

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur
et de la Recherche Scientifique

Université Akli Mohand Oulhadj - Bouira -

ⵍⵓⵎⵓⵔ ⵉⵎⵓⵏⵏ ⵉⵏⵓⵏⵉⵔ ⵉⵏⵓⵏⵉⵔ ⵉⵏⵓⵏⵉⵔ ⵉⵏⵓⵏⵉⵔ -



جامعة البويرة

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

Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées

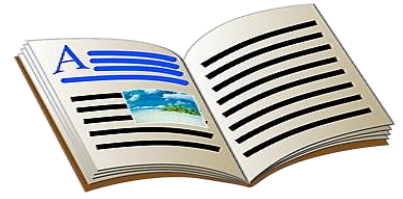
كلية العلوم والعلوم التطبيقية

Département de Génie des Procédés

Polycopié de cours

En : Génie des Procédés

Niveau : Licence 3



Réacteurs Homogènes

Par Dr ZAABAR Aïda

Année : 2021/2022

AVANT-PROPOS

Ce support pédagogique est consacré aux cours de Réacteurs Homogènes destiné aux étudiants de Licence 3 en Génie des Procédés, de la Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées de l'Université de Bouira.

Le Génie des Procédés est une discipline fondamentale qui applique les principes de la chimie physique à l'échelle industrielle. Essentiel dans des secteurs variés tels que l'agroalimentaire, l'environnement, la pharmacie, l'industrie pétrolière et les matériaux, il se concentre sur l'optimisation des procédés de transformation physico-chimique ou biologique des matières premières en produits finis.

Parmi ses branches majeures, le génie de la réaction chimique occupe une place importante. Il se consacre à l'étude des méthodes efficaces de conduite des transformations chimiques, en s'intéressant particulièrement aux équipements utilisés pour ces réactions.

Le contenu du présent cours est structuré de la manière suivante :

- Le premier chapitre intitulé « **LES LOIS CINÉTIQUES** » regroupe : stœchiométrie, notion de taux de conversion et d'avancement.
- Le deuxième chapitre concerne « **CLASSIFICATION DES REACTEURS CHIMIQUES** » : bilan de matière dans les réacteurs idéaux.
- Le troisième chapitre intitulé « **OPTIMISATION DE LA CONVERSION** » : combinaison des réacteurs idéaux dans le but d'augmenter les performances de ces derniers.
- Le quatrième chapitre intitulé « **OPTIMISATION DU RENDEMENT ET DE LA SELECTIVITE** » dans la mise en œuvre des réactions composites.
- Le dernier chapitre intitulé « **BILAN THERMIQUE DANS LES REACTEURS IDEAUX** ».

Des séries d'exercices sont proposées en fin du cours.



TABLE DES MATIERES

CHAPITRE 1 : LES LOIS CINETIQUES**STOÛCHIOMETRIE, NOTION DE TAUX DE CONVERSION ET D'AVANCEMENT**

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-----	2
1.2.3 Calcul des paramètres cinétiques -----	4
1.2.3.1 Méthode intégrale-----	4
1.2.3.2 Méthode différentielle-----	4
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
a. Réaction simple -----	8
b. Réaction multiple -----	9
1.2.5.2 Phase gazeuse en système ouvert-----	9
1.2.5.3 Phase liquide -----	10
1.2.6 Calcul de l'avancement X -----	10
1.2.6.1 Phase gazeuse-----	10
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-----	11

CHAPITRE 2 : CLASSIFICATION DES REACTEURS CHIMIQUES.**BILAN DE MATIERE DANS 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 -----	17
2.4.2.1 Equations de bilan -----	17
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
2.4.5 Exemple d'application -----	20
2.5 Généralisation à une stœchiométrie multiple -----	20
2.5.1 Réacteur fermé – Réacteur piston -----	21
2.5.2 Réacteur parfaitement agité continu en régime permanent-----	22
2.6 Comparaison piston-parfaitement agité continu -----	22
2.7 Influence des proportions de réactifs -----	26

CHAPITRE 3 : OPTIMISATION DE LA CONVERSION

COMBINAISON DE REACTEURS IDEAUX

3.1 Cascade de réacteurs parfaitement agités continus -----	28
3.1.1 Equations de bilans de matière -----	28
3.1.2 Méthodes graphiques de résolution -----	30
3.2 Association en série de REP -----	34
3.3 Association de RAO en parallèle-----	35

CHAPITRE 4 : OPTIMISATION DU RENDEMENT ET DE LA SELECTIVITE DANS LA MISE EN

ŒUVRE DES REACTIONS COMPOSITES

4.1 Rendement-----	36
4.2 Sélectivité -----	37

CHAPITRE 5

BILAN THERMIQUE DANS LES REACTEURS IDEAUX

5.1 Formulation générale des bilans -----	38
5.2 Bilans énergétiques dans les réacteurs homogènes -----	39
5.2.1 Cas du réacteur ouvert parfaitement agité en régime permanent -----	39
5.2.2 Cas du réacteur fermé parfaitement agité -----	41
5.2.3 Cas du réacteur piston en régime permanent -----	42
Références Bibliographiques -----	44





CHAPITRE 1 : LES LOIS CINÉTIQUES

STÉCHIOMETRIE, NOTION DE TAUX DE CONVERSION ET D'AVANCEMENT



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.

Diverses 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.

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

Unité : mol.m⁻³.s⁻¹ en SI.

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

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

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 : $2 N_2O_5 \rightarrow 4 NO_2 + O_2$, la vitesse de disparition de N_2O_5 vaut, à un instant t donné, $r_{N_2O_5} = 2.10^{-2}$ mol.L⁻¹.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 .

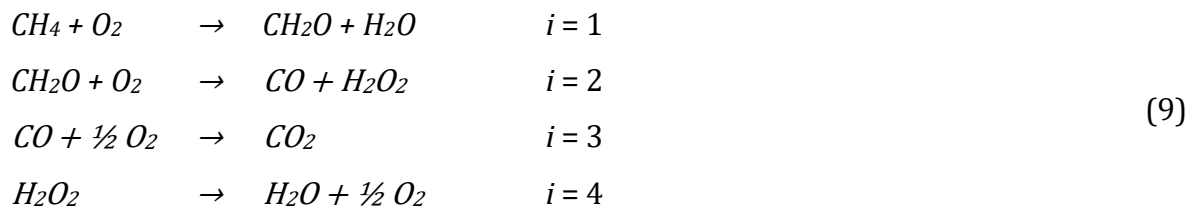
La vitesse de la transformation du constituant A_j dans l'ensemble des réactions appelé aussi le débit net de production s'écrit :

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

Exemple 2

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

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 ($i = 1, 2, 3$ et 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) :

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

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

$$\begin{array}{l} R_1 = -r_1 \\ R_2 = -r_1 - r_2 - \frac{1}{2} r_3 + \frac{1}{2} r_4 \\ R_3 = +r_1 - r_2 \\ R_4 = +r_1 + r_4 \\ R_5 = +r_2 - r_3 \end{array}$$



$$R_6 = + r_2 - r_4$$

$$R_7 = + r_3$$

1.2.3 Calcul des paramètres cinétiques

1.2.3.1 Méthode intégrale

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

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) :

$$r = \frac{1}{\nu_A} r_A = -r_A = -\frac{dC_A}{dt} \quad (12)$$

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

$$r = k C_A^n \quad (13)$$

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 :

$$-\frac{dC_A}{dt} = k C_A^n \quad \Rightarrow \quad \int_{C_{A_0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A^n} = -k \int_0^t dt = -k t \quad (14)$$

1.2.3.2 Méthode différentielle

A partir de l'équation : $r = -r_A = k C_A^n$, 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 :

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



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 :

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

Exemple 3

Soit la réaction : $4 HCl + O_2 \rightarrow 2 Cl_2 + 2 H_2O$ (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 :

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

Relation générale : $n_j = n_{j_0} + \nu_j n_{A_0}$ (analogue à l'équation 20).

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 :

$$n_j = n_{j_0} + \sum_i \nu_{ij} \xi_i \quad (22)$$



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

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 :

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

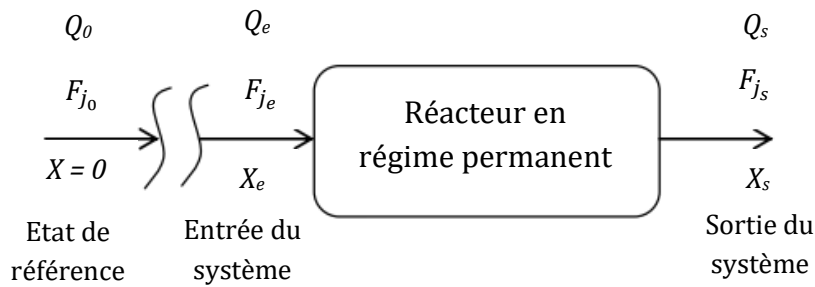


Figure 1. Avancement d'une réaction dans un réacteur en régime permanent.

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 :

$$F_j = F_{j_0} + \sum_i \nu_{ij} \xi_i \tag{26}$$

$$F_j = F_{j_0} + F_0 \sum_i \nu_{ij} X_i \tag{27}$$



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

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

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

$$V = V_I + \sum_j V_j$$

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

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

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

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 alors :

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

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



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

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

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

Avec :

$\beta = \frac{T P_0}{P T_0}$: facteur d'expansion physique ;

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

$I = \frac{n_I}{n_0}$: rapport ou taux d'inertes.

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

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

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

b. Réaction multiple

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

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 :

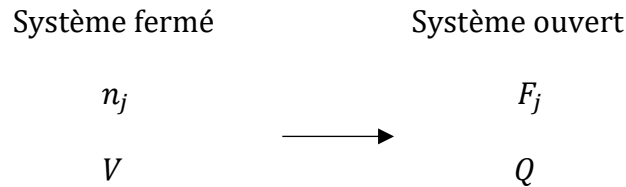
$\varepsilon_i = \frac{\Delta v_i}{1+I}$: facteur d'expansion chimique de la $i^{\text{ème}}$ réaction ($\Delta v_i = \sum_j \nu_{ij}$).

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.





- 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 v_j des constituants actifs.

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

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 :

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



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

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

1.2.6.2 Phase liquide

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

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

1.2.7 Expression de la concentration molaire en fonction de X

1.2.7.1 Pour un système fermé

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

1.2.7.2 Pour un système ouvert

$$C_j = \frac{F_j}{Q} = \frac{F_{j_0} + \nu_j F_0 X}{Q_0 \beta (1 + \varepsilon X)} \quad (41)$$

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) :

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

$$\Rightarrow r = C_0 \frac{1}{\beta (1 + \varepsilon X)} \frac{dX}{dt} \quad (42)$$

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 $\varepsilon_A = \frac{\Delta \nu}{1 + \nu_B M} = \frac{\nu_P - \nu_B - 1}{1 + \nu_B M}$

$$\text{D'où, } C_A = \frac{n_A}{V} = \frac{n_{A_0}(1-X_A)}{V_0 \beta (1+\varepsilon_A X_A)} = C_{A_0} \frac{(1-X_A)}{\beta (1+\varepsilon_A X_A)} \quad (43)$$





CHAPITRE 2 : CLASSIFICATION DES REACTEURS CHIMIQUES

BILAN DE MATIERE DANS 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.).

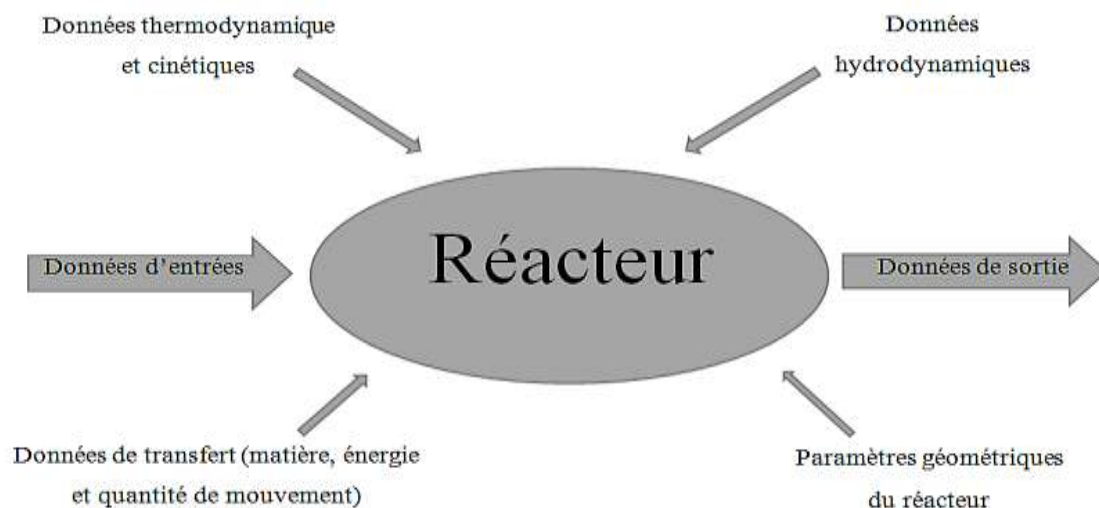


Figure 1. Principe d'un réacteur chimique.

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.



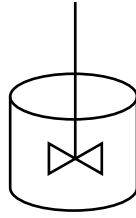


Figure 2. Réacteur discontinu (ou agité fermé).

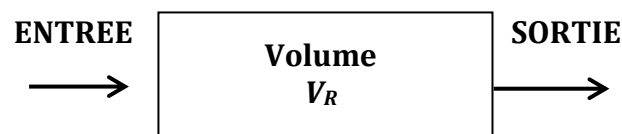
2.2.2 Réacteur continu ou ouvert

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 :

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



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 $C_{A_s} = C_A$.

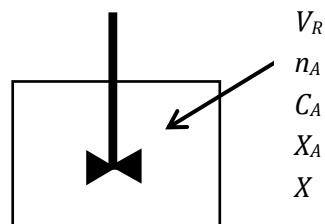
L'expression du bilan de matière pour un réacteur isotherme à débit constant ($Q_e = Q_s = Q$) sera égale à :

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

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 :

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

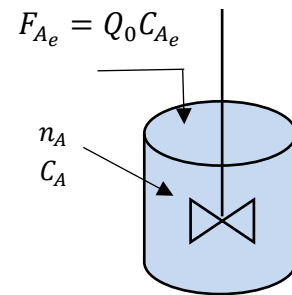
Dans le cas simple d'un débit constant :

$$V_R = V_0 + Q_0 t$$

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 :

$$-\ln\left(\frac{\frac{Q_0 C_{Ae}}{k} - n_A}{\frac{Q_0 C_{Ae}}{k} - n_{A0}}\right) = kt$$

Supposons que le milieu initial ne contient pas de A ($n_{A0} = 0$ pour $t = 0$) :

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

Et encore : $n_A = \frac{Q_0 C_{Ae}}{k} (1 - e^{-kt})$

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

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

$$F_{Ae} + r_A V_R = F_{As}$$

$$Q_e C_{Ae} + r_A V_R = Q_s C_{As} \quad (8)$$



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 :

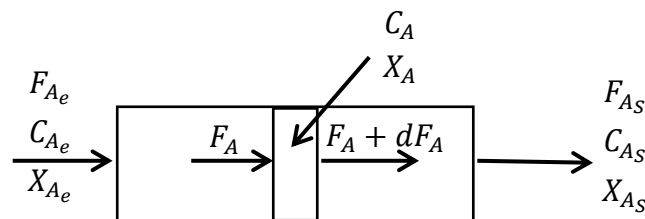
$$\tau = V_R/Q$$

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.

$$\text{Entrée} + \text{Production} = \text{Sortie}$$

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 $t = 0$, $P_A = 1$ 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.

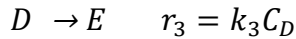
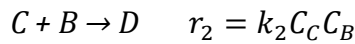
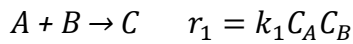
2.5 Généralisation à une stœchiométrie multiple

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

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



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 :

$$-k_1 C_A C_B = \frac{1}{V_R} \frac{dn_A}{dt}$$

$$-k_1 C_A C_B - k_2 C_C C_B = \frac{1}{V_R} \frac{dn_B}{dt}$$

$$k_1 C_A C_B - k_2 C_C C_B = \frac{1}{V_R} \frac{dn_C}{dt}$$

$$k_2 C_C C_B - k_3 C_D = \frac{1}{V_R} \frac{dn_D}{dt}$$

$$k_3 C_D = \frac{1}{V_R} \frac{dn_E}{dt}$$

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 :

$$Q_e C_{A_0} + r_A V_R = Q_s C_A$$

$$Q_e C_{B_0} + r_B V_R = Q_s C_B$$

$$r_C V_R = Q_s C_C$$

$$r_D V_R = Q_s C_D$$

$$r_E V_R = Q_s C_E$$

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

$$C_{A_0} - k_1 \tau C_A C_B = C_A$$

$$C_{B_0} - \tau(k_1 C_A C_B + k_2 C_C C_B) = C_B$$

$$\tau(k_1 C_A C_B - k_2 C_C C_B) = C_C$$

$$\tau(k_2 C_C C_B - k_3 C_D) = C_D$$

$$k_3 \tau C_D = C_E$$

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 :

$$\tau_P = C_0 \int_{X_e}^{X_S} \frac{dX}{r} \quad (13)$$

$$\tau_A = C_0 \frac{X_S - X_e}{r} \quad (14)$$

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.

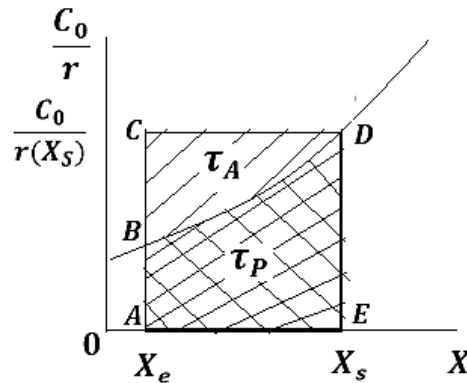


Figure 4. Comparaison entre les temps de passage dans un réacteur agité continu (τ_A) et un réacteur piston (τ_P).

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 $\tau_A < \tau_P$.



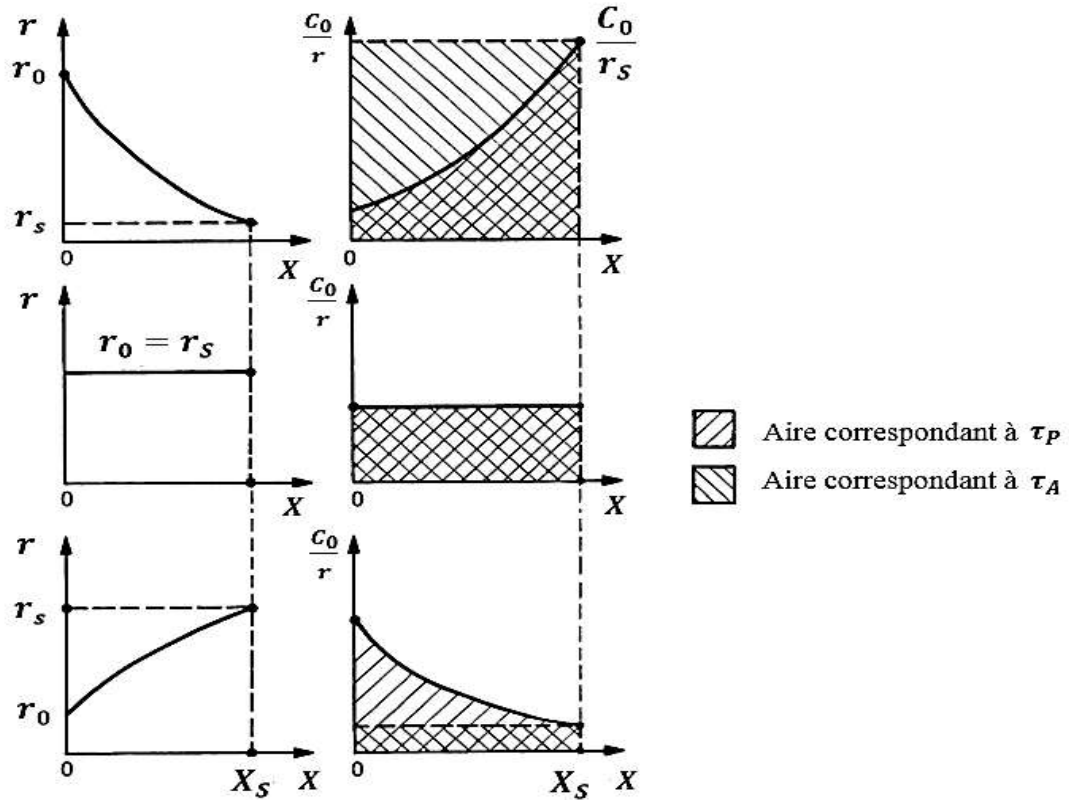


Figure 5. Comparaison de τ_A et τ_P pour réaliser la même conversion.

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.

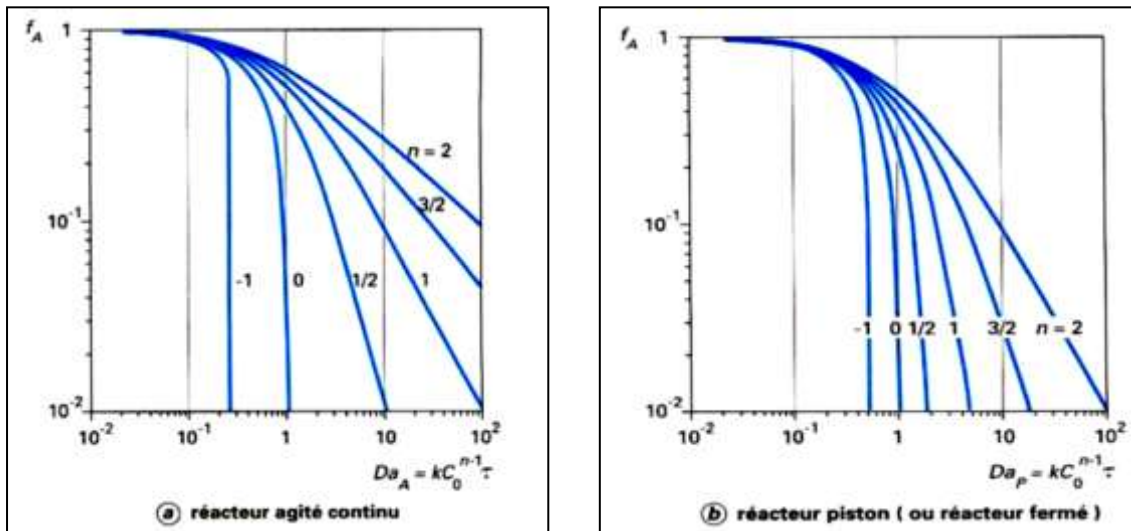


Figure 6. Fraction résiduelle à la sortie d'un réacteur (réaction d'ordre n).



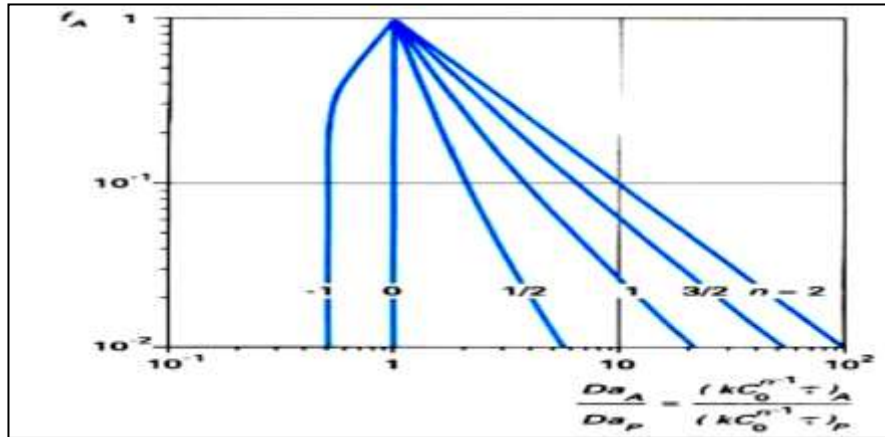


Figure 7. Comparaison des performances d'un réacteur agité continu et d'un réacteur piston. Fraction résiduelle en fonction du rapport des nombres de Damköhler (réaction d'ordre n).

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** ($\epsilon = 0, n = 2$).

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.



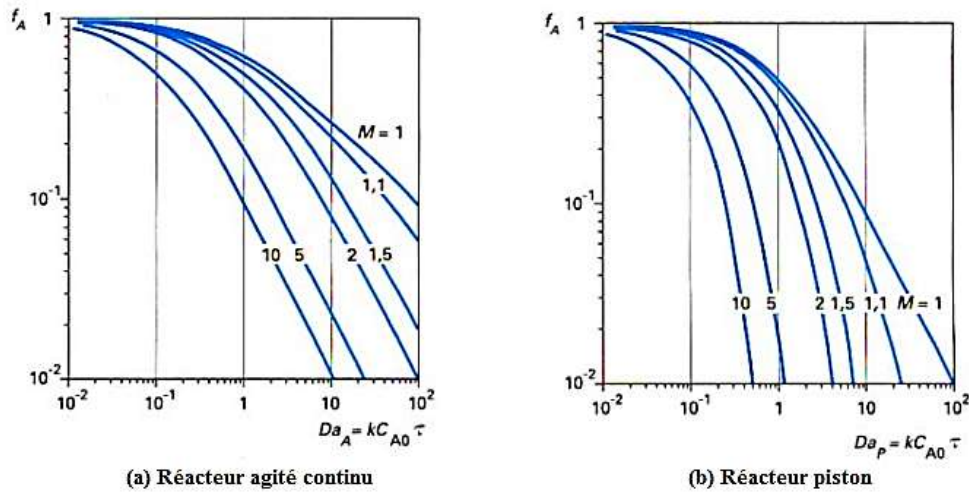


Figure 8. Réaction du second ordre $A + B \rightarrow \text{produits}$. Influence de l'excès stœchiométrique

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

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 $C_{A_0} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ 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, $C_{B_0} = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$. Soit une amélioration notable.





CHAPITRE 3 : OPTIMISATION DE LA CONVERSION

COMBINAISON DE REACTEURS IDEAUX



Le but de ce présent chapitre est de comparer les performances des différents réacteurs et de choisir le type d'appareil fournissant la conversion optimale. Nous verrons que ceci conduit à associer plusieurs réacteurs idéaux en série ou en parallèle.

3.1 Cascade de réacteurs parfaitement agités continus

3.1.1 Equations de bilans de matière

Nous avons vu que le réacteur agité continu unique était peu performant. Cependant, la nature de la réaction peut imposer, pour des raisons techniques, l'utilisation d'une cuve agitée (catalyseur en suspension, dispersion de bulles de gaz, addition d'un constituant très réactif, évacuation de la chaleur, etc.). Pour obtenir une conversion élevée dans un volume réactionnel en plusieurs zones agitées placées en série. Montrons, à l'aide d'un exemple, qu'il en est bien ainsi.

Soit à mettre en œuvre en continu une réaction isotherme du premier ordre :
 $A \rightarrow \text{Produits}$

dans un milieu indilatable. Nous constituons une cascade en plaçant en série N réacteurs agités identiques (figure 1). Soit Q_0 le débit à traiter (reste constant) et supposons le volume V_R total de la cascade donné. Chaque réacteur a le volume V_i et un temps de passage τ_i , avec :

$$\tau = \frac{V_R}{Q_0} = \sum \frac{V_i}{Q_0} = \sum \tau_i \quad (1)$$

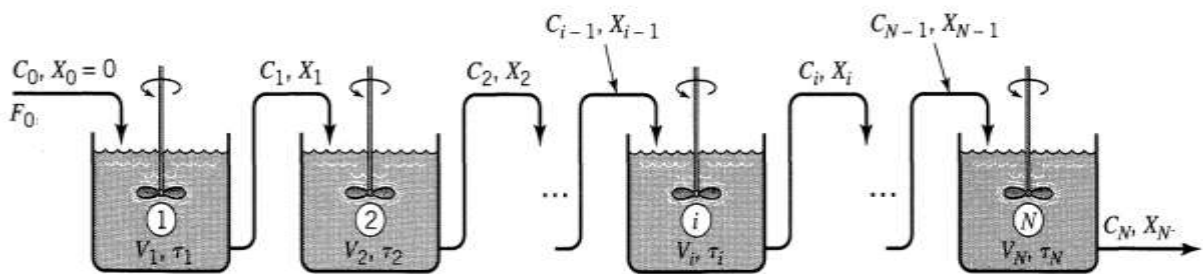


Figure 1. Réacteurs agités continus en série.

Soit C_i la concentration de A dans le réacteur de rang i ($i = 1, 2, \dots, N$). L'équation caractéristique s'écrit : $\tau_i = \frac{C_{i-1} - C_i}{kC_i}$



$$\text{D'où, } C_i = \frac{C_{i-1}}{1+k\tau_i} \quad (2)$$

De proche en proche, on trouve la fraction résiduelle de sortie :

$$f_N = \frac{C_N}{C_0} = \left(1 + k \frac{\tau}{N}\right)^{-N} \quad (3)$$

Lorsque le nombre de réacteurs dans une cascade de réacteurs parfaitement agités (RAO) devient très grand ($N \rightarrow \infty$), le comportement global de la cascade tend à s'approcher de celui d'un réacteur piston (REP). La fraction résiduelle de réactif à la sortie, f_∞ , est alors donnée par l'expression suivante :

$$f_\infty = \exp(-k\tau) \quad (4)$$

Une association en série de RAO n'est pas équivalente à un seul RAO de temps de passage total $\tau_t = \sum \tau_i$. Elle a un comportement intermédiaire entre le REP et le RAO.

Ajouter des réacteurs en série permet d'augmenter le temps de passage, donc la conversion.

La figure 2 représente f_A en fonction de $Da = k\tau$ ou $Da = kC_{A_0}\tau$ pour des réactions isothermes sans dilution respectivement d'ordres 1 et 2.

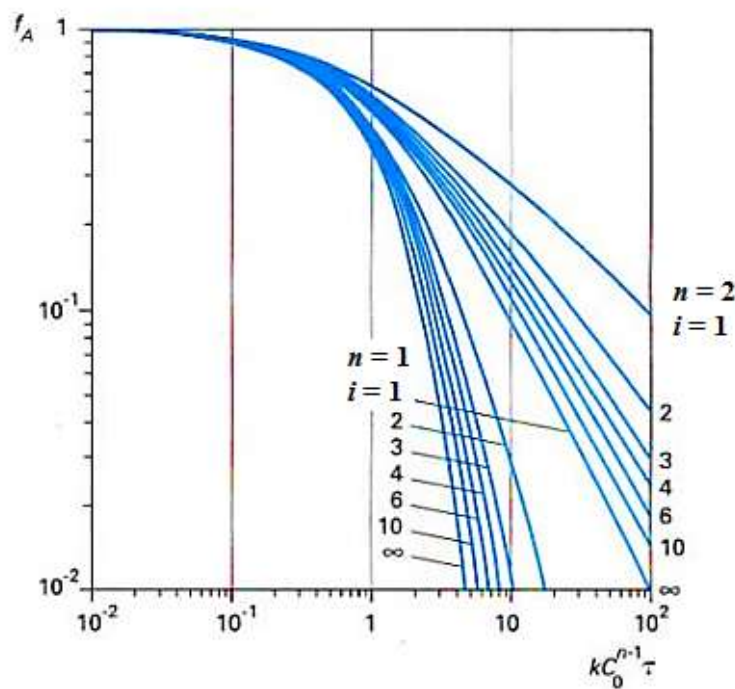


Figure 2. Fraction résiduelle à la sortie d'une cascade de N réacteurs agités en série (réactions d'ordres $n=2$ et $n=1$).



Exemple : prenons un nombre de Damköhler $Da = k\tau = 4$. La conversion $X = 1 - f_A$ est de 0,8 avec $N = 1$, de 0,89 avec $N = 2$, de 0,94 avec $N = 4$ et de 0,98 avec $N \rightarrow \infty$.

Cet exemple montre que la conversion augmente rapidement lorsqu'on fragmente un volume réactionnel donné en quelques zones agitées en série, puis plus lentement ensuite pour tendre vers celle du réacteur piston lorsque $N \rightarrow \infty$, ce qui se conçoit bien intuitivement. Nous disposons ainsi d'un modèle qui nous permet de représenter un comportement intermédiaire entre celui du réacteur agité unique ($N = 1$) et celui du réacteur piston ($N \rightarrow \infty$).

Le traitement précédent est généralisable à une association en série de réacteurs agités continus de volumes inégaux pour une réaction simple quelconque. Il suffit de résoudre de proche en proche les équations caractéristiques. Si les volumes des réacteurs successifs sont $V_1, V_2, \dots, V_i, \dots, V_N$, les temps de passage $\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_i, \dots, \tau_N$, et les avancements $X_1, X_2, \dots, X_i, \dots, X_N$ dans chaque réacteur, ces équations s'écrivent :

$$\tau_i = \frac{C_0(X_i - X_{i-1})}{r_i} \quad (5)$$

En absence de dilatation, et pour une réaction $A \rightarrow \text{Produits}$, C_i étant la concentration de A dans le réacteur de rang i :

$$\tau_i = \frac{(C_{i-1} - C_i)}{r_i} \quad (6)$$

3.1.2 Méthodes graphiques de résolution

Il existe plusieurs représentations graphiques permettant de résoudre les équations relatives aux réacteurs. Les temps de passage dans un réacteur piston (REP) et dans un réacteurs agité continu (RAO) peuvent être exprimés respectivement par les équations ci-après.

Le temps de passage dans un REP est donné par :

$$\tau_P = C_{A_0} \int_0^X \frac{dX}{kC_{A_0}^n (1-X)^n} = \frac{1}{kC_{A_0}^{n-1}} \int_0^X \frac{dX}{(1-X)^n} \quad (7)$$



Et le temps de passage dans un RAO s'écrit :

$$\tau_A = \frac{C_{A_0} X}{k C_{A_0}^n (1-X)^n} = \frac{X}{k C_{A_0}^{n-1} (1-X)^n} \quad (8)$$

Ces méthodes graphiques s'appuient sur l'utilisation successive de ces relations pour résoudre les équations. Le lecteur pourra facilement justifier les constructions qui suivent.

■ Méthode 1 (figure 3.1).

Le processus graphique pour résoudre cette équation repose sur la connaissance de la cinétique de la réaction et l'utilisation de la courbe représentant la relation entre la vitesse de réaction $\frac{r(X)}{C_0}$ et le degré d'avancement X . A partir de $X = X_0 = 0$, correspondant à l'entrée de la cascade, on trace une droite passant par l'origine avec une pente de $\frac{1}{\tau_1}$, où τ_1 est le temps de passage dans le premier réacteur. L'intersection de cette droite avec la courbe cinétique est projetée sur l'axe des X , ce qui donne le premier degré d'avancement X_1 . Ensuite, à partir de ce point X_1 , on trace un nouveau segment de droite avec une pente de $\frac{1}{\tau_2}$, où τ_2 est le temps de passage dans le deuxième réacteur, et on projette à nouveau l'intersection sur l'axe des X pour obtenir X_2 . Ce processus est répété pour chaque réacteur de la cascade, permettant ainsi d'obtenir l'échelonnement des valeurs de X_N , représentant les degrés d'avancement dans chaque réacteur successif. Cette méthode permet donc de déterminer les transformations successives dans une série de réacteurs agités continus.

■ Méthode 2 (figure 3.2)

Le processus graphique pour obtenir les concentrations successives dans la cascade de réacteurs repose sur la courbe de la vitesse de réaction $r(C_N)$ en fonction de la concentration C_N . On commence par le point C_0 , qui représente la concentration à l'entrée de la cascade. Ensuite, on trace un segment de droite ayant une pente de $-\frac{1}{\tau_1}$, où τ_1 est le temps de passage dans le premier réacteur. L'intersection de ce segment avec la courbe cinétique permet de déterminer C_1 , la concentration à la sortie du premier réacteur.



Ensuite, à partir de C_1 , on trace un nouveau segment de droite avec une pente de $-\frac{1}{\tau_2}$, représentant le temps de passage dans le deuxième réacteur, et on projette l'intersection sur l'axe des concentrations pour obtenir C_2 . Ce processus est répété pour chaque réacteur successif, avec des segments de droite de pentes respectives $-\frac{1}{\tau_i}$, jusqu'à ce que la concentration à la sortie du dernier réacteur C_N soit obtenue.

Ainsi, cette méthode permet de déterminer les concentrations successives $C_1, C_2, \dots, C_i, \dots, C_N$ dans chaque réacteur de la cascade en suivant les transformations successives, tout en tenant compte des temps de passage et des vitesses de réaction pour chaque réacteur.

■ Méthode 3 (figure 3.3)

Cette méthode est utilisée lorsque les réacteurs de la cascade ont tous le même volume. L'équation (5) peut alors être réécrite sous la forme suivante :

$$X_{i-1} = X_i - \frac{\tau_i r_i}{C_0} = X_i - f(X_i) \quad (9)$$

Dans cette équation, τ_i représente le temps de passage dans le réacteur i , qui est une constante indépendante de la constante de vitesse k .

Dans un diagramme X_{i-1} en fonction de X_i , on trace la courbe représentative de la relation (3.3). La cascade est représentée par une suite de marches d'escaliers qui marquent l'échelonnement des X_i .

Pour résoudre graphiquement, on trace un diagramme de X_{i-1} en fonction de X_i . La courbe qui en résulte représente la relation définie par l'équation (9). Dans ce diagramme, la cascade de réacteurs est représentée par une série de segments rectilignes, formant une sorte de "marche d'escalier". Chaque marche représente le changement progressif du taux de conversion X_i dans chaque réacteur, suivant les relations cinétiques et le temps de passage associé à chaque réacteur de la cascade.

Ainsi, cette méthode permet d'obtenir l'échelonnement des conversions X_i d'un réacteur à l'autre dans une cascade de réacteurs ayant des volumes égaux, en utilisant une approche graphique de type "marche d'escalier".



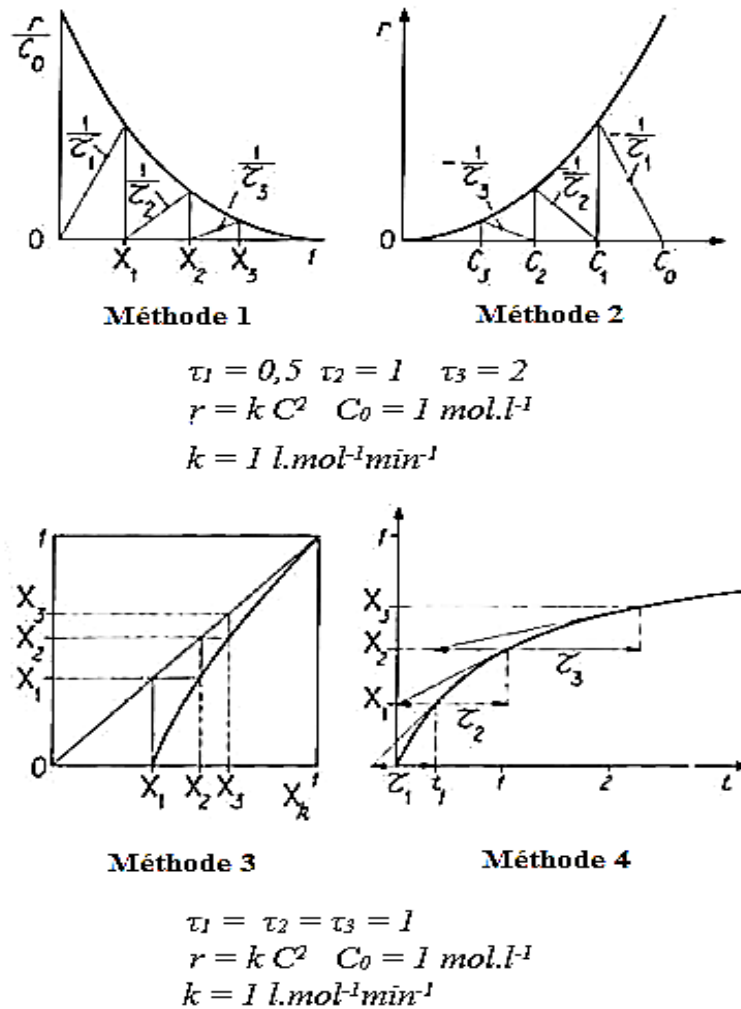


Figure 3. Calcul graphique d'une cascade de réacteurs agités.

■ Méthode 4 (figure 3.4)

Cette méthode est applicable lorsque l'on dispose d'une courbe $X(t)$ obtenue expérimentalement dans un réacteur fermé avec un milieu indilatable. Cette courbe peut être purement expérimentale, ce qui permet d'utiliser directement les données recueillies. La méthode consiste à déterminer les temps de passage τ_i dans une cascade de réacteurs agités, en fonction des avancements X_i dans chaque réacteur.

Pour cela, on commence par tracer les tangentes à la courbe $X(t)$ aux points d'ordonnée correspondant aux conversions $X_1, X_2, \dots, X_i, \dots, X_N$. Ensuite, on mesure la longueur de chaque sous-tangente, c'est-à-dire la distance entre l'intersection de la tangente avec l'axe

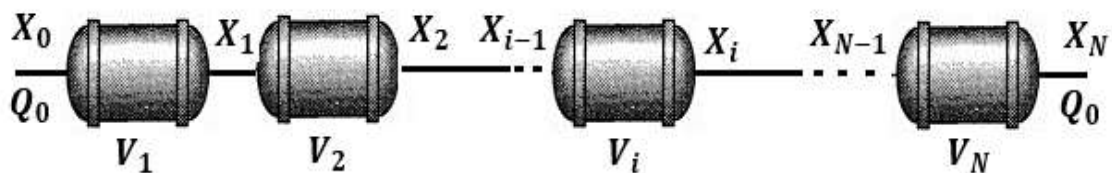


des temps et l'axe des conversions. Cette longueur donne les temps de passage $\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_i, \dots, \tau_N$ pour chaque réacteur de la cascade.

Une observation importante dans cette méthode est que si la courbe $X(t)$ présente une concavité tournée vers le bas (ce qui indique un ordre positif de la réaction), le temps de passage τ_1 dans le premier réacteur de la cascade sera plus grand que t_1 , le temps de passage dans un réacteur fermé pour atteindre le même avancement X_1 . Cette méthode fournit donc un moyen efficace de déterminer les temps de passage dans une cascade de réacteurs à partir de données expérimentales obtenues dans un réacteur fermé.

Malgré le développement des moyens de calcul numérique, ces méthodes simples sont utiles pour juger rapidement de la faisabilité d'un procédé continu d'après des données de laboratoire.

3.2 Association en série de REP



Dans l'association des REP en série, l'équation caractéristique est :

$$\tau = \frac{V_R}{Q_0} = \sum \frac{V_i}{Q_0} = \sum \tau_i = \int_0^{X_1} \frac{dX}{r} + \int_{X_1}^{X_2} \frac{dX}{r} + \dots + \int_{X_{i-1}}^{X_i} \frac{dX}{r} + \dots + \int_{X_{N-1}}^{X_N} \frac{dX}{r} = \int_0^{X_N} \frac{dX}{r}$$

Une association en série de réacteurs en écoulement piston est équivalente à un seul réacteur piston dont le temps de passage est la somme des temps de passage des réacteurs.

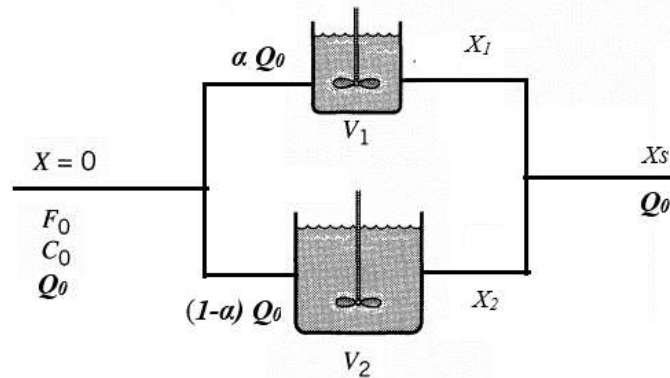
Une association en série de réacteurs en écoulement piston (REP) peut être considérée comme équivalente à un seul réacteur piston si les temps de passage de chaque réacteur de la série sont additionnés. En d'autres termes, si plusieurs réacteurs en écoulement



piston sont connectés en série, le temps total de passage τ est la somme des temps de passage individuels $\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_i, \dots, \tau_N$ des réacteurs qui les composent.

3.3 Association de RAO en parallèle

Dans l'association des réacteurs en parallèle, le débit Q_0 se partage en deux fractions : αQ_0 et $(1 - \alpha)Q_0$.



Il a été démontré que, pour des réacteurs de même type, le fonctionnement optimal d'une cascade de réacteurs est atteint lorsque les temps de passage (τ_i) sont égaux dans chaque branche de la cascade. En effet, lorsque ces temps de passage sont uniformes, les conversions (X) dans chaque réacteur sont également égales et correspondent à la conversion de sortie de la cascade. Autrement dit, on observe une relation telle que $X_s = X_1 = X_2 = \dots = X_N$, où X_s représente la conversion globale à la sortie du dernier réacteur.

L'ajout de réacteurs en parallèle dans un tel système permet d'augmenter la capacité de production tout en maintenant la conversion à un niveau donné. En effet, chaque réacteur parallèle traite une portion de la charge initiale, ce qui permet d'augmenter le débit de matière traitée tout en conservant la même conversion pour un temps de passage donné dans chaque réacteur individuel. Ainsi, la mise en parallèle des réacteurs optimise la capacité de production sans affecter la performance de conversion du système.





CHAPITRE 4 : OPTIMISATION DU RENDEMENT ET DE LA SELECTIVITE

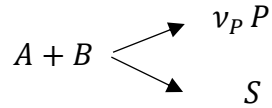
DANS LA MISE EN ŒUVRE DES REACTIONS COMPOSITES



4.1 Rendement

Si la conversion est définie par rapport au réactif clé converti, le rendement se définit généralement par rapport au produit désiré P .

Soit la réaction :



où P est le produit désiré, A le réactif clé, S est le produit parasite ou secondaire et ν_P le coefficient stœchiométrique maximal ou le nombre maximum de moles de P que l'on peut obtenir à partir d'une mole de A . Lorsque le système de réaction n'est pas trop complexe, ce coefficient ν_P se détermine à vue.

Exemple

Soit la réaction : $A + 2B \rightarrow 2P + R$

Pour le couple P/A , $\nu_P = 2$, tandis que pour le couple P/B , $\nu_P = 1$.

Partons de n_{A_0} moles de A et supposons que, à un certain degré d'avancement de la réaction, l'analyse du mélange donne le résultat suivant : il reste n_A moles de A n'ayant pas réagi, n_P moles de P ont été produites, ainsi qu'une certaine quantité de produits parasites. Introduisons les grandeurs suivantes :

$$\text{Taux de conversion de } A : X_A = \frac{n_{A_0} - n_A}{n_{A_0}} \quad (1)$$

$$\text{Taux de produit utile ou désiré } P : Y_{P/A} = \frac{n_P}{\nu_P n_{A_0}} \quad (2)$$

$$\text{Taux de produits parasites : } \Pi = \frac{\nu_P [n_{A_0} - n_A] - n_P}{\nu_P n_{A_0}} = X_A - Y_{P/A} \quad (3)$$

Par définition, $Y_{P/A}$ représente le rendement opératoire global de la transformation de A en P . Cependant, cette grandeur ne tient pas compte du fait que tout le produit A initial n'a pas réagi. Nous définissons donc le rendement relatif global (ou intégral) :

$$\Phi_{P/A} = \frac{n_P}{\nu_P (n_{A_0} - n_A)} = \frac{Y_{P/A}}{X_A} \quad (4)$$



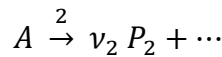
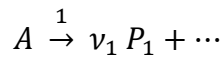
Ce rendement est toujours inférieur à 1 et caractérise le résultat global de la transformation. Il est intéressant d'introduire une grandeur instantanée (ou ponctuelle) : le rendement relatif différentiel $\Phi'_{P/A}$:

$$\Phi'_{P/A} = \frac{(dn_P/dt)}{d(v_P(n_{A_0}-n_A))/dt} = \frac{(dn_P/dt)}{-v_P(dn_A/dt)} = \frac{r_P}{-v_P r_A} \quad (5)$$

Ces rendements caractérisent la distribution des produits.

4.2 Sélectivité

La sélectivité compare les productions de deux produits P_1 et P_2 à partir d'un même réactif clé A :



On définit la sélectivité globale (ou intégrale) par :

$$S_{1/2} = \frac{n_{P_1}}{n_{P_2}} \cdot \frac{v_2}{v_1} \quad (6)$$

Et la sélectivité instantanée, ou ponctuelle, ou différentielle par :

$$S'_{1/2} = \frac{dn_{P_1}/dt}{dn_{P_2}/dt} \cdot \frac{v_2}{v_1} = \frac{r_{P_1} v_2}{r_{P_2} v_1} \quad (7)$$

Dans le cas d'un réacteur ouvert en régime permanent, on remplace dans toutes ces définitions précédents les nombres de moles n_A, n_P, \dots par les flux molaires F_A, F_P, \dots





CHAPITRE 5 : BILAN THERMIQUE DANS LES REACTEURS IDEAUX

5.1 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 :

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

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

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.

5.2 Bilans énergétiques dans les réacteurs homogènes

5.2.1 Cas du réacteur ouvert parfaitement agité en régime permanent

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

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

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

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

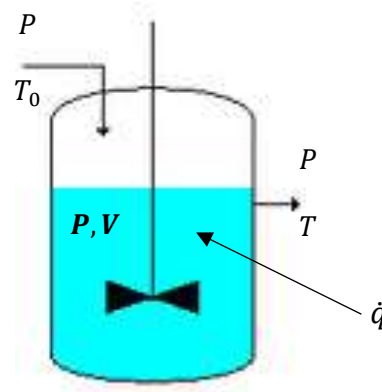


Figure 1. Notation pour le bilan thermique.



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 inertes (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) : $dh_i = C_{P_i} dT$

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

L'équation (5) devient :

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

Le bilan de matière s'écrit :

$$F_{i_0} + \nu_i r V = F_i \quad (10)$$

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

Les enthalpies peuvent s'écrire :

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

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 :

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

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



L'équation de bilan de matière conduit à :

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

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

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

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

Et par conséquent,

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

5.2.2 Cas du réacteur fermé parfaitement agité

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

$$H = H_R + \sum_{i=j+1} n_i h_i \quad (14)$$

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 :

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

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

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

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

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

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



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 :

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

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

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

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

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

La variation de ΔH 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.

5.2.3 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.





REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. D. Ronze, *Introduction au génie des procédés – Applications et développements*, Éd. Lavoisier, 2013.
2. D. Schweich, *Génie de la réaction chimique*, Ed. Tec & Doc Lavoisier, France, 2001.
3. G. Antonini, R. Ben Aïm, *Génie des réacteurs et des réactions*, Ed. Groupe français de Génie des Procédés, Nancy, 1991.
4. J. Liéto, *Le génie chimique à l'usage des chimistes*, Ed. Tec & Doc Lavoisier, France, 1998.
5. J. Villermaux, *Génie de la réaction chimique, Conception et fonctionnement des réacteurs*, Ed. Tec & Doc Lavoisier, France, 1995.
6. J. Villermaux, *Réacteurs chimiques – Principes*, Réf: J4010 v1, 1994.
7. K. Touri, *Réacteurs chimiques idéaux*, Cours, 2018.
8. L. Dehimi, *Calcul des réacteurs chimiques : Cours et exercices corrigés*, Ed. Universitaires Européennes, France, 2024.
9. M. Guisnet, S. Laforge, D. Couton, *Réactions et réacteurs chimiques : Cinétique chimique – Cours et exercices corrigés*, Éd. Ellipses, 2007.
10. O. Levespiel, *Chemical reaction engineering*, 3rd Ed., John Wiley & Sons, New York, 1999.
11. P. Trambouze, J. P. Euzen, *Les réacteurs chimiques : De la conception à la mise en œuvre*, Ed. Technip, Paris, 2002.
12. P. Trambouze, *Réacteurs chimiques – Technologie*, Réf: J4020 v2, 1993.



Série de TD N° 1

Exercice 1

Soit la réaction : $A + B \rightarrow 2C$

La composition du milieu réactionnel à $t = 0$ est $n_{A_0} = 0,45$ mol et $n_{B_0} = 0,35$ mol. A l'instant t , il reste $n_A = 0,3$ mol. Calculer

- 1) Le degré d'avancement de la réaction à l'instant t .
- 2) Le taux de conversion normalisé.
- 3) Le taux de conversion du réactif clé.
- 4) Les quantités de B et C dans le système.
- 5) La valeur du degré d'avancement pour un taux de conversion du réactif clé égal à 1.

Exercice 2

La réaction suivante : $N_2O_5 \rightarrow 2NO_2 + \frac{1}{2}O_2$ ($A \rightarrow 2B + \frac{1}{2}C$) (réaction d'ordre 1) est réalisée vers $160^\circ C$ en phase gazeuse où on considère qu'elle est la seule à se produire. On admet de plus que tous les gaz se comportent comme des gaz parfaits. La réaction est étudiée dans un récipient de volume constant.

À l'instant initial $t = 0$, on introduit N_2O_5 pur dans l'enceinte, à la concentration C_{A_0} . On note P_0 la pression initiale dans l'enceinte.

- 1) Exprimer la concentration de N_2O_5 (notée C_A) en fonction de t , k et C_{A_0} , puis la pression partielle $P_{N_2O_5}$ (notée P_A) en fonction de t , k et P_0 .
- 2) Donner l'expression de la pression totale P_t .
- 3) A $160^\circ C$, il faut 37 minutes et 30 secondes pour que $\frac{2}{3}$ de N_2O_5 ait réagi. Calculer la valeur de la constante de vitesse à cette température.
- 4) Pour cette réaction, l'énergie d'activation est de 103 kJ.mol^{-1} . A quelle température faudra-t-il réaliser la réaction si on veut que 95 % du réactif soit transformé au bout de 30 minutes.

Exercice 3

Au-delà de $400^\circ C$, l'azométhane se décompose en phase gazeuse selon la stœchiométrie : $CH_3 - N = N - CH_3 \rightarrow N_2 + C_2H_6$

Tous les composés sont gazeux. On étudie cette réaction en réacteur continu en régime permanent. On alimente à l'entrée, dans les CNTP, un débit gazeux de $750 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ composé à 60 % (molaire) par l'azométhane et le reste de l'azote. On mesure $3,6 \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$ d'éthane dans le flux de sortie.

- 1) Donner les flux molaires d'entrée des deux gaz.
- 2) Sachant que l'entrée est à $400^\circ C$ et sous une pression absolue de 2 bars, calculer le débit volumique réel à l'entrée.
- 3) Calculer l'avancement de la réaction et le taux de conversion de l'azométhane. En déduire les flux molaires des réactifs à la sortie.
- 4) Sachant que la sortie est aussi à $400^\circ C$ et sous une pression absolue de 2 bars, calculer le débit volumique réel de sortie. En déduire les concentrations molaires volumiques de tous les constituants.

Série de TD N° 2

Exercice 1

On souhaite effectuer l'estérification de l'acide formique (CHOOH) par l'éthanol (C₂H₅OH) en phase liquide isotherme en réacteur fermé. La réaction forme de formiate d'éthyle (CHOOC₂H₅) et de l'eau. Il s'agit d'une réaction équilibrée. Pour simplifier on suppose la densité de tous les mélanges utilisés constante et égale à 0,940.

On part de 1 kg d'une solution aqueuse d'acide formique à 60 % en masse d'acide. On lui ajoute brutalement 0,8 kg d'éthanol.

- 1) Calculer les masses molaires de tous les constituants, leurs concentrations molaires volumiques après mélange.
- 2) Après démarrage de la réaction, exprimer les concentrations molaires volumiques des différents constituants en fonction :
 - Du taux de conversion X_A de l'acide formique ;
 - De l'avancement généralisé X de la réaction, en prenant comme état de référence l'état initial. On posera $X = X_1 - X_2$.
- 3) La réaction est équilibrée d'ordre 1 par rapport à chacun des réactifs. Ecrire la loi cinétique de la réaction la plus probable en tenant compte des deux processus. On suppose que l'équilibre est atteint pour $X_{Ae} = 0,754$. Calculer les concentrations à l'équilibre et la constante d'équilibre.

Exercice 2

On étudie à 330 °C la dimérisation du butadiène (noté B) en vinylcyclohexène (noté V) selon la stœchiométrie : $2 B \rightarrow V$

A cette température, les deux composés sont gazeux. La réaction a lieu dans un réacteur agité fermé de volume constant et on introduit du butadiène pur à l'instant $t = 0$. On mesure la pression totale en fonction du temps et on obtient les résultats suivants :

t (min)	0	20	30	40	60
P (bar)	632	618,5	584,2	546,8	509,3

- 1) A l'instant t , exprimez la concentration de vinylcyclohexène en fonction de celle du butadiène puis exprimez la concentration du butadiène en fonction de la pression. Calculer la concentration du butadiène à chaque instant t (en mol.m⁻³).
- 2) Montrer que la réaction est d'ordre 2 par rapport à B.
- 3) Calculer la constante de vitesse k à 330 °C.
- 4) On opère industriellement en réacteur parfaitement agité continu. On alimente un mélange de butadiène et d'azote à 60 % molaire de butadiène. Le flux molaire total alimenté est de 150 mol.h⁻¹ à 150 °C et sous une pression de 1,5 bar.

Dans le réacteur de volume 3 m³, on travaille à 450 °C et sous une pression de 1,5 bar. On obtient un taux de conversion du butadiène de 0,65.

Calculer la constante de vitesse k à 450 °C.

Série de TD N° 3

Exercice 1

On étudie la saponification du formiate d'éthyle par la soude à 25°C en solution aqueuse en réacteur parfaitement agité fermé isotherme selon la réaction: $\text{HCOOC}_2\text{H}_5 + \text{NaOH} \rightarrow \text{HCOONa} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

Les concentrations initiales de la soude et de l'ester sont prises égales à 0,01 mol.L⁻¹. On suit la concentration de l'éthanol formé en fonction du temps :

t (s)	0	180	240	300	360
Concentration éthanol (mol.L⁻¹)	0	2,59.10 ⁻³	3,17.10 ⁻³	3,66.10 ⁻³	4,11.10 ⁻³

- 1) Montrer à partir de ces résultats que la réaction est d'ordre 2. On supposera que cette réaction est d'ordre 1 par rapport à la soude et l'ester.
- 2) Calculer la constante de vitesse k à 25 °C.
- 3) Calculer le taux de conversion de l'ester au bout de 360 s, si on prend comme concentrations de départ 0,01 mol.L⁻¹ pour l'ester et 0,015 mol.L⁻¹ pour la soude.

Exercice 2

On étudie une réaction entre 2 composés A et B en phase liquide représentée par : $\text{A} + 2\text{B} \rightarrow \text{C}$, dans un réacteur discontinu de laboratoire de volume 2 L. on mélange, à 20°C, 1 L d'une solution de A à 2 mol.L⁻¹ avec 1 L de solution B à 4 mol.L⁻¹ à l'instant t = 0 min. On maintient T = 20°C et on suit la concentration de A dans la solution obtenue en fonction du temps. On obtient les résultats suivants :

t (min)	30	60	120	180
C_A (mol.L⁻¹)	0,237	0,170	0,121	0,099

- 1) Calculer les concentrations initiales des réactifs après mélange et avant le début de la réaction.
- 2) Ecrire les équations de bilan sur A et B. en déduire la relation entre C_A et C_B.
- 3) Montrer, en traçant la courbe adéquate, que la cinétique de la réaction peut se mettre sous la forme $r = k C_A C_B^2$ et calculer k à 20 °C.

Série de TD N° 4

Exercice 1

Les réactions mixtes suivantes sont réalisées, à densité constante :



a) Quand ces réactions sont réalisées dans un réacteur en écoulement piston :

- Donner l'expression du rendement $Y_{R/A}$.
- Donner l'expression de la valeur optimale du taux de conversion qui maximise le rendement.
- Donner l'expression du temps de passage optimale.

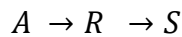
b) Mêmes questions quand le réacteur est parfaitement agité ouvert.

c) Conclusion.

Données : $Q_0 = 1500$ L/h, $X_A = 70$ %, $C_{A_0} = 0,100$ mol/L, $C_{B_0} = 0,105$ mol/L, $C_{R_0} = C_{S_0} = 0$ mol/L, $k_1 = 0,2530$ (L/mol.s) et $k_2 = 0,0954$ (L/mol.s).

Exercice 2

Considérons les réactions élémentaires :



Avec $k_1 = k_2 = 1 \text{ min}^{-1}$.

1) si ce système est réalisé, à densité constante, dans un réacteur piston, trouver le rendement $Y_{R/A}$ maximale et le temps de passage optimale.

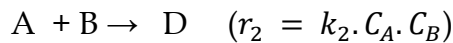
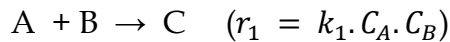
2) Même question pour le cas d'un réacteur parfaitement agité ouvert.

Série de TD N° 5

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 ($Y_C = \frac{F_C}{F_{A_0} - F_A}$).

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 met en œuvre dans un RAO la réaction irréversible en phase gazeuse $A \rightarrow B$. le réactif A entre pur à $T_e = 800 \text{ °K}$ dans le réacteur avec un débit molaire de 100 mol.h^{-1} . A la sortie du réacteur, le taux de conversion de A est de 80 %.

La paroi du réacteur est maintenue à 800 °K et dans ces conditions, les pertes de chaleur sont proportionnelles à l'écart de température entre la paroi et le mélange avec un coefficient de proportionnalité $\lambda = 0,5 \text{ cal.K}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

On donne à 800 °K (les valeurs suivantes sont supposées constantes autour de 800 °K) :

$$\Delta H_R = - 7,80 \text{ Kcal.mol}^{-1}, C_{p_A} = 30 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}, C_{p_B} = 32 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}.$$

Calculer la température de sortie des gaz.

Exercice 3

On étudie la réaction $A \rightarrow B$ en solution aqueuse diluée. La cinétique de la réaction s'écrit $r = k.C_A^2$ avec une énergie d'activation $E_a = 18 \text{ Kcal.mol}^{-1}$, k vaut $1,05.10^{-6}$ unités SI à 40°C . La réaction est exothermique ($\Delta H_R = -20 \text{ Kcal.mol}^{-1}$ supposée indépendante de la température).

1) On conduit la réaction de manière isotherme à 40°C en réacteur fermé de volume 10 litres en partant d'une solution aqueuse à $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de A. déterminer la concentration de A en fonction du temps. calculer l'avancement de la réaction au bout d'une heure.

Calculer la puissance thermique à évacuer de réacteur en fonction du temps. Que vaut-elle pour $t = 0$ et pour $t = 1$ heure.

2) On alimente un RAO de volume 10 litres avec un débit de 10 L.h^{-1} de la solution de A, décrite précédemment, à 15°C . on veut conduire la réaction à 40°C .

Calculer C_A à la sortie du réacteur.

Quel est le flux de chaleur à amener au réacteur ? Après avoir calculer la surface d'échange disponible par double enveloppe, et supposant un coefficient d'échange global de $800 \text{ Kcal.h}^{-1}.\text{m}^2.\text{K}^{-1}$, calculer la température moyenne du fluide thermique utilisé.

3) Si dans les mêmes conditions, on rend le système adiabatique, donner les équations permettant le calcul de la température de fonctionnement du réacteur et du taux de conversion de A.

4) Dans ces conditions adiabatiques, que deviennent ces équations si en plus du débit principal de 10 L.h^{-1} on ajoute un débit d'eau chaude à 50°C de 10 L.h^{-1} ?

Exercice 4

On effectue une réaction de dimérisation en phase aqueuse diluée, $2A \rightarrow B$, de cinétique $r = k.C_A^2$. 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 $2,4.10^{-3} \text{ m}^3.\text{min}^{-1}$ 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.