

Faculté de Technologie  
Département de chimie  
industrielle

# Réacteurs homogènes

## Cours

ADAIKA KALTOUM

2019/2020



---

## Chapitre I

### Rappels de cinétique. Stœchiométrie, notions de taux de conversion et d'avancement

#### Vitesse de réaction

##### Réaction { stœchiométrie unique (ou réaction simple)

L'équation stœchiométrique se traduit par l'écriture d'une réaction de bilan qui indique les nombres de moles consommées et produites :

$$\sum_j \alpha_j A_j = 0 \quad (\text{I.1})$$

Où  $A_j$  est une espèce réactive et  $\alpha_j$  son coefficient stœchiométrique qui est par convention positif pour un produit et négatif pour un réactif.

#### Exemple 1

Soit la réaction de Deacon :  $4\text{HCl} + \text{O}_2 = 2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

En posant  $A_1 = \text{HCl}$ ,  $A_2 = \text{O}_2$ ,  $A_3 = \text{Cl}_2$  et  $A_4 = \text{H}_2\text{O}$ , cette réaction s'écrit suivant l'équation stœchiométrique (I.1) :

$$-4A_1 - A_2 + 2A_3 + 2A_4 = 0$$

Pour un système fermé de composition homogène et de volume  $V$ , la vitesse de formation d'un constituant chimique  $A$  est égale au quotient par  $V$  de la dérivée par rapport au temps de sa quantité de matière. Sa vitesse de disparition est égale à l'opposée de sa vitesse de formation :

$$r_j = \frac{1}{V} \frac{dn_j}{dt} \quad (\text{I.2})$$

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

La vitesse de réaction chimique homogène s'écrit :

$$r = \frac{1}{\alpha_j V} \frac{dn_j}{dt} \quad (\text{I.3})$$

$$D' où : r_j = \alpha_j r \quad (\text{I.4})$$

---

## Réaction { stœchiométrie multiple

Lorsque plusieurs réactions se déroulent simultanément, l'équation stœchiométrique s'écrit :

$$\sum_j \alpha_{ij} A_j = 0 \quad (I. 5)$$

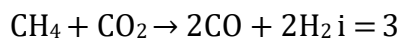
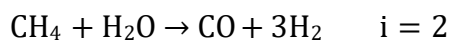
Où  $\alpha_{ij}$  est le coefficient stœchiométrique de l'espèce  $A_j$  dans la réaction  $i$ .

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

$$R_j = \sum_i \alpha_{ij} r_i \quad (I. 6)$$

### Exemple 2

L'oxydation partielle du méthane en gaz de synthèse peut être représentée par les réactions suivantes :



Dans ce système de réactions se trouvent six constituants ( $j = 1, 2, \dots, 6$ ) et trois réactions ( $i = 1, 2, 3$ ). En posant  $A_1 = \text{CH}_4$ ,  $A_2 = \text{O}_2$ ,  $A_3 = \text{CO}_2$ ,  $A_4 = \text{H}_2\text{O}$ ,  $A_5 = \text{CO}$  et  $A_6 = \text{H}_2$ , ces réactions multiples s'écrivent suivant l'équation stœchiométrique (I.5) :

$$-A_1 - 2A_2 + A_3 + A_4 = 0 \quad i = 1$$

$$-A_1 - A_4 + A_5 + 3A_6 = 0 \quad i = 2$$

$$-A_1 - A_3 + 2A_5 + 2A_6 = 0 \quad i = 3$$

A partir de l'équation (I.6), la vitesse de réaction des constituants est :

$$R_1 = -r_1 - r_2 - r_3$$

$$R_2 = -2r_1$$

$$R_3 = +r_1 - r_3$$

$$R_4 = +r_1 - r_2$$

$$R_5 = +r_2 + 2r_3$$

$$R_6 = +3r_2 + 2r_3$$

---

## Expression de la vitesse en fonction du mélange réactionnel

- Soit une réaction chimique irréversible :



La vitesse de la réaction peut s'exprimer en fonction des concentrations  $C_j$  par l'expression :

$$r = k_f(C_A) = k \prod_j C_j^{n_{Aj}} \quad (I.8)$$

Les exposants  $n_{Aj}$  sont les ordres partiels de la réaction par rapport à A, B et R.  $k$  est la constante de vitesse qui varie en fonction de la température  $T$  suivant la relation d'Arrhénius :  $k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}}$ .  $k_0$  est un facteur préexponentiel,  $E$  l'énergie d'activation et  $R$ , la constante des gaz parfaits.

Dans le cas d'une réaction élémentaire, les ordres partiels sont confondus avec les coefficients stœchiométriques :

$$r = k \prod_j C_j^{\alpha_j} \quad (I.9)$$

D'où la vitesse de la réaction (I.7) est :

$$r = k C_A^{\alpha_1} C_B^{\alpha_2} \quad (I.10)$$

- Dans le cas d'une réaction équilibrée :



La vitesse de la réaction peut s'exprimer par :

$$r = k_1 C_A^{\alpha_1} C_B^{\alpha_2} - k_2 C_R^{\alpha_3} \quad (I.12)$$

Le premier terme représente la vitesse du processus direct (1) et le second celui du processus inverse (2).

De manière générale :

$$r = k_1 \prod_j C_j^{\alpha_j} - k_2 \prod_j C_j^{\alpha_j'} \quad (I.13)$$

A l'équilibre,  $r = 0 \Rightarrow r_1 = r_2$  :  $k_1 \prod_j C_j^{\alpha_j} = k_2 \prod_j C_j^{\alpha_j'}$  et la constante d'équilibre s'exprime comme suit :

$$K_c = \frac{k_1}{k_2} = \prod_j C_j^{\alpha_j' - \alpha_j} \quad (I.14)$$

---

## Calcul des paramètres cinétiques

### Méthode intégrale

Soit la réaction : A

→ produits

La vitesse de la réaction étant fonction de la concentration  $r = kf(C_A)$  (équation (I.8))

D'après l'équation (I.2) :

$$r_A = \frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt} = - \frac{dC_A}{dt} \quad (I.15)$$

D'après l'équation (I.4) :

$$r = \frac{r_A}{\alpha_A} = -r_A = - \frac{dC_A}{dt} \quad (I.16)$$

A partir de ces équations (I.8, I.15 et I.16), on peut écrire :

$$kf(C_A) = - \frac{dC_A}{dt}$$
$$\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{f(C_A)} = -kt \quad (I.17)$$

Cette équation n'est autre que l'équation d'une droite qui passe par l'origine et de pente  $-k$ .

Les valeurs de  $\frac{dC_A}{f(C_A)}$  pour chaque temps peuvent être calculées à partir des données expérimentales. La constante de vitesse  $k$  peut ainsi être déduite à partir du tracé de la

droite  $\frac{dC_A}{f(C_A)}$  en fonction du temps.

### Méthode différentielle

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

$$\ln(-r_A) = \ln k + n \ln C_A \quad (I.18)$$

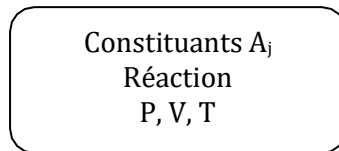
C'est l'expression d'une droite qui ne passe pas par l'origine. A partir des données expérimentales, le tracé de  $\ln(-r_A)$  en fonction de  $\ln C_A$  permet de déterminer l'ordre « n » de la réaction (pente de la droite) et la constante de vitesse  $k$  (ordonnée à l'origine).

---

## Notions de taux de conversion et d'avancement

### Systeme fermé

Un système fermé est constitué d'un mélange réactionnel, supposé de composition uniforme, évolue en fonction du temps (du fait de la réaction chimique) sans échanger de la matière avec l'extérieur.



Systeme fermé

Tels que :

P est la pression, V est le volume du réacteur et T la température.

### Réaction simple

#### Taux de conversion $X_A$

Soit la réaction (I.7) :  $\alpha_1 A + \alpha_2 B \rightarrow \alpha_3 R$

A est le réactif limitant ou réactif clé.

A  $t = 0 \rightarrow n_A = n_{A0}$

A  $t \neq 0 \rightarrow n_A$  (nombre de moles de A restant { l'instant t )

Donc, la quantité de A convertie { l'instant t est  $n_{A0} - n_A$ .

Le taux de conversion  $X_A$  ou taux de transformation ou plus simplement la conversion est la fraction de A convertie au cours de la réaction :

$$X_A = \frac{n_{A0} - n_A}{n_{A0}} \quad (\text{I. 19})$$

D'où :

$$n_A = n_{A0}(1 - X_A) \quad (\text{I. 20})$$

La conversion permet de relier les quantités des diverses espèces réactives, pour une réaction simple :

$$n_j = n_{j0} - \frac{\alpha_j}{\alpha_1} n_{A0} X_A \quad (\text{I. 21})$$

Donc les quantités  $n_B$  et  $n_R$  de la réaction (I.8) peuvent s'écrire :

$$n_B = n_{B0} - \frac{\alpha_2}{\alpha_1} n_{A0} X_A$$

$$n_R = n_{R0} - \frac{\alpha_3}{\alpha_1} n_{A0} X_A$$

$$\text{Si à } t = 0, n_{R0} = 0 \rightarrow n_R = - \frac{\alpha_3}{\alpha_1} n_{A0} X_A$$

Tels que :

$$\alpha_1 < 0, \alpha_2 < 0 \text{ et } \alpha_3 > 0$$

### Degré d'avancement de la réaction $\xi$

Le degré d'avancement permet de caractériser l'état d'avancement d'une réaction entre son état initial (avant réaction) et son état final (après réaction).

Le degré d'avancement  $\xi$  est défini comme étant le nombre de moles qui se transforment au cours de la réaction :

$$\xi = \frac{n_j - n_{j0}}{\alpha_j} \quad (\text{I. 22})$$

D'où :

$$n_j = n_{j0} + \alpha_j \xi \quad (\text{I. 23})$$

### Avancement généralisé $\chi$

L'avancement généralisé  $\chi$  caractérise une réaction et non un constituant particulier. Il représente la fraction nette qui se transforme au cours de la réaction :

$$\chi = \frac{n_j - n_{j0}}{\alpha_j n_0} = \frac{\xi}{n_0} \quad (\text{I. 24})$$

Tel que :  $n_0$  est nombre total de moles de constituants actifs dans l'état de référence :

$$n_0 = \sum_j n_{j0}$$

D'où :

$$n_j = n_{j0} + \alpha_j n_0 \chi \quad (\text{I. 25})$$

$\chi$  est un nombre sans dimension. Il varie entre 0 et une valeur limite  $\chi_L$  déterminée par la consommation totale du réactif limitant :

$$\chi_L = \frac{n_{j0}}{-\alpha_j n_0}$$



---

- **Relation entre  $X_A$ ,  $\xi$  et  $\chi$**

A partir des équations (I.20), (I.23) et (I.25) :

$$n_A = n_{A0}(1 - X_A)$$

$$n_j = n_{j0} + \alpha_j \xi$$

$$n_j = n_{j0} + \alpha_j n_0 \chi$$

$$\Rightarrow \xi = n_0 \chi = \frac{n_{A0} X_A}{-\alpha_j} \quad (I. 26)$$

Dans le cas où la réaction se fait { partir d'un réactif unique :  $A \rightarrow$  produits,  $n_0 = n_{A0}$  et  $\alpha_A = -1$ , dans ce cas, l'avancement généralisé est confondu avec le taux de conversion :  $\chi = X_A$ .

### Réactions multiples

L'équation stœchiométrique relative aux réactions multiples est suivant l'équation (I.5) :

$$\sum_j \alpha_{ij} A_j = 0$$

$j$  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  $\xi$  et  $\chi$  comme suit :

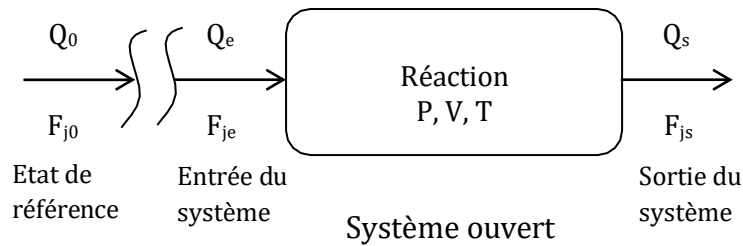
$$n_j = n_{j0} + \sum_i \alpha_{ij} \xi_i \quad (I. 27)$$

$$n_j = n_{j0} + n_0 \sum_i \alpha_{ij} \chi_i \quad (I. 28)$$

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

### Systeme ouvert

Un système ouvert échange de la matière avec l'extérieur : par l'alimentation (ou l'entrée) et par le soutirage (ou la sortie). Les contraintes stœchiométriques de la réaction s'appliquent aux quantités d'espèces chimiques consommées ou produites à l'intérieur du système.



Par définition,  $\xi = 0$  et  $\chi = 0$  dans l'état de référence

$F_j$ : flux molaire du constituant  $j$ ,  $\text{mol.s}^{-1}$

$F_{j0}$ : flux molaire du constituant  $j$  { l'état de référence,  $\text{mol.s}^{-1}$

$F_{je}$ : flux molaire du constituant  $j$  { l'entrée du réacteur,  $\text{mol.s}^{-1}$

$F_{js}$ : flux molaire du constituant  $j$  à la sortie du réacteur,  $\text{mol.s}^{-1}$

$Q_0$ : débit volumique { l'état de référence,  $\text{m}^3.\text{s}^{-1}$

$Q_e$ : débit volumique { l'entrée du réacteur,  $\text{m}^3.\text{s}^{-1}$

$Q_s$ : débit volumique à la sortie du réacteur,  $\text{m}^3.\text{s}^{-1}$

### Réaction simple

Dans un système ouvert, le flux molaire  $F_j$  peut être exprimé en fonction de  $\xi$  et  $\chi$  en tout point de l'écoulement permanent :

$$F_j = F_{j0} + \alpha_j \xi \quad (\text{I. 29})$$

A l'entrée du réacteur :  $F_{je} = F_{j0} + \alpha_j \xi_e$

A la sortie du réacteur :  $F_{js} = F_{j0} + \alpha_j \xi_s$

Entre l'entrée et la sortie du réacteur :  $F_{js} = F_{je} + \alpha_j (\xi_s - \xi_e)$  (I. 30)

$$F_j = F_{j0} + \alpha_j F_0 \chi \quad (\text{I. 31})$$

$F_0$  est le flux molaire total des constituants actifs dans l'état de référence :

$$F_0 = \sum_j F_{j0}$$

A l'entrée du réacteur :  $F_{je} = F_{j0} + \alpha_j F_0 \chi_e$

A la sortie du réacteur :  $F_{js} = F_{j0} + \alpha_j F_0 \chi_s$

Entre l'entrée et la sortie du réacteur :  $F_{js} = F_{je} + \alpha_j F_0 (\chi_s - \chi_e)$  (I. 32)

---

Si l'état de référence est confondu avec l'entrée du réacteur  $\Rightarrow F_{j0} = F_{je}$ ,  $\xi_e = 0$  et  $\chi_e = 0$

Donc les équations (I.29) et (I.32) peuvent s'écrire :

$$F_{js} = F_{j0} + \alpha_j \xi_s$$

$$F_{js} = F_{j0} + \alpha_j F_0 \chi_s$$

On peut noter  $\xi_s$  par  $\xi$  et  $\chi_s$  par  $\chi$

### Réactions multiples

Pour un système ouvert, les flux molaires des constituants du mélange réactionnel peuvent être exprimés en fonction de  $\xi$  et  $\chi$  comme suit :

$$F_j = F_{j0} + \sum_{i=1}^m \alpha_{ij} \xi_i \quad (\text{I. 33})$$

$$F_j = F_{j0} + F_0 \sum_{i=1}^m \alpha_{ij} \chi_i \quad (\text{I. 34})$$

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

En résumé, toutes les définitions présentées dans le cas d'un système fermé sont transposables au cas d'un système ouvert en régime permanent en remplaçant les nombres de moles  $n_j$  par les flux molaires  $F_j$ .

### Variation du volume réactionnel en fonction de l'avancement

#### Phase gazeuse

##### Réaction simple

En phase gazeuse, on devra prendre en compte la variation du volume gazeux s'il y a variation de  $T$ ,  $P$  ou du nombre de moles total. On cherche à exprimer le volume à un instant  $t$  en fonction du volume dans les conditions de référence  $V_0$ . On supposera le gaz parfait.

##### - Cas d'un système fermé

Soit :

$V_I$  : volume occupé par  $n_I$  moles de l'espèce I (inerte)

$V_j$  : volume occupé par  $n_j$  moles de l'espèce j

---


$$V_I = n_I \frac{RT}{P} \text{ et } V_j = n_j \frac{RT}{P}$$

Le volume total du mélange réactionnel s'écrit :

$$V_t = V_I + \sum_j V_j$$

$$V_t = \frac{RT}{P} (n_I + \sum_j n_j) \quad (I.35)$$

A partir de l'équation (I.25) :  $n_j = n_{j0} + \alpha_j n_0 \chi$

$$n_j = n_{j0} + \alpha_j n_0 \chi = n_0 + n_0 \chi \Delta \alpha$$

Avec :

$$n_0 = n_{j0} \quad \text{et} \quad \Delta \alpha = \alpha_j$$

L'équation (I.35) s'écrit :

$$V_t = \frac{RT}{P} (n_I + n_0 + n_0 \chi \Delta \alpha) \quad (I.36)$$

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

$$V_0 = \frac{RT}{P} (n_I + n_0) \quad (I.37)$$

A partir des équations (I.36) et (I.37), le volume total à l'instant  $t$  s'écrit :

$$V_t = V_0 \beta (1 + \varepsilon \chi) \quad (I.38)$$

Avec :

$$\beta = \frac{TP_0}{T_0P} : \text{facteur d'expansion physique}$$

$$\varepsilon = \frac{\Delta \alpha n_0}{n_0 + n_I} = \frac{\Delta \alpha}{1 + I} : \text{facteur d'expansion chimique}$$

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

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

$$V_t = V_0 \beta (1 + \varepsilon_A X_A)$$

Avec :

$$\varepsilon_A = \varepsilon \frac{n_{A0}}{-\alpha_j n_0}$$

### Réactions multiples

A partir de l'équation (I. 35):  $V_t = \frac{RT}{P} n_{I\ m} + n_j$

et de l'équation (I. 28):  $n_j = n_{j0} + n_0 \alpha_{ij} \chi_i$

Le volume total  $V_t$  s'écrit :

$$V_t = V_0 \beta \left( 1 + \sum_i \varepsilon_i \chi_i \right) \quad (I. 39)$$

Avec :

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

$$\Delta \alpha_i = \alpha_{ij}$$

#### - Cas d'un 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.

Les équations précédentes sont à transposer :

Système fermé                      Système ouvert

$$\begin{array}{ccc} n_j & & F_j \\ & \longrightarrow & \\ V & & Q \end{array}$$

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

– Cas de réactions multiples :  $Q = Q_0 \beta \left( 1 + \sum_i \varepsilon_i \chi_i \right)$

---

## Phase liquide ou phase condensée

En phase liquide, le volume occupé par une mole du constituant  $j$  n'est pas  $RT/P$ . Le volume total de la phase réactionnelle s'écrit :

$$V_t = n_I v_I + \sum_j n_j v_j$$

Tels que :

$v_I$  : volume molaire partiel des inertes,  $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

$v_j$  : volume molaire partiel du constituant actif  $j$ ,  $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

En exprimant  $n_j$  en fonction des avancements dans le cas d'une réaction simple :

$$V_t = n_I v_I + \sum_j n_{j0} v_j + n_0 \sum_j \alpha_j \chi_j \quad (\text{I. 40})$$

Posons :

$$V_0 = n_I v_I + \sum_j n_{j0} v_j$$

$$\Delta v = \sum_j \alpha_j v_j$$

$$\varepsilon = \frac{n_0 \Delta v}{V_0} = C_0 \Delta v$$

Donc l'équation (I.40) devient :

$$V_t = V_0 (1 + \varepsilon \chi) \quad (\text{I. 41})$$

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

$$V_t = V_0 \left( 1 + \sum_i \varepsilon_i \chi_i \right)$$

## Mesure de l'avancement

L'avancement généralisé  $\chi$  peut être exprimé en fonction des données expérimentales.

### Phase gazeuse

- Pour un système fermé et à  $T$  et  $P$  constantes  $\Rightarrow \beta = 1$  :

$$\chi = \frac{1}{\varepsilon} \left( \frac{V}{V_0} - 1 \right)$$

- à  $T$  et  $V$  constants :

---


$$\chi = \frac{1}{\varepsilon} \frac{P}{P_0} - 1$$

### Phase liquide

En phase liquide,  $\beta = 1$ , si la masse totale  $m_t$  du mélange réactionnel est constante :

$$\chi = \frac{1}{\varepsilon} \frac{\rho_0}{\rho} - 1$$

Tels que :

$$\rho = \frac{m_t}{V_t} \text{ et } \rho_0 = \frac{m_t}{V_0}$$

### Expression de la concentration molaire en fonction de $\chi$

- Pour un système fermé

$$C_j = \frac{n_j}{V_t} = \frac{C_0}{\beta} \frac{n_{j0} + \alpha_j \chi}{(1 + \varepsilon \chi)}$$

Tel que :

$$C_0 = \frac{n_0}{V_0}$$

$$x_j = \frac{n_j}{n} \text{ titre molaire}$$

$P_j V_t = n_j R T$  : loi des gaz parfaits

- Pour un système ouvert

$$C_j = \frac{F_j}{Q} \text{ : concentration molaire, mol. m}^{-3}$$

$$\bar{C}_j = \frac{Q_{mj}}{Q} \text{ : concentration massique, kg. m}^{-3}$$

$$x_j = \frac{F_j}{F} \text{ titre molaire}$$

$P_j Q = F_j R T$  : loi des gaz parfaits

---

### Expression de la vitesse de réaction en fonction de $\chi$

La vitesse de réaction dans le cas d'une réaction { stœchiométrie simple qui se déroule dans un système fermé est exprimée par l'équation (I.3) :

$$r = \frac{1}{\alpha_j V} \frac{dn_j}{dt}$$

En remplaçant V par son expression en phase gazeuse, r s'écrit :

$$r = \frac{C_0}{\beta(1 + \varepsilon\chi)} \frac{d\chi}{dt}$$



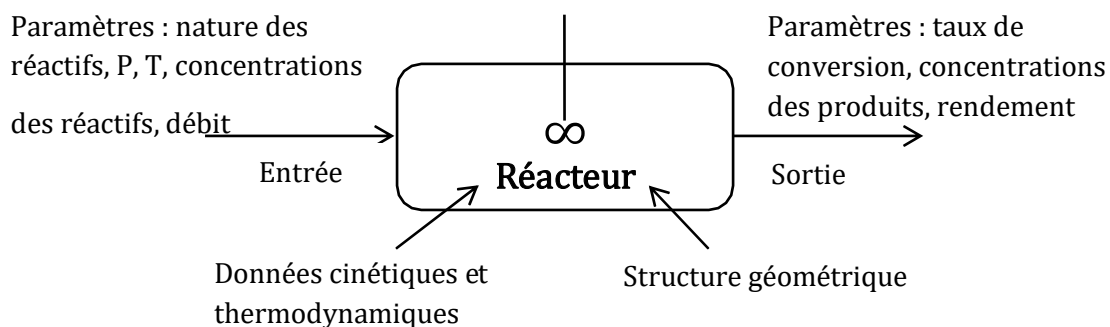
---

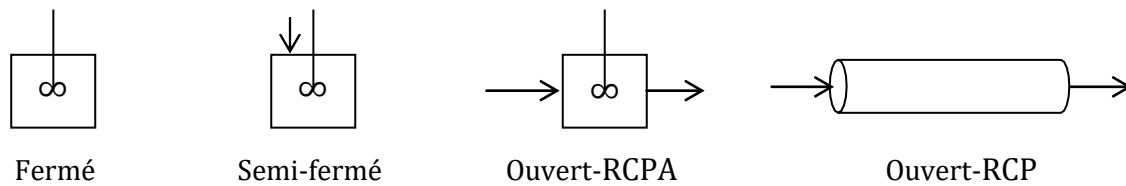
## Chapitre II

### Classification des réacteurs chimiques. Bilans de matière dans les réacteurs idéaux. Cas de réactions uniques et multiples

#### Classification des réacteurs chimiques

Les réacteurs chimiques occupent une place centrale dans les entreprises du secteur de la chimie et des sciences de la vie. Par la mise en présence de réactifs dans des conditions adaptées, ils permettent de combiner et de transformer par réaction(s) chimique(s) les matières premières en produits utiles.





Nous ne considérons ici que les modes de fonctionnement discontinu ou à écoulement stationnaire.

- Réacteur fermé (batch reactor): Réacteur discontinu parfaitement agité (RDPA) ou réacteur fermé (RF). Les réactifs sont initialement introduits dans le réacteur, bien mélangés, et laissés dans l'appareil de manière { ce que la réaction se déroule pendant un certain temps. Le mélange résultant est ensuite déchargé. Il s'agit d'une opération non stationnaire où la composition du mélange change avec le temps mais { tout instant uniforme dans l'appareil.
- Ouvert-RCPA (Continuous Stirred Tank Reactor CSTR) noté également : Réacteur continu stationnaire parfaitement agité (R.C.P.A) ou réacteur agité continu (RAC) ou encore réacteur agité ouvert (RAO). Il s'agit d'un réacteur de type stationnaire { écoulement idéal dont le contenu est bien mélangé et uniforme. Le débit de sortie a donc la même composition que le fluide dans le réacteur.
- Ouvert-RCP : Réacteur continu tubulaire stationnaire à écoulement piston (RCP) ou réacteur piston (RP) (Plug Flow Reactor (PFR) ou Piston Flow Tubular Reactor (PFTR)). Il s'agit également d'un réacteur de type stationnaire à écoulement idéal. Il est caractérisé par le fait que l'écoulement du fluide { travers le réacteur est ordonné, aucun élément ne se mélangeant avec un autre ou ne dépassant un autre. La diffusion latérale est autorisée, mais le mélange axial (dans la direction d'écoulement) est supposé nul. La condition nécessaire et suffisante pour l'existence d'un écoulement de type piston dans le réacteur est que le temps de séjour dans le réacteur est le même pour tous les éléments du fluide.

On traitera ici le cas de ces trois réacteurs idéaux homogènes où la réaction se déroule dans une seule phase liquide ou gazeuse. On verra le cas d'une réaction simple, puis le cas de réactions multiples.

La réaction peut être irréversible ou réversible. Elle pourra être endo ou exo-thermique ( $\Delta H > 0$  ou  $\Delta H < 0$  respectivement).

### Bilans de matières dans les réacteurs idéaux

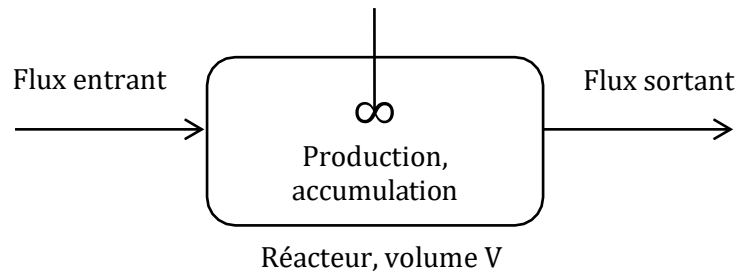
L'objectif est d'établir les équations de bilans matière dans les réacteurs idéaux fermés (RF) ou ouverts en régime permanent (RAC, RP), avec un système réactionnel simple ou

---

multiple.

---

## Formulation générale



La loi de conservation de la matière :

$$[\text{Flux entrant dans } V] + [\text{Débit de production}] = [\text{Flux sortant de } V] + [\text{Débit d'accumulation}]$$

Bilan sur un constituant chimique A :

$$F_{Ae} + r_A V = F_{As} + \frac{dn_A}{dt}$$

Chaque terme est un flux de matière ( $\text{mole}\cdot\text{s}^{-1}$ ). Les termes de production et d'accumulation peuvent être positifs ou négatifs.

### Réacteur fermé (batch reactor)

Le réacteur est parfaitement mélangé. La concentration est uniforme dans le réacteur. Ce type de réacteur est beaucoup utilisé en laboratoire pour générer des données cinétiques et en industrie pour la production de faibles tonnages (industrie pharmaceutique).

Dans ce réacteur, il n'y a ni flux d'entrée ni flux de sortie.

Le bilan se réduit à :

$$[\text{Production}] = [\text{Accumulation}]$$

$$R_j V = \frac{dn_j}{dt}$$

Avec :

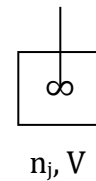
$$R_j = \alpha_j r = r_j \text{ dans le cas d'une réaction simple}$$

$$R_j = \alpha_{ij} r_i \text{ dans le cas de réactions multiples}$$

### Cas de réaction unique

Soit une réaction simple :  $A \rightarrow \text{produits}$

Le bilan de matière sur le réactif-clé A s'écrit :



$n_j, V$

(II. 1)

$$\alpha_A r_A V = \frac{dn_A}{dt} \quad \text{ou} \quad r_A V = \frac{dn_A}{dt} \quad (\text{II. 2})$$

$$\frac{dn_A}{r_A V} = dt$$

Par intégration, on peut calculer le temps de séjour  $t_s$  permettant d'obtenir une quantité finale  $n_{Af}$  :

$$t_s = \int_{n_{A0}}^{n_{Af}} \frac{dn_A}{r_A V} \quad (\text{II. 3})$$

### Temps de séjour en fonction du taux de conversion $X_A$

A partir de l'expression du taux de conversion (équation (I.20), § I.2.1.1) :

$$n_A = n_{A0}(1 - X_A)$$

L'équation de bilan matière (II.2) peut s'écrire :

$$r_A V = \frac{dn_{A0}(1 - X_A)}{dt}$$

$$r_A V = - \frac{n_{A0} dX_A}{dt}$$

D'où, l'expression de  $t_s$  en fonction de  $X_A$  :

$$t_s = n_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A V} \quad (\text{II. 4})$$

$$\text{à } t = 0, X_A = 0$$

Remarque :  $r_A = \alpha_A r = -r$  (avec  $\alpha_A = -1$ ), l'équation (II.4) devient :

$$t_s = n_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{r V}$$

- **Si V est constant**

$$t_s = \frac{n_{A0}}{V} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A} = C_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A} = C_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{r} \quad (\text{II. 5})$$

- **Si V n'est pas constant**

$$t_s = C_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{\beta(1 + \varepsilon_A X_A)(-r_A)} = C_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{\beta(1 + \varepsilon_A X_A)r} \quad (\text{II. 6})$$

Avec :  $V = V_t = V_0 \beta(1 + \varepsilon_A X_A)$  (voir § I.3.1) et  $C_{A0} = n_{A0}/V_0$

---

### Temps de séjour en fonction du degré d'avancement $\xi$

L'équation de bilan matière (II.2) en fonction de  $\xi$  pour le constituant A :  $n_A = n_{A0} + \alpha_A \xi$  (voir équation (I.23), § I.2.1.1) peut s'écrire :

$$rV = \frac{d\xi}{dt}$$

D'où :

$$t_s = \int_0^{\xi} \frac{d\xi}{rV} \quad (\text{II. 7})$$

### Temps de séjour en fonction de l'avancement généralisé $\chi$

A partir de l'équation (I.25), § I.2.1.1 pour le constituant A :  $n_A = n_{A0} + \alpha_j n_0 \chi$   
L'équation de bilan matière (II.2) s'écrit :

$$rV = n_0 \frac{d\chi}{dt}$$

D'où :

$$t_s = n_0 \int_0^{\chi} \frac{d\chi}{rV} \quad (\text{II. 8})$$

Avec :

$$\text{A } t = 0, \chi = 0$$

- **Si V est constant**

$$t_s = \frac{n_0}{V} \int_0^{\chi} \frac{d\chi}{r} = C_0 \int_0^{\chi} \frac{d\chi}{r} \quad (\text{II. 9})$$

- **Si V n'est pas constant**

$$t_s = C_0 \int_0^{\chi} \frac{d\chi}{\beta(1 + \varepsilon\chi)r} \quad (\text{II. 10})$$

Avec :  $V = V_t = V_0\beta(1 + \varepsilon\chi)$  (voir § I.3.1) et  $C_0 = n_0/V_0$

**Représentation graphique de  $t_s$  en fonction de  $X_A$ ,  $\chi$  et  $C_A$  A partir des**

équations (II.5) et (II.9) :

$$t_s = C_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A} = C_0 \int_0^{\chi} \frac{d\chi}{r}$$

- $t_s$  peut être déterminé graphiquement en traçant  $C_{A0}/(-r_A)$  ou  $C_0/r$  en fonction de  $X_A$  ou  $\chi$  respectivement (Figure II.1).
- $t_s$  peut être également déterminé graphiquement en traçant  $1/(-r_A)$  ou  $1/r$  en fonction de  $C_A$  (Figure II.1).

A partir de l'équation (II. 2) :  $r_A V = \frac{dn_A}{dt}$

$$r_A = \frac{dC_A}{dt}$$

Avec :

$$C_A = \frac{n_A}{V}$$

D'où :

$$t_s = \frac{C_{A0}}{C_{Af}} \frac{dC_A}{-r_A} \quad (\text{II. 11})$$

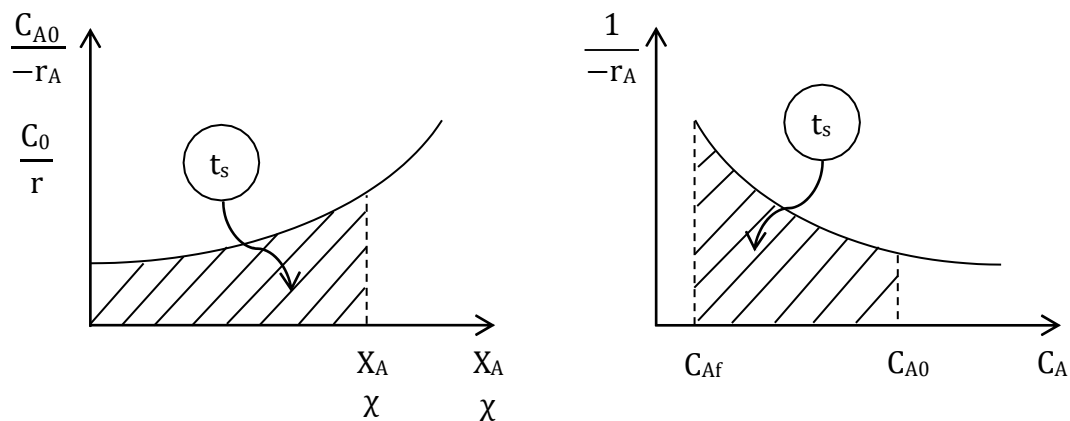


Figure II.1 : Représentation graphique de  $t_s$  en fonction de  $\chi$ ,  $X_A$  et  $C_A$  pour un RF

### Exemple d'application

Soit la réaction isotherme :  $A \rightarrow$  produits, d'ordre 1 ( $r = kC_A$ ) qui se déroule en milieu indilatable ( $V$  constant) dans un réacteur parfaitement agité fermé (RF). Déterminer les expressions de  $X_A$  et  $C_A$ .

### Solution

- Expression de  $X_A$

Le bilan de matière sur le réactif-clé A dans le RF (équation (II.2)) s'écrit :

$$\alpha_A rV = \frac{dn_A}{dt}$$

---


$$\alpha_A = -1, r = kC_A \text{ et } n_A = n_{A0}(1 - X_A)$$

$$-kC_A V = \frac{dn_{A0}(1 - X_A)}{dt}$$

$$C_A V = n_A = n_{A0}(1 - X_A)$$

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

Soit :

$$X_A = 1 - e^{-kt}$$

- Expression de  $C_A$

### Méthode 1

A partir du bilan matière :

$$\alpha_A rV = \frac{dn_A}{dt} \Rightarrow -r = \frac{dC_A}{dt}$$

$$-kC_A = \frac{dC_A}{dt}$$

$$\Rightarrow \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} = -k \int_0^t dt$$

D'où :

$$C_A = C_{A0} e^{-kt}$$

### Méthode 2

$$n_A = n_{A0}(1 - X_A) \Rightarrow C_A = C_{A0}(1 - X_A) \text{ et } X_A = 1 - e^{-kt}$$

D'où :

$$C_A = C_{A0} e^{-kt}$$

### Cas de réactions multiples : Réactions irréversibles consécutives et compétitives

Dans le cas de réactions multiples, le bilan matière dans le réacteur parfaitement agité fermé (RF) s'écrit :

$$V \alpha_{ij} r_i = \frac{dn_j}{dt} \tag{II.12}$$



---

## Bilan de matière en fonction des avancements $\xi$ et $\chi$

En introduisant les avancements  $\xi$  et  $\chi$  (équations (I.27) et (I.28) voir § I.2.1.2) :

$$n_j = n_{j0} + \sum_i \alpha_{ij} \xi_i = n_{j0} + n_0 \sum_i \alpha_{ij} \chi_i$$
$$V \sum_i \alpha_{ij} r_i = \frac{dn_j}{dt} = \sum_i \alpha_{ij} \frac{d\xi_i}{dt} = n_0 \sum_i \alpha_{ij} \frac{d\chi_i}{dt}$$

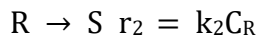
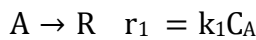
L'équation de bilan de matière (équation (II.12)) s'écrit :

$$V r_i = \frac{d\xi_i}{dt} = n_0 \frac{d\chi_i}{dt}$$

On obtient un système d'équations permettant de calculer les avancements de chaque réaction.

### Exemple d'application

Déterminer la composition en fonction du temps, d'un mélange liquide isotherme et de volume constant où ont lieu les réactions consécutives suivantes :



### Solution

Les bilans de matières sur les constituants A, R et S s'écrivent :

$$-k_1 C_A = \frac{dC_A}{dt}$$
$$k_1 C_A - k_2 C_R = \frac{dC_R}{dt}$$
$$k_2 C_R = \frac{dC_S}{dt}$$

Sachant que le réactif-clé A est pur ( $C_{A0} = C_0$ ) et V constant, on obtient après intégration:

$$C_A = C_{A0} e^{-k_1 t}$$

$$C_R = \frac{k_1 C_{A0}}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

$$C_S = C_{A0} \left( 1 - \frac{k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t}}{k_2 - k_1} \right)$$

---

## Réacteur agité continu (RAC)

La plupart des réacteurs industriels fonctionnent en mode continu (Réacteur agité (RAC) et réacteur à écoulement piston (RP)), ce qui permet une plus grande production avec moins de travail de maintenance et un meilleur contrôle de qualité.

Avant d'aborder le bilan de matière dans les réacteurs ouverts fonctionnant en régime permanent, il est important de définir les paramètres opératoires permettant de mesurer la capacité de traitement de ces réacteurs.

### - Temps de passage $\tau$

Dans ces réacteurs, le volume du réacteur ( $V_R$ ) est traversé par un débit volumique  $Q_0$  ( $m^3.s^{-1}$ ). Le temps de passage du réacteur «  $\tau$  » est défini par :

$$\tau = \frac{V_R}{Q_0}$$

De manière similaire au  $t_s$ , dans le cas du réacteur batch,  $\tau$  représente une mesure des performances d'un réacteur en écoulement.

Lorsque le débit volumique { l'état de référence  $Q_0$  coïncide avec le débit volumique à l'entrée  $Q_e$  (voir la figure ci-dessous) dans ce cas,  $\tau$  apparaît comme le temps nécessaire pour faire passer dans le réacteur un volume de réactifs égal à son propre volume. Par exemple,  $\tau = 2$  min signifie que toutes les 2 min, le réacteur traite un volume d'alimentation équivalent au volume de réacteur.

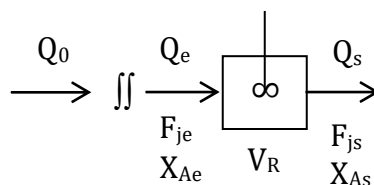
### - Temps de séjour moyen $t_s$

Dans un réacteur continu, le temps de séjour moyen se calcule sur la base de sortie :

$$t_s = \frac{V_R}{\bar{Q}}$$

Lorsque l'écoulement { l'entrée et { la sortie du réacteur est purement convectif et que le mélange réactionnel est indilatable dans ce cas,  $\tau = t_s$ .

Dans ce qui va suivre, nous ne traiterons que les réacteurs continus en fonctionnement stationnaire, le terme d'accumulation sera donc nul dans le bilan de matière.



Le réacteur agité continu (RAC) se caractérise par une composition et un état instantané du mélange réactionnel parfaitement uniforme dans tout le volume qui lui est offert. En d'autres termes que la concentration est uniforme dans tout le réacteur et égale à la concentration de sortie. Cette condition n'est remplie que si les réactifs ajoutés sont mélangés dans un temps infiniment court. En pratique, ce type d'appareil est adapté pour réaliser des réactions lentes en phase liquide.

### Cas de réaction unique

**Temps de passage en fonction de  $C_A$**  Soit la

réaction :  $A \rightarrow$  produits

En régime permanent, le bilan de matière sur le constituant A dans tout le réacteur s'écrit :

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

$$Q_e C_{Ae} + r_A V_R = Q_s C_{As} \quad (\text{II. 13})$$

En présence des constituants inertes :  $F_{Ie} = F_{Is}$

- **Si la masse volume  $\rho \neq$  Constante**  $\Rightarrow Q_{Ae} \neq Q_{As} \neq Q_0$  (cas d'une phase gazeuse)

D'où :

$$V_R = \frac{Q_e C_{Ae} - Q_s C_{As}}{-r_A}$$

- **Si  $\rho =$  Constante**  $\Rightarrow Q_{Ae} = Q_{As} = Q_0$  (cas d'une phase liquide)

$$V_R = \frac{Q_0 (C_{Ae} - C_{As})}{-r_A} \quad (\text{II. 14})$$

D'où :

$$\tau = \frac{C_{Ae} - C_{As}}{-r_A} \quad (\text{II. 15})$$

### Temps de passage en fonction de l'avancement généralisé $\chi$

Le flux de matière du constituant A en fonction de  $\chi$  (voir § I.2.2.1) s'écrit :

$$\text{A l'entrée du réacteur : } F_{Ae} = F_{A0} + \alpha_A F_0 \chi_e$$

$$\text{A la sortie du réacteur : } F_{As} = F_{A0} + \alpha_A F_0 \chi_s$$

Le flux molaire total des constituants actifs dans l'état de référence :  $F_0 = F_{j0}$   
j

En remplaçant les expressions de  $F_{Ae}$  et  $F_{As}$  et  $r_A$  par  $\alpha_A r$  dans l'équation de bilan de matière sur le constituant A (équation (II.13)), on obtient :

$$F_{A0} + \alpha_A F_0 \chi_e + \alpha_A r V_R = F_{A0} + \alpha_A F_0 \chi_s$$

L'expression de  $V_R$  (équation (II.14)) s'écrit alors :

$$V_R = \frac{F_0(\chi_s - \chi_e)}{r} \quad (\text{II. 16})$$

et celle de  $\tau$  (équation (II.15)) :

$$\tau = \frac{C_0(\chi_s - \chi_e)}{r} \quad (\text{II. 17})$$

$$\text{Tels que : } \tau = \frac{V_R}{Q_0} \text{ et } C_0 = \frac{F_0}{Q_0}$$

**Temps de passage en fonction du taux de conversion  $X_A$**  Le flux de

matière du constituant A en fonction de  $X_A$  s'écrit:

$$\text{A l'entrée du réacteur : } F_{Ae} = F_{A0}(1 - X_{Ae})$$

$$\text{A la sortie du réacteur : } F_{As} = F_{A0}(1 - X_{As})$$

En remplaçant les expressions de  $F_{Ae}$  et  $F_{As}$  dans l'équation de bilan de matière sur le constituant A (équation (II.13)),  $V_R$  et  $\tau$  s'écrivent :

$$V_R = \frac{F_{A0}(X_{As} - X_{Ae})}{-r_A} \quad (\text{II. 18})$$

$$\tau = \frac{C_{A0}(X_{As} - X_{Ae})}{-r_A} \quad (\text{II. 19})$$

En résumé :

$$V_R = \frac{Q_0(C_{Ae} - C_{As})}{-r_A} = \frac{F_0(\chi_s - \chi_e)}{r} = \frac{F_{A0}(X_{As} - X_{Ae})}{-r_A}$$

$$\tau = \frac{V_R}{Q_0} = \frac{C_{Ae} - C_{As}}{-r_A} = \frac{C_0(\chi_s - \chi_e)}{r} = \frac{C_{A0}(X_{As} - X_{Ae})}{-r_A}$$

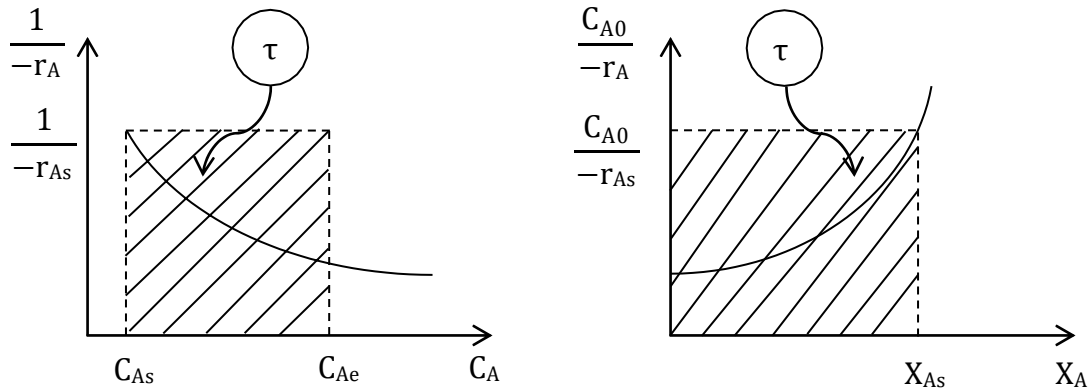
Remarque : Si { l'entrée du réacteur  $\chi_{Ae} = 0$  et  $X_{Ae} = 0 \Rightarrow F_{Ae} = F_{A0}$

$$V_R = \frac{Q_0(C_{A0} - C_{As})}{-r_A} = \frac{F_0 \chi_s}{r} = \frac{F_{A0} X_{As}}{-r_A}$$

$$\tau = \frac{V_R}{Q_0} = \frac{C_{A0} - C_{As}}{-r_A} = \frac{C_0 \chi_s}{r} = \frac{C_{A0} X_{As}}{-r_A}$$

## Représentation graphique de $\tau$ en fonction de $C_A$ et $X_A$

Le temps de passage  $\tau$  nécessaire pour atteindre une concentration  $C_{As}$  (ou  $X_{As}$ ) donnée est représenté graphiquement sur la Figure II.2 en tenant compte des conditions de sortie, qui sont celles qui règnent { l'intérieur de l'appareil :



**Figure II.2 :** Représentation graphique de  $\tau$  en fonction de  $\chi$ ,  $X_A$  et  $C_A$  pour un RAC

### Exemple d'application

Soit à réaliser une réaction de 1<sup>er</sup> ordre :  $A \rightarrow$  produits ( $-r_A = kC_A$ ), dans un réacteur agité continu (RAC) avec un débit uniforme et  $X_{Ae} = 0$ . Déterminer :  $\tau$  en fonction de  $C_A$  et  $X_A$  puis,  $C_A$  et  $X_A$  en fonction de  $\tau$ .

### Solution

- Expression de  $\tau$  en fonction de  $C_A$  et  $X_A$

Notation : A l'entrée du réacteur :  $C_{Ae} = C_{A0}$

A la sortie du réacteur :  $X_{As} = X_A$ ,  $C_{As} = C_A$

Le bilan de matière du constituant A sur tout le réacteur RAC (voir équation (II.13)) :

$$Q_0 C_{A0} + r_A V_R = Q_0 C_A$$

Avec :  $Q_e = Q_s = Q_0$  ( $\rho =$  constante)

$$V_R = \frac{Q_0(C_{A0} - C_A)}{-r_A} = \frac{F_{A0} X_A}{-r_A}$$

Avec :  $C_A = C_{A0}(1 - X_A)$  et  $F_{A0} = Q_0 C_{A0}$

$$\tau = \frac{V_R}{Q_0} = \frac{C_{A0} - C_A}{-r_A} = \frac{C_{A0} X_A}{-r_A}$$

$$-r_A = kC_A$$

---

D'où :

$$\tau = \frac{C_{A0} - C_A}{kC_A} = \frac{X_A}{k(1 - X_A)}$$

- **Expression de  $C_A$  et  $X_A$  en fonction de  $\tau$**

L'expression de  $C_A$  en fonction de  $\tau$  peut être déterminée en suivant les étapes précédentes en partant de l'équation de bilan de matière ou elle peut être déduite { partir de l'expression de  $\tau$  en fonction de  $C_A$  déjà déterminée. On aboutit à :

$$C_A = \frac{C_{A0}}{1 + k\tau}$$

Idem pour l'expression de  $X_A$  en fonction de  $\tau$  :

$$X_A = \frac{k\tau}{1 + k\tau}$$

**Cas de réactions multiples**

Le bilan de matière sur le constituant  $j$  dans tout le RAC en régime permanent s'écrit :

$$F_{je} + R_j V_R = F_{js} \quad (\text{II. 20})$$

$$\text{A l'entrée du réacteur : } F_{je} = F_{j0} + F_0 \alpha_{ij} \chi_{ie}$$

$$\text{A la sortie du réacteur : } F_{js} = F_{j0} + F_0 \alpha_{ij} \chi_{is}$$

En remplaçant les expressions de  $F_{je}$  et  $F_{js}$  dans l'équation de bilan de matière (équation (II.20)), on obtient un système d'équations :

$$F_0 \alpha_{ij} (\chi_{is} - \chi_{ie}) = \alpha_{ij} r_i V_R$$

Avec :

$$R_j = \alpha_{ij} r_i$$

Pour une réaction donnée  $i$  :

$$F_0 (\chi_{is} - \chi_{ie}) = r_i V_R$$

D'où :

$$\tau = \frac{V_R}{Q_0} = \frac{C_0(\chi_{is} - \chi_{ie})}{r_i} \quad (\text{II. 21})$$

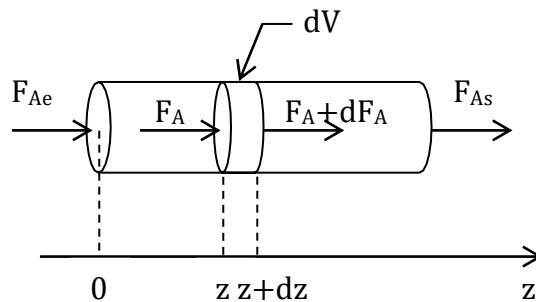
Avec :

$$C_0 = \frac{F_0}{Q_0}$$

### Réacteur Piston (RP)

Contrairement au RAC, le RP est un réacteur non mélangé. La composition du fluide varie le long du réacteur. Le mélange progresse dans l'appareil par tranches qui n'échangent pas de la matière entre elles. Le modèle du réacteur piston est celui d'un réacteur tubulaire, { l'intérieur duquel le fluide s'écoule comme poussé par un piston.

Ce réacteur est caractérisé par la non-uniformité des concentrations, lesquelles varient avec la composition longitudinale  $z$  le long de l'écoulement. Puisque la composition du fluide est uniforme sur une section de réacteur, mais varie axialement entre l'entrée et la sortie du réacteur, le bilan de matière doit être effectué sur un élément de volume différentiel.



### Cas de réaction unique

En régime permanent, le bilan de matière sur le constituant A dans la tranche  $dV$  s'écrit :

$$F_A + \alpha_A r dV = F_A + dF_A$$

$F_A$  et  $F_A + dF_A$  sont les flux en entrée et sortie de la tranche  $dV$

Soit :

$$\frac{dF_A}{dV} = \alpha_A r \quad (\text{II. 22})$$

### Temps de passage en fonction de $C_A$

En remplaçant  $F_A$  par  $Q C_A$  et  $\alpha_A r$  par  $r_A$ , l'équation de bilan (II.22) s'écrit :

---


$$\frac{QdC_A}{dV} = r_A$$

$$V_R = \frac{C_{Ae} Q dC_A}{C_{As} -r_A}$$

$$\tau = \frac{V_R}{Q_0} = \frac{C_{Ae} dC_A}{C_{As} -r_A} \quad (\text{II. 23})$$

Même expression qu'en réacteur fermé

Remarque : Dans le cas d'un débit uniforme  $Q = Q_0$

### Temps de passage en fonction de l'avancement généralisé $\chi$

A partir de l'expression du flux  $F_A$  en fonction de  $\chi$  (équation (I.31), § I.2.2.1) :

$$F_A = F_{A0} + \alpha_A F_0 \chi$$

L'équation de bilan (II.22) s'écrit :

$$\frac{F_0 d\chi}{dV} = r$$

$$V_R = \int_0^{V_R} dV = F_0 \int_{\chi_e}^{\chi_s} \frac{d\chi}{r}$$

D'où :

$$\tau = \frac{V_R}{Q_0} = C_0 \int_{\chi_e}^{\chi_s} \frac{d\chi}{r} \quad (\text{II. 24})$$

Avec :

$$C_0 = \frac{F_0}{Q_0}$$

### Temps de passage en fonction du taux de conversion $X_A$

En remplaçant  $F_A = F_{A0} (1 - X_A)$  et  $\alpha_{AR}$  par  $r_A$  dans l'équation de bilan (II.22) on obtient :

$$V_R = F_{A0} \int_{X_{Ae}}^{X_{As}} \frac{dX_A}{-r_A}$$

Soit :

$$\tau = \frac{V_R}{Q_0} = C_{A0} \int_{X_{Ae}}^{X_{As}} \frac{dX_A}{-r_A} \quad (\text{II. 25})$$



Avec :

$$C_{A0} = \frac{F_{A0}}{Q_0}$$

En résumé :

$$V_R = \frac{C_{Ae} Q dC_A}{C_{As} -r_A} = F_0 \frac{x_s d\chi}{\chi_e r} = F_{A0} \frac{X_{As} dX_A}{X_{Ae} -r_A}$$

$$\tau = \frac{V_R}{Q_0} = \frac{C_{Ae} dC_A}{C_{As} -r_A} = \frac{x_s d\chi}{\chi_e r} = C_{A0} \frac{X_{As} dX_A}{X_{Ae} -r_A}$$

Remarque : Si { l'entrée du réacteur  $\chi_{Ae} = 0$  et  $X_{Ae} = 0 \Rightarrow F_{Ae} = F_{A0}$

$$V_R = \frac{C_{A0} Q dC_A}{C_{As} -r_A} = F_0 \frac{x_s d\chi}{0 r} = F_{A0} \frac{X_{As} dX_A}{0 -r_A}$$

$$\tau = \frac{V_R}{Q_0} = \frac{C_{A0} dC_A}{C_{As} -r_A} = \frac{x_s d\chi}{0 r} = C_{A0} \frac{X_{As} dX_A}{0 -r_A}$$

L'écriture du bilan matière du réacteur piston (en fonction  $C_A$ ,  $\chi$  et  $X_A$ ) est similaire à celle du réacteur fermé parfaitement mélangé.

### Représentation graphique de $\tau$ en fonction de $X_A$ , $\chi$ et $C_A$

Le temps de passage  $\tau$  pour un RP nécessaire pour atteindre une concentration  $X_A$  ( $\chi$  ou  $C_A$ ) donnée est représenté graphiquement sur la Figure II.3.

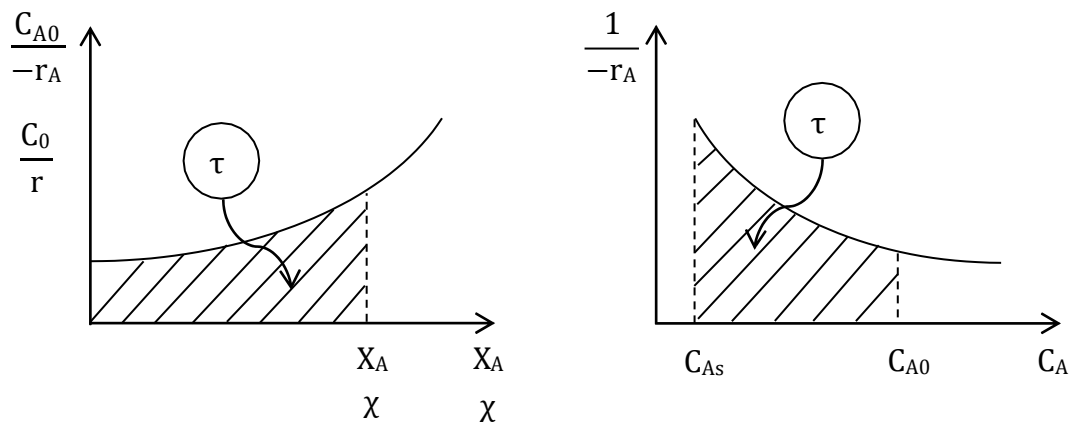


Figure II.3 : Représentation graphique de  $\tau$  en fonction de  $\chi$ ,  $X_A$  et  $C_A$  pour un RP

Pour une cinétique d'ordre positif, comme sur ces figures, à conversion donnée, le temps de passage d'un RP est inférieur à celui du RAC (rectangle de hauteur  $1/r_{As}$ ). Le RP est donc plus performant que le RAC.

---

Notation : Le temps de passage  $\tau$  est noté  $\tau_p$  dans le cas d'un réacteur piston (RP) et  $\tau_A$  dans le cas d'un réacteur agité continu (RAC).

### Exemple d'application

Soit à réaliser une réaction isotherme de 1<sup>er</sup> ordre :  $A \rightarrow$  produits ( $-r_A = kC_A$ ) dans un réacteur piston (RP) avec un débit uniforme et  $X_{Ae} = 0$ . Déterminer les expressions de  $C_A$  et  $X_A$  en fonction de  $\tau$ .

### Solution

#### - Expression de $C_A$ en fonction de $\tau$

A partir de l'équation de bilan sur le réactif-clé A (équation (II.25)) :

$$\tau = \frac{V_R}{Q_0} = \int_{C_A}^{C_{A0}} \frac{dC_A}{-r_A}$$

En remplaçant  $-r_A = kC_A$

$$\tau = \int_{C_A}^{C_{A0}} \frac{dC_A}{kC_A}$$

D'où :

$$\tau = \frac{1}{k} \ln \frac{C_{A0}}{C_A}$$

Soit :

$$C_A = C_{A0} e^{-k\tau} \quad (\text{même expression de } C \text{ qu' en réacteur fermé})$$

#### - Expression de $X_A$ en fonction de $\tau$

A partir de l'équation de bilan sur le réactif-clé A (équation (II.25)) :

En remplaçant  $-r_A = kC_A$  et  $C_A = C_{A0} (1 - X_A)$  :

$$\tau = \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{1 - X_A}$$

D'où :

$$\tau = -\frac{1}{k} \ln(1 - X_A)$$

Soit :

$$X_A = 1 - e^{-k\tau} \quad (\text{même expression de } X_A \text{ qu'en réacteur fermé})$$

---

## Chapitre III

### Optimisation de la conversion, combinaison des réacteurs idéaux

#### Comparaison des performances des réacteurs idéaux

Le type de réacteur sélectionné pour une application influencera la rentabilité du procédé. A partir des motifs élémentaires à base de réacteurs idéaux : réacteur fermé (RF) et continu (réacteurs agité ouvert (RAC) et réacteur en écoulement piston (RP)), des systèmes plus élaborés peuvent être construits par l'association de plusieurs réacteurs idéaux en série ou en parallèle et par des réacteurs à recyclage.

Ce chapitre a pour objectif de comparer les performances des différentes combinaisons et de choisir le type d'appareils fournissant une conversion optimale en se basant sur la taille du réacteur. Cette optimisation se fera en régime permanent et en marche isotherme.

#### Influence du mode de fonctionnement (discontinu (RF) ou continu (RP))

Le réacteur fermé (RF) est utilisé pour les petites productions, ses performances sont identiques à celles du réacteur piston continu en l'absence de dilatation. Il suffit d'identifier le temps de séjour «  $t_s$  » au temps de passage  $\tau = V_R/Q_0$  (voir équations (II.9) et (II.24), §II.2.1.1.2 et § II.2.3.1.2 respectivement) :

$$t_s = \tau = C_0 \int_{x_e}^{x_s} \frac{dx}{r}$$

Les mêmes volumes de réacteurs seront donc nécessaires pour effectuer une opération donnée. Toutefois, si l'on considère des opérations à long terme, le volume du réacteur batch devra être augmenté puisqu'il existe un inconvénient majeur lié au fonctionnement discontinu. En effet, lors d'une opération en RF, la réaction est conduite selon une séquence répétitive comprenant le temps de réaction «  $t_R$  » égal au temps de séjour «  $t_s$  », et une période d'arrêt  $t_0$  subdivisée en un temps de décharge, de nettoyage et de préparation de la charge suivante. Le temps de cette opération est appelé « cuvée » ( $t_{\text{cuvée}} = t_T = t_s + t_m$ ). Par conséquent, pour une production donnée, les performances du RP sont meilleures que celles du RF.

#### Exemple d'application

Soit à traiter un débit  $Q = 10 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  de solution contenant un réactif-clé A pur suivant une réaction isotherme de premier ordre ( $k = 4 \text{ h}^{-1}$ ) sans dilatation :  $A \rightarrow \text{produits}$

Comparer les volumes des réacteurs idéaux batch, RP et RAC pour obtenir un taux de conversion  $X_A = 0,99$  si le temps mort du réacteur batch est estimé à 0,35h.

### Solution

#### - Volume du réacteur batch ( $V_{Rbatch}$ )

$$t_s = C_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A(X_A)} = \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{k(1 - X_A)}$$

$$t_s = -\frac{1}{k} \ln(1 - X_A) \Rightarrow t_s = 1,15h$$

D'où le temps total correspondant au temps de la cuvée est égal à :

$$t_T = t_s + t_m \Rightarrow t_T = 1,5h$$

Le nombre de cuvées pouvant être réalisées par jour est  $24h/1,5h = 16$  cuvées.

$V_{cuvée} = V_{Rbatch} = V_T$  à traiter par jour/nombre de cuvées par jour

$$V_T = Q \cdot 24h = 240 \text{ m}^3$$

Soit :

$$V_{Rbatch} = 15 \text{ m}^3$$

#### - Volume du réacteur piston ( $V_{RP}$ )

$$\tau_p = \frac{V_{RP}}{Q_0} = C_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A(X_A)} = \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{k(1 - X_A)} = -\frac{1}{k} \ln(1 - X_A) \Rightarrow \tau_p = 1,15h$$

Soit :

$$V_{RP} = \tau_p Q_0 = 11,5 \text{ m}^3$$

#### - Volume du réacteur agité continu ( $V_{RAC}$ )

$$\tau_A = \frac{C_{A0} X_A}{-r_A(X_A)} = \frac{X_A}{k(1 - X_A)} = 24,75h$$

Soit :

$$V_{RAC} = \tau_A Q_0 = 247,5 \text{ m}^3$$

Les performances du réacteur piston sont meilleures par rapport à celles du réacteur batch et le réacteur agité continu.

---

### Comparaison des Réacteurs RAC et RP. Influence de l'ordre de la réaction

Pour une application donnée, les tailles respectives des réacteurs continus dépendront du taux de conversion et de la forme de l'équation cinétique.

Soit la réaction isotherme d'ordre  $n$  :  $A \rightarrow$  produits, de cinétique d'ordre  $n$  ( $-r_A = kC_A^n$ ). Les temps de passage  $\tau_p$  et  $\tau_A$  respectivement pour le réacteur piston (RP) et le réacteur agité continu (RAC), pour atteindre une conversion donnée  $X_A$ , sont donnés par :

#### - Réacteur piston (RP)

$$\tau_p = C_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A} = C_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{kC_{A0}^n \frac{(1 - X_A)^n}{(1 + \varepsilon_A X_A)^n}}$$

$$\tau_p = \frac{1}{kC_{A0}^{n-1}} \int_0^{X_A} \frac{1 + \varepsilon_A X_A^n}{1 - X_A} dX_A \quad (\text{III. 1})$$

#### - Réacteur agité continu (RAC)

$$\tau_A = \frac{C_{A0} X_A}{-r_A} = \frac{C_{A0} X_A}{kC_{A0}^n \frac{(1 - X_A)^n}{(1 + \varepsilon_A X_A)^n}}$$

$$\tau_A = \frac{1}{kC_{A0}^{n-1}} X_A \frac{1 + \varepsilon_A X_A^n}{1 - X_A} \quad (\text{III. 2})$$

Tel que :

La masse volumique n'est pas constante ( $\rho \neq C^{ste}$  et  $\beta = \frac{T_{P0}}{T_0 P} = 1$ )

$$C_A = \frac{F_A}{Q} = C_{A0} \frac{(1 - X_A)}{(1 + \varepsilon_A X_A)}$$

avec :  $\varepsilon_A = \varepsilon \frac{F_{A0}}{F_0(-\alpha_A)}$  et  $\varepsilon = \frac{\Delta\alpha}{1 + I}$

En divisant les équations (III.1) et (III.2), on obtient

$$\frac{kC_{A0}^{n-1} \tau_A}{kC_{A0}^{n-1} \tau_p} = \frac{X_A \frac{1 + \varepsilon_A X_A^n}{1 - X_A}}{\int_0^{X_A} \frac{1 + \varepsilon_A X_A^n}{1 - X_A} dX_A} \quad (\text{III. 3})$$

Avec une masse volumique constante ( $\rho = C^{ste}$ ,  $\beta = 1$  et  $\varepsilon_A = 0$ )

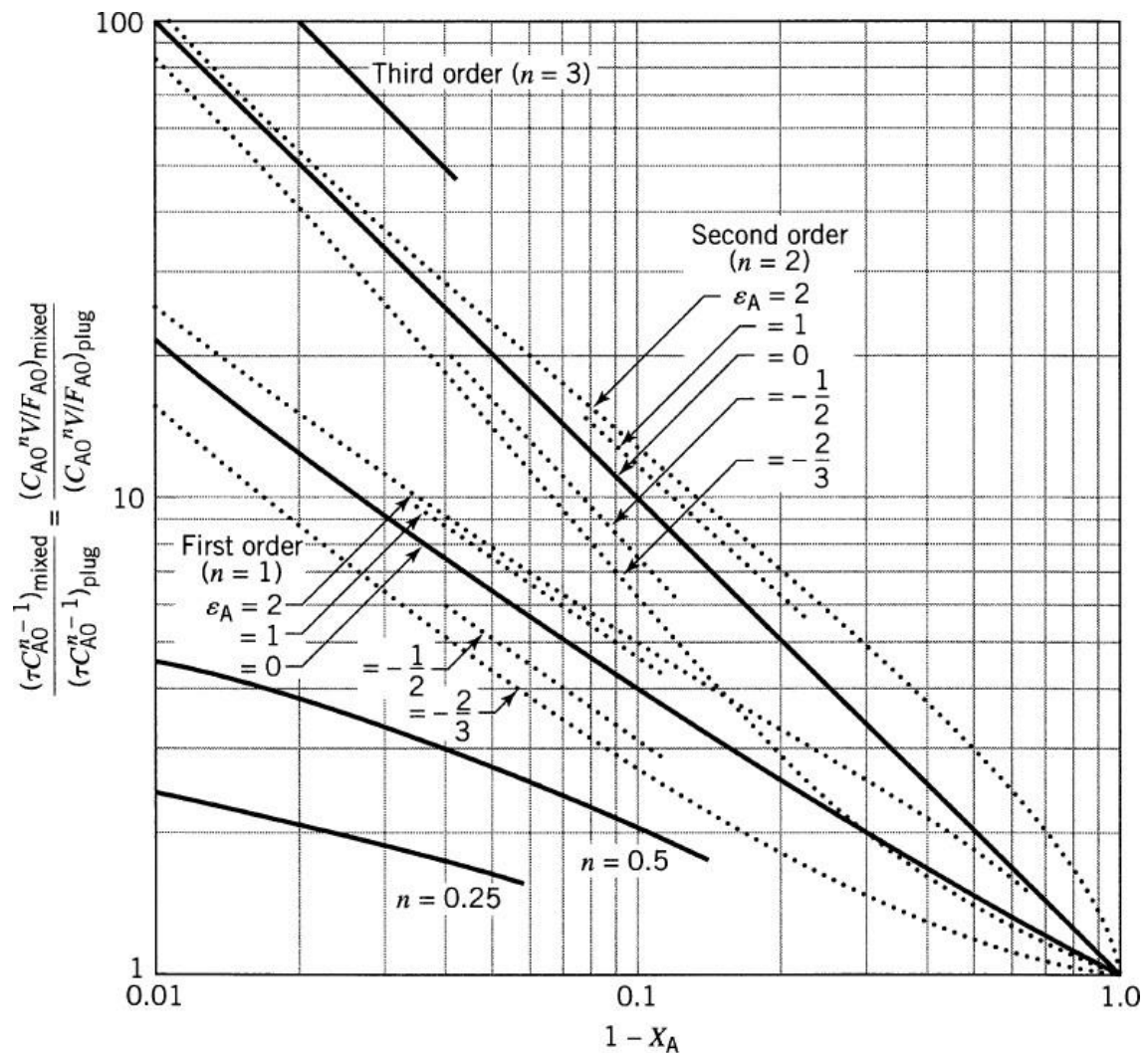
L'équation (III.3) devient après intégration :

$$\frac{kC_{A0}^{n-1}\tau_A}{kC_{A0}^{n-1}\tau_p} = \frac{\frac{X_A}{(1-X_A)^n}}{\frac{(1-X_A)^{1-n}-1}{n-1}}, \quad (n \neq 1) \quad (\text{III. 4})$$

$$\frac{kC_{A0}^{n-1}\tau_A}{kC_{A0}^{n-1}\tau_p} = \frac{1}{-\ln(1-X_A)}, \quad (n = 1) \quad (\text{III. 5})$$

$\frac{\tau_A}{\tau_p} = 1, (n = 0 \Rightarrow \frac{V_A}{V_p} = 1)$ , les performances du RP sont similaires à celles de RAC

Ces équations sont représentées sur la Figure III.1 ci-dessous (rapports des temps de passage des réacteurs RAC et RP en fonction de  $(1 - X_A)$ ) pour une comparaison rapide des performances des réacteurs RP et RAC.



**Figure III.1 :** Comparaison des performances des réacteurs idéaux RP et RAC pour une réaction d'ordre  $n$ . La courbes pleines correspondent à  $\rho = C^{ste}$  ( $\epsilon_A = 0$ )

Si l'on traite de mêmes quantités d'alimentation dans le RAC et dans le RP, le rapport :

$$\frac{\tau_A}{\tau_p} = \frac{V_A}{V_p}$$

Pour une réaction d'ordre positive, le RAC est toujours plus grand que le RP. Le rapport des volumes augmente avec l'ordre de la réaction.

Lorsque  $X_A$  est faible, les performances des réacteurs sont légèrement affectées. Par contre, le rapport des volumes augmente à  $X_A$  élevée.

- **nombre adimensionnel de Damköhler « Da »**

Les relations (équations (III.1) et (III.2)) font apparaitre le nombre adimensionnel de Damköhler « Da » :

$$Da = kC_{A0}^{n-1}\tau$$

$$RP : Da_p = kC_{A0}^{n-1}\tau_p$$

$$RAC : Da_A = kC_{A0}^{n-1}\tau_A$$

Soit  $f_A = 1 - X_A$  : fraction résiduelle de A

$$Da_p = \int_{f_A}^1 \frac{(1 + \varepsilon_A - \varepsilon_A f_A^n)}{f_A^n} df_A \text{ et } Da_A = \frac{(1 - f_A)(1 + \varepsilon_A - \varepsilon_A f_A^n)}{f_A^n}$$

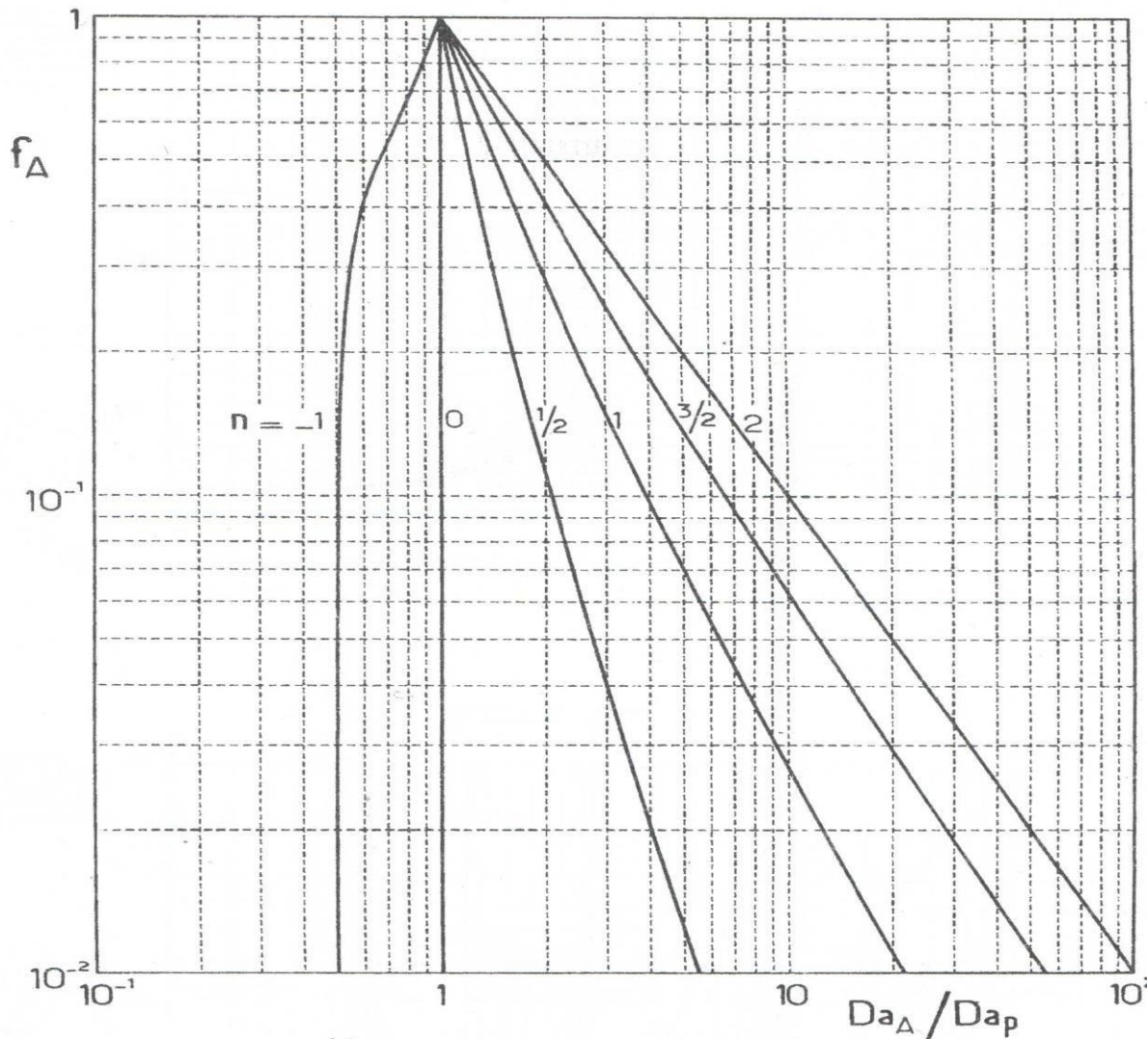
Dans un milieu indilatable ( $\rho = C^{ste}$ ,  $\beta = 1$  et  $\varepsilon_A = 0$ ), les équations (III.4) et (III.5) s'écrivent respectivement :

$$\frac{Da_A}{Da_p} = (n - 1) \frac{1 - f_A}{f_A - f_A^n}, \quad (n \neq 1) \tag{III. 6}$$

$$\frac{Da_A}{Da_p} = - \frac{1 - f_A}{f_A \ln f_A}, \quad (n = 1) \tag{III. 7}$$

$$\frac{Da_A}{Da_p} = 1 \quad (n = 0 \Rightarrow \frac{\tau_A}{\tau_p} = \frac{V_A}{V_p} = 1 \Rightarrow V_A = V_p)$$

Une détermination graphique rapide des performances de ces réacteurs idéaux est représentée sur la Figure III.2 ci-dessous ( $f_A$  en fonction des rapports  $Da_A/Da_p$ ). Cette figure montre que pour une fraction résiduelle  $f_A$  donnée à  $\rho = C^{ste}$  ( $\varepsilon_A = 0$ ), le rapport  $Da_A/Da_p$  augmente avec l'augmentation de  $\varepsilon$  pour  $n = 1$  et  $n = 2$  par exemple.



**Figure III.2:** Comparaison des performances des réacteurs idéaux RP et RAC ( $f_A$  en fonction de  $Da_A/Da_p$ ) pour une réaction d'ordre  $n$  à  $\rho = C^{ste}$  ( $\epsilon_A = 0$ )

**Exemple d'application**

Comparer les performances des réacteurs idéaux RAC et RP pour une conversion de A égale à 0,98 à  $\rho = C^{ste}$  ( $\epsilon_A = 0$ ), pour une réaction  $A \rightarrow$  produits ( $-r_A = kC_A^n$ ) dans les cas suivants :  $n = 2$ ,  $n = 1$  et  $n = 0$ .

**Solution**

-  $n = 2$

$f_A = 1 - X_A = 0,02$

A partir de l'équation (III.6) on obtient :

$$\frac{Da_A}{Da_p} = \frac{1}{f_A} = 50 \rightarrow \tau_A = 50 \tau_P \rightarrow V_A = 50 V_P$$



---

-  $n = 1$

A partir de l'équation (III.7) on obtient :

$$\frac{Da_A}{Da_p} = 12,5 \rightarrow \tau_A = 12,5 \tau_P \rightarrow V_A = 12,5 V_P$$

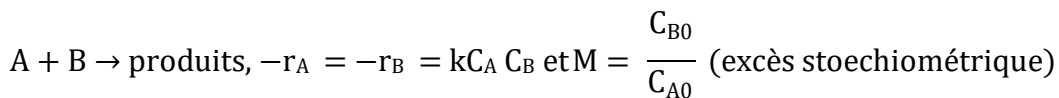
-  $n = 0$

$$\frac{Da_A}{Da_p} = 1 \Rightarrow \tau_A = \tau_P \Rightarrow V_A = V_P$$

Ces résultats montrent que les performances des RP et RAC dépendent de l'ordre de la réaction. La Figure III.2 permet une détermination rapide des performances de ces réacteurs, où les valeurs du rapport  $Da_A/Da_p$  correspondant à une valeur de  $f_A = 0,02$  sont similaires à celles trouvées analytiquement pour  $n = 2$ ,  $n = 1$  et  $n = 0$ .

### **Influence des proportions de réactifs pour une réaction du second ordre sans dilatation**

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. Les réactions de deuxième ordre et de deux réactifs du type :



Peuvent se comporter comme des réactions de deuxième ordre d'un composant lorsque le rapport des réactifs est égal à l'unité :

$$-r_A = kC_A C_B = kC_A^2 \text{ quand } M = 1$$

D'autre part, quand un grand excès de réactif B est utilisé, sa concentration ne change pas sensiblement ( $C_B \approx C_{B0}$ ) et la réaction se rapproche du comportement du premier ordre.

$$-r_A = kC_A C_B = (kC_{B0} C_A = k' C_A \text{ quand } M \gg 1$$

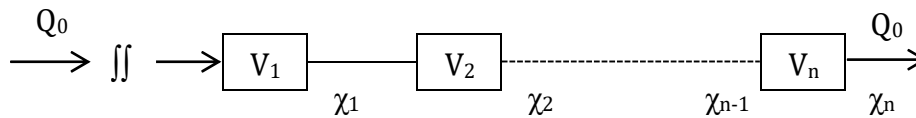
Sur la Figure III.1 et en terme de réactif limitant A, les performances des réacteurs RP et RAC déterminées à partir rapport des volumes de ces réacteurs sont données par la région comprise entre les courbes de premier et second ordre.

## Association de réacteurs continus

### Formulation générale

#### Association en série

Soit la série de « n » réacteurs de même type associés en série suivante :



Le débit  $Q_0$  dans l'état de référence est commun à tous les réacteurs :  $Q_i = Q_0 = C^{ste}$ ,  $\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_n$  : l'avancement de la réaction à la sortie du réacteur 1, 2, ..., n. Le volume total de la série  $V_R$  est la somme des volumes partiels :

$$V_R = \sum_{i=1}^n V_i$$

Le temps de passage total «  $\tau$  » de la série :

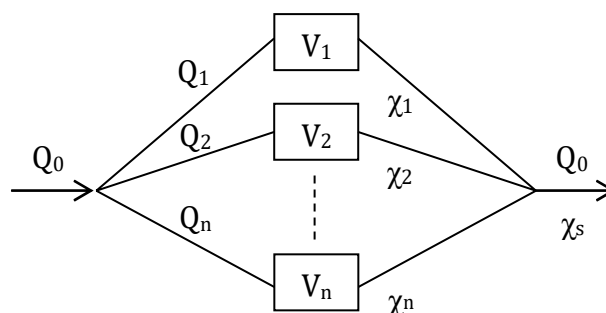
$$\tau = \frac{V_R}{Q_0}$$

$$\tau = \sum_{i=1}^n \frac{V_i}{Q_0} = \sum_{i=1}^n \tau_i$$

Dans l'association en série, chaque réacteur de la cascade fait progresser l'avancement de la réaction. Ajouter des réacteurs en série n'accroît pas la capacité de production mais permet d'augmenter le temps de passage, donc la conversion.

#### Association en parallèle

Soit l'association de « n » réacteurs continus de même type en parallèle suivante :



$$Q_0 = \sum_{i=1}^n Q_i$$

Dans cette association, le fonctionnement optimal (c-à-d  $\chi_{s\text{opt}}$  le plus élevé possible) est obtenu lorsque le temps de passage est le même dans chaque branche ( $\tau_1 = \dots = \tau_n$ ). Si les  $\tau_i$  sont égaux, les conversions (ou avancements) sont aussi égales et égales à la conversion de sortie ( $\chi_i = \chi_s$ ). Ce qui revient à choisir une bonne répartition des débits dans chaque branche.

### Démonstration

Soit à mettre en œuvre une réaction isotherme d'ordre 1 :  $A \rightarrow$  produits (sans dilatation)

Bilan de matière à la sortie de chaque réacteur :

$$F_{p1} = F_0\chi_1 = Q_1C_0\chi_1 = \alpha Q_0C_0\chi_1$$

$$F_{p2} = F_0\chi_2 = Q_2C_0\chi_2 = (1-\alpha)Q_0C_0\chi_2$$

A la sortie du système :

$$F_p = F_{p1} + F_{p2} = F_0\chi_s = Q_0C_0\chi_s$$

D'où :

$$\chi_s = \alpha\chi_1 + (1-\alpha)\chi_2$$

$\chi_s = f(\alpha, \chi_1, \chi_2)$ , maximiser la conversion à la sortie du système revient à optimiser  $\alpha$  :

$$\frac{d\chi_s}{d\alpha} = \frac{d}{d\alpha} (\alpha\chi_1 + (1-\alpha)\chi_2) = 0$$

$$\chi_1 = f(\tau_1) \text{ et } \chi_2 = f(\tau_2)$$

Tels que :

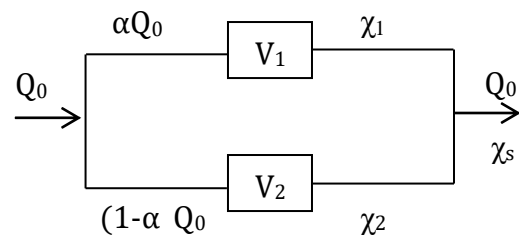
$$\tau_1 = \frac{V_1}{\alpha Q_0} \text{ et } \tau_2 = \frac{V_2}{(1-\alpha)Q_0}$$

$$\frac{d\chi_s}{d\alpha} = \frac{d}{d\alpha} (\alpha f(\tau_1) + (1-\alpha) f(\tau_2)) = 0$$

Soit :

$$\frac{d\chi_s}{d\alpha} = \chi_1 - \chi_2 - \tau_1 f'(\tau_1) + \tau_2 f'(\tau_2) = 0$$

Pour que cette égalité soit vérifiée, une solution évidente est  $\tau_1 = \tau_2$  qui entraîne  $\chi_1 = \chi_2$ .



Le fonctionnement maximal ( $\chi_{smax}$ ) est obtenu lorsque le temps de passage est le même dans chaque branche et si les réacteurs sont de même type, les avancements sont aussi les mêmes.

On peut généraliser ce raisonnement à un nombre quelconque de branches. Pour « n » réacteurs associés en parallèle, le fonctionnement optimal est obtenu lorsque :

$\tau_1 = \tau_2 = \dots = \tau_n$  qui traite un débit  $Q_0$  égal à la somme des débits partiels :

$$Q_0 = \sum_{i=1}^n Q_i$$

$$\frac{V_1}{Q_1} = \frac{V_2}{Q_2} = \dots = \frac{V_n}{Q_n}$$

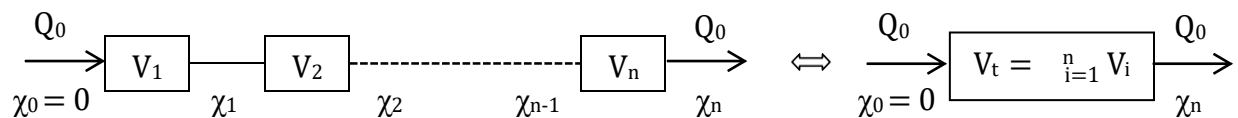
et  $\chi_s = \chi_1 = \chi_2 = \dots = \chi_n$

Pour cette combinaison, ajouter des réacteurs permet d'augmenter la capacité de production, mais la conversion reste la même dans les différentes branches.

### Association de réacteurs pistons

Considérons une association de « n » réacteurs pistons (nRP siège d'une réaction chimique isotherme du premier ordre sans dilatation.

#### Association en série



Bilan de matière dans chaque réacteur :

$$\tau_1 = \frac{V_1}{Q_0} = C_0 \int_0^{\chi_1} \frac{d\chi}{r}$$

$$\tau_2 = \frac{V_2}{Q_0} = C_0 \int_{\chi_1}^{\chi_2} \frac{d\chi}{r}$$

$$\tau_n = \frac{V_n}{Q_0} = C_0 \int_{\chi_{n-1}}^{\chi_n} \frac{d\chi}{r}$$

$$\tau = \sum_{i=1}^n \tau_i = \sum_{i=1}^n \frac{V_i}{Q_0} = C_0 \int_0^{\chi_n} \frac{d\chi}{r} \quad (\text{III. 8})$$

Une association en série de réacteurs pistons est équivalente à un seul réacteur piston dont le temps de passage est la somme des temps de passage des réacteurs. Par conséquent, la conversion obtenue à la sortie de nRP est identique à celle obtenue avec un seul réacteur piston de volume total  $V_t = \sum_{i=1}^n V_i$ .

### Association en parallèle

Il a été précédemment démontré (voir § III.2.1.2 ci-dessus) que, pour des réacteurs de même type, le fonctionnement optimal est obtenu pour des temps de passage égaux dans les différentes branches. Si les  $\tau_i$  sont égaux, les conversions sont aussi égales et égales à la conversion de sortie ( $\chi_i = \chi_s$ ).

Bilan de matière sur chaque réacteur :

$$\tau_1 = \frac{V_1}{Q_0} = C_0 \int_0^{\chi_1} \frac{d\chi}{r}$$

$$\tau_2 = \frac{V_2}{Q_0} = C_0 \int_0^{\chi_2} \frac{d\chi}{r}$$

$$\tau_n = \frac{V_n}{Q_0} = C_0 \int_0^{\chi_n} \frac{d\chi}{r}$$

$$\chi_s = \frac{Q_1}{Q_0} \chi_1 + \frac{Q_2}{Q_0} \chi_2 + \dots + \frac{Q_n}{Q_0} \chi_n$$

Le fonctionnement optimal est obtenu lorsque :

$$\tau_1 = C_0 \int_0^{\chi_1} \frac{d\chi}{r} = \tau_2 = C_0 \int_0^{\chi_2} \frac{d\chi}{r} = \dots = \tau_n = C_0 \int_0^{\chi_n} \frac{d\chi}{r} \quad (\text{III. 9})$$

et  $\chi_1 = \chi_2 = \dots = \chi_n$

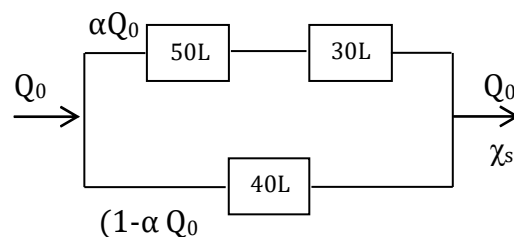
Soit :

$$\chi_s = \chi_1 = \chi_2 = \dots = \chi_n$$

### Exemple d'application

Soit l'assemblage de RP suivant :

Calculer  $\alpha$  pour maximiser  $\chi_s$ .



### Solution

Dans la branche alimentée par  $\alpha Q_0$ , on remplace les deux RP par un seul RP de volume total de 80 L. Les temps de passage dans les deux branches sont identiques :

$$\tau_1 = \tau_2$$

$$\frac{80}{\alpha Q_0} = \frac{40}{(1 - \alpha) Q_0}$$

D'où :

$$\alpha = 2/3$$

$$\chi_s = \alpha \chi_1 + (1 - \alpha) \chi_2 \text{ et } \chi_1 = \chi_2$$

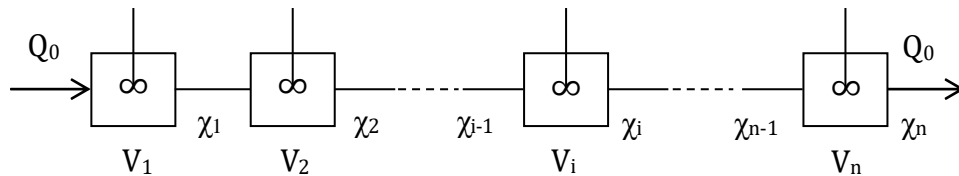
Soit :

$$\chi_s = \chi_1 = \chi_2$$

### Association de réacteurs parfaitement agités continus

#### Equations de bilan de matière

Soit à mettre en œuvre une réaction isotherme d'ordre 1 :  $A \rightarrow \text{produits}$  ( $-r_A = kC_A$ ) sans dilution dans une cascade de « n » réacteurs parfaitement agités continus (RAC) placés en série.



Bilan de matière sur le réactif limitant A pour le i<sup>ème</sup> réacteur :

$$Q_0 C_{i-1} + \alpha_A r_i V_i = Q_0 C_i$$

$$Q_0 C_{i-1} - k C_i V_i = Q_0 C_i$$

D'où :

$$C_{i-1} - k C_i \tau_i = C_i \tag{III. 10}$$

Soit :

$$C_i = \frac{C_{i-1}}{1 + k \tau_i} \tag{III. 11}$$

Avec :

$$\tau_i = \frac{V_i}{Q_0}$$

Remarque : la réaction est d'ordre 1 avec  $\alpha_A = -1 \Rightarrow$  l'avancement de la réaction à la sortie de chaque réacteur est confondu avec le taux de conversion du réactif-clé A à la sortie de chaque réacteur :  $\chi_1 = X_{A1}, \dots, \chi_n = X_{An}$ .

Bilan de matière sur le réactif-clé A pour toute la cascade (du 1<sup>er</sup> au n<sup>ième</sup> RAC) :

$$\begin{aligned}
 C_1 &= \frac{C_0}{1 + k\tau_1} \\
 C_2 &= \frac{C_1}{1 + k\tau_2} = \frac{C_0}{(1 + k\tau_1)(1 + k\tau_2)} \\
 C_i &= \frac{C_{i-1}}{1 + k\tau_i} = \frac{C_0}{(1 + k\tau_1)(1 + k\tau_2) \dots (1 + k\tau_i)} \\
 C_n &= \frac{C_{n-1}}{1 + k\tau_n} = \frac{C_0}{(1 + k\tau_1)(1 + k\tau_2) \dots (1 + k\tau_n)} \\
 C_n &= \frac{C_0}{\prod_{i=1}^n (1 + k\tau_i)} \tag{III. 12}
 \end{aligned}$$

Une association en série de RAC n'est pas équivalente à un seul RAC de conversion  $\chi_S$  et de temps de passage total :  $\tau = \sum_{i=1}^n \tau_i$ ,  $\chi_S$  ou  $X_{As}$  (RAC unique)  $< \chi_n$  ou  $X_{An}$  (cascade nRAC). Elle a un comportement intermédiaire entre RP et RAC.

### Cas particulier

- Si les cuves ont le même volume ( $V_1 = V_2 = \dots = V_n$ ) dans ce cas, les temps de passage sont identiques ( $\tau_1 = \tau_2 = \dots = \tau_n$ ), donc :  $\tau_i = \tau/n$  et l'équation (III.12) s'écrit :

$$C_n = \frac{C_0}{(1 + k\tau/n)^n} = \frac{C_0}{1 + k\tau/n} \tag{III. 13}$$

D'où :

$$\chi_n = 1 - (1 + k\tau/n)^{-n} \tag{III. 14}$$

- Lorsque le nombre de réacteurs de la cascade est très grand ( $n \rightarrow \infty$ ), la conversion tend vers  $\chi_n = 1 - e^{-k\tau}$  qui n'est autre que la conversion d'un réacteur piston. Par conséquent, plus le nombre de RAC associés en série augmente, meilleure est la conversion.

### Exemple d'application

Soit à mettre en œuvre une réaction d'ordre 1 :  $A \rightarrow$  produits dans une cascade de nRAC identiques. Comparer les performances de cette cascade à celles d'un réacteur RP pour un nombre de cascade :  $n = 2, n = 3, n = 4$  et  $n \rightarrow \infty$ . On donne  $k\tau = 4$ .

---

## Solution

A partir de l'équation de bilan (III.14) :

$$n = 2, \quad \chi_2 = 1 - 1 + k_2 \tau^{-2} = 0,88$$

$$n = 3, \quad \chi_3 = 1 - 1 + k_3 \tau^{-3} = 0,92$$

$$n = 4, \quad \chi_4 = 1 - 1 + k_4 \tau^{-4} = 0,94$$

$$n \rightarrow \infty, \quad \chi_n = 1 - e^{-k\tau} = 0,98$$

Le RP est plus performant que le RAC. Pour une meilleure efficacité (en conversion finale), le RAC peut être remplacé par une association en série de plusieurs RAC. En pratique, on prend souvent 3 RAC en série.

### Méthode de résolution graphique des équations de bilan de matière

Il existe plusieurs représentations graphiques permettant de résoudre les équations (III.13) ou (III.14) d'une cascade de « n » cuves agitées associées en série. Le problème peut se poser de deux manières : détermination de l'avancement  $\chi_n$  (ou la conversion  $X_{An}$ ) connaissant le nombre « n » de RAC associés en série ou détermination de « n » connaissant les conditions de sortie ( $\chi_n$  ou  $X_{An}$ ).

#### - Méthode 1

Connaissant la cinétique de la réaction, on trace  $r(\chi)/C_0$ . A partir de l'équation du bilan de matière (équation (III.10)), on peut aisément écrire :

$$\tau_i = \frac{C_0(\chi_i - \chi_{i-1})}{r(\chi_i)} \quad (\text{III. 15})$$

Avec :

$$C_{i-1} = C_0(1 - \chi_{i-1}) \text{ et } C_i = C_0(1 - \chi_i)$$

D'où :

$$\frac{r(\chi_i)}{C_0} = \frac{\chi_i}{\tau_i} - \frac{\chi_{i-1}}{\tau_i} \quad (\text{III. 16})$$

L'équation (III.16) est celle d'une droite de pente  $1/\tau_i$ .

Si,  $\chi = 0$  à l'entrée de la cascade, l'équation (III.16) s'écrit à  $i = 1$  (1<sup>er</sup> RAC) :

$$\frac{r(\chi_1)}{C_0} = \frac{\chi_1}{\tau_1}$$



On trace une droite à l'origine de pente  $1/\tau_1$ . La projection du point d'intersection avec la courbe cinétique sur l'axe des abscisses permet d'obtenir  $\chi_1$  (voir Figure (III.3)-Méthode 1).

Dans le 2<sup>ème</sup> RAC ( $i = 2$ ) :

$$\frac{r(\chi_2)}{C_0} = \frac{\chi_2}{\tau_2} - \frac{\chi_1}{\tau_2}$$

A partir du point  $\chi_1$ , on trace une droite de pente  $1/\tau_2$  et la projection du point d'intersection avec la courbe cinétique sur l'axe des abscisses permet d'obtenir  $\chi_2$  (voir Figure (III.3)-Méthode 1) et ainsi de suite.

### - Méthode 2

C'est une variante de la méthode 1. On trace la courbe cinétique  $r(C)$  et à partir de l'équation du bilan de matière (équation (III.10)), on peut écrire:

Pour le 1<sup>er</sup> RAC ( $i = 1$ ) :

$$r(C_1) = \frac{C_0}{\tau_1} - \frac{C_1}{\tau_1}$$

C'est l'équation d'une droite de pente  $-1/\tau_1$ . On trace cette droite en partant de  $C_0$ . La projection du point d'intersection avec la courbe cinétique sur l'axe des abscisses permet d'obtenir  $C_1$  (Voir Figure III.3 - Méthode 2).

Pour le 2<sup>ème</sup> RAC ( $i = 2$ ) :

$$r(C_2) = \frac{C_1}{\tau_2} - \frac{C_2}{\tau_2}$$

De la même manière, à partir du point  $C_1$ , on trace la droite  $r(C_2)$  de pente  $-1/\tau_2$  puis on obtient le point  $C_2$ . Ainsi, en traçant des segments de pente  $-1/\tau_1, -1/\tau_2, \dots, -1/\tau_i, \dots, -1/\tau_n$  on obtient les points  $C_1, C_2, \dots, C_i, \dots, C_n$  (Voir Figure III.3 - Méthode 2).

Pour ces deux méthodes, lorsque les volumes des RAC sont égaux, les droites tracées à partir des équations de bilan de matière sont parallèles, on déduit facilement le nombre « n » de RAC si la conversion de sortie est fixée et vice versa.

### - Méthode 3

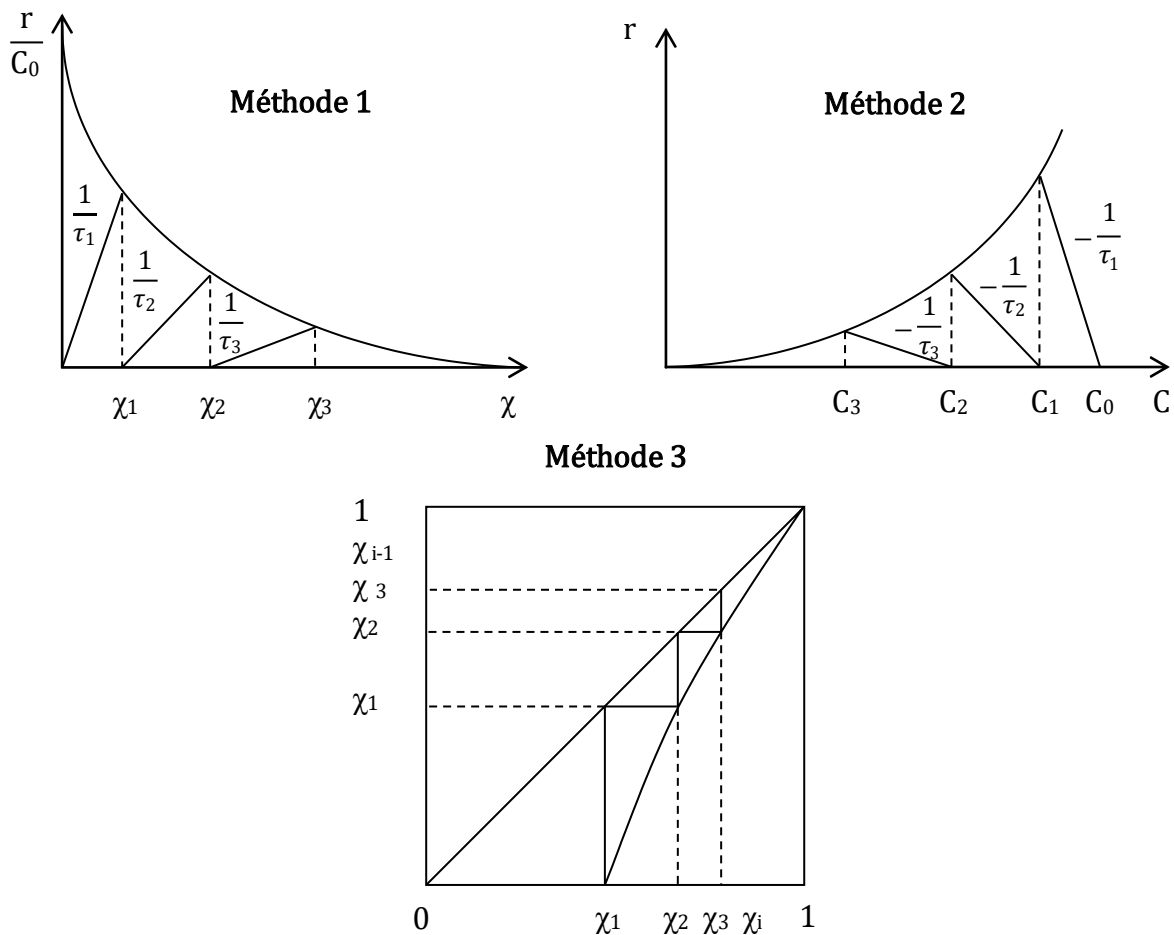
Cette méthode s'applique lorsque les volumes de la cascade sont identiques ( $V_1 = V_2 = \dots = V_n$ , l'équation (III.15) peut s'écrire :

$$\chi_{i-1} = \chi_i - \frac{\tau_i r(\chi_i)}{C_0} = \chi_i - f(\chi_i)$$

Dans un diagramme  $\chi_{i-1}$  en fonction de  $\chi_i$ , on trace la courbe donnée par la fonction :

$$f(\chi_i) = \frac{\tau_i r(\chi_i)}{C_0}$$

La cascade est représentée par une suite de marches d'escaliers (Voir Figure III.3 - Méthode 3).



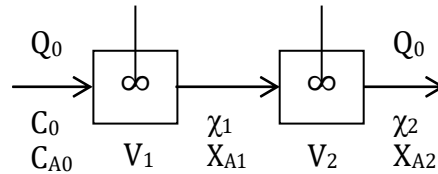
**Figure III.3:** Méthodes de résolution graphique des équations de bilan de matière pour une cascade de  $n$  cuves agitées associées en série

### Calcul de la conversion optimale dans la mise en œuvre de RAC en série

Dans une cascade de RAC associés en série, la conversion intermédiaire optimale peut être déterminée soit analytiquement (par la résolution des équations des bilans de matière) ou graphiquement. Si la conversion finale est donnée, le volume optimal de la cascade est fonction de l'avancement  $\chi_1$  (ou du taux de conversion  $X_{A1}$ ) si le nombre de RAC est  $n = 2$  ; de  $\chi_1$  et  $\chi_2$  (ou  $X_{A1}$  et  $X_{A2}$ ) si  $n = 3$ , ... etc. Par conséquent, l'ordre dans lequel sont associés les RAC ainsi que la cinétique de la réaction mise en œuvre conditionnent le volume total de la cascade.

- **Méthode analytique**

Soit à mettre en œuvre une réaction unique d'ordre n ( $r = kC^n$ ) dans deux RAC associés en série de volumes  $V_1 \neq V_2$  :



Les bilans de matière sur le réactif-clé A pour les deux RAC s'écrivent (voir équation (III.10)) :

$$\tau_1 = \frac{C_0 - C_1}{r} = \frac{C_0 \chi_1}{r} = \frac{C_{A0} X_{A1}}{-r_A}$$

$$\tau_2 = \frac{C_1 - C_2}{r} = \frac{C_0(\chi_2 - \chi_1)}{r} = \frac{C_{A0} (X_{A2} - X_{A1})}{-r_A}$$

Connaissant la conversion à la sortie du système ( $\chi_2$  ou  $X_{A2}$ ), on cherche à optimiser la conversion intermédiaire ( $\chi_{1opt}$  ou  $X_{A1opt}$ ) permettant de minimiser le volume total de la cascade et par conséquent, le temps de passage total ( $\tau_{min}$ ).

$$\tau = \tau_1 + \tau_2 = \frac{C_0 - C_1}{r} + \frac{C_1 - C_2}{r}$$

D'où :

$$\tau = \frac{C_0 \chi_1}{r} + \frac{C_0(\chi_2 - \chi_1)}{r}$$

$$\tau_{min} \rightarrow \frac{d\tau}{dC_1} = 0 \text{ ou } \frac{d\tau}{d\chi_1} = 0$$

**Cas particulier**

- Si la réaction est d'ordre 1 (absence de dilatation ( $\rho = C^{ste}$ )),  $r = kC$

$$\tau = \frac{C_0 - C_1}{kC_1} + \frac{C_1 - C_2}{kC_2}$$

$$\tau = \frac{C_1^2 - 2C_1C_2 + C_0C_2}{kC_1C_2}$$

$$\frac{d\tau}{dC_1} = 0$$

$$\frac{d\tau}{dC_1} = \frac{C_1^2 - 2C_1C_2 + C_0C_2}{kC_1C_2} = 0$$

D'où :

Une concentration intermédiaire optimale  $C_1 = \sqrt{C_0 C_2}$

En remplaçant  $C_1$  dans les expressions de  $\tau_1$  et  $\tau_2$  on obtient :

$$\tau_1 = \frac{C_0 - C_1}{kC_1} = \frac{\sqrt{C_0 C_2} - C_2}{kC_2}$$

$$\tau_2 = \frac{C_1 - C_2}{kC_2} = \frac{\sqrt{C_0 C_2} - C_2}{kC_2}$$

$\tau_1 = \tau_2$  ce qui signifie que pour une réaction d'ordre 1, optimiser le temps de passage total (ou le volume total) revient à associer des RAC en série de même volume.

- Si  $n \neq 1$ ,  $r = kC^n$

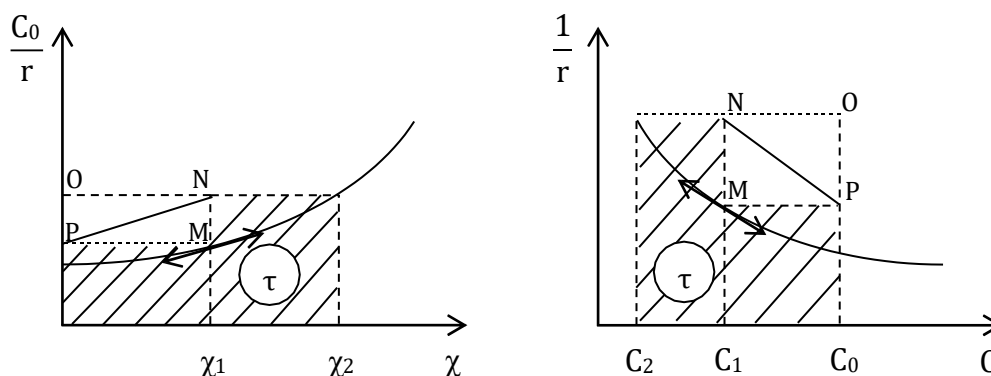
$$\tau = \frac{C_0 - C_1}{kC_1^n} + \frac{C_1 - C_2}{kC_2^n}$$

Il a été démontré que pour optimiser  $\tau$  d'une cascade de deux RAC associés en série :

- Si  $n < 1$ , on doit associer en série 2 RAC avec  $V_1 < V_2$
- Si  $n > 1$ , on doit associer en série 2 RAC avec  $V_1 > V_2$
- **Méthode graphique (géométrique)**

Les graphes représentés sur la Figure III.4 correspondant à  $C_0/r$  et  $1/r$  en fonction de  $\chi$  et  $C$  respectivement montrent que la surface hachurée qui n'est autre que  $\tau$  dépend de la position de  $\chi_1$  (ou  $C_1$ ). Minimiser le volume total ou le temps de passage total revient à minimiser cette surface hachurée  $\Rightarrow$  maximiser la surface MNOP.

La surface MNOP est maximisée lorsque la tangente au point M est parallèle à PN. Cette méthode procède par tâtonnement.

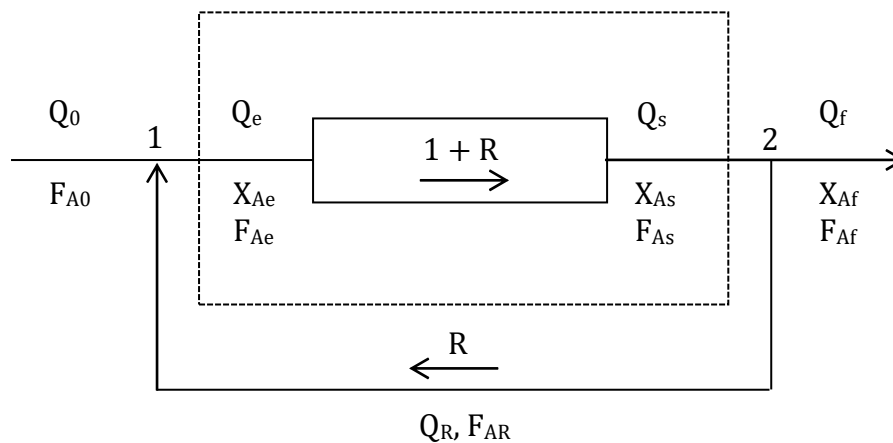


**Figure III.4 :** Optimisation de  $\tau$  pour une cascade de deux RAC associé en série

## Réacteur continu avec recyclage

### Réacteur piston avec recyclage

Le recyclage est une opération permettant de renvoyer une partie du débit sortant d'un réacteur piston à l'entrée de ce réacteur (voir la Figure ci-dessous). Cette opération est utilisée dans certaines applications afin d'extraire de la chaleur de réaction à l'aide d'un échangeur externe au réacteur, pour recycler un réactif non converti ou pour obtenir des conditions d'écoulement favorables dans le cas des réacteurs polyphasiques.



Le taux de recyclage « R » est défini comme le rapport du débit de matière recyclée à l'entrée au débit de matière quittant le système. Ce rapport peut donc varier de 0 (pas de recyclage) à l'infini (recyclage complet). Le recyclage permet donc d'obtenir des degrés de mélange variés en utilisant le réacteur piston.

$$R = \frac{F_{AR}}{F_{Af}} = \frac{Q_R}{Q_f} \quad (\text{III. 17})$$

Avec :

$$F_{AR} = Q_R C_{AR} \text{ et } F_{Af} = Q_f C_{Af}$$

Sachant qu'il n'y a aucun traitement préalable à la sortie du réacteur piston  $\Rightarrow C_{AR} = C_{Af}$

Le bilan de matière sur le réactif-clé A sur le RP (entre les points 1 et 2) s'écrit :

$$\frac{V_R}{Q_e} = C_{A0} \frac{X_{As} - X_{Ae}}{-r_A(X_A)} \quad (\text{III. 18})$$

Afin de résoudre cette équation  $Q_e$  et  $X_{Ae}$  doivent être exprimés en fonction de  $X_{As}$  et de  $Q_0$  respectivement.

Le bilan de matière sur le réactif-clé A à l'entrée de la boucle (au point 1 s'écrit :

$$F_{Ae} = F_{A0} + F_{AR} = F_{A0} + RF_{Af} \quad (\text{III. 19})$$

$$Q_e = Q_0 + Q_R = Q_0 + RQ_f = (1 + R)Q_0$$

$$F_{Ae} = Q_e C_{Ae} = (1 + R)Q_0 C_{Ae} = (1 + R)Q_0 C_{A0}(1 - X_{Ae})$$

Tel que :

$$C_{Ae} = C_{A0}(1 - X_{Ae})$$

Soit :

$$F_{Ae} = F_{A0} + RF_{Af} = (1 + R)Q_0 C_{A0}(1 - X_{Ae}) \quad (\text{III. 20})$$

En l'absence de dilatation ( $\rho = C^{ste}$ ) dans ce cas  $Q_0 = Q_f$  et  $Q_e = Q_s$

Le bilan de matière sur le réactif-clé A à la sortie de la boucle (au point 2) s'écrit :

$$F_{AS} = F_{Af} + F_{AR} = (1 + R)F_{Af}$$

$$Q_s = Q_f + Q_R = (1 + R)Q_0$$

$$F_{Af} = Q_f C_{Af} = F_{A0}(1 - X_{Af})$$

Le débit de sortie n'ayant subi aucun traitement, donc  $X_{Af} = X_{As}$

D'où :

$$F_{Af} = F_{A0}(1 - X_{As})$$

L'équation (III.20) peut donc s'écrire :

$$(1 + R)Q_0 C_{A0}(1 - X_{Ae}) = F_{A0} (1 + R)(1 - X_{Af})$$

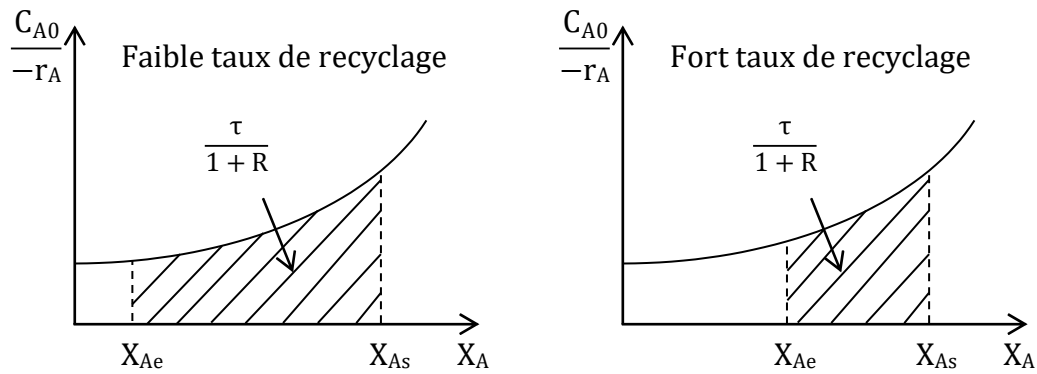
On en déduit :

$$X_{Ae} = \frac{R}{1 + R} X_{As} \quad (\text{III. 21})$$

On peut alors remplacer  $X_{Ae}$  dans les bornes d'intégration de l'équation de bilan de matière dans le réacteur (équation (III.18)) d'où l'équation caractéristique du réacteur piston à recyclage :

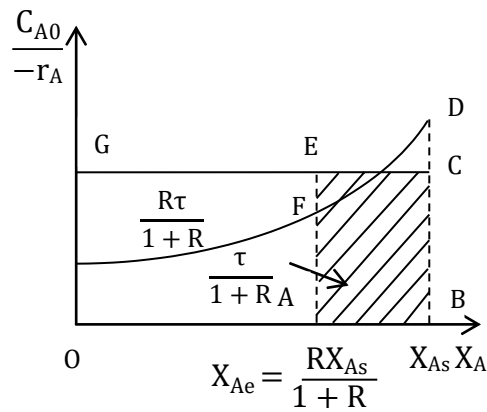
$$\tau = \frac{V_R}{Q_0} = (1 + R)C_{A0} \int_0^{X_{As}} \frac{dX_A}{\frac{R}{1+R}X_{As} - \Gamma_A} \quad (\text{III. 22})$$

Les performances de ce réacteur sont représentées sur la Figure III.5 suivante :



**Figure III.5 : Réacteur piston à faible et fort taux de recyclage**

La figure suivante représentant  $C_{A0}/-r_A$  en fonction de  $X_A$  permet d'estimer la valeur du temps de passage  $\tau$  dans un réacteur piston à recyclage.



**Figure III.6 : Réacteur piston à recyclage**

Si  $X_{As} = OB$  et  $\frac{RX_{As}}{1+R} \equiv OA$

la quantité  $\frac{\tau}{1+R}$  est la surface  $ABDF$  et  $\frac{R\tau}{1+R}$  est la surface  $OAEF$

Pour déterminer le temps de passage  $\tau$  il suffit de tracer un rectangle  $ABCE$  de même surface que  $ABDF$ . Donc,  $\tau$  n'est autre que la surface du rectangle  $OBCG$ .

Lorsque  $R$  est petit ( $R \rightarrow 0$ ), le comportement est proche de celui d'un réacteur piston simple :

$$\tau = C_{A0} \int_{X_{Ae} \approx 0}^{X_{As}} \frac{dX_A}{-r_A}$$

Lorsque  $R$  est grand ( $R \rightarrow \infty$ ), le fort taux de recyclage conduit à un fort taux de mélange ce qui rend la composition quasiment uniforme dans tout le réacteur. On peut assimiler ce comportement à celui d'un réacteur agité continu, ceci tient au fait que le recyclage

joue le rôle d'un mobile d'agitation dont la vitesse de rotation augmente avec l'augmentation de R correspondant à un comportement caractéristique d'un RAC.

Donc, lorsque R est grand, le théorème de la moyenne, l'équation (III.22) peut s'écrire :

$$\tau = (1 + R \frac{C_{A0}}{X_{As}} - \frac{R}{1 + R} \frac{X_{As}}{X_A}) \frac{1}{-r_A}$$

Avec :

$$\frac{R}{1 + R} X_{As} < X_A < X_{As}$$

Lorsque  $R \rightarrow \infty$ ,  $X_A \rightarrow X_{As}$  et l'équation (III.22) devient :

$$\tau = \frac{C_{A0} X_{As}}{-r_A}$$

Les performances du réacteur piston à recyclage sont comparées, en fonction du rapport R à celle du RP pour une réaction d'ordre 1 et sont représentées sur la Figure III.7.

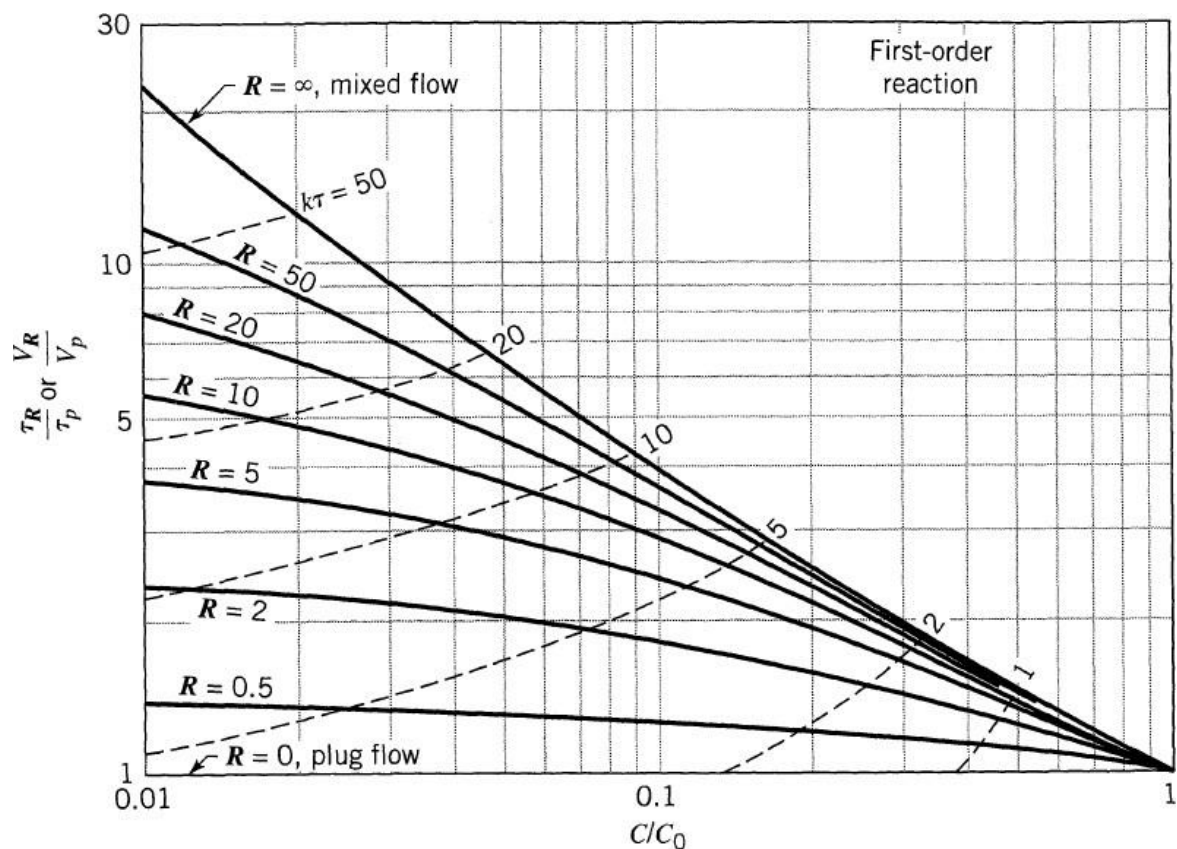


Figure III.7 : Performances du réacteur piston à recyclage pour une réaction d'ordre 1



La cascade de nRAC associés en série et le réacteur piston à recyclage ont une efficacité intermédiaire entre le réacteur piston et le réacteur agité continu. Ces systèmes peuvent être considérés comme des modèles pour les réacteurs réels.

### Exemple d'application

Une conversion de 2/3 est obtenue pour une réaction élémentaire de 2<sup>ème</sup> ordre en phase liquide :  $2A \rightarrow 2B$  ( $-r_A = kC_A^2$ ) quand elle est réalisée dans un réacteur piston opérant avec un taux de recyclage unité. Que deviendra cette conversion pour les cas suivants :

- 1- Le courant de recyclage est arrêté
- 2- Le recyclage est maximal

### Solution

En utilisant l'équation de bilan pour un RP à recyclage (équation (III.22)) on obtient :

$$\tau = \frac{(1+R) X_{As}}{2kC_{A0} \frac{R}{1+R} X_{As}} \frac{dX_A}{(1-X_A)^2}$$

$$Da_p = \tau k C_{A0} = \frac{(1+R) X_{As}}{2} \frac{R}{1+R} X_{As} \frac{dX_A}{(1-X_A)^2} = \frac{(1+R)}{2} \frac{1}{1-X_A} \frac{X_{As}}{\frac{R}{1+R} X_{As}}$$

Pour  $R = 1$  et  $X_{As} = 2/3 \rightarrow Da_p = 3/2$

1-  $R = 0$

$$Da_p = \frac{1}{2} \frac{X_{As}}{1-X_{As}} \rightarrow X_{As} = \frac{2Da_p}{1+2Da_p}$$

Soit :

$$X_{As} = 3/4$$

2-  $R \rightarrow \infty$

$$\tau = \frac{C_{A0} X_{As}}{-r_A s} = \frac{X_{As}}{2kC_{A0} (1-X_{As})^2}$$

$$Da_p = \frac{X_{As}}{2(1-X_{As})^2} \Rightarrow 2Da_p X_{As}^2 - 4Da_p X_{As} + 1 - 2Da_p = 0$$

Soit :

$$X_{As} = 0,566$$

## Optimisation du taux de recyclage

L'optimisation du taux de recyclage permet de minimiser le temps de passage :

$$\frac{d\tau}{dR} = 0 \rightarrow \frac{d}{dR} \left( (1+R)C_{A0} \frac{X_{As}}{\frac{R}{1+R}X_{As} - r_A} \right) = 0$$

Le développement de cette dérivée permet d'obtenir la condition d'optimalité suivante :

$$\frac{1}{-r_A e_{(X_A=X_{Ae})}} = \frac{\frac{R}{1+R}X_{As} \frac{dX_A}{-r_A}}{X_{As} - X_{Ae}}$$

C'est-à-dire que l'inverse de la vitesse de la réaction ( $1/-r_A$ ) à l'entrée du réacteur piston doit être égale à la moyenne de ( $1/-r_A$ ) dans tout le réacteur.

### Application aux réactions autocatalytiques

Une réaction autocatalytique est catalysée par les produits de la réaction. Son mécanisme est de type :  $A + R \rightarrow R + R$  ( $-r_A = kC_A^a C_R^r$ )

Les graphes représentés sur la Figure III.8 comparent quelques solutions pour obtenir une conversion élevée : réacteur piston ou agité seul, association d'un réacteur agité suivi d'un réacteur piston.

- Si  $X_{As} < X_{Aopt}$ , le réacteur agité est plus efficace que le réacteur piston.
- Si  $X_{As} > X_{Aopt}$ , le réacteur piston est plus efficace que le réacteur agité.

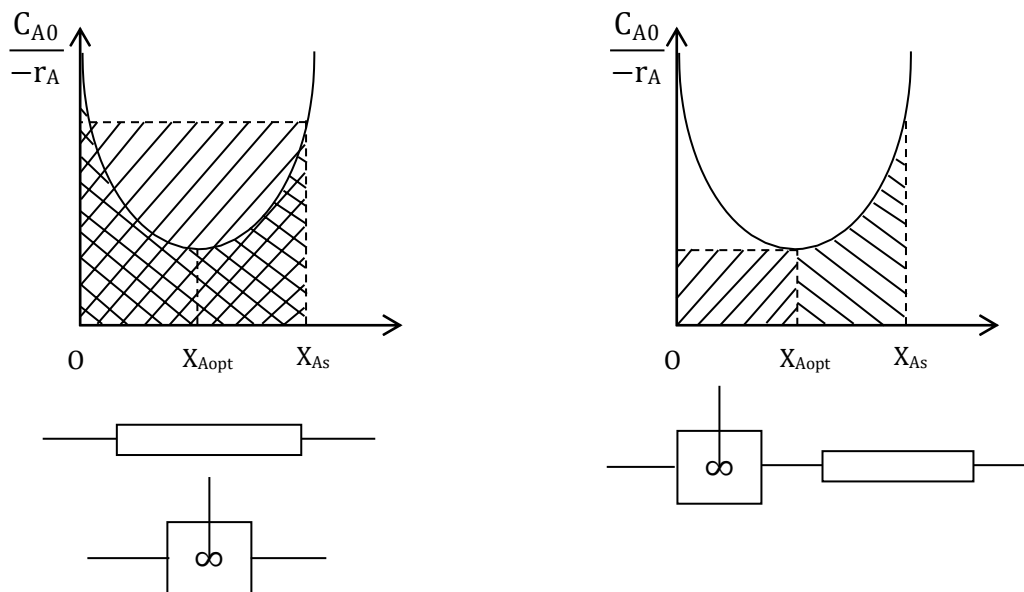
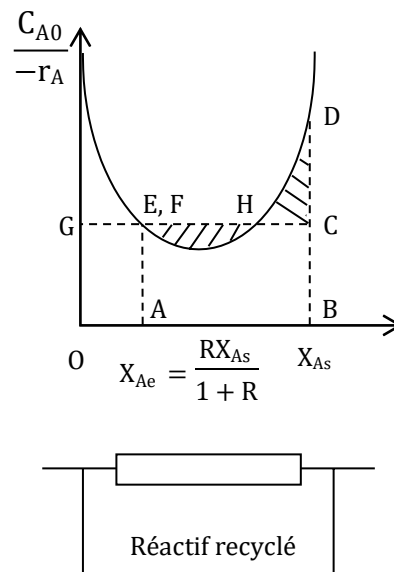


Figure III.8 : Optimisation d'une réaction autocatalytique

Par conséquent, pour les réactions autocatalytiques, le réacteur agité est plus efficace à faible conversion et le réacteur piston à forte conversion. L'association d'un réacteur agité suivi d'un réacteur piston est avantageuse à forte conversion.

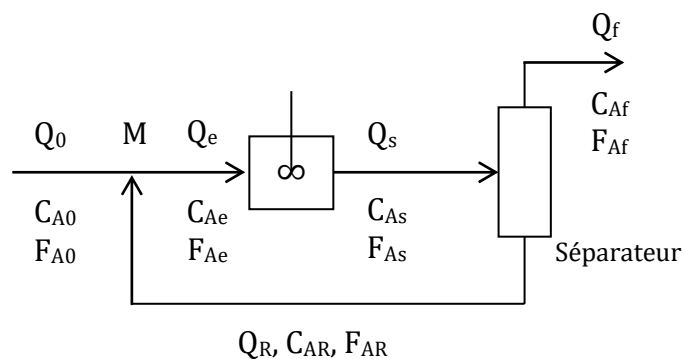
Le réacteur piston à recyclage est intéressant dans la mise en œuvre des réactions autocatalytiques. Pour une conversion en sortie  $X_{As}$  fixée, il existe un taux de recyclage optimal qui permet de réaliser l'opération avec un temps de passage minimal. La Figure III.9 présente l'optimisation d'une réaction autocatalytique à l'aide d'un réacteur piston à recyclage. A l'optimum, les deux surfaces hachurées sont égales. La surface OBCG est égale au temps de passage  $\tau$  optimal. Cela signifie que  $(1/-r_A)$  à l'entrée du réacteur piston est égal à la moyenne de  $(1/-r_A)$  dans tout le réacteur.



**Figure III.9:** Optimisation d'une réaction autocatalytique à l'aide d'un réacteur piston à recyclage

### Réacteur agité à recyclage

Généralement, ce réacteur est utilisé en association avec un séparateur (distillateur, extracteur, ... etc.) ce qui permet de traiter le mélange à la sortie du réacteur avant de le renvoyer à l'entrée.



---

Dans ce cas de figure, il faut faire des bilans de matière :

- dans la zone parfaitement agitée
- au nœud d'entrée (point M)
- au niveau du séparateur

Ces bilans de matière dépendent des conditions ou des données spécifiques à un problème donné.

## Chapitre IV

### Réacteurs chimiques homogènes isothermes à réactions multiples.

#### Optimisation du rendement et de la sélectivité

##### Définitions

La plupart des réactifs se transforment de plusieurs manières et les produits formés subissent des réactions secondaires (ou parasites). Il existe une grande diversité de réactions multiples. Ces réactions peuvent être considérées comme une combinaison de deux modes primaires de réactions :

- Compétitives ou parallèles. Exemple :  $A \rightarrow B$  et  $A \rightarrow C$  ou  $A \begin{matrix} \nearrow B \\ \searrow C \end{matrix}$
- Consécutives ou en série. Exemple :  $A \rightleftharpoons B \rightarrow C$

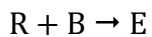
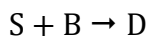
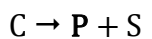
Dans ce chapitre, on traitera la relation entre la distribution des produits et de la taille des réacteurs permettant une meilleure conversion des réactifs. Dans la majorité des cas, la sélectivité du réacteur pour le produit désiré est un critère plus important que la conversion. Cette étude se fera par la détermination de la taille minimale des réacteurs pour réaliser les systèmes de réactions multiples en marche isotherme et sans dilatation et par la distribution optimale des produits.

##### Chemin optimal

Le chemin optimal est l'ensemble des opérations qui mènent à la production maximale du produit désiré.

Soit les réactions multiples suivantes tels que :

A est le réactif-clé et P le produit désiré



L'ensemble de ces réactions correspond au chemin optimal permettant d'obtenir le produit désiré P

Ces deux réactions sont des réactions parasites

L'addition des quatre premières réactions permet d'écrire l'équation caractéristique:



De manière générale :



$\nu$  : nombre de mole P qui peut être produit à partir d'une mole de A. Dans l'exemple précédent,  $\nu = 2$ .

## Rendements

### Rendement opératoire global $Y_{P/A}$

C'est la quantité de P obtenue rapportée à celle de A à l'état initial :

$$Y_{P/A} = \frac{n_P}{\nu n_{A0}} \quad (\text{IV. 1})$$

### Rendement relatif global (ou intégral) $\Phi_{P/A}$

C'est la quantité de P obtenue rapportée à celle de A convertie :

$$\Phi_{P/A} = \frac{n_P}{\nu(n_{A0} - n_A)} \quad (\text{IV. 2})$$

### Rendement relatif différentiel $\Phi'_{P/A}$

C'est la quantité de P obtenue rapportée à celle de A convertie. Cette grandeur est instantanée :

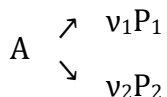
$$\Phi'_{P/A} = \frac{dn_P/dt}{-\nu dn_A/dt} = \frac{R_P}{-\nu R_A} \quad (\text{IV. 3})$$

Tels que :

$R_P$  et  $R_A$  : sont les débits instantanés de production de P et A respectivement.

## Sélectivité

Soit une transformation pouvant donner deux produits  $P_1$  et  $P_2$  à partir d'un même réactif A :



### Sélectivité globale (ou intégrale) $S_{1/2}$

$$S_{1/2} = \frac{n_{P1} \nu_{P2}}{n_{P2} \nu_{P1}} \quad (\text{IV. 4})$$

### Sélectivité différentielle (ou instantanée ou ponctuelles) $S'_{1/2}$

$$S'_{1/2} = \frac{R_{P1} v_{P2}}{R_{P2} v_{P1}} \quad (\text{IV. 5})$$

Remarque : dans le cas de réacteurs continus, il suffit de remplacer les nombres de moles  $n_j$  par les flux molaires  $F_j$  dans les définitions précédentes.

### Taux de produits parasites $\Pi_{P/A}$

Soit la réaction :  $A + \dots \rightarrow \nu P + S + \dots$  (P est le produit désiré)

Le taux de produits parasites est défini comme étant la quantité de produits parasites par rapport à la quantité initiale de A :

$$\Pi_{P/A} = \frac{\nu(n_{A0} - n_A) - n_P}{\nu n_{A0}} = X_A - Y_{P/A}$$

#### Réactions

#### compétitives

<sup>1</sup> ↗  $\nu P$  Considérons le  
↘ Produits parasites  
schema :

A

### Expressions des rendements dans le cas des réacteurs fermé (RF) ou piston

(RP) A partir de l'équation (I.25) § I.2.1.1.3,  $n_P$  peut s'écrire:

$$n_P = \nu n_0 \chi_1$$

Si le réactif A est pur :  $n_0 = n_{A0}$

Les rendements opératoire global (équation (IV.1)) et relatif global (équation (IV.2)) s'écrivent :

$$Y_{P/A} = \chi_1 \quad (\text{IV. 6})$$

$$\Phi_{P/A} = \frac{Y_{P/A}}{X_A} \quad (\text{IV. 7})$$

Le rendement relatif différentiel (équation (IV.3) s'écrit :



$$\Phi'_{P/A} = \frac{R_P}{-vR_A} = \frac{dn_P}{-vdn_A} = \frac{d\chi_1}{dX_A} = \frac{dY_{P/A}}{dX_A}$$

$$dY_{P/A} = \Phi'_{P/A} dX_A$$

D'où :

$$Y_{P/A} = \int_0^{X_A} \Phi'_{P/A} dX_A \quad (IV. 8)$$

A partir de l'expression du rendement  $\Phi_{P/A}$  (équation (IV.7)), on déduit :

$$\Phi_{P/A} = \frac{1}{X_{A0}} \int_0^{X_A} \Phi'_{P/A} dX_A \quad (IV. 9)$$

### Expressions des rendements dans le cas d'un réacteur agité continu (RAC)

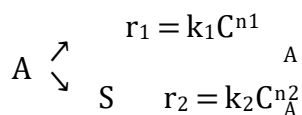
Le rendement relatif différentiel  $\Phi'_{P/A}$  est constant dans tout le réacteur, d'où l'expression du rendement  $\Phi_{P/A}$  (l'équation (IV.9)) :

$$\Phi_{P/A} = \Phi'_{P/A} \quad (IV. 10)$$

Soit :

$$Y_{P/A} = \Phi'_{P/A} X_A \quad (IV. 11)$$

### Aspect qualitatif P



P étant le produit désiré, il s'agit de produire au maximum P et au minimum S, ce qui revient à augmenter la sélectivité différentielle :

$$\frac{r_P}{r_S} = \frac{k_1}{k_2} C_A^{n_1 - n_2}$$

Ce rapport dépend de  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $C_A$ ,  $n_1$  et  $n_2$  et implicitement de la température  $T$  et de la pression  $P$ . En marche isotherme, lorsque  $P$ ,  $n_1$  et  $n_2$  sont constants pour une cinétique donnée :  $r_P/r_S = f(C_A)$ .

### Etude paramétrique

- Si  $n_1 > n_2$

Le rapport  $r_P/r_S$  augmente avec l'augmentation de  $C_A$ . Par conséquent, il faut maintenir  $C_A$  élevée en utilisant :

- Un réacteur fermé ou piston
- Alimentation pure sans inertes ou opérer sous forte pression en phase gazeuse
- Le réactif A non converti doit être séparé puis recyclé à l'entrée
- **Si  $n_1 = n_2$**

Le rapport  $r_P/r_S$  est constant. La distribution des produits est indépendante de la concentration  $C_A$  ou du type de réacteur.

- **Si  $n_1 < n_2$**

Le rapport  $r_P/r_S$  augmente avec la diminution  $C_A$ . Donc, il faut maintenir  $C_A$  basse en utilisant :

- Un réacteur agité continu
- Une alimentation diluée
- Augmenter la proportion d'inertes

### Aspect quantitatif

L'expression du rendement relatif global (équation (IV.2)) s'écrit :

$$\Phi_{P/A} = \frac{C_P}{C_{A0} - C_A}$$

L'expression du rendement relatif différentiel (équation (IV.3)) s'écrit :

$$\Phi'_{P/A} = \frac{R_P}{-R_A} = \frac{r_1}{r_1 + r_2} = \frac{1}{1 + \frac{k_2}{k_1} C_A^{n_2 - n_1}} \quad (\text{IV. 12})$$

Avec :  $v = 1$  et  $R_P = r_P = r_1$

### Relation entre $\Phi_{P/A}$ et $\Phi'_{P/A}$

Cas d'un réacteur fermé (RF) ou piston (RP)

$$\Phi_{P/A} = \frac{C_P}{C_{A0} - C_A} \quad \text{et} \quad \Phi'_{P/A} = \frac{dC_P}{-dC_A}$$

$$C_P = \int_{C_A}^{C_{A0}} \Phi'_{P/A} dC_A \quad (\text{IV. 13})$$

D'où :

$$\Phi_{P/A} = \frac{1}{C_{A0} - C_A} \int_{C_A}^{C_{A0}} \Phi'_{P/A} dC_A \quad (\text{IV. 14})$$

En remplaçant  $\Phi'_{P/A}$  par son expression (équation (IV.12)), on obtient :

$$\Phi_{P/A} = \frac{1}{C_{A0} - C_A} \frac{C_{A0}}{C_A} \frac{dC_A}{1 + \frac{k_2}{k_1} C_A^{n2-n1}} \quad (IV. 15)$$

### Cas d'un réacteur agité continu (RAC)

$$\Phi_{P/A} = \frac{C_P}{C_{A0} - C_A}$$

Le rendement relatif différentiel  $\Phi'_{P/A}$  est constant dans tout le réacteur :

$$\Phi'_{P/A} = \frac{dC_P}{-dC_A} = \frac{C_P}{C_{A0} - C_A}$$

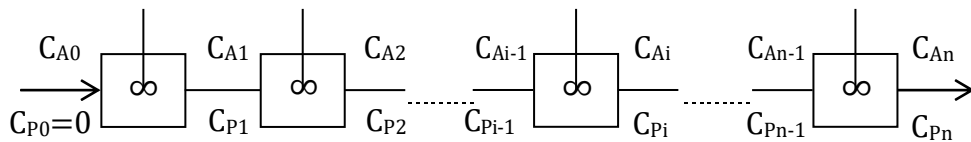
$$C_P = \Phi'_{P/A} (C_{A0} - C_A) \quad (IV. 16)$$

Tel que :  $C_{P0} = 0$

On retrouve ainsi l'équation (IV.10) :  $\Phi_{P/A} = \Phi'_{P/A}$

$$\Phi_{P/A} = \frac{1}{1 + \frac{k_2}{k_1} C_A^{n2-n1}} \quad (IV. 17)$$

### Cas d'une cascade de n réacteurs agités continus (nRAC) en série



$$1^{\text{er}} \text{ RAC} : \Phi_{1P/A} = \frac{C_{P1}}{C_{A0} - C_{A1}} \Rightarrow C_{P1} = \Phi_{1P/A} (C_{A0} - C_{A1})$$

$$i^{\text{ème}} \text{ RAC} : \Phi_{iP/A} = \frac{C_{Pi} - C_{Pi-1}}{C_{Ai-1} - C_{Ai}} \Rightarrow C_{Pi} - C_{Pi-1} = \Phi_{iP/A} (C_{Ai-1} - C_{Ai})$$

$$n^{\text{ème}} \text{ RAC} : \Phi_{nP/A} = \frac{C_{Pn} - C_{Pn-1}}{C_{An-1} - C_{An}} \Rightarrow C_{Pn} - C_{Pn-1} = \Phi_{nP/A} (C_{An-1} - C_{An})$$

Pour toute la cascade :

$$\Phi_{P/A} \text{ cascade} = \frac{C_{Pn}}{C_{A0} - C_{An}} = \frac{\prod_{i=1}^n \Phi_{iP/A} (C_{Ai-1} - C_{Ai})}{C_{A0} - C_{An}} \quad (IV. 18)$$

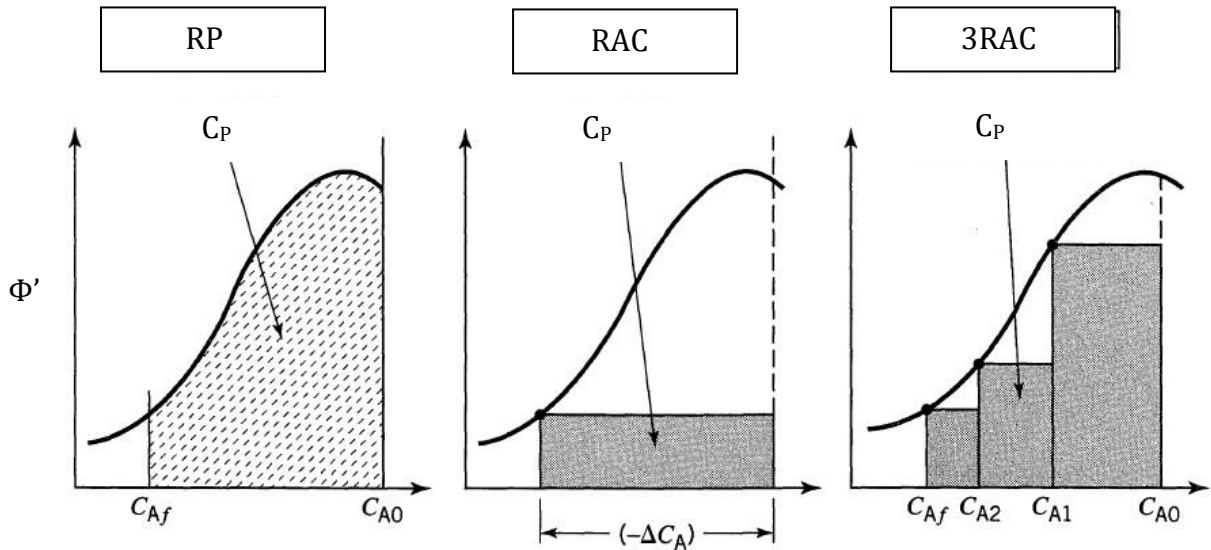
$$C_{Pn} = \prod_{i=1}^n \Phi_{iP/A} (C_{Ai-1} - C_{Ai}) = \prod_{i=1}^n \Phi'_{P/A} (C_{Ai-1} - C_{Ai}) \quad (IV. 19)$$

## Représentation graphique et choix du réacteur

Pour les différents types de réacteurs étudiés précédemment, la  $C_P$  est exprimée par :

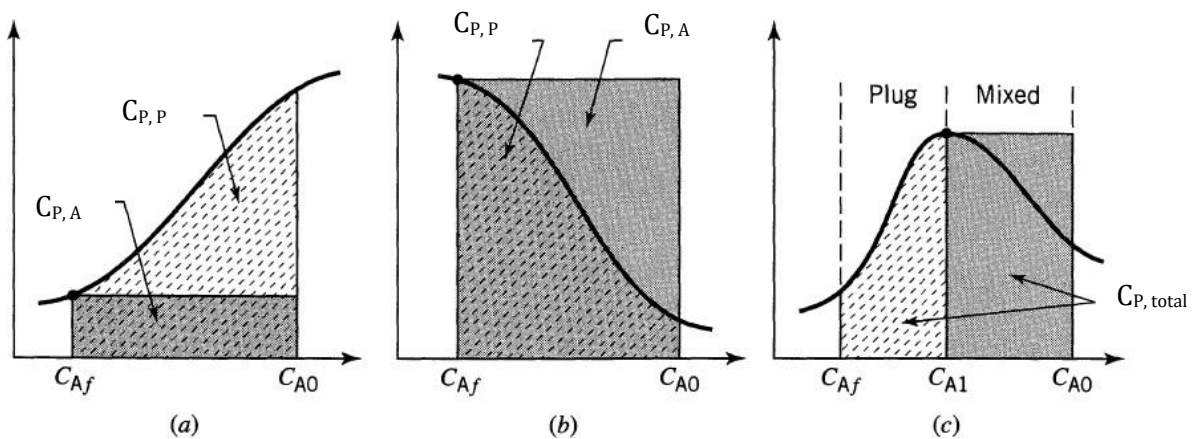
$$C_p = \Phi_{P/A}(C_{A0} - C_{An})$$

$C_P$  est également exprimée en fonction de  $\Phi'_{P/A}$  équations (IV.13), (IV.16) et (IV.19)). La Figure IV.1 permet de déterminer  $C_P$  pour les différents types de réacteurs. Pour les RAC et la cascade de nRAC en série, maximiser  $C_P$  revient à maximiser les rectangles.



**Figure IV.1 :** Représentation graphique du produit  $P$  désiré ou formé

L'allure des courbes représentant  $\Phi'_{P/A}$  en fonction de  $C_A$  détermine le type qui donne une répartition optimale du produit. La Figure IV.2 montre des formes typiques de ces courbes pour lesquelles les réacteurs à écoulement piston, parfaitement agité et l'association des de réacteurs idéaux (RAC suivie de RP) sont les meilleurs.

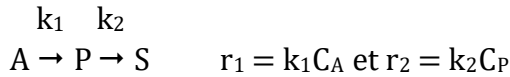


**Figure IV.2 :** Le schéma avec la plus grande surface produit plus  $P$  : (a) RP est le meilleur ( $n_1 > n_2$ ), (b) RAC est le meilleur ( $n_1 < n_2$ ), (c) association de RAC suivie de RP est meilleure.

Ces expressions de rendement différentiel nous permettent de relier la distribution du produit à partir de différents types de réacteurs et de rechercher le meilleur schéma de mise en contact.

### Réactions consécutives

Soit le système de réactions d'ordre 1 réalisé en milieu indilatable ( $\rho = C^{ste}$ ) et en marche isotherme :



Tels que :

P est le produit désiré. Le réactif-clé A est pur ( $C_{A0} = C_0$ ) et  $C_{P0} = C_{S0} = 0$

$$R_A = r_A = -r_1 = -k_1 C_A$$

$$R_P = r_1 - r_2 = k_1 C_A - k_2 C_P$$

$$R_S = r_2 = k_2 C_P$$

### Expressions des rendements dans le cas d'un réacteur fermé (RF) ou piston (RP)

Les bilans de matière sur les constituants A, P et S pour ce type de réacteurs s'écrivent :

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A$$

$$\frac{dC_P}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_P$$

$$\frac{dC_S}{dt} = k_2 C_P$$

On obtient après intégration :

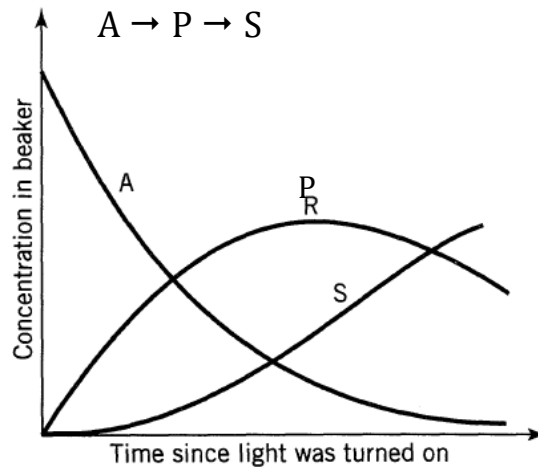
$$C_A = C_{A0} e^{-k_1 t}$$

$$C_P = \frac{k_1 C_{A0}}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

$$C_S = C_{A0} \left( 1 - \frac{k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t}}{k_2 - k_1} \right)$$

Remarque : dans le cas d'un RP, il suffit de remplacer t par  $\tau$ .

L'évolution de la concentration de A, P et S en fonction de du temps est représentée sur la Figure IV.3 :



**Figure IV.3 :** Concentration  $C_A$ ,  $C_P$  et  $C_S$  en fonction du temps

Au cours de ce processus, A disparaît et les produits P et S sont formés avec une distribution différente. La formation de P augmente avec la disparition de A jusqu'à atteindre un maximum puis commence à diminuer. Alors que la formation de S progresse lentement en fonction du temps.

$$\text{Le rendement opératoire global } Y_{P/A} = \frac{C_P}{C_{A0}}$$

$$\text{Le rendement opératoire global maximal (ou optimal) } Y_{P/Aopt} = \frac{C_{Popt}}{C_{A0}}$$

$$C_{Popt} \text{ correspond à } t_{opt} \Rightarrow \frac{dC_P}{dt} = 0$$

$$\frac{d}{dt} \frac{k_1 C_{A0}}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t} = 0$$

$$t_{opt} = \frac{1}{k_2 - k_1} \ln \frac{k_2}{k_1} \quad (IV. 20)$$

En remplaçant l'expression de  $t_{opt}$  dans l'équation de  $C_P$ , on obtient :

$$Y_{P/Aopt} = \frac{k_2}{k_1} \frac{k_2}{k_1 - k_2} \quad (IV. 21)$$

$$X_{Aopt} = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}} = 1 - e^{-k_1 t_{opt}}$$

D'où :

$$X_{Aopt} = 1 - \frac{k_2}{k_1} \frac{k_1}{k_1 - k_2} \quad (IV. 22)$$

Le rendement relatif global  $\Phi_{P/A} = \frac{C_P}{C_{A0} - C_A}$

En remplaçant  $C_P$  par son expression on obtient :

$$\Phi_{P/A} = \frac{k_1}{k_2 - k_1} \frac{e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}}{1 - e^{-k_1 t}} \quad (IV. 23)$$

Le rendement relatif différentiel  $\Phi'_{P/A} = \frac{dC_P/dt}{-dC_A/dt} = \frac{R_P}{-R_A} = \frac{r_1 - r_2}{r_1}$

$$\Phi'_{P/A} = \frac{k_2 e^{(k_1 - k_2)t} - k_1}{k_2 - k_1} \quad (IV. 24)$$

Il est important de souligner que la concentration de P est maximale lorsque  $\Phi'_{P/A} = 0$ , on aboutit aisément à l'expression de  $t_{opt}$  (équation (IV.20)) et à celles de  $Y_{opt}$  (équation (IV.21)) et  $X_{Aopt}$  (équation (IV.22)). Dans le cas d'un RP, il suffit de remplacer  $t$  par  $\tau$ .

La Figure IV.4 (a), représente  $Y_{P/A} = C_P/C_{A0}$  en fonction du temps (ou  $\tau$ ) et (b) en fonction de  $X_A$  pour différentes valeurs de  $k_2/k_1$  (le produit désiré est représenté par la lettre R). Cette figure illustre la façon dont ce rapport gouverne la réaction. La production maximale de P est d'autant plus importante que ce rapport est petit.

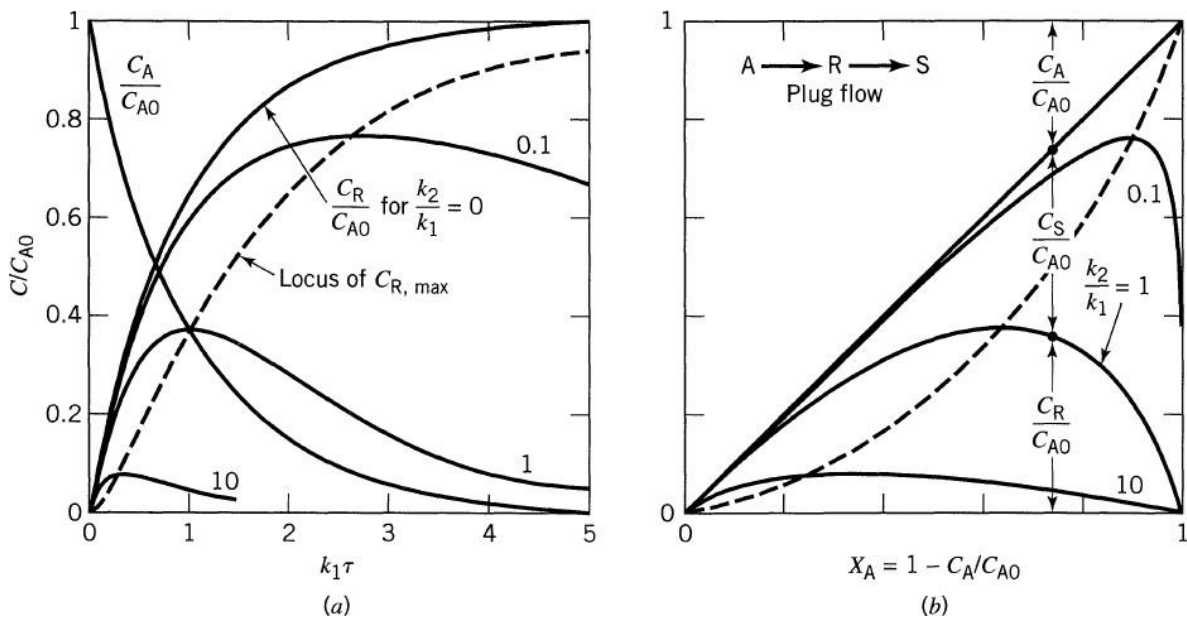


Figure IV.4 : (a), (b) Comportement des réactions de type :  $A \rightarrow R \rightarrow S$  dans un RF ou RP

### Expressions des rendements dans le cas d'un réacteur agité continu

(RAC) Les bilans de matières sur les constituants A, P et S sur tout le réacteur s'écrivent:

$$\tau = \frac{C_{A0} - C_A}{-r_A} = \frac{C_{A0} - C_A}{k_1 C_A} \Rightarrow C_A = \frac{C_{A0}}{1 + k_1 \tau}$$

$$\tau = \frac{C_{P0} - C_P}{-R_P} = \frac{C_P}{r_1 - r_2} = \frac{C_P}{k_1 C_A - k_2 C_P} \Rightarrow C_P = \frac{k_1 \tau C_A}{1 + k_2 \tau} = \frac{k_1 \tau C_{A0}}{(1 + k_1 \tau)(1 + k_2 \tau)}$$

$$\tau = \frac{C_{S0} - C_S}{-r_S} = \frac{C_S}{r_2} = \frac{C_S}{k_2 C_P} \Rightarrow C_P = \frac{k_1 k_2 \tau^2 C_{A0}}{(1 + k_1 \tau)(1 + k_2 \tau)}$$

Le rendement opératoire global  $Y_{P/A} = \frac{C_P}{C_{A0}}$

Soit :

$$Y_{P/A} = \frac{k_1 \tau}{(1 + k_1 \tau)(1 + k_2 \tau)} \quad (IV. 25)$$

$$Y_{P/Aopt} = \frac{C_{Popt}}{C_{A0}}$$

$C_{Popt}$  correspond à  $\tau_{opt} \Rightarrow \frac{dC_P}{dt} = 0$

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{k_1 \tau C_{A0}}{(1 + k_1 \tau)(1 + k_2 \tau)} \right) = 0$$

$$\tau_{opt} = \frac{1}{k_1 k_2} \quad (IV. 26)$$

Soit :

$$Y_{P/Aopt} = \frac{k_1}{k_1 + k_2} \quad (IV. 27)$$

$$X_{Aopt} = \frac{\overline{k_1}}{k_1 + \overline{k_2}} \quad (IV. 28)$$

A partir des équations (IV.27) et (IV.28) :

$$Y_{P/Aopt} = X_{Aopt}^2 \quad (IV. 29)$$

Dans ce type de réacteur :



$$\Phi_{P/A} = \Phi'$$

$$\Phi_{P/A} = \frac{C_P}{C_{A0} - C_A}$$

$$\Phi'_{P/A} = \frac{R_P}{-R_A} = \frac{r_1 - r_2}{r_1} = \frac{k_1 C_A - k_2 C_P}{k_1 C_A} = \frac{1}{1 + k_2 \tau}$$

D'où :

$$\frac{C_P}{C_{A0} - C_A} = \frac{1}{1 + k_2 \tau} \quad (IV. 30)$$

La Figure IV.5 (a), représente  $Y_{P/A} = C_P/C_{A0}$  en fonction  $\tau$  et (b) en fonction de  $X_A$  pour différentes valeurs de  $k_2/k_1$  (le produit désiré est représenté par la lettre R). Cette figure illustre la façon dont ce rapport gouverne la réaction. Comme dans le cas d'un réacteur piston, la production maximale de P est d'autant plus importante que ce rapport est petit. La comparaison du rendement opératoire  $Y_{P/A}$  représenté sur les Figures IV.4 et IV.5 montre qu'il est plus élevé dans le réacteur piston (RP) ou fermé (RF) que dans le réacteur agité continu (RAC) quelle que soit la valeur de  $k_2/k_1$ .

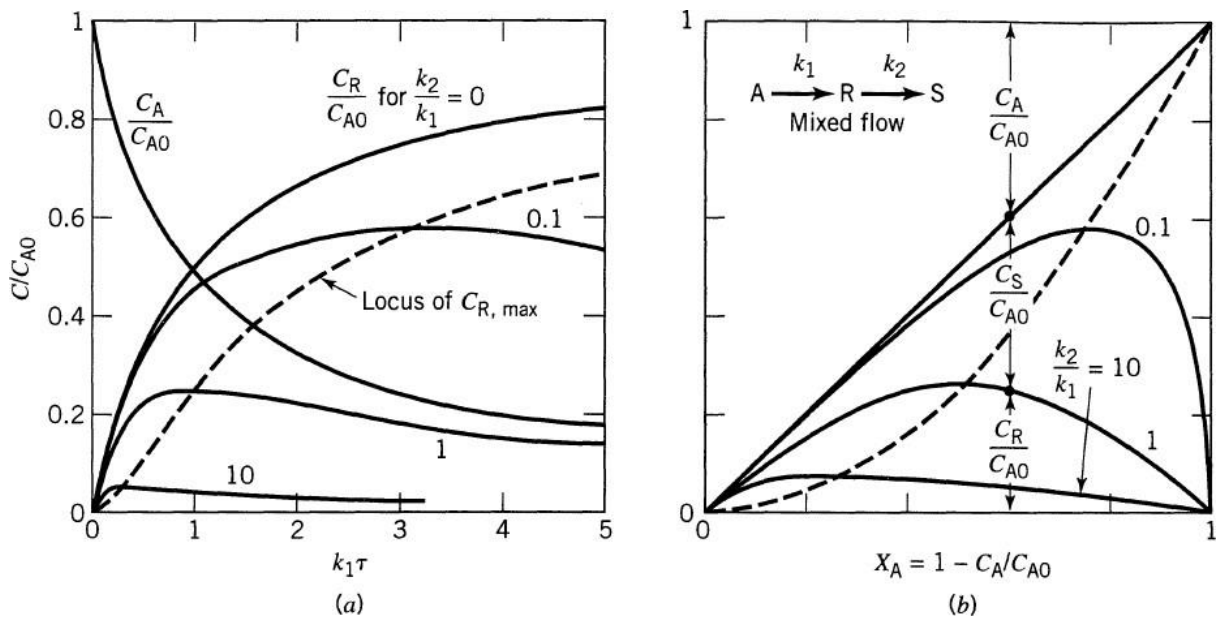


Figure IV.5 : (a), (b) Comportement des réactions de type :  $A \rightarrow R \rightarrow S$  dans un RAC

### Exemple d'application

Pour les réactions successives  $A \rightarrow R \rightarrow S$  d'ordre 1. Quelles sont les valeurs de  $Y_{R/Aopt}$  et  $X_{Aopt}$  dans le cas d'un réacteur piston et d'un réacteur agité continu:

- Si  $k_2/k_1 = 1$
- Si  $k_2/k_1 = 0,1$

## Solution

- Si  $k_2/k_1 = 1$

Réacteur piston (RP)

A partir des équations (IV.21) et (IV.22) :

$$Y_{R/Aopt} = 0,368 \text{ et } X_{Aopt} = 0,632$$

Réacteur agité continu (RAC)

A partir des équations (IV.27) et (IV.28) ou (IV.29) :

$$Y_{R/Aopt} = 0,25 \text{ et } X_{Aopt} = 0,5$$

- Si  $k_2/k_1 = 0,1$

Pour le réacteur piston (RP) :  $Y_{R/Aopt} = 0,774$  et  $X_{Aopt} = 0,922$

Pour le réacteur agité continu (RAC) :  $Y_{R/Aopt} = 0,577$  et  $X_{Aopt} = 0,759$

## Réactions mixtes

### Aspect qualitatif

Ces réactions mettent en jeu une combinaison simple de réactions en série et en parallèle. Dans cette dernière partie du chapitre, nous considérerons les réactions mixtes (série-parallèle) suivantes :



R étant le produit désiré. En se basant sur le raisonnement de Levenspiel, il y a trois procédures pour conduire la réaction (voir Figure IV.6) :

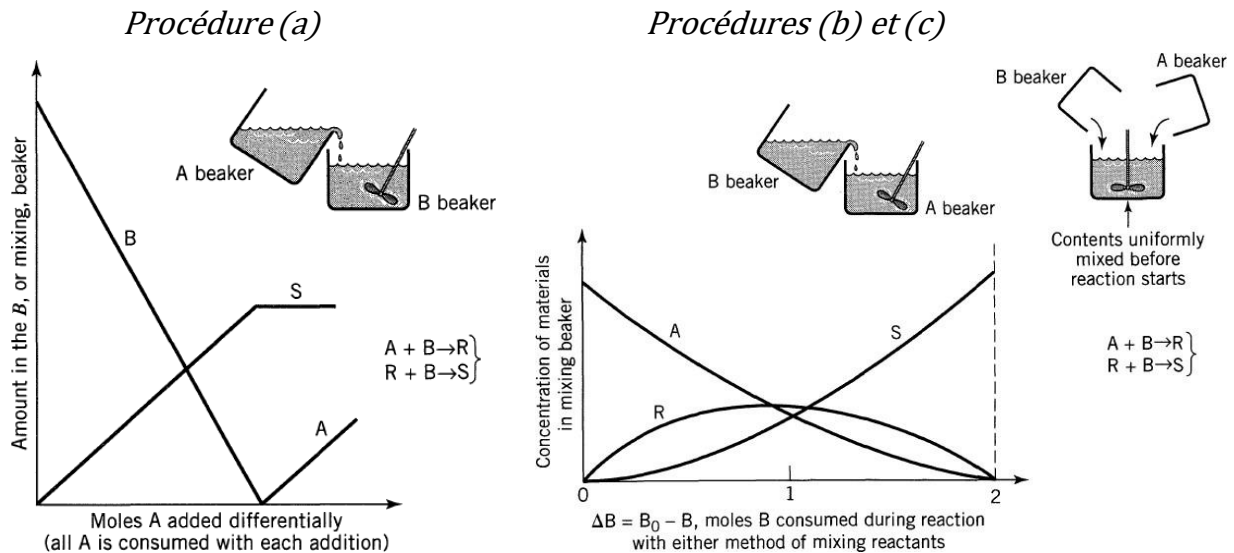
Procédure (a) : A est ajouté lentement dans B. A donne R qui est immédiatement transformé en S par réaction avec l'excès de B. R reste constamment nul comme illustré sur le diagramme de la Figure IV.6 (a).

Procédure (b) : B est ajouté lentement dans tout le A. B donne immédiatement R qui ne se transforme pas puisque B est ajouté en faible quantité. On observe une évolution optimale pour R (Figure IV.6 (b)).

Procédure (c) : A et B sont totalement mélangés dès le début. Dès que R est formé, il entre en compétition avec A pour réagir avec B. Mais comme A est en excès comparé à R,

c'est A qui réagit préférentiellement. R évolue également suivant une courbe optimale (même diagramme de la Figure IV.6 (b) et (c)).

Pour une sélectivité maximale en R. Si la réaction est lente : Réacteur fermé avec la procédure (c). Si la réaction est rapide : Réacteur semi-fermé agité.



**Figure IV.6:** distribution des constituants pour chaque procédure de mélange présentée (a), (b) et (c)

### Aspect quantitatif

#### Cas d'un réacteur fermé (RF) ou piston (RP)

Pour le système de réactions mixtes présenté ci-dessus (§ IV.4.1) et en supposant que la réaction est irréversible, élémentaire et de densité constante, les expressions de vitesse sont données par :

$$R_A = r_A = \frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A C_B$$

$$R_B = \frac{dC_B}{dt} = -k_1 C_A C_B - k_2 C_R C_B$$

$$R_R = \frac{dC_R}{dt} = k_1 C_A C_B - k_2 C_R C_B$$

$$R_S = r_S = \frac{dC_S}{dt} = k_2 C_R C_B$$

$$\frac{R_R}{R_A} = \frac{dC_R}{dC_A} = -1 + \frac{k_2 C_R}{k_1 C_A}$$

La résolution de cette équation différentielle (avec  $C_{R0} = 0$ ) donne :

$$\frac{C_R}{C_{A0}} = \frac{1}{1 - k_2/k_1} \frac{C_A}{C_{A0}} - \frac{C_A}{C_{A0}}, \quad \frac{k_2}{k_1} \neq 1$$

$$\frac{C_R}{C_{A0}} = \frac{C_A}{C_{A0}} \ln \frac{C_{A0}}{C_A}, \quad \frac{k_2}{k_1} = 1$$

Avec un maximum de  $C_R$  à :

$$\frac{C_{Rmax}}{C_{A0}} = \frac{k_1}{k_2} \frac{k_2 - k_1}{k_2}, \quad \frac{k_2}{k_1} \neq 1$$

$$\frac{C_{Rmax}}{C_{A0}} = \frac{1}{e} = 0,368, \quad \frac{k_2}{k_1} = 1$$

### Cas d'un Réacteur agité continu

L'écrire du bilan de matière sur les constituants A et R donne :

$$\tau = \frac{C_{A0} - C_A}{-r_A} = \frac{C_{A0} - C_A}{k_1 C_A C_B}$$

$$\tau = \frac{-C_R}{-r_R} = \frac{-C_R}{k_2 C_R C_B - k_1 C_A C_B}$$

$$\frac{C_{A0} - C_A}{k_1 C_A C_B} = \frac{-C_R}{k_2 C_R C_B - k_1 C_A C_B}$$

En réarrangeant cette équation on obtient :

$$\frac{-C_R}{C_{A0} - C_A} = -1 + \frac{k_2 C_R}{k_1 C_A}$$

La résolution de cette équation donne :

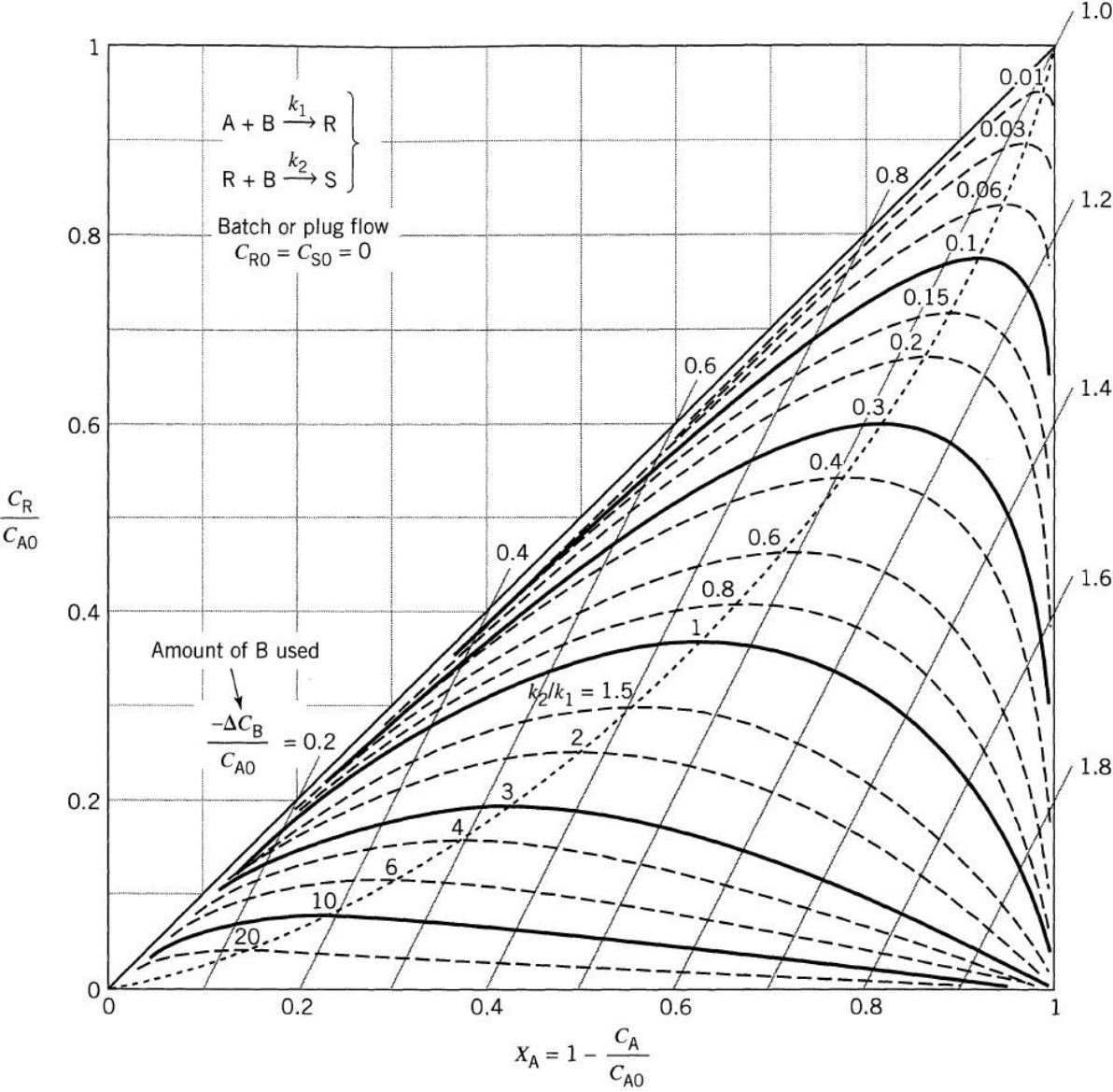
$$C_R = \frac{C_A(C_{A0} - C_A)}{C_A + (k_2/k_1)(C_{A0} - C_A)}$$

$$\frac{C_{Rmax}}{C_{A0}} = \frac{1}{1 + (k_2/k_1)^{1/2}}$$

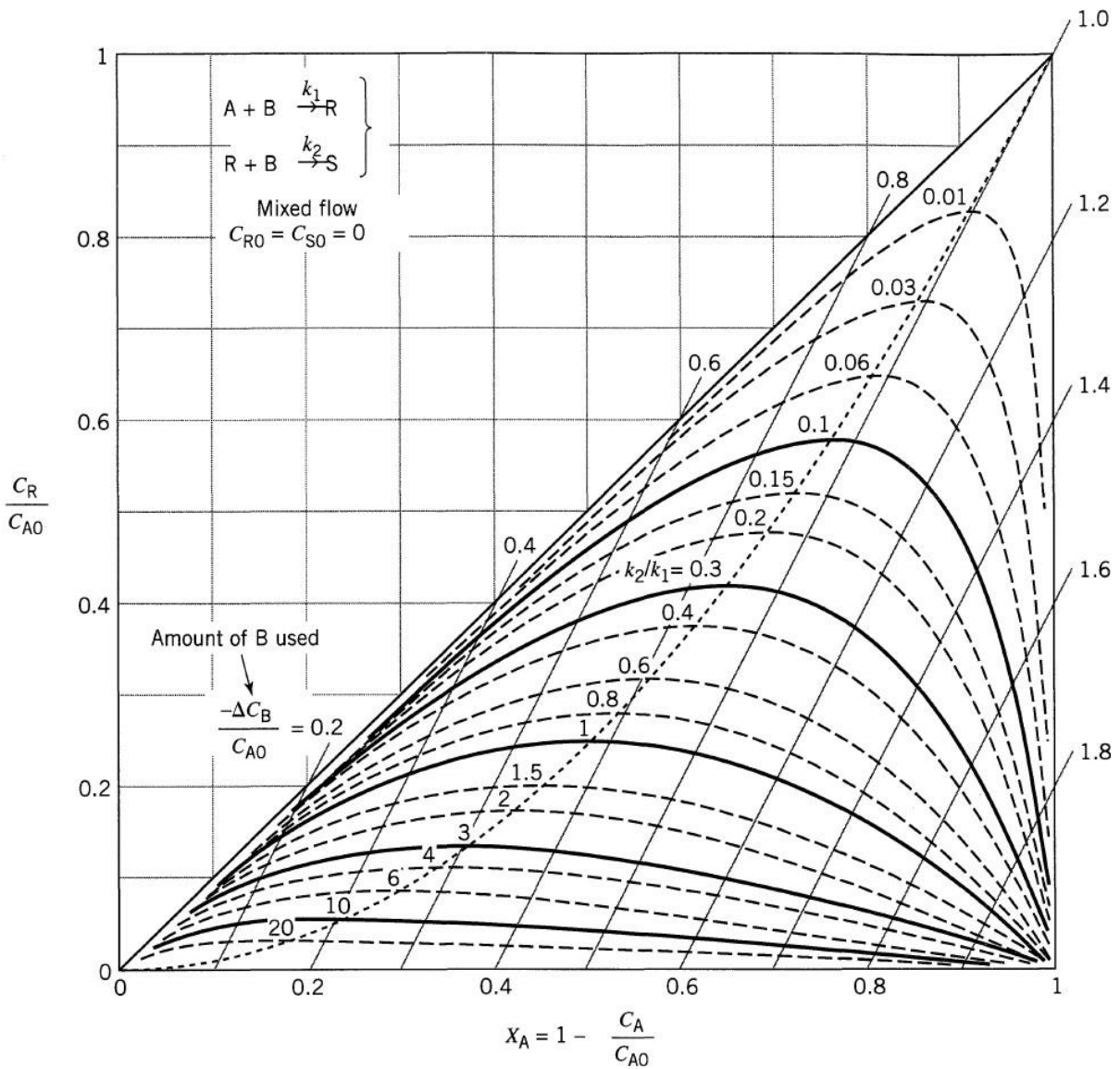
### Représentation graphique

La distribution des produits pour des réactions série-parallèle  $A + B \rightarrow R$  et  $R + B \rightarrow S$  dans un réacteur fermé ou piston et dans un réacteur agité continu est représentée sur les Figures IV.7 et IV.8 respectivement.

La comparaison avec les Figures IV.4 (b) et IV.5 (b) (réactions consécutives  $A \rightarrow R \rightarrow S$ ) montre que la distribution des produits est la même dans les deux cas. Le réacteur piston donne une concentration plus élevée de l'intermédiaire que le réacteur agité continu. Les droites de pente 2 sur ces graphiques montrent la quantité de B consommé pour atteindre un point particulier sur la courbe.



**Figure IV.7 :** distribution des produits dans un réacteur fermé ou piston pour des réactions élémentaires série-parallèle :  $A + B \rightarrow R$  et  $R + B \rightarrow S$



**Figure IV.8:** distribution des produits dans un réacteur agité continu pour des réactions élémentaires série-parallèle :  $A + B \rightarrow R$  et  $R + B \rightarrow S$

---

## Chapitre V

### Bilans énergétiques dans les réacteurs idéaux

#### Rappels de thermodynamique : influence des conditions physiques

Soit la réaction :  $\sum_j \alpha_j A_j = 0$ , exemple :  $aA \rightarrow rR + sS$

L'enthalpie de cette réaction est définie par :  $\Delta H_T = \sum_j \alpha_j \Delta H_j = \Delta H_T^0 + \Delta C_p \int_{T_0}^T dT$

L'entropie de cette réaction est définie par :  $\Delta S = \sum_j \alpha_j S_j = \Delta S_T^0 + \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT$

Tels que :

$H_j$  et  $S_j$  : sont respectivement, l'enthalpie et l'entropie molaire partielle propre de  $A_j$

$\Delta C_p$  : est la variation de la capacité calorifique molaire des constituants actifs,  $J \cdot mol^{-1} K^{-1}$

$$\Delta C_p = \sum_j \alpha_j C_{p,j} \quad \text{Pour l'exemple : } \Delta C_p = rC_{p,R} + sC_{p,S} - aC_{p,A}$$

La capacité calorifique du constituant  $j$  dépend de la température :  $C_{p,j} = a_j + b_j T + c_j T^2$

$$C_{p,A} = a_A + b_A T + c_A T^2, \quad C_{p,R} = a_R + b_R T + c_R T^2 \quad \text{et} \quad C_{p,S} = a_S + b_S T + c_S T^2$$

Pour une réaction multiple :  $\sum_j \alpha_{ij} A_j = 0$ , les expressions de  $\Delta H_i$  et  $\Delta S_i$  sont :

$$\Delta H_i = \sum_j \alpha_{ij} H_j = \sum_j \alpha_{ij} \Delta H_{f,j} \quad \text{et} \quad \Delta S_i = \sum_j \alpha_{ij} S_j$$

Tel que :  $\Delta H_{f,j}$  est l'enthalpie de formation de  $A_j$

L'enthalpie libre standard de la réaction  $\Delta G^0$  est liée à la constante d'équilibre par :

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p$$

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}$$

D'où :

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (\text{relation de Van 't Hoff})$$

$$\text{Où : } \Delta G^0 = \Delta H - T\Delta S$$



$K_P$  la constante d'équilibre :

$$K_P = \prod_j P_j^{\alpha_j} \quad \text{avec } P_{je} = P \frac{y_{j0} + \alpha_j \chi_e}{1 + I}(1 + \epsilon \chi_e) \quad \text{cas d' une réaction simple}$$

En fonction de la concentration loi d'action de masse :

$$K_C = \prod_j C_j^{\alpha_j} \quad \text{avec } C_{je} = \frac{C_0 y_{j0} + \alpha_j \chi_e}{\beta (1 + \epsilon \chi_e)} \quad \text{cas d' une réaction simple}$$

$$\text{Avec : } y_{j0} = \frac{n_{j0}}{n_0} \quad \text{et } \beta = 1$$

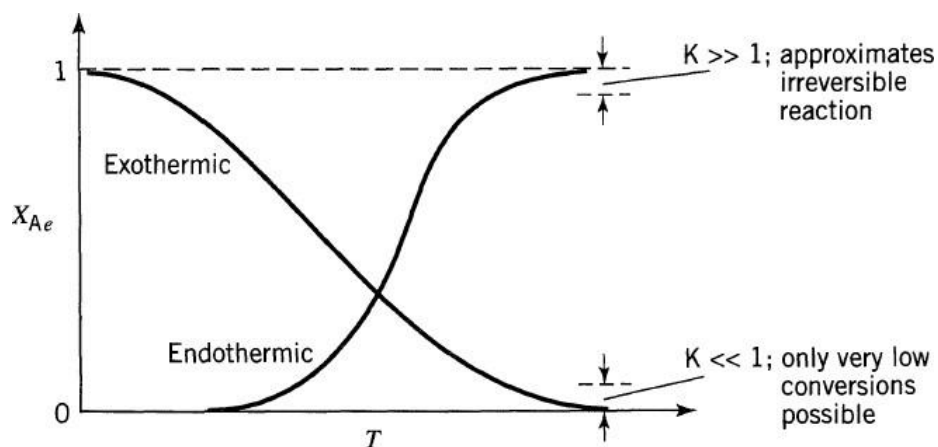
$$K_P = K_C RT^{\Delta\alpha}$$

Soit en phase gazeuse :

$$\prod_j \frac{y_{j0} + \alpha_j \chi_e}{1 + \epsilon \chi_e}^{\alpha_j} = K_P \frac{1 + I}{P}^{\Delta\alpha}$$

Si  $\Delta H > 0$ , la réaction est endothermique et  $\Delta H < 0$ , la réaction est exothermique.

Le taux de conversion de A à l'équilibre  $X_{Ae}$  ou l'avancement à l'équilibre  $\chi_e$ ) en fonction de la T est représenté sur la Figure V.1. Pour une augmentation de température, la conversion d'équilibre augmente pour les réactions endothermiques et diminue pour les réactions exothermiques. Pour une augmentation de la pression dans les réactions gazeuses, la conversion augmente lorsque le nombre de moles diminue avec la réaction et diminue lorsque le nombre de moles augmente avec la réaction. Une diminution des inertes pour toutes les réactions agit de la même manière qu'une augmentation de la pression dans les réactions gazeuses.



**Figure V.1 :** Effet de T sur le taux de conversion de A à l'équilibre  $X_{Ae}$

## Réglage optimal de la température d'un réacteur

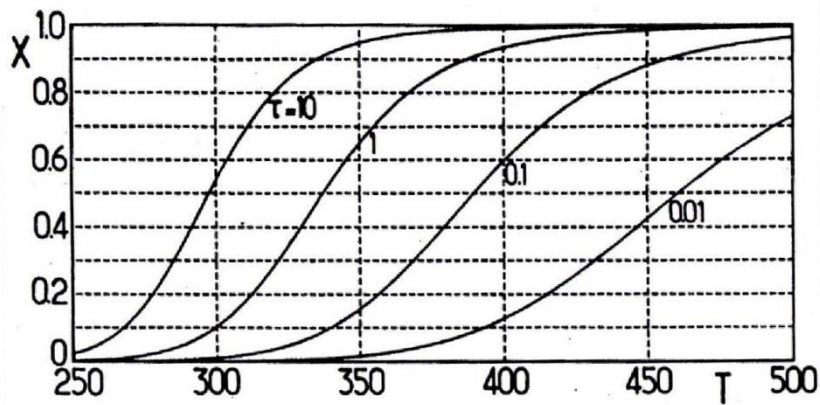
Considérons le cas d'une réaction simple irréversible d'ordre 1 en milieu indilatable en marche isotherme :  $A \rightarrow B$ . D'après la loi d'Arrhenius :  $r(X_A, T) = k_0 e^{-E/RT} C_{A0} (1 - X_A)$

Dans un réacteur piston (RP) et dans un réacteur agité continu (RAC) isothermes de temps de passage  $\tau_p$  et  $\tau_A$ , les taux de conversion respectifs :

$$\text{RP : } X_A = 1 - \exp -k_0 \tau_p \exp -E/RT$$

$$\text{RAC : } X_A = \frac{k_0 \tau_A \exp -E/RT}{1 + k_0 \tau_A \exp -E/RT}$$

L'allure des courbes  $X_A(T)$  iso- $\tau$ , représentée sur la Figure V.2 est la même dans les deux cas : le RP est plus efficace que le RAC. On observe une courbe en S qui traduit le démarrage de la réaction quand on augmente progressivement la température. Les courbes iso- $\tau$  se décalent vers les basses températures lorsque  $\tau$  augmente.



**Figure V.2 :** Courbes  $X_A(T)$  iso- $\tau$ . Cas de réaction irréversible

Dans le cas d'une réaction équilibrée  $A \rightleftharpoons B$  de vitesse :

$$r_{X_A, T} = k_1 C_{A0} (1 - X_A) - k_2 C_{A0} X_A$$

$$\text{Le taux de conversion à l'équilibre } X_{Ae}(T) : X_{Ae} = \frac{k_1}{k_1 + k_2}$$

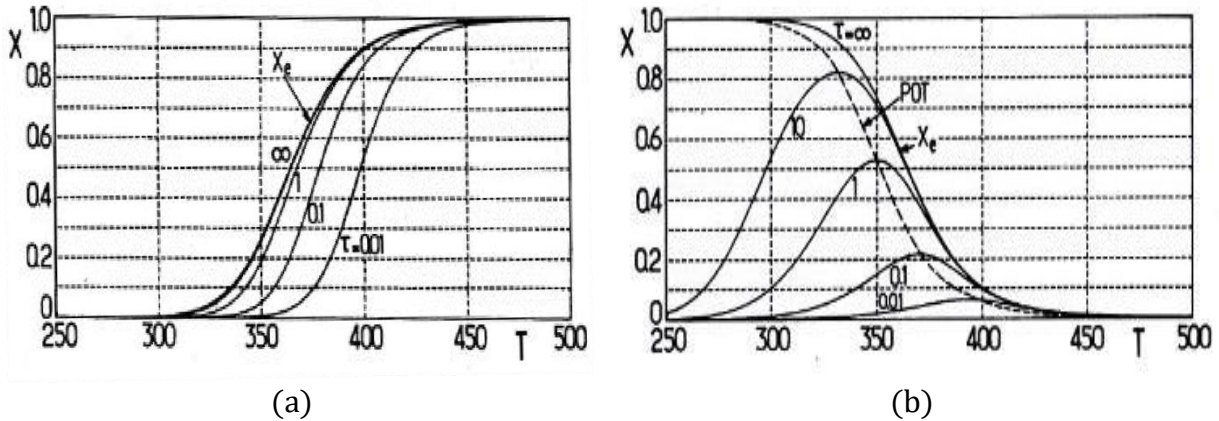
Les taux de conversion à l'équilibre dans les réacteurs RP et RAC :

$$\text{RP : } X_A = X_{Ae} (1 - \exp -k_1 \tau_p / X_{Ae})$$

$$\text{RAC : } X_A = X_{Ae} \frac{k_1 \tau_A}{k_1 \tau_A + X_{Ae}}$$

Pour une réaction endothermique (Figure V.3 (a)), les courbes iso- $\tau$  sont croissantes et situées à droite de la courbe iso- $\tau$  limite correspondant à la limite thermodynamique  $X_{Ae}(T)$  à  $\tau = \infty$ .

Pour une réaction exothermique (Figure V.3 (b)), la limite thermodynamique  $X_{Ae}$  est décroissante. Les courbes iso- $\tau$ , situées à gauche de la limite présente un maximum en fonction de la température où  $T_0$  est la température optimale de fonctionnement optimal à  $\tau$  donné. Cette courbe est définie par la progression optimale de la température (POT).



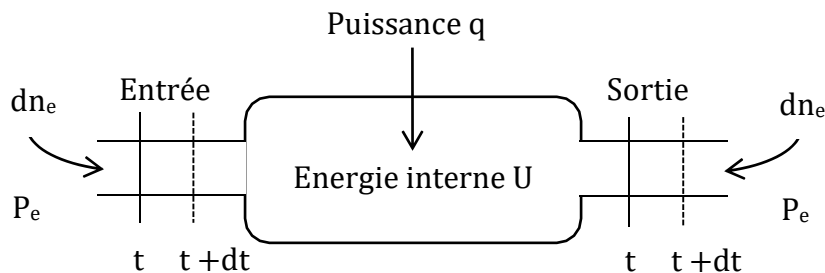
**Figure V.3:** Courbes  $X_A(T)$  iso- $\tau$ . Cas de réaction équilibrée: (a) réaction endothermique  $\Delta H > 0$  (b) réaction exothermique  $\Delta H < 0$

## Bilans énergétiques dans les réacteurs homogènes

### Formulation générale

Considérons un réacteur ouvert en régime quelconque.

### Cas du réacteur offrant au mélange réactionnel un volume invariable



En appliquant le premier principe de la thermodynamique, le bilan exprime que la quantité d'énergie interne entrant dans le réacteur énergie transportée par le mélange, travail des forces de pression, énergie transférée de l'extérieur est égale à la quantité d'énergie sortant augmentée de la quantité d'énergie interne s'accumulant dans le réacteur :

$$U_e dn_e + P_e V_e dn_e + q dt = U_s dn_s + P_s V_s dn_s + dU \quad (V.1)$$

Au temps  $dt$ , il entre  $dn_e$  moles de mélange avec  $U_e$ ,  $V_e$ ,  $P_e$  : énergie interne molaire partielle et volume molaire entrants et la pression à l'entrée, respectivement.

A la sortie,  $dn_s$  moles de mélange avec  $U_s, V_s, P_s$ .

Soit :

Les flux d'entrée et de sortie :  $F_e = dn_e/dt$  et  $F_s = dn_s/dt$

Les enthalpies molaires partielles molaires à l'entrée et à la sortie :

$$H_e = U_e + P_e V_e, \quad H_s = U_s + P_s V_s$$

Le bilan énergétique instantané s'écrit :

$$q = F_s H_s - F_e H_e + \frac{dU}{dt} \quad (V. 2)$$

Tels que :

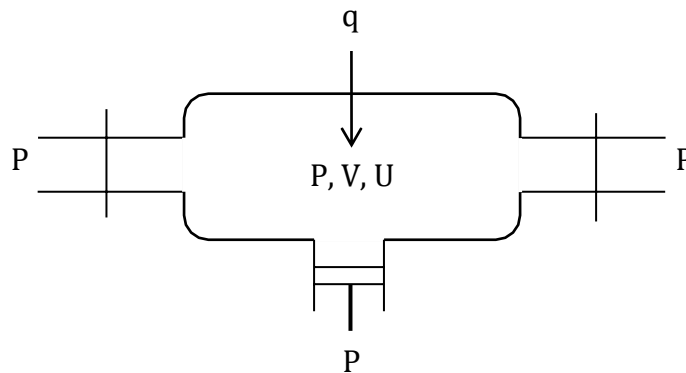
$q$  : puissance reçue par le système

$F_s H_s$  : flux d'enthalpie sortant

$F_e H_e$  : flux d'enthalpie entrant

$\frac{dU}{dt}$  : accumulation d' énergie interne dans le réacteur

**Cas du réacteur de volume variable et de pression P uniforme**



L'équation du bilan instantanée équation V.2 devient :

$$q = F_s H_s - F_e H_e + \frac{dH}{dt} - V \frac{dP}{dt} \quad (V. 3)$$

Avec :

$H = U + PV$  : enthalpie du réacteur et de son contenu.

$$dH = dU + p dV + V dP$$

Le terme  $-VdP/dt$  est en général faible, et nul si la pression du milieu extérieur est constante.

---

## Cas particuliers

Des cas particuliers des relations (V.2) et (V.3) peuvent être envisagés :

- Réacteur fermé à volume constant

$$q = \frac{dU}{dt} \quad (V.4)$$

- Réacteur fermé à pression constante

$$q = \frac{dH}{dt} \quad (V.5)$$

- Réacteur ouvert en régime permanent

$$q = F_s H_s - F_e H_e \quad (V.6)$$

### Réacteur fermé

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

$$H = H_R + \sum_j n_j H_j + n_I H_I \quad (V.7)$$

Tels que :  $H_j$  et  $H_I$  sont les enthalpies des constituants actifs et inertes respectivement et  $H_R$  l'enthalpie de l'équipement du réacteur.

En tenant compte de l'équation V.5 , l'enthalpie H devient :

$$q = \frac{dH_R}{dt} + \sum_j n_j \frac{dH_j}{dt} + \sum_j H_j \frac{dn_j}{dt} + n_I \frac{dH_I}{dt} \quad (V.8)$$

En introduisant les chaleurs spécifiques  $C_{pj}$ ,  $C_{pI}$  et  $C_R$  :

$$dH_j = C_{pj} dT, dH_I = C_{pI} dT \text{ et } dH_R = m_R C_R dT$$

En considérant le bilan de matière dans le cas de réaction multiple :  $\frac{dn_j}{dt} = V \sum_i \alpha_{ij} r_i$

L'enthalpie de réaction :  $\Delta H_i = \sum_j \alpha_{ij} H_j$

L'équation V.8 s'écrit :

$$q = n_0 \Gamma_P + m_R C_R \frac{dT}{dt} + V \sum_i r_i \Delta H_i \quad (V.9)$$

Le bilan exprimé par l'équation V.9 se traduit par :

$$\text{puissance reçue par le système} = \text{échauffement du réacteur et de son contenu} + \text{chaleur absorbée par les réactions chimiques} \quad (V.10)$$

Tels que :

$$n_0 \Gamma_P = \sum_j n_j C_{pj} + n_I C_{pI} \quad (V. 11)$$

Soit :

$$\Gamma_P = \sum_j y_j C_{pj} + I C_{pI}$$

$\Gamma_P$  : est la capacité calorifique d'une masse de mélange réactionnel provenant de la transformation d'une mole de constituants actifs dans l'état de référence.

En introduisant les avancements  $\chi_i$  des réactions tel que :  $r_i V = n_0 \frac{d\chi_i}{dt}$  et les puissances  $q = q/n_0$  reçue par une mole de constituants actifs dans l'état de référence, l'équation V.9 s'écrit :

$$q = \frac{q}{n_0} = \Gamma_P + \frac{m_R}{n_0} C_R \frac{dT}{dt} + \sum_i \Delta H_i \frac{d\chi_i}{dt} \quad (V. 12)$$

### Réacteur ouvert en régime permanent

Le bilan énergétique d'un RAC est l'équation (V.6) :  $q = F_s H_s - F_e H_e$

Le flux d'enthalpie transporté par le mélange est :

$$FH = \sum_j F_j H_j + F_I H_I \quad (V. 13)$$

En supposant les chaleurs spécifiques constantes, les enthalpies molaires varient en fonction de la température :

$$H_{js} = H_{je} + C_{pj} T_s - T_e \quad (V. 14)$$

$T_s$  et  $T_e$  sont les températures de sortie et d'entrée du réacteur.

En appliquant l'équation V.13 à l'entrée et à la sortie du réacteur et en utilisant l'équation V.14), l'équation du bilan (V.6) s'écrit :

$$q = F_0 \Gamma_{Pe} T_s - T_e + \sum_j F_{js} - F_{je} H_{js} \quad (V. 15)$$

Avec :

$$F_0 \Gamma_{Pe} = \sum_j F_{je} C_{pj} + F_I C_{pe} \quad (V. 16)$$

Cette équation en régime permanent est analogue à l'équation V.11 d'un RF.

En introduisant les avancements :  $F_{js} - F_{je} = F_0 \sum_i \alpha_{ij} \chi_{js} - \chi_{je}$

L'équation V.15 s'écrit :

$$q = F_0 \Gamma_{Pe} T_s - T_e + F_0 \sum_i \chi_{js} - \chi_{je} \Delta H_{is} \quad (V. 17)$$

Le sens physique de l'équation V.17 est proche de celui de l'équation V.10 :

$$\text{puissance recue par le système} = \text{échauffement du malange à la traversée du réacteur} + \text{chaleur absorbée par les réactions chimiques} \quad (V. 18)$$

Dans un réacteur agité ouvert (RAC) en régime permanent, l'équation V.17 est valable. En appliquant le bilan de matière :

$$F_{js} - F_{je} = V_R \sum_i \alpha_{ij} r_{is}$$

L'équation V.15 s'écrit :

$$q = F_0 \Gamma_{Pe} T_s - T_e + V_R \sum_i r_{is} \Delta H_{js} \quad (V. 19)$$

### Réacteur piston en régime permanent

Dans le cas d'un réacteur piston, l'équation de bilan V.19 s'applique à une tranche élémentaire de réacteur de volume de  $V_R$  pour obtenir la puissance  $dq/dV_R$  reçue localement par unité de volume de réacteur en provenance de l'extérieur :

$$\frac{dq}{dV_R} = F_0 \Gamma_P \frac{dT}{dV_R} + r_i \Delta H_j \quad (V. 20)$$

En introduisant les avancements :

$$\frac{dq}{dV_R} = F_0 \Gamma_P \frac{dT}{dV_R} + F_0 \sum_i \frac{d\chi_i}{dV_R} \Delta H_j \quad (V. 21)$$

Remarque : le terme  $F_0 \Gamma_P = Q_m C_p = Q \rho C_p$  est un flux de capacité calorifique.

### Marche adiabatique

Un réacteur fonctionne en marche adiabatique lorsqu'il n'échange pas de chaleur avec le milieu extérieur par conséquent,  $q = 0$  dans tous les bilans précédemment établis. Nous considérerons le cas d'une réaction simple.

### Réacteur fermé uniforme

L'équation de bilan V.12 s'écrit :

$$q = \frac{q}{n_0} = \Gamma_P + \frac{m_R}{n_0} C_R \frac{dT}{dt} + \Delta H \frac{d\chi}{dt} = 0 \quad (V. 22)$$

En négligeant la capacité calorifique de l'équipement :

$$\Gamma_p \frac{dT}{dt} + \Delta H \frac{d\chi}{dt} = 0 \quad (\text{V. 23})$$

La marche adiabatique se caractérise par la contrainte :

$$\frac{dT}{d\chi} = - \frac{\Delta H}{\Gamma_p} = J \quad (\text{V. 24})$$

En utilisant l'équation de bilan matière pour une réaction simple sans dilatation (§ II.2.2) et en tenant compte de la contrainte adiabatique dans l'expression des vitesses de réaction :

$$C_0 \frac{d\chi}{dt} = r_a(\chi, T)$$

La température évolue selon :

$$T = T_1 + J\chi \quad (\text{V. 25})$$

$T_1$  est la température du mélange non converti ( $\chi = 0$ ), qui peut être différente de  $T_0$  (état de référence) et  $r_a$  est la vitesse en marche adiabatique.

### Réacteur agité continu adiabatique

Pour une réaction simple, l'équation V.19 s'écrit :

$$rV_R - \Delta H = F_0\Gamma_p (T - T_1) = F_0\chi - \Delta H \quad (\text{V. 26})$$

### Stabilité des réacteurs exothermiques

#### Réacteur fermé

Soit à mettre en œuvre une réaction exothermique de premier ordre en phase liquide dans un réacteur fermé. En négligeant la capacité calorifique de l'équipement, les bilans de matière et de chaleur (en fonction du taux de conversion  $X_A$ ) s'écrivent :

$$\frac{dX_A}{dt} = k(1 - X_A) \quad (\text{V. 27})$$

$$q = UA(T_p - T) = mc_p \frac{dT}{dt} + m\Delta H_m \frac{dX_A}{dt} \quad (\text{V. 28})$$

$UA(T_p - T)$  est la chaleur échangée (évacuée).  $T_p$  est la température de la paroi,  $U$  le coefficient de transfert de chaleur à la paroi ( $\text{W.m}^{-2}\text{.K}^{-1}$ ),  $A$  la surface externe,  $m$  la masse du mélange réactionnel,  $c_p$  la capacité calorifique massique ( $\text{J.kg}^{-1}\text{.K}^{-1}$ ) et  $\Delta H_m$  l'enthalpie de réaction par unité de masse. La constante de vitesse  $k = k_0 e^{-E/RT}$ .



$$\text{Posons } J = \frac{\Delta H_m}{c_p}$$

$$\text{Soit : } \tau_c = \frac{m c_p}{UA} = \frac{\rho V c_p}{UA}$$

$\tau_c$  est la constante de temps de transfert thermique en s.

Les bilans de matière et de chaleur couplés équations V.27 et V.28 s'écrivent :

$$\frac{dX_A}{dt} = k_0 e^{-E/RT} (1 - X_A) \quad (\text{V. 29})$$

$$\frac{T_p - T}{\tau_c} = \frac{dT}{dt} J \frac{dX_A}{dt} \quad (\text{V. 30})$$

Au début de la réaction  $T = T_0$  et  $X_A = 0$ . La résolution du système différentiel permet de déterminer la conversion et la température  $T$  en fonction du temps

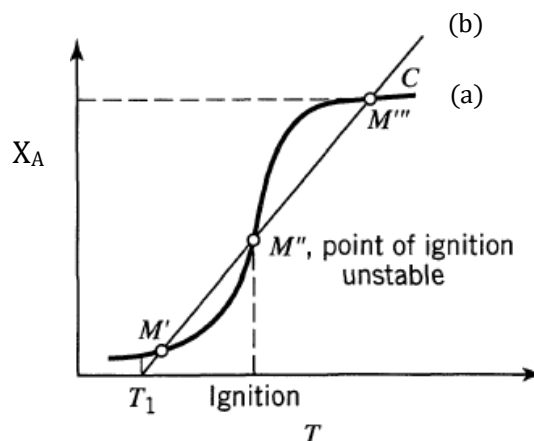
### Réacteur agité continu

Considérons une réaction exothermique de premier ordre en phase liquide dans un réacteur agité continu. L'échange thermique avec l'extérieur est fonction de  $T$  mais, la relation entre  $q$  et  $T$  peut plus compliquée si le réacteur est muni d'une régulation de température.  $X_A$  et  $T$  évoluent du régime transitoire vers un état stationnaire. Les bilans simultanés de matière et de chaleur s'écrivent :

$$QC_0 - rV_R = QC_0 (1 - X_A) + V_R C_0 \frac{d(1 - X_A)}{dT} \quad (\text{V. 31})$$

$$q = QC_0 \Gamma_P (T - T_0) + rV_R \Delta H + \Gamma_{PN} \frac{dT}{dt} \quad (\text{V. 32})$$

Van Heerden a énoncé la condition de stabilité d'un point stationnaire Figure V.4 . La pente de la courbe de dégagement de chaleur issue de la résolution de l'équation (V.31), courbe (a) doit être plus petite que la courbe d'évacuation de chaleur issue de la résolution de l'équation V.32 , courbe b .



**Figure V.4 :** Condition de Van Heerden.  $M'$  et  $M'''$  sont stable,  $M''$  est instable

