

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
République Algérienne Démocratique et Populaire  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université 20 Août 1955 - Skikda  
Faculté de Technologie  
Département de Pétrochimie



جامعة 20 أوت 1955 سكيكدة  
كلية التكنولوجيا  
قسم البتروكيميا

Support de cours :

# « Cinétique Chimique et Catalyse »

- Cours et applications -

Au profit des étudiants :

1<sup>ère</sup> année Master professionnalisant, spécialité «Raffinage et Pétrochimie »

Réalisé par :

**Dr. BOUSSOUF Ibtissam**

Année universitaire : 2022-2023

# Sommaire

Préface.....	
Listes des figures et tableaux.....	

## Chapitre I

### Fondements de la cinétique réactionnelle

<b>I.1. La cinétique chimique</b> .....	2
I.1.1. Types de cinétique.....	2
I.1.2. Utilité de l'étude cinétique .....	2
I.1.3. Vitesse d'une espèce chimique « i » .....	2
I.1.4. Vitesse globale de la réaction.....	3
<b>I.2. Cinétique formelle</b> .....	4
I.2.1. Ordre de la réaction et constante de vitesse.....	4
I.2.2. Influence de la température sur la cinétique de la réaction chimique .....	5
I.2.3. Rappel des lois de vitesse pour les réactions « simples » .....	8
I.2.3.1. Cas d'une réaction d'ordre zéro .....	8
I.2.3.2. Cas d'une réaction d'ordre 1 .....	9
I.2.3.3. Cas d'une réaction d'ordre 2 .....	0
I.2.3.4. Cas général d'une réaction d'ordre n .....	13
I.2.4. Utilisation d'un catalyseur.....	14
I.2.5. Les lois de vitesse pour les réactions « complexes » .....	15
I.2.5.1. Réactions opposées ou réversibles.....	15
a. Réaction d'ordre 1 opposée à une réaction d'ordre 1.....	16
b. Réactions d'ordre 2 opposée à une réaction d'ordre 1.....	18
I.2.5.2. Réactions Parallèles .....	22
a. Réactions jumelles .....	22
i. Réactions jumelles d'ordre 1.....	22
ii. Réactions jumelles d'ordre 2.....	25
iii. Généralisation sur les réactions jumelles.....	26
b. Réactions concurrentes .....	27
I.2.5.3. Réactions successives ou consécutives .....	29

## Chapitre II

### Cinétique des réactions catalytiques hétérogènes

<b>II.1. Généralités sur les catalyseurs</b> .....	35
II.1.1. Définition du catalyseur .....	35
II.1.2. Energie d'activation et le catalyseur .....	35
II.1.3. Critères du choix d'un catalyseur .....	36
<b>II.2. Réaction catalytique hétérogène</b> .....	37
II.2.1. la catalyse hétérogène .....	37
II.2.2. Exemples de réactions catalytiques industrielles .....	39
II.2.3. La cinétique catalytique hétérogène « Modèle de Langmuir-Hinshelwood » .	40
II.2.4. Réactions unimoléculaire en surface .....	41
<i>II.2.4.1. La transformée linéaire</i> .....	43
<i>II.2.4.1. Modèle de Langmuir avec dissociation</i> .....	44
II.2.5. Réactions bimoléculaire en surface .....	44
<i>II.2.5.1. Modèle de Langmuir pour le cas de 2 réactifs qui s'adsorbent sur le même type de site « Adsorption compétitive de A et B »</i> .....	45
<i>II.2.5.2. Modèle de Langmuir pour le cas où les 2 réactifs A et B s'adsorbent sur des sites différents « Adsorption non-compétitive de A et B »</i> .....	46
<i>II.2.5.3. Modèle d'Eley-Rideal pour les réactions biomoléculaires : cas où A adsorbé réagit avec une espèce B à l'état gazeux</i> .....	47
<i>II.2.5.4. Distinction entre le modèle de Langmuir-Hinshelwood et celui d'Eley-Rideal</i> .....	48
<b>II.2. Discussion qualitative d'une réaction catalytique Gaz-Solide : «hydrocraquage des hydrocarbures alkylaromatiques</b> .....	51

## Chapitre III

### Diffusion et phénomènes de transport dans les réactions catalysées par un solide

III.1. Transport externe autour d'un grain de catalyseur solide poreux.....	55
III.2. Transport interne dans d'un grain de catalyseur solide (Lois de Fick) .....	57
III.3. Diffusion de matière et de chaleur à l'extérieur et à l'intérieur d'un grain de catalyseur (Module de Thiele) .....	60

## Chapitre IV

### Cinétique de désactivation et régénération des catalyseurs

IV.1. Désactivation des catalyseurs.....	64
IV.1.1. Désactivation par empoisonnement .....	65
IV.1.2. Désactivation par encrassement et dépôt de coke ou de carbone.....	65
IV.1.3. Désactivation par dégradation chimique, physique ou mécanique.....	67
IV.2. Cinétique de désactivation des catalyseurs .....	68
IV.2.1. Lois phénoménologiques .....	69
IV.2.2. Détermination expérimentale de la cinétique de désactivation .....	70
IV.2.2.1. Désactivation lente .....	70
IV.2.2.2. Désactivation rapide .....	71
IV.3. Cinétique de régénération des catalyseurs .....	72

## Chapitre V

### Introductions aux réactions gaz-liquide

V.1. Introductions aux réactions gaz-liquide.....	76
V.2. Transfert sans réaction chimique : « Théorie du double-film pour une interface Gaz-Liquide » .....	77
V.3. Transfert avec réaction chimique .....	79
V.3.1. Le Régime de pseudo-premier ordre.....	80
V.3.2. Le Régime de deuxième ordre .....	84
Références .....	

## Préface

Ce support pédagogique est consacré essentiellement à la cinétique chimique et la catalyse. Il est réalisé au profil des étudiants de niveau 1<sup>ère</sup> année Master professionnalisant, spécialité « Raffinage et Pétrochimie » au niveau du département de Pétrochimie de la Faculté de Technologie. Il est également recommandé à tous les étudiants de Pétrochimie et Génie Chimique confrontés aux procédés de transformation de la matière.

La cinétique chimique repose principalement sur l'évolution de la réaction chimique et sur la façon dont celles-ci dépend de facteurs tels que la concentration et la température. Une compréhension de la cinétique chimique est importante pour fournir des preuves essentielles sur les mécanismes des processus chimiques. Une investigation cinétique pourrait peut-être pas confirmer, toujours, un mécanisme chimique mais pourrait sûrement réfuter un autre.

Les études cinétiques couvrent un large éventail de points de vue variés. Les réactions chimiques se produisent dans diverses phases telles que la phase gazeuse, en solution à l'aide de divers solvants, à l'interface gaz-solide et à d'autres interfaces à l'état liquide et solide. De nombreuses techniques sont employées pour étudier les vitesses de ces types de réactions, et même pour suivre des réactions rapides. Généralement, la cinétique chimique concerne les études des vitesses auxquelles les processus chimiques se produisent, les facteurs dont dépendent ces vitesses et les actes moléculaires impliqués dans les mécanismes de réaction.

Le présent cours traitera des modèles simplifiés de lois de vitesse et a pour objectif de développer les équations générales de bilan permettant de déterminer la vitesse de transformation, les constantes de vitesse et l'évolution des concentrations des différentes espèces présentes dans le milieu réactionnel (Réactifs ou produits), et cela en présence ou en absence de catalyseur.

Le support traitera également des cinétiques de désactivation et régénération des catalyseurs solides tout en passant par les différentes situations auxquelles interviennent des phénomènes de diffusion de matière et de chaleur, limitants ou non limitants, lors de la mise en œuvre de la réaction catalytique hétérogène Fluide – Solide et Fluide - Fluide.

Ce présent support de cours est illustré par des exemples d'application et s'articule de la manière suivante :

- Le chapitre I présente des notions fondamentales de cinétique homogène : Stœchiométrie et ordre d'une réaction, les valeurs de la constante de vitesse pour des réactions simples et complexes. Ainsi que l'estimation la variation de la concentration des réactifs, des produits finaux et des produits intermédiaires.
- Le chapitre II portera sur la cinétique des réactions catalytiques hétérogènes. Des généralités sur les catalyseurs industriels et les étapes de l'acte catalytique, ensuite différents modèles de représentation de la vitesse de réaction sont exposés.
- Le chapitre III traitera la diffusion et les phénomènes de transport de matière et de chaleur dans les réactions catalysées par un solide. La détermination du régime du fonctionnement (Diffusionnel/Chimique) sera également évoquée.
- Le chapitre IV concernera l'étude de différentes causes de désactivation des catalyseurs industriels ainsi que les lois cinétiques gouvernant l'évolution de la désactivation et la régénération des catalyseurs
- Le chapitre V sera consacré à une initiation aux réactions « gaz-liquide ». Les phénomènes de transfert seront étudiés en présence et en absence de réaction chimique. Des séries d'exercices avec résultats numériques sont présentés en fin du cours. La détermination du régime du fonctionnement pour ce type de réactions sera également présentée.

## **LISTE DES FIGURES**

Figure 1.1. Représentation graphique de la loi de vitesse d'une réaction d'ordre 0. ....	9
Figure 1.2. Représentation graphique de la loi de vitesse d'une réaction d'ordre 1. ....	10
Figure 1.3. Représentation graphique de la loi de vitesse d'une réaction d'ordre 2 ( $[A]_0 = [B]_0$ ). ....	11
Figure 1.4. Représentation graphique de la loi de vitesse d'une réaction réversible (réaction d'ordre 1 opposée à une réaction d'ordre 1). ....	17
Figure 1.5. Évolution de la composition du mélange réactionnel pour deux réactions jumelles d'ordre 1 telles que $k_2 = 4 k_1$ . ....	24
Figure 1.6. Représentation graphique de la loi de vitesse d'une réaction jumelle. ....	28
Figure 2.1. Action d'un catalyseur sur l'enthalpie standard de la réaction. ....	35
Figure 2.2. Diverses formes de grains de catalyseur. ....	37
Figure 2.3. Les étapes d'une réaction catalytique hétérogène. ....	38
Figure 2.4. Cinétique d'une réaction monomoléculaire. ....	41
Figure 2.5. Représentation graphique de la vitesse $r$ en fonction de la pression partielle $P_A$ . ....	46
Figure 2.6. Représentation graphique de la vitesse $r$ en fonction du taux de recouvrement $\theta_A$ . ....	48
Figure 3.1. Section droite sur un particule modèle de catalyseur solide. ....	55
Figure 3.2. Le modèle des pores tortueux. ....	59
Figure 3.3. Profils de concentration et de température au sein d'un grain poreux. ....	60
Figure 4.1. Désactivation des catalyseurs métalliques (M) et des zéolithes (Z). Causes, effets et solutions. ....	64
Figure 4.2. Influence des propriétés des sites acides des catalyseurs sur la vitesse de cokage. ....	67

Figure 4.3. Frittage des espèces métalliques. ....	68
Figure 4.4. Système couplé : Réacteur / Régénérateur. ....	72
Figure 5.1. Représentation de la théorie du double film sur une interface gaz-liquide. ..	78
Figure 5.2. Profils de concentration dans le film liquide dans le cas d'une absorption suivie d'une réaction chimique de 1 <sup>er</sup> ordre ou pseudo 1 <sup>er</sup> ordre : $r = kC_A$ . ....	81
Figure 5.3. Profils de concentration dans le film liquide dans le cas d'une absorption suivie d'une réaction chimique 2 <sup>ème</sup> ordre. ....	85

### ***LISTE DES TABLEAUX***

Tableau 2.1. Exemples de quelques réactions catalysées rencontrées dans l'industrie. .	40
Tableau 4.1. Poisons de catalyseurs utilisés industriellement. ....	65
Tableau 5.1. Exemple de réactions industrielles Gaz-Liquide. ....	76



# Chapitre I

## Fondements de la cinétique réactionnelle

### Sommaire :

<b>I.1. La cinétique chimique</b> .....	2
I.1.1. Types de cinétique .....	2
I.1.2. Utilité de l'étude cinétique .....	2
I.1.3. Vitesse d'une espèce chimique « i » .....	2
I.1.4. Vitesse globale de la réaction .....	3
<b>I.2. Cinétique formelle</b> .....	4
I.2.1. Ordre de la réaction et constante de vitesse .....	4
I.2.2. Influence de la température sur la cinétique de la réaction chimique .....	5
I.2.3. Rappel des lois de vitesse pour les réactions « simples » .....	8
I.2.3.1. Cas d'une réaction d'ordre zéro .....	8
I.2.3.2. Cas d'une réaction d'ordre 1 .....	9
I.2.3.3. Cas d'une réaction d'ordre 2 .....	0
I.2.3.4. Cas général d'une réaction d'ordre n .....	13
I.2.4. Utilisation d'un catalyseur .....	14
I.2.5. Les lois de vitesse pour les réactions « complexes » .....	15
I.2.5.1. Réactions opposées ou réversibles .....	15
a. Réaction d'ordre 1 opposée à une réaction d'ordre 1 .....	16
b. Réactions d'ordre 2 opposée à une réaction d'ordre 1 .....	18
I.2.5.2. Réactions Parallèles .....	22
a. Réactions jumelles .....	22
i. Réactions jumelles d'ordre 1 .....	22
ii. Réactions jumelles d'ordre 2 .....	25
iii. Généralisation sur les réactions jumelles .....	26
b. Réactions concurrentes .....	27
I.2.5.3. Réactions successives ou consécutives .....	29

## **I.1. La cinétique chimique**

La cinétique chimique est l'étude de l'évolution de la « transformation chimique » d'un système au cours du temps.

### **I.1.1. Types de cinétique**

On distingue deux types de cinétique :

#### ***a. La cinétique homogène :***

Le mélange réactionnel comporte une seule phase (liq ou gaz), les réactifs et les produits sont soit tous gazeux, ou bien dissout dans un solvant. (les parois du récipient ou du réacteur n'interviennent pas dans la réaction)

#### ***b. La cinétique hétérogène :***

Le mélange réactionnel comporte plusieurs phases en présence d'une phase solide.

### **I.1.2. Utilité de l'étude cinétique**

- *Du point de vu pratique* : aboutir à une grande quantité de produits à un temps très cours.
- *Du point de vu théorique* : recherche du mécanisme réactionnel approprié pour un procédé.

### **I.1.3. Vitesse d'une espèce chimique « i »**

Dans un système chimique de masse constante, la vitesse instantanée d'une espèce chimique « i » est la variation du nombre de moles par unité de temps.

$$v_i = \frac{dn_i}{dt} \quad (1.1)$$

$n_i$  : nombre de moles de l'espèce chimique i

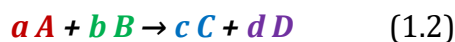
$t$  : temps

Comme la vitesse est une grandeur positive, donc pour :

- Réactifs :  $v_i = -\frac{dn_i}{dt}$  avec  $dn_i < 0$
- Produits :  $v_i = \frac{dn_i}{dt}$  avec  $dn_i > 0$

### I.1.4. Vitesse globale de la réaction

Si une transformation chimique obéit à une équation stœchiométrique



On définit une « vitesse de réaction » indépendante de l'espèce chimique

$$v = -\frac{1}{a} \frac{dn_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dn_B}{dt} = +\frac{1}{c} \frac{dn_C}{dt} = +\frac{1}{d} \frac{dn_D}{dt}$$

$$v = \frac{1}{a} v_A = \frac{1}{b} v_B = \frac{1}{c} v_C = \frac{1}{d} v_D$$

Dans le cas d'une réaction homogène, la vitesse de réaction est exprimée par unité de volume :

$$v = -\frac{1}{V} \frac{1}{a} \frac{dn_A}{dt} = -\frac{1}{V} \frac{1}{b} \frac{dn_B}{dt} = +\frac{1}{V} \frac{1}{c} \frac{dn_C}{dt} = +\frac{1}{V} \frac{1}{d} \frac{dn_D}{dt}$$

Si de plus le volume est constant ( $V = \text{cte}$ ), on exprime la vitesse de réaction par une variation de concentration molaire :

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d}{dt} \left( \frac{n_A}{V} \right) = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt}$$

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = +\frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = +\frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

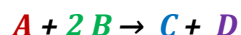
Unités :  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

La vitesse de la réaction par rapport à un constituant clé (qui n'est pas en excès ou qui est facile à doser expérimentalement) :

$$v_i = \pm \frac{dC_i}{dt} \quad (1.3)$$

Exemple :

Pour une réaction se déroulant à T et V constants :



$$v = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = \frac{d[D]}{dt} \quad (1.4)$$

## **I.2. Cinétique formelle**

D'une manière générale il s'agit de réaction de type :



La cinétique formelle a pour objet la description de l'évolution dans le temps des réactions chimiques. L'objectif est d'arriver à une représentation analytique des variables macroscopiques d système en fonction du temps, donc établir des fonctions telles que :

$$[A]= f(t), [B]= g(t), \dots\dots\dots$$

Dans ce rappel, on se limite aux systèmes homogènes et isothermes. Pour ce faire, il est supposé qu'une loi cinétique simple est vérifiée. Ce qui permet de déduire la variation des concentrations de différents constituants en fonction du temps.

### **I.2.1. Ordre de la réaction et constante de vitesse**

Il a été constaté expérimentalement que la vitesse de la réaction est souvent proportionnelle à la concentration des réactifs élevée à une certaine puissance :

Soit l'équation stœchiométrique :



La loi de vitesse prend souvent la forme :

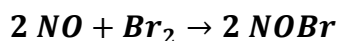
$$v = k [A]^\alpha [B]^\beta \quad (1.6)$$

- $k$  : La constante de vitesse qui dépend de la T.
- $\alpha$  et  $\beta$  : Les ordres partiels de la réaction par rapport aux réactifs A et B. Ils sont des constantes indépendantes des concentrations et du temps.
- La somme  $n = \alpha + \beta$  : est appelée ordre global de la réaction.
- $[A]$  et  $[B]$  : Concentrations des réactifs A et B.

*Nb.* Ne pas confondre la stœchiométrie avec l'ordre de la réaction.

Exercice d'application :

On considère la réaction :



On constate que si l'on double la concentration des deux réactifs, la vitesse de réaction est multipliée par un facteur 8 ; si l'on double uniquement la concentration en  $\text{Br}_2$ , la vitesse est multiplié » par un facteur 2.

- 1- Quels sont les ordres partiels de la réaction par rapport à l'oxyde d'azote  $\text{NO}$  et au dibrome  $\text{Br}_2$  ? Quel est l'ordre global ?
- 2- Comment ramener l'étude de cette de cette réaction à celle d'une réaction d'ordre 2 ?

**Solution :**

- 1-  $\alpha = 2, \beta = 1$ , ordre global :  $\alpha + \beta = 3$
- 2- Prendre le réactif  $\text{Br}_2$  en excès :  $v = k_{app} [\text{NO}]^2$  avec  $k_{app} = k [\text{Br}_2]$

### **I.2.2. Influence de la température sur la cinétique de la réaction chimique**

La vitesse des réactions chimiques dépend fortement de la température. Les études expérimentales sont donc généralement conduites à température constante. Pour étudier l'influence de la température, on effectue plusieurs études isothermes à différentes températures.

Pour chaque température, on cherche à établir la loi de vitesse et à déterminer le coefficient de vitesse. En général, la forme de la loi de vitesse ne change pas avec la température, seule la valeur du coefficient de vitesse varie. Puis on cherche à établir la relation entre la valeur de la constante de vitesse et la température. En général, la constante de vitesse augmente fortement avec la température.

Cependant, il existe quelques rares cas de réactions où la vitesse n'augmente pas sensiblement, voire même diminue avec la température. Ce comportement "anormal" tient au fait que ces réactions font intervenir des espèces chimiques instables qui sont dégradées à température élevée.

### **a- Loi d'Arrhenius**

L'étude quantitative de la variation du coefficient de vitesse avec la température a permis à Svante Arrhenius de proposer en 1889 une l'équation qui porte son nom (forme différentielle):

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \quad (1.7)$$

Avec :

$E_a$  : est l'énergie d'activation de la réaction

$R$  : est la constante des gaz parfaits (8,314 J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>)

$T$  : la température en Kelvin

D'après cette relation et puisque  $k$  croît quand la température croît, l'énergie d'activation  $E_a$  est donc positive.  $E_a$  représente la barrière d'énergie que les réactifs doivent franchir pour que la transformation chimique puisse se dérouler. Cette énergie peut être réduite en présence d'un catalyseur ou une enzyme par exemple.

En supposant  $E_a$  indépendant de la température  $T$ , la loi d'Arrhenius s'intègre en :

$$k = A_0 e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (1.8)$$

Avec :

$A_0$  : est le facteur préexponentiel.

Cette loi relie la constante de vitesse à la température. Les valeurs de  $A_0$  et  $E_A$  sont supposés indépendants de la température.

Si on veut accélérer la cinétique d'une réaction (augmenter sa constante de vitesse) on peut, soit augmenter la température, soit introduire un catalyseur qui va diminuer l'énergie d'activation de cette réaction. Ceci peut être démontré mathématiquement.

Par introduction de la fonction  $\ln$  sur  $k$ , on trouve :

$$\ln k = \ln A_0 - \frac{E_A}{RT} \quad (1.9)$$

D'après la formule on constate que la valeur de la constante de vitesse  $k$  (ou  $\ln k$  : fonction croissante) augmente quand l'énergie d'activation  $E_A$  diminue ou lorsque la température  $T$  augmente.

### ***b. Loi de van 't Hoff***

La loi de van 't Hoff, du nom du physicien et chimiste hollandais Jacobus Henricus van 't Hoff, est une équation de thermodynamique. Elle fait le lien entre le mécanisme chimique et le mécanisme cinétique d'une réaction. On la distingue de la relation de van 't Hoff qui, elle, concerne la variation de la constante d'équilibre d'une réaction chimique en fonction de la température (à noter que la loi d'Arrhenius, qui est analogue, permet de décrire la variation de la cinétique chimique en fonction de la température).

Pour bien comprendre cette notion, il faut s'intéresser à l'enthalpie. À pression constante, la variation d'enthalpie est liée au dégagement de chaleur (ou à son absorption) selon l'équation  $\Delta H = Q_p$  ( $Q_p$  désignant la chaleur). Elle est donc importante pour décrire les réactions chimiques.

La loi van 't Hoff s'intègre en :

$$\frac{d \ln K^0}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad (1.10)$$

Avec :

$K^0$  : la constante d'équilibre ;

$\Delta H^0$  : l'enthalpie standard de réaction, ou chaleur de réaction à pression constante, à  $T$ .

Cette équation thermodynamique de van 't Hoff relie la variation de la constante d'équilibre  $K^0$  d'une réaction chimique en fonction de la température à l'énergie mise en jeu lors de cette réaction : enthalpie dans les cas isobares et énergie interne dans les cas isochores. On distingue deux cas selon la thermicité de la réaction :

➤ Cas d'une réaction exothermique :  $\Delta H_f^0 < 0$

Dans ce cas on trouve :  $\frac{d \ln K^0}{dT} < 0$  ceci dit que : la constante d'équilibre  $K^0$  diminue avec augmentation de la température  $T$ .

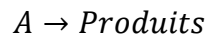
➤ Cas d'une réaction endothermique :  $\Delta H_f^0 > 0$

Dans ce cas on trouve :  $\frac{d \ln K^0}{dT} > 0$  ceci dit que : la constante d'équilibre  $K^0$  augmente avec augmentation de la température  $T$ .

### I.2.3. Rappel des lois de vitesse pour les réactions « simples »

#### I.2.3.1. Cas d'une réaction d'ordre zéro

Soit la réaction :



$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^\alpha \quad (1.11)$$

Lorsque la vitesse ne dépend pas de la concentration d'un réactif, on dit que la réaction est d'ordre zéro par rapport à ce réactif.

Dans ce cas :  $\alpha = 0 \Rightarrow v = k[A]^0 = k$

$$-\frac{d[A]}{dt} = k \Rightarrow \int_{[A]_0}^{[A]} d[A] = -k \int_0^t dt$$

La loi de vitesse pour  $\alpha = 0$  :

$$[A] = -kt + [A]_0 \quad (1.12)$$

Il s'agit d'une fonction linéaire de pente « - k ».

La concentration des réactifs diminue linéairement en fonction du temps.

La constante de vitesse:  $k = \frac{([A]_0 - [A])}{t}$

Le temps de demi-réaction :  $t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$

Le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$  est proportionnel à la concentration initiale  $[A]_0$

La représentation graphique :

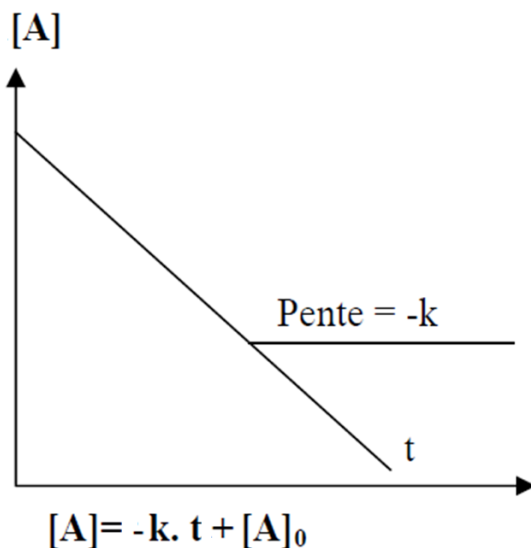


Figure 1.1. Représentation graphique de la loi de vitesse d'une réaction d'ordre 0.

### 1.2.3.2. Cas d'une réaction d'ordre 1

Soit la réaction :



$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^\alpha \quad (1.11)$$

Dans ce cas :  $\alpha = 1 \Rightarrow v = k[A]^1$

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A] \Rightarrow \int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = -k \int_0^t dt$$

La loi de vitesse pour  $\alpha = 1$  :

$$\ln[A] = -kt + \ln[A]_0 \quad (1.13)$$

Il s'agit d'une fonction linéaire de pente « - k ».

Le logarithme népérien de la concentration des réactifs diminue linéairement en fonction du temps.

La constante de vitesse :  $k = \frac{1}{t} \ln \frac{[A]_0}{[A]}$

Le temps de demi-réaction :  $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$

Le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$  est indépendant de la concentration initiale  $[A]_0$

La représentation graphique :

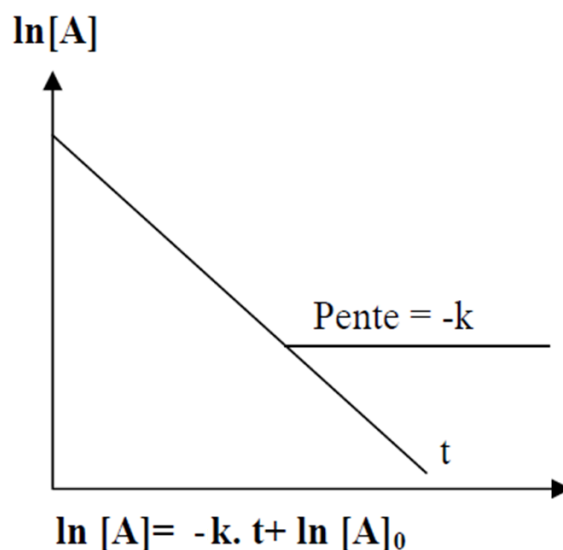


Figure 1.2. Représentation graphique de la loi de vitesse d'une réaction d'ordre 1.

Exercice d'application :

A 25°C on étudie la réaction :  $A \rightarrow B + C$ .

La concentration initiale de A, au temps  $t = 0$  min, est  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . La concentration de A déterminée au cours du temps donne les résultats suivants :

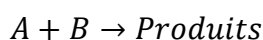
$t$ (min)	30	60	100	150	210
$[A]$ ( $\text{mol L}^{-1}$ )	0,0775	0,0600	0,0425	0,0279	0,0168

- 1- Quel est l'ordre de cette réaction ?
- 2- Donner, en précisant leurs unités :
  - a. La valeur de la constante de vitesse  $k$ .
  - b. Le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$ .

**Solution :** Ordre de la réaction  $\alpha = 1$ ,  $k = 8,51 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ,  $t_{1/2} = 81,45 \text{ min}$

I.2.3.3. Cas d'une réaction d'ordre 2

Soit la réaction :



$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^\alpha[B]^\beta \quad (1.14)$$

Premier cas :

$$[A]_0 = [B]_0 \Rightarrow v = k[A]^2$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 \Rightarrow \int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^2} = -k \int_0^t dt$$

La loi de vitesse pour  $\alpha = 2$  avec  $[A]_0 = [B]_0$ :

$$\frac{1}{[A]} = kt + \frac{1}{[A]_0} \quad (1.15)$$

Il s'agit d'une fonction linéaire de pente « k ».

L'inverse de la concentration des réactifs diminue linéairement en fonction du temps.

La constante de vitesse :  $k = \frac{1}{t} \left( \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} \right)$

Le temps de demi-réaction :  $t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$

Le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$  est inversement proportionnel à la concentration initiale  $[A]_0$ .

La représentation graphique :

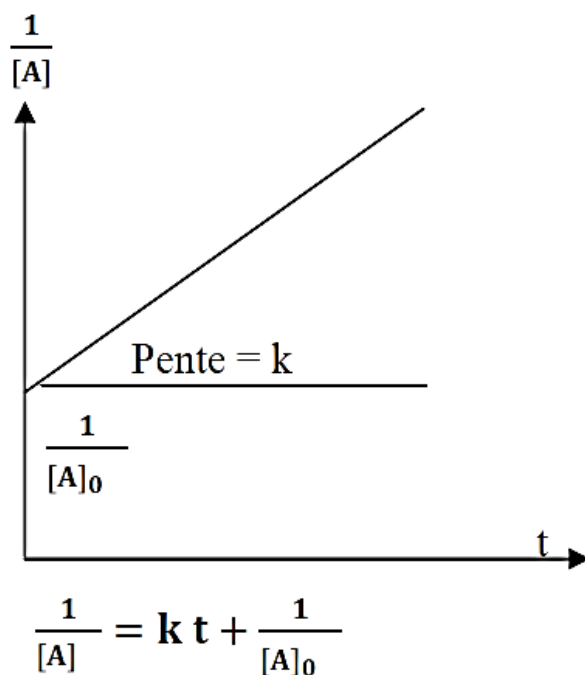


Figure 1.3. Représentation graphique de la loi de vitesse d'une réaction d'ordre 2 ( $[A]_0 = [B]_0$ ).

Exercice d'application :

Soit la réaction suivante :  $A + B \rightarrow C$

La réaction est d'ordre global  $\alpha = 2$ .

Au bout de 30 min, 20 % des réactifs A et B sont transformés en produit.

Sachant que :  $[A]_0 = [B]_0 = 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  :

- 1- Déterminer la constante de vitesse  $k$  de la réaction.
- 2- Calculer le temps de demi-réaction.
- 3- Quelle est la valeur de temps de demi réaction pour  $[A]_0 = [B]_0 = 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$

**Solution :**  $k = 8,33 \times 10^{-1} \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ,  $t_{1/2} = 120 \text{ min}$ ,  $t'_{1/2} = 12 \text{ min}$ .

Deuxième cas :

$$[A]_0 \neq [B]_0 \Rightarrow v = k[A][B]$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = k [A][B] \Rightarrow \frac{d\xi}{dt} = k ([A]_0 - \xi)([B]_0 - \xi)$$

Avec :

$\xi$  : Avancement chimique de la réaction

$$\int_0^{\xi} \frac{d\xi}{([A]_0 - \xi)([B]_0 - \xi)} = k \int_0^t dt$$

La loi de vitesse pour  $\alpha = 2$  avec  $[A]_0 \neq [B]_0$  :

$$\frac{1}{([A]_0 - [B]_0)} \ln \frac{[B]_0 \cdot ([A]_0 - \xi)}{[A]_0 \cdot ([B]_0 - \xi)} = kt \quad (1.16)$$

Il s'agit d'une fonction linéaire de pente « k ».

- Si  $[B]_0 \gg [A]_0$ ,  $[B]$  reste constante au cours du temps ce qui permet d'introduire une constante apparente  $k_{app} = k[B]$

La loi de vitesse se trouve simplifiée à :  $v = k_{app}[A]$

Cette technique est appelée « technique de séparation d'Ostwald »

I.2.3.4. Cas général d'une réaction d'ordre n

Soit la réaction :



$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^n$$

Dans ce cas :

$$\alpha = n \Rightarrow v = k[A]^n$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^n \Rightarrow \int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^n} = -k \int_0^t dt$$

La loi de vitesse pour  $\alpha = n$  :

$$\frac{1}{[A]^{n-1}} - \frac{1}{[A]_0^{n-1}} = k(n-1)t \quad (1.17)$$

Il s'agit d'une fonction linéaire de pente « $(n-1)k$ ».

Exercices d'application :

Exercice 1 :

Soit la réaction de saponification du formiate d'éthyle  $C_2H_2COOH$  par la soude  $NaOH$  à 25 °C.



Les concentrations initiales sont  $[C_2H_2COOH] = [NaOH] = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[C_2H_5OH] = 0 \text{ mol L}^{-1}$ .

A volume constant, on a contrôlé la réaction par la mesure de la concentration de l'éthanol.

$t \text{ (s)}$	180	240	300	360
$C_{\text{éthanol}} \text{ (mol L}^{-1}\text{)}$	$2,61 \cdot 10^{-3}$	$3,17 \cdot 10^{-3}$	$3,66 \cdot 10^{-3}$	$4,11 \cdot 10^{-3}$

1- Déterminer l'ordre de la réaction.

2- Calculer la constante de vitesse et le temps de demi-réaction.

**Solution :** Ordre de la réaction  $\alpha = 2$ ,  $k = 1,94 \times 10^{-1} \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ,  $t_{1/2} = 515,6 \text{ s}$

**Exercice 2 :**

Au cours de la réaction de substitution :  $R-Br + H_2O \rightarrow ROH + HBr$

On effectue sur des prélèvements de la solution, des dosages de R-Br. Ces mesures sont faites pour deux concentrations initiales et une température de 20°C. On obtient les résultats suivants :

Temps (min)	Concentration de <b>R-Br</b> (mol L <sup>-1</sup> )	
	Expérience 1	Expérience 2
0	0,32	0,16
8	0,16	0,08
24	0,04	0,02
32	0,02	0,01
50	0,005	0,0025

- 1- Calculer le temps de demi-réaction à cette température.
- 2- Quel est l'ordre de la réaction ? Justifier cette réponse.
- 3- Calculer la constante de vitesse  $k_{20}$  (à 20 °C).
- 4- Quelle est l'expression littérale permettant de calculer l'énergie d'activation  $E_a$  de la réaction étudiée ? Quelle est sa valeur numérique ?

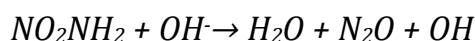
Données :  $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ,  $k_{40} = 0,087$  (préciser vous-même son unité)

**Solution :**  $t_{1/2} = 8 \text{ min}$ , ordre de la réaction  $n = 1$ ,  $k = 8,66 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ,  $E_a = 175,68 \times 10^{-2} \text{ kJ mol}^{-1}$ .

#### 1.2.4. Utilisation d'un catalyseur

Un des réactifs est régénéré au cours de la réaction chimique et sa concentration ne varie pas : c'est le cas d'un catalyseur.

Exemple :



$$v = k [NO_2NH_2]^1 [OH^-]^1$$

Puisque  $[OH^-]$  est constante on a :  $v = k' [NO_2NH_2]^1$  avec  $k' = [OH^-]^1$

La réaction est en réalité d'ordre 2 mais la cinétique obéit aux lois des réactions d'ordre 1.

### 1.2.5. Les lois de vitesse pour les réactions « complexes »

Les réactions appelées complexes résultent de l'intervention de plusieurs réactions simples :

➤ *Réactions intervenant simultanément*

Cette situation se présente lors des réactions opposées ou des réactions parallèles.

➤ *Réactions intervenant successivement*

L'intégration des équations différentielles correspondantes n'est facile que dans quelques cas que nous allons présenter, mais il arrive fréquemment qu'elle soit fastidieuse, dans ce cas Il est également possible de proposer des méthodes approchées de résolution dont nous présenterons quelques exemples.

L'interprétation des phénomènes à partir des courbes sera également utilisée.

- 1- Réactions opposées ou réversibles
- 2- Réactions successives ou consécutives
- 3- Réactions parallèles
  - a. Réactions jumelles
  - b. réactions concurrentes

#### 1.2.5.1. Réactions opposées ou réversibles

Ce sont des réactions dont le terme est gouverné par un équilibre chimique, c'est-à-dire qu'à l'état final, vont coexister réactifs et produits. Cette réaction est gouvernée par une constante thermodynamique d'équilibre.

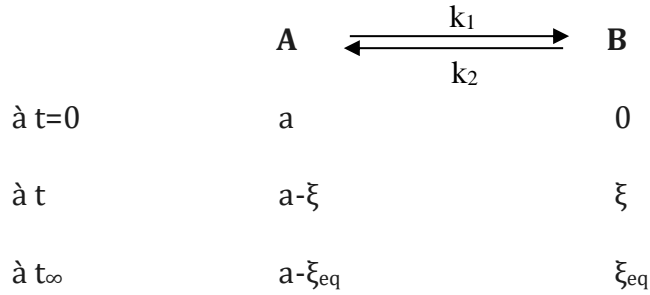
$$K = \frac{[A_1]^{v'_1}[A_2]^{v'_2} \dots}{[A_1]^{v_1}[A_2]^{v_2} \dots} \quad (1.18)$$

- Si la valeur de K est grande (de l'ordre de  $10^5$ ) la réaction avancera dans le sens direct.
- Si la valeur de K est petite (de l'ordre de  $10^{-5}$ ) la réaction avancera dans le sens inverse.

On ne prend pas compte des solvants ou des espèces présentes en excès.

**a. Réaction d'ordre 1 opposée à une réaction d'ordre 1**

Soit la réaction réversible suivante :



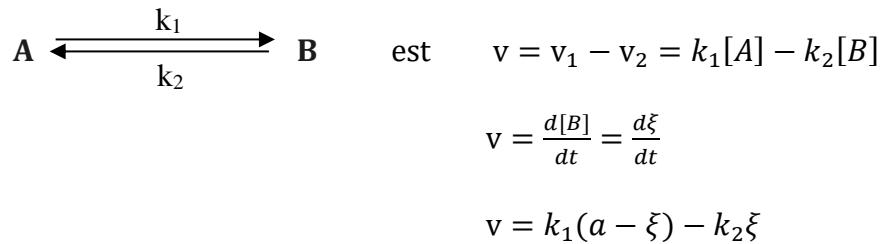
➤ La vitesse de la réaction directe :



➤ La vitesse de la réaction inverse :



➤ La vitesse de la réaction réversible :



La loi de vitesse s'écrit :

$$\frac{d\xi}{dt} = k_1(a - \xi) - k_2\xi \quad (1.19)$$

A l'équilibre on a :  $v_1 = v_2 \Rightarrow v = 0$

$$\left(\frac{d\xi}{dt}\right)_{eq} = 0 = k_1(a - \xi_{eq}) - k_2\xi_{eq}$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{\xi_{eq}}{a - \xi_{eq}} = K \quad (1.20)$$

$$k_2 = \frac{k_1(a - \xi_{eq})}{\xi_{eq}} \quad (1.21)$$

$$k_1a - k_1\xi_{eq} - k_2\xi_{eq} = 0$$

$$k_1 a = \xi_{eq}(k_1 + k_2)$$

$$(k_1 + k_2) = k_1 \frac{a}{\xi_{eq}} \quad (1.22)$$

En remplaçant (1.21) dans (1.19) :  $\frac{d\xi}{dt} = k_1(a - \xi) - \frac{k_1(a - \xi_{eq})}{\xi_{eq}} \xi$

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{k_1}{\xi_{eq}} [\xi_{eq}(a - \xi) - (a - \xi_{eq})\xi]$$

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{k_1}{\xi_{eq}} [\xi_{eq}a - \xi\xi_{eq} - a\xi + \xi_{eq}\xi]$$

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{k_1}{\xi_{eq}} a(\xi_{eq} - \xi)$$

$$\frac{d\xi}{(\xi_{eq} - \xi)} = k_1 \frac{a}{\xi_{eq}} dt$$

En considérant l'équation (1.22) :

$$\int_0^\xi \frac{d\xi}{(\xi_{eq} - \xi)} = (k_1 + k_2) \int_0^t dt$$

$$\ln \frac{\xi_{eq}}{(\xi_{eq} - \xi)} = (k_1 + k_2)t$$

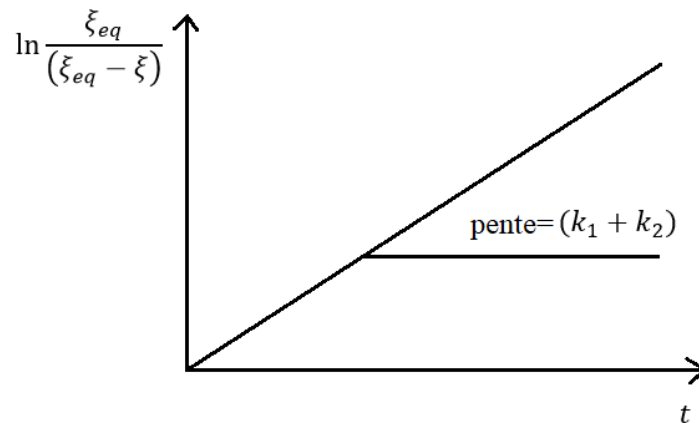


Figure 1.4. Représentation graphique de la loi de vitesse d'une réaction réversible (réaction d'ordre 1 opposée à une réaction d'ordre 1).

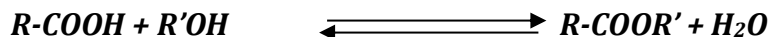
En prenant l'exponentielle on trouve :

$$\xi = \xi_{eq}(1 - e^{-(k_1+k_2)t}) \quad (1.23)$$

Exercices d'application :

Exercice 1 :

On étudie à 25°C la réaction d'estérification suivante :



Les réactions 1 et 2 sont biomoléculaires et R'OH en excès.

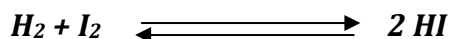
- 1- En négligeant la réaction 2, calculer le temps  $t$  au bout duquel 10 % de la concentration de l'acide aura disparu. On donne  $k_{app1} = 0,66 \text{ jour}^{-1}$ .
- 2- Calculer la constante d'équilibre de cette réaction équilibrée ( $k_{app2} = 0,33 \text{ jour}^{-1}$ ) et la quantité d'ester produite à l'état d'équilibre.  $[\text{R-COOH}]_0 = 1 \text{ mol L}^{-1}$ .

**Solution :**  $t = 15,96 \times 10^{-2} \text{ jour}$ ,  $K = 2$ ,  $[\text{R-COOH}]_{eq} = 6,67 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ .

Exercice 2 :

Au cours de la réaction de substitution :  $\text{R-Br} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ROH} + \text{HBr}$

Soit la synthèse de l'iodure d'hydrogène en phase gazeuse homogène :



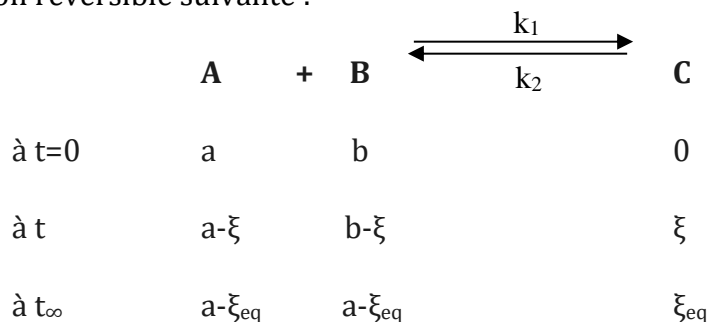
- 1- Calculer la constante d'équilibre relative à cette réaction, sachant qu'à 443°C le mélange à l'équilibre contient 75% de HI, 5,9 % de I<sub>2</sub> et 19,1 % de H<sub>2</sub>.
- 2- Une étude cinétique a montré que la vitesse de la réaction de synthèse à 443°C est de la forme  $v_s = 1,5 \times 10^{-2} [\text{H}_2][\text{I}_2]$  et celle de la réaction de dissociation à la même température  $v_d = 3 \times 10^{-4} [\text{HI}]^2$ .

Ecrire la loi de vitesse ; en déduire la constante d'équilibre et la comparer à celle trouvée à la 1<sup>ère</sup> question.

**Solution :**  $K_1 = 50$ ,  $v = v_s - v_d = 1,5 \times 10^{-2} [\text{H}_2][\text{I}_2] - 3 \times 10^{-4} [\text{HI}]^2$ ,  $K_1 = 50 = K_2$

**b. Réactions d'ordre 2 opposée à une réaction d'ordre 1**

Soit la réaction réversible suivante :



La vitesse de la réaction réversible est :  $v = v_1 - v_2 = k_1[A][B] - k_2[C]$

$$\frac{d[B]}{dt} = \frac{d\xi}{dt} = k_1[A][B] - k_2[C]$$

La loi de vitesse s'écrit :  $\frac{d\xi}{dt} = k_1(a - \xi)(b - \xi) - k_2\xi$

Pour un mélange équimolaire, on a :  $[A]_0 = [B]_0 = a$

$$\frac{d\xi}{dt} = k_1(a - \xi)^2 - k_2\xi \quad (1.24)$$

A l'équilibre on a :  $v_1 = v_2 \Rightarrow v = 0$

$$\left(\frac{d\xi}{dt}\right)_{eq} = 0 = k_1(a - \xi_{eq})^2 - k_2\xi_{eq}$$

$$k_2 = \frac{k_1(a - \xi_{eq})^2}{\xi_{eq}} \quad (1.25)$$

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{\xi_{eq}}{(a - \xi_{eq})^2} \quad (1.26)$$

En remplaçant (1.25) dans (1.24) :

$$\frac{d\xi}{dt} = k_1(a - \xi)^2 - k_1 \frac{(a - \xi_{eq})^2}{\xi_{eq}} \xi$$

Après transformation, on aura :

$$\frac{d\xi}{dt} = k_1(\xi_{eq} - \xi) \left( \frac{a^2}{\xi_{eq}} - \xi \right)$$

On pose  $a' = \xi_{eq}$  et  $b' = \frac{a^2}{\xi_{eq}}$

$$\frac{d\xi}{dt} = k_1(a' - \xi)(b' - \xi)$$

$$\frac{d\xi}{(a' - \xi)(b' - \xi)} = k_1 dt$$

$$\int_0^\xi \frac{d\xi}{(a' - \xi)(b' - \xi)} = k_1 \int_0^t dt$$

Après décomposition des éléments simples et intégration on obtient :

$$k_1 t = \frac{1}{(b' - a')} \ln \frac{a'(b' - \xi)}{b'(a' - \xi)}$$

En remplaçant  $a'$  et  $b'$  par leurs expressions, on aura :

$$k_1 t = \frac{1}{\left(\frac{a^2}{\xi_{eq}} - \xi_{eq}\right)} \ln \frac{\xi_{eq} \left(\frac{a^2}{\xi_{eq}} - \xi\right)}{\frac{a^2}{\xi_{eq}} (\xi_{eq} - \xi)}$$

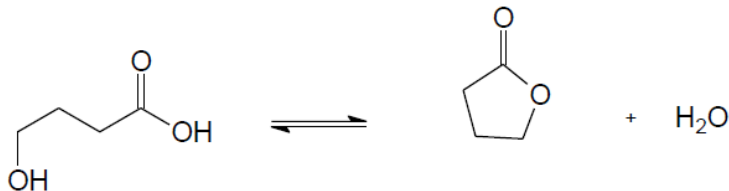
$$\ln \frac{\xi_{eq}^2 \left(\frac{a^2}{\xi_{eq}} - \xi\right)}{a^2 (\xi_{eq} - \xi)} = k_1 \frac{(a^2 - \xi_{eq}^2)}{\xi_{eq}} t \quad (1.27)$$

Le tracé de  $\ln \frac{\xi_{eq}^2 \left(\frac{a^2}{\xi_{eq}} - \xi\right)}{a^2 (\xi_{eq} - \xi)}$  en fonction du temps  $t$ , permet de calculer  $k_1$ .

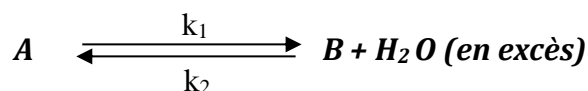
Problèmes à résoudre :

Problème 1 :

La réaction d'estérification de l'acide 4-hydroxybutanoïque noté A a pour bilan :



Cette réaction est symbolisée par :



Elle est effectuée en milieu aqueux, en présence d'acide chlorhydrique utilisé comme catalyseur. Soit  $k_1$  la constante de vitesse correspondant à l'estérification et  $k_2$  correspondant à l'hydrolyse. Le dosage de l'acide A à tout instant permet de suivre l'évolution de la réaction d'estérification. Les résultats de l'étude expérimentale, menée à 25°C, sont rassemblés dans le tableau suivant :

$t$ (min)	0	23	31	50	68	73	82	100	123	160	$\infty$
$[A]$ (mol L <sup>-1</sup> )	0,178	0,155	0,0142	0,130	0,119	0,113	0,110	0,098	0,091	0,079	0,048

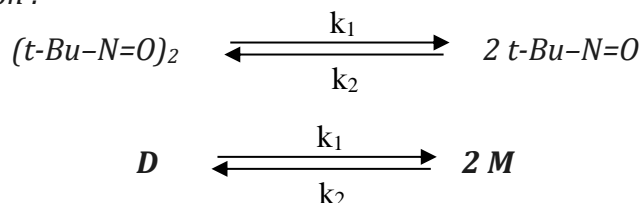
Soit  $a = [A]_0$  la concentration initiale en **A** et  $(a - \xi)$  celle à l'instant  $t$ ,  $(a - \xi_{eq})$  la concentration en **A** obtenue quand l'équilibre est atteint. En supposant que les ordres partiels par rapport à **A** et **B** sont égaux à **1** :

- 1- Exprimer la vitesse d'apparition de **B** à l'instant  $t$ .
- 2- Ecrire la constante d'équilibre  $K^\circ$  de la réaction en fonction de  $k_1$  et  $k_2$ . Utiliser les résultats expérimentales pour calculer la valeur de constante d'équilibre  $K^\circ$ .
- 3- Montrer que l'on peut alors mettre la vitesse sous la forme :  $v = k_{app} (\xi_{eq} - \xi)$  et exprimer  $k_{app}$  en fonction de  $k_1$  et  $k_2$ .
- 4- Intégrer l'équation différentielle précédente et montrer que l'on obtient l'expression suivante :  $\ln \frac{\xi_{eq}}{(\xi_{eq} - \xi)} = (k_1 + k_2)t$
- 5- En déduire  $k_1$  et  $k_2$  à 25°C (prendre l'instant  $t = 100$  min pour vos calculs).

Problème 2 :

Le 2-méthyl-2-nitrosopropane (ou nitrosotertiobutane  $t\text{-BuNO}$ ) a pour formule  $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{N}=\text{O}$ .

À l'état solide, il existe en réalité sous forme de dimère  $(t\text{-BuNO})_2$  (noté **D**). En solution ou en phase gazeuse, le dimère est en équilibre avec le monomère (noté **M**) selon une réaction renversible d'équation :



Les valeurs de ces constantes de vitesse en fonction de la température sont données par :

$$k_1 = 2,80 \cdot 10^{13} \cdot e^{\left(\frac{-90,3 \cdot 10^3}{R \cdot T}\right)} \text{ s}^{-1}$$

$$k_2 = 1,20 \cdot 10^4 \cdot e^{\left(\frac{-39,8 \cdot 10^3}{R \cdot T}\right)} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$$

- a. Calculer numériquement  $k_1$  et  $k_2$  à 30 °C.
  - b. Déterminer l'ordre de ces deux réactions.
1. Écrire la vitesse de disparition de **D** et en déduire une relation entre les concentrations d'équilibre et les constantes de vitesse.
  2. On dissout 81,0 mg de dimère dans 10,0 mL d'heptane qui joue le rôle de solvant, puis on laisse s'établir l'équilibre à 30 °C.  
Déterminer  $[D]_{eq}$  et  $[M]_{eq}$ , concentrations d'équilibre à cette température.

3. À un instant pris pour instant origine, on prélève 0,35 mL de la solution précédente et on le mélange à 2,2 mL d'heptane pur, pris à la même température. On homogénéise la solution et on étudie l'évolution du mélange vers son nouvel état d'équilibre :

- déterminer  $[D]'_{eq}$  et  $[M]'_{eq}$ , les nouvelles concentrations d'équilibre.

Données :  $R = 8,314 \text{ J. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,  $M_D = 174 \text{ g. mol}^{-1}$

$$ax^2 + bx + c = 0 \quad / \quad \Delta = b^2 - 4ac \quad / \quad \Delta = 0 \Rightarrow x = \left(\frac{-b}{2a}\right) \quad \text{ou} \quad \Delta > 0 \Rightarrow x = \frac{-b \pm \sqrt{\Delta}}{2a}$$

### 1.2.5.2. Réactions Parallèles

Des réactions sont dites parallèles si un de leurs réactifs est commun : elles peuvent alors se dérouler parallèlement dans le mélange réactionnel.

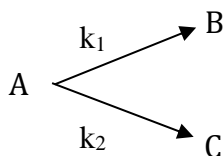
On distingue parfois les réactions jumelles et les réactions concurrentes. Des réactions ayant les mêmes réactifs sont qualifiées de réactions jumelles.

Des réactions ayant un réactif commun sont qualifiées de réactions concurrentes. Le cas des réactions concurrentes conduisant généralement à des calculs complexes, nous ne considérerons que le cas de deux réactions jumelles d'ordre 1, puis nous essaierons de dégager quelques caractéristiques des réactions jumelles, quel que soit leur ordre.

#### **a. Réactions jumelles**

##### **i. Réactions jumelles d'ordre 1**

Nous allons considérer le cas de deux réactions totales, toutes deux d'ordre 1, se déroulant dans un système homogène :



Ces deux réactions ayant les mêmes réactifs sont qualifiées de réactions jumelles. Nous supposons qu'à l'instant origine, la concentration en A est a, les concentrations en B et C étant nulles.

➤ Bilan de matière :

à t=0	$[A]_0 = a$	$[B]_0 = 0$	$[C]_0 = 0$
à t	$[A] = a - z$	$[B] = x$	$[C] = y$

avec :  $z = x+y$  (conservation de masse)

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] + k_2[A] \quad (1.28)$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] \quad (1.29)$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[A] \quad (1.30)$$

➤ La variation de [A] :

(1.28) donne :

$$-\frac{d[A]}{dt} = (k_1 + k_2)[A]$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]} -\frac{d[A]}{[A]} = \int_0^t (k_1 + k_2) dt$$

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -(k_1 + k_2) t$$

$$[A] = [A]_0 e^{-(k_1+k_2) t} \quad (1.31)$$

$$a - z = a e^{-(k_1+k_2) t}$$

$$z = a(1 - e^{-(k_1+k_2) t})$$

➤ La variation de [B] :

(1.28) donne :

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1 a e^{-(k_1+k_2) t}$$

$$x = [B] = \frac{k_1 a}{(k_1+k_2)} (1 - e^{-(k_1+k_2) t}) \quad (1.32)$$

➤ La variation de [C] :

(1.29) donne :

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2 a e^{-(k_1+k_2) t}$$

$$y = [C] = \frac{k_2 a}{(k_1+k_2)} (1 - e^{-(k_1+k_2) t}) \quad (1.33)$$

- remarque:  $\frac{[B]}{[C]} = \frac{k_1}{k_2}$

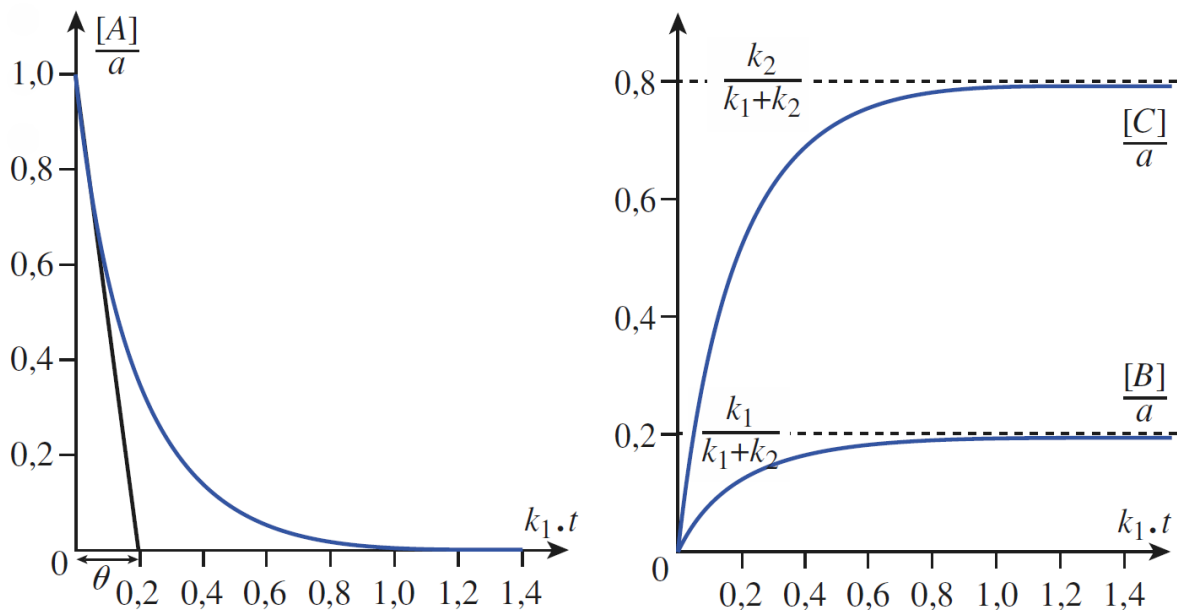


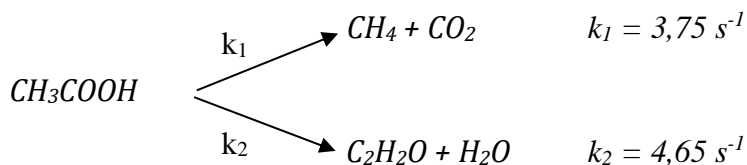
Figure 1.5. Évolution de la composition du mélange réactionnel pour deux réactions jumelles d'ordre 1 telles que  $k_2 = 4 k_1$ .

- i) La tangente à l'origine de la courbe  $[A](t)$  coupe l'asymptote au point d'abscisse  $\theta = \frac{1}{(k_1+k_2)}$ , soit  $1/5 k_1$ . Cette durée joue le rôle de constante de temps pour l'évolution du système : l'évolution est pratiquement achevée après une durée de l'ordre de  $5\theta$ , soit  $k_1 \cdot t \approx 1$  ;
- ii) à tout instant :

$$\frac{[B]}{[C]} = \frac{k_1}{k_2} = 4$$

**Exercice d'application :**

L'acide acétique se décompose selon les deux réactions jumelles suivantes :



On appelle :

- $z$  : la concentration consommée en  $\text{CH}_3\text{COOH}$
- $x$  : la concentration de  $\text{CH}_4$  à l'instant  $t$
- $y$  : la concentration de  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$  à l'instant  $t$
- $a$  : la concentration initiale de  $\text{CH}_3\text{COOH}$

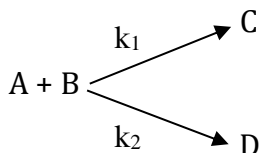
- 1- Quel est le lien entre « z », « x » et « y ».
- 2- Déterminer l'équation différentielle qui donne l'évolution de z au cours du temps.
- 3- Calculer le temps au bout duquel 99% de CH<sub>3</sub>COOH aurait disparu.

**Solution :**

- 1-  $\frac{x}{z} = 0,446, \quad \frac{y}{z} = 0,5535, \quad \frac{x}{y} = 0,806$
- 2-  $\frac{dz}{dt} = (k_1 + k_2)(a - z)$
- 3-  $t = 0,55 \text{ s}$

### ii) Réactions jumelles d'ordre 2

Nous allons considérer le cas de deux réactions totales, toutes deux d'ordre 2, se déroulant dans un système homogène :



➤ Bilan de matière :

à t=0	[A] <sub>0</sub> = a	[B] <sub>0</sub> = b	[C] <sub>0</sub> = 0	[D] <sub>0</sub> = 0
à t	[A] = a - z	[B] = b - z	[C] = x	[D] = y

avec : z = x+y (conservation de masse)

la loi de vitesse est la suivante :

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A][B] + k_2[A][B]$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d(a-z)}{dt} = \frac{dz}{dt}$$

$$\frac{dz}{dt} = k_1(a-z)(b-z) + k_2(a-z)(b-z)$$

$$\frac{dz}{dt} = (k_1 + k_2)(a-z)(b-z)$$

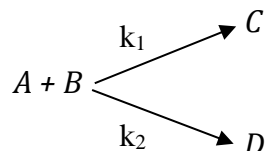
$$\frac{dz}{(a-z)(b-z)} = (k_1 + k_2)dt$$

Après décomposition des éléments simples et intégration on obtient :

$$\frac{1}{(a-b)} \ln \frac{b(a-\xi)}{a(b-\xi)} = (k_1 + k_2)t \quad (1.34)$$

**Exercice d'application :**

Soit le schéma réactionnel suivant :



$[A]_0 = 1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[B]_0 = 3 \text{ mol L}^{-1}$  et on suppose que l'ordre partiel des réactifs est 1. On constate que la concentration de A est réduite de moitié en 20 min. 7 % de la quantité de A s'est transformée en C et 93 % s'est transformée en D.

- 1- Etablir les lois de variation des concentrations A, D et C en fonction du temps.
- 2- Calculer les constantes  $k_1$  et  $k_2$ .
- 3- Quelle est la quantité de A qui a réagi à 10 min ?

**Solution :**

- 1-  $[A] = \frac{a}{a(k_1+k_2)t+1}$ ,  $y = [D] = \frac{k_2 a}{(k_1+k_2)} \left(1 + \frac{1}{1+a(k_1+k_2)t}\right)$ ,  $x = [C] = \frac{k_1 a}{(k_1+k_2)} \left(1 + \frac{1}{1+a(k_1+k_2)t}\right)$
- 2-  $k_1 = 1,188 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ,  $k_2 = 8,939 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$
- 3-  $[A]_{t=10\text{min}} = 0,7 \text{ mol L}^{-1}$ .

**iii) Généralisation sur les réactions jumelles**

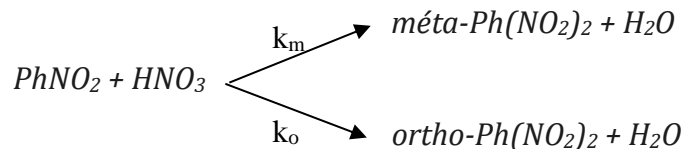
Pour deux réactions jumelles, non renversables et ayant les mêmes ordres partiels, la réaction la plus avancée est toujours celle qui est la plus rapide. Dans ce cas, la composition du mélange réactionnel est sous contrôle cinétique, c'est-à-dire qu'elle est indépendante de la stabilité relative des produits formés : le produit le plus abondant est celui qui se forme le plus rapidement.

Faisons apparaître les avancements volumiques des deux réactions et en divisant par les coefficients stœchiométriques des produits C et D nous trouvons :

$$\frac{\xi_{v_1}}{\xi_{v_2}} = \frac{k_1}{k_2}$$

**Problème à résoudre :**

Le nitrobenzène  $C_6H_5NO_2$  (noté  $PhNO_2$ ) peut réagir avec l'acide nitrique  $HNO_3$  pour donner deux réactions jumelles de substitution, d'équation :



Les deux réactions sont du premier ordre 1 par rapport à chacun de leurs réactifs.

On note  $k_m$  et  $k_o$  leurs constantes de vitesse respectives.

1- On utilise des mélanges équimolaires d'acide nitrique et de nitrobenzène. Montrer que, si on désigne leur concentration initiale commune, la concentration du nitrobenzène est

donnée par la relation :  $[PhNO_2] = \frac{a}{1+(k_m+k_o).a.t}$

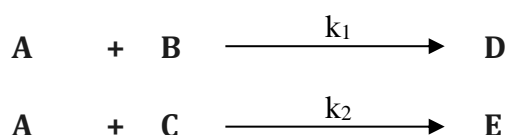
2- Lors d'une expérience à 20 °C, avec une concentration initiale  $a = 0,580 \text{ mol L}^{-1}$ , on note qu'après 137 minutes, la moitié du nitrobenzène a disparu.

L'analyse du mélange à cet instant montre qu'il contient  $0,27 \text{ mol.L}^{-1}$  de méta-dinitrobenzène et  $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$  d'ortho-dinitrobenzène.

- Déduire, de ces résultats, la valeur des constantes de vitesse  $k_m$  et  $k_o$ .

**b. Réactions concurrentes**

Soit le couple de réactions suivantes :



➤ Bilan de matière :

à t=0	[A] <sub>0</sub> = a	[B] <sub>0</sub> = b	[C] <sub>0</sub> = c	[D] <sub>0</sub> = 0	[D] <sub>0</sub> = 0
à t	[A] = a - z	[B] = b - x	[C] = c - y	[D] = x	[D] = y

avec :  $z = x+y$  (conservation de masse)

➤ Vitesse de formation de D :

$$\frac{d[D]}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_1[A][B]$$

$$\frac{dx}{dt} = k_1[A][B]$$

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - z)(b - x)$$

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x - y)(b - x) \quad (1.35)$$

➤ Vitesse de formation de E :

$$\frac{d[E]}{dt} = \frac{dy}{dt} = k_2[A][C]$$

$$\frac{dy}{dt} = k_1[A][B]$$

$$\frac{dy}{dt} = k_2(a - z)(c - y)$$

$$\frac{dy}{dt} = k_2(a - x - y)(b - x) \quad (1.36)$$

$$\frac{(1.35)}{(1.36)} = \frac{dx}{dy} = \frac{k_1(a - x - y)(b - x)}{k_2(a - x - y)(b - x)}$$

$$\frac{dx}{dy} = \frac{k_1(a - x - y)}{k_2(a - x - y)}$$

$$\ln \frac{b-x}{b} = \frac{k_1}{k_2} \ln \frac{c-y}{c} \quad (1.37)$$

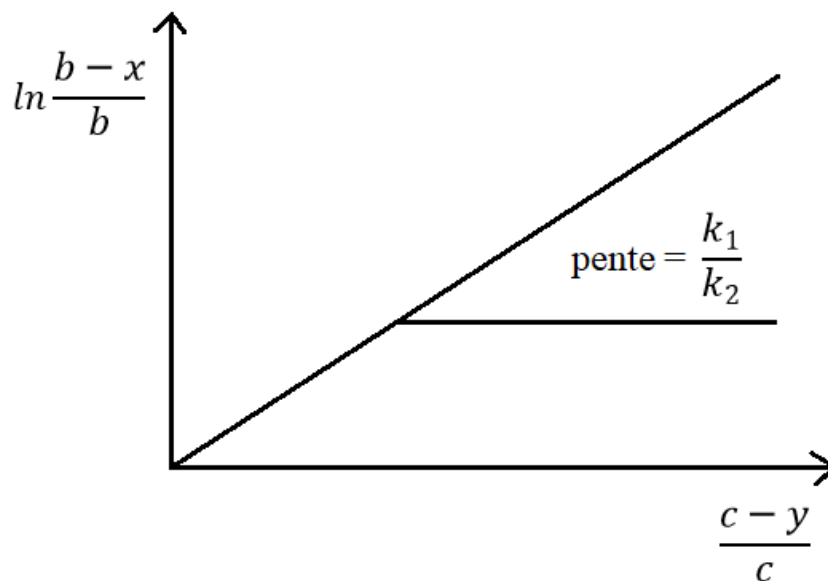


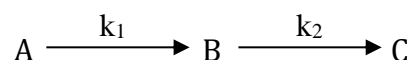
Figure 1.6. Représentation graphique de la loi de vitesse d'une réaction jumelle.

### 1.2.5.3. Réactions successives ou consécutives

Deux réactions sont dites consécutives (ou successives) si certaines espèces produites par l'une figurent parmi les réactifs de l'autre.

Les réactions consécutives conduisant généralement à des calculs complexes, nous ne considérerons que le cas de deux réactions d'ordre 1, puis nous essaierons de dégager quelques caractéristiques de ces réactions, quel que soit leur ordre.

Nous allons considérer le cas de deux réactions totales, toutes deux d'ordre 1, se déroulant dans un système homogène :



Nous supposons qu'à l'instant origine, la concentration en A est a, les concentrations en B et C étant nulles.

➤ Bilan de matière :

$$\text{à } t=0 \quad [A]_0 = a \quad [B]_0 = 0 \quad [C]_0 = 0$$

$$\text{à } t \quad [A] = a - z \quad [B] = x \quad [C] = y$$

$$\text{avec : } z = x + y$$

La loi de conservation de matière est vérifiée à tout instant :

$$[A]_0 = [A] + [B] + [C]$$

➤ La variation de [A] donne :

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A]$$

$$[A] = [A]_0 e^{-k_1 t} \quad (1.38)$$

➤ La variation de [C] donne :

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[B] \quad (1.39)$$

➤ La variation de la concentration du produit intermédiaire B donne :

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B]$$

$$\Rightarrow \frac{d[B]}{dt} = k_1[A]_0 e^{-k_1 t} - k_2[B]$$

$$\frac{d[B]}{dt} + k_2[B] = k_1[A]_0 e^{-k_1 t}$$

En multipliant par  $e^{k_2 t}$  :

$$\frac{d[B]}{dt} e^{k_2 t} + k_2 e^{k_2 t} [B] = k_1 [A]_0 e^{-k_1 t} e^{k_2 t}$$

$$\underbrace{\frac{d[B]}{dt} \times (e^{k_2 t}) + (k_2 e^{k_2 t}) \times [B]} = k_1 [A]_0 e^{(k_2 - k_1) t}$$

$$f' \times g + g' \times f = (f \times g)'$$

Donc on se permet d'écrire :

$$\frac{d}{dt} ([B] \times (e^{k_2 t})) = k_1 a e^{(k_2 - k_1) t}$$

Pour intégrer une équation mathématique ayant cette la forme on pose :

$$U = [B](e^{k_2 t})$$

$$\int dU = \int_0^t k_1 a e^{(k_2 - k_1) t}$$

$$\Rightarrow U + C'' = \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} e^{(k_2 - k_1) t} + C'''$$

$$\Rightarrow [B](e^{k_2 t}) = \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} e^{(k_2 - k_1) t} + \underbrace{(C''' - C'')}_{C}$$

$$[B](e^{k_2 t}) = \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} e^{(k_2 - k_1) t} + C$$

Aux conditions particulières à  $t=0$  et  $[B]=0$  :

$$C = -\frac{k_1 a}{k_2 - k_1}$$

$$[B] = \frac{1}{(e^{k_2 t})} \left[ \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} e^{(k_2 - k_1) t} - \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} \right]$$

$$[B] = \frac{ak_1}{k_2 - k_1} [e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}] \quad (1.40)$$

Quant à a variation de [C] :

$$[A]_0 = [A] + [B] + [C]$$

$$\Rightarrow [C] = [A]_0 - [A] - [B]$$

$$[C] = a - ae^{-k_1 t} - \frac{ak_1}{k_2 - k_1} [e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}]$$

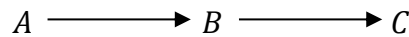
$$[C] = a \left[ 1 + \frac{-(k_2 - k_1)e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_1 t} + k_1 e^{-k_2 t}}{k_2 - k_1} \right]$$

$$[C] = a \left[ 1 + \frac{-k_2 e^{-k_1 t} + k_1 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_1 t} + k_1 e^{-k_2 t}}{k_2 - k_1} \right]$$

$$[C] = a \left[ 1 + \frac{k_1 e^{-k_2 t} - k_2 e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1} \right] \quad (1.41)$$

**Exercice d'application :**

Soit la réaction successive :



On considère que l'ordre partiel de chaque espèce est 1.

- 1- Ecrire les bilans de matières.
- 2- Démontrer la concentration du produit intermédiaire B et montrer que cette concentration passe par un maximum  $[B]_{max}$ .

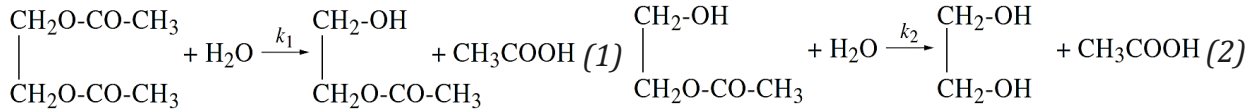
**Solution :**

1- à  $t=0$        $[A]_0 = a$        $[B]_0 = 0$        $[C]_0 = 0$   
à  $t$        $[A] = a - z$        $[B] = x$        $[C] = y$   
avec :  $z = x + y$

2-  $t_{max} = \frac{\ln(k_2/k_1)}{(k_2 - k_1)} = \ln \frac{k_2/k_1}{(k_2 - k_1)}$  ,       $[B]_{max} = [A]_0 \left( \frac{k_1}{k_2} \right)^{\left( \frac{k_2}{k_2 - k_1} \right)}$

Problèmes à résoudre :

On se propose d'étudier l'hydrolyse, catalysée par l'acide chlorhydrique, du diacétate de glycol dans des conditions telles que le schéma décrivant les réactions est :



Les conditions de milieu sont telles que la réaction inverse est négligeable. On modélise cette réaction selon le schéma suivant où l'eau est le solvant et la concentration en acide chlorhydrique (catalyseur) est aussi constante :



où **A** est le diacétate de glycol, **B** le monoacétate de glycol, **C** l'acide acétique et **D** le glycol ;  $k_1$  et  $k_2$  sont les constantes de vitesse des deux réactions. Au temps  $t = 0$ , on appelle  $a$  la concentration de **A**, celles de **B**, **C** et **D** étant nulles. Au temps  $t$ ,  $z$  est la concentration de **A** transformé,  $x$  et  $y$  les concentrations de **B** et **D** formés.  $\xi_1$  et  $\xi_2$  sont les avancements chimiques des réactions (1) et (2) respectivement.

1.

- Quelle est la relation entre  $x$ ,  $y$  et  $z$  ?
- On suppose que l'on mesure l'avancement de cette réaction d'hydrolyse par mesure d'acidité : tout revient, en soustrayant l'acidité du catalyseur présent, à une mesure de la quantité d'acide acétique produit des deux réactions (1) et (2). Quelle est en fonction de  $x$ ,  $y$  et  $z$  l'expression de la concentration de l'acide acétique ?

c. Complétez ce tableau :

	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>
à $t = 0$	.....	.....	.....	.....
à $t$	..... = .....	..... = .....	..... = .....	$y = \xi_2$

2.

- Donner, en fonction du temps, l'expression de la vitesse de disparition de **A** et d'apparition de **B**. Puis exprimer  $[A]_t$  et  $[B]_t$ .
- Déduire, de la question précédente, l'expression de variation de  $[D]_t$  en fonction du temps.
- Déterminer l'instant  $t_{\max}$  où la concentration du monoacétate de glycol **B** passe par un maximum (en fonction de  $k_1$  et  $k_2$ ). Puis déterminer la concentration maximal  $[B]_{\max}$ .

3. À 18 °C, pour une solution à 0,5 mol . L<sup>-1</sup> en diacétate de glycol **A** dans l'eau en présence d'acide chlorhydrique 0,01 mol . L<sup>-1</sup>, la réaction est lente. On donne le tableau des valeurs de la concentration en acide **[C]** formé en fonction du temps.

$t$ (h)	7	24	31	48	55	72	80	120	336
$[C]$ (mol L <sup>-1</sup> )	0,01	0,035	0,045	0,07	0,08	0,10	0,11	0,16	0,39

Utiliser les résultats du tableau pour trouver  $k_2$  en considérant que  $k_1 = 2 k_2$ . (Prendre l'instant  $t = 72$  h pour vos calculs). Puis calculer  $k_1$ .

## Chapitre II

### Cinétique des réactions catalytiques hétérogènes

#### Sommaire :

<b>II.1. Généralités sur les catalyseurs</b> .....	35
II.1.1. Définition du catalyseur .....	35
II.1.2. Energie d'activation et le catalyseur .....	35
II.1.3. Critères du choix d'un catalyseur .....	36
<b>II.2. Réaction catalytique hétérogène</b> .....	37
II.2.1. la catalyse hétérogène .....	37
II.2.2. Exemples de réactions catalytiques industrielles .....	39
II.2.3. La cinétique catalytique hétérogène « Modèle de Langmuir-Hinshelwood » .	40
II.2.4. Réactions unimoléculaire en surface .....	41
II.2.4.1. <i>La transformée linéaire</i> .....	43
II.2.4.1. <i>Modèle de Langmuir avec dissociation</i> .....	44
II.2.5. Réactions bimoléculaire en surface .....	44
II.2.5.1. <i>Modèle de Langmuir pour le cas de 2 réactifs qui s'adsorbent sur le même type de site « Adsorption compétitive de A et B »</i> .....	45
II.2.5.2. <i>Modèle de Langmuir pour le cas où les 2 réactifs A et B s'adsorbent sur des sites différents « Adsorption non-compétitive de A et B »</i> .....	46
II.2.5.3. <i>Modèle d'Eley-Rideal pour les réactions biomoléculaires : cas où A adsorbé réagit avec une espèce B à l'état gazeux</i> .....	47
II.2.5.4. <i>Distinction entre le modèle de Langmuir-Hinshelwood et celui d'Eley-Rideal</i> .....	48
<b>II.2. Discussion qualitative d'une réaction catalytique Gaz-Solide : «hydrocraquage des hydrocarbures alkylaromatiques</b> » .....	51

## II.1. Généralités sur les catalyseurs

### II.1.1. Définition du catalyseur

Un catalyseur est une substance (solide pour notre cas) qui affecte la vitesse d'une réaction sans changer le processus. Un catalyseur modifie habituellement la vitesse d'une réaction en imposant un mécanisme moléculaire différent à la réaction de départ.

**« Le catalyseur intervient dans le mécanisme réactionnel mais n'apparaît pas dans le bilan réactionnel »**

Le catalyseur accélère la réaction d'une manière sélective sans être lui-même consommé ou modifié. Il peut cependant s'empoisonner ou vieillir.

### II.1.2. Energie d'activation et le catalyseur

L'énergie d'activation est la quantité d'énergie nécessaire pour initier un processus chimique, le plus souvent une réaction. En effet, pour démarrer un processus, on doit souvent faire face à une "barrière énergétique" (c'est-à-dire apporter un minimum d'énergie pour le démarrage). Cette quantité est exprimée en  $\text{kJ mol}^{-1}$  (par mole de réactif).

Cette énergie d'activation peut être diminuée, en utilisant un catalyseur, comme illustré ci-après.

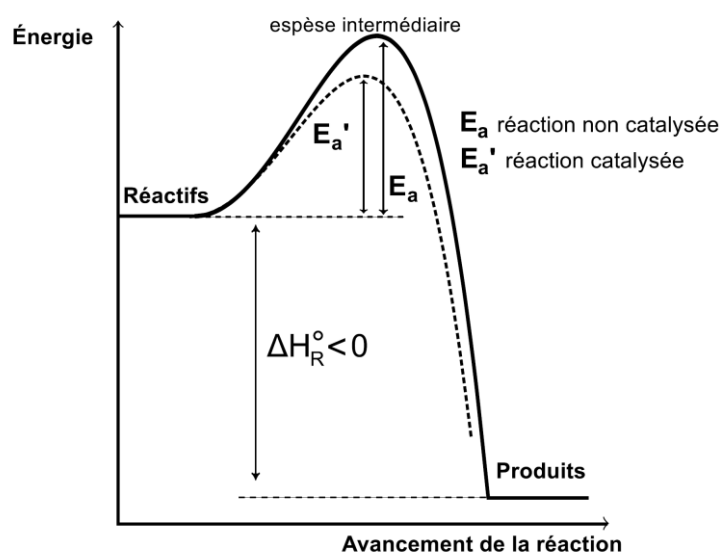


Figure 2.1. Action d'un catalyseur sur l'enthalpie standard de la réaction.

Comme le montre clairement ce diagramme énergétique, l'action d'un catalyseur consiste à réduire la barrière énergétique, ayant pour hauteur l'énergie d'activation, pour que les réactifs la franchissent beaucoup plus facilement. Autrement dit, un catalyseur agit en offrant un nouveau chemin réactionnel aux réactifs. Notons que les espèces intermédiaires, qui marquent la transition entre les réactifs et les produits, n'appartiennent ni aux réactifs ni aux produits. Ils sont des molécules hybrides caractérisées par une durée de vie très courte.  $\Delta H^0_R$ , est l'enthalpie de réaction standard.

### II.1.3. Critères du choix d'un catalyseur

Le choix d'un catalyseur pour une transformation donnée s'appuie non seulement sur la connaissance des trois propriétés fondamentales :

- **Son activité** : l'activité est définie comme étant la vitesse nette de disparition de réactif, une grande activité se traduit par la capacité de transformer le maximum de réactifs dans le minimum de temps avec le minimum du catalyseur sous des conditions peu sévères (températures et pression moyennes)
- **Sa stabilité** : l'activité et la stabilité varient au cours du temps et pour maintenir une production constante on est amené à augmenter la température de la réaction (lois d'Arrhenius) de certaines réactions. (il faut donc réaliser un solide peu sensible au poison et au dépôt de coq)
- **Sa sélectivité** : La sélectivité d'un catalyseur traduit sa capacité lorsque 2 réactions (ou plus) sont possible à favoriser une réaction par rapport à l'autre. Une bonne sélectivité permet d'obtenir de bon rendement du produit désiré.

mais est également conditionné par de nombreuses autres propriétés liées à sa mise en œuvre industrielle.

- Sa morphologie (forme et dimension de grains)
- Sa résistance mécanique car l'empilement des grains dans un réacteurs ne doit pas conduire à leur écrasement.
- Ses caractéristiques thermiques des catalyseurs sont essentielles dans le cas de réactions très endothermiques ou très exothermiques ;
- Sa bonne conductivité thermique qui permet de limiter les gradients de température à l'intérieur des grains et dans le lit de catalyseur. Par ailleurs, la conductivité thermique doit être élevée si le catalyseur est utilisé pour le transport

de chaleur [par exemple, en craquage catalytique] du régénérateur au réacteur, ou au contraire très faible si la température doit augmenter très rapidement (par exemple, pour les pots catalytiques).

- D'autres critères : prix de revient, originalité, reproductibilité sont également essentiels.

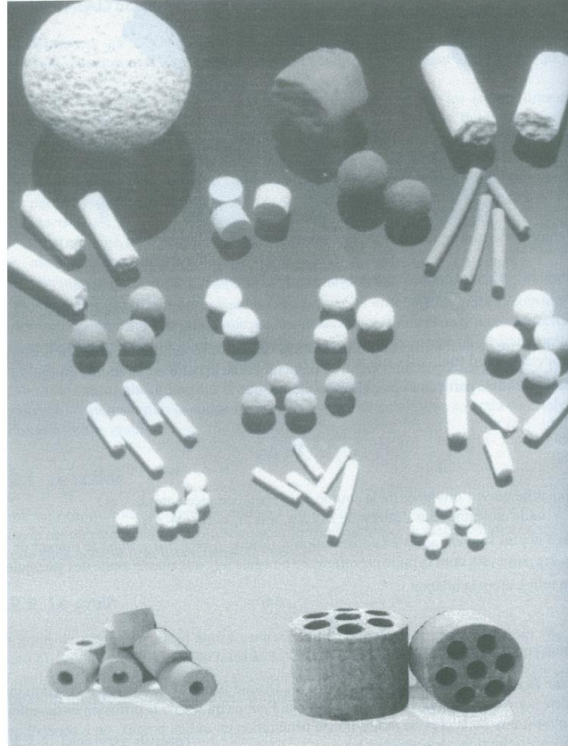


Figure 2.2. Diverses formes de grains de catalyseur.

Cette partie du cours est expliquée en vidéo pédagogique sur le lien : <https://youtu.be/HseaUrGBYfQ>

## **II.2. Réaction catalytique hétérogène**

### **II.2.1. la catalyse hétérogène**

La catalyse est l'action d'un catalyseur sur une transformation chimique.

On s'intéresse à une réaction de type  $A \rightarrow$  produits catalysée par un solide. Le réactif A est fluide, ainsi que les produits de réaction.

Comme illustré sur la figure 2.3., on distingue habituellement 7 étapes pour réaliser une réaction catalytique :

1. l'espèce réactive présente dans la phase fluide vient en surface du grain de catalyseur (phénomène de transfert externe) ;

2. l'espèce réactive présente dans la phase fluide migre à l'intérieur d'un pore du grain de catalyseur par diffusion ;
3. l'espèce réactive présente dans la phase fluide s'adsorbe sur un site actif de catalyseur ;
4. la réaction à lieu ;
5. les produits de réaction non solide désorbent ;
6. les produits de réaction migrent vers l'extérieur du catalyseur via un pore du grain de catalyseur par diffusion ;
7. les produits de réaction s'éloignent du grain de catalyseur (phénomène de transfert externe).

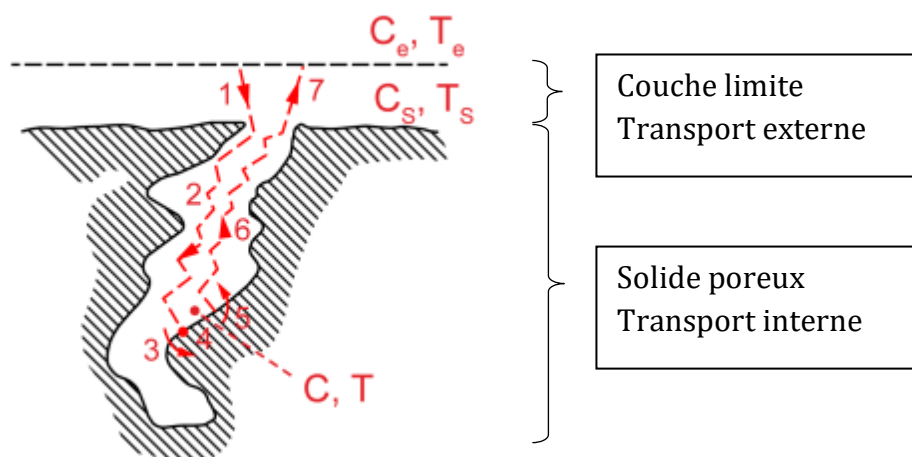


Figure 2.3. Les étapes d'une réaction catalytique hétérogène.

A noter :

- C'est la plus « difficile » des 7 étapes en série qui impose la vitesse de la réaction. La vitesse globale d'une réaction est limitée par l'étape la plus lente du mécanisme.
  - ❖ Les étapes 3,4 et 5 relèvent de la cinétique chimique hétérogène et donnent naissance aux types de lois de Langmuir, Hinshehood,... (*régime chimique*)
  - ❖ Les étapes 1, 2, 6 et 7 relèvent de la cinétique physique. (*régime diffusionnel*)
- Lorsque les étapes de diffusion (1, 2, 6 et 7) sont très rapides que les autres étapes réactionnelles (3, 4 et 5), la concentration au voisinage immédiat des sites actifs est proche de celle du sein du fluide. Dans ce cas, les étapes de transport ou de diffusion n'affectent pas la vitesse globale de la réaction.

- Si les étapes réactionnelles (3, 4 et 5) sont très rapides par rapport aux étapes de diffusion (1, 2, 6 et 7), le transfert de matière affecte la vitesse de réaction.
- Dans les systèmes où la diffusion du sien du fluide vers la surface du catalyseur (diffusion externe) affecte la vitesse, un changement de l'hydrodynamique doit modifier la vitesse globale de la réaction (application d'une turbulence accentuée de la phase fluide au niveau des grains).
- D'autre part, la diffusion dans les pores du catalyseur (diffusion interne) peut limiter la vitesse de réaction et, en conséquence, la vitesse globale ne sera pas affectée par l'hydrodynamique même si la diffusion interne affecte la vitesse de réaction globale.

### II.2.2. Exemples de réactions catalytiques industrielles

En pétrochimie, les catalyseurs sont généralement constitués d'une phase active « sites actifs » représentée par des métaux nobles tels que le platine (Pt), le palladium (Pd) et le rhodium (Rh) déposés sur un support tel que l'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  où bien des catalyseurs d'oxyde métallique  $\text{Cr}_2\text{O}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ .

Le catalyseur peut être mis en œuvre sous forme de lit fixe ou bien en suspension (lit fluidisé ou transporté (entraîné)). Vidéo : <https://youtu.be/3AAQSyKxu5M>

La phase fluide peut être un gaz, un liquide ou même un mélange gaz+liquide.

Tableau 2.1. Exemples de quelques réactions catalysées rencontrées dans l'industrie.

	Réaction	Catalyseur et support	Réacteur
<b>Déshydrogénation</b>	butane butènes éthylbenzène	$\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$	Lit fixe Lit fixe Lit fixe
<b>Hydrogénation</b>	$\text{C}_6\text{H}_6$ $\text{N}_2$	Ni $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$	Lit fixe Lit fixe
<b>Oxydation</b>	$\text{SO}_2$ $\text{NH}_3$ benzène, butène ortho-xylène (BASF)	$\text{V}_2\text{O}_5+\text{K}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$ Pt-Rh $\text{V}_2\text{O}_5$ $\text{V}_2\text{O}_5$ sur $\text{TiO}_2$	Lit fixe Lit fixe Lit fixe multitubulaire Lit fixe multitubulaire
<b>Catalyse acide</b>	1. cracking catalytique 2. hydrocracking 3. isomérisation 4. réformage 5. polymérisation	1. Zéolithe $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 2. Zéolithe $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 3. Pd/zéolithe 4. Pd/zéolithe 5. Pt, Pd.Re, Pt.Ir/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ou $\text{H}_3\text{PO}_4$ /argile	1. Lit fluidisé 2. Lit fluidisé 3. Lit fixe adiabatique 4. Lit fixe 5. Lit fixe ou lit mobile Lit fixe
<b>Gaz de synthèse</b>	production du formol méthanation	$\text{ZnO-Cr}_2\text{O}_3$ Ni	Lit fixe adiabatique ou multitubulaire Lit fixe
<b>Autres</b>	$\text{SO}_2+2 \text{H}_2\text{S}$ (Claus) $\text{H}_2\text{O}+\text{CO}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$ $\text{Fe}_3\text{O}_4$	Lit fixe Lit fixe adiabatique

### II.2.3. La cinétique catalytique hétérogène « Modèle de Langmuir-Hinshelwood »

Soit un gaz A, qui s'adsorbe sur la surface d'un catalyseur, pour donner un produit B. On considérera la possibilité d'une réaction monomoléculaire par rapport à A. Cet acte catalytique peut être décomposé en trois étapes : 1. adsorption à la surface du solide 2. réaction à la surface 3. désorption. Le schéma ci-dessous illustre ces trois étapes.

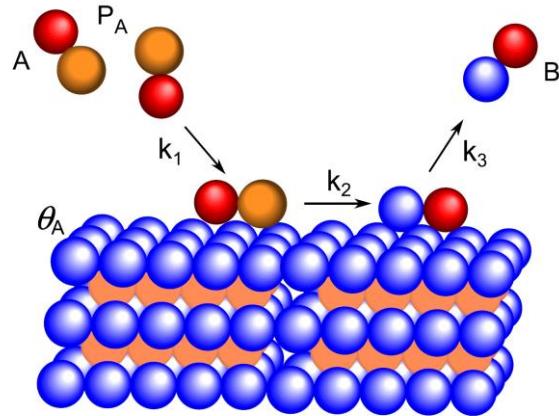


Figure 2.4. Cinétique d'une réaction monomoléculaire.

L'étape se produisant à la surface du catalyseur, est l'étape limitante ( $k_2 \ll k_1$  et  $k_2 \ll k_3$ ) donc c'est elle qui impose sa vitesse à la réaction. Ainsi, en supposant l'absence de l'influence des phénomènes de diffusion, la vitesse de réaction du composé A à la surface  $r_s$  s'écrit (on note  $k_2 = k$  tout court) :

$$r_s = \frac{1}{\nu_A} \frac{1}{\omega} \frac{dN_A}{dt} = k \times \theta_A \quad (2.1)$$

$\nu_A$  : Coefficient stœchiométrique de l'espèce A

$\omega$  : Masse du catalyseur

$\theta_A$  : est le taux de recouvrement de la molécule A sur la surface du solide.

Dans le cas général, le taux de recouvrement  $\theta$  représente le ratio du nombre de sites occupés sur le nombre de sites total à la surface du solide.

$$\theta = \frac{S_0 - S}{S_0} = \frac{\lambda P}{1 + \lambda P} \quad (2.2)$$

$S_0$  représente le nombre total de sites du solide et  $S$  le nombre des sites libres à l'équilibre.  $\lambda$  représente une constante d'adsorption propre à chaque espèce.

#### II.2.4. Réactions unimoléculaire en surface

On prend dans cette partie de cours le cas de la limitation par la réaction de surface.

Considérons la réaction unimoléculaire :  $A \rightarrow B$

La vitesse de la réaction en surface s'écrit

$$r = r_s = k \times \theta_A \quad (2.3)$$

**a. Cas où B ne s'adsorbe pas :**

On a alors :

$$\theta_A = \frac{\lambda_A P_A}{1 + \lambda_A P_A} \quad \text{avec} \quad r = r_s = k \times \theta_A$$

$\lambda_A$  est la constante d'adsorption du réactif A sur la surface.

L'expression de la vitesse est la suivante :

$$r = k \frac{\lambda_A P_A}{1 + \lambda_A P_A} \quad (2.4)$$

- Si  $\lambda_A P_A \ll 1$  (faible pression) la vitesse s'écrit  $\{ r = k \lambda_A P_A \}$  on a une réaction d'ordre apparent **1** par rapport à A.
- Si  $\lambda_A P_A \gg 1$  (pression élevée) la vitesse s'écrit  $\{ r = k \}$  on a une réaction d'ordre apparent **0** par rapport à A.

**b. Cas où B s'adsorbe :**

On a alors :

$$\theta_A = \frac{\lambda_A P_A}{1 + \lambda_A P_A + \lambda_B P_B} \quad \text{avec} \quad r = r_s = k \times \theta_A$$

$\lambda_A$  et  $\lambda_B$  sont, respectivement, les constantes d'adsorption du réactif A et du produit B sur la surface du catalyseur.

L'expression de la vitesse dans ce cas est la suivante :

$$r = k \frac{\lambda_A P_A}{1 + \lambda_A P_A + \lambda_B P_B} \quad (2.5)$$

En plus des simplifications déjà signalées plus haut, on peut aussi en trouver le cas suivant :

- Si  $[\lambda_B P_B \gg (\lambda_A P_A + 1)]$  la vitesse s'écrira  $\{ r = k \frac{\lambda_A P_A}{\lambda_B P_B} \}$  on a donc une réaction d'ordre apparent **-1** par rapport au produit B.

II.2.4.1. La transformée linéaire

Pour vérifier que le modèle est suivi, la méthode la plus simple consiste à transformer l'expression de « la vitesse en fonction des pressions » en une relation linéaire.

- Dans le cas où seul le réactif A s'adsorbe :

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{k} + \frac{1}{\lambda_A k} \left( \frac{1}{P_A} \right)$$

Une autre transformée possible :  $\frac{P_A}{r} = f(P_A)$

- Si on veut tenir compte du produit B il faut avoir un taux de conversion appréciable  $\chi$  partant de A pur, on peut écrire les expressions suivantes :

- $P_A = (1 - \chi) P$
- $P_B = \chi P$

Soit  $P_B = \frac{\chi}{1 - \chi} P_A$

On va écrire :

$$\frac{P_A}{r} = \frac{1}{\lambda_A k} + \left( \frac{1}{k} + \frac{\chi}{(1 - \chi) k} \frac{\lambda_B}{\lambda_A} \right) P_A \quad (2.6)$$

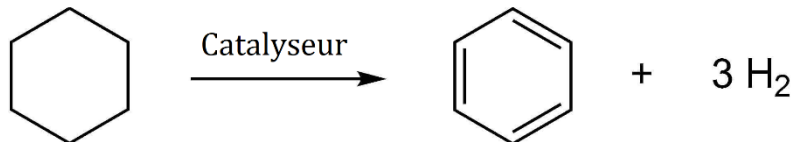
Pour différentes valeurs de  $\chi$  on peut avoir une droite si le nombre de mesures est suffisant. La méthode nous permet de déterminer les trois constantes  $\lambda_A$ ,  $\lambda_B$  et  $k$ .

Cette partie du cours est expliquée en vidéo pédagogique sur le lien : <https://youtu.be/gsFC9KAHuII>

Exercice d'application :

(Exemple expliqué et résolu en vidéo : <https://youtu.be/jZqdeAXqSxA> )

La réaction de déshydrogénation du cyclohexane (noté A) est effectuée en phase gazeuse dans un réacteur catalytique, à volume constant et suivie par variation de la pression totale à l'aide d'un manomètre :



A partir d'une série d'expériences (tableau ci-dessus) effectuées à 350 °C dans un réacteur de volume constant égal à 0,385 L avec 0,55 g de catalyseur à 15 % d'oxyde de chrome déposé sur du charbon actif, pour différentes pression initiales ( $P_0$ ) de cyclohexane pur, on détermine par une méthode appropriée les vitesses initiales ( $r_0$ ).

Tableau : Variation de la vitesse initiale en fonction de la pression initiale.

$P_0$ (cmHg)	0,154	0,423	0,538	0,846	1,385	2,538	4,385	6,731
$r_0$ (cmHg s <sup>-1</sup> ) × 10 <sup>3</sup>	1,25	2,95	3,42	4,67	6,27	8,42	9,95	10,6

- Si la réaction est unimoléculaire en surface et que le benzène produit ne s'adsorbe pas sur la surface du catalyseur : Ecrire l'expression de la vitesse initiale en fonction de la pression initiale et calculer ensuite les valeurs de la constante de vitesse  $k$  et la constante d'adsorption  $\lambda_A$ .

**Solution :** Consultable sur <https://youtu.be/jZqdeAXqSxA>

#### II.2.4.1. Modèle de Langmuir avec dissociation

Il a été prouvé que si l'on met en présence de certains catalyseurs des mélanges d'hydrogène H<sub>2</sub> et de deutérium D (<sup>2</sup>H isotope), on obtient la formation de deutériohydrogène s'il on veut représenter l'adsorption de l'hydrogène, s'il y a dissociation, il faut que chacun des deux atomes adsorbés occupe un site. Il en résulte l'équilibre suivant :



Le taux de recouvrement prendra ainsi la forme :

$$\theta = \frac{\sqrt{\lambda P}}{1 + \sqrt{\lambda P}} \quad \left( \lambda = \frac{\theta^2}{(1-\theta)^2 P} \right) \quad (2.7)$$

La transformée linéaire dans ce cas sera de la forme :

$$\frac{1}{r} = f\left(\frac{1}{\sqrt{P_A}}\right) \quad \text{ou bien} \quad \frac{\sqrt{P_A}}{r} = f(\sqrt{P_A})$$

#### II.2.5. Réactions bimoléculaire en surface

On prend encore dans cette partie de cours le cas de la limitation par la réaction de surface.

Considérons la réaction unimoléculaire :  **$A + B \rightarrow \text{Produits}$**

Il existe plusieurs images pour présenter cette réaction :

II.2.5.1. Modèle de Langmuir pour le cas de 2 réactifs qui s'adsorbent sur le même type de site « Adsorption compétitive de A et B »

On a alors :

$$r = k \times \theta_A \times \theta_B$$

Avec :

$$\theta_A = \frac{\lambda_A P_A}{1 + \lambda_A P_A + \lambda_B P_B}, \quad \theta_B = \frac{\lambda_B P_B}{1 + \lambda_B P_B + \lambda_A P_A}$$

On obtient l'expression de la vitesse :

$$r = k \times \frac{\lambda_A P_A \lambda_B P_B}{(1 + \lambda_A P_A + \lambda_B P_B)^2} \quad (2.8)$$

- Si les réactifs A et B sont fortement adsorbés :

$$\lambda_A P_A + \lambda_B P_B \gg 1 \quad \Rightarrow \quad r = \frac{k \lambda_A P_A \lambda_B P_B}{(\lambda_A P_A + \lambda_B P_B)^2}$$

- Si les réactifs A et B sont faiblement adsorbés :

$$\lambda_A P_A + \lambda_B P_B \ll 1 \quad \Rightarrow \quad r = k \lambda_A P_A \lambda_B P_B$$

Il s'agit d'une réaction d'ordre « 1 » par rapport à A et B.

- Si le réactif B est faiblement adsorbé :

$$\lambda_B P_B \ll 1 + \lambda_A P_A \quad \Rightarrow \quad r = \frac{k \lambda_A P_A \lambda_B P_B}{(1 + \lambda_A P_A)^2}$$

Il s'agit d'une réaction d'ordre « 1 » par rapport au réactif B est on trouve encore deux situations :

- ✓ A faible concentration de A :

$$P_A \ll 1 \quad \Rightarrow \quad r = k \lambda_A P_A \lambda_B P_B$$

C'est une réaction d'ordre « 1 » par rapport au réactif A.

- ✓ A forte concentration de A :

$$P_A \gg 1 \quad \Rightarrow \quad r = \frac{k\lambda_B P_B}{\lambda_A P_A}$$

C'est une réaction d'ordre « -1 » par rapport au réactif A.

II.2.5.2. Modèle de Langmuir pour le cas où les 2 réactifs A et B s'adsorbent sur des sites différents « Adsorption non-compétitive de A et B »

On a alors :

$$r = k \times \theta_A \times \theta_B$$

Avec :

$$\theta_A = \frac{\lambda_A P_A}{1 + \lambda_A P_A} \quad , \quad \theta_B = \frac{\lambda_B P_B}{1 + \lambda_B P_B}$$

On obtient l'expression de la vitesse :

$$r = \frac{k\lambda_A P_A \lambda_B P_B}{(1 + \lambda_A P_A)(1 + \lambda_B P_B)} \quad (2.9)$$

1.1.1. Représentation graphique

Soit la réaction en surface dans le cas d'adsorption compétitive entre A et B :

$$r = k \times \frac{\lambda_A P_A \lambda_B P_B}{(1 + \lambda_A P_A + \lambda_B P_B)^2} \quad (2.8)$$

- Si  $P_A$  ou  $P_B$  tendent vers 0,  $r$  tend vers 0 ;
- Si  $P_A$  ou  $P_B$  tendent vers l'infinie,  $r$  tend vers 0 ;

La vitesse  $r$  passe par un maximum :  $\frac{d}{d P_A}(r) = 0$

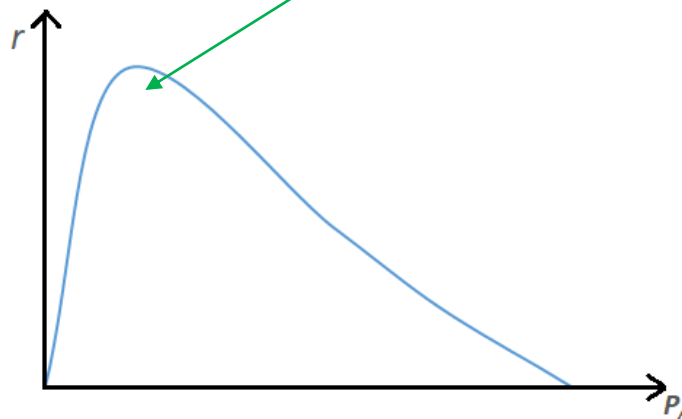


Figure 2.5. Représentation graphique de la vitesse  $r$  en fonction de la pression partielle  $P_A$ .

1.1.2. Transformée linéaire

La transformée linéaire pourrait prendre la forme suivante :

$$\sqrt{\frac{P_A}{r}} = \frac{1 + \lambda_B P_B}{\sqrt{k \lambda_A \lambda_B P_B}} + \frac{\lambda_A}{\sqrt{k \lambda_A \lambda_B P_B}} P_A \quad (2.10)$$

On peut utiliser une série de mesures à  $P_B = cte$  et en utilisant diverses valeurs de  $P_A$ . On trace alors  $\sqrt{\frac{P_A}{r}} = f(P_A)$ . On fait ensuite une série de mesure à  $P_B$  variable en maintenant  $P_A = cte$ .

II.2.5.3. Modèle d'Eley-Rideal pour les réactions biomoléculaires : cas où A adsorbé réagit avec une espèce B à l'état gazeux

On a :

$$r = k \times \theta_A \times P_B$$

Avec :

$$\theta_A = \frac{\lambda_A P_A}{1 + \lambda_A P_A}$$

On obtient l'expression de la vitesse :

$$r = k \times \frac{\lambda_A P_A}{1 + \lambda_A P_A} P_B \quad (2.11)$$

✓ A faible pression de A :

$$\lambda_A P_A \ll 1 \quad \Rightarrow \quad r = k \lambda_A P_A P_B$$

C'est une réaction d'ordre « 1 » par rapport au réactifs A et B.

✓ A forte pression de A :

$$\lambda_A P_A \gg 1 \quad \Rightarrow \quad r = k P_B$$

C'est une réaction d'ordre « 0 » par rapport au réactif A et d'ordre « 1 » par rapport au réactif B.

❖ Transformée linéaire

La transformée linéaire pourrait prendre la forme suivante :

$$\frac{P_A}{r} = \frac{P_A}{kP_B} + \frac{1}{k\lambda_A P_B} \quad (2.12)$$

A  $P_B = cte$  on trace  $\frac{P_A}{r} = f(P_A)$

II.2.5.4. Distinction entre le modèle de Langmuir-Hinshelwood et celui d'Eley-Rideal

On ne peut distinguer les deux mécanismes Langmuir-Hinshelwood L+H et celui d'Eley-Rideal E-R que pour des valeurs relativement fortes du taux de recouvrement.

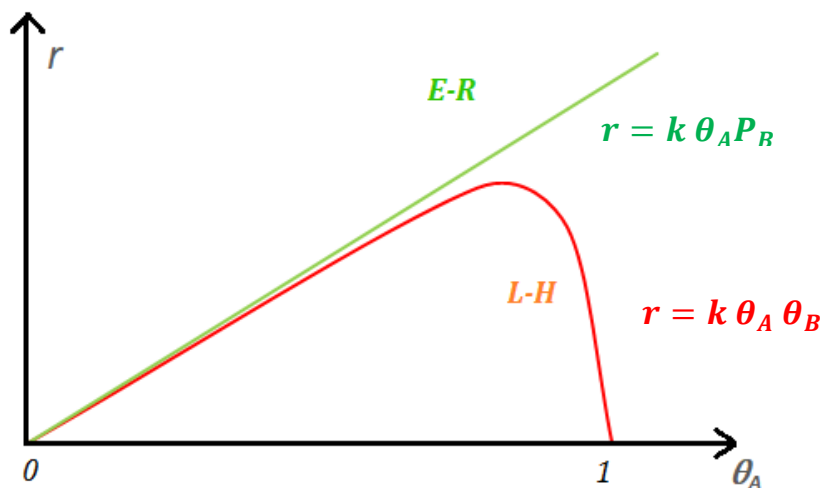
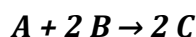


Figure 2.6. Représentation graphique de la vitesse  $r$  en fonction du taux de recouvrement  $\theta_A$ .

Exercice d'application :

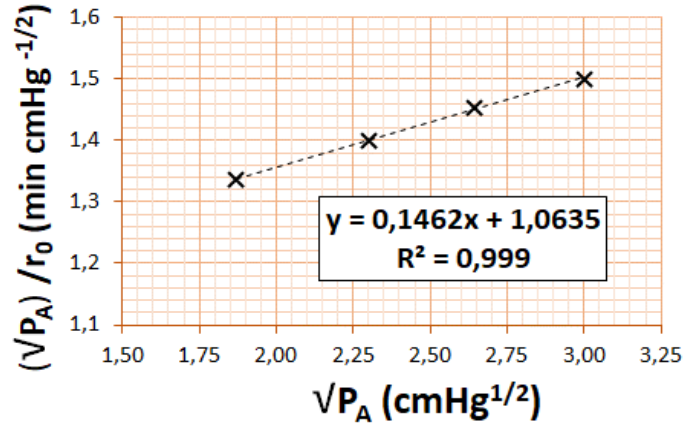
Soit la réaction catalytique réalisée sur le nickel à 30 °C :



En supposant que la réaction en surface régit la cinétique et que seul A est adsorbé (avec dissociation) sur la surface pour réagir avec B non adsorbé à l'état gazeux  $P_B = 20 \text{ cmHg}$ , l'expression de la vitesse initiale  $r_0$  de la réaction est donnée par :

$$r_0 = k \frac{\sqrt{\lambda_A P_A} \cdot P_B}{1 + \sqrt{\lambda_A P_A}}$$

- 1- Transformer cette expression pour obtenir cette forme linéaire :  $\frac{\sqrt{P_A}}{r_0} = f(\sqrt{P_A})$ .
- 2- Trouver la constante de vitesse  $k$  ainsi que la constante d'adsorption du réactif A sur la surface  $\lambda_A$ . (préciser les unités).



**Solution :** Transformée linéaire :  $\frac{\sqrt{P_A}}{r_0} = \frac{1}{P_B k \sqrt{\lambda_A}} + \frac{1}{k P_B} (\sqrt{P_A})$ ,  $k = 3,406 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$ ,  
 $\lambda_A = 1,905 \times 10^{-2} \text{ cm Hg}^{-1}$

**Problème à résoudre :**

La réaction d'hydrogénation de l'acétylène sur le nickel à 30 °C est représentée par l'équation suivante :



On se propose de déterminer les coefficients d'adsorption des réactifs à partir de la mesure de la vitesse de réaction.

A. On considère que seuls les réactifs peuvent s'adsorber sur le catalyseur.

En supposant que la réaction de surface régit la cinétique, donner l'expression de la vitesse initiale ( $r_0$ ) dans divers cas suivants :

1. Seul l'acétylène est adsorbé sans dissociation sur le catalyseur.

2. *l'acétylène et l'hydrogène sont tous les deux adsorbés sans dissociation de façon importante, mais la réaction de surface a lieu entre l'acétylène adsorbé et l'hydrogène gazeux.*
3. *l'acétylène et l'hydrogène sont tous les deux adsorbés sans dissociation et la réaction de surface a lieu uniquement entre espèces adsorbés.*

**B.** *On effectue plusieurs séries d'expériences au cours desquelles on mesure la vitesse initiale de réaction pour des pressions identiques en hydrogène et variables en acétylène.*

1. *Transformer les expressions de vitesse correspondant à chacune des cas proposés pour obtenir une forme linéaire :  $Y = M \cdot P_A + N$*

*Y est fonction de  $P_A$ ,  $r_0$  et  $M$  et  $N$  sont des constantes à une température donnée.*

2. *On donne le tableau des mesures expérimentales :*

*Permet-il de trancher entre les trois processus proposés ?*

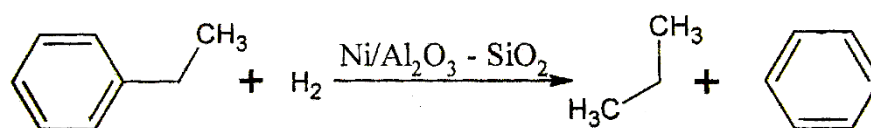
- *Si oui calculer N et M.*
- *Ecrire N/M en fonction de la pression d'hydrogène  $P_B$ .*
- *Déduire des résultats expérimentaux les valeurs des coefficients d'adsorption de l'hydrogène et de l'acétylène ainsi que la constante de vitesse.*

$P_B = 5 \text{ cmHg}$		$P_B = 17 \text{ cmHg}$		$P_B = 35 \text{ cmHg}$		$P_B = 92 \text{ cmHg}$	
$P_A$ (cmHg)	$r \times 10^2$ (cmHg s <sup>-1</sup> )	$P_A$ (cmHg)	$r \times 10^2$ (cmHg s <sup>-1</sup> )	$P_A$ (cmHg)	$r \times 10^2$ (cmHg s <sup>-1</sup> )	$P_A$ (cmHg)	$r \times 10^2$ (cmHg s <sup>-1</sup> )
2	15,4	3,5	17,2	3,1	26,7	5	31,3
3,7	10,3	5,3	12,5	6,2	16,7	10	20,4
4,8	8,1	7	10,1	9,1	12,6	14	15,9
6,2	6,6	9	8,2	13	9,3	19,2	12,3

## II.2. Discussion qualitative d'une réaction catalytique Gaz-Solide : «hydrocraquage des hydrocarbures alkylaromatiques »

**Problème proposé :** L'hydrocraquage des hydrocarbures alkylaromatiques est un type de réaction important dans le domaine du raffinage et de la pétrochimie.

Clémant et Montarnal ont étudié l'hydrocraquage de l'éthylbenzène sur un catalyseur constitué du nickel déposé sur une silico-alumine à 450 °C :



L'étude a été réalisée dans les conditions telles que le taux de conversion soit maintenu inférieur à 5 %, c'est-à-dire que les produits de la réaction n'influent pas sur la cinétique. Les résultats expérimentaux sont donnés dans les tableaux suivants :

**Tableau 1 :  $P_0 = 70 \text{ atm}$**

$\alpha$	2	4	6	8	10
$r \times 10^4$	134,5	149,0	141,0	130,0	119,0

**Tableau 2 :  $P_0 = 60 \text{ atm}$**

$\alpha$	3	5	7	8	10
$r \times 10^4$	134,1	130,9	119,6	114,7	104,1

Avec :

$P_0$  : Pression totale du système

$\alpha$  : Rapport des pressions partielle  $P_H / P_E$ .

$P_H$  : Pression partielle de l'hydrogène.

$P_E$  : Pression partielle de l'éthylbenzène.

$r$  : Vitesse spécifique de la réaction exprimée en  $\text{mol h}^{-1} \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$

Donner l'expression de la vitesse de la réaction en considérant :

- Les phénomènes de diffusion n'influent pas sur la vitesse.
- L'équilibre adsorption-désorption sur le catalyseur est établi instantanément pour chacun des réactifs (adsorption compétitive, non dissociative sur une seule sorte de sites).
- La réaction en surface entre les espèces adsorbées règle la cinétique de la réaction.

On donne l'expression de vitesse en fonction de  $P_0$  et  $\alpha$  par :

$$r = \frac{k\lambda_E\lambda_H P_0^2 \alpha}{[1 + \lambda_E P_0 + \alpha(1 + \lambda_H P_0)]^2}$$

- Par transformée linéaire, et l'aide des résultats expérimentaux, déterminer les valeurs des constantes d'adsorption  $\lambda_H$  et  $\lambda_E$  ainsi que celle de la constante de vitesse.
- 

### **Résolution du problème :**

Transformée linéaire :

$$\frac{1}{r} = \frac{[1 + \lambda_E P_0 + \alpha(1 + \lambda_H P_0)]^2}{k\lambda_E\lambda_H P_0^2 \alpha}$$

$$\frac{\alpha}{r} = \frac{[1 + \lambda_E P_0 + \alpha(1 + \lambda_H P_0)]^2}{k\lambda_E\lambda_H P_0^2}$$

$$\sqrt{\frac{\alpha}{r}} = \frac{[1 + \lambda_E P_0 + \alpha(1 + \lambda_H P_0)]}{P_0 \sqrt{k\lambda_E\lambda_H}}$$

$$\Rightarrow \sqrt{\frac{\alpha}{r}} = \frac{(1 + \lambda_E P_0)}{P_0 \sqrt{k\lambda_E\lambda_H}} + \alpha \frac{(1 + \lambda_H P_0)}{P_0 \sqrt{k\lambda_E\lambda_H}}$$

Avant de tracer  $\sqrt{\frac{\alpha}{r}} = f(\alpha)$  il faut d'abord calculer  $\sqrt{\frac{\alpha}{r}}$  pour toutes les valeurs des deux tableaux :

Tableau 1 :  $P_0 = 70 \text{ atm}$

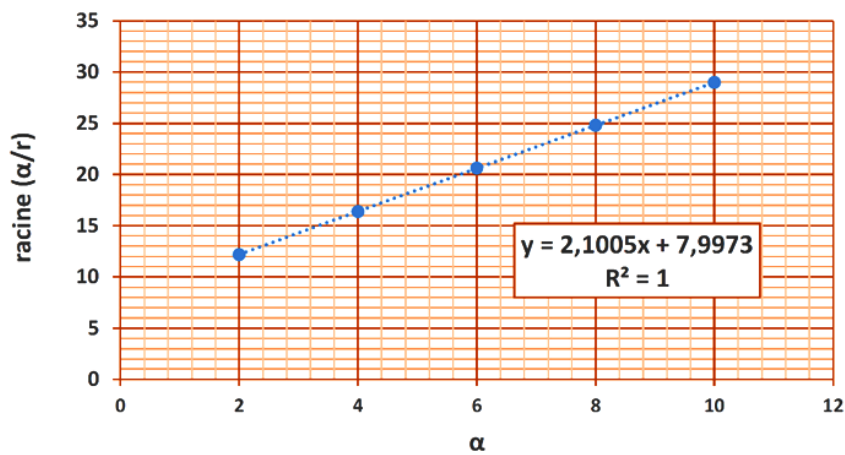
$\alpha$	2	4	6	8	10
$r \times 10^4$	134,5	149,0	141,0	130,0	119,0
$\sqrt{\alpha/r}$	12,194	16,385	20,628	24,807	28,988

Tableau 2 :  $P_0 = 60 \text{ atm}$

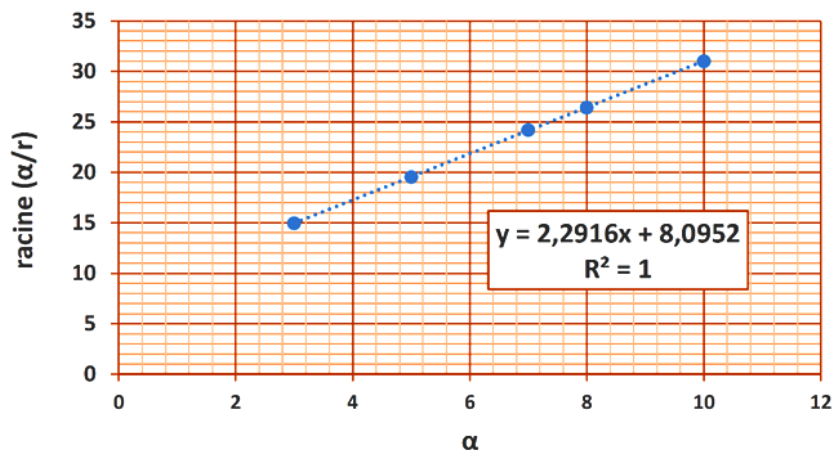
$\alpha$	3	5	7	8	10
$r \times 10^4$	134,1	130,9	119,6	114,7	104,1
$\sqrt{\alpha/r}$	14,957	19,544	24,193	26,410	30,994

Remarque : il faut utiliser les deux tableaux pour le traçage de deux courbes, l'utilisation d'un seul tableau n'est pas suffisante car le nombre d'inconnus (3 pour ce problème  $\lambda_H$ ,  $\lambda_E$  et  $k$ ) doit correspondre au nombre d'équations (2 équations issues de chaque graphes)

$P_0 = 70 \text{ atm}$



$P_0 = 60 \text{ atm}$



On obtient 4 équations :

**Pour :  $P_0 = 70 \text{ atm}$**

$$\text{Ordonnée à l'origine: } \frac{(1 + \lambda_E 70)}{70\sqrt{k\lambda_E\lambda_H}} = 7,9973 \quad (\text{eq. 1})$$

$$\text{Pente: } \frac{(1 + \lambda_H 70)}{70\sqrt{k\lambda_E\lambda_H}} = 2,1005 \quad (\text{eq. 2})$$

**Pour :  $P_0 = 60 \text{ atm}$**

$$\text{Ordonnée à l'origine: } \frac{(1 + \lambda_E 60)}{60\sqrt{k\lambda_E\lambda_H}} = 8,0952 \quad (\text{eq. 3})$$

$$\text{Pente: } \frac{(1 + \lambda_H 60)}{60\sqrt{k\lambda_E\lambda_H}} = 2,2916 \quad (\text{eq. 4})$$

$$\frac{(\text{eq. 1})}{(\text{eq. 2})} = \frac{1 + \lambda_E 70}{1 + \lambda_H 70} = \frac{7,9973}{2,1005} \Leftrightarrow \lambda_E 70 - 266,511 \lambda_H = 2,8073 \quad (\text{eq. 5})$$

$$\frac{(\text{eq. 3})}{(\text{eq. 4})} = \frac{1 + \lambda_E 60}{1 + \lambda_H 60} = \frac{8,0952}{2,2916} \Leftrightarrow \lambda_E 60 - 211,95 \lambda_H = 2,5325 \quad (\text{eq. 6})$$

On trouve les valeurs de «  $\lambda_E$  » et «  $\lambda_H$  » par la résolution du système :

$$\begin{cases} \lambda_E 70 - 266,511 \lambda_H = 2,8073 \\ \lambda_E 60 - 211,95 \lambda_H = 2,5325 \\ \lambda_E = 6,9255 \times 10^{-2} \text{ atm}^{-1} \\ \lambda_H = 7,657 \times 10^{-3} \text{ atm}^{-1} \end{cases}$$

Pour trouver la valeur de «  $k$  » on remplace les valeurs de «  $\lambda_E$  » et «  $\lambda_H$  » dans n'importe quelle équation des quatre équations (eq. 1), (eq. 2), (eq. 3) ou (eq. 4) :

$$(\text{eq. 4}) \Leftrightarrow \frac{(1 + \lambda_H 60)}{60\sqrt{k\lambda_E\lambda_H}} = 2,2916 \quad \Rightarrow$$

$$k\lambda_E\lambda_H = \left( \frac{1 + \lambda_H 60}{60 \times 2,2916} \right)^2$$

$$k = \frac{1}{\lambda_E\lambda_H} \left( \frac{1 + \lambda_H 60}{60 \times 2,2916} \right)^2$$

$$k = \frac{1}{6,9255 \times 10^{-2} \times 7,657 \times 10^{-3}} \left( \frac{1 + 7,657 \times 10^{-3} \times 60}{60 \times 2,2916} \right)^2$$

$$k = 2,1 \times 10^{-1} \text{ mol h}^{-1} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$$

## **Chapitre III**

### **Diffusion et phénomènes de transport dans les réactions catalysées par un solide**

#### **Sommaire :**

<b>III.1. Transport externe autour d'un grain de catalyseur solide poreux.....</b>	<b>55</b>
<b>III.2. Transport interne dans d'un grain de catalyseur solide (Lois de Fick) .....</b>	<b>57</b>
<b>III.3. Diffusion de matière et de chaleur à l'extérieur et à l'intérieur d'un grain de catalyseur (Module de Thiele) .....</b>	<b>60</b>

### III.1. Transport externe autour d'un grain de catalyseur solide poreux

Considérons un grain de catalyseur dans un lit fixe parcouru par un flux de fluide. Cette particule est entourée d'un film fluide au sein duquel se produit le transport externe et dans lequel il y a donc un profil de concentration :  $C_e$ ,  $T_e$ , concentration et température loin de la particule et  $C_s$  et  $T_s$  concentration et température en surface de la particule (à l'embouchure des pores).

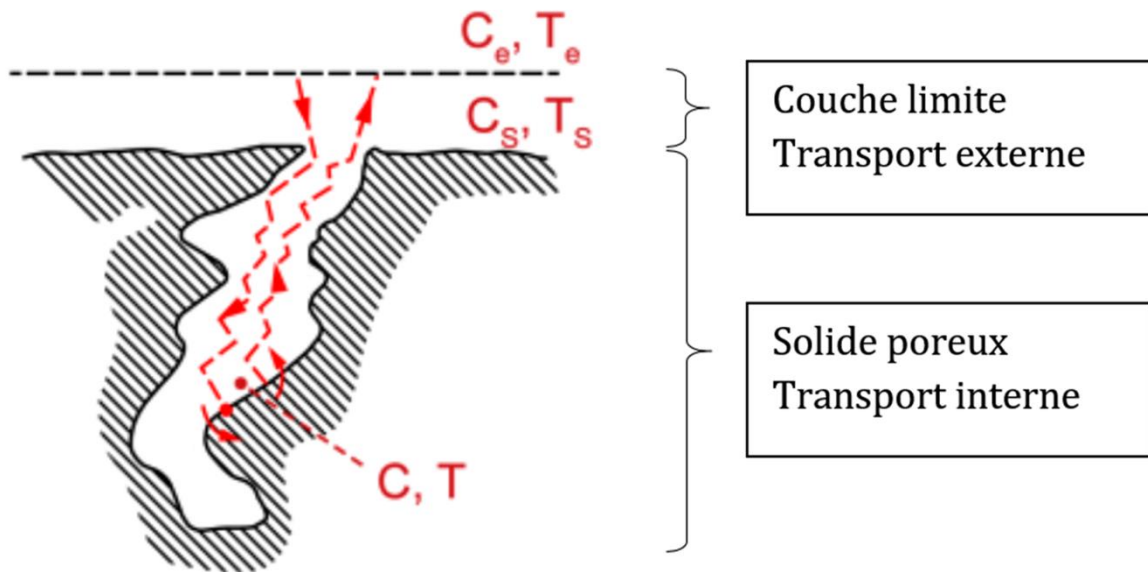


Figure 3.1. Section droite sur un particule modèle de catalyseur solide.

Les densités de flux de matière  $N_D$  et de chaleur  $N_W$  entre le fluide et la surface, à travers la couche limite entourant le grain peuvent se mettre sous la forme :

$$N_D = k_D \cdot (C_e - C_s) \quad (3.1)$$

$$N_W = h \cdot (T_e - T_s) \quad (3.2)$$

$k_D$ : Conductance de transfert de matière.

$h$ : Conductance de transfert de chaleur.

$C_e$ : Concentration du fluide extérieur baignant le grain.

$C_s$ : Concentration du fluide à la surface.

$T_e$ : Température du fluide extérieur baignant le grain.

$T_s$ : Température du fluide à la surface.

Le débit de flux de matière  $F$  entre le fluide et la surface, à travers la couche limite entourant le grain peuvent se mettre sous la forme :

$$F = k_D \cdot Surface \cdot (C_e - C_s) \quad (3.3)$$

Surface : Surface d'échange (surface extérieure des grains)

$$d_p = \frac{6 V_p}{A_p} = \frac{6 V_{cata}}{A_{cata}} \quad \Leftrightarrow \quad A_{cata} = \frac{6}{d_p} V_{cata}$$

$$\Rightarrow \quad A_{cata} = \frac{6}{d_p} V_{Lit\ cata} (1 - \varepsilon) \quad (3.4)$$

Les ouvrages de cinétique physique proposent des corrélations adaptées pour prévoir la conductance de transfert de matière  $k_D$  et de chaleur  $h$ , telle que les formule de type Ranz et Levenspiel :

$$\frac{k_D d_p}{\mathcal{D}} = Sh = 2,0 + 1,8 Re^{1/2} Sc^{1/3} \quad (\text{Nombre de Sherwood})$$

$$\frac{h \cdot d_p}{\lambda} = Nu = 2,0 + 1,8 Re^{1/2} Pr^{1/3} \quad (\text{Nombre de Sherwood})$$

Où :  $Re = \frac{\rho U_0 d_p}{\mu}$  ;  $Sc = \frac{\mu}{\rho \mathcal{D}}$  et  $Pr = \frac{\mu c_p}{\lambda}$  sont respectivement les nombres de Reynolds, Schmidt et Prandtl,  $U_0$  la vitesse en fût vide\*,  $d_p$  le diamètre équivalent du grain,  $\rho$ ,  $\eta$  et  $\mathcal{D}$ ,  $\lambda$  et  $c_p$  respectivement les masse volumique, viscosité dynamique, diffusivité moléculaire du fluide, conductivité thermique, capacité thermique massique du fluide.

D'après l'équation (1), en présence d'une consommation élevée au sein de la particule ( $C_s \approx 0$ ), le flux maximal capable de traverser la couche limite externe est :

$$F_{max} = k_D \cdot Surface \cdot C_e \quad (3.5)$$

\* La "vitesse en fût vide" est la vitesse moyenne qu'aurait le liquide dans le tube en absence de milieu poreux (tube vide). C'est le débit traversant le tube divisé par la surface de la section droite.

**Exercice d'application :**

Un lit de catalyseur de  $0,8 \text{ m}^3$  et de porosité externe  $\varepsilon = 0,4$  est traversé par un fluide à la vitesse en fût vide de  $0,5 \text{ m s}^{-1}$ .

Les particules de catalyseur sont de forme sphérique, de  $6 \text{ mm}$  de diamètre.

Le fluide passant est un liquide qui a une masse volumique de  $1000 \text{ kg m}^{-3}$  et une viscosité dynamique de  $6 \times 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ . Il contient un constituant réactif de concentration  $100 \text{ mol m}^{-3}$  et de diffusivité  $9 \times 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ , qui subit à la surface des grains une réaction de décomposition très rapide.

Quel est le débit maximal  $F_{\max}$  de transformation du réactif en présence de limitation par le transfert externe ?

**Solution :**  $F_{\max} = 7,5 \text{ mol s}^{-1}$

### III.2. Transport interne dans d'un grain de catalyseur solide (Lois de Fick)

Le solide poreux est assimilé à un milieu pseudo-homogène dans lequel le transfert se fait par diffusion selon la loi de Fick, caractérisée par une diffusivité effective  $D_e$  :

$$\vec{N}_D = - D_e \cdot \overrightarrow{\text{grad}} C \quad (3.6)$$

$N_D$  est la densité de flux rapportée à l'unité de surface de solide poreux et c'est la concentration qui règne localement dans le fluide des pores. Mais, il faut bien souligner que dans cette équation (Eq. ), c'est la concentration  $C$  dans le fluide libre emplissant les pores qui intervient (figure 3.1.), et non pas la concentration moyenne dans le solide. Précisions ce point dans le cas d'une diffusion monodimensionnelle.

$D_e$  doit être déterminée expérimentalement. Lorsque la distribution des diamètres de pores est resserrée,  $D_e$  s'exprime en fonction de la diffusivité  $D$  dans le fluide des pores et de la porosité interne  $\varepsilon_p$  :

$$D_e = \varepsilon_p \cdot D / \tau_p \quad (3.7)$$

$\tau_p$  est la tortuosité des pores, généralement comprise entre 2 et 7.

Si le fluide est un liquide,  $D$  est simplement la diffusivité moléculaire du constituant considéré. Si le fluide est un gaz, deux cas se présentent suivant les valeurs relatives du libre parcours moyen du gaz et du diamètre moyen  $d$  des pores :

$$\ell = \frac{RT}{\pi\sqrt{2}PN\sigma^2} \quad (3.8)$$

avec :  $\mathcal{N}$  nombre d'Avogadro,  
 $\sigma$  diamètre moyen des molécules,  
 $P$  pression ;

si  $\ell \ll \delta$ ,  $D$  s'identifie à la diffusivité moléculaire  $\mathcal{D}$ ,

si  $\ell \gg \delta$ ,  $D$  s'identifie à la diffusivité de Knudsen :

$$D_k = \frac{1}{3}\sigma\sqrt{\frac{RT}{\pi M}} \quad (3.9)$$

$$\left( D_k = 1,534 \sigma \sqrt{\frac{T}{M}} \text{ en unités SI} \right)$$

avec  $M$  masse molaire du constituant gazeux.

La figure 3.2. représente l'un des modèles les plus simples, où le volume interne accessible au fluide est supposé constitué d'un faisceau de canaux sinueux débouchant à la surface. Soit  $\varepsilon_p$  la porosité interne (Volume des pores / Volume total).

En raison du caractère aléatoire des pores, il est facile de voir que toute surface unité normale à Oz au sein du solide contient en moyenne une surface de « trous » égale à  $\varepsilon_p$  et une surface de « plein » égale à  $(1 - \varepsilon_p)$ .

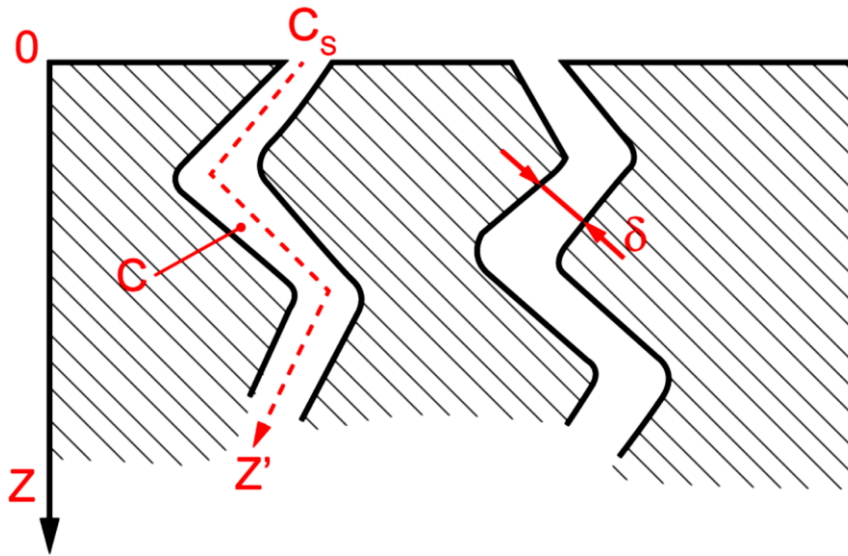


Figure 3.2. Le modèle des pores tortueux.

On suppose qu'il existe un gradient de concentration  $C$  d'un certain constituant au sein du fluide des pores. Par unité de section droite de pore, le flux transporté par diffusion dans le fluide est d'après la lois de Fick :

$$N' = -D \cdot \frac{dC}{dz'} \quad (3.10)$$

Où  $z'$  est compté le long de l'axe du pore et  $D$  est une diffusivité axiale dans le pore. Le trajet selon  $z'$  est plus long que selon  $Oz$  (normale à la surface extérieure). En supposant que  $z'/z = \tau_p$ , la formule (eq) devient :

$$N' = -\frac{D}{\tau_p} \cdot \frac{dC}{dz} \quad (3.11)$$

$N$  sera donc la densité de flux comptée le long de  $Oz$ , trous et pleins compris. D'après le rapport des surfaces :

$$N = \varepsilon_p \cdot N'$$

On peut écrire (avec toutes les considérations de  $D$  déjà citées):

$$N = -\frac{\varepsilon_p D}{\tau_p} \cdot \frac{dC}{dz} \quad (3.12)$$

De même, le transfert de chaleur interne se fait par conduction avec une conductivité effective  $\lambda_e$  telle que :

$$\vec{N}_w = -\lambda_e \cdot \overrightarrow{\text{grad}} T \quad (3.13)$$

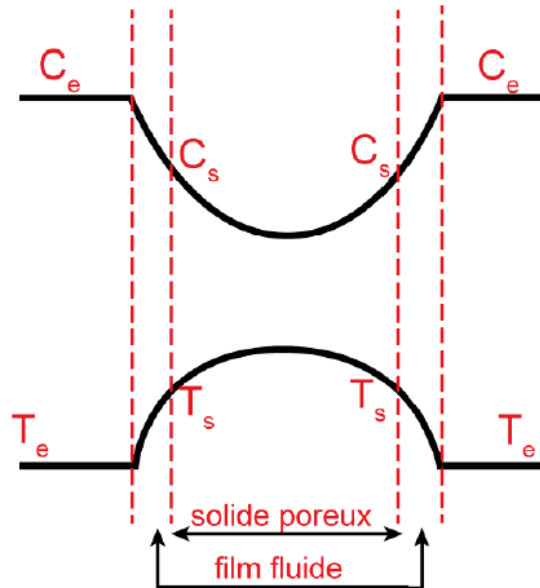


Figure 3.3. Profils de concentration et de température au sein d'un grain poreux.

### III.3. Diffusion de matière et de chaleur à l'extérieur et à l'intérieur d'un grain de catalyseur (Module de Thiele)

Traitons, à titre d'exemple, le cas d'une réaction de décomposition catalytique d'un constituant A de concentration C à l'intérieur d'un catalyseur poreux en présence de diffusion externe et interne.

Le réactif A se décompose à mesure qu'il pénètre par diffusion dans le grain poreux. Les équations de bilans de matière et de chaleur s'écrivent :

$$D_e \cdot \frac{d^2 C}{dz^2} = r \quad (3.14)$$

$$\lambda_e \cdot \frac{d^2 T}{dz^2} = r \cdot \Delta H$$

Les conditions aux limites sont, à la surface ( $z=0$ ) :

$$-D_e \cdot \frac{dC}{dz} = k_D \cdot (C_e - C_s)$$

$$-\lambda_e \cdot \frac{dT}{dz} = h \cdot (T_e - T_s)$$

Ces relations traduisent la continuité des flux externe et interne. Au centre de la plaque ( $z = L$ ), par raison de symétrie :

$$\frac{dC}{dz} = \frac{dT}{dz} = 0$$

Par analyse dimensionnelle et en supposant la réaction d'ordre  $n$  :  $r = A e^{\left(\frac{-E}{RT}\right)} \cdot C^n$

( $k = A e^{\left(\frac{-E}{RT}\right)}$ ), plusieurs groupements adimensionnels apparaissent dont :

Le critère ou le module de Thiele :

$$\phi_s^2 = \frac{r_s L^2}{D_e C_s} \quad (3.15)$$

- $r_s$  la vitesse calculée dans les conditions de surface ( $C_s, T_s$ )
- $L$  dimension caractéristique qui désigne le rapport du volume à la surface externe du grain,  $L = \frac{V_p}{A_p}$  (particule sphérique :  $L = d_p/6$ )
- $D_e$  Diffusivité effective dans les grains ( $m^2 s^{-1}$ )
- $C_s$  Concentration à la surface.

Soit  $\bar{r}$  la vitesse moyenne apparente de la réaction rapportée à l'unité de volume du grain, Nous définissons les facteurs d'efficacité  $\eta_s$  et  $\eta_e$  par les relations :

$$\bar{r} = r_s \eta_s = r_e \quad (3.16)$$

$\eta_s$  facteur d'efficacité dans les conditions de surface.

$\eta_e$  facteur d'efficacité dans le fluide externe.

$r_e$  vitesse calculée dans les conditions du fluide externe.

L'étude du système conduit à distinguer deux régimes limites :

- $\phi_s^2 \ll 1$  on est en « régime chimique », non perturbé par la diffusion :  $C = 1$  (soit  $C = C_s$ ) et  $\eta_s = 1$  ; toute la particule est facilement accessible au réactif ;
- $\phi_s^2 \gg 1$  on est en « régime diffusionnel », entièrement limité par la diffusion :  $C = \exp(-\phi_s(z/L))$  et  $\eta_s = 1/\phi_s$

L'inconvénient du module de Thiele défini par l'équation (eq) est que son calcul fait appel à la vitesse vraie  $r_s$  qu'on ne connaît pas avec certitude si l'on soupçonne précisément une falsification de la cinétique par la diffusion. Weisz a proposé un critère modifié entièrement fondé sur des grandeurs observables :

$$\phi'_s = \eta_s \phi_s^2 = \frac{\bar{r}L^2}{D_e C_s} \quad (3.17)$$

Le régime est, là encore, déterminé par la position de  $\phi_s$  par rapport à 1.

- En « régime chimique »,  $\eta_s = 1$  et  $\phi_s^2 \ll 1$ , donc  $\phi'_s = \phi_s^2 \ll 1$ ,
- En « régime diffusionnel »,  $\eta_s \phi_s = 1$ , donc  $\phi'_s = \phi_s \gg 1$ .

**Exercice d'application :**

Un réactif se décompose à raison de  $8 \text{ mol s}^{-1}$  dans un lit catalytique de  $0,5 \text{ m}^3$  (porosité externe 0,4) à  $600 \text{ K}$  sous une pression de  $1 \text{ bar}$ . Le lit est constitué de grains sphérique de diamètre  $d_p = 15 \text{ mm}$ . La diffusivité effective dans les grains est  $D_e = 2 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ .

- 1- Démontrer que la dimension caractéristique pour une particule sphérique est donnée par l'expression : «  $L = \frac{d_p}{6}$  ».
- 2- Si on considère que ce gaz se comporte comme un gaz parfait, trouver le type du régime de fonctionnement de ces grains ?

**Solution :**  $\phi'_s = 4,16 \gg 1 \quad \Rightarrow \quad$  Le régime est diffusionnel

## Chapitre IV

### Cinétique de désactivation et régénération des catalyseurs

#### Sommaire :

<b>IV.1. Désactivation des catalyseurs</b> .....	64
IV.1.1. Désactivation par empoisonnement .....	65
IV.1.2. Désactivation par encrassement et dépôt de coke ou de carbone.....	65
IV.1.3. Désactivation par dégradation chimique, physique ou mécanique.....	67
<b>IV.2. Cinétique de désactivation des catalyseurs</b> .....	68
IV.2.1. Lois phénoménologiques .....	69
IV.2.2. Détermination expérimentale de la cinétique de désactivation .....	70
IV.2.2.1. <i>Désactivation lente</i> .....	70
IV.2.2.2. <i>Désactivation rapide</i> .....	71
<b>IV.3. Cinétique de régénération des catalyseurs</b> .....	72

## IV.1. Désactivation des catalyseurs

Pour comprendre la désactivation des catalyseurs utilisés au laboratoire ou dans l'industrie, il est nécessaire de définir ses caractéristiques, si possible de la modéliser, et d'identifier les facteurs qui en sont responsables : poisons, dépôts divers provenant de l'alimentation ou formés pendant la transformation de mise en œuvre (coke et carbone), dégradations chimique, physique ou mécanique et les modifications négatives des catalyseurs qu'ils induisent.

Les mécanismes de désactivation des catalyseurs solides peuvent être classés en trois grandes catégories (figure 4.1.) :

- empoisonnement ;
- dépôt de composés lourds (encrassement, cokage et formation de carbone) ;
- dégradation ou décomposition.

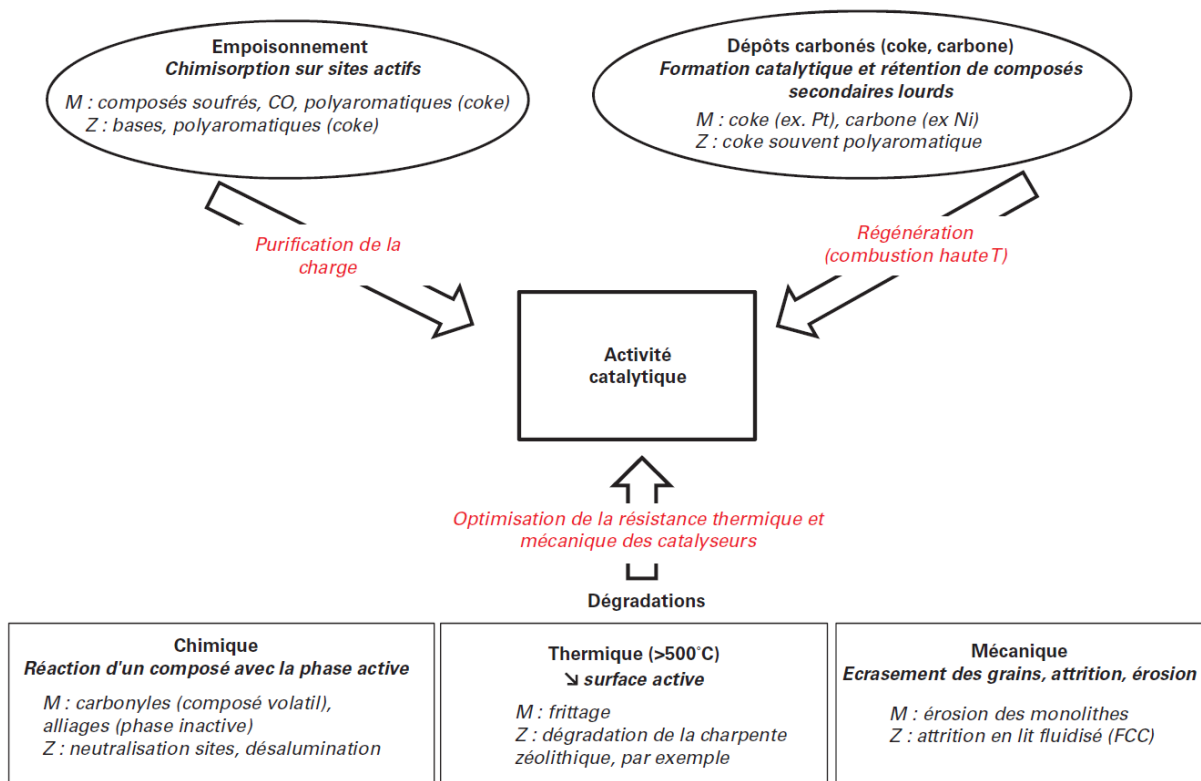


Figure 4.1. Désactivation des catalyseurs métalliques (M) et des zéolithes (Z). Causes, effets et solutions.

### IV.1.1. Désactivation par empoisonnement

L'empoisonnement des catalyseurs s'explique par la compétition pour la chimisorption sur les sites actifs entre les molécules de réactif et celles d'impuretés de la charge (ou de produits)

Les poisons sont classés en fonction de leur nature chimique, de leur affinité pour les sites actifs, de leur mode d'interaction avec ceux-ci, ou encore des réactions qu'ils désactivent. Ainsi, les principaux poisons des métaux sont classés en trois grandes catégories selon que leur interaction se fait par :

- i) des orbitales s et p : composés des éléments des groupes VA et VIA tels que N, P, As, Sb, O, S, Se, Te ou encore des éléments du groupe VIIA : F, Cl, Br, I, des halogénures volatils pouvant alors être formés ;
- ii) des liaisons multiples avec donation en retour : CO, NO, HCN, benzène ;
- iii) occupation des orbitales d ou formation d'alliages : Pb, Hg, Bi, Sn, Zn, Cd, Cu, Fe.

Les poisons les plus communs des catalyseurs utilisés dans quelques procédés industriels importants sont listés dans le tableau 4.1. :

Tableau 4.1. Poisons de catalyseurs utilisés industriellement.

Procédé	Catalyseur	Poison
Craquage (FCC)	Zéolithes acides	Bases organiques, NH <sub>3</sub> , métaux (Ni, V, etc.)
Hydrocraquage	Pt ou Pd/zéolithe	NH <sub>3</sub> , S, Se, Te, P
Hydrotraitements des lourds	CoMoS/SiO <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Asphaltènes, N, Ni, V, etc.
Vaporéformage	Ni	H <sub>2</sub> S, As
Hydrogénation-déshydrogénation	Ni, Pt, Pd	S, P, As, Zn, Hg, Pb, etc.
Synthèse de NH <sub>3</sub>	Fe, Ru	O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, CO, S
Synthèse Fischer Tropsch	Co et Fe	H <sub>2</sub> S, COS, As, NH <sub>3</sub> , métaux carbonyles
Oxydation de l'éthylène en oxyde	Ag	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
Oxydations sélectives	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	As, Fe, K. etc.
Oxydation totale	Pt, Pd	Pb, P, Zn, SO <sub>2</sub> , Fe

### IV.1.2. Désactivation par encrassement et dépôt de coke ou de carbone

D'autres composés, essentiellement carbonés, dont la formation implique la transformation catalytique des réactifs, se déposent également sur le catalyseur. Tous ces composés limitent ou bloquent l'accès aux sites actifs provoquant la désactivation du

catalyseur. Seule la désactivation par les dépôts carbonés formés sur les catalyseurs est considérée ici. Ces dépôts sont généralement classés en deux grandes catégories :

- carbonés, formés sur les métaux ;
- cokes résultant de la transformation secondaire des réactifs organiques en produits plus lourds sur de très nombreux catalyseurs (oxydes acides, métaux supportés, etc.).

Les particularités de la formation des carbonés sur les métaux sont les suivantes. Au cours des réactions d'hydrocarbures ou de CO catalysées par les métaux, du carbone peut se former, conduisant à la formation de carbures métalliques, encapsulant les sites métalliques ou formant des filaments avec la particule de métal à son sommet. La désactivation par le carbone des métaux supportés a donc plusieurs origines :

- chimique notamment par formation de carbure ;
- physique, par blocage de l'accès aux sites actifs, encapsulation des cristallites de métal, blocage des pores et même par destruction du catalyseur par des filaments de carbone.

En reformage à la vapeur, une attention particulière doit être portée à la formation de ce carbone filamenteux, la vitesse de celle-ci pouvant devenir suffisamment grande pour provoquer le blocage des pores et la destruction du catalyseur en quelques heures.

La désactivation des catalyseurs solides par le coke est due à l'empoisonnement de leurs sites actifs ou/et à la limitation ou au blocage de leur accès par les molécules de réactifs ou de la désorption des molécules de produit.

Lors d'un empoisonnement, un seul site actif est généralement désactivé par molécule de coke (toxicité,  $T_{ox} = 1$ ), la désactivation pouvant toutefois être limitée en cas de compétition avec les molécules de réactifs pour la chimisorption sur les sites actifs ( $T_{ox} < 1$ ) ou plus importante si la molécule de coke est suffisamment volumineuse pour interagir avec plusieurs sites actifs ( $T_{ox} > 1$ ).

La désactivation par blocage est souvent beaucoup plus marquée ; ainsi une seule molécule de coke peut bloquer l'accès des molécules de réactif à tous les sites actifs d'une cage ou d'un canal de zéolithe. Par ailleurs, ce second mode a également un effet plus marqué sur la diminution du volume poreux accessible aux molécules de réactifs et

produits de réaction. Le rapport  $V_R / V_A$  des valeurs des volumes réellement et apparemment occupés par le coke (estimé par modélisation moléculaire) et déduit des mesures de physisorption permet d'estimer l'importance de ce blocage.

Le coke se forme très rapidement à partir de certaines molécules de réactifs ou d'impuretés (coke maker molecules) qui sont particulièrement réactives (par exemple, les diènes en catalyse acide) et/ou fortement retenues sur la surface externe ou dans les micropores (par exemple, les polyaromatiques).

L'origine de l'influence positive de la force et de la densité des sites acides protoniques sur la vitesse de cokage, démontré sur des réactions d'hydrocarbures catalysées par des zéolithes acides est précisée.

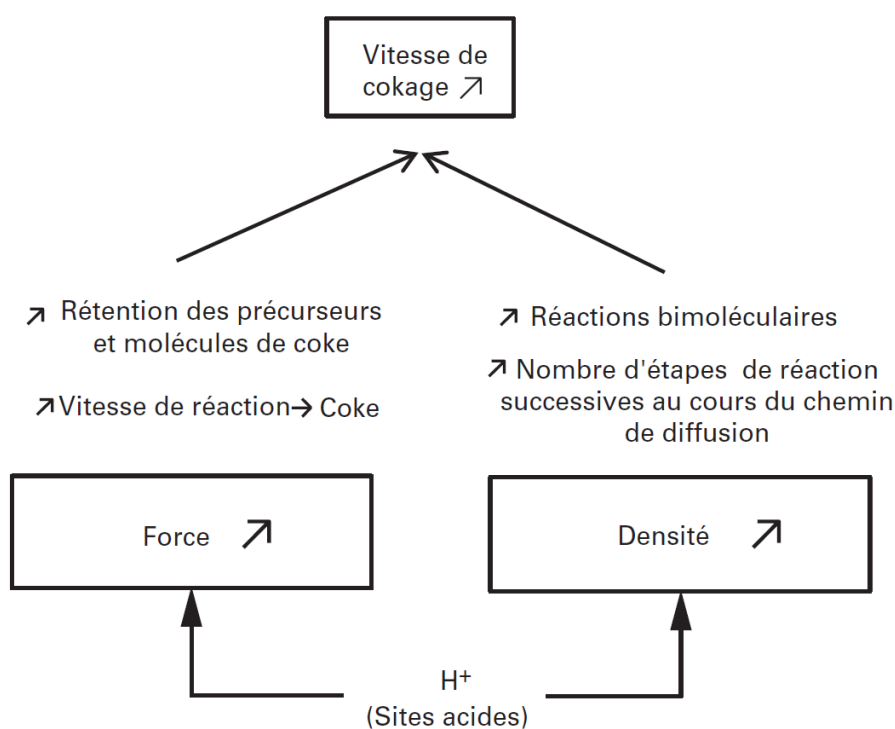


Figure 4.2. Influence des propriétés des sites acides des catalyseurs sur la vitesse de cokage.

#### IV.1.3. Désactivation par dégradation chimique, physique ou mécanique

Les températures élevées induisent des altérations chimiques, texturales et structurales des catalyseurs solides qui peuvent provoquer des diminutions importantes de leur activité et/ou de leur sélectivité.

Ces altérations peuvent se produire à tous les stades de leur vie, non seulement au cours de la transformation qu'ils catalysent (points chauds dans les processus très exothermiques, etc.) et de la régénération par combustion de coke mais aussi pendant les étapes de prétraitement (calcination, réduction, etc.). Les dégradations qu'elles provoquent peuvent être classées en trois catégories :

- perte de surface active par croissance des cristallites du support ou de la phase active (frittage) ;
- transformations chimiques des phases actives en phases inactives par réaction du catalyseur avec la phase fluide ou à l'état solide ;
- production de composés volatils par réaction avec la phase fluide.

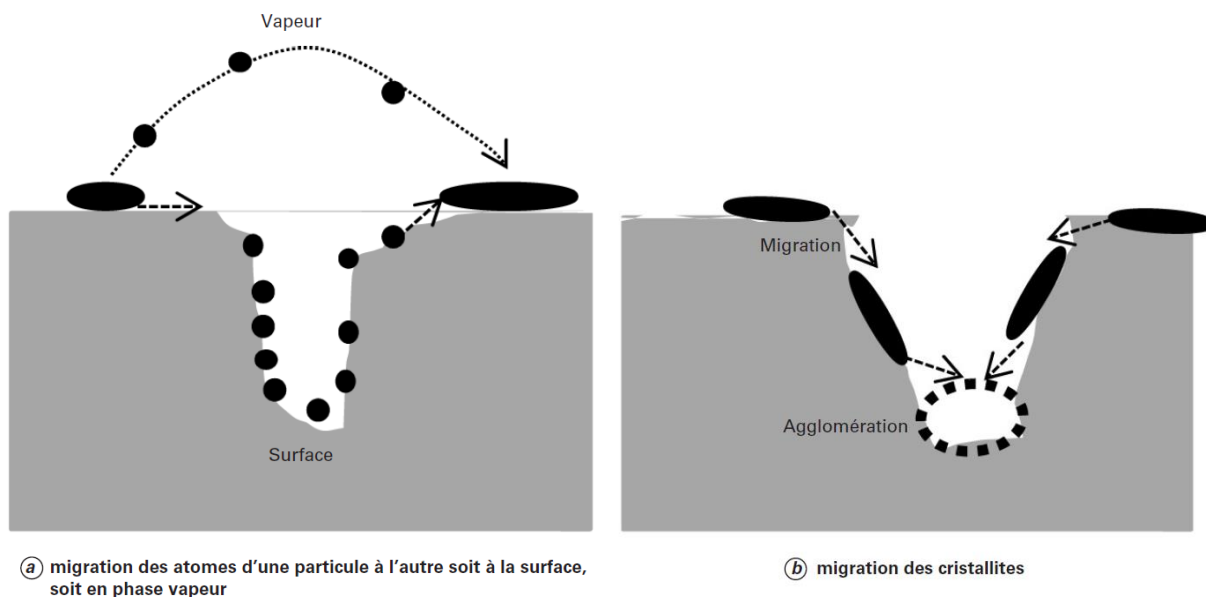


Figure 4.3. Frittage des espèces métalliques.

## IV.2. Cinétique de désactivation des catalyseurs

La désactivation est un phénomène d'une très grande importance pour la pratique industrielle, car l'activité d'un catalyseur se détériore au fur et à mesure de son utilisation. Pour rendre compte de ce phénomène, on va définir une grandeur « a » qui, d'un point de vue formel, définit l'activité instantanée du catalyseur par le rapport :

$$a = \frac{r}{r_0} \quad (4.1)$$

Avec :  $r$  vitesse à l'instant d'observation,

$r_0$  vitesse à l'instant initial.

Pour être plus précis, « a » est une grandeur locale définie en un point du grain de catalyseur, tandis que l'on peut définir une activité apparente à partir des vitesses apparentes au niveau du grain de catalyseur, ce qui a le mérite d'englober d'éventuelles limitations diffusionnelles :

$$\bar{a} = \frac{\bar{r}}{r_0} \quad (4.2)$$

Il est donc très important de connaître la manière dont « a » varie en fonction du temps, car c'est une donnée vitale pour définir la conduite de la réaction (dans un réacteur évidemment). C'est la raison pour laquelle on représente cette désactivation par des lois phénoménologiques.

#### IV.2.1. Lois phénoménologiques

Considérons une réaction



catalysée par un solide subissant une désactivation. Si, en l'absence de désactivation, la cinétique de la réaction est de la forme :

$$r_0 = kC_A \quad (4.3)$$

en vertu de (6) on obtient :

$$r = kaC_A \quad (4.4)$$

Pour tenir compte de la modification de « a » en fonction du temps et des conditions physico-chimiques, on définit une vitesse de désactivation  $r_d$  :

$$r_d = \left( -\frac{da}{dt} \right) = k_d a^d C_{PP}^m \quad (4.5)$$

avec  $C_{PP}$  concentration d'un « poison » ou d'un précurseur de poison présent dans le mélange réactionnel,

$k_d$  constante cinétique qui obéit à une loi de la forme d'Arrhenius :

$$k_d = A_d \exp(-E_d/RT) \quad (4.6)$$

$m$  et  $d$  ordres d'empoisonnement et de désactivation.

Sans vouloir entrer dans les détails qui règlent cette désactivation, on peut cependant citer les mécanismes principaux qui peuvent intervenir : modifications structurales, frittage, recristallisation, dépôt de produits parasites sur les sites actifs, en particulier le carbone. On se contente souvent de rechercher une loi empirique en se fondant sur la relation (9) dans laquelle  $d$  prend la valeur 0 ou 1 et  $m$  une valeur souvent comprise entre 0 et 3.

## IV.2.2. Détermination expérimentale de la cinétique de désactivation

### IV.2.2.1. Désactivation lente

Dans ce cas, on peut considérer que les équations en régime per manent peuvent s'appliquer sur la phase gazeuse et que l'activité du catalyseur subit une lente perte d'activité au cours du temps.

$$\frac{d\bar{a}}{dt} = \bar{a}^d \bar{k}_d C_{PP}^m \quad (4.7)$$

Pour simplifier l'approche mathématique, on fait souvent l'hypothèse qu'à chaque instant,  $\bar{a}$  est constant tout le long du volume réactionnel, ce qui en toute rigueur est faux. La même hypothèse est faite pour la concentration  $C_{PP}$ .

### Exercice d'application :

*On étudie la désactivation d'un catalyseur dans un réacteur parfaitement agité continu. Le réactif A se décompose suivant une loi cinétique du premier ordre, le fonctionnement du réacteur est supposé isotherme et isochore. La désactivation se fait suivant une loi du premier ordre et elle est indépendante de la concentration en poison.*

Les bilans s'écrivent :

$$\left. \begin{aligned} F_{A0} X_A &= \bar{a} \bar{k} C_{A0} (1 - X_A) (1 - \varepsilon) V_R \\ \frac{d\bar{a}}{dt} &= k\bar{a} \end{aligned} \right\}$$

*En toute rigueur, dans l'écriture du bilan sur la phase gazeuse, on aurait dû tenir compte d'un terme d'accumulation ; mais lorsque l'on est en présence d'une désactivation lente, ce terme peut être négligé.*

La résolution de ce système d'équations conduit à :

$$\left. \begin{aligned} \bar{a} &= e^{-k_d t} \\ X_A &= \frac{e^{-k_d t} k \tau (1 - \varepsilon)}{1 + e^{-k_d t} k \tau (1 - \varepsilon)} \quad \text{soit} \quad \frac{X_A}{1 + X_A} = e^{-k_d t} k \tau (1 - \varepsilon) \end{aligned} \right\}$$

On met en œuvre cette réaction catalytique en réacteur parfaitement agité et on mesure à intervalle régulier la conversion des réactifs à la sortie du réacteur. Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

<b>Temps (min)</b>	0	30	60	90	120	150	180
<b>X<sub>A</sub></b>	0,8	0,757	0,708	0,654	0,595	0,534	0,472

Le dépouillement de ces mesures, en portant le logarithme népérien  $X_A/(1-X_A)$  en fonction du temps, conduit à une droite de pente  $-k_d$ . On trouve  $k_d = 8,33 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ .

#### IV.2.2.2. Désactivation rapide

Ce cas se rencontre lorsque les vitesses de réaction et de désactivation sont du même ordre. L'activité du catalyseur baisse très vite de telle sorte que l'on est obligé de travailler avec une charge catalytique mobile.

En désignant par l'activité moyenne d'un grain de catalyseur ayant l'âge  $\alpha$  depuis son entrée dans le réacteur, par  $\bar{a}(\alpha)$  la distribution des âges internes des grains de catalyseur dans le réacteur, on peut en déduire une activité moyenne du catalyseur sur l'ensemble du milieu réactionnel :

$$\langle \bar{a} \rangle = \int_0^{\infty} \bar{a}(\alpha) I(\alpha) d\alpha \quad (4.8)$$

Si l'on peut considérer le milieu comme parfaitement agité pour la charge catalytique, dans ce cas la distribution des âges internes est identique à la distribution des temps de séjour des grains :

$$I(\alpha) = \frac{1}{\tau_c} \exp\left(-\frac{\alpha}{\tau_c}\right) \quad (4.9)$$

Le bilan de matière s'écrit :

$$F_{A0} - \langle \bar{a} \rangle k C_A^n V_R (1 - \varepsilon) = F_{AS} \quad (4.10)$$

En faisant respectivement varier le temps de passage du réactif et le temps de passage du catalyseur, on peut remonter, en utilisant les hypothèses de fonctionnement d'un réacteur parfaitement agité, aux lois cinétiques de réaction et de désactivation.

### IV.3. Cinétique de régénération des catalyseurs

Lorsque les catalyseurs ne fonctionnent plus correctement, trois options sont possibles : leur régénération, leur utilisation dans une autre application ou leur élimination, la première étant évidemment préférable.

Lorsque la désactivation est rapide, il est nécessaire de renouveler la charge par introduction de catalyseur frais dans le réacteur. Généralement, on associe au réacteur un dispositif de régénération du catalyseur. Afin d'aborder la problématique de la modélisation du système couplé réacteur et régénérateur de manière simple, on utilisera, dans ce qui suit, une loi cinétique linéaire pour la réaction de régénération ; ainsi on considère une réaction simple  $A \rightarrow R$  avec comme loi cinétique :

$$\frac{da}{dt} = k_r(1 - a) \quad (4.11)$$

Considérons le schéma de la figure 4.4.  $W_1$  et  $W_2$  représentent les charges respectives de catalyseurs dans le réacteur et dans le régénérateur,  $Q_S$  le débit de catalyseur recyclé,  $a_1$  et  $a_2$  les activités respectives du catalyseur à la sortie du réacteur et à la sortie du régénérateur.

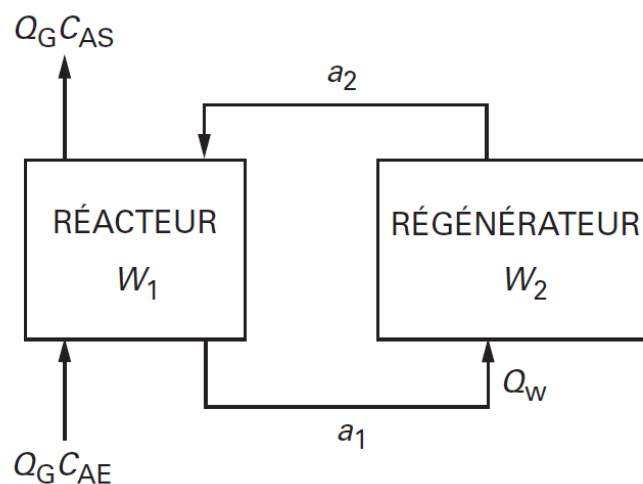


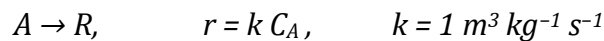
Figure 4.4. Système couplé : Réacteur / Régénérateur.

Exercice d'application :

On souhaite traiter une charge de A à raison de  $1 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ , sous une concentration de  $100 \text{ mol s}^{-1}$  et obtenir une conversion de 90 %.

On constate que l'activité du catalyseur décroît assez rapidement, de sorte que l'on est obligé de s'orienter vers un système couplant un réacteur et un régénérateur.

Avec du catalyseur frais, la loi cinétique de décomposition de A est :



La cinétique de la désactivation est donnée par :

$$-\frac{da}{dt} = k_d a, \quad k_d = 1 \text{ s}^{-1}$$

La cinétique de régénération est donnée par :

$$\frac{da}{dt} = k_r (1 - a), \quad k_r = 0,25 \text{ s}^{-1}$$

On se propose de calculer la charge de catalyseur nécessaire pour obtenir la conversion souhaitée si le catalyseur ne subit pas de désactivation.

Dans le cas d'un système associant un réacteur et un régénérateur, pour calculer la charge minimale de catalyseur nécessaire pour obtenir la conversion souhaitée, on se fixera un débit de recirculation du catalyseur  $Q_w = 10 \text{ kg s}^{-1}$ .

Pour le calcul, on considérera que le réacteur et le régénérateur peuvent être supposés comme parfaitement agités.

**Solution :**

Le bilan dans le réacteur conduit à :

$$F_{AE} - kW C_{AS} = F_{AS}, \quad W = \frac{F_{AE} - F_{AS}}{k C_{AS}} = \frac{100 - 10}{1 \times 10} = 9 \text{ kg}$$

Dans le cas d'un mélange parfait pour le réacteur et pour le régénérateur, la charge minimale de catalyseur mise en œuvre se traduit par la relation :

$$\frac{W_1}{W_2} = \left( \frac{k_r}{k_d} \right)^{1/2}$$

ce qui se traduit par :  $W_2 = 2W_1$

Dans ce cas, compte tenu des valeurs numériques, on en déduit :

$$a_1 = \frac{0,05 W_1}{0,05 W_1 + 0,1 W_1 + 0,005 W_1^2}$$

$$\frac{C_{AS}}{C_{AE}} = 0,1 = \frac{1}{1 + W_1 a_1} = \frac{0,15 W_1 + 0,005 W_1^2}{0,15 W_1 + 0,055 W_1^2}$$

Tous calculs faits, on trouve :

$$W_1 = 270 \text{ kg} \quad \text{et} \quad W_2 = 540 \text{ kg}$$

$$a_1 = 3,33 \times 10^{-2} \quad a_2 = 0,258$$

## Chapitre V

### Introductions aux réactions gaz-liquide

#### Sommaire :

<b>V.1. Introductions aux réactions gaz-liquide</b> .....	
<b>V.2. Transfert sans réaction chimique : « Théorie du double-film pour une interface Gaz-Liquide »</b> .....	
<b>V.3. Transfert avec réaction chimique</b> .....	
V.3.1. Le Régime de pseudo-premier ordre.....	
V.3.2. Le Régime de deuxième ordre .....	

## V.1. Introductions aux réactions gaz-liquide

Les réactions entre deux fluides non miscibles sont fréquentes dans la pratique industrielle. Le tableau ci-dessous en donne des exemples pour les réactions Gaz-Liquide.

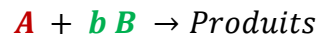
On y peut ajouter les fermentations aérobies, les hydrotraitements des coupes pétrolières et l'hydrogénation, le lavage des gaz pour la lutte contre la pollution et la récupération de produits valorisables.

Tableau 5.1. Exemple de réactions industrielles Gaz-Liquide.

Réactions Gaz-Liquide		
Gaz	Liquide	Produits
<u>CO<sub>2</sub></u>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , amine aq Chaux, sulfure de Ba	CaCO <sub>3</sub> , BaCO <sub>3</sub>
<u>O<sub>2</sub></u> (air) (air)	CuCl Aldéhydes Cyclohexane Cumène Toluène	CuCl <sub>2</sub> , oxichlorure de Cu Acides, anhydrides Acide adipique Hydroperoxyde de cumène Acide benzoïque
<u>Cl<sub>2</sub></u>	Benzène, toluène, phénols C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (solvants)	Dérivés chlorés Dérivés chlorés
<u>SO<sub>3</sub></u>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Oléum
<u>NO<sub>2</sub></u>	Eau	HNO <sub>3</sub>
<u>CS<sub>2</sub></u>	Amines aq	Dithiocarbamates
<u>HCl, HBr</u> <u>HBr</u> <u>HCl</u>	Alcools Alpha-oléfines Vinylacétylène	Halogénures d'alkyle Bromure d'alkyle Chloroprène
<u>Oléphines</u> Isobutène Butadiène Butènes Acétylène Ethylène	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> aq Coplexes cuivreux H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> aq CuCl ag Chlorure de soufre	Tertiobutanol  Butanol secondaire Vinylacétylène Dichlorodiéthylsulfure

En général, plusieurs constituants présents dans l'une des phases doivent se transférer dans l'autre phase pour y réagir avec d'autres constituants. Le phénomène de base est donc un transfert de matière avec réaction chimique simultanée.

Considérons la réaction de stœchiométrie



Dans un milieu diphasique, A est contenu dans une phase, B dans l'autre et nous supposons que la réaction a lieu exclusivement dans la phase contenant B. Ce type de réactions se réalise au sein de contacteur fluide-fluide (gaz-liquide), conçu pour assurer une aire interfaciale suffisante pour assurer le transfert de A dans la phase réactive.

## V.2. Transfert sans réaction chimique : « Théorie du double-film pour une interface Gaz-Liquide »

Le transfert de matière gaz-liquide et liquide-liquide est souvent représenté par la théorie du double film (Lewis et Whitman, 1924). Cette théorie est basée sur les hypothèses suivantes :

- Il existe entre les 2 phases en contact une interface sans épaisseur physique ;
- À l'interface les concentrations de l'espèce A dans les deux phases sont en équilibre thermodynamique : loi de Henry ;
- La concentration de A au cœur du liquide et du gaz est considérée uniforme du fait de la turbulence ;
- De part et d'autre de l'interface se développe un film d'épaisseur respective «  $e_L$  », côté liquide et «  $e_G$  » côté gaz, dans lesquels un gradient de concentration de A apparaît ;
- Le transport de A dans ces deux films a lieu exclusivement par diffusion moléculaire : loi de Fick ;
- Chaque film est alors caractérisé par un coefficient de transfert «  $k_L$  » côté liquide et «  $k_G$  » côté gaz dont la valeur dépend des propriétés hydrodynamiques.

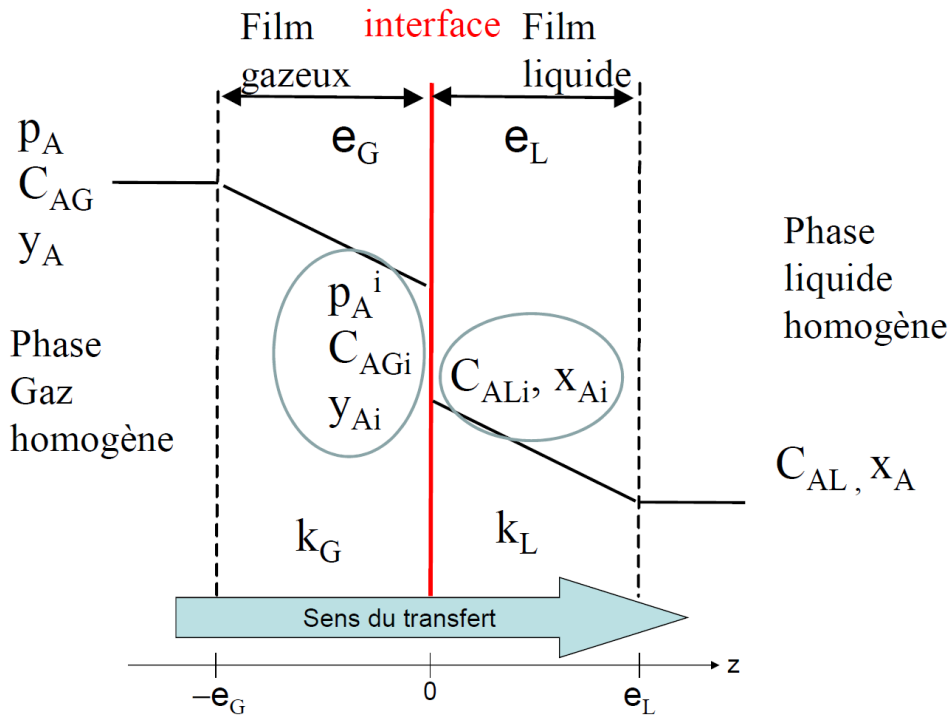


Figure 5.1. Représentation de la théorie du double film sur une interface gaz-liquide.

Les expressions des densités de flux de matière dans le film ( $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ) en fonction des coefficients de transfert de film **locaux**  $k_L$  et  $k_G$  s'écrivent :

$$N_A = k_L^0 \cdot (x_{Ai} - x_A) = k_G^0 \cdot (Y_A - Y_{Ai}) \quad (5.1) \quad k_L^0 \text{ et } k_G^0 \text{ en } \text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$$

$$N_A = k_L \cdot (C_{ALi} - C_{AL}) = k_G \cdot (C_{AG} - C_{AGi}) \quad (5.2) \quad k_L \text{ et } k_G \text{ en } \text{m s}^{-1}$$

Avec :

$N_A$  : La densité de flux de matière de A dans le film.

Le transport de A dans ces deux films se fait exclusivement par diffusion moléculaire représenté par la loi de Fick :

$$N_A = -D_A \frac{\partial c_A}{\partial z} \quad (5.3)$$

Soit :

$$N_A = D_{AL} \frac{(C_{ALi} - C_{AL})}{e_L} = D_{AG} \frac{(C_{AG} - C_{AGi})}{e_G}$$

D'où l'épaisseur des films :

$$e_L = \frac{D_{AL}}{k_L} \text{ et } e_G = \frac{D_{AG}}{k_G}$$

Les deux films sont vus comme une boîte noire. On définit alors :

$x_A^*$ ,  $C_{AL}^*$  : composition d'une phase liquide en équilibre avec la phase vapeur  $y_A$ ,  $C_{AG}$

$Y_A^*$ ,  $C_{AG}^*$  : composition d'une phase vapeur en équilibre la phase liquide  $x_A$ ,  $C_{AL}$

Les expressions des densités de flux de matière ( $\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ) en fonction des coefficients de transfert **globaux**  $K_L$  et  $K_G$  s'écrivent :

$$N_A = K_L^0 \cdot (x_A^* - x_A) = K_G^0 \cdot (Y_A - Y_A^*) \quad (5.4) \quad K_L^0 \text{ et } K_G^0 \text{ en } \text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

$$N_A = K_L \cdot (C_{AL}^* - C_{AL}) = K_G \cdot (C_{AG} - C_{AG}^*) \quad (5.5) \quad K_L \text{ et } K_G \text{ en } \text{m s}^{-1}$$

Avec

$$C_{AL}^* He = C_{AG}$$

$$C_{AG}^* = He C_{AL}$$

Et le lien entre les conductances de transfert :

$$\frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_G} = \frac{He}{k_L^0} \quad (5.6)$$

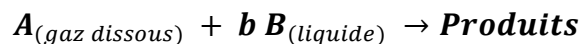
Et on distinct :

➤ Pour le cas d'une solution diluée :  $\frac{K_L}{K_L^0} = \frac{k_L}{k_L^0} = \frac{M_{\text{solvant}}}{\rho_{\text{solvant}}}$

➤ Pour le cas d'un gaz parfait :  $\frac{K_G}{K_G^0} = \frac{k_G}{k_G^0} = \frac{RT}{P}$

### V.3. Transfert avec réaction chimique

Supposons maintenant que A, après avoir traversé le film gazeux et s'être dissous dans le liquide, rencontre B et réagisse suivant la réaction stœchiométrique :



Le soluté qui transfère est consommé dans la phase liquide et sa concentration est maintenue faible.

La réaction chimique peut alors entrer en compétition avec la diffusion moléculaire dans le film. Ceci permet d'influencer :

- la vitesse d'absorption de l'espèce (par modification du gradient de concentration dans le film liquide)
- la capacité d'absorption du solvant.

La réaction aura comme expression de vitesse :

$$r = kC_A C_B^n$$

Où  $C_A$  et  $C_B$  désignent les concentrations en phase liquide. Suivant la rapidité de la réaction comparée à la conductivité du film liquide, différentes situations se présentent au voisinage de l'interface. Désignons par  $C_{AL}$  et  $C_{BL}$  les concentrations dans la masse du liquide loin de l'interface. Si la réaction est très lente,  $C_{BL}$  et  $C_{AL} = C_{Ai}$  sont uniformes jusqu'à l'interface : la réaction est case-homogène au sein du liquide et le transfert n'est pas limitatif. A l'opposé, si la réaction est très rapide on observe ..... de la concentration dans le film aussi bien pour A que pour B, et la réaction a lieu dans une zone très étroite, quasiment un « plan de réaction » parallèle à l'interface où A et B se détruisent mutuellement.

### V.3.1. Le Régime de pseudo-premier ordre

Dans cette hypothèse,  $C_B = 1$  l'expression de vitesse de réaction devient :

$$r = kC_A \quad (5.7)$$

Les hypothèses de calcul sont les suivantes :

- A l'interface les concentrations sont à l'équilibre,  $C_{AGi} = He C_{ALi}$  ;
- Les solutions sont considérées diluées ;
- Le régime est permanent dans le film et au sein du liquide ;
- $D_{AL}$  est le coefficient de diffusion de A dans la phase liquide.
- La masse du liquide est considérée comme parfaitement mélangé (localement);
- $C_{AL}$  est la concentration de A dans la phase liquide.

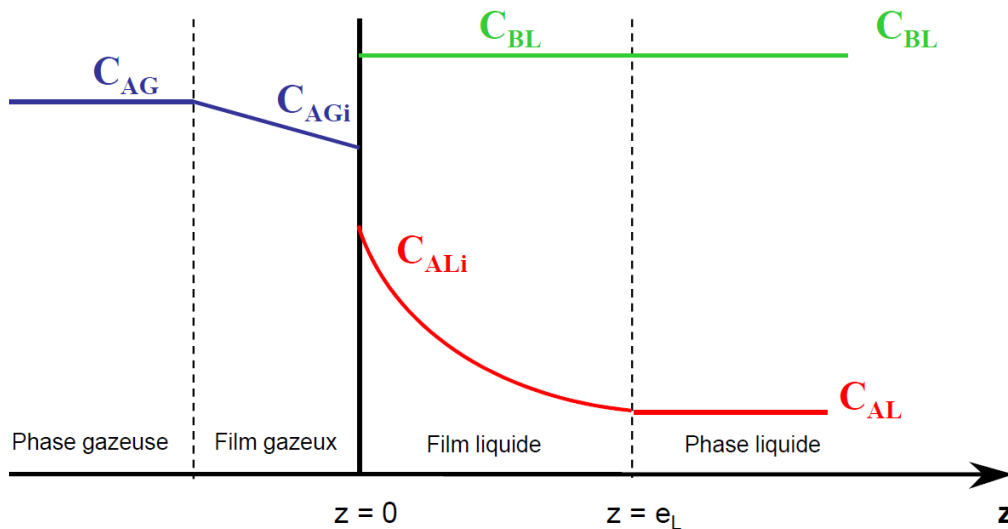


Figure 5.2. Profils de concentration dans le film liquide dans le cas d'une absorption suivie d'une réaction chimique de 1<sup>er</sup> ordre ou pseudo 1<sup>er</sup> ordre :  $r = kC_A$ .

L'établissement du bilan matière en A dans le film permet de :

- Déterminer la concentration de A entre  $z = 0$  et  $z = e_L$
- Déterminer le flux de A transféré à l'interface
- Déterminer le flux de A transféré à la solution
- Déterminer les différentes situations rencontrées selon la vitesse relative des processus transfert et réaction

Bilan matière sur A dans le film liquide :

$$D_{AL} \frac{d^2 C_A}{dz^2} - kC_A = 0 \quad (5.8)$$

$$\Rightarrow \frac{d^2 C_A}{dz^2} - \frac{k}{D_{AL}} C_A = 0$$

de la forme :  $Y'''' - \beta^2 Y = 0$

La solution générale est :

$$C_A = I_1 e^{-\beta z} + I_2 e^{\beta z} \quad \text{avec} \quad \beta = \frac{k}{D_{AL}}$$

Nous utilisons les conditions aux limites :

A l'interface :  $z = 0, C_A = C_{ALi}$

et au sein du liquide :  $z = e_L, C_A = C_{AL}$

On trouve :

$$I_1 + I_2 = C_{ALi}$$

$$I_1 = - \left( \frac{C_{AL} - C_{ALi} e^{\beta e_L}}{2 \sinh \beta e_L} \right)$$

L'expression de  $C_A$  dans le film :

$$C_A = \frac{C_{Ai} \sinh \left\{ Ha \left( 1 - \frac{x}{e} \right) + C_{AL} \sinh \left( Ha \frac{x}{e} \right) \right\}}{\sinh Ha} \quad (5.9)$$

Avec :

$He$  : Nombre de Hatta

Les densités de flux de matière sont calculées à :

- A l'interface gaz-liquide  $N_{A,z=0}$
- et à la transition film-solution  $N_{A,z=e_L}$

Loi de Fick :

$$-\frac{N_A}{D_{AL}} = \frac{dC_A}{dz} = -\beta I_1 e^{-\beta z} + \beta I_2 e^{\beta z} \quad (5.10)$$

Soit en remplaçant :

$$\left\{ \begin{array}{l} N_{A,z=0} = \frac{D_{AL}}{e_L} \left( C_{ALi} - \frac{C_{AL}}{\cosh \beta e_L} \right) \frac{\beta e_L}{\tanh \beta e_L} \\ N_{A,z=e_L} = \frac{D_{AL}}{e_L} \left( \frac{C_{ALi}}{\cosh \beta e_L} - C_{AL} \right) \frac{\beta e_L}{\tanh \beta e_L} \end{array} \right.$$

On introduit  $Ha = \beta e_L$  et, selon le modèle du film,  $k_L = \frac{D_{AL}}{e_L}$  On obtient alors :

$$\left\{ \begin{array}{l} N_{A,z=0} = k_L \left( C_{ALi} - \frac{C_{AL}}{\cosh Ha} \right) \frac{Ha}{\tanh Ha} = k_L C_{ALi} \left( 1 - \frac{f}{\cosh Ha} \right) \frac{Ha}{\tanh Ha} \\ N_{A,z=e_L} = k_L \left( \frac{C_{ALi}}{\cosh Ha} - C_{AL} \right) \frac{Ha}{\tanh Ha} = k_L C_{ALi} \left( \frac{1}{\cosh Ha} - f \right) \frac{Ha}{\tanh Ha} \end{array} \right.$$

Avec  $f = \frac{C_{AL}}{C_{ALi}}$

Le nombre adimensionnel Hatta ( $Ha$ ) est primordial car :

- il donne une information sur la compétition entre la vitesse de réaction et la vitesse de diffusion à l'intérieur du film liquide.
- Il indique où a lieu la réaction chimique.

Ce nombre est donné par l'expression suivante :

$$Ha = \frac{\sqrt{kD_{AL}}}{k_L} \quad (5.11)$$

Signification :

$$Ha^2 = \frac{kD_{AL}}{k_L^2} = \frac{kD_{AL}e_L^2}{D_{AL}^2} = \frac{kC_{ALi}e_LS}{\frac{D_{AL}}{e_L}C_{ALi}S} = \frac{kC_{ALi}V(film)}{\frac{D_{AL}}{e_L}C_{ALi}S} = \frac{kC_{ALi}V(film)}{k_L C_{ALi}S}$$

$$Ha^2 = \frac{\text{débit maximal de réaction de A dans le film}}{\text{débit maximal de diffusion de A dans le film}} \quad (5.12)$$

- Lorsque  $Ha^2 \ll 1$ , le taux de conversion dans le film est négligeable, la réaction a lieu dans le volume du liquide, qui est donc déterminant ;
- Si au contraire,  $Ha^2 \gg 1$ , la réaction a lieu entièrement dans le film, c'est l'aire interfaciale qui est prédominante.

Le critère de Hatta ( $Ha$ ) joue un rôle aussi important dans la théorie du transfert avec réaction chimique que le critère de Thiele dans celle des réactions catalytiques. Les deux critères ont d'ailleurs des définitions qui présentent une certaine similarité.

- Si la réaction a lieu essentiellement dans la masse du liquide, et que l'apport de A est réglé par la résistance du film, alors la densité de flux de transfert est donnée par :

$$N_F = k_L C_{Ai} \quad (5.13)$$

- Si, au contraire, le transfert dans le film est facile, mais que la réaction est limitée par la diffusion de A au sein du liquide, avec de plus l'hypothèse que ..... = constante,

nous nous retrouvons dans une situation déjà rencontrée dans les grains de catalyseur et s'intègre facilement pour donner :

$$N_D = -D_A \left( \frac{dC_A}{dz} \right)_0 = C_{AI} (k C_{BL}^n D_A)^{1/2} \quad (5.14)$$

Nous voyons que :

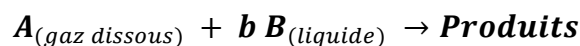
$$Ha = \frac{N_D}{N_F} = \frac{\text{flux maximal de réaction/diffusion}}{\text{flux maximal transférable par le film}} \quad (5.15)$$

La valeur du critère de Hatta va donc nous permettre de caractériser le régime de fonctionnement de la réaction.

- Lorsque Ha est petit ( $Ha^2 \ll 1 \Rightarrow Ha^2 < 0,1 \Rightarrow Ha < 0,3$ ), cela signifie que les possibilités de transfert du film sont grandes devant la consommation chimique et il n'y a pratiquement pas de gradient de concentration à l'interface (régime de réaction lente devant le transfert).
- Si, au contraire, Ha est grand ( $Ha^2 \gg 1 \Rightarrow Ha^2 > 10 \Rightarrow Ha > 3$ ), le débit de consommation peut être beaucoup plus grand que ce que peut transférer le film et la réaction a lieu uniquement dans le film (régime de réaction rapide devant le transfert).

### V.3.2. Le Régime de deuxième ordre

Considérons le cas d'un gaz A qui est absorbé par le liquide où il réagit, de façon irréversible, avec un réactif B dissous selon la stœchiométrie déjà citée, la réaction étant d'ordre 1 par rapport à A et par rapport à B :



Dans cette hypothèse, l'expression de vitesse de réaction devient :

$$r = k C_A C_B \quad (5.16)$$

Les hypothèses de calcul sont les suivantes :

- B n'est pas volatil ;
- A l'interface les concentrations sont à l'équilibre,  $C_{AGi} = He C_{ALi}$ ;
- Les solutions sont considérées diluées ;

- Le régime est permanent dans le film et au sein du liquide ;
- $D_{AL}$  et  $D_{BL}$  coefficients de diffusion de A et B dans la phase liquide.
- La masse du liquide est considérée comme parfaitement mélangé (localement) ;
- $C_{BLE}$  et  $C_{BLS}$  sont les concentrations d'entrée et de sortie en composé B ;
- $C_{ALE}$  et  $C_{ALS}$  sont les concentrations de A en phase liquide en entrée et sortie du contacteur
- Le temps de séjour du liquide dans le contacteur gaz-liquide :  $\tau = \frac{V_{Liq}}{Q_{Liq}}$

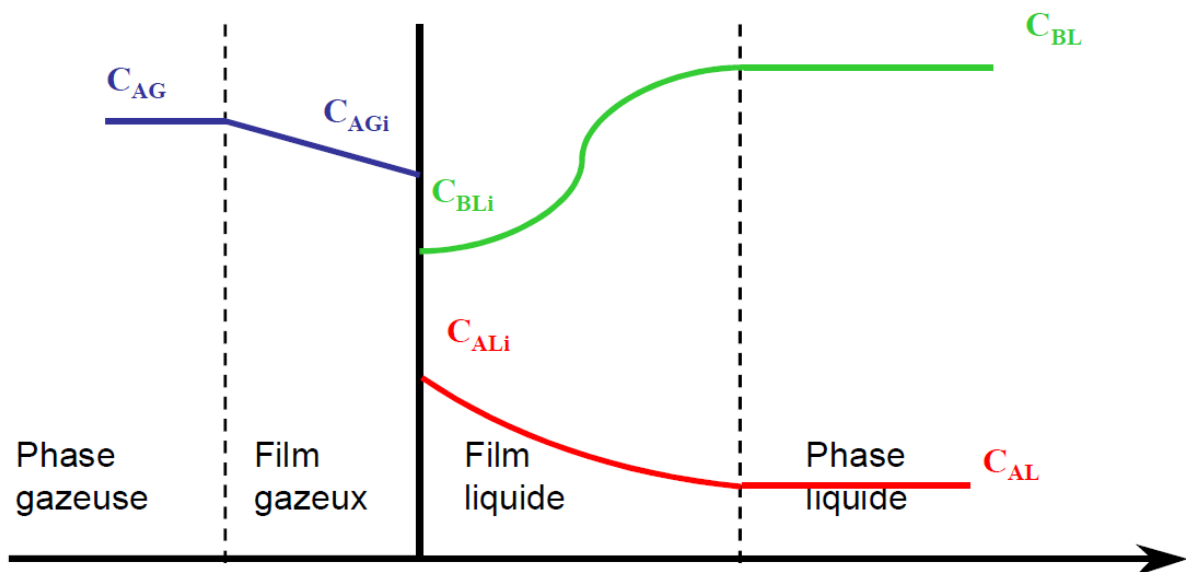


Figure 5.3. Profils de concentration dans le film liquide dans le cas d'une absorption suivie d'une réaction chimique 2ème ordre.

Bilan matière sur A dans le film liquide :

$$D_{AL} \frac{d^2 C_A}{dz^2} - k C_A C_B = 0 \quad (5.17)$$

$$D_{BL} \frac{d^2 C_B}{dz^2} - b k C_A C_B = 0 \quad (5.18)$$

Les conditions aux limites :

A l'interface :  $z = 0, C_A = C_{ALi}$  et  $\left(\frac{dC_B}{dz}\right)_i = 0$

et au sein du liquide :  $z = e_L, C_A = C_{AL}$  et  $C_B = C_{BL}$

Il n'existe pas de résolution analytique du système d'équations dans le cas général d'où l'utilisation de nombres adimensionnels caractéristiques.

Le critère de Hatta pour une réaction deuxième ordre est donné par l'expression suivante :

$$Ha = \frac{\sqrt{kC_{BL}D_{AL}}}{k_L} \quad (5.19)$$

Signification :

$$Ha^2 = \frac{kC_{BL}D_{AL}}{k_L^2} = \frac{kC_{BL}D_{AL}e_L^2}{D_{AL}^2} = \frac{kC_{BL}C_{ALi}e_LS}{\frac{D_{AL}}{e_L}C_{ALi}S} = \frac{kC_{BL}C_{ALi}V(\text{film})}{\frac{D_{AL}}{e_L}C_{ALi}S}$$

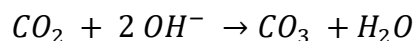
$$Ha^2 = \frac{\text{débit maximal de réaction de A dans le film}}{\text{débit maximal de diffusion de A dans le film}} \quad (5.20)$$

On se retrouve dans les mêmes remarques que pour la réaction du pseudo-ordre 1 :

- Lorsque Ha est petit ( $Ha^2 \ll 1 \Rightarrow Ha^2 < 0,1 \Rightarrow Ha < 0,3$ ), le régime de réaction lente devant le transfert.
- Si, au contraire, Ha est grand ( $Ha^2 \gg 1 \Rightarrow Ha^2 > 10 \Rightarrow Ha > 3$ ), le régime de réaction rapide devant le transfert.

### Exercice d'application :

Considérons l'absorption du  $CO_2$  dans les solutions alcalines, la réaction s'écrit :



Vers  $20^\circ C$ ,  $k$  est de l'ordre de  $5 \cdot 10^3 \text{ m}^3 \text{ kmole}^{-1} \text{ s}^{-1}$

$D_{CO_2} = 1,7 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ,  $D_{OH^-} = 2,8 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$

On absorbe  $CO_2$  sous l'atmosphère (concentration à saturation  $0,03 \text{ m}^{-3}$ ) dans une solution alcaline de concentration  $2 \cdot 10^3$  équivalente  $\text{m}^{-3}$ ,  $K_L$  varie de  $2$  à  $5 \cdot 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$ .

- En quel régime se fait l'absorption.

*Solution*

$$Ha = \frac{\sqrt{kD_{AL}}}{k_L}$$

$$Ha = \frac{\sqrt{5000 \times 1,7 \times 10^{-9}}}{2 \text{ à } 5 \times 10^{-4}}$$

$$Ha = 8 \text{ à } 20$$

$Ha > 3 \Rightarrow$  On se trouve donc en régime de réaction rapide dans le film et la réaction peut être considérée comme de pseudo-premier ordre.

## REFERENCES

- ❖ Jacques Villiermaux, « Génie de la réaction chimique - conception et fonctionnement des réacteurs », Techniques et Documentation-Lavoisier, 1982.
- ❖ Emilian Koller, « Génie chimique -Aide-mémoire », 3e édition, Dunod, Paris, 2009.
- ❖ André Durupthy, Jacques Estienne, Magali Giacino, Alain Jaubert Et Claude Mesnil, « Chimie tout en un », Hachette supérieur, 2010.
- ❖ Michel Guisnet et Ludovic Pinard, « Catalyse hétérogène : désactivation et régénération des catalyseurs », J 1265, Techniques de l'ingénieur Catalyse et procédés Catalytiques, 2014.
- ❖ Jean-Léon Houzelot, « Calcul des réacteurs catalytiques - Approche préliminaire », J 4025, Techniques de l'ingénieur Catalyse et procédés Catalytiques, 2005.
- ❖ J.P. Moulin, « Génie des procédés – Réacteurs, Echangeurs de chaleur, Echangeurs de matière », Centrale Paris, tome 2, 2005.
- ❖ Michel Guisnet, Sébastien Laforge Et Dominique Couton , « Réactions et réacteurs chimiques », Éditions ellipses, 2007.
- ❖ Pierre Trambouze, Hugo Van Landeghem et Jean-Pierre Wauquier, « Les réacteurs chimiques: conception, calcul, mise en œuvre », Paris: Technip, 1984.

Responsable du cours et des TDs :

### **Dr. Ibtissam BOUSSOUF**

- ❖ Docteure en **G**énie **C**himique.
- ❖ Maître de **C**onférences **MCB** à **U**niversité 20 Août 1955 – Skikda.
- ❖ Enseignante ayant une **e**xpérience de 9 ans dans l'enseignement universitaire :
  - Département de **P**étrochimie
  - Département de **G**énie des **P**rocédés
  - Département de **T**echnologie

