'approcher la progression optimale de température sans apport extérieur de chaleur. Ceci est possible si la chaleur dégagée par la réaction est suffisante pour élever à la valeur souhaitée la température d'entrée des réactifs frais (Fig. 13).

5. Bilans énergétiques

Le bilan de matière permet d'établir les équations caractéristiques des réacteurs idéaux isothermes (Chapitre IV). Pour opérer dans les conditions optimales de température définies dans les paragraphes 3 et 4, le bilan énergétique du réacteur doit être également établi. Ce bilan d'énergie peut se formuler avec les termes utilisés pour le bilan de matière et comme lui sur tout ou partie du réacteur :

$$\textit{Entrée} = \textit{sortie} + \textit{consommation par réaction} + \textit{accumulation} \qquad (21)$$

La différence *entrée – sortie* provient de l'échauffement du mélange réactionnel et des échanges aux parois.

Une autre formulation s'appuyant sur le premier principe de la thermodynamique et considérant les quantités d'énergie interne (*entrée = sortie + accumulation*) peut aussi être utilisée. Le terme quantité d'énergie interne entrant comporte trois composantes : l'énergie transférée de l'extérieur par les parois, celle transportée par le mélange réactionnel et le travail des forces de pression. Cette formulation générale est utilisée dans le paragraphe 5.1. pour établir le bilan énergétique d'un réacteur continu.

5.1 Formulation générale

Le réacteur continu de volume V considéré ici est représenté dans la figure 14. Pendant le temps dt_s, le débit molaire d'entrée du mélange réactionnel est F_e de volume molaire moyen $\overline{V}_e$, d'énergie interne molaire moyenne $\overline{U}_e$ et de pression p_e, celui de sortie F_s ($\overline{V}_s, \overline{U}_s, p_s$), la puissance reçue par le réacteur en provenance de l'extérieur $\dot{q}$.

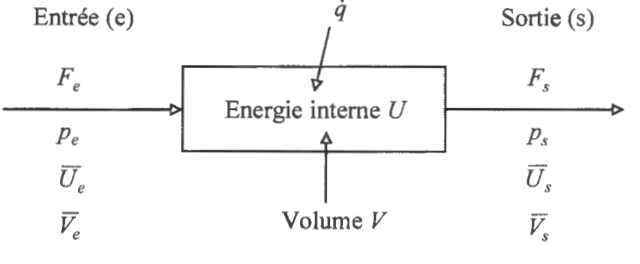


Figure 14 : *Réacteur de volume constant parcouru par un mélange réactionnel*

Le bilan d'énergie (*entrée = sortie + accumulation*) s'écrit :

$$F_e\overline{U}_e + F_e p_e \overline{V}_e + \dot{q} = F_e\overline{U}_e + F_e p_e \overline{V}_e + \frac{dU}{dt_s} \qquad (22)$$

Les enthalpies molaires moyennes étant égales à :

$$\overline{H}_e = \overline{U}_e + p_e\overline{V}_e \qquad \text{et} \qquad \overline{H}_s = \overline{U}_s + p_s\overline{V}_s \qquad (23)$$

Le bilan instantané s'écrit :

$$\dot{q} = F_s\overline{H}_s - F_e\overline{H}_e + \frac{dU}{dt_s} \qquad (24)$$

La puissance thermique reçue par le réacteur $\dot{q}$ est donc égale à la différence des flux d'enthalpie sortant et entrant additionnée de l'accumulation d'énergie interne.

Remarque : Les équations de bilans d'énergie du réacteur fermé de volume constant (flux enthalpiques nuls) et du réacteur continu en régime permanent (pas d'accumulation) peuvent être déduites de l'équation (24).

Réacteur fermé de volume constant : $\dot{q} = \dfrac{dU}{dt_s}$.

Réacteur continu en régime permanent : $\dot{q} = F_s\overline{H}_s - F_e\overline{H}_e$.

Dans ces équations, les termes dU/dt_s et $F_s\overline{H}_s - F_e\overline{H}_e$ contiennent non seulement la chaleur d'échauffement ou de refroidissement du mélange réactionnel mais aussi celle libérée ou consommée par la réaction et dans le cas particulier d'un changement d'état physique en cours de réaction la chaleur latente correspondante. Si on ne tient pas compte de cette dernière éventualité, le bilan d'énergie s'écrit donc :

Pour les réacteurs fermés :

Puissance reçue de l'extérieur ($\dot{q}_e$)= puissance d'échauffement du réacteur et de son contenu ($\dot{q}_s$) + puissance consommée par la réaction ($\dot{q}_r$).

Pour les réacteurs continus en régime permanent :

Puissance reçue de l'extérieur ($\dot{q}_e$)= puissance d'échauffement du mélange réactionnel lors de la traversée du réacteur ($\dot{q}_s$) + puissance consommée par la réaction ($\dot{q}_r$).

Ces relations, qui pouvaient être déduites de l'équation (21), sont développées ci-après pour les réacteurs idéaux sur l'exemple d'une réaction irréversible à stœchiométrie unique, mise en œuvre en présence d'inertes : A + bB → produits, où A est le réactif clé. Pour des raisons de simplicité, la conversion de A en début de réaction (t_s= 0) dans le réacteur fermé, ou dans l'alimentation des réacteurs continus est prise égale à zéro.

5.2. Bilan thermique des réacteurs idéaux

5.2.1. Réacteur fermé (RF)

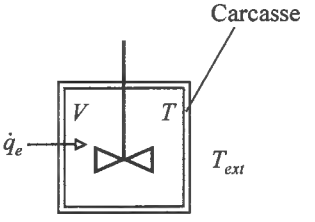


***Figure 15** : Réacteur fermé*

- **Puissance reçue de l'extérieur**

Cette quantité de chaleur reçue par unité de temps peut être nulle (réacteur adiabatique), positive ou négative, écrite alors sous la forme simple suivante :

$$\dot{q}_e = AS(T_{ext} - T) \tag{25}$$

où A est un coefficient global de transfert de chaleur ($W.m^{-2}.K^{-1}$), S la surface d'échange (paroi du réacteur), T_{ext} la température extérieure et T la température dans le réacteur, qui peut varier avec le temps de séjour.

- **Puissance d'échauffement du réacteur et de son contenu**

La chaleur consommée par unité de temps pour l'échauffement de la carcasse du réacteur peut s'écrire :

$$m_R C_{PR} \frac{dT}{dt_s}$$

où m_R est la masse de la carcasse et C_{PR} sa capacité calorifique massique. Excepté pour les petits réacteurs utilisés au laboratoire, cette quantité de chaleur est négligeable par rapport à la chaleur consommée pour l'échauffement du mélange réactionnel.

Si la pression dans le réacteur est constante, la puissance consommée pour l'échauffement du mélange réactionnel s'écrit : $\dot{q}_s = n_0 M \overline{C}_P' \frac{dT}{dt_s} = n_0 \overline{C}_P \frac{dT}{dt_s}$

(26)

où n_0 est le nombre total de moles dans le réacteur au temps t_s, $\overline{M}$ la masse molaire moyenne du mélange, $\overline{C}_P$ et $\overline{C}_P'$, respectivement les capacités calorifiques moyennes molaire et massique du mélange.

- **Puissance consommée par la réaction**

Le nombre de moles de A consommées dans le réacteur pendant le temps dt_s étant égal à $r_A V = -dn_A/dt_s = n_{A0} \cdot dX_A/dt_s$ et $\Delta_r H°$ étant l'enthalpie de la réaction, la quantité de chaleur consommée par unité de temps s'écrit :

$$\dot{q}_r = \Delta_r H^\circ \left(-\frac{dn_A}{dt_s} \right) = \Delta_r H^\circ n_{A0} \frac{dX_A}{dt_s} \tag{27}$$

- **Bilan thermique**

Dans le cas général d'un échange aux parois (réacteur non adiabatique), les trois termes doivent être considérés et le bilan thermique s'écrit :

$$AS(T_{ext} - T) = n_0 \overline{M}\, \overline{C}_P' \frac{dT}{dt_s} + \Delta_r H^\circ \frac{n_{A0} dX_A}{dt_s} \tag{28}$$

Cette équation couplée à celle du bilan de matière : $r_A(X,T)V = -\frac{dn_A}{dt_s} = n_{A0}\frac{dX_A}{dt_s}$ permet d'obtenir X_A et T en fonction de t_s.

5.2.2. Réacteur parfaitement agité continu (RPAC) en régime permanent

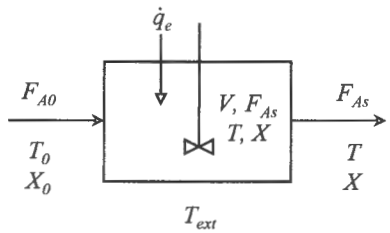


Figure 16 : *Réacteur parfaitement agité continu*

- **Puissance reçue de l'extérieur**

La puissance calorifique peut être nulle (réacteur adiabatique), positive ou négative et s'écrit alors sous la forme simple donnée par l'équation (25).

- **Puissance d'échauffement du mélange réactionnel lors de la traversée du réacteur**

Pour un réacteur opérant à pression constante, cette puissance s'écrit :

$$\dot{q}_s = F_0 \overline{M}\, \overline{C}_P'(T - T_0) \tag{29}$$

avec F_0 le débit molaire global en entrée de réacteur, $\overline{M}$ la masse molaire moyenne du mélange, $\overline{C}_P$ la capacité calorifique moyenne massique du mélange, T_0 et T, les températures d'entrée et de sortie du mélange réactionnel.

- **Puissance consommée par la réaction**

La puissance consommée par la réaction est égale au produit de la quantité de A consommée dans le réacteur $F_{A0}X_{As}$ par $\Delta_r H^\circ$ l'enthalpie de réaction :

$$\dot{q}_r = \Delta_r H^\circ F_{A0} X_{As} \tag{30}$$

où F_{A0} est le débit molaire de A en entrée de réacteur, X_{As} la conversion du réactif clé A en sortie de réacteur.

- **Bilan thermique**

Dans le cas général d'un échange aux parois (réacteur non adiabatique), le bilan thermique s'écrit :

$$AS(T_{ext} - T) = F_0 \overline{M}\, \overline{C}_P'(T - T_0) + \Delta_r H° F_{A0} X_{AS} \qquad (31)$$

Cette équation couplée à celle du bilan de matière :

$$r_A (X_A, T)\cdot V = F_{AS} - F_{A0} = F_{A0} X_{AS} \qquad \Rightarrow \qquad r_A (X_A, T)\cdot \tau = C_A X_{AS}$$

permet d'obtenir X_A et T pour une valeur fixée du débit $F_{A0} = Q_0 C_{A0}$ donc de $\tau = V/Q_0$ (Q_0 est le débit volumique en entrée du réacteur).

5.2.3. Réacteur en écoulement piston (RP) en régime permanent

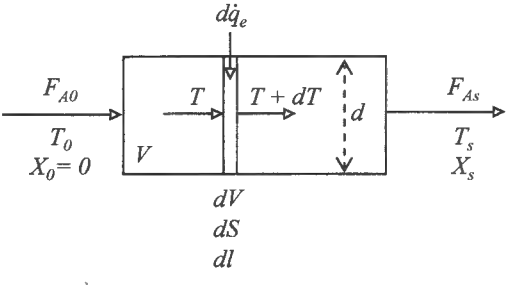


Figure 17 : *Réacteur en écoulement piston*

Dans ce réacteur, la température évolue avec la distance à l'entrée, rendant généralement impossible l'écriture d'un bilan global. Comme le bilan de matière, le bilan thermique est donc réalisé sur une tranche de volume dV dans laquelle T et X_A ont des valeurs constantes (Fig. 17).

- **Puissance reçue de l'extérieur**

La puissance calorifique reçue par l'élément dV peut être nulle (réacteur adiabatique), positive ou négative, écrite alors sous la forme simple suivante :

$$d\dot{q}_e = A(T - T_{ext}).dS = A(T - T_{ext})\pi\pi.dl \qquad (32)$$

- **Puissance d'échauffement du mélange réactionnel lors de la traversée de l'élément**

Pour un réacteur opérant à pression constante, cette puissance s'écrit :

$$d\dot{q}_s = F_0 \overline{M}\, \overline{C}_P'\cdot dT \qquad (33)$$

avec F_0 le débit molaire global en entrée de réacteur, $\overline{M}$ la masse molaire moyenne du mélange, $\overline{C}_P'$ la capacité calorifique moyenne massique du mélange, dT la variation de température du mélange réactionnel.

- **Puissance consommée par la réaction**

La puissance consommée par la réaction dans l'élément de volume dV est égale au produit de la quantité de A consommée $F_{A0}dX_A$ par $\Delta_r H°$ l'enthalpie de réaction :

$$d\dot{q}_r = \Delta_r H° F_{A0} dX_A \tag{34}$$

où F_{A0} est le débit molaire de A en entrée de réacteur.

- **Bilan thermique local**

Dans le cas général d'un échange aux parois (réacteur non adiabatique), le bilan thermique de l'élément de volume dV s'écrit :

$$A \cdot (T - T_{ext}) \pi d \cdot dl = F_0 \overline{M}\, \overline{C}_P' \cdot dT + \Delta_r H° \cdot F_{A0} \cdot dX_A \tag{35}$$

Cette équation couplée à celle du bilan de matière :

$$r_A dV = r_A \cdot \left(\frac{\pi d^2 \cdot dl}{4} \right) = F_{A0} dX_A \tag{36}$$

permet d'obtenir X_A et T en fonction de la distance l à l'entrée du réacteur.

6. Réacteurs adiabatiques

Le cas particulier des réacteurs dans lesquels il n'y a aucun échange de chaleur avec l'extérieur (réacteurs fonctionnant en marche adiabatique ou réacteurs adiabatiques) est intéressant tant du point de vue fondamental (les équations de bilan d'énergie sont très simples) que du point de vue appliqué. Ainsi, une série de réacteurs pistons adiabatiques est utilisée en reformage catalytique (Fig. 13), procédé qui permet d'augmenter l'indice d'octane des essences.

La même relation linéaire entre le taux de conversion X_A et la température T, est obtenue pour tous les réacteurs adiabatiques qu'ils soient fermés (RF), continus idéaux (réacteurs parfaitement agités continus RPAC ou réacteurs en écoulement piston RP) ou non idéaux.

6.1. Bilan thermique

6.1.1. Réacteurs fermés adiabatiques

L'équation (28) établie dans le cas général se simplifie donnant l'équation (37) dont dt_s peut être éliminé :

$$0 = n_0 \overline{M}\, \overline{C}_P' \cdot \frac{dT}{dt_s} + \Delta_r H° \cdot \frac{n_{A0} dX_A}{dt_s} \tag{37}$$

Dans cette équation, les termes n_{A0}, n_0 et $\overline{M}$ sont constants. Par ailleurs si $\overline{C}_P'$ et $\Delta_r H°$ varient avec la température, le domaine de température est souvent assez faible pour que leur variation puisse être négligée. Les variations de conversion et de température peuvent donc être considérées comme proportionnelles :

$$T - T_0 = -\frac{n_{A0} \Delta H_r^o}{n_0 \overline{M}\, \overline{C}_P'} \cdot X_A = -\frac{\Delta_r H°}{\hat{\Gamma}} \cdot X_A \tag{38}$$

où T_0 est la température du réacteur pour $t_s = 0$ et le terme $\hat{\Gamma} = n_0 \overline{M}\, \overline{C}_P' / n_{A0}$ correspond à la capacité calorifique du mélange ramenée à une mole d'actif dans l'état de référence.

Le bilan thermique d'un réacteur fermé adiabatique se traduit donc dans le plan (X_A, T) par une droite de pente $-\hat{\Gamma}/\Delta_r H°$ (Fig. 18) :

$$X_A = -\frac{\hat{\Gamma}}{\Delta_r H°}(T - T_0) \tag{39}$$

Cette droite est le lieu de tous les états possibles (définis par X_A et T) du mélange réactionnel : à une valeur de X_A dans le réacteur est liée une valeur de T. Chaque couple de valeurs correspond à une valeur de t_s.

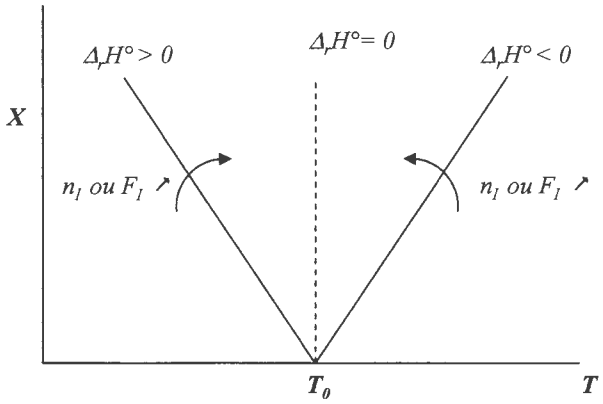


Figure 18 : *Trajectoires adiabatiques X en f (T) dans les réacteurs fermés et les réacteurs continus en régime permanent.*

6.1.2. Réacteurs continus adiabatiques en régime permanent

Pour tous les réacteurs continus idéaux ou non, le bilan énergétique global contient les termes puissance consommée par réaction et puissance emportée par le mélange réactionnel lors de la traversée du réacteur écrits en *5.2.2.* pour le RPAC. En effet ces deux termes (équations (29) et (30)) ne dépendent que des conditions d'entrée et de sortie du réacteur, donc en aucune façon du type de réacteur utilisé.

$$0 = F_0 \overline{M}\,\overline{C}_P' \cdot (T - T_0) + \Delta_r H° \cdot F_{A0} X_{AS}$$

D'où :

$$T - T_0 = -\frac{\Delta_r H°}{\hat{\Gamma}} \cdot X_{AS} \tag{40}$$

où $\hat{\Gamma} = F_0 \overline{M}\,\overline{C}_P'/F_{A0}$, la capacité calorifique ramenée à une mole d'actif dans l'état de référence, a déjà été définie dans le réacteur fermé.

Comme le bilan thermique des réacteurs fermés, le bilan thermique global de tous les réacteurs continus se traduit par l'expression (39) qui donne dans le plan (X_A, T) une droite de pente $-\hat{\Gamma}/\Delta H_r^o$ (Fig. 18).

Cette droite est le lieu de tous les états (définis par X_A et T) du mélange réactionnel en sortie des réacteurs, l'état du mélange réactionnel dépendant de la valeur du temps de

passage τ. Pour le réacteur en écoulement piston, tous les états du mélange sont successivement rencontrés dans les tranches de volume dV.

La pente de la droite dépend de la teneur en inertes dans le mélange réactionnel (Fig. 18). En effet, plus la teneur en inertes est grande, plus les rapports n_0/n_{A0} (RF) ou F_0/F_{A0} (réacteurs continus) sont élevés et la valeur de $\hat{\Gamma}$, donc la pente de la droite X= f (T), sont grandes.

6.2. Conversion et température en sortie de réacteurs

Au point de sortie de tous les réacteurs (adiabatiques ou non), les deux équations liant X_A et T déduites des bilans de matière et d'énergie doivent être satisfaites. Le taux de conversion et la température en sortie des réacteurs peuvent être tirées de l'égalité des deux équations ou des coordonnées du point de concours des courbes X_A en f (T).La solution graphique est présentée ci-après dans le cas simple des réactions irréversibles (et des réactions inversibles endothermiques) puis dans celui plus complexe des réactions inversibles exothermiques.

Une remarque essentielle est que la multiplication par $\Delta_r H° F_{A0}$ affecté respectivement des signes – et + pour les réactions exothermiques et endothermiques, des valeurs de $X(T)$ tirées du bilan de matière donne la puissance $\dot{q}_r(T)$ produite (réaction exothermique) ou consommée (réaction endothermique) par la réaction. La multiplication par le même terme des valeurs de $X(T)$ tirées du bilan thermique (trajectoire adiabatique) donne la puissance éliminée ou apportée par le mélange réactionnel $\dot{q}_s(T)$. La discussion peut donc s'appuyer sur la comparaison de ces puissances.

6.2.1. Réactions irréversibles

Le cas simple d'une réaction : A → produits, d'ordre 1 se produisant sans dilatation et à partir de A pur est choisi à titre d'exemple.

Les équations (10) et (12) tirées du bilan de matière des réacteurs idéaux (§ 3.1.) donnent une première relation entre X_A et T pour une valeur fixée du temps de passage τ (réacteurs continus : RPAC et RP) ou du temps de séjour t_s (réacteurs fermé RF et RP). Ces équations se traduisent par des courbes de forme sigmoïde dans le diagramme X_A= f (T).

Le point d'intersection de ces courbes avec la trajectoire adiabatique (linéaire) tirée du bilan thermique correspond au point de sortie du réacteur donnant les valeurs de X_A et T correspondantes. Pour le RPAC qui opère dans les conditions de sortie, cette intersection correspond au point de fonctionnement.

Plusieurs situations peuvent se présenter. Pour une réaction endothermique, irréversible ou inversible (Fig. 17a et 17b), il n'existe qu'un seul point d'intersection. Ce point est stable car la moindre diminution de température est immédiatement compensée : en effet, au dessous du point A_1, la puissance $\dot{q}_s$ apportée par le mélange réactionnel est supérieure à la puissance $\dot{q}_r$ consommée par la réaction. Inversement, la moindre augmentation de T est immédiatement compensée car au dessus du point A_1, $\dot{q}_r$ est plus grand que $\dot{q}_s$. Pour une valeur choisie de T_0, un seul mélange réactionnel peut donc être obtenu en sortie de réacteur. Le choix de T_0 permet toutefois d'optimiser X_A (Fig. 19).

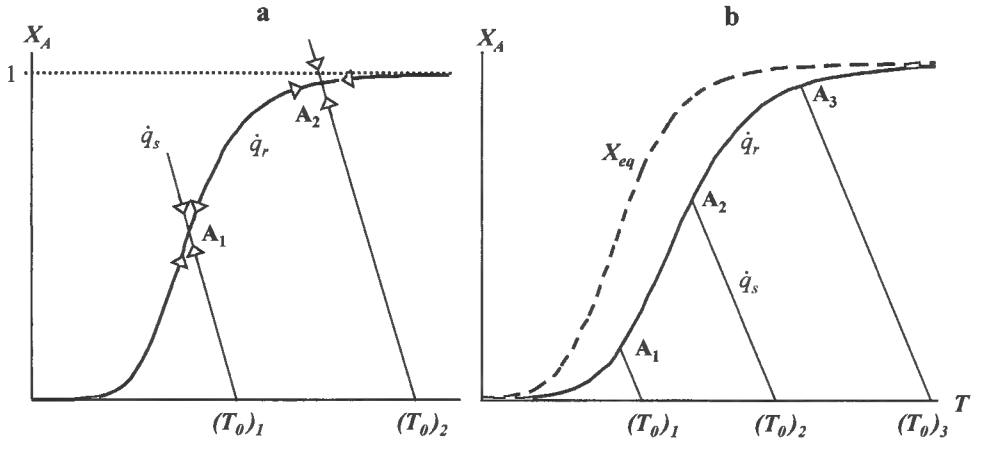


Figure 19 : *Point de fonctionnement d'un réacteur parfaitement agité continu dans le cas des réactions endothermiques irréversibles (a) et inversibles (b). $\dot{q}_r$ et $\dot{q}_s$ sont respectivement les puissances consommée par réaction et apportée par le mélange réactionnel.*

Les mêmes conclusions peuvent être tirées pour les réactions irréversibles modérément exothermiques ou effectuées en présence d'une grande quantité d'inertes (Fig. 20). Pour ces dernières réactions, la pente de la trajectoire adiabatique doit être supérieure à celle de la tangente au point d'inflexion de la courbe donnée par le bilan de matière.

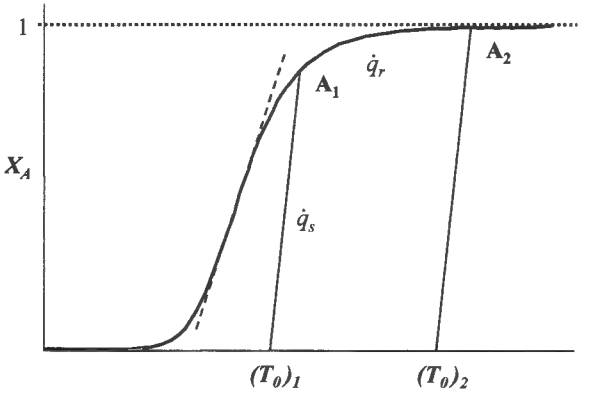


Figure 20 : *Point de fonctionnement d'un réacteur parfaitement agité continu dans le cas d'une réaction modérément exothermique ou mise en œuvre en milieu très dilué : $\dot{q}_r$ et $\dot{q}_s$ sont respectivement les puissances produite par réaction et éliminée par le mélange réactionnel.*

Le cas le plus complexe est celui de réactions très exothermiques et/ou réalisées en milieu concentré pour lesquelles la pente de la trajectoire adiabatique est inférieure à celle de la tangente au point d'inflexion de la courbe donnée par le bilan de matière. En effet, selon la valeur de T_0 choisie, un, deux ou trois points d'intersection peuvent exister (Fig. 21). Les différentes possibilités sont représentées sur la figure 21 pour un RPAC.

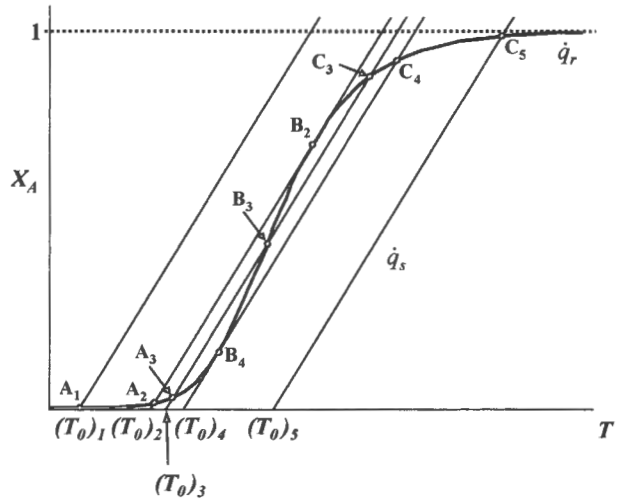


Figure 21 : *Effet de T_0 sur les points de fonctionnement d'un réacteur parfaitement agité continu dans le cas d'une réaction exothermique irréversible. $\dot{q}_r$ et $\dot{q}_s$ sont respectivement les puissances produite par réaction et éliminée par le mélange réactionnel.*

• $T_0 = (T_0)_1$, A_1 est le seul point de fonctionnement (ou de sortie), c'est-à-dire que la conversion X_A est voisine de zéro et la température de $(T_0)_1$. Ce point de fonctionnement est obtenu spontanément car en dessous de A_1, la puissance produite par réaction ($\dot{q}_r$) est plus grande que celle éliminée par le mélange réactionnel ($\dot{q}_s$) conduisant à la légère augmentation de T nécessaire pour atteindre le point A_1. Par ailleurs ce point de fonctionnement est stable, les augmentations ou diminutions de température dues par exemple à des fluctuations étant immédiatement compensées par le fait que $\dot{q}_s$ devient alors > ou < que $\dot{q}_r$.

• $T_0 = (T_0)_2$, la trajectoire adiabatique est tangente en B_2 à la courbe dérivée du bilan de matière ; deux points de fonctionnement A_2 et B_2 sont possibles. Le point A_2 ($X_A \approx 0$ et $T \approx (T_0)_2$), similaire au point A_1 est stable et spontanément atteint. Le point B_2, qui peut être atteint par préchauffage du réacteur à une température au moins égale à celle de ce point, est instable. En effet, au dessus comme en dessous de ce point, $\dot{q}_s > \dot{q}_r$ d'où T et X_A diminuent jusqu'à ce que le point stable A_2 soit atteint (*auto-extinction* du réacteur).

• $T_0 = (T_0)_3$, trois points de fonctionnement sont possibles. Le point A_3 ($X_{A3} \approx 0$, $T \approx (T_0)_3$), similaire à A_1 et A_2 est stable et spontanément atteint. Le point C_3 est également stable : les augmentations ou diminutions de température sont immédiatement compensées par le fait que $\dot{q}_s$ devient alors > ou < que $\dot{q}_r$. Ce point ne peut toutefois être atteint que par un préchauffage du réacteur (*allumage*). Le point B_3 est un point instable, la moindre diminution de température causant le passage au point A_3, car la puissance éliminée par le mélange réactionnel est supérieure à celle produite par réaction : $\dot{q}_r > \dot{q}_s$ et la moindre augmentation causant le passage au point C_3 ($\dot{q}_s > \dot{q}_r$). Pour allumer le réacteur, c'est-à-dire le faire fonctionner au point C_3 où X_A est grand, il suffit donc de le porter lors de son démarrage à une température légèrement supérieure à celle du point B_3.

• $T_0 = (T_0)_4$ correspond à la limite d'autoallumage. La trajectoire adiabatique est en effet tangente à la courbe dérivée du bilan de matière au point B_4 ; en dessous et au dessus de ce point $\dot{q}_s$ est > à $\dot{q}_r$ et il y a donc passage au point stable C_4 (similaire à C_3) où X_A est grand.

• $T_0 > (T_0)_4$, par exemple $(T_0)_5$, il n'existe qu'un seul point de fonctionnement C_5 stable et spontanément atteint, pour lequel X_A est grand. Il y a donc *auto-allumage* du réacteur.

Le choix de la température d'entrée T_0 et éventuellement des conditions de démarrage permet donc d'optimiser les conditions opératoires des RPAC et les conditions de sortie des autres réacteurs. Une autre façon de procéder est de garder la température T_0 constante et d'augmenter ou de diminuer la quantité d'inertes, ce qui augmente ou diminue la pente de la trajectoire adiabatique. Pour la réaction exothermique inversible, les cinq cas décrits pour la variation de T_0 peuvent exister (Fig. 22).

6.2.2. Réactions exothermiques inversibles

L'optimisation de la mise en œuvre de ces réactions est illustrée sur le cas simple d'une réaction : A ⇆ B, d'ordre 1 se produisant sans dilatation et à partir de A pur.

Les expressions de X_A en f (T) tirées du bilan de matière ont été établies précédemment pour les réacteurs idéaux (§ 3.2.). Quel que soit le réacteur, la courbe X_A en f (T) tracée pour une valeur choisie de t_s (RF ou RP) ou de τ (RPAC ou RP) présente un maximum et pour les températures les plus élevées suit la courbe d'équilibre X_{eq} en f (T).

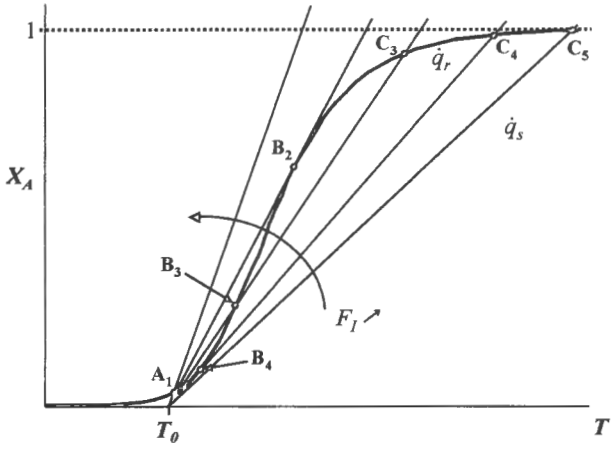


***Figure 22 :** Effet de la dilution par des inertes sur le(s) point(s) de fonctionnement d'un réacteur parfaitement agité continu dans le cas d'une réaction exothermique irréversible : $\dot{q}_r$ et $\dot{q}_s$ sont respectivement les puissances produite par réaction et éliminée par le mélange réactionnel.*

La figure 23 qui correspond à un RPAC montre que les cinq cas décrits dans la figure 21 (réaction exothermique irréversible) lorsque la température T_0 d'introduction du mélange réactionnel varie peuvent aussi exister pour les réactions exothermiques inversibles.

Une différence importante est toutefois observée pour les valeurs de T_0 supérieures à la limite d'autoallumage : une valeur moyenne de X_A est ici obtenue (cas 5, figure 23) au lieu

d'une valeur proche de 1 (cas 5, figure 21). Il est donc préférable de choisir une valeur plus faible de T_0, ce qui impose d'allumer le réacteur.

La même remarque peut être faite lorsque la variation de la quantité d'inerte dans le mélange réactionnel est choisie au lieu de celle de T_0.

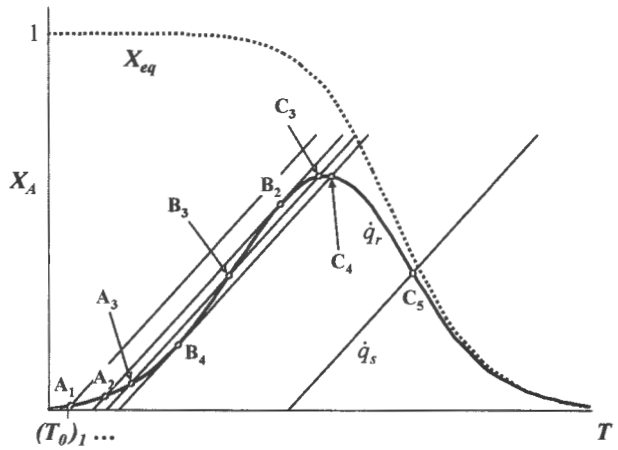


***Figure 23 :** Effet de T_0 sur les points de fonctionnement d'un réacteur parfaitement agité continu dans le cas d'une réaction exothermique inversible : $\dot{q}_r$ et $\dot{q}_s$ sont respectivement les puissances produite par réaction et éliminée par le mélange réactionnel.*

6.3. Association de réacteurs adiabatiques

Dans un réacteur adiabatique en écoulement piston, l'évolution du mélange réactionnel se fait le long de la trajectoire adiabatique avec :

$$\Delta X_A = \frac{-\hat{\Gamma}}{\Delta_r H^\circ} \Delta T$$

soit $$\frac{\Delta T}{\Delta X_A} = a \qquad \text{avec } a = \frac{-\Delta_r H^\circ}{\hat{\Gamma}} \text{ pratiquement constante} \tag{41}$$

La substitution de l'expression (41) dans la vitesse adiabatique r_{adia} conduit à une fonction qui ne dépend plus que d'une seule variable X_A (appelée ici X) ou T et de la température T_0 d'introduction du mélange réactionnel :

$$r_{adia}(X, T_0) = r(X, T_0 + aX) \tag{42}$$

Dans le cas important en pratique des réactions exothermiques, le maximum de vitesse en marche adiabatique correspond donc à la condition :

$$\left(\frac{\partial r_{adia}}{\partial X}\right)_{T_0} = \left(\frac{\partial r}{\partial X}\right)_T + a\left(\frac{\partial r}{\partial T}\right)_X \tag{43}$$

Comme la courbe de progression optimale de température (P.O.T.), la courbe correspondante, notée A dans le diagramme X= f(T), suit la courbe d'équilibre X_{eq}= f (T) mais cette courbe est distincte de la P.O.T. (Fig. 24).

La courbe A permet de définir l'association optimale de réacteurs piston adiabatiques : temps de passage minimal donc volume de réacteur minimal. De telles associations sont fréquentes dans la mise en œuvre de réactions exothermiques, un exemple important étant celui des réacteurs catalytiques à lits étagés.

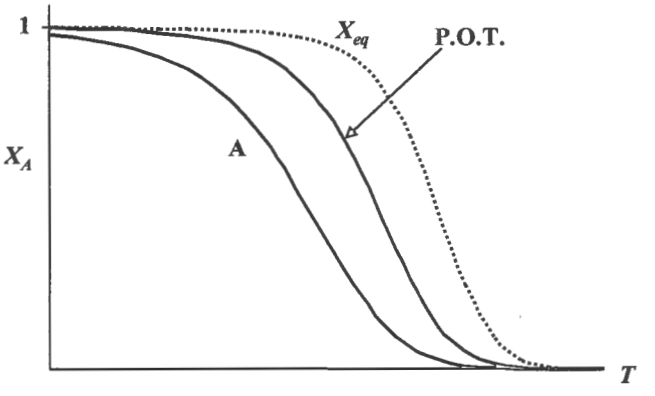


Figure 24 : *Réaction exothermique inversible mise en œuvre dans un réacteur en écoulement piston. Progression optimale de température (P.O.T.) et vitesse maximale adiabatique (A).*

Deux méthodes peuvent être utilisées pour maintenir les points de fonctionnement au voisinage du maximum de la vitesse adiabatique (courbe A):

- Addition de réactifs frais et froids entre chaque élément (Fig. 25).

- Refroidissement du mélange réactionnel par des échangeurs placés entre chaque élément (Fig. 26).

Dans le premier cas, la température et la conversion sont abaissées, dans le second de mise en œuvre plus simple, seule la température est évidemment diminuée.

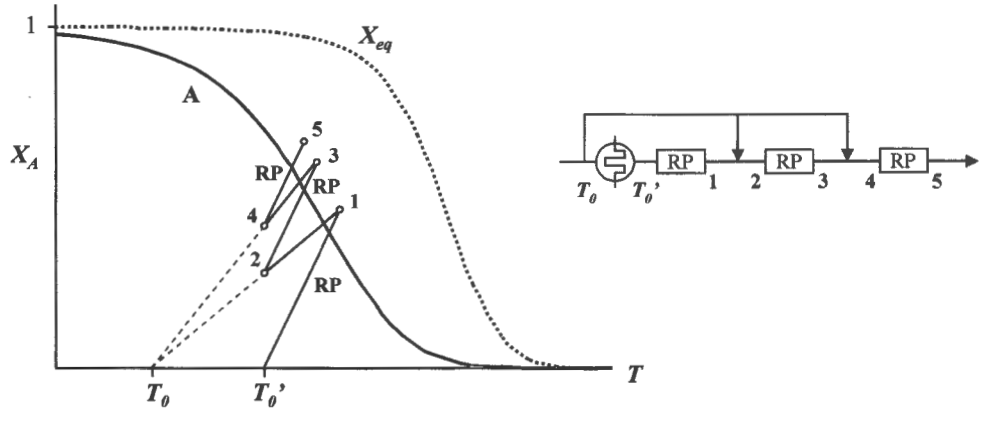


Figure 25 : *Mise en œuvre d'une réaction exothermique inversible. Association de réacteurs en écoulement piston adiabatiques en série avec injection de réactif frais.*

La première procédure faisant l'objet d'un exercice, seule la seconde est décrite ici. Le mélange réactionnel est d'abord préchauffé à une température T_0 choisie. Introduit dans le

réacteur piston 1 (Fig. 26), il est transformé en un mélange dont l'état est défini par le point 1 (conversion X_{A1}, température T_1); le refroidissement de ce mélange dans l'échangeur E_1 conduit au mélange 2 ($X_{A2}= X_{A1}$, T_2), transformé en mélange 3 (X_{A3}, T_3), et ainsi de suite jusqu'à la conversion désirée. Pour minimiser le temps de passage global, les réacteurs doivent opérer le plus près possible de la courbe A.

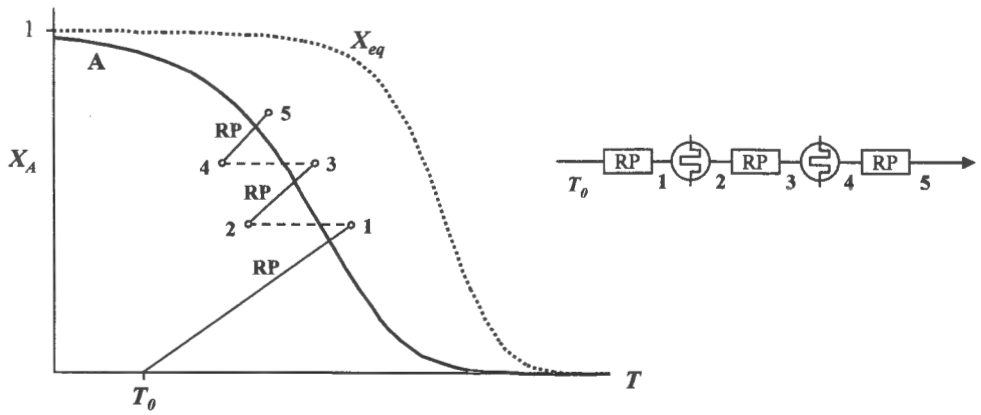


***Figure 26** : Mise en œuvre d'une réaction exothermique inversible. Association de réacteurs en écoulement piston adiabatiques (RP) en série avec échangeurs intermédiaires (E).*

Exercices

Neuf exercices corrigés sont proposés :

- Le premier (8-1) est consacré à l'effet de la température et de la teneur en inertes de l'alimentation sur la conversion à l'équilibre thermodynamique.

- Les trois suivants concernent la mise en œuvre optimale de réactions exothermiques inversibles dans divers réacteurs ou association de réacteurs, le premier (8-2) en isotherme, les deux autres (8-3, 8-4) avec une progression choisie de la température (Progression optimale de température :P.O.T.).

- Dans les quatre derniers exercices (8-5 à 8-9), les bilans de matière et d'énergie de divers réacteurs fermé, piston ou parfaitement agités continus, adiabatiques ou refroidis aux parois sont établis et les conditions de fonctionnement et de sortie sont déterminées.

8-1 Soit la réaction en phase gaz : A ⇆ 2B, mise en œuvre dans un réacteur fermé isotherme. A temps de séjour $t_s= 0$, le mélange réactionnel est constitué du réactif A et d'un inerte I, la pression totale étant d'une atmosphère. Etablir l'équation donnant la conversion de A à l'équilibre thermodynamique X_{eq} :

a) en fonction du pourcentage molaire d'inerte I dans l'alimentation. A la

température choisie de 50°C, la constante d'équilibre K est égale à 1.

b) en fonction de la température T du réacteur

Hypothèses simplificatrices :
- Réacteur de volume constant
- A, B et I sont des gaz parfaits,
- Température comprise entre 0°C et 120°C,
- Enthalpie de la réaction constante dans le domaine de température considéré et égale à -38 kJ.mol^{-1}

Solution :

1) A temps de séjour $t_s = 0$, le mélange réactionnel est composé de A et d'un inerte I. Soit a, la fraction molaire de I dans ce mélange : $a = n_I/n_{t0}$ d'où n_I, le nombre de moles de I est égal à $a\,n_{t0}$ et n_{A0}, le nombre de moles de A à $(1-a)\cdot n_{t0}$.

A t_s infini, c'est-à-dire à l'équilibre thermodynamique, n_I est toujours égal à $a\cdot n_{t0}$ et :

$$n_{Aeq} = n_{A0}(1-X_{eq}) = (1-a)\cdot n_{t0}(1-X_{eq}),\ n_{Beq} = 2\cdot(n_{A0}-n_{Aeq}) = 2\cdot(1-a)\cdot n_{t0}X_{eq}$$

$$\text{et } n_{teq} = [1+(1-a)\cdot X_{eq}]\cdot n_{t0}$$

Le nombre total de moles augmente donc avec le taux de conversion et ce d'autant plus que la proportion d'inertes (a) est plus faible.

La constante d'équilibre thermodynamique s'écrit : $K = \dfrac{((p_B)_{eq}/p^\circ)^2}{(p_A)_{eq}/p^\circ} = \dfrac{(p_B)_{eq}^{\,2}}{(p_A)_{eq}\times(p^\circ)}$

où p° est la pression standard de référence égale à 1 bar.

Ainsi, K se réduit à $p_{Beq}^{\,2}/p_{Aeq}$ (c'est-à-dire une constante K') si ces pressions sont exprimées en bar. A, B et I étant des gaz parfaits, les pressions partielles de A et B s'écrivent :

$$p_{Aeq} = \frac{n_{Aeq}}{n_{t0}}.P_{t0} = (1-a)(1-X_{eq}).P_{t0} \quad \text{et} \quad p_{Beq} = \frac{n_{Beq}}{n_{t0}}.P_{t0} = 2(1-a)X_{eq}.P_{t0}$$

L'introduction de ces expressions dans la formule de K donne :

$$K = \frac{p_{Beq}^{\,2}}{p_{Aeq}} = \frac{[2(1-a)X_{eq}]^2}{(1-a)(1-X_{eq})}\cdot P_{t0} = \frac{4(1-a)X_{eq}^{\,2}}{1-X_{eq}}\cdot P_{t0} \text{ où } P_{t0} = 1{,}01325 \text{ bar.}$$

En remplaçant K et P_{t0} par leurs valeurs et en réarrangeant, l'équation suivante est obtenue : $4{,}053(1-a)X_{eq}^{\,2}+X_{eq}-1 = 0$, dont la résolution donne :

$$X_{eq} = \frac{-1+\sqrt{1+16{,}212(1-a)}}{8{,}106(1-a)}$$

L'évolution de X_{eq} en fonction de la proportion d'inertes (a) est reportée dans la figure 1a.

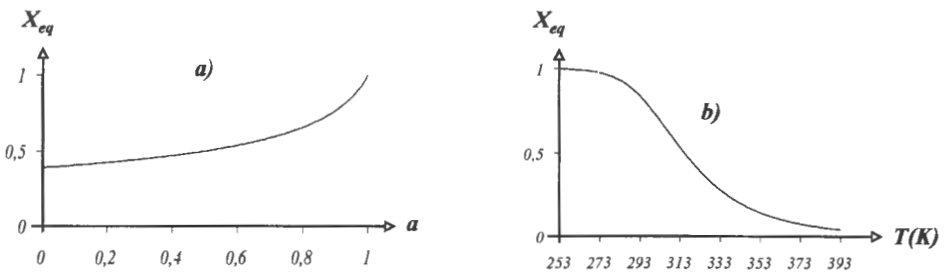


***Figure 1** : Réaction A ⇆ 2B - Evolution du taux de conversion à l'équilibre X_{eq} : a) en fonction de la proportion d'inertes dans l'alimentation ($a=n_I/n_{t0}$) ; b) en fonction de la température (T)*

2) L'équation de $K\ (X_{eq})$ établie plus haut est prise ici en absence d'inertes (a= 0) :

$$K = \frac{4X_{eq}^{\ 2}}{1-X_{eq}}.P_{t0}$$

La valeur de $K(T)$ se déduit de la relation suivante : $\frac{d\ln(K)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$

L'enthalpie de réaction ne dépendant pas de la température et $K_{(323K)}$ étant égal à 1, l'intégration de cette équation donne :

$$\ln\left(\frac{K(T)}{K(323K)}\right) = \ln[K(T)] = \frac{-\Delta_r H^\circ}{R}.\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{323}\right)$$

Le couplage des équations $K(X_{eq})$ et $K(T)$ permet de déterminer $X_{eq}(T)$. Les valeurs obtenues de 0 à 120°C (273 à 393 K) sont présentées sur la figure 1b.

8-2 Soit la réaction inversible : A ⇆ B mise en œuvre en phase aqueuse. Les ordres des réactions, directe et inverse, sont égaux à 1 et les grandeurs thermodynamiques à 298 K sont $\Delta_r G^\circ = -7{,}3$ kJ.mol^{-1} et $\Delta_r H^\circ = -75{,}2$ kJ.mol^{-1}.

1) Tracer la courbe donnant la conversion de A à l'équilibre thermodynamique (X_{eq}) en fonction de la température dans le domaine [0°C ; 85°C].
Hypothèse simplificatrice : enthalpie de réaction constante dans le domaine de température.

2) Une solution aqueuse de A est introduite dans un réacteur en écoulement piston (R.P.) isotherme, la valeur du temps de passage étant fixée à 10 min.

a) Quelle est la conversion de A (X_A) obtenue si la température du réacteur est de 25°C, de 65°C ?

b) Estimer la température du réacteur pour laquelle la conversion est maximale et la valeur de cette conversion.

Une étude antérieure, réalisée dans un réacteur fermé à diverses températures à partir d'une solution de A, a donné les résultats suivants :

- T= 15°C ; X_A= 0,495 pour t_s (temps de séjour) = 15 min,
- T= 25°C ; X_A= 0,793 pour t_s= 19 min,
- T= 35°C ; X_A= 0,691 pour t_s= 8 min,

3) Mêmes questions pour un réacteur parfaitement agité continu (RPAC).

4) Mêmes questions pour une série de deux réacteurs parfaitement agités continus de même volume, portés à la même température. Le temps de passage dans chaque réacteur de la série est de 5 min.

Solution :

1) La chaleur spécifique des solutions ne changeant avec leur composition, l'enthalpie de réaction est constante dans le domaine de température considéré : $\Delta_r H° = \Delta_r H°_{298K} = -75{,}2\,\text{kJ.mol}^{-1}$. Les valeurs de K entre 0 et 85°C (soit entre 273 et 358 K) se déduisent donc des équations (1) et (8) du cours conduisant à :

$$K(T) = K(298K).exp\left[\frac{-\Delta_r H°}{R}.\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{298}\right)\right] = exp\left(\frac{-\Delta_r G°}{R.298}\right).exp\left[\frac{-\Delta_r H°}{R}.\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{298}\right)\right]$$

soit en introduisant les valeurs numériques : $K(T) = 19{,}04 \times exp\left[-9044{,}65 \times \left(\frac{1}{T}-\frac{1}{298}\right)\right]$.

Cette équation, associée à l'équation (5) du cours : $X_{eq} = K/(1+K)$ permet de déterminer X_{eq} en f (T). La courbe correspondante est tracée sur la figure.

2-a) Le bilan de matière dans une tranche de volume dV d'un réacteur piston (RP) s'écrit : $r_A dV = -dF_A = F_{A0}\,dX_A$ où r_A est donnée par l'équation (18) du cours :

$$r_A = k_1 C_{A0}(1 - X_A/X_{eq}) \qquad (1)$$

En remplaçant F_{A0} par $Q_0 C_{A0}$ dans l'expression du bilan de matière, on obtient : $k_1(1 - X_A/X_{eq})dV = Q_0 dX_A$ ou encore : $k_1(1 - X_A/X_{eq}) \cdot d\tau = dX_A$ avec $\tau = V/Q_0$. L'intégration de cette équation donne :

$$X_A = X_{eq} \cdot [1 - exp(-k_1 \tau)] \qquad (2)$$

Le réacteur piston opérant à débit volumique constant, le temps de passage τ peut être remplacé dans cette expression par le temps de séjour t_s.

La valeur de k_1 de l'équation 2 est obtenue des expériences menées en réacteur fermé. Dans ce réacteur, l'équation de X_A en fonction du temps de séjour est identique à celle trouvée en réacteur piston (équation 2 où τ est remplacé par t_s). Les résultats obtenus en réacteur fermé conduisent aux valeurs suivantes du facteur préexponentiel A_1= 3,1.10^7 min^{-1} et de l'énergie d'activation E_{a1}= 49 kJ.mol^{-1} de la réaction directe :

$$k_1 = A_1 \cdot exp\,(-E_{a1}/RT) \qquad (3)$$

Le tableau donne pour les deux températures d'opération (25 et 65°C), les valeurs de X_{eq} et k_1, ainsi que celles de X_A tirées de l'équation 2.

T (K)	X_{eq}	k_1 (min^{-1})	X_A
298	0,950	9.10^{-2}	**0,564**
338	0,344	9,230.10^{-1}	**0,344**

2-b) Pour déterminer la température d'opération optimale du réacteur, l'évolution de la conversion de A en f (T) tirée des équations 2 et 3, est reportée dans la figure.

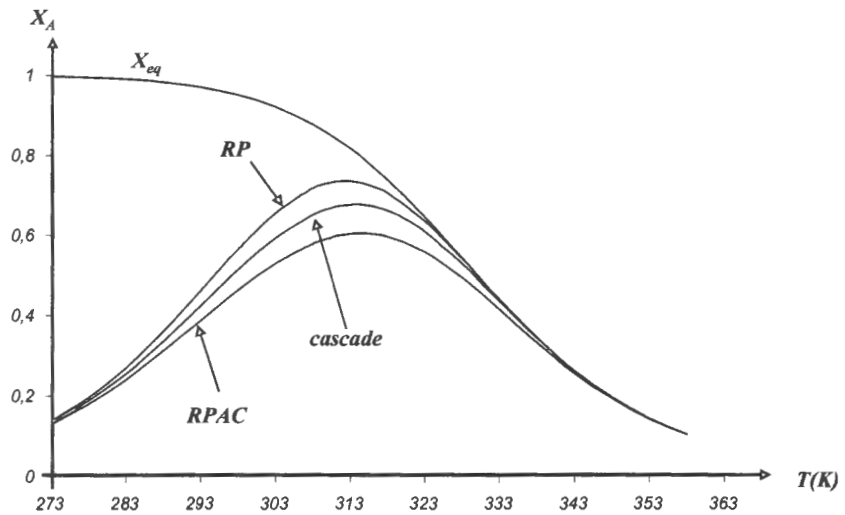


***Figure** : Conditions optimales de fonctionnement d'un réacteur piston (RP), d'un réacteur parfaitement agité continu (RPAC) et d'une série de deux RPAC pour une même valeur du temps de passage $\tau = 10$ min.*

Les conditions optimales sont : T= **312 K** (39°C) et X_A= **0,736**. Ces valeurs sont obtenues avec une bonne précision en déterminant de nombreux points de la courbe au voisinage de la température optimale.

3) Le réacteur parfaitement agité continu fonctionne dans les conditions de sortie. Son bilan de matière s'écrit donc : $r_{As}V = F_{Ao}(X_{As} - X_{Ao})$ qui après remplacement de r_{As} par sa valeur (équation 1), de F_{A0} par $Q_0 C_{A0}$ et de V/Q_0 par τ, conduit à :

$$X_{As} = \frac{k_1 \tau X_{eq}}{X_{eq} + k_1 \tau} \tag{4}$$

Cette équation dans laquelle les valeurs de k_1 sont données en fonction de la température T permet de déterminer X_A en f (T) (Figure). La valeur optimale de X_A= **0,604** est comme dans le réacteur piston déterminée avec précision en calculant de nombreuses valeurs de X_A au voisinage de la température optimale T= **314 K** (41°C). Comme cela était attendu, la conversion optimale est plus faible que dans le réacteur piston (0,736).

4) Le bilan de matière de chaque RPAC s'écrit : $r_{As}V = F_{A0}(X_{As} - X_{Ae})$. De ce bilan, l'expression suivante de X_{As} est obtenue :

$$X_{As} = \frac{X_{eq}(k_1 \tau + X_{Ae})}{X_{eq} + k_1 \tau} \tag{5}$$

Cette équation est utilisée successivement pour déterminer la conversion en sortie du premier et du second réacteur. La courbe donnant X_{As} en sortie du second réacteur en fonction de la température d'opération est reportée dans la figure. Les conditions de conversion optimales sont : T= **314 K** (41°C) et X_{As}= **0,677**. En sortie du premier réacteur, la valeur de X_{As} est alors de 0,485. Comme cela était attendu, la conversion optimale (0,677) est intermédiaire entre celles trouvées pour les réacteurs piston (0,736) et parfaitement agité continu (0,604).

8-3 La progression optimale de température (P.O.T.) est utilisée dans un réacteur piston (RP) pour mettre en œuvre la réaction A ⇆ B de l'exercice 8-2.

1) Sachant que la température maximale du réacteur est de 65°C, tracer la courbe de P.O.T. dans le diagramme X_A= f (T).

2) Quel est le temps de passage nécessaire pour obtenir, dans ce réacteur piston, la même conversion X_A= 0,736 que dans les conditions isothermes optimales (exercice 8-2, question 2) ?

3) Déterminer la valeur de X_A pour un temps de passage de 10 min et comparer à la valeur optimale obtenue dans l'exercice 8-2.

4) Estimer le gain de productivité par rapport aux conditions isothermes optimales.

Solution :

1) La procédure adoptée pour déterminer graphiquement la progression optimale de température (P.O.T.) dans le RP est développée dans le paragraphe 3.1. du cours. La réaction étant d'ordre 1, sa vitesse diminue proportionnellement à la conversion :

$$r_A = C_{A0} k_1 \left(1 - \frac{X_A}{X_{eq}}\right) \qquad (1)$$

La première étape consiste à tracer les droites r_A/C_{A0} en f (X_A) pour diverses valeurs de la température T, comprises ici entre 0°C et 85°C (Fig. 1). Dans cette figure, la POT correspond à l'enveloppe externe (lissée) des droites.

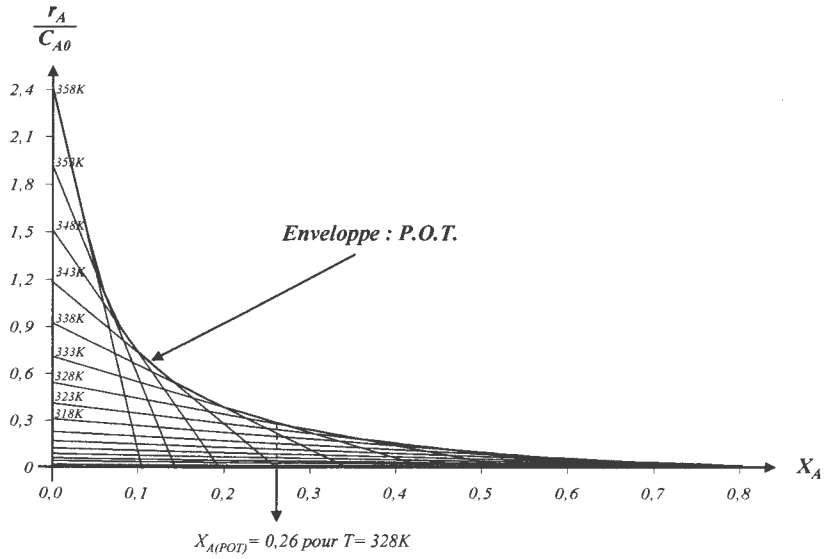


Figure 1 *: Détermination de la progression optimale de température (P.O.T.)*

La lecture de l'enveloppe permet d'estimer la conversion optimale notée $X_{A(POT)}$ pour chaque température. A l'entrée du réacteur, la température est la température maximale de fonctionnement (65°C). Les valeurs de X_A en fonction de la température T peuvent être tirées de la figure 1 : par exemple, pour T= 328 K, X_A= 0,26. Ces valeurs sont reportées dans la figure 2.

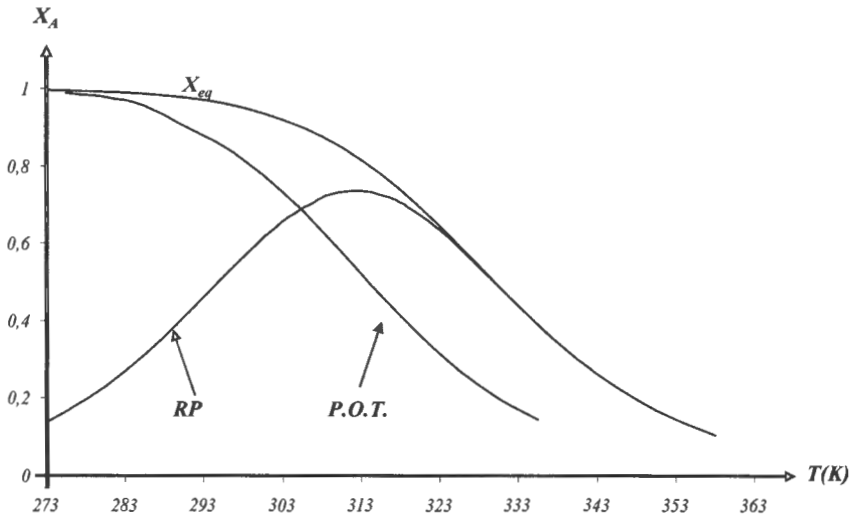


***Figure 2** : Progression optimale de température (P.O.T.).*

2) Le bilan de matière dans une tranche de volume dV d'un réacteur piston (RP) s'écrit : $r_A dV = -dF_A = F_{A0}\,dX_A = Q_0 C_{A0}\,dX_A$. Le remplacement de dV/Q_0 par $d\tau$ (τ étant le temps de passage) donne : $r_A\,d\tau = C_{A0}\,dX_A$ dont l'intégration conduit à :

$$\tau_{RP} = \frac{V}{Q_0} = \int_0^{X_A=0,736} \frac{C_{A0}}{(r_A)_{POT}} \cdot dX_A \qquad (2)$$

Dans cette équation, la valeur de conversion choisie est la valeur optimale obtenue en condition isotherme (Exercice 8-2).

L'équation (2) montre que le temps de passage dans le RP utilisé avec progression optimale de température est l'intégrale sous la courbe $C_{A0}/r_{A(POT)}$ en fonction de (X_A) entre les valeurs de X_A égales à 0 et à 0,736 (Fig. 3). La valeur trouvée pour τ est de **7,5 min**. Cette valeur est donc nettement inférieure à celle nécessaire pour obtenir la même conversion en réacteur isotherme (10 min).

3) La courbe de la figure 3 permet d'estimer par essais successifs la valeur de $X_{A(POT)}$ pour laquelle le temps de passage τ est de 10 min. Cette valeur est celle pour laquelle la surface sous la courbe est égale à 10 min soit $\boldsymbol{X_A = 0,805}$. Une manière plus précise de l'estimer est d'utiliser la courbe du temps de passage nécessaire pour obtenir une conversion donnée (tirée de la figure 3) en fonction de cette conversion.

4) Pour un temps de passage ou de séjour de 10 minutes dans le RP, le taux de conversion augmente de 0,736 en condition isotherme optimale à 0,805 en progression optimale de température (P.O.T.). Le gain de productivité de P lorsque τ est fixé à 10 min est donc : (0,805–0,736)/0,736 soit **9,4 %**.

Le gain de productivité est plus élevé si, au lieu d'opérer à τ constant, la réaction est mise en œuvre à conversion constante. La question 2 montre en effet que dans ce cas, la valeur de τ pour obtenir une conversion égale à 0,736 passe de 10 min en condition isotherme à 7,5 min en P.O.T. Pour le même réacteur de volume V, il est donc possible de traiter dans le premier cas un débit volumique égal à $V/10$ et dans le second un débit volumique égal à $V/7,5$ soit un gain de productivité égal à **33 %**.

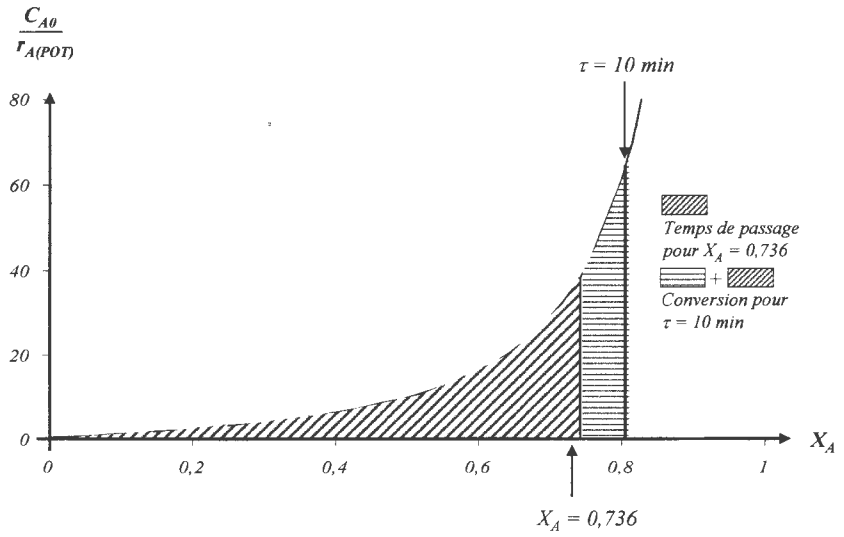


Figure 3 *: Détermination a) du temps de passage pour obtenir une conversion X_A= 0,736 b) de la conversion pour un temps de passage de 10 min.*

8-4 Deux réacteurs parfaitement agités continus de même volume sont utilisés en série pour la réaction A ⇆ B de l'exercice 8-2. La température de chaque réacteur est choisie pour que la conversion en sortie de la série de réacteurs soit optimale.

1) Quel est le temps de passage nécessaire pour obtenir la même conversion X_A= 0,677 que dans les conditions isothermes optimales (exercice 8-2, question 4) et la température choisie pour chaque réacteur ?

2) Déterminer la valeur de X_A pour un temps de passage de 5 min dans chaque réacteur (comme dans l'exercice 8-2).

3) Estimer le gain de productivité par rapport aux conditions isothermes optimales.

Solution :

1) Le bilan de matière de chaque RPAC s'écrit : $r_{As}V = F_{A0}(X_{As} - X_{Ae})$ En remplaçant F_{A0} par $Q_0 C_{A0}$ et V/Q_0 par τ, cette expression devient : $r_A \tau = C_{A0}(X_{Aeq} - X_{Ae})$ qui peut se mettre sous la forme :

$$r_A/C_{A0} = (1/\tau)\cdot(X_{Aeq} - X_{Ae}).$$

Cette équation montre que, dans le diagramme C_{A0}/r_A en f (X_A), le point de fonctionnement d'un RPAC est le point de concours entre la droite de pente $1/\tau$ issue du point de l'abscisse de coordonnée X_{Ae} et la courbe C_{A0}/r_A en f (X_A).

La courbe donnant C_{A0}/r_A en f (X_A) en progression optimale de température (Fig. 1, exercice 8-2) est reportée dans la figure ci-dessous après quelques modifications : tracé de la courbe limitée aux valeurs de $X_A > 0{,}30$, ordonnée éclatée pour augmenter la précision de la solution graphique.

Les valeurs du taux de conversion sont connues à l'entrée du premier RPAC : X_{A0}= 0 et à la sortie du second: X_A= 0,677 (point B). Il s'agit donc de tracer deux droites parallèles, passant par

l'origine pour la première et par le point de la courbe $C_{A0}/r_{A(POT)}$ d'abscisse 0,677 pour la seconde. Les essais successifs réalisés conduisent aux droites indiquées sur la figure de pente $1/\tau \approx 0{,}21$ min^{-1}. Le temps de passage dans chaque RPAC est donc d'environ **4,7 min** soit 9,4 min pour les deux réacteurs. Ce tracé donne aussi la valeur du taux de conversion dans le premier RPAC, donc à l'entrée du second réacteur : $X_A = 0{,}490$ (point A).

Les températures de chaque réacteur peuvent être aussi tirées de la figure en utilisant les droites représentant C_{A0}/r_A en f (X_A) tracées pour chaque température de réaction. Les droites passant par les points A et B représentatifs du fonctionnement des deux RPAC donnent les valeurs suivantes : ≈ **50°C** pour le premier réacteur et ≈ **40°C** pour le second.

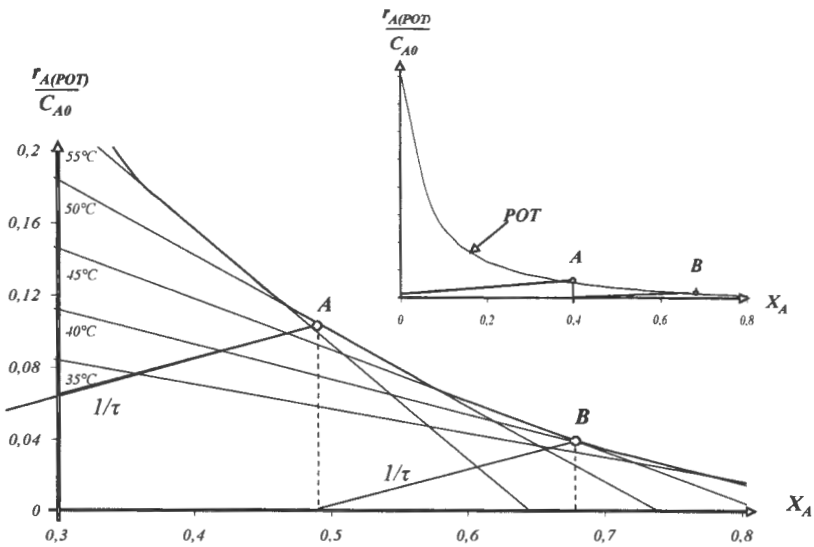


Figure : *Détermination des points de fonctionnement (A et B).en progression optimale de température de deux RPAC en série*

2) Les taux de conversion dans les réacteurs utilisés en progression optimale de température (P.O.T.) sont obtenus par tracé successif de deux droites de pente égale à 1/5 min^{-1} (tracé non reporté). La première, passant par l'origine, donne sur la courbe C_{A0}/r_A en f (X_A) le point de fonctionnement du premier réacteur : $X_{A1} = \mathbf{0{,}50}$ et $T_1 \approx 45$°C ; la seconde, passant par le point d'abscisse $X_{A1} = 0{,}50$, donne sur la courbe C_{A0}/r_A en f (X_A) le point de fonctionnement du second réacteur : $X_{A2} = \mathbf{0{,}685}$ et $T_2 = 35$°C.

3) Pour un temps de passage ou de séjour de 10 minutes, le taux de conversion augmente de 0,677 en condition isotherme optimale à 0,685 en progression optimale de température (P.O.T.) soit un gain de productivité P égal à (0,685–0,677)/0,677 soit **1,2 %.**

Le gain de productivité est un peu plus élevé si, au lieu d'opérer à τ constant, la réaction est mise en œuvre à conversion constante. La question 1) montre en effet que dans ce cas, la valeur de τ nécessaire pour obtenir une conversion égale à 0,677 passe de 10 min en condition isotherme à 9,4 min en P.O.T. Pour le même réacteur de volume V, il est donc possible de traiter dans le premier cas un débit volumique égal à $V/10$ et dans le second un débit volumique égal à $V/9{,}4$ soit un gain de productivité P de **6,4 %.** Ce faible gain de productivité s'explique par des températures d'opération des réacteurs très voisines de la température optimale en condition isotherme.

8-5 Soit la réaction en phase liquide : A → B : $\Delta_r H° = 2{,}4$ kJ.mol^{-1}, constante cinétique $k = 33.10^{12} \cdot exp\ (-10000/T)$ min^{-1}, mise en œuvre dans un réacteur parfaitement agité

continu (RPAC) adiabatique. Ce réacteur, de volume 0,50 L, est alimenté avec un débit volumique de 0,1 L.min^{-1} d'une solution de concentration C_{A0}= 7 mol.L^{-1} portée à 75°C.

La capacité calorifique de cette solution est de 0,65 kJ.kg^{-1}.K^{-1} et sa masse volumique est de 1,07 kg.L^{-1}. Ces valeurs seront considérées comme constantes dans le domaine opératoire.

1) Établir le bilan de matière et le bilan thermique du réacteur.

2) Estimer la conversion de A (X_A) et la température (T) en sortie du réacteur.

Solution : La réaction se déroulant en phase liquide, les coefficients de dilatation α et β sont respectivement égaux à 0 et 1, donc le débit volumique constant : $Q = Q_0$.

1) Le bilan de matière du réacteur RPAC s'écrit : $r_{As}V = F_{A0}X_{As} = Q_0C_{A0}X_{As}$, ce qui donne : $r_{As}\tau = C_{A0}X_{As}$. Par ailleurs : $r_{As} = k{\cdot}C_{A0}{\cdot}(1-X_{As})$, d'où :

$$X_{As} = \frac{k\tau}{1+k\tau} \qquad (1)$$

En réacteur adiabatique, la quantité de chaleur dégagée par la réaction est égale à celle emportée par le mélange réactionnel. Le bilan thermique s'écrit :

$F_0\overline{M}\,\overline{C}_p'(T_s-T_0)+\Delta_rH^oF_{A0}X_{As}=0$, ce qui donne : $X_{AS} = \dfrac{-F_0\overline{M}\,\overline{C}_p'(T-T_0)}{\Delta_rH^oF_{A0}}$

Or : $\overline{M} = (Q_{m0}/F_0) = \rho Q_0/F_0$ où Q_{m0} et F_0 sont respectivement les débits massique et molaire en entrée de réacteur. D'où :

$$X_{AS} = \frac{-\rho_0\overline{C}_p'(T-T_0)}{\Delta_rH^oC_{A0}} \qquad (2)$$

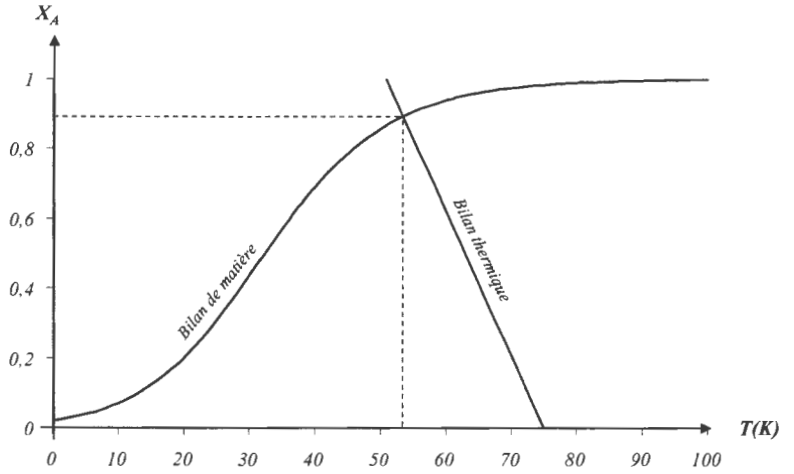


***Figure** : Détermination du point de fonctionnement d'un RPAC en régime adiabatique.*

2) Le point de fonctionnement du réacteur (X_{As}, T_s) est le point pour lequel les équations (1) et (2) sont satisfaites. C'est donc le point d'intersection des deux courbes correspondant à ces équations, ce qui donne $\boldsymbol{X_{As}}$**= 89,3 %** et $\boldsymbol{T_s}$**= 53,5°C** (Figure).

8-6 La production d'huile siccative à partir d'huile de ricin acétylée H peut être représentée par l'équation suivante :

$$H\ (liq) \rightarrow CH_3COOH\ (gaz) + \text{huile siccative (liq)}$$

La vitesse de cette réaction de décomposition exprimée en gramme d'acide acétique (CH_3COOH) produit par minute et par centimètre cube s'écrit :

$$r = k\,C$$

où C est la concentration du réactif exprimée en grammes d'acide acétique pouvant être libérés par centimètre cube de H.

Une étude expérimentale réalisée par *Grummett et Flemming* entre 300°C et 340°C a conduit à l'expression suivante pour la constante de vitesse k :

$$\ln k = \frac{-22500}{T} + 35{,}2$$

La production d'huile siccative est mise en œuvre dans un réacteur fermé (R.F.) adiabatique contenant initialement 225 kg de H, portés à la température de 340°C. 0,15 g d'acide acétique peuvent être formés par gramme de cette huile complètement décomposée.

Tracer les courbes de conversion et de température en fonction du temps de séjour (t_s) dans le réacteur fermé sachant que :

- dans le domaine de température considérée, l'enthalpie de la réaction $\Delta_r H°$ peut être considérée comme constante et égale à 63 $kJ.mol^{-1}$ d'acide acétique formé,
- quelle que soit la composition du mélange réactionnel, la capacité calorifique moyenne du mélange est égale à 2,5 $kJ.kg^{-1}.K^{-1}$.

Solution :

La réaction étant d'ordre 1, le taux de conversion du réactif H (X_H), tiré du bilan de matière et de l'équation cinétique, ne dépend que de la constante de vitesse k (exprimée ici en min^{-1}) et du temps de séjour t_s :

$$t_s = \int_0^{ts} dt_s = \int_0^{X_{Hf}} \frac{1}{k(T)} \cdot \frac{dX_H}{1 - X_H}$$

dans laquelle $k\,(T)$ peut être remplacée par sa valeur, conduisant à :

$$t_s = \int_0^{X_{Hf}} \frac{1}{exp\left[\frac{-22500}{T} + 35{,}2\right]} \cdot \frac{dX_H}{1 - X_H} \qquad (1)$$

Par ailleurs, le bilan thermique du réacteur permet d'exprimer X_H en f (T). Le réacteur étant adiabatique, la puissance calorifique consommée par la réaction est égale à la puissance liée au refroidissement du mélange réactionnel :

$$n_0 \overline{M}\,\overline{C}_p' \frac{dT}{dt_s} + \Delta_r H° \cdot \frac{n_{H0} \cdot dX_H}{dt_s} = 0$$

dont l'intégration donne : $T - T_0 = \frac{-\Delta_r H°}{\Gamma} \cdot X_H$ avec $\Gamma = \frac{n_0 \overline{M}\,\overline{C}_p'}{n_{H0}}$

Après introduction des valeurs numériques, on obtient : $T = T_0 - 65 X_H$ (2)

Le remplacement de T dans l'équation (1) donne : $t_s = \int_0^{X_{Hf}} \frac{1}{exp\left[\frac{-22500}{-65X_H + T_0} + 35{,}2\right]} \cdot \frac{dX_H}{1 - X_H}$ (3)

La résolution numérique de cette équation conduit aux courbes donnant la conversion X_H et la température T dans le réacteur en fonction du temps de séjour t_s respectivement présentées par les figures a) et b).

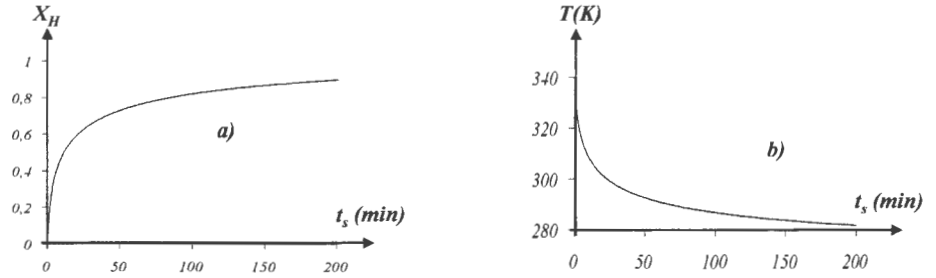


Figure *: Evolution en fonction du temps de séjour : a) de la conversion du réactif X ; b) de la température.*

8-7 La combustion adiabatique du méthane dans l'air : $CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$, $\Delta_r H° = -800$ kJ.mol^{-1} de méthane, a pour équation cinétique :

$$r_{CH4}\ (\text{mol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}\ \text{de catalyseur}) = k \cdot p_{CH4}$$

avec p_{CH4} exprimée en bar et $k = 10^{6{,}675} \cdot exp(-9000/T)$.

La capacité calorifique du mélange est admise comme constante dans le domaine opératoire et égale à 31.10^{-3} kJ.mol^{-1}.K^{-1}.

1) Un réacteur à agitation parfaite (RPAC) contenant 1 g de catalyseur est utilisé en condition adiabatique. Ce réacteur est alimenté sous pression atmosphérique et à la température de 300 K par un débit de 25 mol.h^{-1} d'un mélange d'air et de méthane contenant 4 % de méthane en volume.

Quelles sont les composition et température du mélange en sortie du réacteur ? Déterminer les conditions d'allumage de ce réacteur.

Pour répondre à ces questions, une solution graphique utilisant les courbes $\dot{q}_r(T)$ et $\dot{q}_s(T)$ est conseillée ; $\dot{q}_r$ et $\dot{q}_s$ sont respectivement les puissances calorifiques produite par réaction et emportée par le mélange réactionnel.

2) Au lieu d'opérer en régime adiabatique, il est décidé de refroidir le réacteur dans un bain porté à une température T_0 identique à celle du mélange réactionnel initial introduit. T_0 est choisie de manière à obtenir une température de sortie de 1000 K.

Sachant que la surface totale des parois du réacteur (S) est de 300 cm^2, et que le coefficient d'échange global du transfert de chaleur (A) est égal à 11,6 $W.m^{-2}.K^{-1}$, déterminer la température T_0 ainsi que la composition du mélange sortant du réacteur.

Y a t- il autoallumage du réacteur ? Justifier votre réponse.

Solution :

1) $\dot{q}_r$ et $\dot{q}_s$ sont respectivement les puissances calorifiques produite par réaction et emportée par le mélange réactionnel.

La puissance $\dot{q}_r$ est donnée par l'équation :

$$\dot{q}_r = -\Delta_r H^\circ \left(F_{CH_4}\right)_0 X_{CH_4} = -\Delta_r H^\circ F_0 \left(y_{CH_4}\right)_0 X_{CH_4} \qquad (1)$$

Le réacteur est alimenté par un débit F_0 égal à 25 $mol.h^{-1}$ d'un mélange de méthane et d'air contenant 4 % de méthane en volume et donc 96 % d'air. L'équation des gaz parfaits montre que ces pourcentages volumiques sont aussi des pourcentages molaires. La fraction molaire de méthane $(y_{CH_4})_0$ est donc égale à 0,04. La valeur de X_{CH_4} est tirée du bilan de matière : $\left(F_{CH_4}\right)_0 X_{CH_4} = F_0 \left(y_{CH_4}\right)_0 X_{CH_4} = r_{CH_4} m$.

Le remplacement dans cette équation de r_{CH_4}, la vitesse de la combustion catalytique du méthane (exprimée par g de catalyseur) par $k \cdot p_{CH_4} = k \cdot (p_{CH_4})_0 \cdot (1 - X_A) = k \cdot P_t \cdot (y_{CH_4})_0 \cdot (1 - X_A)$ et l'introduction des valeurs numériques : $F_0 = 25$ $mol.h^{-1}$, $m = 1$ g et $P_t = 1$ atm, donne :

$$X_{CH_4} = \frac{k}{25 + k} \qquad (2) \qquad \text{où : } k = 10^{6,675} \exp\left(\frac{-9000}{T}\right)$$

L'introduction de X_{CH_4} dans l'équation (1) conduit à : $\dot{q}_r = -\Delta_r H^\circ F_0 \left(y_{CH_4}\right)_0 \dfrac{k}{k + 25}$ (3)

La puissance emportée par le fluide : $\dot{q}_s$ est donnée par l'équation : $\dot{q}_s = F_0 \overline{C}_p (T - T_0)$ (4)

Les courbes représentatives de $\dot{q}_r$ et $\dot{q}_s$ en f (T) sont portées sur la figure. Les points de fonctionnement possibles correspondent aux intersections des deux courbes. Pour chacun de ces points, les températures et les taux de conversion déduits de $\dot{q}_r$ par la relation (1) sont reportés dans le tableau ci-dessous :

Points	T (°C)	T (K)	X_{CH_4}	Stabilité
A	27	300	0	*stable*
B	445	718	0,405	*instable*
C	1055	1328	0,995	*stable*

Les points A et C sont des points de fonctionnement stables : toute augmentation ou diminution de température causée par une fluctuation est immédiatement compensée. Par exemple si la température descend légèrement en dessous de 1055°C (point C), la puissance dégagée par la

réaction $\dot{q}_r$ devient supérieure à celle emportée par le fluide et la baisse de température est immédiatement compensée. En revanche, le point B est instable : toute augmentation ou diminution de température provoque un passage progressif aux points C ou A.

Le seul point de fonctionnement intéressant est le point C pour lequel le taux de conversion est proche de l'unité : X_{CH4}= 0,995. Pour atteindre ce point, le réacteur doit être porté pendant un temps court à une température supérieure à celle du point B (≈ 720 K), ce qui permet son allumage.

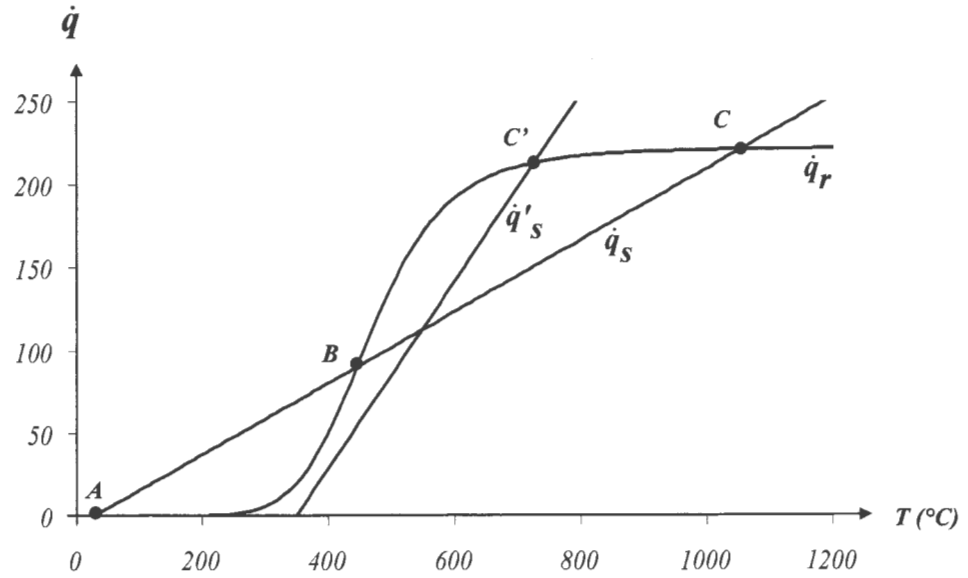


Figure : *Réacteur parfaitement agité continu : Evolution avec T des puissances calorifiques : produite par réaction, $\dot{q}_r$, emportée par le mélange réactionnel, $\dot{q}_s$ additionnée de la puissance éliminée aux parois par convection, $\dot{q}_e$ ($\dot{q}'_s = \dot{q}_s + \dot{q}_e$).*

2) Le réacteur est refroidi aux parois, la température extérieure T_e étant égale à la température d'entrée des réactifs dans le réacteur T_0. Dans ce cas particulier, une expression simple est obtenue pour la puissance calorifique $\dot{q}'_s(T)$ éliminée du réacteur, soit par les parois soit par le mélange réactionnel :

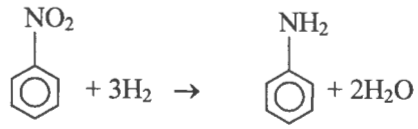
$$\dot{q}'_s(T) = AS(T - T_e) + F_0\overline{C}_p(T - T_0) \qquad (5)$$

L'expression de la puissance $\dot{q}_r$ dégagée par la réaction (cf. équation 3) n'est pas modifiée. Le simple tracé d'une droite de pente ($A \cdot S + F_0 C_p$) passant par le point de fonctionnement du réacteur : T= 1000 K et X_{CH4}= 0,959 permet d'obtenir la température d'alimentation du réacteur : $\boldsymbol{T_0 \approx 621}$ **K soit** $\boldsymbol{\approx 348}$ **°C** (Figure). Le point de fonctionnement du réacteur est un point stable. Ce point peut être obtenu sans préchauffage : il y a donc **autoallumage** du réacteur.

Composition du mélange sortant : On raisonne sur 100 moles de mélange d'alimentation. La combustion se produisant sans changement du nombre de moles, ces 100 moles conduisent à 100 moles en sortie du réacteur. En entrée, le mélange contient 4 % de méthane et 96 % d'air (20,16 % d'oxygène et 75,84 % d'azote). Donc pour 100 moles en entrée, il y a : 4 moles de CH_4, 20,16 moles d'O_2 et 75,84 moles de N_2.

La réaction consomme 95,9 % du méthane soit 3,836 moles. Il en reste donc 0,164 non consommé, soit 0,164 %. Deux fois plus d'O_2 (7,672 moles) sont consommés avec production d'autant de CO_2 (3,836) et de deux fois plus d'eau (7,672). La composition molaire du mélange de sortie est donc : ***% de CH_4= 0,164 ; % de O_2= 20,16–7,672= 12,488 ; % de N_2= 75,84 ; % de CO_2= 3,836 ; % d'H_2O= 7,672***.

8-8 L'hydrogénation du nitrobenzène en aniline :



est mise en œuvre en phase gaz dans un réacteur tubulaire de 50 cm de longueur et de 3 cm de diamètre, plongé dans un bain maintenu à une température de 154,5°C. Le mélange gazeux d'hydrogène en très grand excès et de nitrobenzène (concentration égale à 5.10^{-4} mol.L^{-1}) est introduit dans le réacteur avec un débit volumique de 0,65 L.s^{-1} et à une température identique à celle du bain de refroidissement.

En sortie de réacteur, la conversion du nitrobenzène est totale. Par ailleurs, le profil de température mesuré dans le réacteur, T en f (ℓ) la distance à l'entrée du réacteur est le suivant :

ℓ (cm)	0	2	6	10	14	18	24	30	36	44	50
T(°C)	154,5	168	194	228	252	253	210	178	161	154,5	154,5

1) Estimer le coefficient de transfert de chaleur aux parois en admettant que :

- le réacteur est en écoulement piston (RP),
- la capacité calorifique du mélange réactionnel gazeux peut être considérée comme constante dans tout le réacteur et égale à 0,8 J.L^{-1}.K^{-1},
- l'enthalpie de réaction est constante dans tout le domaine de température (154,5°C - 253°C, tableau) et égale à −635 kJ.mol^{-1}.

2) Tracer les profils de conversion du nitrobenzène X_N et de vitesse de réaction r_N dans le réacteur: X_N et r_N en f (ℓ).

Solution :

Les températures d'entrée et de sortie du réacteur sont identiques. Par conséquent, le terme correspondant à l'échauffement du mélange réactionnel est nul et le bilan thermique global ne contient que les termes correspondants à la production de chaleur par réaction et à l'échange aux parois :

$$\int_{X_{A0}}^{XA_f} -\Delta_r H° \cdot F_{A0} \cdot dX_A = \int_{O}^{S} A \cdot (T - T_e) \cdot dS = \int_{O}^{L} A \cdot (T - T_e) \cdot \pi d \cdot d\ell \qquad (1)$$

où A est le coefficient de transfert de chaleur aux parois, S la surface d'échange, d et L, les diamètre et longueur du réacteur tubulaire.

En sortie de réacteur, la conversion X_A du nitrobenzène est égale à 1. L'équation (1) devient :

$$A\pi d\int_{O}^{L}(T-T_e)\cdot d\ell = -\Delta_r H^\circ \cdot F_{A0}, \text{ soit : } \qquad A=\frac{-\Delta_r H^\circ F_{A0}}{\pi d\int_{O}^{L}(T-T_e).d\ell} \qquad (2)$$

Après intégration du profil de température T (ℓ) donné dans l'énoncé, l'équation (2) permet d'obtenir : A**= 115,6 W.m^{-2}.K^{-1}**.

2) Pour déterminer le profil des vitesses de réaction au coeur du réacteur, le bilan thermique est réalisé sur un élément de volume dV. La puissance dégagée par réaction est égale à la somme des puissances emportée par le mélange réactionnel et éliminée par les parois :

$$-\Delta_r H^\circ \cdot F_{A0}\cdot dX_A = Q\cdot C_{p(vol.)}\cdot dT + A\cdot(T-T_e)\cdot \pi d\cdot d\ell \qquad (3)$$

Le débit volumique Q peut évoluer en cours de réaction. En effet, l'équation de la réaction montre que 4 moles de réactifs sont transformées en 3 moles de produits. De plus, la température change avec la distance à l'entrée du réacteur. La variation du nombre de moles peut être négligée car le mélange réactionnel contient un très grand excès d'hydrogène. En revanche, l'effet de la température sur la valeur de Q est très important : $Q= Q_0T/T_0$. Donc le débit dépend de la température et Q (T) doit donc être considéré.

Le bilan de matière du RP s'écrit : $$r_A\cdot dV = F_{A0}\cdot dX_A \qquad (4)$$

Les équations (3) et (4) donnent : $-\Delta_r H^\circ\cdot r_A\cdot dV = Q(T)\cdot C_{p(vol.)}\cdot dT + A\cdot(T-T_e)\cdot\pi d\cdot d\ell$ Après remplacement de dV par $\pi d^2 d\ell/4$, la vitesse dans une tranche de volume dV est donnée par :

$$r_A=\frac{4A\cdot(T-T_e)}{-\Delta_r H^\circ\cdot d}+\frac{4Q_0\cdot C_{p(vol.)}\cdot T\cdot dT}{-\Delta_r H^\circ\cdot T_0\cdot \pi d^2\cdot d\ell}.$$

Cette expression de met sous la forme :

$$r_A = a\cdot(T-T_e)+b\cdot\frac{T\cdot dT}{d\ell} \qquad (5) \text{ avec : } a=\frac{4A}{-\Delta_r H^\circ\cdot d} \text{ et } b=\frac{4Q_0\cdot C_{P(vol)}}{-\Delta_r H^\circ\cdot T_0\cdot\pi d^2}.$$

Les valeurs numériques de a et b sont : a= 2,39.10^{-2} mol.s^{-1}.m^{-3}.K^{-1} et b= 2,74.10^{-6} mol.s^{-1}.m^{-2}.K^{-2}. Les valeurs de $T\cdot dT/d\ell$ sont tirées du profil de température.

Le profil de vitesse obtenu de l'équation (5) est reporté sur la figure a). On remarque que la vitesse de la réaction devient nulle à environ 30 cm de l'entrée. Ceci signifie qu'une partie importante du réacteur ne sert pas à la conversion du nitrobenzène.

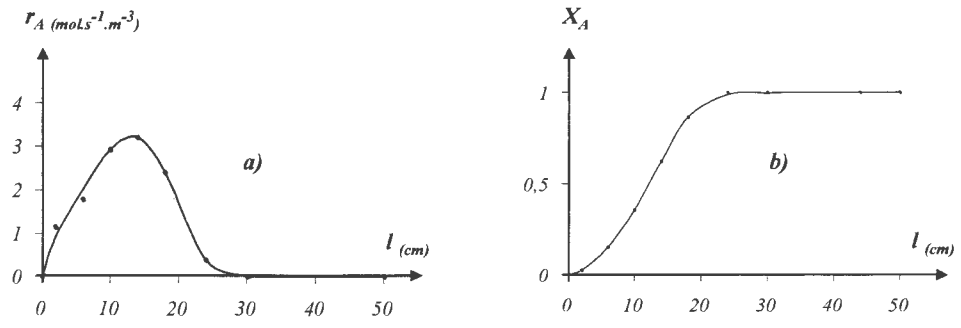


***Figure** : Profils de vitesse a) et de conversion b) dans le RP non adiabatique.*

Connaissant le profil de vitesse, il suffit pour obtenir le profil de conversion d'utiliser l'équation du bilan de matière de l'équation (4) :

$$X_A = \int_0^V \frac{r_A \cdot dV}{F_{A0}} = \frac{\pi d^2}{4 C_{A0} Q_0} \cdot \int_0^L r_A \cdot d\ell \qquad (6)$$

dont l'intégration donne $X_A = f(\ell)$ présentée par la figure b). Cette figure confirme que la zone utile est limitée à environ la moitié de ce réacteur.

8-9 L'hydrolyse de l'anhydride acétique (AA), mise en œuvre à basse température peut être considérée comme une réaction élémentaire irréversible :

$$(CH_3CO)_2O + H_2O \rightarrow 2\ CH_3COOH$$

Cette réaction est exothermique, son enthalpie pouvant être considérée comme constante dans le domaine de température considéré et égale à -210 kJ.mol^{-1}.

1) Des expériences en réacteur fermé (RF) ont été réalisées à diverses températures à partir de solutions aqueuses d'anhydride acétique de concentration C_0 comprises entre 0,15 et 0,40 mol.L^{-1} Les valeurs des vitesses initiales déterminées à partir de la pente de la tangente (à temps de séjour t_s nul) à la courbe C_{AA} en fonction du temps de séjour (t_s) sont reportées dans le tableau ci-dessous.

T(°C)	r (mol.min^{-1}.L^{-1})
10	$56{,}7.10^{-3}\ C_0$
15	$80{,}6.10^{-3}\ C_0$
25	$158.10^{-3}\ C_0$
40	$380.10^{-3}\ C_0$

Ce tableau suggère que l'ordre de réaction par rapport à l'anhydride acétique est égal à 1, l'ordre en eau étant apparemment égal à 0. Expliquer cette dernière observation.

2) Le réacteur fermé est chargé de 220 litres d'une solution aqueuse d'anhydride acétique de concentration $C_0 = 0{,}25$ mol.L^{-1}. Ce réacteur est refroidi de manière à opérer à une température constante de 15°C. Quel est le temps de séjour nécessaire pour convertir l'anhydride à 70 % ?

3) Quel est le temps de séjour nécessaire pour obtenir cette même conversion si le réacteur fonctionne cette fois adiabatiquement, la solution étant introduite à 15°C ?

4) L'hydrolyse est réalisée dans un réacteur parfaitement agité continu (RPAC) de volume $V = 4$ m^3 à la température de 15°C. Quelle est la conversion obtenue si le réacteur est alimenté par un débit de 16 m^3.h^{-1} de la solution de concentration C_0 égale à 0,25 mol.L^{-1} ?

5) Même question si le réacteur parfaitement agité est adiabatique et si la température d'entrée de 15°C. Quelle température d'entrée doit être choisie pour que la conversion atteigne 85 % ?

Remarque : La capacité calorifique et la masse volumique de la solution seront considérées comme constantes et égales respectivement à 4,1 kJ.kg^{-1}.K^{-1} et 1,02 kg.L^{-1}.

Solution :

1) Le tableau montre que l'ordre en anhydride acétique (AA) est égal à 1. Par ailleurs, bien que l'eau soit, comme AA, un des réactifs, sa concentration ne semble pas intervenir dans l'équation cinétique (ordre apparent nul). En réalité, l'ordre en eau n'est pas nul mais sa concentration est si grande (1000/18 ≈ 55,5 mol.L^{-1}) qu'elle n'est pas affectée par le choix de la concentration en AA (de 0,15 à 0,40 mol.L^{-1}). L'équation cinétique complète devrait s'écrire: $r = kC_{AA}C_{H2O}{}^{n} = k'C_{AA}$. Ce sont donc les valeurs de la constante de vitesse apparente $k = k \cdot C_{H2O}{}^{n}$ et non de la constante k qui apparaissent dans les équations de vitesse du tableau de l'énoncé.

A partir de ces valeurs, l'équation d'Arrhenius permet de déterminer l'expression classique de k' en f (T). Le tracé de ln k' en f ($1/T$) (non reporté ici) est une droite dont la pente ($-E_a/R$) donne la valeur de l'énergie d'activation E_a : 46,5 ± 0,5 kJ.mol^{-1} et l'ordonnée à l'origine le facteur préexponentiel A. L'expression suivante de k' (T) est obtenue :

$$k'(T) = 2{,}17.10^{7}.exp\left(\frac{-5593}{T}\right) \quad (\text{min}^{-1}) \qquad (1)$$

2) Le bilan de matière du réacteur fermé donne : $r_{AA} = r = -\frac{1}{V}\cdot\frac{dn}{dt_s} = \frac{n_0 dX}{V dt_s}$

où n_0 est le nombre de AA à temps de séjour $t_s = 0$.

Par ailleurs l'équation cinétique s'écrit : $r = k' \cdot C = k' \cdot \frac{n}{V} = k' \cdot \frac{n_0(1-X)}{V}$.

De l'égalité de ces deux équations, on tire : $\frac{dX}{dt_s} = k' \cdot (1-X)$ qui par intégration donne :

$$t_s = \int_0^{X_f} \frac{dX}{k' \cdot (1-X)} \text{ qui conduit à : } t_s = -\frac{ln(1-X)}{k'} \qquad (2)$$

k' est donnée pour T= 15°C dans l'énoncé : k' (288 K) = 80,6.10^{-3} min^{-1}, valeur très proche de celle tirée de l'équation (1) : ≈ 80,7.10^{-3} min^{-1}. L'équation (2) donne la valeur de t_s pour une conversion X_f de 70 % : **14,9 min soit 895 s**.

3) En régime adiabatique, le bilan thermique se réduit à l'égalité entre la puissance calorifique dégagée par la réaction d'une part, et la puissance d'échauffement du mélange réactionnel et de la carcasse du réacteur (négligée ici) d'autre part, soit pour un temps dt_s :

$$-\Delta_r H° \frac{n_0 dX}{dt_s} = \rho_0 V \overline{C_p}' \frac{dT}{dt_s} \text{ où } \rho_0 \text{ est la masse volumique du mélange initial.}$$

De cette équation, on tire : $T = \left(\frac{\Delta_r H° \cdot C_0}{-\rho_0 \cdot \overline{C_p}'}\right) \cdot X + T_0 = 12{,}554 \cdot X + T_0 \qquad (3)$

La combinaison des équations (1), (2) et (3) donne : $t_s = \int_0^{X} \frac{1}{2{,}17.10^{7} \cdot exp\left(\frac{-5593}{T_0 + 12{,}554X}\right)} \cdot \frac{dX}{1-X} \qquad (4)$

La valeur du temps de séjour t_s nécessaire pour obtenir une conversion de 70 % est égale à : **10,8 min soit 648 s.**

4) Le bilan de matière du RCPA s'écrit: $r_s V = F_0 X_s = Q_0 C_0 X_s$, ce qui donne : $r_s \tau = C_0 X_s$ où $\tau = V/Q_0$ est le temps de passage. La combinaison de cette équation avec l'équation cinétique : $r_s = k' C_0 (1 - X_s)$ donne :

$$X_s = \frac{k'\tau}{1 + k'\tau}. \qquad (5)$$

Dans cette équation, τ= 4/16 = 0,25 h, soit 15 min. A la température de réaction (15°C), la constante k' est égale à 80,6 10^{-3} min^{-1}, d'où : X= **54,7 %.**

5) Le bilan thermique du RCPA fonctionnant en régime adiabatique s'écrit :

$$-\Delta_r H° F_0 X_s = \rho_0 Q_0 \overline{C}_p' (T_s - T_0)$$

De cette équation, on tire : $$X_s = \left(\frac{-\rho_0 \overline{C}_p'}{\Delta_r H° C_0} \right) (T_s - T_0) = 0{,}0796.(T_s - T_0) \qquad (6)$$

Le bilan de matière donne une autre relation entre X_s et T_s (équation (5) où k' est une fonction de T. Au point de fonctionnement du réacteur, ces deux équations de X (T) doivent être satisfaites. Le point de fonctionnement est donc le point d'intersection (A) entre les deux courbes X_s (T) tirée des équations (5) et (6) de coordonnées : X_s= **67,9 %** et T_s= **23,5 °C** (Figure).

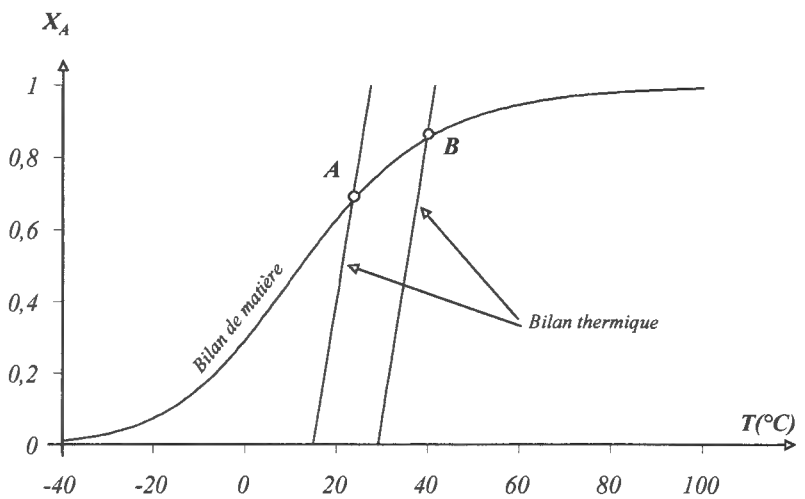


Figure : *Détermination du point de fonctionnement du RPAC adiabatique : a) pour une température T_0 d'introduction du mélange réactionnel égale à 15°C ; b) pour obtenir une conversion en sortie X_s de 85 %.*

Si la conversion de sortie X_s est de 85 %, le point de fonctionnement est le point B indiqué sur la courbe du bilan de matière ; la température de sortie est donc de 39,7°C. L'équation du bilan thermique ne changeant pas, il suffit pour obtenir T_0 de tracer une droite de pente 0,0796 (Cf. équation 6) passant par le point B. La valeur trouvée pour T_0 est **29,1 °C**.

Index

Les nombres en caractères droits correspondent aux pages du cours, ceux en italique aux exercices.

A

Abréviations, VII
Acétylation du 2-méthoxynaphtalène, *200*
Actif, 7
Activité catalytique, 67
Adiabatique, 223, 240
Adsorption chimique et physique, 68
Alcool tertiobutylique (déshydratation), 49
Alkylation par le propène
  du benzène, 163
  du toluène, *191*
Allumage, 244
Approximation de l'état stationnaire, 30,36
Arrhenius (loi d'),14
Autoallumage, 244
Autoextinction, 244
Autoinhibition, 80
Avancement, 3, 8

B

Bibliographie, 267
Bilan
  de matière, 6, 117
  d'énergie, 223, 235
Boltzmann (loi de distribution), 28
Brunauer Emmett Teller (BET), 72, *96*, *97*

C

Capacité calorifique, 86, 224
Cascade de réacteurs RPAC, 140
  modèle de réacteurs réels, 209, 214
Catalyse
  acidobasique, 48
  de coordination, 47
  enzymatique, 51, *59*
  hétérogène, 65
  homogène, 43
Catalyseurs (classification des), 75
Centre (site) actif, 45, 66
Chaînes (réactions en), 38
Chapman (modèle de), 49
Chauvin (mécanisme de métathèse), 47, 48
Chimisorption associative, dissociative, 69
Chlorofluorocarbones (CFC), 49
Collisions (théorie des), 27, *53*
Combustion du méthane, *259*
Compétitives (réactions), 163, 170
Complexe activé (théorie du), 31
Complexes (réactions), 26
Composites (réactions), 163
Concentration, 7
Conditions standard, 2, 114
Consécutives (réactions), 164, 173
Constantes physico-chimiques, 2
Convection (modèle de), 204
Conversion (taux de), 9
Cycle
  catalytique, 44, 66
  de propagation, 38

D

Débit, 8
Décomposition
  de l'éthanal, *57*, *130*
  de l'ozone stratosphérique, 49
  de N_2O_5, *24*
Degré de polymérisation, 41
Demi-réaction (temps de), 118, *130*
Densité de collision, 27
Déshydrogénation de l'éthane en éthylène, *54*
Désorption, 66, 79
Diamètre moléculaire, 27

Différentielle (méthode), 124
Diffusion
coefficient de, 84, *109*
de Knüdsen, 84, 85
loi de Fick, 83, 89
moléculaire, 84
Diffusivité, 84, 86, *109*
Dimérisation du butadiène, *128*
Dispersion axiale (modèle de), 210, 211, *221*
Distribution des temps de séjour (DTS), 202, 204, *217*

E

Efficacité (coefficient d'), 90
Eley Rideal (mécanisme d'), 14
Energie d'activation, 14, *24*, *25*
Enthalpie de réaction, 11
Enthalpie libre, 11
Entropie de réaction, 11
Enzyme, 51, *59*
Equation caractéristique des réacteurs, 115
Equation cinétique, 12, 95
et mécanismes, 26, 95, *99*, *102*, *105*
Equilibre thermodynamique, 11, *17*, *19*
Etape cinétiquement limitante (déterminante), 37
Etat de transition (théorie de l'), 31, *54*
Etat stationnaire (approximation de l'), 30, 36
Eyring (équation d'), 34, 36

F

Facteur préexponentiel d'Arrhenius, 14
Facteur stérique, 29
Fermé (réacteur), 4, 117
Fick (loi de), 81
Fonction de partition, 33
Formation d'eau à partir d'hydrogène et d'oxygène, 42
Fraction massique, molaire, 8
Freundlich (isotherme de), 72, *98*

H

Hétérogène (catalyse), 65
Homogène (catalyse), 43
Hydrogénation
de l'éthylène, *109*
du nitrobenzène, *262*
Hydrolyse de l'anhydride acétique, *152*, *263*

I

Inhibition (catalyse enzymatique), *61*
Initiation (ou amorçage), 38
Injection-échelon, 206
Injection-impulsion, 205
Intégrale (méthode), 125, *128*
Intermédiaires réactionnels, 26
Isomérisation
du cyclopropane, *54*
de l'éthylbenzène en xylènes, *21*, *105*
du n-hexane, *24*
des xylènes, *19*
Isothermes d'adsorption, 69
Brunauer, Emmett et Teller (BET), 72
Freundlich, 72, *98*
Langmuir, 69
Temkin, 72, *98*

K

Knüdsen (diffusion de), 84, 85

L

Langmuir (isotherme de), 69
Langmuir-Hinshelwood (mécanisme de), 75
Libre parcours moyen, 81
Limitations diffusionnelles
externes ou extragranulaires, 84
internes ou intragranulaires, 89
Lois cinétiques, 3

M

Macrofluide, 204
Maxwell-Boltzmann, 27
Mécanismes
  d'Eley-Rideal, 78
  de Langmuir-Hinshelwood, 78
  de Lindemann-Christiansen, 30
  de Michaelis-Menten, 52
Métathèse des alcènes, 47, 48
Méthode
  différentielle, 124
  intégrale, 125
Microfluide, 202, 204
Modèles de réacteurs réels, 209
  à plusieurs paramètres, 210
  cascade de RPAC, 209, 214, *222*
  convection ou ségrégation totale, 209
  dispersion axiale, 209, 211, *221*
  RP à recyclage, 210
Module de Thiele, 2, 90
Molécularité, 13
Monomoléculaires (réactions), 30

N

Nitration du paraxylène, *195*
Nombres adimensionnels, 2, 86, 114
Nombre cinétique, 114, 133
Nomenclature, VII
Nusselt (nombre de), 2, 86

O

Ordre de réaction, 13, *21*, *22*
Oxydation de l'anhydride sulfureux, *107*
Oxydation des alcènes en époxydes, 163

P

Parallèles (réactions), 163
Parfaitement agité continu (réacteur), 117, 120
Permanent (régime), 115
Pétrochimie, 65
Physisorption, 68
Piston (réacteur en écoulement), 116, 119
Poison (des catalyseurs), 94
Polymérisation du styrène, anionique, *56*,
  radicalaire, 40
Pores, 67
Porosité, 74
Prandtl (nombre de), 2, 86
Production d'huile siccative, *258*
Produit
  cinétique primaire, 168, 183
  cinétique secondaire, 168, 183
  désiré D, 164
  parasite P, 164
Progression optimale de température, 231, *253*
Propagation (cycle de), 38

R

Radicalaire (réaction), 38, 40
Raffinage du pétrole, 65
Réacteurs
  à lit fixe, 66, *130*
  en écoulement piston (RP), 116, 119
  fermés (RF), 4, 115, 117
  parfaitement agités continus, 117, 120
  piston à recyclage (RPAC), 145, *159*
Réactions
  bimoléculaires, 27
  compétitives, 163, 170, *187*, *189*, *191*
  complexes, 26
  composites, 163
  consécutives, 164, 173, *192*, *193*, *194*
  directes, 3, 13
  élémentaires, 26
  en chaînes linéaires, 38, *56*, *57*
  en chaînes ramifiées, 42
  endothermiques, 4, 225
  exothermiques, 4, 225
  hétérogènes, 4
  homogènes, 4
  inversibles, 3, 37
  irréversibles, 3
  mixtes, 179, *195*, *197*
  monomoléculaires, 30
  parallèles, 163
  réversibles, 3
  superficielles, 66, 78
Recyclage (des réactifs), 11

Régime (contrôle)
chimique, 77, 87, 93
diffusionnel, 87, 93
Régime permanent, 115
Rendement, 164
global, 166
instantané, 165
représentation graphique, 168, *185*
Résistance externe, 86, *107*
Reynolds (nombre de), 2, 86
Rupture (ou terminaison) de chaîne, 38

S

Sabatier (principe de), 75
Schéma réactionnel, 182, *198*, *200*
Schmidt (nombre de), 2, 86
Ségrégation totale (modèle de), 210
Sélectivité, 166,
globale, 167
instantanée, 167
représentation graphique, 169, *185*
Sherwood (nombre de), 2, 86
Site (ou centre) actif, 45, 66
Stabilité des catalyseurs, 94
Standard (état), 2, 11, 114
Stanton massique et thermique (nombres de), 2, 86
Stoechiométrie
multiple, 3
unique, 3
Stoechiométrique
nombre, 7
rapport des réactifs, 134
Sulfhydrolyse catalytique du n-propanol, *107*
Surface spécifique, 73, *96*, *97*
Synthèse
de l'acide bromhydrique, *22*
de l'acide iodhydrique, *53*
du cyanure d'hydrogène, *17*
du méthanol, *17*

T

Taux de
conversion, 9
recyclage, 145
Temkin (isotherme de), 72, *98*
Temps de
contact, 5, 123, *130*
demi-réaction, 118, *130*
passage, 120
séjour, 5
Terminaison (ou rupture) de chaîne, 38
Théorie
cinétique des gaz, 28
de l'état de transition, 31
des collisions, 27
des réactions monomoléculaires, 30
Thiele (module de), 2, 90
Tortuosité, 89
Traceurs, 205
Transfert d'hydrogène du butanol à la pentanone, *25*
Transformation
du n-décane, *198*
du n-hexane, *130*
Transition (état de), 31
Transport de matière
externe ou extragranulaire, 85, *107*, *110*
interne ou intragranulaire, 88, *110*

U

Unités, 2, 114

V

Van't Hoff (équation de), 15, 224
Viscosité dynamique, 84
Vitesse de réaction, 5
initiale, 22, 124

W

Wacker (réaction de), *59*

Bibliographie

P. Arnaud, *Chimie Physique, Cours et applications*, Dunod, Paris, 2001.

P.W. Atkins, J. De Paula, *Physical chemistry* (8th Ed.), Oxford University Press, Oxford (G.B.), 2006.

Handbook of Heterogeneous Catalysis, G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, Eds, Wiley-VCH,Weinheim, 1997.

O. Levenspiel, *Chemical Reaction Engineering. An introduction to the design of chemical reactors*, John Wiley and Sons, New York, Londres, 1962.

O. Levenspiel, *Chemical Reaction Engineering*, Troisième édition, John Wiley and sons, New York, 1999.

O. Levenspiel, *The Chemical Reactor Omnibook*, OSU Book Stores, Inc., Corvallis, OR, 1979.

O. Levenspiel, *The Chemical Reactor Minibook*, OSU Book Stores, Inc., Corvallis, OR, 1979.

R.W. Missen, C.A. Mims, B.A. Saville, *Introduction to Chemical Reaction Engineering* and *Kinetics*, John Wiley and Sons, New York, 1999.

Perry's Chemical Engineers' Handbook, 7ème Edition, R.H. Perry, D. W. Green, Eds, McGraw-Hill, New York,1997.

G. Scacchi, M. Bouchy, J.F. Foucaut, O. Zahraa, *Cinétique et Catalyse*, Technique et Documentation Lavoisier, Paris, 1996.

J.M. Smith, *Chemical Engineering Kinetics*, McGraw-Hill, New York, 1970.

Techniques de l'Ingénieur. http:\\www.techniques-ingenieur.fr.

P. Trambouze, J.P. Euzen, *Les réacteurs chimiques, de la conception à la mise en œuvre*, Technip, 2002.

J. Villermaux, *Génie de la réaction chimique, conception et fonctionnement des réacteurs*, Technique et Documentation Lavoisier, Paris, 1995.

Dans la COLLECTION TECHNOSUP :

Niveau **A** : **Approche** Niveau **B** : **Bases** Niveau **C** : **Compléments**

classes préparatoires scientifiques :

- Sciences industrielles. Automatismes et automatique 256 p. — J.-Y. FABERT
- Sciences industrielles. Mécanique 1re année 256 p. — F. BRONSARD, Cl. CHÈZE

calcul scientifique :

- Faire des maths avec mathematica. Initiation, thèmes d'étude 160 p. **(B)** — N. VERDIER
- Analyse harmonique. Cours et exercices 192 p. **(B)** — B. ROSSETTO
- Analyse et contrôle numériques du signal 192 p. **(C)** — Ph. DESTUYNDER, F. SANTI
- Tenseurs, variations et milieux continus. Formulations locale et variationnelle de la mécanique des milieux continus élastiques 288 p. **(C)** — J.-F. GANGHOFFER
- Codes correcteurs. Principes et exemples 192 p. **(C)** — J. BADRIKIAN
- Analyse spectrale **Cours Supélec** 192 p. **(C)** — G. FLEURY

physique fondamentale :

- Mesure physique et instrumentation 192 p. **(A)** — D. BARCHIESI
- Mécanique générale. Cours, exercices et problèmes corrigés 288 p. **(B)** — Cl. CHÈZE, H. LANGE
- Exercices corrigés d'optique. Optique instrumentale. Optique de Fourier 192 p. **(B)** — J. SURREL
- Éléments de propagation électromagnétique 160 p. **(B)** — Ph. ROSNET
- La mécanique quantique et ses applications **Cours Supélec** 224 p. **(C)** — A. et M.-F. CHARLIER

systèmes :

- Modélisation et analyse des systèmes linéaires 224 p. **(C)** — J.F. MASSIEU, Ph. DORLÉANS
- Techniques micro-ondes. Dispositifs passifs et tubes micro-ondes **Cours Supélec** 320 p. **(C)** — M. HÉLIER
- Optoélectronique. Composants photoniques et fibres optiques **Cours Supélec** 320 p. **(C)** — Z. TOFFANO
- Le radar. Théorie et pratique **Cours Supélec** 160 p. **(C)** — J.-M. COLIN

électronique :

- Des clés pour l'électronique. Travaux dirigés illustrés par simulation 160 p. **(A)** — B. GIRAULT
- Physique pour l'électronique. Corpuscule, onde, état quantique, structures 320 p. **(B)** — A. et D. DEVILLE
- Électronique numérique. Fonctionnement, modélisation, circuits intégrés 320 p. **(B)** — A. et D. DEVILLE
- Circuits spécialisés de l'électronique actuelle 320 p. **(C)** — A. et D. DEVILLE
- Les oscillateurs en électronique. Cours et exercices corrigés 160 p. **(B)** — G. COUTURIER
- L'outil graphique en électronique et automatique 224 p. **(B)** — J. BAILLOU, G. CHAUVAT, C.PEJOT
- Modulation d'amplitude, Cours et exercices 352 p. **(C)** — F. BIQUARD
- Electronique radiofréquence **Cours Supélec** 256 p. **(C)** — A. PACAUD
- Les fondamentaux en électronique 224 p. (A) — P. ROCHETTE
- Composants à semiconducteurs Cours Supélec 256 p. (C) — O. BONNAUD, A. PACAUD
- Les semiconducteurs de puissance Cours Supélec 256 p. (C) — P. ALOÏSI

traitement du signal :

- Signaux et systèmes continus et échantillonnés 192 p. **(B)** — M. VILLAIN
- Signaux et systèmes linéaires **Cours Supélec** 192 p. **(B)** — A. PACAUD
- Traitement du signal analogique. Cours 224 p. **(A)** — T. NEFFATI
- Traitement du signal analogique. Exercices et problèmes résolus 224 p. **(B)** — T. NEFFATI
- Ingénierie du signal. Théorie et pratique 224 p. **(B)** — Ph. COURMONTAGNE
- Débuter en traitement numérique du signal 224 p. **(A)** — J.-N. MARTIN

automatique :

- Systèmes asservis linéaires 224 p. **(B)** — M. VILLAIN
- Asservissements linéaires continus 288 p. **(B)** — P. ROUSSEAU
- Systèmes et asservissements continus 320 p. **(C)** — É. OSTERTAG
- Problèmes résolus d'automatique 288 p. **(B)** — Ch. BURGAT
- Problèmes résolus d'automatique par thèmes et par types d'application 256 p. **(B)** — R. HUSSON
- Régulation PID en génie électrique. Étude de cas 256 p. **(C)** — D. JACOB
- Commande automatique des systèmes linéaires, utilisation de MATLAB 256 p. **(C)** — V. MINZU, B. LANG
- Commande numérique des systèmes **Cours Supélec** 256 p. **(C)** — E. GODOY, É. OSTERTAG
- Ingénierie de la commande des systèmes 256 p. **(C)** — A. CROSNIER, G. ABBA, B. JOUVENCEL, R. ZAPATA
- Commande et diagnostic des systèmes dynamiques 320 p. **(C)** — R. TOSCANO

génie électrique :

- Moteurs à courant alternatif 288 p. **(A)** — D. JACOB
- Circuits électriques, Régimes continu, sinusoïdal et impulsionnel 192 p. **(A)** — J.-P. BANCAREL
- Annales d'électrotechnique BTS Maintenance 256 p. **(A)** — D. VINCENT, N. ORTEGA
- T.P. d'électrotechnique par simulation. Préparation, manipulation et solution avec PSIMDEMO 224 p. **(A)** — F. LEPLUS
- Le moteur asynchrone. Régimes statique et dynamique 160 p. **(C)** — L. MUTREL
- Modélisation et commande des moteurs triphasés 256 p. **(C)** — G. STURTZER, E. SMIGIEL
- Électrotechnique. Machines et réseaux **Cours Supélec** 256 p. **(C)** — J.-P. FANTON

- Machines électriques. Théorie et Mise en oeuvre **Cours Supélec** 256 p. **(C)** — Ph. BARRET
- Les semiconducteurs de puissance **Cours Supélec** 320 p. **(C)** — P. ALOÏSI

informatique industrielle :

- Bit après bit. Computers 1 320 p. **(B)** — J.-J. MERCIER
- Séquence après séquence. Computers 2 288 p. **(B)** — J.-J. MERCIER
- Instruction après instruction. Computers 3 320 p. **(C)** — J.-J. MERCIER
- Bu binaire au processeur. Méthodes de conception de circuits numériques et exercices 320 p. **(BC)** — E. MESNARD
- Logique combinatoire et séquentielle. Système, méthodes, réalisations 320 p. **(C)** — Cl. BRIE
- Circuits logiques programmables. Mémoires, PLD, CPLO, FPGA 256 p. **(B)** — A. NKETSA
- Traitement numérique du signal. Théorie et applications 256 p. **(C)** — K. KPALMA, V. HAESE-COAT
- Architecture des systèmes sur puce 320 p. **(C)** — A. ATTOUI

génie mécanique :

- Actions mécaniques, Statique, Inertie. De la théorie aux applications 224 p. **(A)** — Cl. CHÈZE, F. BRONSARD
- Dimensionnement des structures. Résistance des matériaux 224 p. **(B)** — Cl. CHÈZE
- Vibrations des structures 224 p. **(B)** — G. VENIZELOS
- Transmissions mécaniques de puissance. Boîtes de vitesses automatiques 288 p. **(C)** — Ph. ARQUÈS
- Comprendre les éléments finis. Structures 288 p. **(C)** — A. CHATEAUNEUF

science des matériaux :

- Mécanique des milieux déformables 288 p. **(B)** — M. FOURAR, Cl. CHÈZE
- Propriétés et comportements des matériaux 320 p. **(B)** — A. CORNET, F. HLAWKA
- Fatigue des structures. Endurance, rupture, critères, contrôle, durabilité 320 p. **(C)** — G. HENAFF, F. MOREL
- Endommagement interfacial des métaux 256 p. **(C)** — G. SAINDRENAN, R. LE GALL, F. CHRISTIEN
- Béton armé. Application de l'eurocode 2 224 p. **(B)** — R. NICOT

géotechnique :

- Sécurité des ouvrages. Risques. Modélisation de l'incertain, fiabilité, analyse des risques 320 p. **(C)** — J.-L. FAVRE

biophysique et génie de l'environnement :

- Biophysique de l'environnement sonore 192 p. **(B)** — C. GELIS
- Les traitements de l'eau. Cours et problèmes résolus 256 p. **(B)** — Cl. CARDOT
- Techniques appliquées au traitement de l'eau 256 p. **(B)** — (coord.) Cl. CARDOT

chimie et génie chimique :

- Comprendre la chimie organique. Résumés de cours et exercices corrigés 224 p. **(A)** — A. LASSALLE, D. ROBERT
- Assimiler la chimie organique. Aldéhydes, cétones, acides, amines et composés mixtes 192 p. **(A)** — A. LASSALLE, D. ROBERT
- La chimie en IUT et BTS. Cours et exercices résolus 224 p. **(A)** — F. VAISSIAUX
- Chimie des solutions. Résumés de cours et exercices corrigés 224 p. **(B)** — P.-L. FABRE
- Thermodynamique et cinétique chimique. Résumés de cours et exercices 224 p. **(B)** — P.-L. FABRE
- Réactions thermiques en phase gazeuse. Modélisation 288 p. **(C)** — G.-M. CÔME
- Réactions et réacteurs chimiques. Cours et exercices corrigés 288 p. **(B)** — M. GUISNET

biologie-biochimie :

- Séparation et analyse des biomolécules. Méthodes physico-chimiques 256 p. **(B)** — J.-P. SINE
- Cinétique et catalyse hétérogènes 320 p. **(C)** — B. GILOT, R. GUIRAUD

génie énergétique :

- Moteurs alternatifs à combustion interne. De la théorie à la compétition 288 p. **(B)** — Ph. ARQUÈS
- Conception et construction des moteurs alternatifs 288 p. **(C)** — Ph. ARQUÈS
- Combustion. Inflammation, combustion, pollution, applications 320 p. **(C)** — Ph. ARQUÈS
- Énergie solaire. Calculs et optimisation 320 p. **(B)** — J. BERNARD
- Transferts thermiques, application à l'habitat. Méthode nodale 224 p. **(C)** — H. CORTES, J. BLOT
- Machines à fluides. Principes et fonctionnement 288 p. **(C)** — M. PLUVIOSE
- Ingénierie des turbomachines. Cours et exercices résolus 288 p. **(C)** — M. PLUVIOSE
- Conversion d'énergie par turbomachines 288 p. **(C)** — M. PLUVIOSE
- Pollution atmosphérique Causes, conséquences, solutions, perspectives 224 p. (B) — P. MAŠCLET

génie industriel :

- Méthodes, productique et qualité 224 p. **(B)** — J.-M. CHATELET
- Maintenance industrielle. De l'entretien de base à l'optimisation de la sûreté 288 p. **(B)** — J.-M. AUBERVILLE
- Analyse et maintenance des automatismes industriels. Cours, exos et sujets d'examen résolus 192 p. **(B)** — A. REILLER

génie de production :

- Logistique interne 160 p. **(A)** — L. AMODEO, F. YALAOUI
- Analyse des tâches en ergonomie 160 p. **(A)** — M. MOSCATO
- Management de projet technique 192 p. **(B)** — C. CAZAUBON, G. GRAMACIA, G. MASSARD
- Organisation et génie de production 224 p. **(B)** — F. LAMBERSEND
- Développement des Grafcets 192 p. **(B)** — B. REEB
- Méthode d'aide à la décision. Approche théorique et études de cas 192 p. **(B)** — R. LABBÉ

base de données :

- Bases de données. Implémentation avec Access 256 p. **(B)** — J. AUBERT

- Gradualité et imprécision dans les bases de données 320 p. **(B)** — P. BOSC, L. LIÉTARD, O. PIVERT, D. ROCACHER

informatique :

- Le langage C par l'exemple 320 p. **(A)** — Ph. ROBINET
- Approche du temps réel industriel 160 p. **(A)** — J.-M. DE GEETER
- Gestion des processus industriels temps réel 224 p. **(B)** — J.-J. MONTOIS
- Belle programmation et langage C **Cours Supélec** 192 p. **(C)** — Y. NOYELLE

génie logiciel :

- Interfaces graphiques ergonomiques. Conception, modélisation 192 p. **(B)** — J.-B. CRAMPES
- Méthode orientée objet intégrale MACAO 320 p. **(B)** — J.-B. CRAMPES
- La conception orientée objet, évidence ou fatalité 160 p. **(B)** — J.-L. CAVARERO, R. LECAT
- Conception des systèmes d'information. Méthodes et techniques 320 p. **(B)** — P. ANDRÉ, A. VAILLY
- Spécification des logiciels. Deux exemples de pratiques récentes : Z et UML 320 p. **(C)** — P. ANDRÉ, A. VAILLY
- Exercices corrigés de conception logicielle. Modélisation par la pratique 320 p. **(B)** — P. ANDRÉ, A. VAILLY
- Exercices corrigés d'UML. Passeport pour une maîtrise de la notation 320 p. **(C)** — P. ANDRÉ, A. VAILLY
- Exercices corrigés en langage Z. Spécifications formelles par l'exemple 256 p. **(C)** — P. ANDRÉ, A. VAILLY
- Compilations des langages de programmation 192 p. **(C)** — M. GAUTIER

télécommunications :

- Transmission de l'information 192 p. **(B)** — Ph. FRAISSE, D. MARTY-DESSUS, R. PROTIÈRE
- Architectures des réseaux et télécommunications 192 p. **(B)** — P. LORENZ

sciences économiques :

- Statistique sans mathématique 224 p. **(A)** — J. BADIA, R. BASTIDA, J.R. HAÎT
- Probabilités pour modéliser et décider 256 p. **(A)** — N. SAVY
- Assimiler et utiliser les statistiques 288 p. **(A)** — L. PIBOULEAU
- Gestion financière. Analyse et politique financières de l'entreprise 256 p. **(B)** — A. RIVET
- Les marchés à terme agricoles 256 p. **(B)** — N. HABERT
- La Bourse et les produits boursiers 320 p. **(B)** — D. ARNOULD

législation :

- Connaître et comprendre le droit. Principes et cas pratiques 256 p. **(B)** — C. GABET
- Questions de droit. 256 questions fondamentales et réponses commentées 256 p. **(A)** — H. LESUEUR
- La réglementation du travail 160 p. **(A)** — Ph. MALINGREY

La collection TECHNOSUP dirigée par Claude Chèze est une sélection d'ouvrages dans toutes les disciplines, pour les filières technologiques des enseignements supérieurs.

Niveau **A** **Approche** (éléments, résumés ou travaux dirigés) ***IUT - BTS - 1er cycle***
Niveau **B** **Bases** (cours avec exercices et problèmes résolus) ***IUP - Licence***
Niveau **C** **Compléments** (approfondissement, spécialisation) ***Écoles d'ingénieurs, Master***

L'ouvrage : niveau B (IUP - Licence)

Pour offrir une double approche de la cinétique chimique, l'une fondamentale et l'autre appliquée, l'ouvrage est organisé en deux parties centrées respectivement l'une sur les réactions et l'autre sur les réacteurs.

Les réactions sont examinées par ordre croissant de complexité : réactions élémentaires (en une seule étape), puis réactions homogènes complexes et enfin réactions de catalyse hétérogène (en plusieurs étapes chimiques et physiques). Les relations liant mécanisme et équation cinétique sont établies sur de nombreux exemples.

Les réacteurs sont présentés dans toute leur diversité suivant une méthodologie cohérente basée sur l'écriture des bilans de matière et d'énergie. De nombreux graphiques visualisant quantitativement les effets des caractéristiques des réacteurs et des conditions opératoires permettent d'estimer leurs valeurs optimales.

Enfin, 72 exercices proposés avec leurs corrigés détaillés illustrent concrètement l'exposé et font de ce livre un document de travail personnel efficace.

Les auteurs :

Michel Guisnet, Professeur des universités, a enseigné à l'École supérieure d'ingénieurs de Poitiers (E.S.I.P.) et à l'Université de Poitiers où il a dirigé le Laboratoire de catalyse en chimie organique.

Sébastien Laforge, Maître de conférences à l'Université de Poitiers effectue des recherches sur les mécanismes des réactions catalysées par des zéolithes.

Dominique Couton, Maître de conférences à l'École supérieure d'ingénieurs de Poitiers, effectue des recherches portant sur les transferts convectifs turbulents.

Illustration de couverture : Dessin de Léonard de Vinci.

www.editions-ellipses.fr