

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur
et de la Recherche Scientifique

Université Akli Mohand Oulhadj - Bouira -

ⵍⵓⵏⵓⵔ ⵉⵏ ⵙⵉⵏⵙⵉ ⵉⵏ ⵙⵉⵏⵙⵉ ⵉⵏ ⵙⵉⵏⵙⵉ ⵉⵏ ⵙⵉⵏⵙⵉ -



Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة أكلي محمد أولحاج
- البويرة -

كلية العلوم والعلوم التطبيقية

Département de Génie des Procédés

Polycopié de cours

En : Génie des Procédés

Spécialité : Génie de l'Environnement

Niveau : Master I



Génie Des Réacteurs Hétérogènes

Par Dr ZAABAR Aïda

Année : 2021/2022

Préambule

Ce support pédagogique est destiné aux étudiants de Master I en Génie de l'Environnement de la Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées de l'Université de Bouira. Il traite du « Génie des Réacteurs Hétérogènes », une branche essentielle du Génie des Procédés, qui vise l'optimisation des transformations physico-chimiques et biologiques des matières premières en produits fonctionnels. Le Génie de la Réaction Chimique s'intéresse particulièrement aux transformations chimiques et aux appareils où elles se déroulent, tels que les réacteurs chimiques.

Le cours est structuré en quatre chapitres principaux :

- Le premier, **INTRODUCTION GENERALE**, aborde les relations stœchiométriques, l'avancement de la réaction, la conversion des réactifs, les systèmes ouverts, la variation du volume réactionnel en fonction de l'avancement, et les bases de la cinétique chimique.
- Le second chapitre, **Réacteurs Idéaux**, présente la classification des réacteurs et l'étude des principaux types : réacteurs fermés parfaitement agités, réacteurs piston, et réacteurs continus parfaitement agités.
- Le troisième chapitre, **Bilan Énergétique dans les Réacteurs Idéaux**, explore les aspects énergétiques dans ces trois types de réacteurs.
- Le quatrième chapitre, **Écoulement dans les Réacteurs Réels**, introduit la Distribution des Temps de Séjour (DTS), ses méthodes de détermination, et son interprétation à travers des modèles tels que le réacteur piston à dispersion axiale et les cascades de réacteurs parfaitement agités, avec des applications pour prédire la conversion dans les réacteurs réels.

Des exercices en fin de cours permettent aux étudiants de renforcer leurs compétences analytiques et pratiques sur ces notions fondamentales.

TABLE DES MATIERES

CHAPITRE 1 : INTRODUCTION GENERALE

1.1 Classification des réactions	1
1.2 Stœchiométrie de réaction	1
1.2.1 Transformations à stœchiométrie unique (réactions simples)	1
1.2.2 Transformations à stœchiométrie multiple	3
1.2.3 Calcul des paramètres cinétiques	4
1.2.3.1 Méthode intégrale	4
1.2.3.2 Méthode différentielle	5
1.2.4 Avancement d'une réaction (ξ)	5
1.2.4.1 Système fermé	5
1.2.4.2 Système ouvert en régime permanent	7
1.2.5 Volume réactionnel, Débit volumique, Concentrations et pressions partielles	8
1.2.5.1 Phase gazeuse en système fermé	8
1.2.5.2 Phase gazeuse en système ouvert	10
1.2.5.3 Phase liquide	10
1.2.6 Calcul de l'avancement X	11
1.2.6.1 Phase gazeuse	11
1.2.6.2 Phase liquide	11
1.2.7 Expression de la concentration molaire en fonction de X	11
1.2.7.1 Pour un système fermé	11
1.2.7.2 Pour un système ouvert	11
1.2.8 Expression de la vitesse de la réaction	11
1.2.9 Expression de la concentration du réactif clé en fonction du taux de conversion du réactif clé	12

CHAPITRE 2 : LES REACTEURS IDEAUX

2.1 Définition d'un réacteur chimique	13
2.2 Classification des réacteurs chimiques	13
2.2.1 Réacteur parfaitement agité fermé	13
2.2.2 Réacteur continu ou ouvert	14
2.3 Ecriture du bilan de matière sur un volume du réacteur	14

2.4 Application aux différents types de réacteurs -----	15
2.4.1 Bilan massique pour un Réacteur Fermé (Batch Reactor) (noté RAF) -----	15
2.4.2 Réacteur semi-fermé parfaitement agité -----	16
2.4.2.1 Equations de bilan -----	16
2.4.2.2 Application -----	17
2.4.3 Bilan massique pour un Réacteur continu -----	18
2.4.3.1 Réacteur parfaitement agité ouvert (noté RAO) -----	18
2.4.3.2 Réacteur en Ecoulement Piston (noté REP) -----	19
2.4.4 Exemple d'application -----	20
2.5 Généralisation à une stœchiométrie multiple -----	20
2.5.1 Réacteur fermé – Réacteur piston -----	20
2.5.2 Réacteur parfaitement agité continu en régime permanent -----	21
2.6 Comparaison piston – parfaitement agité continu : cas d'une réaction simple -----	21
2.7 Influence des proportions de réactifs -----	25

CHAPITRE 3 : BILAN THERMIQUE DANS LES REACTEURS IDEAUX

3.1 Formulation générale des bilans -----	27
3.2 Bilans énergétiques dans les réacteurs homogènes -----	28
3.2.1 Cas du réacteur ouvert parfaitement agité en régime permanent -----	28
3.2.2 Cas du réacteur fermé parfaitement agité -----	29
3.2.3 Cas du réacteur piston en régime permanent -----	31

CHAPITRE 4 : ECOULEMENTS DANS LES REACTEURS REELS

4.1 Ecoulements dans les réacteurs -----	32
4.1.1 Ecoulements idéaux -----	32
4.1.2 Ecoulements réels -----	32
4.2 Notion de Distribution des Temps de Séjour (DTS) -----	33
4.2.1 Définitions -----	33
4.2.2 Principe de la DTS -----	34
4.2.3 Propriétés de E(t) -----	35
4.3 Détermination expérimentale de la Distribution des Temps de Séjour (DTS) -----	35
4.3.1 Caractéristique du traceur -----	36
4.3.2 Différentes perturbations -----	37

4.3.2.1 Injection échelon -----	37
4.3.2.2 Injection purge échelon -----	38
4.3.2.3 Injection impulsion -----	38
4.4 DTS des réacteurs idéaux -----	39
4.4.1 Réacteur en Ecoulement Piston (REP) -----	39
4.4.1.1 Réponse à une injection échelon -----	40
4.4.1.2 Réponse à une injection purge échelon -----	40
4.4.1.3 Réponse impulsionnelle -----	41
4.4.2 Réacteur parfaitement Agité Continu (RAO)-----	41
4.4.2.1 Réponse à une injection échelon -----	41
4.4.2.2 Réponse à une injection purge échelon -----	42
4.4.2.3 Réponse à une injection impulsion -----	42
4.5 Calcul de la conversion chimique -----	43
4.6 Modélisation des écoulements non idéaux-----	44
4.6.1 Modèles de distribution des temps de séjour pour une cascade de réacteurs ----	46
4.6.2 Représentation d'un réacteur mal agité -----	47
4.6.3 Modèle à dispersion axiale -----	48
4.6.3.1 Introduction -----	48
4.6.3.2 Définition -----	49
a) Réacteur ouvert à la dispersion -----	50
b) Réacteur fermé à la dispersion -----	50
4.6.3.3 Réacteur à dispersion axiale en présence de réaction -----	51
4.6.4 Modèles à plusieurs paramètres -----	52
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES -----	54

CHAPITRE 1

INTRODUCTION GENERALE

1.1 Classification des réactions

Une réaction est une transformation chimique au cours de laquelle un certain nombre de constituants initiaux appelés **réactifs** donnent à l'état final des **produits**. Des liaisons interatomiques sont rompues au niveau des réactifs pendant que de nouvelles apparaissent au sein des produits.

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

- Les réactions chimiques qui peuvent se produire en une seule étape (réactions élémentaires) ou en plusieurs étapes (réactions complexes),
- Les réactions réversibles ou irréversibles,
- Les réactions à stœchiométrie simple ou multiple,
- Les réactions endothermiques ($\Delta H > 0$), exothermiques ($\Delta H < 0$) ou athermiques ($\Delta H = 0$),
- Les réactions homogènes (une seule phase) ou hétérogènes (deux phases et plus).

1.2 Stœchiométrie de réaction

La stœchiométrie consiste à équilibrer les réactions chimiques. Elle se traduit par l'écriture d'équations de réactions chimiques qui indiquent combien de moles de réactifs sont consommés lorsqu'un nombre donné de moles de produits est formé. Ces équations ne traduisent donc en principe que des bilans de matière et non pas des mécanismes réactionnels.

1.2.1 Transformations à stœchiométrie unique (réactions simples)

Considérons la réaction globale suivante :



Soit A_j les constituants actifs de la réaction (ceux qui interviennent dans la stœchiométrie), et posons : $A_1 = A$, $A_2 = B$, $A_3 = C$ et $A_4 = D$.

Nous conviendrons d'écrire la stœchiométrie sous forme algébrique suivante :

$$\sum_{j=1}^N \nu_j A_j = 0 \quad (2)$$

N étant le nombre de constituants actifs du mélange réactionnel, ν_j sont les coefficients stœchiométriques, positifs pour les produits et négatifs pour les réactifs.

La réaction (1) s'écrit, avec la convention (2) :

$$-\alpha A_1 - \beta A_2 + \gamma A_3 + \delta A_4 = 0 \quad (3)$$

Pour un système fermé, la vitesse de consommation (ou de formation) d'un constituant chimique est la quantité de la matière transformée (ou produite) par unité de temps et par unité d'une extensité qui dépend de la réaction considérée : volume (réaction homogène), masse ou surface (réaction de catalyse hétérogène). Sa vitesse de disparition est égale à l'opposée de sa vitesse de formation.

$$r_j = \frac{1}{V} \frac{dn_j}{dt} \quad (\text{si } V = \text{Cost} \Rightarrow r_j = \frac{dC_j}{dt}) \quad (4)$$

Unité : $\text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$.

La vitesse de la réaction chimique homogène (notée r) s'écrit :

$$r = \frac{1}{\nu_j V} \frac{dn_j}{dt} \quad (5)$$

Et par conséquent :

$$r = \frac{1}{\nu_j} r_j \quad \text{et} \quad r_j = \nu_j r \quad (6)$$

Exemple 1

Au cours de la réaction : $2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$, la vitesse de disparition de N_2O_5 vaut, à un instant t donné, $r_{N_2O_5} = 2.10^{-2} \text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$. En déduire, à cet instant, la valeur de r , la vitesse globale de la réaction ainsi que celle de NO_2 et O_2 , vitesse de formation (ou d'apparition) des deux produits.

1.2.2 Transformations à stœchiométrie multiple

La transformation est décrite par un ensemble d'équations ou de réactions chimiques simultanées, repérées par l'indice i . l'équation stœchiométrique s'écrit :

$$\sum_{j=1}^N \nu_{ij} A_j = 0 \quad (7)$$

ν_{ij} est le coefficient stœchiométrique du constituant j dans la réaction i .

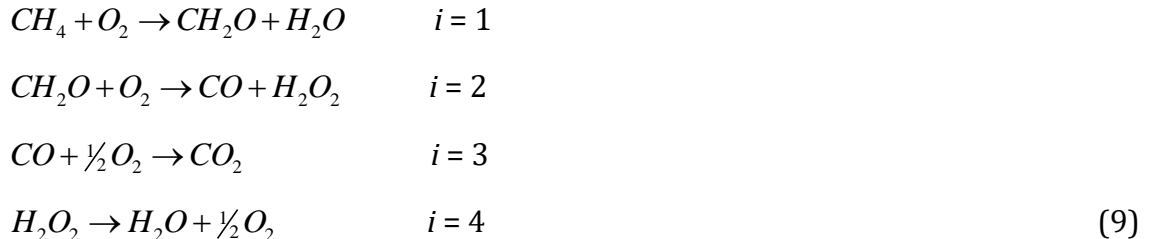
La vitesse de la transformation du constituant A_j dans l'ensemble des réactions appelé aussi le débit net de production s'écrit :

$$R_j = \sum_i \nu_{ij} r_i \quad (8)$$

Exemple 2

Soit la réaction globale de l'oxydation du méthane : $CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$.

En réalité, cette réaction a lieu en plusieurs étapes et peut être représentée par les réactions suivantes :



Dans ce système de réactions se trouvent sept constituants ($j = 1, 2, \dots, 7$) et quatre réactions ($i = 1, 2, 3, 4$). En posant $A_1 = CH_4$, $A_2 = O_2$, $A_3 = CH_2O$, $A_4 = H_2O$, $A_5 = CO$, $A_6 = H_2O_2$ et $A_7 = CO_2$, ces réactions multiples s'écrivent suivant l'équation stœchiométrique (7) :

$$\begin{aligned} -A_1 - A_2 + A_3 + A_4 &= 0 & i = 1 \\ -A_3 - A_2 + A_5 + A_6 &= 0 & i = 2 \\ -A_5 - \frac{1}{2}A_2 + A_7 &= 0 & i = 3 \\ -A_6 + A_4 + \frac{1}{2}A_2 &= 0 & i = 4 \end{aligned}$$

A partir de l'équation (8), la vitesse de réaction des constituants est :

$$R_1 = -r_1$$

$$R_2 = -r_1 - r_2 - \frac{1}{2}r_3 + \frac{1}{2}r_4$$

$$R_3 = +r_1 - r_2$$

$$R_4 = +r_1 + r_4$$

$$R_5 = +r_2 - r_3$$

$$R_6 = +r_2 - r_4$$

$$R_7 = +r_3$$

1.2.3 Calcul des paramètres cinétiques

1.2.3.1 Méthode intégrale

Soit la réaction : A → Produits

D'après l'équation (4) :

$$r_A = \frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt} \quad (10)$$

V est le volume du réacteur (c'est-à-dire le volume de matière en cours de la réaction ou le mélange réactionnel), il est généralement constant.

L'équation (10) s'écrit :

$$r_A = \frac{d(n_A/V)}{dt} = \frac{dC_A}{dt} \quad (11)$$

D'après l'équation (5) :

$$r = \frac{r_A}{\nu_A} = -r_A = -\frac{dC_A}{dt} \quad (12)$$

La vitesse de réaction s'écrira généralement sous la forme :

$$r = kC_A^n \quad (13)$$

n est appelé l'ordre de la réaction par rapport au réactif A.

k est la constante de vitesse qui varie en fonction de la température T suivant la relation empirique d'Arrhenius : $k = k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$, où E_a est l'énergie d'activation de la réaction,

k_0 est un facteur préexponentiel et R , la constante des gaz parfaits.

A partir de ces équations (11, 12 et 13), on peut écrire :

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A^n \Rightarrow \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A^n} = -k \int_0^t dt = -kt \quad (14)$$

1.2.3.2 Méthode différentielle

A partir de l'équation : $r = -r_A = kC_A^n$, on peut écrire :

$$\ln(-r_A) = \ln k + n \ln C_A \quad (15)$$

C'est l'expression d'une droite qui ne passe pas par l'origine. A partir des données expérimentales, le tracé de $\ln(-r_A)$ en fonction de $\ln C_A$ permet de déterminer l'ordre « n » de la réaction (pente de la droite) et la constante de vitesse « k » (ordonnée à l'origine).

1.2.4 Avancement d'une réaction (ξ)

1.2.4.1 Système fermé

a. Réaction simple

Le degré d'avancement ξ est défini comme étant le nombre de moles qui se transforment au cours de la réaction. Il permet aussi de caractériser l'état d'avancement d'une réaction entre son état initial (avant réaction) et son état final (après réaction).

$$\xi = \frac{n_j - n_{j_0}}{\nu_j} \quad (16)$$

D'où :

$$n_j = n_{j_0} + \nu_j \xi \quad (17)$$

Dans l'exemple de la réaction (1), on écrira :

$$\begin{aligned} n_A &= n_{A_0} - \alpha \xi & n_B &= n_{B_0} - \beta \xi \\ n_C &= n_{C_0} + \gamma \xi & n_D &= n_{D_0} + \delta \xi \end{aligned}$$

D'où,

$$\xi = \frac{n_{A_0} - n_A}{\alpha} = \frac{n_{B_0} - n_B}{\beta} = \frac{n_C - n_{C_0}}{\gamma} = \frac{n_D - n_{D_0}}{\delta} \quad (18)$$

La dérivée de l'avancement ξ en fonction du temps donne :

$$\frac{d\xi}{dt} = -\frac{1}{\alpha} \frac{dn_A}{dt} \quad (19)$$

Et par conséquent, la variation de ξ en fonction du temps et de volume est r , la cinétique de la réaction.

On transforme encore ξ en variable adimensionnelle en la divisant par n_0 , somme des n_{j_0} ,

et on obtient l'avancement généralisé $X = \frac{\xi}{n_0}$ tel que :

$$n_j = n_{j_0} + \nu_j n_0 X \quad (n_0 = \sum n_{j_0}) \quad (20)$$

L'avancement normalisé X est un nombre sans dimension (généralement compris entre 0 et 1). En fait, il est fréquent, dans la pratique, que l'un des réactifs joue un rôle particulier (réactif clé), par exemple s'il s'agit d'un réactif cher dont on désire suivre son taux de conversion ou taux de transformation, c'est-à-dire la fraction de la quantité initiale transformée, à mesure que la réaction progresse. On choisit alors ce taux de conversion comme mesure de l'avancement. Soit A ce réactif clé et $\nu_A < 0$ son coefficient stœchiométrique. Par définition, le taux de conversion X_A est :

$$X_A = \frac{n_{A_0} - n_A}{n_{A_0}} = \frac{\xi(-\nu_A)}{n_{A_0}} \Rightarrow n_A = n_{A_0}(1 - X_A) \quad (21)$$

Exemple 3

Soit la réaction : $4HCl + O_2 \rightarrow 2Cl_2 + 2H_2O$ (ou bien $A + \frac{1}{4}B \rightarrow \frac{1}{2}C + \frac{1}{2}D$).

Si nous choisissons HCl (noté A) comme réactif-clé, il vient d'écrire :

$$\begin{aligned} n_A &= n_{A_0}(1 - X_A) & n_B &= n_{B_0} - (n_{A_0} X_A / 4) \\ n_C &= n_{C_0} + (n_{A_0} X_A / 2) & n_D &= n_{D_0} + (n_{A_0} X_A / 2) \end{aligned}$$

Remarque : si la réaction se fait à partir d'un réactif unique $A \rightarrow \text{produits}$, le taux de conversion X_A tel que : $n_A = n_{A_0}(1 - X_A)$

se confond avec l'avancement normalisé X puisque $n_0 = n_{A_0}$. C'est un autre avantage de cette dernière grandeur.

b. Réaction multiple

L'équation stœchiométrique relative aux réactions multiples est suivant l'équation (7) :

$$\sum_{j=1}^N \nu_{ij} A_j = 0$$

j est le nombre de constituants actifs et i le nombre de réactions.

Pour un système fermé, les quantités de matière des constituants du mélange réactionnel peuvent être exprimées en fonction de ξ et X comme suit :

$$n_j = n_{j_0} + \sum_i \nu_{ij} \xi_i \tag{22}$$

$$n_j = n_{j_0} + n_0 \sum_i \nu_{ij} X_i \tag{23}$$

ξ_i et X_i sont respectivement le degré d'avancement et l'avancement généralisé de la $i^{\text{ème}}$ réaction.

1.2.4.2 Système ouvert en régime permanent

Ce qui est défini pour les systèmes fermés, se retrouve intégralement dans le cas des systèmes ouverts, à la condition de remplacer les nombres de moles n_j par les débits molaires F_j (mol.s⁻¹). Ce qui donne dans le cas de réaction simple :

$$F_j = F_{j_0} + \nu_j F_0 X \tag{24}$$

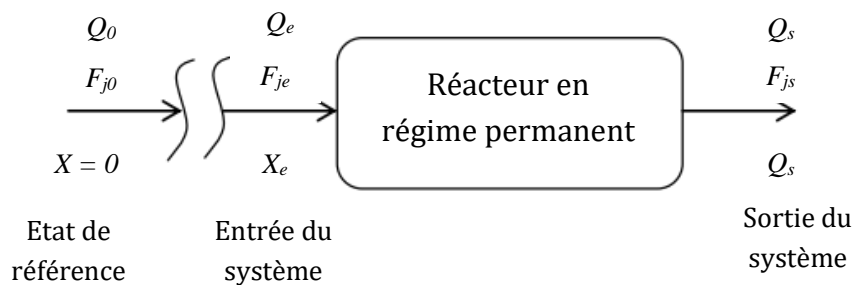


Figure 1. Avancement d'une réaction dans un réacteur en régime permanent.

A l'entrée du réacteur : $F_{j_e} = F_{j_0} + \nu_j F_0 X_e$

A la sortie du réacteur : $F_{j_s} = F_{j_0} + \nu_j F_0 X_s$

En particulier, si à l'entrée du réacteur $X = X_e$ et à la sortie $X = X_s$:

$$F_{j_s} = F_{j_e} + \nu_j F_0 (X_s - X_e) \tag{25}$$

avec $F_0 = \sum_j F_{j_0}$; le flux molaire total des constituants actifs à l'état de référence.

Dans le cas de réaction multiples et pour un système ouvert, les flux molaires des constituants du mélange réactionnel peuvent être exprimés en fonction de ξ et X comme suit :

$$F_j = F_{j_0} + \sum_i \nu_{ij} \xi_i \quad (26)$$

$$F_j = F_{j_0} + F_0 \sum_i \nu_{ij} X_i \quad (27)$$

ξ_i et X_i sont respectivement le degré d'avancement et l'avancement généralisé de la $i^{\text{ème}}$ réaction.

1.2.5 Volume réactionnel, Débit volumique, Concentrations et pressions partielles

La connaissance des nombres de moles (système fermé) ou des débits molaires (système ouvert en régime permanent), jointe à l'équation d'état des gaz parfaits, permet de calculer concentrations, pressions partielles, volume ou débit volumique en fonction des avancements à un instant t donné.

1.2.5.1 Phase gazeuse en système fermé

a. Réaction simple

Soit un mélange gazeux parfait comportant n_j moles de constituant j et n_I moles d'inertes.

$$V_j : \text{Volume occupé par le constituant } j ; V_j = n_j \frac{RT}{P},$$

$$V_I : \text{Volume occupé par les inertes ; } V_I = n_I \frac{RT}{P}.$$

Le volume total du mélange réactionnel, noté V , s'écrit :

$$V = V_I + \sum_j V_j$$

$$V = \frac{RT}{P} (n_I + \sum_j n_j) \quad (28)$$

A partir de l'équation (20) : $n_j = n_{j_0} + \nu_j n_0 X$

$$\sum_j n_j = \sum_j n_{j_0} + \sum_j \nu_j n_0 X = n_0 + n_0 X \Delta \nu$$

Avec : $\Delta \nu = \sum_j \nu_j$, différence entre la somme de coefficients stœchiométriques des produits et celles des réactifs.

L'équation (28) s'écrit :

$$V = \frac{RT}{P} (n_l + n_0 + n_0 X \Delta \nu) \quad (29)$$

Dans les conditions de référence $P = P_0$, $T = T_0$ et $X = 0$, le volume total V_0 s'écrit:

$$V_0 = \frac{RT_0}{P_0} (n_l + n_0) \quad (30)$$

Posons :

$$\beta = \frac{TP_0}{PT_0} : \text{facteur d'expansion physique}$$

$$\varepsilon = \frac{\Delta \nu}{1+I} : \text{facteur d'expansion chimique}$$

$$I = \frac{n_l}{n_0} : \text{rapport ou taux d'inertes}$$

En faisant le rapport des équations (29) et (30), nous obtenons :

$$V = V_0 \beta (1 + \varepsilon X) \quad (31)$$

V peut aussi être exprimé en fonction du taux de conversion X_A :

$$V = V_0 \beta (1 + \varepsilon_A X_A) \quad (32)$$

$$\text{Avec : } \varepsilon_A = \varepsilon \frac{n_{A_0}}{-\nu_j n_0}$$

b. Réaction multiple

A partir de l'équation (28) : $V = \frac{RT}{P} (n_l + \sum_j n_j)$

Et de l'équation (23) : $n_j = n_{j_0} + n_0 \sum_i \nu_{ij} X_i$

Le volume total V s'écrit :

$$V = V_0\beta(1 + \sum_i \varepsilon_i X_i) \quad (33)$$

Avec :

$$\varepsilon_i = \frac{\Delta v_i}{1+I} : \text{facteur d'expansion chimique de la } i^{\text{ème}} \text{ réaction.}$$

$$\Delta v_i = \sum_j \nu_{ij}$$

1.2.5.2 Phase gazeuse en système ouvert

En phase liquide, le débit est uniforme (débit d'entrée = débit de sortie). En phase gazeuse, gaz parfait : le volume du réacteur et la pression étant constants, c'est le débit volumique, Q , qui va varier entre l'entrée et la sortie du réacteur.

Système fermé		Système ouvert
n_j	→	F_j
V		Q

- Cas d'une réaction simple : $Q = Q_0\beta(1 + \varepsilon X)$

- Cas de réactions multiples : $Q = Q_0\beta(1 + \sum_i \varepsilon_i X_i)$

1.2.5.3 Phase liquide

Là encore on obtient :

$$V = V_0\beta(1 + \varepsilon X) \quad (34)$$

Avec β constante dépendant de la température et de la pression que l'on prendra, dans la plupart des cas, égale à 1, ce qui revient à négliger l'effet de la pression et celle de la dilation thermique du liquide. ε est un coefficient dépendant des volumes molaires ν_j des constituants actifs.

$$\varepsilon = \frac{n_0 \Delta v}{V_0} = C_0 \Delta v \quad \text{avec} \quad \Delta v = \sum_j \nu_j \nu_j \quad \text{et} \quad \nu_j \text{ constant (solutions idéales)} \quad (35)$$

Le plus généralement ε sera considéré proche de 0 et on prendra $V = \text{constant}$.

Pour un système de réactions multiples, on trouve de manière analogue :

$$V = V_0\beta(1 + \sum_i \varepsilon_i X_i) \quad (36)$$

1.2.6 Calcul de l'avancement X

L'avancement généralisé X peut être exprimé en fonction des données expérimentales.

1.2.6.1 Phase gazeuse

Considérons une réaction simple, mise en œuvre dans un système fermé. En phase gazeuse, il existe entre la pression, le volume et l'avancement la relation suivante :

$$V = V_0 \frac{TP_0}{PT_0} (1 + \varepsilon X)$$

- A T et P constantes $\Rightarrow \beta = 1$: $X = \frac{1}{\varepsilon} \left(\frac{V}{V_0} - 1 \right)$ (37)

- A T et V constants : $X = \frac{1}{\varepsilon} \left(\frac{P}{P_0} - 1 \right)$ (38)

1.2.6.2 Phase liquide

En phase liquide, $\beta = 1$, si la masse totale m du mélange réactionnel est constante ($m = m_0$) :

$$X = \frac{1}{\varepsilon} \left(\frac{\rho_0}{\rho} - 1 \right) \text{ avec } \rho = \frac{m}{V} \text{ et } \rho_0 = \frac{m_0}{V_0}$$
 (39)

1.2.7 Expression de la concentration molaire en fonction de X

1.2.7.1 Pour un système fermé

$$C_j = \frac{n_j}{V_t} = \frac{n_{j_0} + \nu_j n_0 X}{V_0 \beta (1 + \varepsilon X)} = C_0 \frac{\frac{n_{j_0}}{n_0} + \nu_j X}{\beta (1 + \varepsilon X)} \text{ avec } C_0 = \frac{n_0}{V_0}$$
 (40)

1.2.7.2 Pour un système ouvert

$$C_j = \frac{F_j}{Q} = \frac{F_{j_0} + \nu_j F_0 X}{Q_0 \beta (1 + \varepsilon X)}$$

1.2.8 Expression de la vitesse de la réaction

La vitesse de réaction dans le cas d'une réaction à stœchiométrie simple qui se déroule dans un système fermé est exprimée par l'équation (5) :

$$r = \frac{1}{\nu_j V} \frac{dn_j}{dt} = \frac{1}{\nu_j V_0 \beta (1 + \varepsilon X)} \frac{d}{dt} (n_{j_0} + \nu_j n_0 X) = C_0 \frac{1}{\beta (1 + \varepsilon X)} \frac{dX}{dt}$$

$$\Rightarrow r = C_0 \frac{1}{\beta (1 + \varepsilon X)} \frac{dX}{dt} \quad (41)$$

1.2.9 Expression de la concentration du réactif clé en fonction du taux de conversion du réactif clé

Dans tout ce qui précède, nous avons proposé un formalisme appuyé sur la notion d'avancement. Or, dans la pratique et dans le cas des applications courantes mettant en jeu des stœchiométries très simples, les praticiens recourent souvent au taux de conversion d'un réactif clé comme mesure de l'avancement. Il est parfaitement possible d'exprimer les volumes, débits, concentrations, etc. en fonction de ce taux de conversion. Considérons par exemple la réaction en phase gazeuse : $A + \nu_B B \rightarrow \nu_P P$, avec au départ n_{A_0} moles de A (réactif clé) et n_{B_0} moles de B (réactif en excès).

On a :

$$n_A = n_{A_0} (1 - X_A)$$

$$n_B = n_{B_0} - \nu_B n_{A_0} X_A = \nu_B n_{A_0} \left(\frac{n_{B_0}}{\nu_B n_{A_0}} - X_A \right) = \nu_B n_{A_0} (M - X_A)$$

$$n_P = \nu_P n_{A_0} X_A$$

$$M = \frac{n_{B_0}}{\nu_B n_{A_0}} : \text{excès stœchiométrique.}$$

Le volume s'exprime par : $V = V_0 \beta (1 + \varepsilon_A X_A)$

Où β à la même définition qu'en phase gazeuse et $\varepsilon_A = \frac{\Delta \nu}{1 + \nu_B M} = \frac{\nu_P - \nu_B - 1}{1 + \nu_B M}$

$$\text{D'où, } C_A = \frac{n_{A_0} (1 - X_A)}{V_0 \beta (1 + \varepsilon_A X_A)} = C_{A_0} \frac{(1 - X_A)}{\beta (1 + \varepsilon_A X_A)} \quad (42)$$

CHAPITRE 2

LES REACTEURS IDEAUX

2.1 Définition d'un réacteur chimique

Nous appelons réacteur chimique tout appareil permettant de réaliser une réaction chimique, c'est-à-dire la transformation des espèces moléculaires en d'autres espèces moléculaires de caractéristiques et propriétés différentes. Il est à la fois le siège de phénomènes chimiques et de phénomènes physiques, ces derniers se divisent en deux catégories : Les phénomènes physique à dominante hydrodynamique (écoulements monophasiques ou polyphasiques, création et suppression d'interface entre phases, etc.) et les phénomènes physiques à dominante cinétique relevant de la science des transferts, soit à l'intérieur d'une phase (homogénéisation des concentrations et des températures, etc.), soit entre phases (dissolution d'un gaz dans un liquide, etc.).

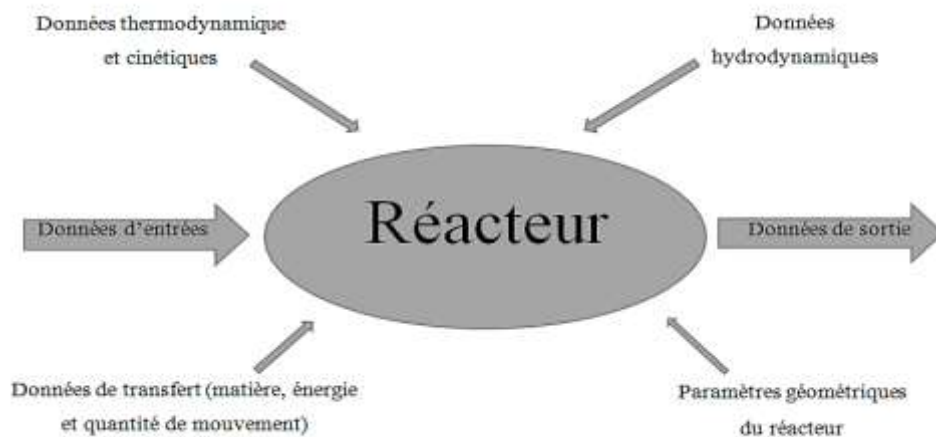


Figure 1. Principe d'un réacteur chimique.

2.2 Classification des réacteurs chimiques

2.2.1 Réacteur parfaitement agité fermé

C'est l'appareillage le plus simple que l'on puisse imaginer pour réaliser une transformation chimique. Il consiste en un récipient dans lequel les réactifs sont introduits au début de l'opération ; après la mise en condition de la température et de la pression, et les produits recueillis à la fin de la transformation.

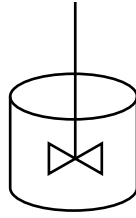


Figure 2. Réacteur discontinu (ou agité fermé).

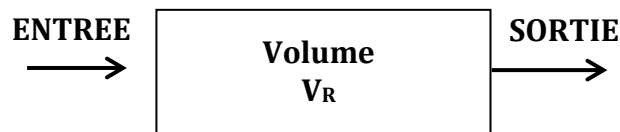
2.2.2 Réacteur continu ou ouvert

Ce sont des réacteurs qui possèdent une ou plusieurs entrées pour introduire les réactifs et une ou plusieurs sorties par lesquelles les produits de la transformation sont évacués. On distingue dans cette catégorie deux types de réacteur : réacteur parfaitement agité et réacteur en écoulement piston.



Figure 3. Réacteur : (a) parfaitement agité ouvert et (b) en écoulement piston.

2.3 Ecriture du bilan de matière sur un volume du réacteur



Considérons une zone réactionnelle (un volume ou un élément de volume), siège d'une transformation chimique et susceptible d'échanger de la matière avec le milieu extérieur. La conservation de la matière exige qu'à chaque instant, existe la relation :

$$\left(\begin{array}{c} \text{flux molaire} \\ \text{Entrant} \\ \text{dans } V_R \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \text{flux molaire} \\ \text{de production} \\ \text{par la réaction} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c} \text{flux molaire} \\ \text{sortant} \\ \text{dans } V_R \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \text{flux molaire} \\ \text{d'accumulation} \\ \text{dans le temps} \end{array} \right)$$

Bilan sur un constituant chimique A :

$$F_{A_e} + r_A V_R = F_{A_s} + \frac{dn_A}{dt} \quad (1)$$

Où :

F_{A_e} : Flux du constituant A à l'entrée du réacteur (en mole.s⁻¹),

F_{A_s} : Flux du constituant A à la sortie du réacteur (en mole.s⁻¹),

V_R : Volume du réacteur (en m³),

r_A : vitesse spécifique du constituant A par rapport au volume V_R (en mole.s⁻¹.m⁻³),

Avec :

$$F_{A_e} = Q_e C_{A_e},$$

$$F_{A_s} = Q_s C_{A_s},$$

$$\frac{dn_A}{dt} = \frac{d(c_A \cdot V_R)}{dt} = V_R \frac{dc_A}{dt} \quad \text{Si le volume du réacteur est constant.}$$

Soit une concentration à l'entrée $C_{A_e} = C_{A_0}$ et une concentration à la sortie $C_{A_s} = C_A$.

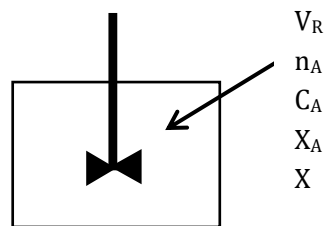
L'expression du bilan de matière pour un réacteur isotherme à débit constant ($Q_e = Q_s = Q$) sera égale à :

$$Q C_{A_0} + r_A V_R = Q C_A + V_R \frac{dc_A}{dt} \quad (2)$$

2.4 Application aux différents types de réacteurs

2.4.1 Bilan massique pour un Réacteur Fermé (Batch Reactor) (noté RAF)

Le réacteur est parfaitement mélangé, en phase liquide et la concentration est uniforme dans tout le volume du réacteur.



Bilan sur le constituant A en considérant le réacteur entier :

$$\text{Entrée} + \text{Production} = \text{sortie} + \text{Accumulation}$$

Les termes d'entrée (E) et de sortie (S) sont nuls (pas d'échange de matière avec l'extérieur).

Il reste : **Production = Accumulation**

$$r_A V_R = \frac{dn_A}{dt} \quad (3)$$

Soit la réaction simple : $A \rightarrow \text{Produits}$

On a :

$$n_A = n_{A_0} - n_0 X \quad \Rightarrow \quad \frac{dn_A}{dt} = \frac{d}{dt} (n_{A_0} - n_0 X) = -n_0 \frac{dX}{dt}$$

$$V_R = V_0 \beta (1 + \varepsilon X)$$

$$\text{Et } r_A = -r$$

L'expression (3) devient :

$$-r V_0 \beta (1 + \varepsilon X) = -n_0 \frac{dX}{dt} \quad (4)$$

On définit t_s : temps de séjour qui est le temps qui passe le mélange réactionnel dans le réacteur.

$$\begin{aligned} (4) \quad &\Rightarrow r V_0 \beta (1 + \varepsilon X) = n_0 \frac{dX}{dt} \\ &\Rightarrow \int_0^{t_s} dt = \frac{n_0}{V_0} \int_{X_e}^{X_s} \frac{dX}{r \beta (1 + \varepsilon X)} \\ &\Rightarrow t_s = C_0 \int_{X_e}^{X_s} \frac{dX}{r \beta (1 + \varepsilon X)} \end{aligned} \quad (5)$$

Si on préfère travailler en conversion et dans un milieu indilatable, on peut aussi écrire :

$$C_A = C_{A_0} (1 - X_A)$$

$$(3) \Rightarrow r_A = -r = -C_{A_0} \frac{dX_A}{dt} \quad (6)$$

Pour une réaction de premier ordre : $r = k C_A = k C_{A_0} (1 - X_A)$

$$(6) \Rightarrow k C_{A_0} (1 - X_A) = C_{A_0} \frac{dX_A}{dt} \quad \Rightarrow \quad \int_0^t k dt = \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(1 - X_A)}$$

$$\Rightarrow X_A = 1 - e^{-kt} \quad \text{et} \quad C_A = C_{A_0} e^{-kt}$$

2.4.2 Réacteur semi-fermé parfaitement agité

2.4.2.1 Equations de bilan

C'est un dispositif extrêmement utilisé dans l'industrie, en particulier dans les opérations de chimie fine. Certains constituants sont ajoutés ou extraits en cours de réaction.

Dans ce cas, le volume réactionnel est évidemment variable, et le terme d'accumulation est non nul. La composition reste uniforme sur l'ensemble du volume.

Le bilan général sur A s'écrit :

$$F_{A_e} + r_A V_R = F_{A_s} + \frac{dn_A}{dt}$$

Si A est ajouté en cours de la réaction avec le flux molaire F_{A_e} :

$$F_{A_e} + r_A V_R = \frac{dn_A}{dt}$$

$$Q_0 C_{A_e} + r_A V_R = \frac{dn_A}{dt}$$

En phase liquide indilatable :

$$V_R = V_0 + \int_0^t Q_0 dt$$

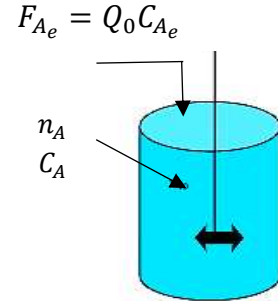
Dans le cas simple d'un débit constant :

$$V_R = V_0 + Q_0 t$$

V_0 étant le volume réactionnel initial.

Il s'agit donc de résoudre le système :

$$\begin{cases} Q_0 C_{A_e} + r_A V_R = \frac{dn_A}{dt} \\ V_R = V_0 + \int_0^t Q_0 dt \end{cases} \quad (7)$$



2.4.2.2 Application

Soit un débit constant et une cinétique de disparition de A d'ordre 1, par exemple $A \rightarrow B + C$. Le système (7) devient, avec $r_A = -r = -kC_A$:

$$\begin{cases} Q_0 C_{A_e} - k C_A V_R = \frac{dn_A}{dt} \\ V_R = V_0 + Q_0 t \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} Q_0 C_{A_e} - k n_A = \frac{dn_A}{dt} \\ V_R = V_0 + Q_0 t \end{cases}$$

Cette équation s'intègre en :

$$-\ln \left(\frac{\frac{Q_0 C_{A_e}}{k} - n_A}{\frac{Q_0 C_{A_e}}{k} - n_{A_0}} \right) = kt$$

Supposons que le milieu initial ne contient pas de A ($n_{A_0} = 0$ pour $t = 0$) :

$$\ln \left(1 - \frac{k}{Q_0 C_{A_e}} n_A \right) = -kt$$

Et encore :

$$n_A = \frac{Q_0 C_{A_e}}{k} (1 - e^{-kt})$$

Et :

$$C_A = \frac{n_A}{V_R} = \frac{Q_0 C_{A_e}}{k} \frac{(1 - e^{-kt})}{V_0 + Q_0 t}$$

Si la cinétique de la même réaction est d'ordre 2, le système (7) devient, avec un débit constant :

$$\begin{cases} Q_0 C_{Ae} - k C_A^2 V_R = \frac{dn_A}{dt} = \frac{d(C_A V_R)}{dt} = C_A \frac{dV_R}{dt} + V_R \frac{dC_A}{dt} \\ V_R = V_0 + Q_0 t \text{ Soit } \frac{dV_R}{dt} = Q_0 \end{cases}$$

Et encore :

$$\begin{cases} Q_0(C_{Ae} - C_A) - k C_A^2 V_R = V_R \frac{dC_A}{dt} \\ V_R = V_0 + Q_0 t \end{cases}$$

2.4.3 Bilan massique pour un Réacteur continu

2.4.3.1 Réacteur parfaitement agité ouvert (noté RAO)

La concentration est uniforme dans tout le volume du réacteur et est égale à la concentration de sortie. On n'a donc deux valeurs de concentrations (ou de conversion) : celle d'entrée et celle de sortie.

On fera un bilan sur un constituant A sur tout le réacteur en fonction de la concentration, ou en fonction de la conversion. Le bilan contient des termes d'entrée et de sortie, mais pas d'accumulation, car le régime est permanent.

Entrée + Production = Sortie

$$\begin{aligned} F_{Ae} + r_A V_R &= F_{As} \\ Q_e C_{Ae} + r_A V_R &= Q_s C_{As} \end{aligned} \quad (8)$$

On suppose que le débit Q est constant en entrée et en sortie $Q_e = Q_s = Q$.

L'équation caractéristique du réacteur s'écrit :

$$V_R = \frac{Q(C_{Ae} - C_{As})}{-r_A} \quad (9)$$

Dans cette équation, il faut bien noter que r_A est calculée sur les conditions de sortie du réacteur, qui sont aussi celles qui règnent dans le réacteur.

Introduisons ici une grandeur opératoire importante, le temps de passage τ défini par :

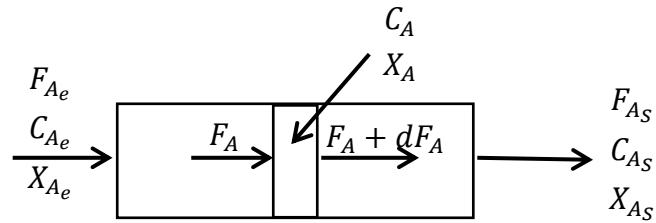
$$\tau = V_R / Q$$

Ce temps n'a pas de signification physique intrinsèque. C'est simplement le rapport du volume du réacteur à un débit de mélange réactionnel mesuré dans des conditions spécifiées. Et par conséquent,

$$\tau_A = \frac{V_R}{Q} = \frac{(C_{Ae} - C_{As})}{-r_A} \quad (10)$$

2.4.3.2 Réacteur en Ecoulement Piston (noté REP)

Ici, la concentration est uniforme sur une section de réacteur, mais varie axialement, entre l'entrée et la sortie.



Dans cette tranche de faible épaisseur, nous pouvons supposer que les concentrations sont uniformes. En général, X_A est nulle à l'entrée du réacteur.

Comme la concentration varie tout le long du réacteur, nous écrivons le bilan sur une tranche de réacteur et en régime permanent.

Entrée + Production = Sortie

Le bilan d'un constituant A doit s'écrire localement dans une tranche de volume dV_R fixe par rapport au réacteur.

D'où le bilan :

$$F_A + r_A dV_R = F_A + dF_A$$

Soit $r_A dV_R = d(QC_A)$

Ou encore $r_A dV_R = -F_{A0} dX_A$

Le volume de réacteur V_R nécessaire à l'obtention d'un avancement donné s'obtient par intégration :

$$V_R = F_{A0} \int_{X_e}^{X_s} \frac{dX}{-r_A} \quad (11)$$

Ce qui correspond au temps de passage :

$$\tau_P = C_{A0} \int_{X_e}^{X_s} \frac{dX}{-r_A} \quad (12)$$

2.4.4 Exemple d'application

La décomposition en phase gazeuse de la réaction : $A \rightarrow B + C$, irréversible dans les conditions choisies est de premier ordre, sa constante de vitesse k , exprimée en (s^{-1}) , est égale à $6,4 \cdot 10^{15} \exp\left(\frac{-25500}{T}\right)$.

La décomposition de A est mise en œuvre dans divers réacteurs à la température de 400 °C. L'objectif étant d'obtenir un taux de conversion de 90 %.

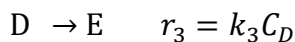
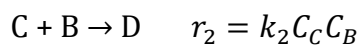
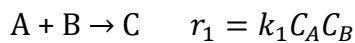
- 1) Quel est le temps de séjour nécessaire dans un réacteur parfaitement agité fermé de volume V_R sachant qu'à $t = 0$, $P_A = 1 \text{ atm}$?
- 2) Quel est le temps de passage nécessaire dans un réacteur parfaitement agité ouvert opérant sous une pression d'une atmosphère ?
- 3) Même question qu'en 2) pour un réacteur en écoulement piston.

2.5 Généralisation à une stœchiométrie multiple

Nous avons vu que dans tous les cas, nous avons utilisé le bilan global :

$$\left(\begin{array}{c} \text{flux molaire} \\ \text{Entrant} \\ \text{dans } V_R \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \text{flux molaire} \\ \text{de production} \\ \text{par la réaction} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c} \text{flux molaire} \\ \text{sortant} \\ \text{dans } V_R \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \text{flux molaire} \\ \text{d'accumulation} \\ \text{dans le temps} \end{array} \right)$$

Prenons un exemple de stœchiométrie multiple :



et traitons le dans le cas d'un fluide indilatable.

2.5.1 Réacteur fermé - Réacteur piston

Il faut effectuer les bilans sur les cinq réactifs :

$$r_A V_R = \frac{dn_A}{dt} \quad r_B V_R = \frac{dn_B}{dt} \quad r_C V_R = \frac{dn_C}{dt} \quad r_D V_R = \frac{dn_D}{dt} \quad r_E V_R = \frac{dn_E}{dt}$$

Il est alors simple d'exprimer r_A, r_B, r_C, r_D et r_E :

$$r_A = -r_1 = -k_1 C_A C_B$$

$$r_B = -r_1 - r_2 = -k_1 C_A C_B - k_2 C_C C_B$$

$$r_C = r_1 - r_2 = k_1 C_A C_B - k_2 C_C C_B$$

$$r_D = r_2 - r_3 = k_2 C_C C_B - k_3 C_D$$

$$r_E = r_3 = k_3 C_D$$

et on obtient le système d'équations différentielles :

$$\begin{aligned}
 -k_1 C_A C_B &= \frac{1}{V_R} \frac{dn_A}{dt} \\
 -k_1 C_A C_B - k_2 C_C C_B &= \frac{1}{V_R} \frac{dn_B}{dt} \\
 k_1 C_A C_B - k_2 C_C C_B &= \frac{1}{V_R} \frac{dn_C}{dt} \\
 k_2 C_C C_B - k_3 C_D &= \frac{1}{V_R} \frac{dn_D}{dt} \\
 k_3 C_D &= \frac{1}{V_R} \frac{dn_E}{dt}
 \end{aligned}$$

La résolution de ces systèmes n'est pas évidente et sera souvent effectuée numériquement.

2.5.2 Réacteur parfaitement agité continu en régime permanent

Reprenons le même exemple avec une alimentation Q_e contenant A et B (C_{A_0} et C_{B_0}). Les bilans espèce par espèce s'écrivent de manière suivante :

$$\begin{aligned}
 Q_e C_{A_0} + r_A V_R &= Q_s C_A \\
 Q_e C_{B_0} + r_B V_R &= Q_s C_B \\
 r_C V_R &= Q_s C_C \\
 r_D V_R &= Q_s C_D \\
 r_E V_R &= Q_s C_E
 \end{aligned}$$

Supposons le fluide indilatable ($Q_e = Q_s = Q$) et posons $\tau = V_R/Q$. Les équations ci-dessus deviennent :

$$\begin{aligned}
 C_{A_0} - k_1 \tau C_A C_B &= C_A \\
 C_{B_0} - \tau(k_1 C_A C_B + k_2 C_C C_B) &= C_B \\
 \tau(k_1 C_A C_B - k_2 C_C C_B) &= C_C \\
 \tau(k_2 C_C C_B - k_3 C_D) &= C_D \\
 k_3 \tau C_D &= C_E
 \end{aligned}$$

2.6 Comparaison piston - parfaitement agité continu : cas d'une réaction simple

Nous avons vu que les temps de passage nécessaires pour un avancement X_S donné dans un réacteur piston et un réacteur parfaitement agité continu, sont respectivement, avec un avancement X_e à l'entrée :

$$\tau_P = C_0 \int_{X_e}^{X_S} \frac{dX}{r} \tag{13}$$

$$\tau_A = C_0 \frac{X_S - X_e}{r} \tag{14}$$

Ces équations ont une traduction graphique simple (figure 4). la cinétique de la réaction étant connue, on trace la courbe représentant $\frac{C_0}{r}$ en fonction de X et les deux verticales X_e et X_s . Le temps de passage τ_A nécessaire pour passer de X_e à X_s dans un réacteur agité est représenté par la surface rectangulaire ACDE, tandis que le temps de passage correspondant τ_P dans un réacteur piston est représenté par la surface comprise sous la courbe ABDE.

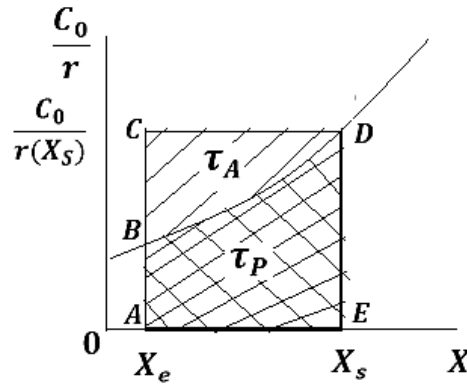


Figure 4. Comparaison entre les temps de passage dans un réacteur agité continu (τ_A) et un réacteur piston (τ_P).

Pour expliciter les résultats, nous allons considérer un fluide indilatable.

Soit la réaction : $A \rightarrow \text{Produits}$ d'ordre n , de vitesse $r = kC_A^n$ dans un milieu isotherme.

Soit $X_A = X$ le taux de conversion de A. la concentration de A s'écrit : $C_A = C_{A_0}(1 - X)$

Les temps de passage dans un REP et dans un RAO s'écrivent respectivement :

$$\tau_P = C_{A_0} \int_0^X \frac{dX}{kC_{A_0}^n (1-X)^n} = \frac{1}{kC_{A_0}^{n-1}} \int_0^X \frac{dX}{(1-X)^n} \quad (15)$$

$$\tau_A = \frac{C_{A_0} X}{kC_{A_0}^n (1-X)^n} = \frac{X}{kC_{A_0}^{n-1} (1-X)^n} \quad (16)$$

On voit sur la figure 5 que :

- Si l'ordre $n \geq 0$, la concavité de la courbe $\frac{C_0}{r}$ en fonction de X est tournée vers le haut, de sorte que pour X donné, $\tau_A > \tau_P$.
- Si $n = 0$, alors $\tau_A = \tau_P$.
- Si $n < 0$ (plus rare en pratique), alors $\tau_A < \tau_P$.

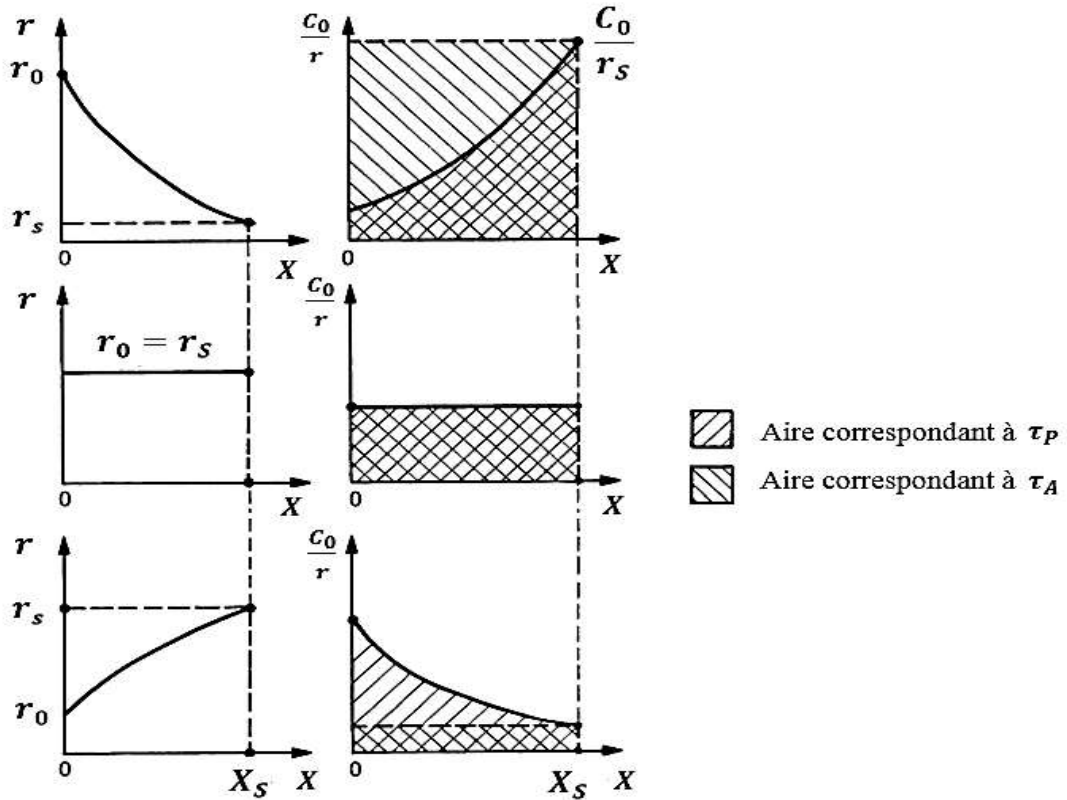


Figure 5. Comparaison de τ_A et τ_P pour réaliser la même conversion.

Les quantités τ_A et τ_P correspondant aux deux aires hachurées. On voit immédiatement que le réacteur agité continu est moins performant que le réacteur piston : pour obtenir une conversion donnée, il faut un volume de réacteur agité plus grand que le volume de réacteur piston, dans la mesure où la vitesse de la réaction décroît en fonction de l'avancement.

D'une manière plus quantitative, les relations (15) et (16) font apparaître le nombre de Damköhler $Da = kC_0^{n-1}\tau$.

Posons : $f_A = 1 - X$, f_A : la fraction résiduelle (ou restante) de A à la sortie du réacteur. (15) et (16) deviennent :

$$Da_P = kC_0^{n-1}\tau_P = \int_{f_A}^1 \frac{(1+\varepsilon-f_A)^n}{f_A^n} df_A \quad (17)$$

$$Da_A = kC_0^{n-1}\tau_A = \frac{1-f_A}{f_A^n} (1 + \varepsilon - \varepsilon f_A)^n \quad (18)$$

Si $\varepsilon = 0$, on obtient, pour $n \neq 1$:

$$Da_P = \frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{f_A^{n-1}} - 1 \right) \quad (19)$$

$$Da_A = \frac{1-f_A}{f_A^n} \tag{20}$$

$$\frac{Da_A}{Da_P} = \frac{(n-1)(1-f_A)}{f_A - f_A^n} \tag{21}$$

et pour $n = 1$:

$$Da_P = -\ln f_A \tag{22}$$

$$Da_A = \frac{1}{f_A} - 1 \tag{23}$$

$$\frac{Da_A}{Da_P} = -\frac{1-f_A}{f_A \ln f_A} \tag{24}$$

Pour une alimentation donnée (Q_0 et C_{A_0} fixés), (21) et (24) donne directement les rapports des volumes de réacteur nécessaire à l'obtention de f_A . Par exemple :

Pour $n = 0$ $\frac{V_A}{V_P} = 1$

Pour $n = 1$ $\frac{V_A}{V_P} = -\frac{1-f_A}{f_A \ln f_A}$

Pour $n = 2$ $\frac{V_A}{V_P} = \frac{1}{f_A}$

Les figures 6 et 7 représentent la fraction résiduelle f_A en fonction de Da_A , Da_P et $\frac{Da_A}{Da_P}$.

Pour différents ordres de réaction. On voit, par exemple, que, pour obtenir une fraction résiduelle $f_A = 0,01$ (une conversion de 99 %) avec une réaction d'ordre 2, il faut un réacteur agité 100 fois plus gros que le réacteur piston.

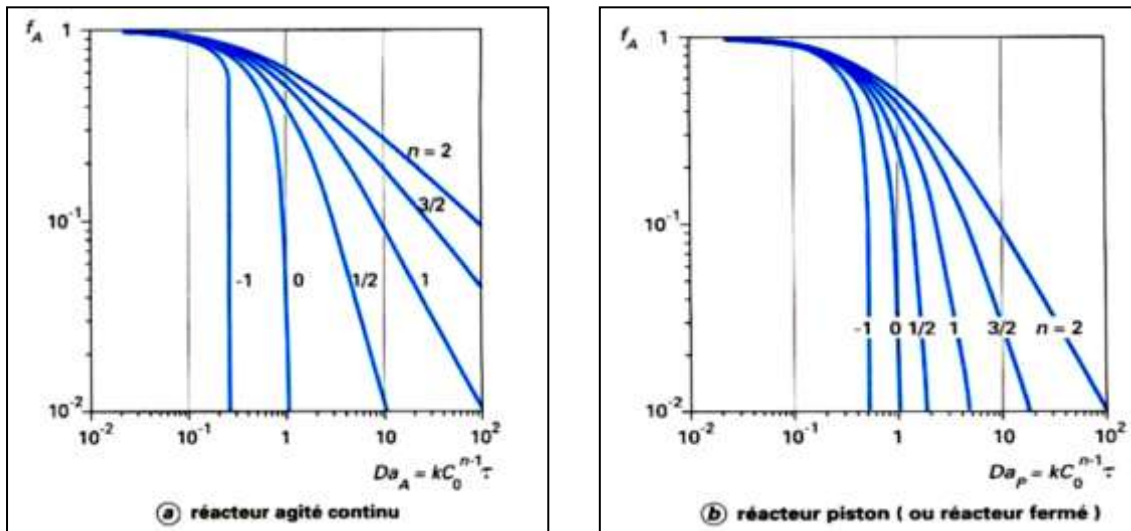


Figure 6. Fraction résiduelle à la sortie d'un réacteur (réaction d'ordre n).

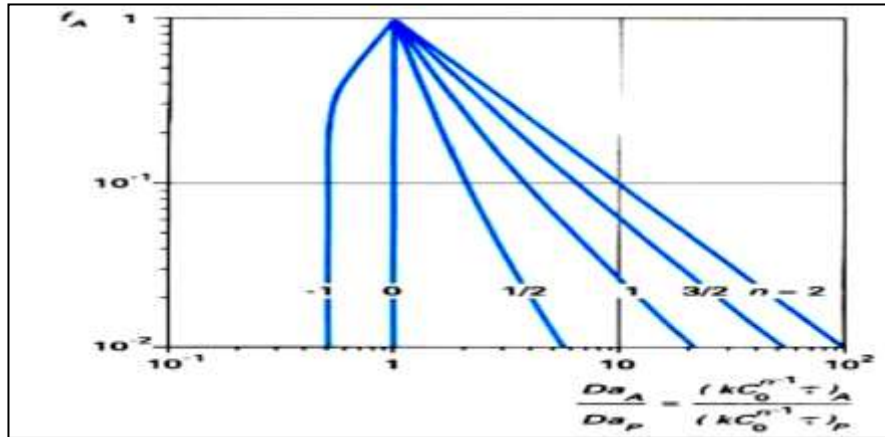


Figure 7. Comparaison des performances d'un réacteur agité continu et d'un réacteur piston. Fraction résiduelle en fonction du rapport des nombres de Damköhler (réaction d'ordre n).

2.7 Influence des proportions de réactifs

Une méthode pour améliorer la conversion (ou pour réduire le temps de passage) est d'augmenter la vitesse de réaction en agissant sur les concentrations en réactifs. Considérons, par exemple, la réaction d'ordre deux : **A + B → Produits** ($\varepsilon = 0, n = 2$).

À température constante, en milieu indilatable et supposons que A soit le réactif-clé et cher, B étant un co-réactif bon marché, que l'on peut utiliser en excès. Le taux de conversion X_A est lié au nombre de Damköhler $Da = kC_{A0}\tau$ et à l'excès stœchiométrique $M = \frac{C_{B0}}{C_{A0}}$ par les relations :

- en réacteur agité continu :

$$Da_A = \frac{X_A}{(1-X_A)(M-X_A)} \tag{25}$$

- en réacteur piston :

$$Da_P = \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(1-X_A)(M-X_A)} = \frac{1}{M-1} \ln \frac{M-X_A}{M(1-X_A)} \tag{26}$$

La figure 8 représente $f_A = 1 - X_A$ en fonction de Da pour différentes valeurs de M. On constate que l'utilisation d'un excès de B améliore notablement les performances.

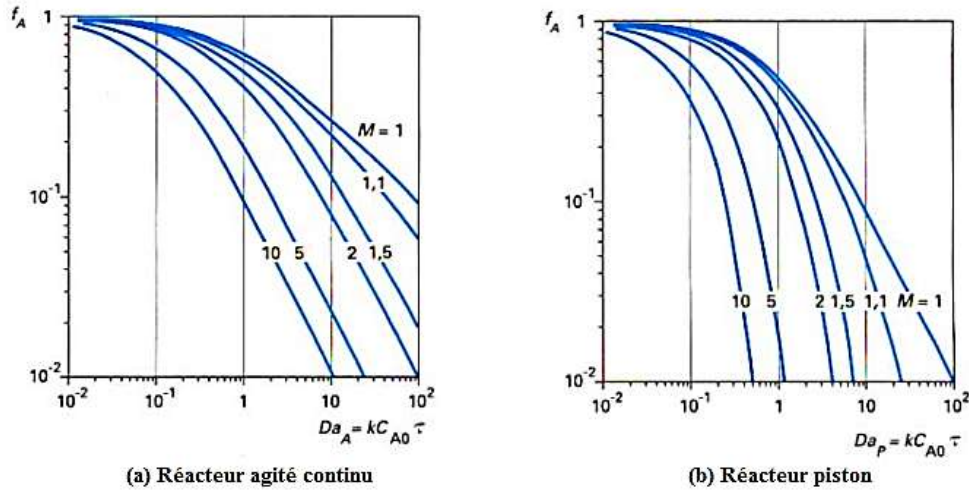


Figure 8. Réaction du second ordre $A + B \rightarrow \text{produits}$. Influence de l'excès stœchiométrique

$$M = \frac{C_{B0}}{C_{A0}}$$

En particulier, pour une concentration C_{A0} donnée à l'entrée, on trouve que les temps de passage en présence d'un excès stœchiométrique ($M > 1$) et à la stœchiométrie ($M = 1$) sont dans le rapport :

$$\frac{\tau_{AM}}{\tau_{A1}} = \frac{1-X_A}{M-X_A} < 1 \qquad \frac{\tau_{PM}}{\tau_{P1}} = \frac{1-X_A}{(M-1)X_A} \ln \frac{M-X_A}{M(1-X_A)} < 1$$

La capacité de traitement du réacteur se trouve donc augmentée. L'effet est plus sensible dans un réacteur agité et à conversion élevée. On a donc intérêt à opérer avec un excès de B.

Exemple

On dispose d'un effluent liquide contenant une concentration $C_{A0} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et de débit $Q_0 = 10 \text{ L.min}^{-1}$. On le traite dans un réacteur piston de volume $V_R = 50 \text{ L}$ par une quantité Stœchiométrique de B, dissous à l'entrée du réacteur sans augmentation de débit. La constante de vitesse est $k = 10 \text{ L.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$.

Quelle conversion obtient-on ? Quel excès stœchiométrique faut-il utiliser pour passer à une conversion de 97 % ?

Le nombre de Damköhler est : $Da = k C_0^{n-1} \tau = 10 \times 0,1 \times 5 = 5$

D'après l'abaque de la figure 8b, ou la formule (26), on trouve $X_A = 0,83$. Pour passer à $X_A = 0,97$ ($f_A = 0,03$), il faut que $M = 1,5$ et par conséquent, $C_{B0} = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$. Soit une amélioration notable.

CHAPITRE 3

BILAN ENERGETIQUE DANS LES REACTEURS IDEAUX

3.1 Formulation générale des bilans

En application du premier principe de la thermodynamique et dans le cas d'un système fermé, on peut écrire que l'accroissement de l'énergie interne est égal à la somme algébrique des quantités des énergies mécanique et thermique reçues.

$$\Delta U = U_2 - U_1 = W + q \quad (1)$$

ΔU : variation de l'énergie interne,

W : travail des forces extérieures,

q : quantité de chaleur échangée avec l'extérieure.

Lorsque la pression est constante ; et que le volume s'accroît de $V_2 - V_1$, le travail W s'écrit :

$$W = w - P_0(V_2 - V_1) = w - P_0 \Delta V$$

Sachant que :

$$\Delta H = \Delta U + P_0 \Delta V \Rightarrow \Delta H = W + q + P_0 \Delta V \Rightarrow \Delta H = w - P_0 \Delta V + q + P_0 \Delta V$$

$$\text{D'où, } \Delta H = w + q \quad (2)$$

Avec :

w étant le travail mécanique autre que celui des forces de pression.

$\Delta H = H_2 - H_1$ est l'accroissement de l'enthalpie du système.

Il faut noter que nulle part dans ce bilan (équation 2) n'intervient la réaction pour la raison simple que l'énergie thermique produite ou consommée par la réaction est contenue dans les expressions de ΔH ou ΔU .

L'expression (1) devient alors pour un système fermé à volume constant, en se ramenant à l'échelle différentielle :

$$\dot{q} + \dot{w} = \frac{dU}{dt} \quad (3)$$

Ou encore, pour un système fermé à pression constante :

$$\dot{q} + \dot{w} = \frac{dH}{dt} \quad (4)$$

\dot{w} et \dot{q} sont, respectivement, les valeurs instantanées des flux d'énergie sous forme mécanique hors force de pression (\dot{w}) ou thermique (\dot{q}) par échange, par exemple.

Rappelons qu'un flux d'énergie est une énergie par unité de temps, donc une puissance. Une énergie perdue par le système est comptée négativement, une énergie gagnée positivement.

Dans le cas d'un réacteur ouvert quelconque en régime permanent, l'équation (2) reste valable mais appliquées à des flux d'énergie, donc à des puissances.

$$\dot{q} + \dot{w} = \dot{H}_S - \dot{H}_e \quad (5)$$

\dot{H}_S et \dot{H}_e sont respectivement les flux d'enthalpie à la sortie et à l'entrée du réacteur. On peut en effet considérer que le réacteur est isobare.

3.2 Bilans énergétiques dans les réacteurs homogènes

3.2.1 Cas du réacteur ouvert parfaitement agité en régime permanent

Il s'agit d'expliciter l'équation (5). Nous allons prendre comme état de référence l'entrée du réacteur, ceci pour simplifier les écritures. On pourra écrire :

$$\dot{H}_S = \sum_{i=j+1} F_i h_i \quad (6)$$

$$\dot{H}_e = \sum_{i=j+1} F_{i_0} h_{i_0} \quad (7)$$

$$H = \sum_{i=j+1} n_i h_i + H_R \quad (8)$$

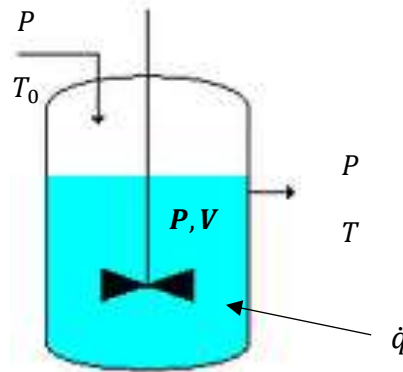


Figure 3.1. Notation pour le bilan thermique.

H est l'enthalpie du contenu et des parties du réacteur, les termes h_i sont les enthalpies molaires partielles des constituants dans le mélange concerné, constituant actifs (j) et inerts (I) pris à la température T , h_{i_0} étant leur correspondant à T_0 . F_i et F_{i_0} sont respectivement les flux molaires à la sortie et à l'entrée de l'appareil de l'espèce i qu'elle soit active ou inerte. H_R est l'enthalpie de l'équipement du réacteur (carcasse et ses accessoires).

Introduisons la capacité thermique molaire C_{p_i} (hypothèse d'idéalité) : $dh_i = C_{p_i} dT$

D'où, $\frac{dh_i}{dt} = C_{P_i} \frac{dT}{dt}$

L'équation (5) devient :

$$\dot{q} + \dot{w} = \sum_{j+I} (F_i h_i - F_{i_0} h_{i_0}) \tag{9}$$

Le bilan de matière s'écrit :

$$F_{i_0} + \nu_i r V = F_i \tag{10}$$

ν_i est le coefficient stœchiométrique algébrique pour les constituants actifs et vaut donc 0 pour les inertes.

Les enthalpies peuvent s'écrire :

$$h_i = h_{i_0} + C_{P_i} (T - T_0) \tag{11}$$

D'où,

$$\dot{q} + \dot{w} = \sum_{j+I} \{F_i h_i - F_{i_0} [h_i - C_{P_i} (T - T_0)]\} = \sum_{j+I} \{(F_i - F_{i_0}) h_i + F_{i_0} C_{P_i} (T - T_0)\}$$

Soit :

$$\dot{q} + \dot{w} = \sum_{j+I} \{\nu_i r V h_i + F_{i_0} C_{P_i} (T - T_0)\} = r V \sum_i \nu_i h_i + \sum_i F_{i_0} C_{P_i} (T - T_0)$$

Rappelons que : $\Delta H = \sum_j \nu_j h_j$

On obtient finalement :

$$\dot{q} + \dot{w} = r V \Delta H + \sum_i F_{i_0} C_{P_i} (T - T_0) \tag{12}$$

Rappelons que : $F_i = F_{i_0} + \nu_i F_0 X$

L'équation de bilan de matière conduit à :

$$F_{i_0} + \nu_i r V = F_{i_0} + \nu_i F_0 X \quad \Rightarrow \quad r V = F_0 X$$

La variation de ΔH en fonction de la température s'écrit :

$$\Delta H = \sum_j \nu_j h_j = \sum_j \nu_j [h_{j_0} + C_{P_j} (T - T_0)] = \sum_j \nu_j h_{j_0} + \sum_j \nu_j C_{P_j} (T - T_0)$$

$$\Delta H = \Delta H_0 + \Delta C_P (T - T_0) \quad \text{en posant } \Delta C_P = \sum_j \nu_j C_{P_j}.$$

Et par conséquent,

$$\dot{q} + \dot{w} = F_0 X [\Delta H_0 + \Delta C_P (T - T_0)] + \sum_i F_{i_0} C_{P_i} (T - T_0) \tag{13}$$

3.2.2 Cas du réacteur fermé parfaitement agité

Soit un réacteur fermé à pression constante. L'enthalpie H du réacteur et de son contenu s'écrit :

$$H = H_R + \sum_{i=j+I} n_i h_i \tag{14}$$

Où n_i est le nombre de moles du composé i présent dans le réacteur à l'instant t , h_i son enthalpie molaire (partielle) et H_R l'enthalpie de l'équipement du réacteur (carcasse et ses accessoires).

En appliquant l'équation (4), l'enthalpie H devient :

$$\dot{q} + \dot{w} = \frac{d(H_R + \sum_{i=1}^I n_i h_i)}{dt} = + \sum_i n_i \frac{dh_i}{dt} + \sum_i h_i \frac{dn_i}{dt} + \frac{dH_R}{dt} \quad (15)$$

En considérant le bilan de matière sur le composé i dans le cas d'une réaction simple :

$\frac{dn_i}{dt} = \nu_i r V$ (reste vrai pour les inertes car pour eux $\nu_i = 0$) ce qui amène à :

$$\dot{q} + \dot{w} = r V \sum_i \nu_i h_i + \sum_i n_i C_{P_i} \frac{dT}{dt} + \frac{dH_R}{dt} \quad (16)$$

Rappelons la définition de l'enthalpie de réaction à la température T :

$$\Delta H = \sum_j \nu_j h_j \text{ avec } h_j = h_{j_0} + C_{P_j}(T - T_0).$$

D'où,

$$\dot{q} + \dot{w} = r V \Delta H + \frac{dT}{dt} \sum_i n_i C_{P_i} + \Gamma_R \frac{dT}{dt} \quad (17)$$

Γ_R est la capacité calorifique totale de l'ensemble (carcasse + accessoires) du réacteur supposée indépendante de la température.

$\sum_i n_i C_{P_i}$ est la capacité calorifique totale à la température T , et donc à l'instant t , du contenu du réacteur.

Le bilan de matière s'écrit :

$$\frac{dn_i}{dt} = \nu_i r V \Rightarrow r = \frac{1}{\nu_i V} \frac{dn_i}{dt} \text{ avec } n_i = n_{i_0} + \nu_i n_0 X$$

$$\text{D'où, } r = \frac{n_0}{V} \frac{dX}{dt}$$

$$\text{Et } \sum_i n_i C_{P_i} = \sum_i (n_{i_0} + \nu_i n_0 X) C_{P_i} = \sum_i n_{i_0} C_{P_i} + n_0 X \sum_i \nu_i C_{P_i}$$

$$\text{On note } \sum_i \nu_i C_{P_i} = \Delta C_P$$

$$\text{Et on obtient : } \sum_i n_i C_{P_i} = \sum_i n_{i_0} C_{P_i} + n_0 X \Delta C_P$$

$$\text{La variation de } \Delta H \text{ en fonction de la température s'écrit : } \Delta H = \Delta H_0 + \Delta C_P (T - T_0)$$

Et le bilan final se traduit par une équation différentielle entre X et T :

$$\dot{q} + \dot{w} = \left(\sum_i n_{i_0} C_{P_i} + n_0 X \Delta C_P + \Gamma_R \right) \frac{dT}{dt} + n_0 [\Delta H_0 + \Delta C_P (T - T_0)] \frac{dX}{dt} \quad (18)$$

Le terme \dot{w} est généralement la puissance transmise par l'agitateur. D'autre part, le terme \dot{q} est le plus souvent un terme d'échange thermique à travers une surface d'échange.

3.2.3 Cas du réacteur piston en régime permanent

L'expression générale appliquée à un volume dV , tranche du réacteur piston supposée parfaitement agitée (équation 12), s'écrit :

$$d\dot{q} + d\dot{w} = r \Delta H dV + \sum_{i=j+1} F_{i_0} C_{P_i} dT$$

Soit en divisant par dV :

$$\frac{d\dot{q}}{dV} + \frac{d\dot{w}}{dV} = r \Delta H + \sum_i F_{i_0} C_{P_i} \frac{dT}{dV} \quad (19)$$

$d\dot{w}$ est la puissance mécanique reçue par dV ,

$d\dot{q}$ est la puissance calorifique reçue par dV .

Faisons le bilan de matière sur une tranche d'épaisseur dV :

$$F_i + \nu_i r dV = F_i + dF_i \quad \Rightarrow \quad \nu_i r dV = d(F_{i_0} + \nu_i F_0 X) \quad \Rightarrow \quad r = F_0 \frac{dX}{dV}$$

On obtient :

$$\frac{d\dot{q}}{dV} + \frac{d\dot{w}}{dV} = F_0 \Delta H \frac{dX}{dV} + \sum_i F_{i_0} C_{P_i} \frac{dT}{dV} \quad (20)$$

La résolution de cette équation permet d'obtenir X et T en tout point, et donc d'en déduire le profil de température dans l'appareil, en plus du profil de concentration.

CHAPITRE 4

ÉCOULEMENTS DANS LES REACTEURS REELS

4.1 Écoulements dans les réacteurs

4.1.1 Écoulements idéaux

En théorie, on distingue deux types d'écoulement simples dans les réacteurs en régime permanent :

- L'écoulement piston où on suppose que toutes les molécules situées dans une section droite progressent à la même vitesse, comme poussées par un piston. Le temps de séjour (t_s) est identique est égal au temps de passage τ_p dans le réacteur ($\tau_p = V_R/Q$) ;
- L'écoulement en mélange parfait où les temps de séjour sont a priori quelconques et où l'on suppose la composition uniforme en tout point (dans ce cas, on définit un temps de séjour moyen noté \bar{t}_s).

4.1.2 Écoulements réels

Ce sont des écoulements non-idéaux. Plus le volume du réacteur est grand, plus cette non-idéalité prend de la dimension et plus il est important de préciser ceci expérimentalement. Dans ce cas, les molécules séjournent dans le volume réactionnel pendant des temps de séjour (t_s) qui dépendent notamment du profil hydrodynamique (vitesse) et de la géométrie du réacteur. Ces temps peuvent s'écarter notablement du temps de séjour moyen (\bar{t}_s).

Il existe donc une Distribution des Temps de Séjour, notée DTS, qui est un modèle statistique, qui permet de déterminer dans quelle mesure une installation dévie du modèle idéal et d'apporter les corrections nécessaires dans le fonctionnement du procédé afin de pouvoir chiffrer cet écart par rapport à l'idéalité. Elle permet aussi de caractériser l'hydrodynamique d'un réacteur et de déterminer quel modèle de réacteurs idéaux (RAO ou REP) définit le mieux l'installation étudiée. Cette caractéristique est importante pour pouvoir calculer les performances d'une réaction avec une cinétique connue.

La notion de la DTS a été initiée par Danckwerts en 1953 en proposant une approche systémique de ce problème pour décrire le comportement hydrodynamique des écoulements dans les réacteurs réels et en définissant ainsi des fonctions de distribution aisément accessible à l'expérience. Ces mesures fournissent, sur la circulation du fluide

dans le réacteur, une information beaucoup plus globale que celle que fournit l'approche analytique de la mécanique des fluides.

4.2 Notion de Distribution des Temps de Séjour (DTS)

4.2.1 Définitions

Une molécule présente dans le réacteur ouvert (figure 1) de section d'entrée E et de section de sortie S pourra être caractérisée par trois concepts de temps, à savoir :

- L'âge interne (α) qui est le temps qui s'est écoulé depuis que cette molécule a franchi la section d'entrée E ;
- L'espérance de vie (λ) qui est le temps qu'il lui reste à passer dans le réacteur avant d'affranchir la section de sortie S ;
- Le temps de séjour (t_s) qui est la somme des deux temps précédent, c'est le temps qui s'écoulera entre son entrée et sa sortie du réacteur ($t_s = \alpha + \lambda$).

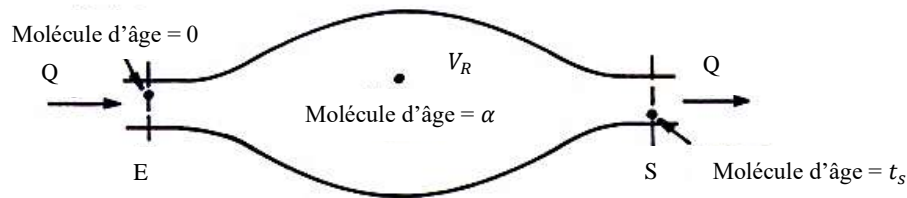


Figure 1. Age, espérance de vie et temps de séjour d'un élément de fluide V_R dans un réacteur réel.

Etant donné le grand nombre de molécules et leurs comportements différents liés au type d'écoulements, il existe des fonctions de distributions de ces caractéristiques (figures 2.A et B).

On a ainsi :

- $I(\alpha)$ la fonction de distribution des âges internes ;
- $E(t)$ la fonction de distribution des temps de séjour.

$I(\alpha).d\alpha$ représente donc la fraction du fluide à l'intérieur du volume V_R dont l'âge interne est compris entre α et $\alpha+d\alpha$. De la même manière $E(t).dt$ représente, dans le flux sortant de la section S, la fraction du fluide dont le temps de séjour ou l'âge est compris entre t et $t+dt$.

La quantité $\int_{t_1}^{\infty} E(t)dt$ représente la fraction de fluide ayant séjourné plus longtemps que t_1 dans le réacteur.

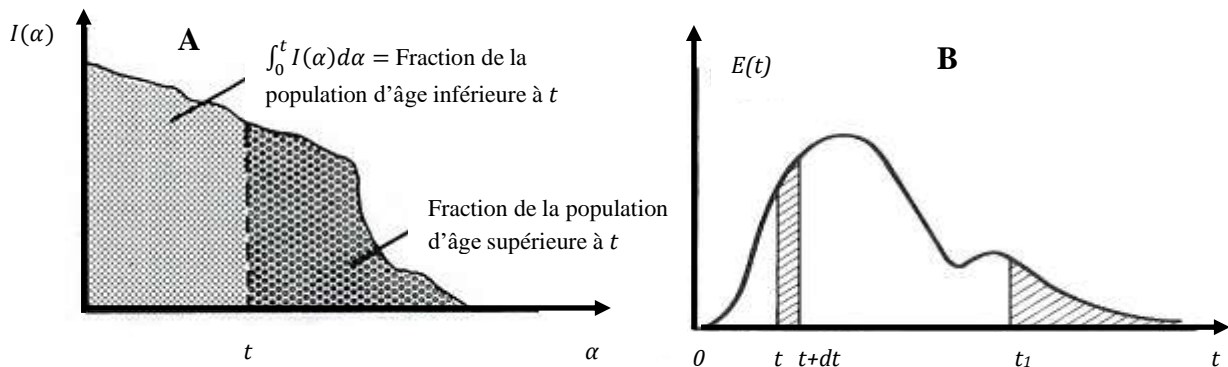


Figure 2. A. Exemple de fonction de distribution des âges internes. B. Exemple de fonction de distribution des temps de séjour.

4.2.2 Principe de la DTS

Les modèles des réacteurs idéaux sont construits sur un certain nombre d'hypothèses :

- Dans le RAO, le mélange est parfait,
- Dans un réacteur tubulaire, l'écoulement est défini comme piston (pas de rétro-mélange).

Or dans la réalité, il est impossible d'obtenir de telles conditions, notamment pour des réacteurs industriels qui ont en général une taille comprise entre un et plusieurs dizaines parfois de centaines de m^3 . Pour caractériser l'écoulement, on utilise dès lors la distribution de temps de séjour. En effet, on considère un élément du fluide à son entrée dans le réacteur et on mesure le temps que ce dernier met pour atteindre la sortie. Si on répète l'expérience où on considère plusieurs éléments en même temps, on constatera que les résultats ne sont pas identiques. On peut dès lors établir une distribution des temps de séjour. Pour ce faire, plusieurs hypothèses ont été posées :

- a) L'écoulement est en régime permanent,
- b) Le fluide est incompressible (c.-à-d., $\rho = \text{coste}$),
- c) L'écoulement est « déterministe » c'est-à-dire qu'il ne fait pas intervenir de processus aléatoires macroscopiques comme des basculements de filets, des créations de tourbillons, etc.,

d) L'écoulement à travers les sections d'entrée (E) et de sortie (S) se fait uniquement par convection forcée, à l'exclusion de toute diffusion et de tout mélange en retour ;

e) Les conduites d'entrée/sortie sont de petit diamètre devant les dimensions du réacteur et l'écoulement y est de type piston ;

f) Une seule phase (la première application de la DTS a été appliquée pour une seule phase).

Les conditions **d)** et **e)** sont plus limitatives. Certains des résultats ci-dessous s'appliquent néanmoins si elles ne sont pas respectées.

Les objectifs de la mesure de la DTS sont :

- Caractériser l'état de mélange d'un réacteur,
- Identifier ses défauts d'écoulement,
- Représenter le réacteur par un modèle idéal (RAO ou REP),
- Prévoir les performances d'une réaction.

4.2.3 Propriétés de $E(t)$

- La fonction $E(t)$ est toujours positive,
- $E(t)$ est normée c'est-à-dire $\int_0^{+\infty} E(t) dt = 1$,
- $E(t)$ est donné en t^{-1} .

$\int_{t_1}^{t_2} E(t) dt$: Fraction de débit restée entre t_1 et t_2 dans le réacteur.

S'agissant d'une distribution statistique, on peut alors définir plusieurs grandeurs, en premier lieu, les moments d'ordre n défini par :

$$\mu_n = \int_0^{\infty} E(t) t^n dt \tag{1}$$

Ainsi, le moment d'ordre 0 ($n = 0$) doit aboutir à la valeur 1 (norme). Le moment d'ordre 1 correspond au temps de séjour moyen \bar{t}_s : $\mu_1 = \int_0^{\infty} E(t) t^1 dt = \bar{t}_s$

Le moment d'ordre n autour de la moyenne ou moment centré est défini par :

$$\mu'_n = \int_0^{\infty} (t - \bar{t}_s)^n E(t) dt \tag{2}$$

En particulier, $\mu'_2 = \int_0^{\infty} (t - \bar{t}_s)^2 E(t) dt = \sigma^2 = \mu_2 - \bar{t}_s^2$ est la variance de la distribution, qui caractérise son étalement autour de la moyenne. μ'_3 marque l'asymétrie de la distribution, μ'_4 son aplatissement, etc.

4.3 Détermination expérimentale de la Distribution des Temps de Séjour (DTS)

La méthode des traceurs permet de déduire des renseignements sur le comportement interne du fluide. Elle consiste à utiliser un traceur pour marquer les molécules à l'entrée du réacteur et à utiliser un détecteur approprié pour dénombrer (compter), en fonction du temps, ces molécules dans le courant de sortie (Figure 3). Ce traceur peut être une substance radioactive, un sel, un colorant ou toute substance de même propriété hydrodynamiques que le fluide mais décelable par une propriété physique caractéristiques telle que la conductivité électrique, thermique, etc.

4.3.1 Caractéristique du traceur

Il marque le fluide, sans qu'il perturbe le régime d'écoulement et possède les caractéristiques suivantes :

- Mêmes propriétés que le fluide, inerte,
- Mesurable en continu,
- Injection et détection sur toute la section,
- Les sections d'entrée et sortie ne sont pas négligeables.

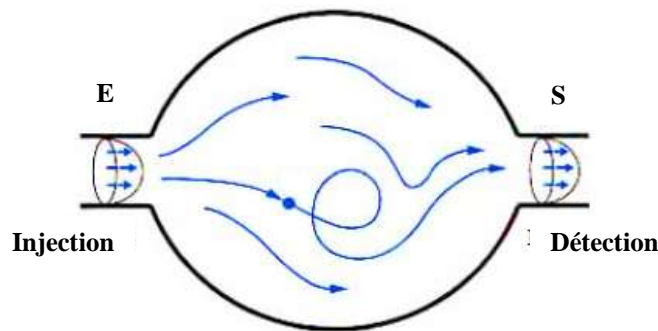


Figure 3. Injection du traceur et détection en flux.

Plusieurs types de traceurs et de méthodes de détections peuvent être envisagés, Les plus courantes sont listées dans le tableau ci-après.

Tableau 1.1. Exemples de couples traceur / moyen de détection.

Traceur	Détection
Sel	Conductimétrie
Colorant	Colorimétrie
Isotope radioactif	Gammamétrie

4.3.2 Différentes perturbations

Pour réaliser l'injection du traceur, on peut avoir recours à différentes perturbations qui sont :

4.3.2.1 Injection échelon

Dans une injection échelon, la concentration du traceur passe brusquement de 0 à C_0 dans le flux d'alimentation à l'instant $t = t_0 = 0$ sans que l'écoulement dans le système soit perturbé. Expérimentalement, ceci revient à mettre en route une alimentation de traceur à débit constant à l'instant $t = 0$.

Soit C la concentration du traceur à la sortie du réacteur après une injection échelon. La courbe donnant la fraction $F = \frac{C}{C_0}$ de fluide marqué en fonction du temps est par définition, la réponse adimensionnelle du réacteur à un échelon – positif du traceur.

Supposons que le fluide est incompressible et plaçons-nous à un instant t après une injection échelon. Dans le courant de sortie, la fraction de volume interne occupé par le fluide marqué est celle qui est plus jeune que t , soit $\int_0^t I(\alpha) d\alpha$. De même, dans le courant de sortie, la fraction de débit marquée est celle qui a un temps de séjour plus petit que t , soit $\int_0^t E(t) dt$. Le bilan de traceur s'écrit donc :

$$QC_0 = QC + \frac{d}{dt} [V_R C_0 \int_0^t I(\alpha) d\alpha] \quad (3)$$

d'où les relations :

$$1 = F + \tau I(\alpha) \quad (4)$$

$$F = \frac{C}{C_0} = \int_0^t E(t) dt \quad (5)$$

Et par conséquent, une expérience d'injection échelon donne directement accès à la fonction $I = \frac{(1-F)}{\tau}$ et à la fonction $E = \frac{dF}{dt}$.

La Figure 4 représente la réponse à une injection échelon : la courbe F.

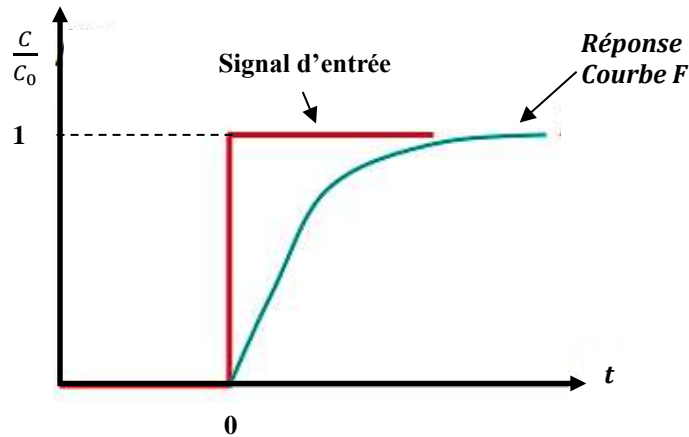


Figure 4. Réponse à une injection échelon : la courbe F.

4.3.2.2 Injection purge échelon

Dans ce cas, la concentration du traceur passe brusquement de la concentration C_0 à la concentration nulle dans le flux d'alimentation à l'instant $t = t_0 = 0$. On mesure en sortie la concentration C . La fraction de débit marquée est celle qui a un temps de séjour plus vieille que t , soit $\int_t^\infty E(t) dt$.

$$\begin{aligned} \text{On a } \int_0^\infty E(t) dt = 1 &= \int_0^t E(t) dt + \int_t^\infty E(t) dt \quad \text{avec } \int_0^t E(t) dt = F \\ \Rightarrow \frac{C(t)}{C_0} &= \int_t^\infty E(t) dt = 1 - F \end{aligned} \quad (6)$$

4.3.2.3 Injection impulsion

L'expérience consiste à injecter n moles d'un traceur, à l'entrée du réacteur, pendant un temps très court devant le temps de passage τ ($< 0,01 \tau$). Cette injection peut être réalisée à l'aide d'une seringue. Soit $C(t)$ la concentration de traceur relevée à la sortie du réacteur. A l'instant t , le nombre de moles du traceur qui est sortie du réacteur depuis le début de l'expérience est celle qui a un temps de séjour inférieur à t est égal à $\int_0^t Q \cdot C(t) dt$; Q est le débit volumique sortant du réacteur et $Q \cdot C(t)$ est le flux molaire du traceur à l'instant t .

Par définition, $E(t) dt$ est la fraction du traceur ayant un temps de séjour compris entre t et $t+dt$. A l'instant t , le nombre de moles du traceur qui sera sorti du réacteur sera égal à celui des moles qui auront un temps de séjour inférieur à t et vaudra : $n \int_0^t E(t) dt$.

$$D'o\grave{u}, \int_0^t Q C dt = n \int_0^t E(t) dt \tag{7}$$

On en d\`eduit que quel que soit t : $E(t) = \frac{Q}{n} C(t)$. Posons $C_0 = \frac{n}{V_R}$, concentration qu'aurait le traceur uniform\`ement r\`eparti dans tous le volume r\`eactionnel V_R et introduisons avec Danckwerts, la fraction $C_i(t) = \frac{C}{C_0}$, nous obtenons la DTS :

$$E(t) = \frac{1}{\tau} C_i(t) = \frac{1}{\tau} \frac{C(t)}{C_0} \tag{8}$$

Ou bien, $E(t) = \frac{Q}{\int_0^\infty Q C(t) dt} C(t)$ avec $n = \int_0^\infty Q C(t) dt$ (9)

Si le d\`ebit Q est constant, alors : $n = Q \int_0^\infty C(t) dt$ (10)

on obtient alors :

$$E(t) = \frac{C(t)}{\int_0^\infty C(t) dt} \tag{11}$$

La DTS est donc la r\`eponse norm\`ee du r\`eacteur \`a une injection - impulsion (voir figure 5).

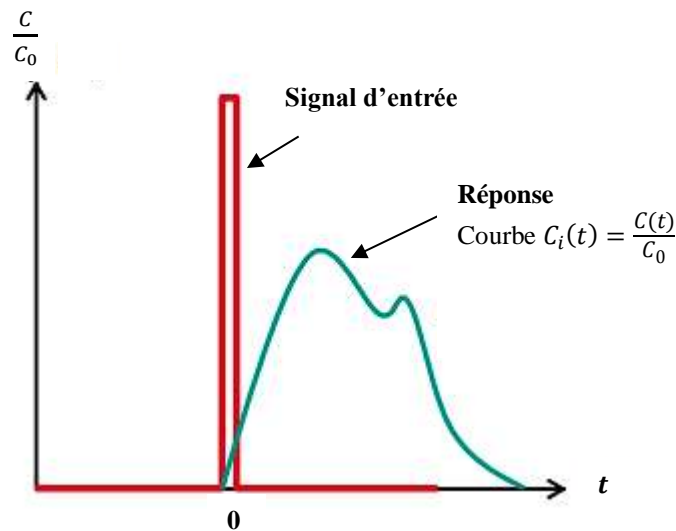


Figure 5. R\`eponse \`a une injection impulsion : la courbe C_i .

4.4 DTS des r\`eacteurs id\`eaux

4.4.1 R\`eacteur en Ecoulement Piston (REP)

Un r\`eacteur piston se comporte comme un retard pur c'est-\`a-dire que l'on retrouve \`a la sortie le m\`eme signal que celui exerc\`e \`a l'entr\`ee avec un retard \`egal \`a \bar{t}_S . Toutes les mol\`ecules ont le m\`eme temps de s\`ejour : $\bar{t}_S = \tau_p = \frac{V_R}{Q}$.

4.4.1.1 Réponse à une injection échelon

Dans ce cas, la concentration de traceur passe brusquement à $t = t_0$, de la valeur 0 à la valeur C_0 dans l'alimentation. Ce signal est décrit par la fonction mathématique $H(t - t_0)$,

définie par :

$$H(t - t_0) = \begin{cases} 0 & \text{si } t < t_0 \\ 1 & \text{si } t \geq t_0 \end{cases}$$

La réponse à un échelon est un échelon décalé de τ :

$$C(t) = C_0 H(t - \tau_p) \tag{12}$$

$$F(t) = H(t - \tau_p) \tag{13}$$

H est la fonction échelon-unité de Heaviside.

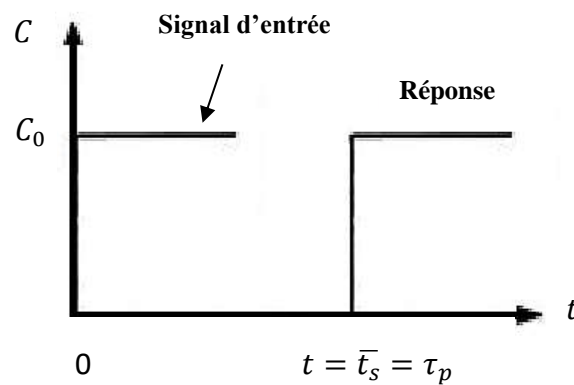


Figure 6. Réponse du REP à une injection échelon du traceur.

4.4.1.2 Réponse à une injection purge échelon

Dans la purge échelon, l'injection est brusquement interrompue à l'instant $t = t_0$ et la

réponse du système est décrite par la fonction $w(t)$ telle que : $w(t - t_0) = \begin{cases} 1 & \text{si } t < t_0 \\ 0 & \text{si } t \geq t_0 \end{cases}$

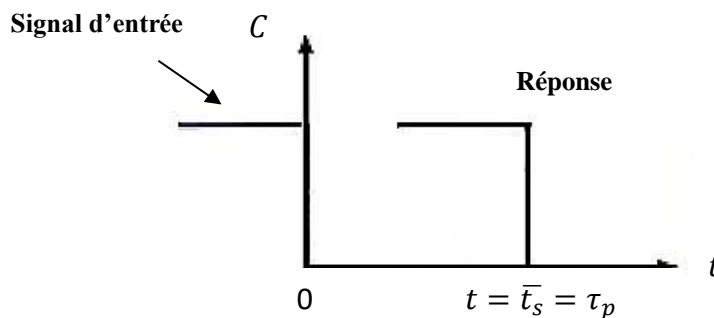


Figure 7. Réponse du REP à une injection purge échelon du traceur.

4.4.1.3 Réponse impulsionnelle

Elle consiste à injecter une quantité de traceur à l'entrée du réacteur pendant un temps très court devant le temps de passage. Ce type d'injection est décrite mathématiquement par la fonction de Dirac et est notée $\delta(t - t_0)$; t_0 étant l'instant d'injection du traceur. La distribution des temps de séjours (DTS) est un pic aigu et étroit situé au temps \bar{t}_S

La fonction de Dirac est définie comme suit : $\delta(t - t_0) = \begin{cases} 0 & \text{si } t \neq t_0 \\ \infty & \text{si } t = t_0 \end{cases}$

et a les propriétés suivantes : $\begin{cases} \sigma^2 = 0, & \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(t - t_0) dt = 1 \\ \int_a^b \delta(t - t_0) f(t) dt = \begin{cases} f(t_0) & \text{si } t_0 \in [a, b] \\ 0 & \text{ailleurs} \end{cases} \end{cases}$

d'où, la DTS est un pic aigu et très étroit situé au temps $t = \bar{t}_S = \tau_p$:

$$C(t) = \frac{n_0}{Q} \delta(t - \tau_p) \quad (14)$$

$$E(t) = \delta(t - \tau_p) \quad (15)$$

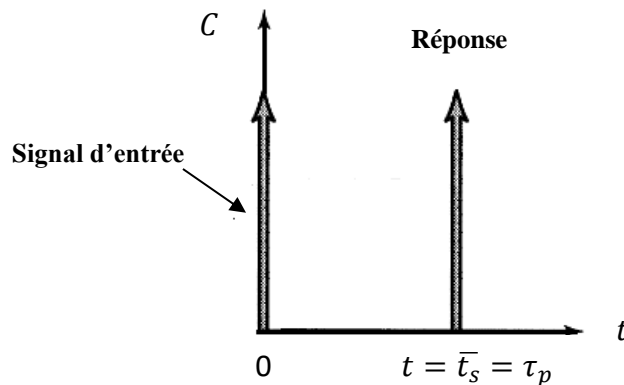


Figure 8. Réponse du REP à une injection impulsion du traceur.

4.4.2 Réacteur parfaitement Agité Continu (RAO)

4.4.2.1 Réponse à une injection échelon

Pour établir l'expression de $E(t)$, faisons le bilan de matière sur le traceur en milieu incompressible :

$$\left(\begin{matrix} \text{Flux molaire} \\ \text{d'entrée} \end{matrix} \right) + \left(\begin{matrix} \text{Flux molaire} \\ \text{de production chimique} \end{matrix} \right) = \left(\begin{matrix} \text{Flux molaire} \\ \text{de sortie} \end{matrix} \right) + \left(\begin{matrix} \text{Flux molaire} \\ \text{d'accumulation} \end{matrix} \right)$$

$$\text{Soit : } QC_e - rV_R = QC + V_R \frac{dC}{dt} \quad (16)$$

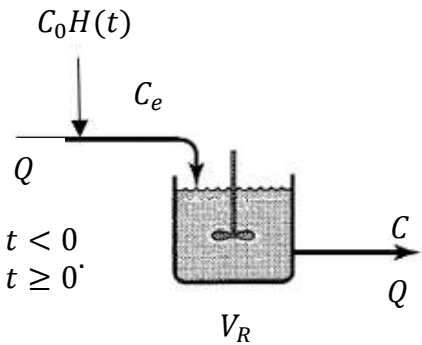
où C_e et C sont respectivement les concentrations à l'entrée et à sortie du réacteur. Bien que le réacteur soit en régime permanent, il ne l'est pas sur le traceur.

Le temps de passage (τ) s'écrit V_R/Q .

Dans le cas d'un traçage, on a $r = 0$ (traceur inerte).

On obtient alors : $C_e = C + \tau \frac{dC}{dt}$

Pour une injection échelon : $C_e = C_0 H(t)$; $H(t) = \begin{cases} 0 & \text{si } t < 0 \\ 1 & \text{si } t \geq 0 \end{cases}$



Conditions initiales : à $t = 0, C = 0$

Pour $t > 0, H(t) = 1$

$$\text{D'où, } C_0 = C + \tau \frac{dC}{dt} \Rightarrow C_0 - C = \tau \frac{dC}{dt} \Rightarrow 1 - \frac{C}{C_0} = \tau \frac{d(C/C_0)}{dt} \Rightarrow 1 - F = \tau \frac{dF}{dt}$$

$$\Rightarrow \int_0^F \frac{dF}{1-F} = \frac{1}{\tau} \int_0^t dt \Rightarrow -\ln(1-F) = \frac{t}{\tau}$$

$$\text{On obtient ainsi : } F(t) = 1 - \exp(-t/\tau) \quad (17)$$

$$\text{Or } F(t) = \int_0^t E(t) dt \Rightarrow E(t) = \frac{dF}{dt}$$

$$\text{Donc } E(t) = \frac{1}{\tau} \exp(-t/\tau) \quad (18)$$

4.4.2.2 Réponse à une injection purge échelon

Le bilan de matière sur le traceur s'écrit : $QC_e - QC = V_R \frac{dC}{dt}$

Pour une injection purge échelon : $C_e = C_0 w(t)$; $w(t) = \begin{cases} 1 & \text{si } t < 0 \\ 0 & \text{si } t \geq 0 \end{cases}$

Conditions initiales : à $t = 0, w(t) = 0 \Rightarrow C_e = 0$

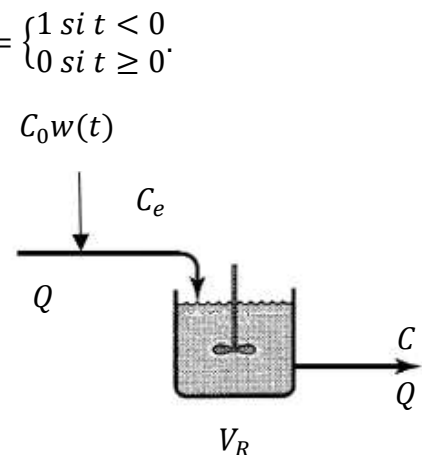
$$\text{D'où, } -C = \tau \frac{dC}{dt} \Rightarrow \int_{C_0}^C \frac{dC}{C} = -\frac{1}{\tau} \int_0^t dt$$

$$\Rightarrow \ln \frac{C}{C_0} = -\frac{t}{\tau} \Rightarrow C(t) = C_0 \exp(-t/\tau)$$

On obtient ainsi : $1 - \frac{C}{C_0} = 1 - F = 1 - \exp(-t/\tau)$

$$\text{Or } 1 - F(t) = \int_t^\infty E(t) dt \Rightarrow E(t) = \frac{d(1-F)}{dt}$$

$$\text{Et par conséquent, } E(t) = \frac{1}{\tau} \exp(-t/\tau) \quad (19)$$

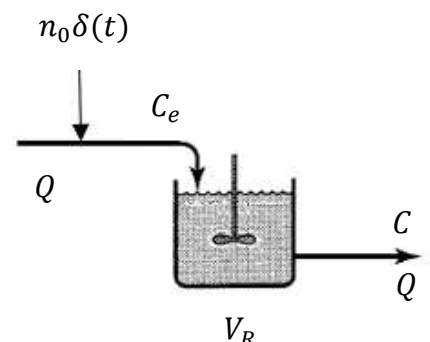


4.4.2.3 Réponse à une injection impulsion

Le bilan de matière sur le traceur s'écrit :

$$QC_e - QC = V_R \frac{dC}{dt}$$

Conditions initiales : à $t = 0, C = 0 \Rightarrow QC_e = n_0 \delta(t)$



D'où, $\frac{n_0}{V_R} \delta(t) - \frac{1}{\tau} C = \frac{dC}{dt} \Rightarrow C_0 \delta(t) - \frac{1}{\tau} C = \frac{dC}{dt}$ avec $C_0 = \frac{n_0}{V_R}$

$\Rightarrow \frac{dC}{dt} + \frac{1}{\tau} C = C_0 \delta(t)$: équation différentielle linéaire de premier ordre sous la forme :

$$\frac{dy}{dx} + P(x) y = Q(x) \text{ avec } \begin{cases} y = C \\ x = t \\ P(x) = \frac{1}{\tau} \\ Q(x) = C_0 \delta(t) \end{cases}$$

La solution de cette équation différentielle est donnée comme suit :

$$y = e^{-\int_0^x p(x) dx} \cdot \int_0^x e^{\int_0^x p(x) dx} \cdot Q(x) dx + \text{coste}$$

A $t = 0, C = 0 \Rightarrow \text{coste} = 0$.

Et par conséquent, $C(t) = e^{-\frac{t}{\tau}} \cdot \int_0^t e^{\frac{t}{\tau}} \cdot C_0 \delta(t) dt$

$\Rightarrow C(t) = C_0 \exp(-t/\tau)$ (20)

D'où l'on établit l'expression de la DTS :

$$E(t) = \frac{1}{\tau} \frac{C}{C_0} = \frac{1}{\tau} \mathbf{exp}(-t/\tau)$$
 (21)

En conclusion, la fonction de distribution des temps de séjour ($E(t)$) a la même expression et ne dépend pas de type d'injection car $E(t)$ caractérise l'écoulement dans le réacteur.

4.5 Calcul de la conversion chimique

A partir de la DTS, on peut prévoir la conversion chimique du réacteur réel.

$$C_{\text{réacteur réel}} = \int_0^\infty C_{RAF} \cdot E(t) dt$$
 (22)

et $X_{\text{réacteur réel}} = \int_0^\infty X_{RAF} \cdot E(t) dt$ (23)

Exemple

Pour une réaction de 1^{er} ordre, le taux de conversion d'un réacteur discontinu (RAF) est donné par : $X_{RAF} = 1 - e^{-kt}$ (24)

Dans un réacteur piston : $E(t) = \delta(t - \tau)$

D'où, $X_{REP} = \int_0^\infty (1 - e^{-kt}) \cdot \delta(t - \tau) dt = 1 - e^{-k\tau}$ (25)

Dans un réacteur agité ouvert : $E(t) = \frac{1}{\tau} e^{-\frac{t}{\tau}}$

Et par conséquent,

$$X_{RAO} = \int_0^\infty [(1 - e^{-kt}) \cdot (\frac{1}{\tau} e^{-\frac{t}{\tau}})] dt = \frac{k\tau}{1+k\tau}$$
 (26)

On retrouve bien les résultats obtenus par les bilans directs.

- Pour une réaction d'ordre 1 : $\left(\frac{C_A}{C_{A0}}\right)_{RAF} = \exp(-kt)$

4.6 Modélisation des écoulements non idéaux

Dans tout réacteur réel, on peut remarquer des zones mal irriguées (coins, chicanes, coudes, canalisations, etc.) et/ou des passages préférentiels appelés courts-circuits (position d'une déverse trop proche de l'alimentation, etc.) qui vont diviser le débit d'entrée (Figure 9). Ces deux types d'imperfection se détectent au moyen de la distribution des temps de séjour qui permet d'estimer le temps de séjour moyen du fluide dans le réacteur. La plus part du temps, on connaît le volume du réacteur V_R et si le débit volumique Q qui traverse le réacteur peut être mesuré, il convient de vérifier si le temps de séjour moyen \bar{t}_S calculé à partir de la courbe de DTS est égal à $\frac{V_R}{Q}$ qui est dénommé *temps de séjour géométrique*. Si les valeurs obtenues sont égales, cela signifie que le réacteur fonctionne bien. Par contre, si le temps \bar{t}_S est inférieur au temps de séjour géométrique cela peut être dû à la présence d'un volume mort ou stagnant V_m tel que $V_R = V_m + V_a$; V_a : volume accessible au fluide.

A l'inverse, si le temps \bar{t}_S est supérieur au temps de séjour géométrique cela peut être dû à la présence d'un court-circuit et le débit de court-circuit Q_c est défini par : $Q = Q_a + Q_c$.

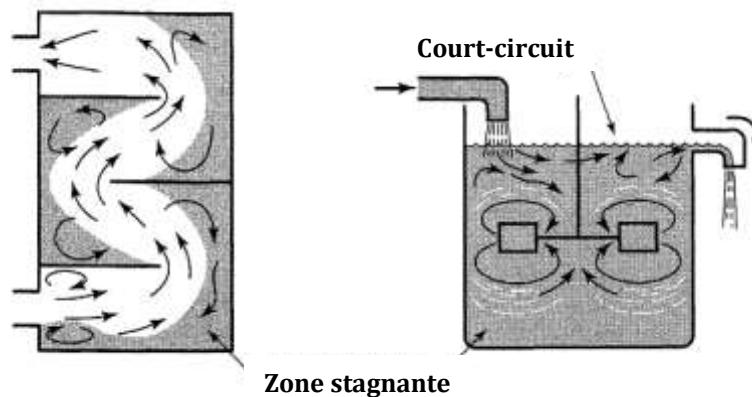


Figure 9. Les modèles d'écoulement non idéaux.

Cholette et Cloutier ont proposé de représenter un réacteur agité ouvert réel par un modèle comprenant une région active parfaitement agitée, une zone morte sans transfert de matière et un court-circuit, comme il apparaît dans le schéma suivant (Figure 10) :

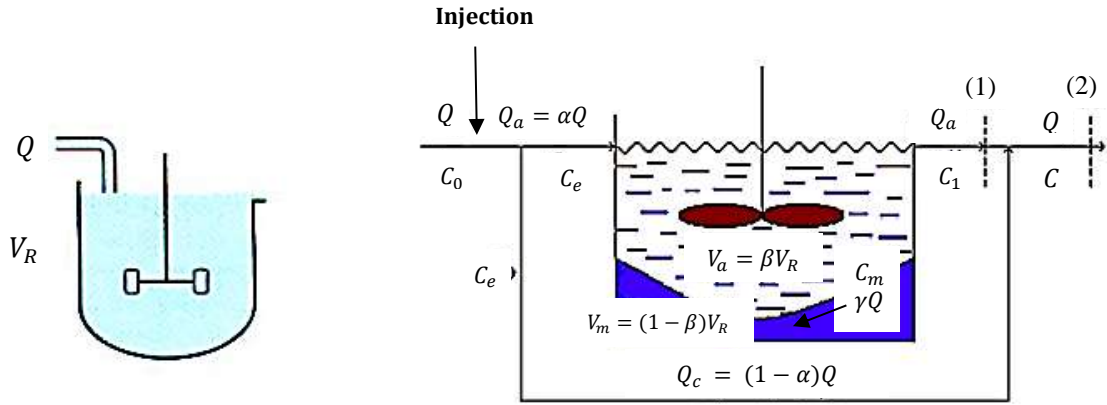


Figure 10. Représentation d'un mélangeur imparfait par le modèle de Cholette et Cloutier.

Où :

V_a et Q_a : Le volume et le débit accessible, respectivement.

V_R et Q : Le volume totale et le débit d'alimentation de l'eau dans le réacteur, respectivement.

$(1 - \alpha)$: Fraction de débit de court-circuit.

$(1 - \beta)$: fraction de débit de volume mort.

Pour établir l'expression de ce modèle, il faut écrire le bilan de matière dans les différentes zones représentées sur la figure ci-dessous.

Le bilan massique en section (1) :

$$\alpha Q C_e - \alpha Q C_1 = \beta V_R \frac{dC_1}{dt} \quad (27)$$

Le bilan de matière sur la zone morte :

$$\gamma Q C_1 - \gamma Q C_m = (1 - \beta) V_R \frac{dC_m}{dt} \quad (28)$$

Le bilan en section (2) s'écrit :

$$Q C = \alpha Q C_1 + (1 - \alpha) Q C_e \quad (29)$$

La DTS d'un tel système, pour une injection impulsion, est donné par l'expression suivante :

$$E(t) = (1 - \alpha) \delta(t) + \frac{\alpha^2}{\beta t_s} \exp\left(-\frac{\alpha t}{\beta t_s}\right) \quad (30)$$

Pour le calcul théorique (le cas idéal), on a ni court-circuit ni volume mort ($\alpha = 1, \beta = 1$ et $\bar{t}_s = \tau$). L'équation (30) devient :

$$E(t) = \frac{1}{\tau} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (31)$$

Pour le calcul expérimentale (présence d'un volume mort et d'un court-circuit) :

$$\beta = \frac{V_a}{V_R}, \alpha = \frac{Q_a}{Q} \text{ et } V_a = \frac{m_0}{\int_0^\infty c(t)dt} \bar{t}_s$$

4.6.1 Modèles de distribution des temps de séjour pour une cascade de réacteurs

On peut assimiler l'écoulement du fluide dans le réacteur réel à un écoulement à travers N réacteurs ouverts parfaitement agités en série (Figure 11), de même volume V et de même temps de passage τ :

$$V = \frac{V_R}{N}$$

$$\tau = \tau_1 = \tau_2 = \tau_3 = \dots = \tau_i = \dots = \tau_N = \frac{\tau_t}{N}$$

Où : τ_t est le temps de passage total de la cascade de RAO.

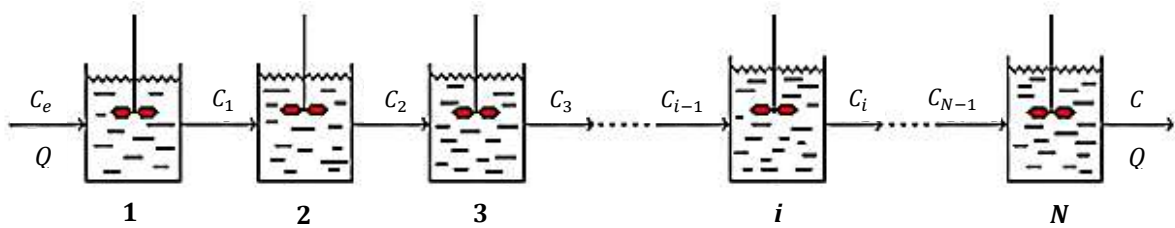


Figure 11. Série de N bacs en cascade.

Le bilan massique dans un réacteur i de la cascade s'écrit :

$$QC_{i-1} - QC_i = V \frac{dC_i}{dt}$$

$$\text{Soit : } C_{i-1} - C_i = \tau \frac{dC_i}{dt} \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (32)$$

La distribution des temps de séjour $E(t)$ et la variance (σ^2) s'écrivent en fonction du temps de séjour moyen \bar{t}_s et de N :

$$E(t) = \left(\frac{N}{\bar{t}_s}\right)^N t^{N-1} \frac{\exp\left(-\frac{Nt}{\bar{t}_s}\right)}{(N-1)!} \quad (33)$$

$$\sigma^2 = \frac{\bar{t}_s^2}{N} \quad (\bar{t}_s = \tau_t) \quad (34)$$

4.6.2 Représentation d'un réacteur mal agité

Pour représenter un réacteur mal agité, on peut utiliser le modèle donné par la Figure 12. Il comporte deux zones parfaitement agitées en parallèles, avec un recyclage passant par la zone 2.

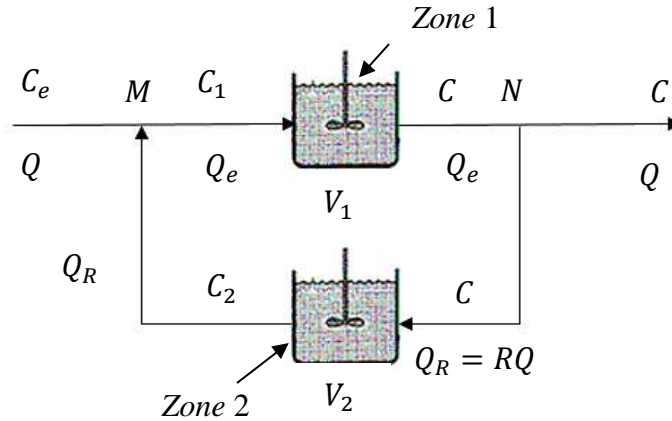


Figure 12. Représentation d'un réacteur mal agité.

- Le bilan de matière au point N s'écrit :

$$Q_e C = Q_R C + Q C \Rightarrow Q_e = Q_R + Q = (1 + R)Q$$

- Le bilan de matière sur le traceur dans la zone 1 s'écrit :

$$(1 + R)Q C_1 = (1 + R)Q C + V_1 \frac{dC}{dt}$$

$$\Rightarrow (1 + R)C_1 = (1 + R)C + \tau_1 \frac{dC}{dt} \quad \text{avec} \quad \tau_1 = \frac{V_1}{Q} \quad (35)$$

- Le bilan de matière sur le traceur dans la zone 2 s'écrit :

$$RQ C = RQ C_2 + V_2 \frac{dC_2}{dt}$$

$$\Rightarrow RC = RC_2 + \tau_2 \frac{dC_2}{dt} \quad \text{avec} \quad \tau_2 = \frac{V_2}{Q} \quad (36)$$

- Le bilan de matière au point M s'écrit :

$$Q C_e + RQ C_2 = (1 + R)Q C_1$$

$$\text{Soit} \quad C_e + RC_2 = (1 + R)C_1 \quad (37)$$

(35), (36) et (37) étant des équations différentielles. Ce système d'équations sera résolu en passant en domaine de Laplace. On rappelle que la transformée de Laplace $F(s)$ d'une fonction $f(t)$ est par définition :

$$F(s) = \int_0^{\infty} f(t) e^{-st} dt \quad (38)$$

La fonction de transfert $G(s)$ est définie comme suit :

$$G(s) = \frac{\text{transformée de Laplace du signal de sortie}}{\text{transformée de Laplace du signal d'entrée}} = \int_0^{\infty} E(t) e^{-st} dt \quad (39)$$

En notant :

$$L[f(t)] = F(s) ;$$

$$L\left[\frac{df}{dt}\right] = sF(s) - f(0).$$

L est un opérateur linéaire.

La DTS est la transformée inverse de la fonction de transfert $G(s)$ ($E(t) = L^{-1}[G(s)]$).

Les trois équations de bilan sont transférées en domaine de Laplace pour donner :

$$(1 + R)\bar{C}_1 = (1 + R)\bar{C} + \tau_1 s \bar{C} \quad \text{soit} \quad \bar{C}_1 = \frac{(1+R)+\tau_1 s}{(1+R)} \bar{C} \quad (40)$$

$$R\bar{C} = R\bar{C}_2 + \tau_2 s \bar{C}_2 \quad \text{soit} \quad \bar{C}_2 = \frac{R}{R+\tau_2 s} \bar{C} \quad (41)$$

et $\bar{C}_e + R\bar{C}_2 = (1 + R)\bar{C}_1$

On en tire :

$$\bar{C}_e + R \frac{R}{R+\tau_2 s} \bar{C} = (1 + R) \frac{(1+R)+\tau_1 s}{(1+R)} \bar{C} \quad (42)$$

Soit la fonction de transfert :

$$G(s) = \frac{\bar{C}}{\bar{C}_e} = \frac{R+\tau_2 s}{(1+R+\tau_1 s)(R+\tau_2 s)-R^2} \quad (43)$$

4.6.3 Modèle à dispersion axiale

4.6.3.1 Introduction

L'écoulement piston est un écoulement idéal qui suppose un déplacement de la matière uniquement par convection pur. C'est, en première approximation, l'écoulement très rapide dans un tube cylindrique très long par rapport à son diamètre. Lorsque les débits de circulation sont faibles ou modérés, les phases sont soumises à un degré de mélange plus ou moins intense ; ce qui en résulte une perte d'efficacité de l'appareil. Il en est de même lorsqu'on a affaire à une phase dispersée sous forme de gouttes ou de bulles. Le déplacement de ces gouttes ou bulles dépend de leur taille. D'où une inhomogénéité que le modèle piston ne permet pas de prendre en compte. Lorsqu'on tient compte du mélange dans la direction de l'écoulement, on parle de mélange axial. Son étude expérimentale se fait par la mesure de la distribution des temps de séjour (DTS) au moyen de traceurs.

4.6.3.2 Définition

Le modèle piston à dispersion axiale repose sur la superposition d'un écoulement piston purement convectif de vitesse U_z et d'une dispersion aléatoire obéissant à une loi analogue à la loi de Fick. Le flux axial de A est donné, pour une section droite, par :

$$F_A = QC_A - D_z \frac{\partial C_A}{\partial z} S \tag{44}$$

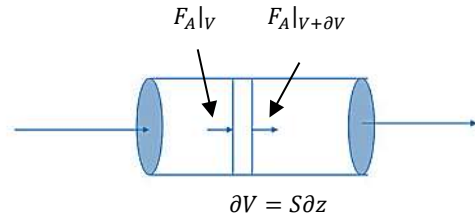
avec : D_z : coefficient de dispersion (en m^2/s), qui dépend à la fois du fluide, du régime d'écoulement et de la structure géométrique du réacteur,

S : section du réacteur (en m^2).

Pour établir la relation de la fonction de distribution des temps de séjour, il faut écrire un bilan local de traceur (A) en régime transitoire dans un élément de volume compris entre l'abscisse z et $z + \partial z$:

$$F_A|_V - F_A|_{V+\partial V} = \partial V \frac{\partial C_A}{\partial t}$$

$$\Rightarrow - \frac{\partial F_A}{\partial V} = \frac{\partial C_A}{\partial t}$$



On a $F_A = QC_A - D_z \frac{\partial C_A}{\partial z} S = S(U_z C_A - D_z \frac{\partial C_A}{\partial z})$

avec $Q = U_z \cdot S$

D'où, $D_z \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} = U_z \frac{\partial C_A}{\partial z} + \frac{\partial C_A}{\partial t}$ (45)

La transcription de l'équation (45) sous forme adimensionnel fait apparaitre des groupes sans dimension :

- $P_e = \frac{U_z L}{D_z}$: le nombre de Péclet (P_e), avec L longueur du réacteur,
- $x = z/L$,
- $\theta = t/\tau$ avec $\tau = L/U_z$.

On obtient alors une équation différentielle linéaire du second ordre :

$$\frac{\partial C_A}{\partial \theta} = \frac{1}{P_e} \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} - \frac{\partial C_A}{\partial x} \tag{46}$$

Si on effectue une injection impulsion de traceur à l'entrée en $x = 0$. On cherche la réponse $C_A(t)$ en $x = 1$, à la sortie du réacteur. La DTS est donnée par $E(t) = \frac{1}{\tau} \frac{C_A}{C_0}$, C_0 étant, comme nous l'avons vu précédemment, la concentration du traceur supposé réparti dans tout le

volume du réacteur. La solution de l'équation (46) dépend des conditions aux limites, c'est-à-dire des hypothèses sur la dispersion qui règne en $x = 0$ et $x = 1$. On distingue ainsi :

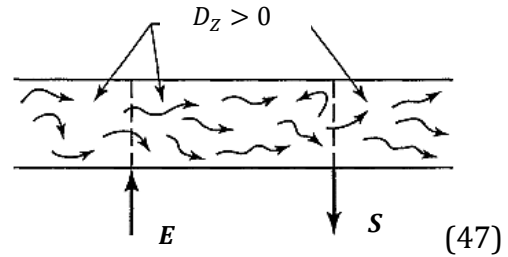
- a) le réacteur ouvert à la dispersion : il n'y a aucune discontinuité du flux de dispersion à l'entrée et à la sortie ;
- b) le réacteur fermé à la dispersion : en amont et en aval, le fluide n'est transporté que par convection pure ;
- c) le réacteur semi-ouvert à la dispersion soit vers l'amont, soit vers l'aval.

a) Réacteur ouvert à la dispersion

Dans ce cas, le réacteur est dit illimité :

$$\begin{cases} x \rightarrow -\infty \\ x \rightarrow +\infty \end{cases}$$

$$E(t) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{P_e}{\pi \tau t}} \exp\left[-\frac{P_e (\tau-t)^2}{4 \tau t}\right]$$



Pour des valeurs de $P_e > 100$, le réacteur peut être considéré comme un réacteur piston pur.

A côté du temps de passage τ (\bar{t}_s très voisine de τ), la variance (σ^2) vaut :

$$\sigma^2 = \frac{2 \tau^2}{P_e}$$

Et

$$C(t) = \frac{C_A}{C_0} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{P_e}{\pi}} \exp\left[-\frac{P_e (1-t/\tau)^2}{4}\right]$$

b) Réacteur fermé à la dispersion

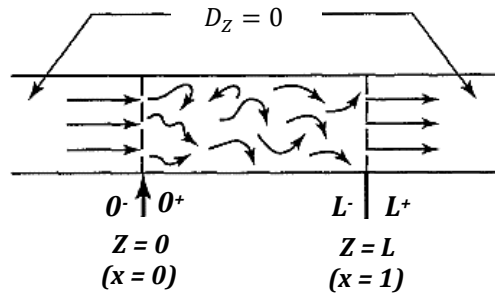
Faisons le bilan de matière :

• $Z = 0$: $F_A|_{Z=0^-} = F_A|_{Z=0^+}$

$$U_z \cdot C_A|_{Z=0^-} = U_z \cdot C_A|_{Z=0^+} - D_z \frac{\partial C_A}{\partial Z} \Big|_{Z=0^+}$$

$$\Rightarrow U_z \cdot C_0 = U_z \cdot C_e - D_z \frac{\partial C_A}{\partial Z} \Big|_{Z=0^+}$$

$$\Rightarrow C_0 = C_e - \frac{1}{P_e} \frac{\partial C_A}{\partial x} \Big|_0 \quad \text{avec } Z = x \cdot L$$



• $Z = L$: $F_A|_{Z=0^-} = F_A|_{Z=0^+}$

$$U_Z \cdot C_A|_{Z=L^-} - D_Z \frac{\partial C_A}{\partial Z}|_{Z=L^-} = U_Z \cdot C_A|_{Z=L^+}$$

$$\Rightarrow D_Z \frac{\partial C_A}{\partial Z}|_{Z=L^-} = 0 \quad (51)$$

Ce sont les conditions de Dankwerts. La variance (σ^2) est donnée dans ce cas par l'expression, (pour $\bar{t}_s = \tau$) :

$$\sigma_\theta^2 = \frac{\sigma^2}{\bar{t}_s^2} = \frac{2}{P_e} \left\{ 1 - \frac{1}{P_e} [1 - \exp(-P_e)] \right\} \quad (52)$$

Lorsque $P_e \rightarrow \infty$, $\sigma_\theta^2 \approx \frac{2}{P_e}$

Lorsque $P_e \rightarrow 0$, le réacteur fermé à la dispersion correspond au réacteur agité ouvert ($D_Z \rightarrow \infty$).

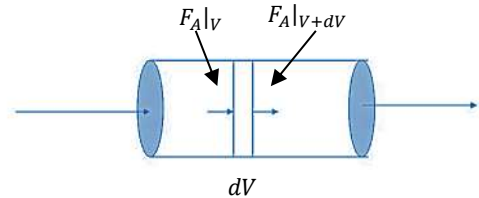
4.6.3.3 Réacteur à dispersion axiale en présence de réaction

Considérons la réaction : $A \rightarrow \text{Produits}$, de vitesse $r = kC_A^n$.

Le bilan de matière sur A s'écrit en régime permanent :

$$F_A|_V + r_A dV = F_A|_{V+dV}$$

$$\Rightarrow -\frac{dF_A}{dV} + r_A = 0$$



On a $F_A = Q \cdot C_A - D_Z \frac{dC_A}{dZ} S = U_Z \cdot S \cdot C_A - D_Z \frac{dC_A}{dZ} S$

$$\Rightarrow \frac{dF_A}{dV} = U_Z \frac{dC_A}{dZ} - D_Z \frac{d^2 C_A}{dZ^2} \quad \text{avec } V_R = S \cdot Z$$

D'où, $D_Z \frac{d^2 C_A}{dZ^2} - U_Z \frac{dC_A}{dZ} - kC_A^n = 0 \quad (53)$

La transcription de l'équation (53) sous forme adimensionnel s'écrit :

$$\frac{1}{P_e} \frac{d^2 C_A}{dx^2} - \frac{dC_A}{dx} - k\tau C_A^n = 0 \quad (54)$$

En fonction du taux de conversion X_A :

$$\frac{1}{P_e} \frac{d^2 X_A}{dx^2} - \frac{dX_A}{dx} - k\tau C_{A0}^{n-1} (1 - X_A)^n = 0 \quad (55)$$

Pour une réaction de 1^{er} ordre ($n = 1$) :

$$1 - X_A = \frac{4 a \exp(\frac{P_e}{2})}{(1+a)^2 \exp(\frac{a P_e}{2}) - (1-a)^2 \exp(-\frac{a P_e}{2})} \quad \text{avec } a = \sqrt{1 + \frac{6k\tau}{P_e}} \quad (56)$$

Dans le cas d'une faible dispersion ($P_e > 100$) :

$$1 - X_A = \exp\left(-k\tau + \frac{k^2 \sigma^2}{2}\right) \quad (57)$$

4.6.4 Modèles à plusieurs paramètres

Pour rendre compte du comportement de réacteurs réels où l'écoulement est complexe, on est amené à compliquer les modèles élémentaires (Figure 13) en les associant (selon les possibilités de la Figure 14).

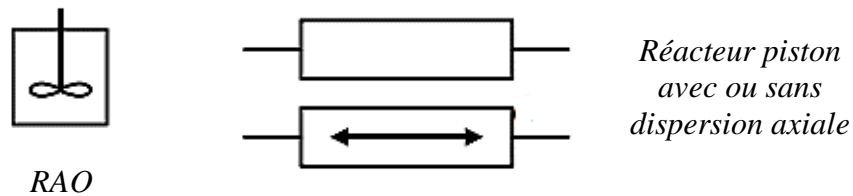


Figure 13. Les modèles élémentaires.

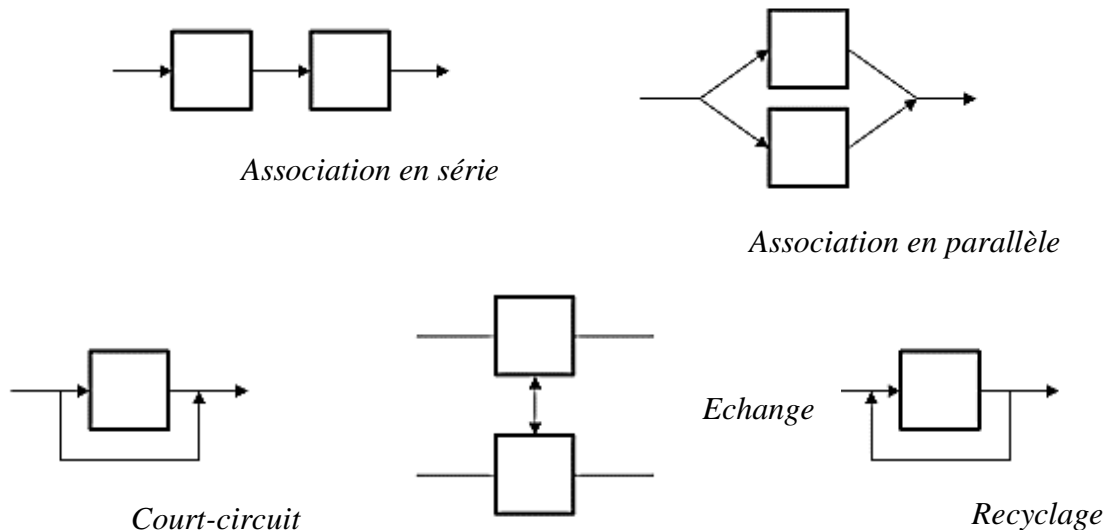


Figure 14. Modes de liaison.

On dit qu'une association de réacteurs idéaux (par exemple celle de la Figure 15) est représentative d'un réacteur réel, et on l'appelle modèle, si les courbes de répartition des temps de séjour des molécules qui les traversent sont identiques. La courbe relative à l'association est calculée, et la courbe relative au réacteur est obtenue expérimentalement en utilisant la technique des traceurs (DTS). Ce modèle n'est pas toujours unique, notamment pour les écoulements complexes.

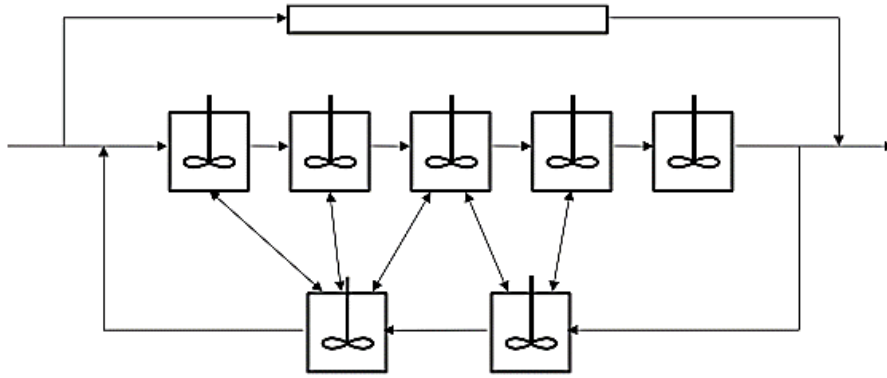


Figure 15. Exemple de représentation d'un réacteur réel comme l'association de réacteurs idéaux.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. O. Levespiel, *Chemical Reaction Engineering*, 3rd ed., John Wiley & Sons, New York, 1999.
2. G. Antonini, R. Ben Aïm, *Génie des réacteurs et des réactions*, Groupe Français de Génie des Procédés, Nancy, 1991.
3. P. Trambouze, J. P. Euzen, *Les réacteurs chimiques : de la conception à la mise en œuvre*, Éditions Technip, Paris, 2002.
4. J. Villiermaux, *Génie de la réaction chimique : conception et fonctionnement des réacteurs*, Tec & Doc Lavoisier, France, 1995.
5. J. Liéto, *Le génie chimique à l'usage des chimistes*, Tec & Doc Lavoisier, France, 1998.
6. D. Schweich, *Génie de la réaction chimique*, Tec & Doc Lavoisier, France, 2001.
7. P. Trambouze, *Réacteurs chimiques – Technologie*, Technique de l'Ingénieur : J4020 v2, 1993.
8. J. Villiermaux, *Réacteurs chimiques – Principes*, Technique de l'Ingénieur : J4010 v1, 1994.
9. N. Chercour, *Réacteurs Homogènes : Cours et Exercices*, Université de Bejaia, Année universitaire 2016-2017.

Série de TD N° 1

Exercice 1

Vers 1000 K, la pyrolyse de l'éthane est irréversible est de 1^{er} ordre par rapport à l'éthane.



- 1) On se propose de déterminer le taux de conversion X_A de l'éthane à la sortie d'un réacteur parfaitement agité continu de volume $V = 120 \text{ cm}^3$, fonctionnant à 1000 K et alimenté par l'éthane pur à 27 °C sous 1,00 bar avec un débit Q_0 de $1,00 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.
- 2) Calculer le volume d'un réacteur piston, opérant dans les mêmes conditions que 1., capable d'assurer cette conversion.

Exercice 2

On étudie au laboratoire une réaction en phase liquide $A + B \rightarrow$ Produits en réacteur fermé. La cinétique obtenue s'écrit : $r = kC_A C_B$ avec $k = 0,12 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{min})^{-1}$ à 40 °C. L'énergie d'activation de cette réaction est trouvée égale à $14,5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$.

- 1) Donner l'expression de k en fonction de la température.
- 2) On dispose d'une solution d'alimentation pour le réacteur industriel à $C_{A_0} = C_{B_0} = 1,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et on souhaite exploiter industriellement un réacteur piston isotherme à 60 °C en régime permanent avec un débit d'alimentation $Q_0 = 1 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. Calculer le volume de réacteur V_p nécessaire pour avoir un taux de conversion de A de 0,85.
- 3) On passe en réacteur parfaitement agité continu en régime permanent avec le même débit d'alimentation à la même température. Calculer le volume V_A du réacteur nécessaire pour obtenir $X_A = 0,85$.
- 4) A quelle température faudrait-il fonctionner dans un réacteur parfaitement agité continu de volume V_p pour obtenir $X_A = 0,85$, avec le même débit d'alimentation.

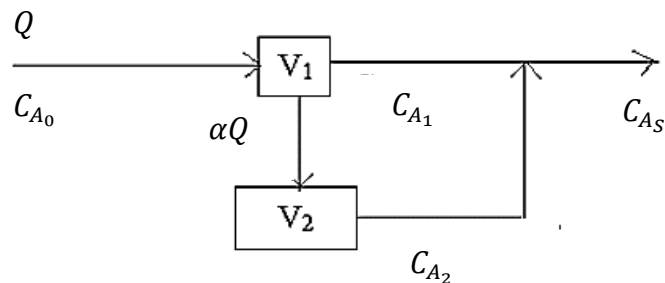
Exercice 3

On désire mettre en œuvre une réaction $A + B \rightarrow C + D$ de deuxième ordre en phase liquide de constante $k = 28,6 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ à 50 °C.

- 1) On utilise un réacteur parfaitement agité continu en régime permanent avec $Q_0 = 120 \text{ L.h}^{-1}$, $V_a = 14 \text{ L}$ et $C_{A_0} = C_{B_0} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Calculer le taux de conversion de A.
- 2) Quel serait le volume d'un réacteur piston (V_p) de mêmes performances que le RAO alimenté dans les mêmes conditions ?
- 3) Quel conversion (X_A) obtiendrait-on dans un réacteur piston si $V_p = 14 \text{ L}$?
- 4) On revient au réacteur agité ouvert initial et on double la concentration de B à l'entrée, toutes choses égales par ailleurs. Que devient le taux de conversion de A ?
- 5) On désire remplacer le réacteur agité ouvert initial, alimenté en mélange équimolaire de débit $Q_0 = 120 \text{ L.h}^{-1}$, par 02 réacteurs parfaitement agités continus, placés en série, ayant chacun un volume moitié, soit 7 L , Quel taux de conversion de A peut-on prévoir ?
- 6) Conclusion.

Exercice 4

On représente un réacteur agité industriel par le modèle suivant, comportant deux zones parfaitement agités, de volume V_1 et V_2 :



On effectue dans le réacteur une réaction de deuxième ordre : $2A \rightarrow \text{Produit}$. On alimente une solution de A avec $C_{A_0} = 2 \text{ mol.L}^{-1}$, on considère $\tau = 1 \text{ h}$, $k = 3,32 \cdot 10^{-3} \text{ L.mol}^{-1}\text{s}^{-1}$, $\alpha = 0,6$ et $\beta = 0,4$.

- 1) Calculer V_1 et V_2 sachant que Q vaut $20 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$.
- 2) Calculer C_{A_S} .
- 3) Calculer le taux de conversion de A à la sortie du réacteur et comparez-le à la valeur obtenue dans un RAO de volume V_1 et V_2 et traversé par le même débit Q .

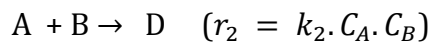
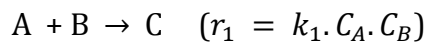
On définit $\beta = \frac{V_1}{V_1+V_2}$. On pose également $\tau = \frac{V_1+V_2}{Q}$.

Série de TD N° 2

Bilans thermiques dans les réacteurs idéaux

Exercice 1

On souhaite fabriquer le produit C obtenu par



On commence par étudier les réactions en RAF pour obtenir à 30 °C :
 $k_1 = 0,1 \text{ L.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$ et $k_2 = 0,01 \text{ L.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$ et les énergies d'activation
 $E_1 = 18 \text{ kcal.mol}^{-1}$ et $E_2 = 12 \text{ kcal.mol}^{-1}$.

1) On étudie un RAO alimenté par une solution contenant 1 mol.L^{-1} de A et 1 mol.L^{-1} de B et fonctionnant à 50 °C.

Calculer les concentrations des réactifs à la sortie du réacteur. Calculer le rendement par rapport au produit C ($Y_C = \frac{F_C}{F_{A0} - F_A}$).

2) Les deux réactions sont exothermique ($\Delta H_1 = - 50 \text{ Kcal.mol}^{-1}$ et $\Delta H_2 = - 30 \text{ Kcal.mol}^{-1}$). En assimilant thermiquement le milieu à de l'eau, calculer la quantité de chaleur à fournir au RAO ci-dessus, sachant que l'alimentation est à 20 °C et que le réacteur fonctionne à 50 °C.

Le volume du réacteur est de 10 m^3 et le débit volumique d'alimentation est de $20 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$.

Exercice 2

On effectue une réaction de dimérisation en phase aqueuse diluée, $2 \text{ A} \rightarrow \text{B}$, de cinétique $r = k \cdot C_A^2$. Cette réaction est exothermique ($\Delta H = - 65 \text{ Kcal.mol}^{-1}$, supposée indépendante de la température) et son énergie d'activation est de 15 kcal.mol^{-1} .

La réaction est conduite dans un RAO de volume 10 L, alimenté par un débit de $2,4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3.\text{min}^{-1}$ à 30 °C thermiquement assimilable à de l'eau. Ce débit contient 500 mol.m^{-3} de A. Le réacteur fonctionne à 40 °C.

On mesure le flux thermique \dot{q} et on trouve $\dot{q} = -502 \text{ W}$.

En déduire le taux de conversion de A, puis la constante de vitesse à 40 °C.

Donner l'expression de cette constante en fonction de la température.

Série de TD N° 3

Exercice 1

Dans une cuve agitée de 300 dm³ parcourue par un débit de 5 dm³.min⁻¹, on effectue une expérience de purge échelon avec un traceur coloré. On obtient les résultats suivants :

Temps, min	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60
C _s /C ₀	0,64	0,55	0,47	0,4	0,34	0,29	0,25	0,22	0,18	0,16	0,135	0,115

1. Appliquer le modèle de Cholette et Cloutier pour représenter l'écoulement dans ce réacteur. Donner l'expression théorique de C_s/C₀ en fonction du temps et déterminer les paramètres de ce modèle.
2. Si une réaction de 1^{ère} ordre (k=0,185 min⁻¹) est réalisée dans ce réacteur, calculer l'avancement à la sortie. Comparer avec un REP et un RAO de même temps de passage.

Exercice 2

On injecte rapidement dans un réacteur réel 04 g de colorant ; on observe la concentration à la sortie :

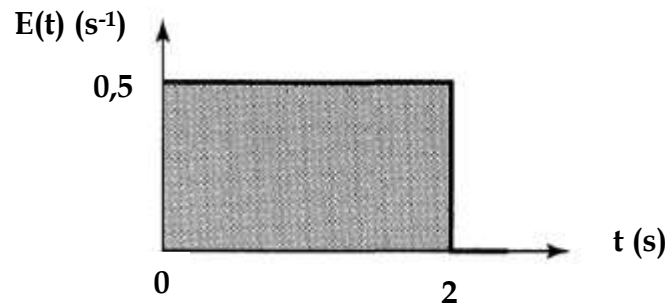
t (min)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
C (mg.L⁻¹)	0	15	55	84	89	78	61	43	29	19	11	07	04	02	00	00

- 1) Donner l'expression de E(t).
- 2) Calculer le temps de séjour moyen.
- 3) Tracer E(t).
- 4) Si ce réacteur est assimilé à N RAO de même volume. Calculer N.
- 5) Quand une réaction de 1^{ère} ordre (k = 0,4 min⁻¹) est réalisée dans ce réacteur, calculer X.
- 6) Comparer cette conversion à la conversion qu'on obtiendrait dans le cas d'un REP ou d'un RAO de même temps de séjour moyen.
- 7) Calculer le débit Q.

Série de TD N° 4

Exercice 1

La fonction de distribution des temps de séjour d'un réacteur réel est donnée par :

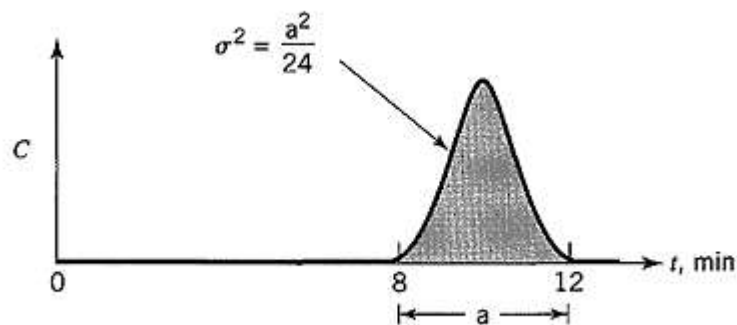


La réaction $A \rightarrow B$ est d'ordre 1 par rapport à A. la constante de vitesse $k = 1 \text{ s}^{-1}$. La concentration initiale de A est $C_{A_0} = 1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Déterminer le taux de conversion de A dans ce réacteur réel.

Exercice 2

Une conversion de 99,9 % (réaction de 1^{er} ordre) est obtenue dans un réacteur en écoulement piston parfait. Si la dispersion axiale n'est pas négligée (voir figure) et pour un nombre de Péclet (Pe) supérieur à 100, calculer la concentration du réactif sortante du réacteur sachant que $C_{A_0} = 1000 \text{ mol.L}^{-1}$ et $\tau = 10 \text{ min}$.



Exercice 3

La réaction aqueuse de second ordre $A \rightarrow B + C$ est réalisée dans un réacteur industriel de volume 6 m^3 . A l'heure actuelle, la conversion des réactifs est malheureusement mauvaise et égale à 60% , l'agitation dans ce réacteur est plutôt inadéquate et les tests de traçage donnent le modèle d'écoulement illustré sur la figure ci-après. On veut assimiler ce réacteur réel à un réacteur parfaitement agité ouvert. Calculer le volume du RAO capable d'assurer cette conversion.

Données : $C_{A_0} = 100 \text{ mol.m}^{-3}$ et $Q = 100 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$.

