

Pierre Azay<sup>1</sup>  
Guy-Marie Côme<sup>1, 2</sup>

## Analyse stœchiométrique d'une réaction complexe

L'analyse stœchiométrique d'une réaction complexe permet de répondre aux questions suivantes :

- Combien d'équations stœchiométriques faut-il écrire pour représenter le système réactionnel ?
- Comment vérifier que les équations écrites sont bien indépendantes ?
- Quelles sont les importances relatives des différentes stœchiométries ?
- Des erreurs systématiques ont-elles été commises lors des prélèvements ou de l'analyse du mélange réactionnel ?

On conçoit que la réponse à cette dernière question soit décisive lorsqu'il s'agit de faire le bilan de matière d'un procédé. La technique est illustrée par le traitement des résultats expérimentaux relatifs à la pyrolyse du néopentane vers 700 °C.



Pierre Azay



Guy-Marie Côme

### Introduction

Les principes qui gouvernent l'analyse stœchiométrique rationnelle d'une réaction chimique ont été publiés depuis un demi-siècle environ [cf. réf. (1)], mais paraissent toujours peu connus et peu appliqués, comme nous avons pu le constater lors d'un cycle de perfectionnement en cinétique chimique pour ingénieurs des industries chimiques organisé, à Nancy, depuis une quinzaine d'années. Il s'agit pourtant là d'une méthode qui permet de *décélérer des erreurs systématiques lors du bilan de matière d'une réaction* : on conçoit que la correction de cette étude soit tout aussi indispensable au chercheur fondamental, même non-cinétiste, qu'à l'ingénieur de développement.

L'analyse stœchiométrique fournit, à partir des résultats expérimentaux, la réponse aux deux questions fondamentales suivantes :

- Combien d'équations stœchiométriques faut-il écrire ? et, une fois qu'elles ont été écrites, que l'on s'est assuré qu'elles sont bien indépendantes et qu'aucune n'est négligeable.
- Ces équations décrivent-elles correctement les résultats expérimentaux ?

La réponse à ces questions est fournie par la notion de constituant indépendant, par les critères de Brinkley et de Jouguet, par le calcul des avancements et la théorie des invariants.

Nous nous contenterons de rappeler, ici, les principaux résultats de la théorie, renvoyant pour plus de détails aux références (1) et (2).

a) Le critère de Brinkley indique que le nombre  $c'$  de constituants indépendants est égal au rang\* de la matrice des indices des éléments dans les formules des constituants.

b) Le nombre  $s$  d'équations stœchiométriques indépendantes qu'il faut écrire pour rendre compte du système réactionnel est donné par la formule  $s = c - c'$ , où  $c$  est le nombre total de constituants (réactifs et produits) présents dans le milieu.

c) Les  $s$  équations stœchiométriques seront décrites formellement de la manière suivante :

$$0 = \sum_{j=1}^c v_{ij} C_j; \quad i = 1, 2, \dots, s$$

Dans l'équation stœchiométrique n°  $i$ ,  $v_{ij}$  est le coefficient stœchiométrique « algébrique » du constituant n°  $j$  ( $C_j$ ).  $v_{ij}$  est

\* Le rang d'une matrice est l'ordre du déterminant d'ordre le plus élevé et non nul que l'on peut extraire de la matrice.

<sup>1</sup> Département de chimie-physique des réactions, L.A. C.N.R.S. 328, Université de Nancy I et Institut National Polytechnique de Lorraine, 1, rue Grandville, 54042 Nancy Cedex.

<sup>2</sup> Adresse actuelle : Université de Grenoble I-I.U.T., Département de chimie, 1, rue François-Raoult, Grenoble.

négatif (resp. positif) si  $C_j$  est un « réactif » (resp. un « produit »), et  $v_{ij}$  est nul, si le constituant  $C_j$  n'intervient pas dans la réaction n°  $i$ .

d) Une fois le système d'équations stœchiométriques écrit, on vérifie l'indépendance des équations à l'aide du critère de Jouguet. Celui-ci s'énonce :  $s$  équations stœchiométriques sont indépendantes si le rang de la matrice des coefficients stœchiométriques est égal à  $s$ .

e) Le calcul des avancements  $\xi_i$  des réactions est effectué en résolvant le système d'équations suivantes, dans le cas d'un réacteur continu fonctionnant en régime permanent :

$$\sum_{i=1}^s v_{ij} \xi_i = F_j - F_{j,o}; \quad j = 1, 2, \dots, c''$$

Dans ces équations,  $\xi_i$  est l'avancement de la réaction n°  $i$ ,  $F_j$  et  $F_{j,o}$  sont les débits molaires du constituant n°  $j$  à la sortie et à l'entrée du réacteur respectivement,  $c''$  est le nombre de constituants pour lesquels  $F_j$  et  $F_{j,o}$  ont été mesurés. Les  $\xi_i$ ,  $F_j$  et  $F_{j,o}$  s'expriment en mol/s.

La résolution du système d'équations n'est possible que si  $c'' \geq s$ , c'est-à-dire si l'on a dosé un nombre de constituants au moins égal au nombre d'équations stœchiométriques.

Le calcul des  $\xi_i$  effectué, éventuellement par une méthode de moindres carrés, il arrive fréquemment que certains  $\xi_i$  soient quasiment nuls ou faiblement négatifs. Dans ce cas, on peut

négliger les équations stœchiométriques correspondantes. On obtient ainsi un système de  $s'$  équations stœchiométriques, avec  $s' \leq c - c'$ .

f) On doit vérifier maintenant que ce système de  $s'$  équations stœchiométriques représente correctement les résultats expérimentaux. Pour cela, on détermine les invariants associés aux équations stœchiométriques. Ces invariants sont des combinaisons linéaires des débits molaires, tels que l'on ait, quels que soient les avancements  $\xi_i$  :

$$\sum_{j=1}^c \gamma_j F_j = \sum_{j=1}^c \gamma_j F_{j,o}$$

Les coefficients  $\gamma_j$  sont solutions du système suivant :

$$\sum_{j=1}^c v_{ij} \gamma_j = 0; \quad i = 1, 2, \dots, s'$$

Ce système étant indéterminé, on obtient  $c - s'$  ensembles de coefficients  $\gamma_j$  vérifiant les équations et par conséquent  $c - s'$  invariants (dans le cas général). Si, en tenant compte des erreurs expérimentales, on trouve que les invariants le sont effectivement, alors on peut conclure que la représentation stœchiométrique est correcte.

Nous allons maintenant appliquer cette méthode à la réaction de pyrolyse du néopentane, à titre d'exemple.

## 1. Résultats expérimentaux

La réaction de pyrolyse du néopentane pur a été étudiée, à l'aide d'un réacteur continu agité, à des températures comprises entre 635 et 735 °C, des pressions partielles de néopentane comprises

entre 4,1 et 16,4 torrs et des temps de passage compris entre 0,03 et 0,4 s. Le taux de conversion du néopentane, dans ces conditions, est compris entre 0,25 et 29 %.

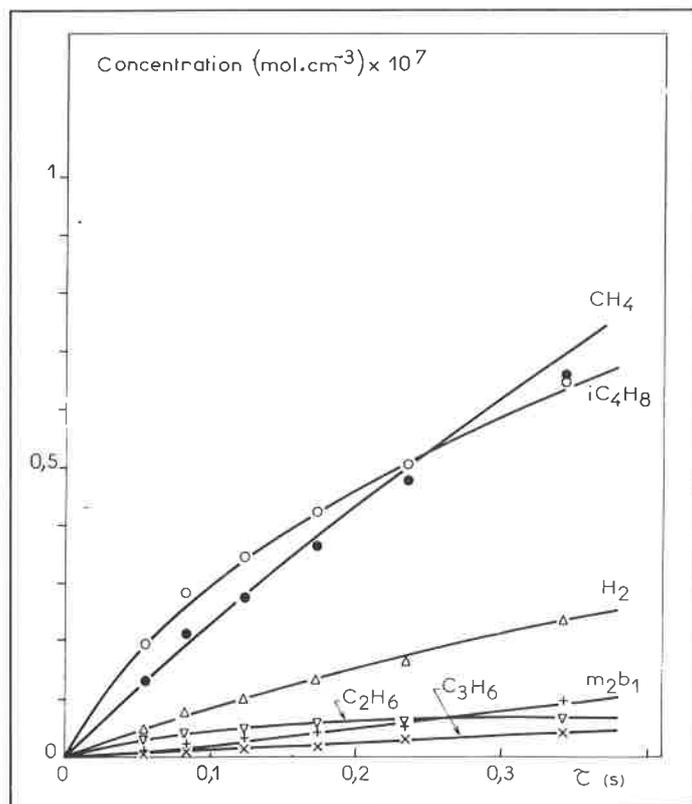


Figure 1. Influence du temps de passage sur la formation des produits principaux.  
T = 735 °C;  $P_{\text{néo } C_5H_{12}} = 16,4$  torrs;  $m_2b_1$  = méthyl-2 butène-1.

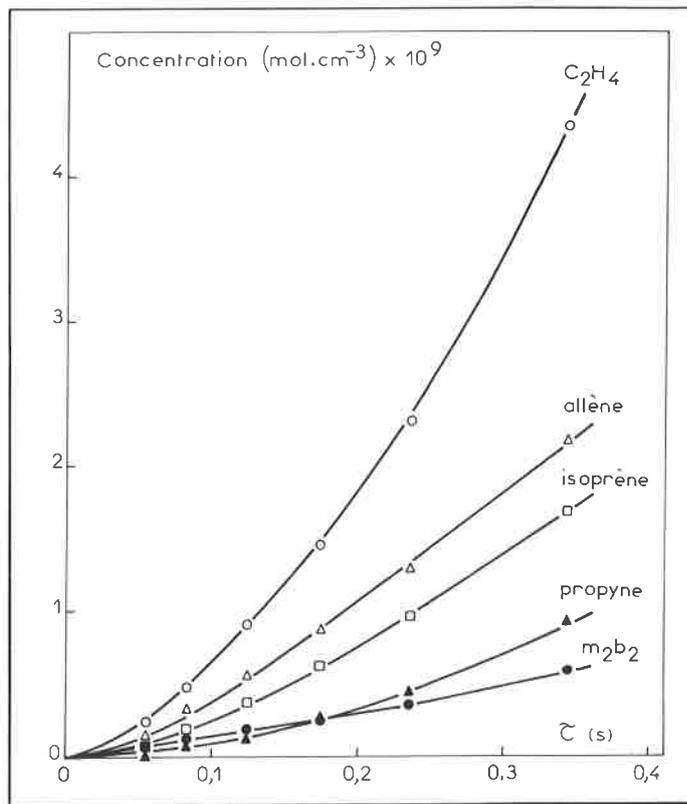


Figure 2. Influence du temps de passage sur la formation des traces.  
T = 735 °C;  $P_{\text{néo } C_5H_{12}} = 16,4$  torrs;  $m_2b_2$  = méthyl-2 butène-2.

L'analyse des produits de réaction par la technique de chromatographie en phase gazeuse a permis le dosage quantitatif ou la détection des produits suivants :

- isobutène et méthane, formés en grandes quantités;
- hydrogène et éthane, formés en quantités encore importantes mais moindres que les deux précédentes;
- méthyl-2 butène-1, propylène et éthylène, formés en faibles quantités, de l'ordre de quelques pour-cent de l'ensemble des produits;
- méthyl-2 butène-2, isoprène, allène et propyne, présents à l'état de traces dont le dosage quantitatif est encore possible;
- isobutane dont la présence a été mise en évidence en très faibles

## 2. Équations stœchiométriques

Treize constituants, en incluant le réactif, ont été mis en évidence dans le milieu réactionnel, soit  $c = 13$ .

Le nombre  $c'$  de constituants indépendants est ici égal au nombre d'éléments (C et H), soit  $C' = 2$ . Il suffit, pour obtenir ce résultat, d'établir la matrice des indices formulaires de deux constituants, par exemple  $\text{CH}_4$  et  $\text{H}_2$ .

	$\text{CH}_4$	$\text{H}_2$
C	1	0
H	4	2

Cette matrice a bien un déterminant non nul.

D'après le critère de Brinkley, il faut donc écrire 11 stœchiométries indépendantes pour décrire le système chimique, soit par exemple :

## 3. Critère de Jouquet

La démonstration de l'indépendance des 11 stœchiométries écrites ci-dessus consiste à déterminer le rang de la matrice des coefficients stœchiométriques :

Tableau 1. Matrice des coefficients stœchiométriques.

	$\text{C}_5\text{H}_{12}$	$\text{C}_4\text{H}_8$	$\text{CH}_4$	$\text{H}_2$	$\text{C}_2\text{H}_6$	$m_2b_1$	$\text{C}_3\text{H}_6$	$\text{C}_2\text{H}_4$	Allène	Isoprène	Propyne	$m_2b_2$	$\text{C}_4\text{H}_{10}$
1	-1	1	1										
2	-2	2		1	1								
3	-1			1		1							
4	-1				1		1						
5	-1			1			1	1					
6	-1		2						1				
7	-1			2						1			
8	-1		2								1		
9	-1			1								1	
10	-2	1			1								1
11	-4	3			4								

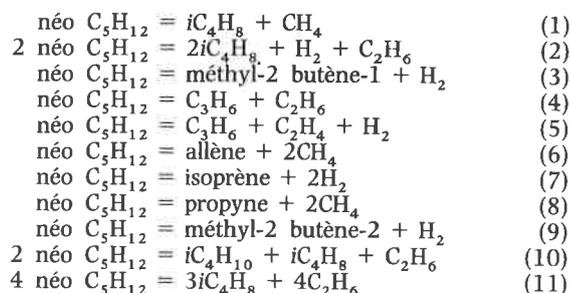
N. B. : ● Les zéros n'ont pas été indiqués pour faciliter la lecture.

- $m_2b_1$  = méthyl-2 butyne-1;  $m_2b_2$  = méthyl-2 butène-2.

quantités ne permettant pas un dosage quantitatif.

La recherche de produits « lourds », contenant plus de cinq atomes de carbone, n'a pas été faite.

Les figures 1 et 2 représentent la formation des produits en fonction du temps de passage à 735 °C et pour une pression constante de néopentane dans le réacteur de 16,4 torrs. Ces résultats expérimentaux permettent, non seulement, de procéder à l'analyse stœchiométrique mais, également, à l'analyse cinétique (nature primaire ou secondaire des produits, allure auto-accelérée ou auto-inhibée de la réaction) de la réaction [cf. par exemple (2)]. L'analyse cinétique d'une réaction sera présentée ultérieurement.



L'écriture de ces stœchiométries a été réalisée, d'une part, à partir des considérations mécanistiques et, d'autre part, par la méthode des coefficients indéterminés. Toutes les stœchiométries ont été écrites comme si tous les produits de la réaction étaient des produits primaires, ce qui est inexact. Les stœchiométries ainsi écrites traduisent exclusivement la loi de conservation des éléments, mais ne donnent pas d'indication sur le schéma réactionnel.

Il existe des programmes d'ordinateurs qui permettent de déterminer le rang d'une matrice [cf. (1)], mais nous nous contenterons ici de la méthode manuelle qui est du reste, en général,

très efficace [cf. (1)]. On cherche dans le tableau une colonne où tous les éléments sont nuls sauf un, on supprime alors la ligne et la colonne qui contiennent cet élément non nul. On obtient ainsi un nouveau tableau qui, dans le cas de l'exemple, ne contient plus les lignes 3, 5, 6, 7, 8, 9, 10 et les colonnes  $m_2b_1$ ,  $C_2H_4$ , allène, isoprène, propyne,  $m_2b_2$ ,  $C_4H_{10}$ . La même opération sur le nouveau tableau

amène à supprimer les lignes 1, 2, 4 et les colonnes  $CH_4$ ,  $H_2$ ,  $C_3H_6$ . Il reste alors uniquement la ligne 11, et cette ligne comporte des éléments non nuls. Ayant obtenu, par ce procédé, 11 colonnes comportant au moins un élément non nul, on peut affirmer que le rang de la matrice est égal à 11, et, d'après le critère de Jouguet, que les équations écrites sont bien indépendantes.

#### 4. Importances relatives des stœchiométries et invariants

Le système d'équations permettant le calcul des avancements de Jouguet-de Donder associé à chaque réaction (cf. Introduction § e) comporte 12 équations à 11 inconnues, c'est-à-dire qu'il est « légèrement » surdéterminé. Le calcul des  $\xi_i$  s'effectue donc en toute rigueur par une méthode de moindres carrés. Les résultats obtenus à 735 °C, 16,4 torrs de néopentane et différents temps de passage sont reportés dans le tableau 2.

**Tableau 2. Importance relative (en pourcentage) des stœchiométries.**

$T = 735\text{ °C}$ ;  $P_{\text{néo } C_5H_{12}} = 16,4\text{ torrs}$ ;  $\tau$  : temps de passage;  $\epsilon$  : nombre très inférieur à 1.

Stœchiométrie	$\tau(s) \times 10^2$					
	5,5	8,3	12,4	17,4	23,6	34,3
1	70,8	71,5	70,4	69,7	69,4	68,5
2	17,4	14,3	11,5	9,2	6	4,3
3	7,2	8,7	9,7	10,3	10,6	11,8
4	1,1	1,2	1,2	1,2	1,1	0,7
5	1,4	1,7	2,5	3,3	4,2	5,4
6	1,1	1,3	1,8	2,4	3	3,2
7	0,6	0,8	1,4	1,9	2,6	2,7
8	0,3	0,3	0,7	1,1	1,1	1,7
9	0,4	0,5	0,7	0,8	1,1	1,1
10	$\epsilon$	$\epsilon$	$\epsilon$	$\epsilon$	$\epsilon$	$\epsilon$
11	-0,3	-0,3	0,1	0,2	0,7	0,7

Les stœchiométries 1 à 9 doivent être conservées, car elles ont une importance significative dans toutes les conditions.

La stœchiométrie 10 est négligeable, car l'isobutane, présent en trop faibles quantités, n'a pu être détecté et non dosé quantitativement. Cette stœchiométrie peut donc être éliminée, du point de vue qui nous intéresse ici. En revanche, lors de l'interprétation cinétique des résultats, il conviendra d'en tenir compte, car elle a une signification mécanistique.

La stœchiométrie 11 a toujours une importance relative très faible (inférieure à 1%) et il lui correspond parfois un pourcentage négatif. De plus, aucun mécanisme de réaction plausible ne permet de retrouver cette stœchiométrie. Ces remarques permettent de penser que la stœchiométrie 11 n'a pas de signification physique raisonnable; il n'est donc pas nécessaire de l'écrire. Cette constatation, faite pour la pyrolyse du néopentane, n'est pas un cas particulier; en effet, nous avons vérifié que, pour d'autres réactions, l'utilisation du critère de Brinkley conduit à écrire une ou deux équations stœchiométriques sans signification physique. Le critère de

Brinkley permet, au contraire, d'être sûr de ne pas omettre, pour décrire la réaction, de stœchiométries indépendantes.

En conclusion, le nombre de stœchiométries indépendantes dont il faut tenir compte est égal à 9. Comme le milieu réactionnel contient 12 constituants (si l'on tient compte du réactif et l'isobutane étant éliminé), il existe, dans le cas général, trois invariants. Ce nombre s'abaisse toutefois à deux, dans la mesure où il n'est pas souhaité de faire intervenir dans les invariants la concentration du réactif, en gros excès par rapport aux produits.

Les équations permettant de calculer les coefficients  $\gamma$  s'écrivent :

$$\begin{aligned} 0 &= \gamma_{C_4H_8} + \gamma_{CH_4} \\ 0 &= 2\gamma_{C_4H_8} + \gamma_{H_2} + \gamma_{C_2H_6} \\ 0 &= \gamma_{m_2b_1} + \gamma_{H_2} \\ 0 &= \gamma_{C_3H_6} + \gamma_{C_2H_6} \\ 0 &= \gamma_{C_3H_6} + \gamma_{C_2H_4} + \gamma_{H_2} \\ 0 &= \gamma_{\text{allène}} + 2\gamma_{CH_4} \\ 0 &= \gamma_{\text{isoprène}} + 2\gamma_{H_2} \\ 0 &= \gamma_{\text{propyne}} + 2\gamma_{CH_4} \\ 0 &= \gamma_{m_2b_2} + \gamma_{H_2} \end{aligned}$$

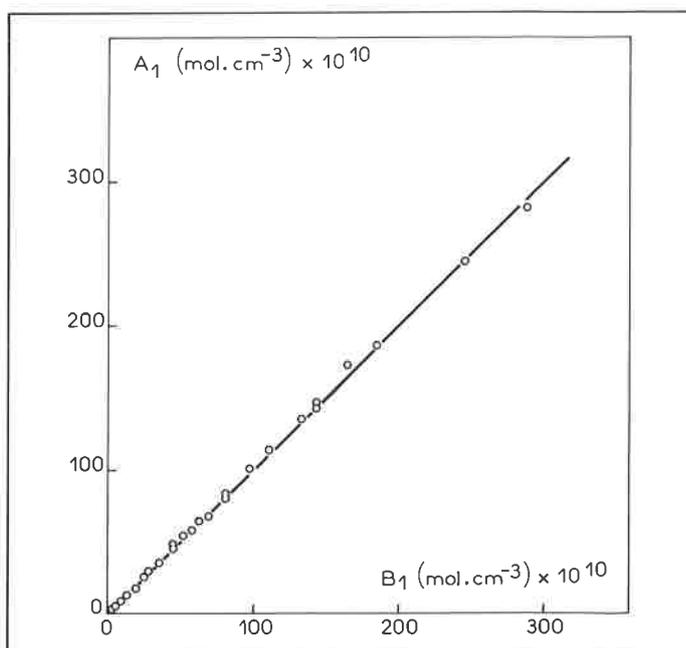
On obtient un système de 9 équations linéaires homogènes à 11 inconnues. On peut donc choisir arbitrairement deux coefficients. Pour obtenir des solutions indépendantes, on prendra tout d'abord :

$$\gamma_{C_4H_8} = 0; \quad \gamma_{H_2} = 1$$

On obtient l'invariant n° 1 :

$$A_1 = B_1,$$

avec :



**Figure 3. Invariant 1.**

$$A_1 = [H_2] + [C_3H_6]$$

$$B_1 = [C_2H_6] + 2[C_2H_4] + [\text{méthyl-2 butène-1}] + [\text{méthyl-2 butène-2}] + 2[\text{isoprène}]$$

En posant  $\gamma_{C_4H_8} = 1$  et  $\gamma_{H_2} = 0$ , on obtient l'invariant n° 2 :

$$A_2 = B_2,$$

avec :

$$A_2 = [CH_4] + 2[C_2H_6] + 2[C_2H_4]$$

$$B_2 = [iC_4H_8] + 2[C_3H_6] + 2[\text{allène}] + 2[\text{propyne}]$$

Les crochets désignent les concentrations molaires volumiques en sortie du réacteur. Bien entendu, d'autres invariants pourraient être écrits, mais ils ne seraient pas indépendants des deux précédents.

Nous avons reporté sur les figures 3 et 4 les variations de  $A_1$  et  $A_2$  en fonction de  $B_1$  et  $B_2$  respectivement, ceci pour l'ensemble de nos expériences (cf. § 1). On constate sur ces figures que, malgré la large plage de conditions expérimentales explorées, les différences observées entre  $A_1$  et  $B_1$ , d'une part, et  $A_2$  et  $B_2$ , d'autre part, sont toutes généralement très inférieures à 4 %, valeur qui n'est atteinte que pour quelques expériences dans des conditions extrêmes. La précision avec laquelle les produits sont dosés en chromatographie peut expliquer à elle seule ces écarts.

On peut donc estimer que tous les produits significatifs de la pyrolyse du néopentane ont été mis en évidence et dosés sans erreur systématique.

## Conclusion

La méthode rationnelle d'analyse stœchiométrique d'une réaction chimique complexe, qui vient d'être illustrée sur un exemple, permet de décrire cette réaction par le nombre nécessaire et suffisant d'équations stœchiométriques indépendantes, mais surtout de s'assurer qu'aucune erreur systématique n'a été commise lors de l'analyse du système réactionnel.

Par ailleurs, la technique des invariants présentée ici apparaît plus satisfaisante que la pratique habituelle, consistant à vérifier la conservation des éléments (carbone, hydrogène, etc.) entre l'entrée et la sortie du réacteur.

En effet, cette dernière manière de faire suppose que les quantités de réactifs consommés sont évaluées avec la même précision que celles des produits formés, ce qui est loin d'être le cas, notamment pour les études cinétiques à faible taux de conversion. C'est du reste pour cette raison qu'il n'a pas été tenu compte, dans l'exemple présenté, du troisième invariant qui fait intervenir la quantité de néopentane consommé : on s'aperçoit, comme prévu, que cet invariant n'est pas vérifié de façon satisfaisante. En outre, la vérification directe de la conservation des éléments n'est possible que si tous les réactifs et tous

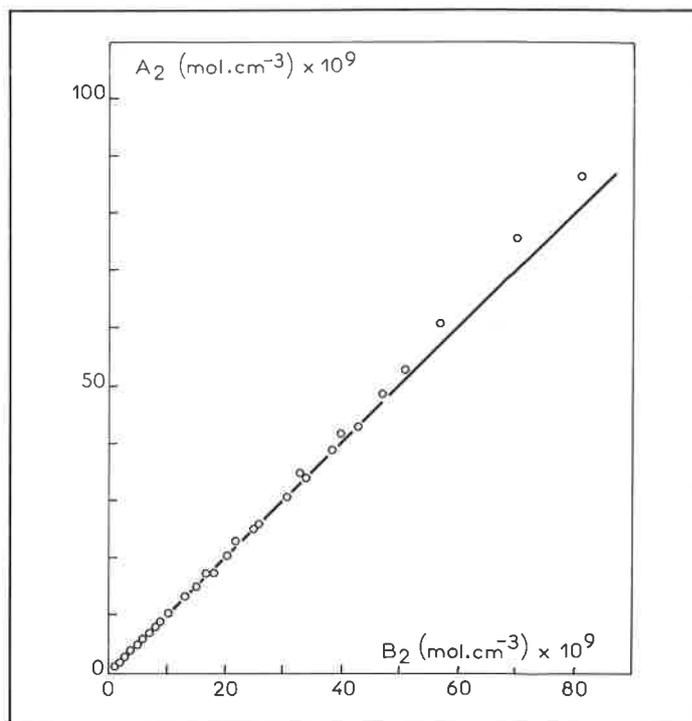


Figure 4. Invariant 2.

les produits sont dosés à l'entrée et à la sortie du réacteur, alors que dans la technique généralisée des invariants, le dosage de certains constituants en sortie de réacteur peut suffire.

Enfin, en règle générale, la technique des invariants fournit une ou deux relations de plus que le bilan direct par élément. Ainsi, dans le cas du néopentane, si on tient compte du réactif, la théorie fournit trois invariants contre deux par la méthode directe (bilans du carbone et de l'hydrogène).

En conclusion, la méthode d'analyse stœchiométrique présentée ci-dessus apparaît comme optimale à bien des égards.

## Bibliographie

- (1) G.-M. Côme, « Comprehensive Chemical Kinetics » (C. H. Bamford et C. F. H. Tipper Éd.), vol. 24, chap. 3; Elsevier (1983).
- (2) G.-M. Côme, « Techniques de l'ingénieur », fascicules J 1132 et J 1134 (1981).