

#### 4.1. Etude comparative des réacteurs idéaux

Pour une réaction unique, le critère de choix d'un réacteur ouvert est, pour une conversion donnée, un temps de passage minimum (critère économique)

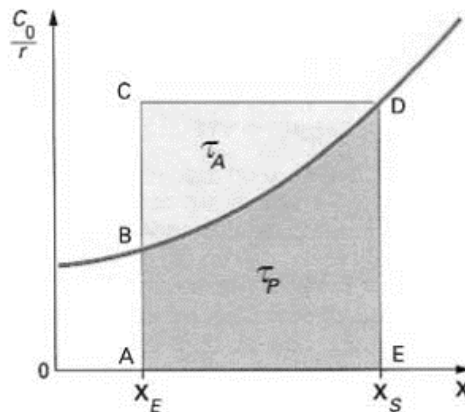
##### 4.1.1. Comparaison des performances des réacteurs idéaux

Nous comparons dans ce qui suit les performances du réacteur piston à celles du réacteur agité continu en régime permanent dans la mise en œuvre d'une réaction simple. Le temps de passage s'écrit pour :

– Les réacteurs ouverts en régime permanent  $\tau = \frac{(X_S - X_E)C_0}{r}$

– Réacteur en écoulement piston  $\tau = C_0 \int_{X_E}^{X_S} \frac{dX}{r}$

Ces équations caractéristiques ont une traduction graphique simple, on trace la courbe représentant  $C_0/r$  en fonction de  $X$  et les deux verticales  $X_E$  et  $X_S$  (figure 4.1).



**Figure 4.1 – Comparaison entre les temps de passage dans un réacteur agité continu ( $\tau_A$ ) et dans un réacteur piston ( $\tau_P$ )**

Le temps de passage  $\tau_A$  nécessaire pour passer de  $X_E$  à  $X_S$ , dans un réacteur agité, est représenté par la surface rectangulaire ACDE, tandis que le temps de passage  $\tau_P$  correspondant, dans un réacteur piston, est représenté par la surface comprise sous la courbe ABDE.

##### 4.1.2. Influence de l'ordre de la réaction

Traitons le cas d'une réaction  $A \rightarrow \text{produits}$  d'ordre  $n$  dans un milieu indilatable à température constante. Soit  $X_A$  le taux de conversion de  $A$ .

Cinétique d'ordre n :  $r = k C_A^n$

$C_o = C_{A0}$ ;  $X = X_A$  (A pur)

$\alpha = 0$   $\beta = 1$

$C_A = C_o(1 - X)$

Dans un réacteur agité continu :  $\tau_A = \frac{C_o X}{r} = \frac{C_{A0} X_A}{k_n C_{A0}^n (1-X_A)^n} = \frac{C_o X}{k_n C_o^n (1-X)^n}$  (4.1)

$$= \frac{X}{k_n C_o^{n-1} (1-X)^n}$$
 (4.2)

et dans un réacteur piston :  $\tau_p = C_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{k_n C_{A0}^n (1-X_A)^n} = C_o \int_0^X \frac{dX}{k_n C_o^n (1-X_A)^n}$  (4.3)

$$\tau_p = C_{A0}^{1-n} \left[ \frac{(1-X_A)^{1-n} - 1}{k(n-1)} \right] \quad (\text{pour } n \neq 1)$$
 (4.4)

Calculons  $\tau_A / \tau_p$

$$\frac{\tau_A}{\tau_p} = \frac{X}{(1-X)^n} \frac{1}{\int_0^X \frac{dX}{(1-X)^n}}$$
 (4.5)

— si  $n < 0$  (ce qui est beaucoup plus rare en pratique),  $\tau_A < \tau_P$ .

— si  $n = 0$

$$\frac{\tau_A}{\tau_p} = 1$$

$$\tau_A = \tau_p$$

— si l'ordre  $n$  est supérieur ou égal à 0, la concavité de la courbe  $C_{A0}/r$  en fonction de  $X_A$  est tournée vers le haut de sorte que, pour  $X_A$  donné, on a  $\tau_A \geq \tau_P$ ;

— si  $n = 1$

$$I = \int_0^X \frac{dX}{1-X} = -Ln(1 - X)$$

$$\frac{\tau_A}{\tau_p} = \frac{-X}{1-X} \frac{1}{\ln(1-X)}$$

— pour  $n \neq 1$  :

$$I = \int_0^X \frac{dX}{(1-X)^n} = \left[ -\frac{(1-X)^{-n+1}}{1-n} \right]_0^X = \frac{1}{n-1} \left( \frac{1}{(1-X)^{n-1}} - 1 \right) = \frac{1}{n-1} \left( \frac{1-(1-X)^{n-1}}{(1-X)^{n-1}} \right)$$

$$\frac{\tau_A}{\tau_p} = \frac{X}{1-X^n} \frac{(n-1)(1-X)^{n-1}}{1-(1-X)^{n-1}}$$

$$\frac{\tau_A}{\tau_p} = \frac{X(n-1)}{(1-X)(1-(1-X)^{n-1})}$$

### Conclusion :

Pour une cinétique d'ordre  $n$ , et une conversion de sortie donnée, on peut comparer le RAC et le RP en recherchant le réacteur qui a le temps de passage le plus petit.

- Dans le RP, la concentration en réactif diminue progressivement à travers le système ; en RCPA, elle chute immédiatement à une valeur basse. Ceci explique le fait que le RP est plus efficace qu'un RCPA pour des réactions dont la vitesse augmente avec la concentration en réactif.
- Si la vitesse de la réaction augmente avec la concentration ( $n > 0$ ): Le RP est toujours plus petit (plus intéressant) que le RCPA ; Plus l'ordre est élevé, et plus la conversion de sortie est élevée, plus l'écart est grand entre les deux réacteurs.
- Si la vitesse de la réaction ne dépend pas de la concentration ( $n = 0$ ) : Le RP et le RCPA pour atteindre une conversion donnée sont égaux
- Si la vitesse de la réaction diminue lorsque la concentration ( $n < 0$  ; Un ordre négatif étant exceptionnel) : Le RCPA est toujours plus petit (plus intéressant, plus performant) que le RP.

Dans la majorité des cas (ordres  $n > 0$ ), et en marche isotherme, le **réacteur agité continu est moins performant que le réacteur piston** : pour obtenir une conversion donnée, il faut un volume de réacteur agité plus grand que le volume de réacteur piston, ou réciproquement, dans un volume donné, la conversion en mélange parfait est moins poussée qu'en écoulement piston. La différence est d'autant plus accusée que la conversion est plus élevée. Ces conclusions sont inversées pour les ordres négatifs.

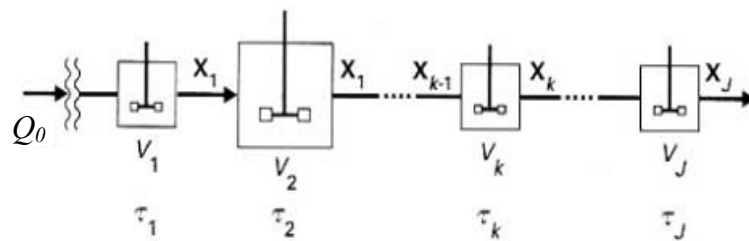
## 4.2. Association des réacteurs continus

Pour diverses raisons, on peut être amené à utiliser plusieurs réacteurs de type continu reliés en série ou en parallèle.

Il est possible d'associer des réacteurs continus en série – on augmente alors la conversion – ou en parallèle (à conversion donnée) – on augmente alors la capacité de production de l'installation.

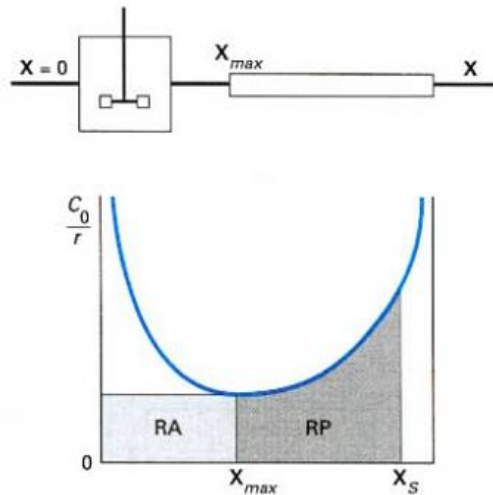
### 4.2.1 Réacteurs agités continus en série (Cascade de réacteurs)

Nous avons vu que le réacteur agité continu unique était peu performant. Cependant, la nature de la réaction peut imposer, pour des raisons techniques, l'utilisation d'une cuve agitée (catalyseur en suspension, dispersion de bulles de gaz, addition d'un constituant très réactif, évacuation de la chaleur, etc.). Pour obtenir une conversion élevée dans un volume réactionnel en plusieurs zones agitées, l'association des réacteurs agités placés en série (Figure 4.2) est indispensable.



**Figure 4.2- Cascade de réacteurs agités continus**

Pour certaines réactions particulières, la forme de la relation vitesse-concentration conduit à proposer une association de réacteurs en série pour obtenir une conversion donnée avec un temps de passage minimal. En fonction de l'avancement, la vitesse est d'abord faible lorsqu'il y a peu de produits, puis elle passe par un maximum, pour décroître à nouveau par épuisement des réactifs. Il en résulte que la courbe  $C_0/r$  en fonction de  $\mathbf{X}$  passe par un minimum. En appliquant la construction de la figure 4.1, le lecteur verra facilement que la formule optimale minimisant le temps de passage consiste à associer en série un réacteur agité continu fonctionnant au maximum de la vitesse, puis un réacteur piston pour passer de cette composition à la composition finale souhaitée (figure 4.3). Un réacteur agité unique ou un réacteur piston unique seraient nécessairement plus gros.



**Figure 4.3- Mise en œuvre optimale d'une réaction auocatalytique**

D'après la Figure 4.2, le débit dans les conditions de références,  $Q_0$ , est le même pour tous les réacteurs. Le volume total est la somme des volumes des réacteurs.

$$V = \sum V_j$$

Le temps de passage total est donc :

$$\tau = \sum \tau_j$$

$$\tau = \frac{V_T}{Q_0} = \frac{\sum_i V_i}{Q_0} = \sum_i \tau_i \quad (4.6)$$

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

**Exemple :** Montrons, à l'aide d'un exemple, qu'il en est bien ainsi.

Soit à mettre en œuvre en continu une réaction isotherme du premier ordre :  $A \xrightarrow{k_1} \text{produits}$

Dans un milieu indilatable. Nous constituons une cascade en plaçant en série  $J$  réacteurs agités identiques (figure 4.2). Soit  $Q_0$  le débit à traiter et supposons le volume  $V_R$  total de la cascade donné. Chaque réacteur a le volume  $V_R/J$  et un temps de passage  $\tau/J$ , avec  $\tau = V_R/Q_0$ . Soit  $C_k$  la concentration de  $A$  dans le réacteur de rang  $k$  ( $k = 1, 2, \dots, J$ ).

L'équation de bilan sur  $A$  sur le réacteur  $k$ , (si le débit est uniforme) s'écrit :

$$Q_0 C_{k-1} + R_k V_k = Q_0 C_k$$

$$Q_0 C_{k-1} - r_k V_k = Q_0 C_k$$

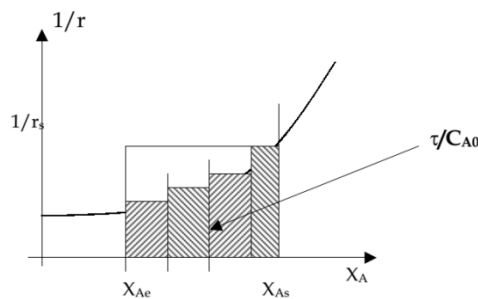
$$Q_0 C_{k-1} - k_1 C_k V_k = Q_0 C_k$$

$$\tau_k = \frac{C_{k-1} - C_k}{k_1 C_k}$$

$$\frac{\tau_k}{J} = \frac{C_{k-1} - C_k}{k_1 C_k}$$

d'où

$$C_k = \frac{C_{k-1}}{1 + (k_1 \tau / J)} \quad (4.7)$$



On voit que la surface hachurée est intermédiaire entre la surface sous la courbe (RP) et celle du rectangle basé sur les conditions de sortie (RAC).

Une association en série de RAC n'est pas équivalente à un seul RAC de temps de passage total. Elle a un comportement intermédiaire entre RP et RAC.

Comme on a vu que le RP était plus performant que le RAC, on préférera remplacer un RAC par une association en série de plusieurs RAC de volume total égal au grand. On y gagnera en efficacité (en conversion finale). En pratique, on prend souvent 3 RAC en série.

La fraction résiduelle de sortie :

$$f_J = \frac{c_J}{c_0} = \left(1 + \frac{k_1 \tau}{J}\right)^{-J} \quad (4.8)$$

Lorsque le nombre de réacteurs de la cascade est très grand,  $J \rightarrow \infty$ ,  $f_J$  tend vers  $f_\infty = \exp(-k_1 \tau)$  qui n'est autre que la fraction résiduelle en réacteur piston.

Si les volumes des réacteurs successifs sont  $V_1, V_2, \dots, V_k, \dots, V_J$ , les temps de passage  $\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_k, \dots, \tau_J$ , et les avancements  $X_1, X_2, \dots, X_J$  dans chaque réacteur, ces équations s'écrivent :

$$\tau_k = \frac{C_0(X_k - X_{k-1})}{r_k} \quad (4.9)$$

En l'absence de dilution, et pour une réaction  $A \rightarrow \text{produits}$ ,  $C_k$  étant la concentration de  $A$  dans le réacteur de rang  $k$  :

$$\tau_k = \frac{C_{k-1} - C_k}{r_k} \quad (4.10)$$

### Méthodes graphiques de résolution

Il existe plusieurs représentations graphiques permettant de résoudre les équations (4.9) ou (4.10). Toutes reposent sur l'exploitation de proche en proche de ces relations. Le lecteur justifiera facilement les constructions ci-après.

#### ■ Méthode 1 (figure 4.3.a).

Connaissant la cinétique de la réaction, on trace la courbe  $r(\mathbf{X})/C_0$  en fonction de  $\mathbf{X}$ . Si  $\mathbf{X} = 0$  à l'entrée de la cascade, on trace une droite issue de l'origine et de pente  $1/\tau_1$ . On projette le point d'intersection avec la courbe cinétique sur l'axe des  $\mathbf{X}$  et on obtient  $X_1$ . Puis on met en place à partir de ce point un nouveau segment de pente  $1/\tau_2$ , etc. de proche en proche. On obtient ainsi l'échelonnement des  $X_k$ .

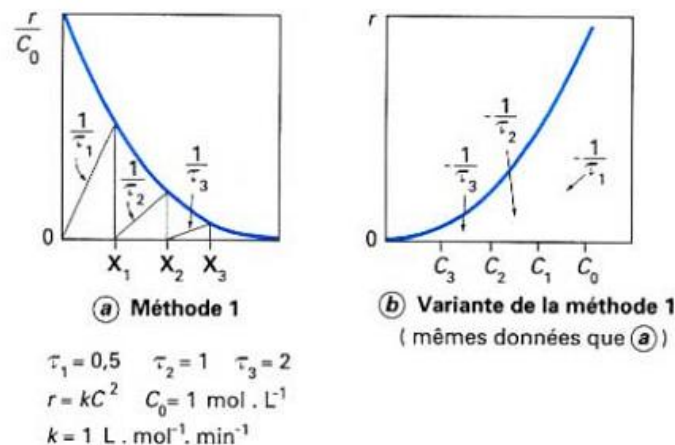


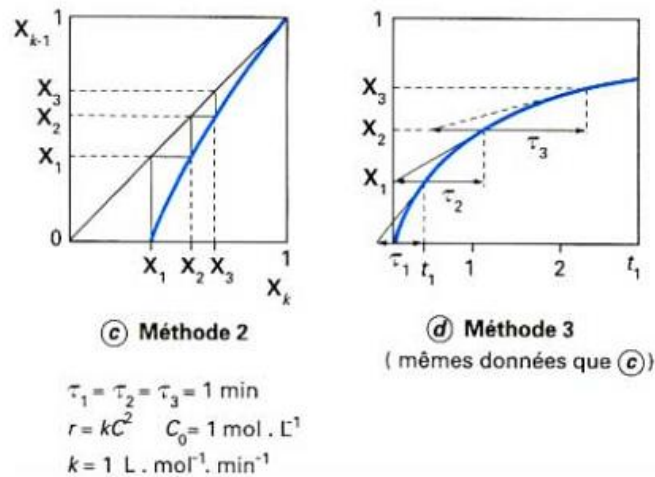
Figure 4.3. (a et b)- Calcul graphique d'une cascade de réacteurs agités

**Variante de la méthode 1** : lorsque les conditions de validité de l'équation (4.10) s'appliquent (figure 4.3.b).

On trace la courbe  $r(C_k)$  et on part cette fois de  $C_0$ . Puis on obtient les points  $C_1, C_2, \dots, C_k, \dots$  en traçant des segments de pente  $-1/\tau_1, -1/\tau_2, \dots, -1/\tau_k$ , etc.

■ **Méthode 2** (figure 4.3.c).

Elle s'applique lorsque les réacteurs de la cascade ont le même volume.



**Figure 4.3. (c et d)- Calcul graphique d'une cascade de réacteurs agités**

L'équation (4.9) peut s'écrire :

$$X_{k-1} = X_k - \frac{\tau_k r_k}{C_0} = X_k - f(X_k) \quad (4.11)$$

$\tau_k$  est ici une constante indépendante de  $k$ . Dans un diagramme  $X_{k-1}$  en fonction de  $X_k$ , on trace la courbe représentative de la relation (4.11). La cascade est représentée par une suite de marches d'escaliers qui marquent l'échelonnement des  $X_k$ .

■ **Méthode 3** (figure 10d). Cette méthode est adaptée au cas où l'on dispose d'une courbe  $X(t)$  obtenue en réacteur fermé dans un milieu indilatable.

Cette courbe peut être *purement expérimentale*. La méthode fournit les  $\tau_k$  lorsqu'on se donne les  $X_k$ . Il suffit de tracer les tangentes à la courbe aux points d'ordonnées  $X_1, X_2, \dots, X_k, \dots$  les sous-tangentes ont pour longueur  $\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_k$  comme l'indique la figure. La méthode repose sur le fait que  $C_0 (dX/dt)_k = r_k$  en réacteur fermé. On voit bien, sur cette



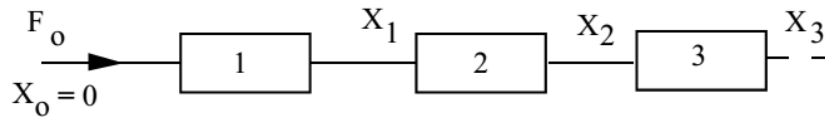
construction, que si la courbe  $\mathbf{X}(t)$  a la concavité tournée vers le bas (ordre positif),  $\tau_1$  est supérieur à  $t_1$  en réacteur fermé pour obtenir le même avancement  $\mathbf{X}_1$ .

Ces constructions permettent en particulier de transposer une réaction d'un réacteur, fermé [courbe  $\mathbf{X}(t)$ ] à un réacteur agité continu (relation entre conversion et temps de passage).

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

#### 4.2.2 - Association de réacteurs piston en série

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 passages des réacteurs.

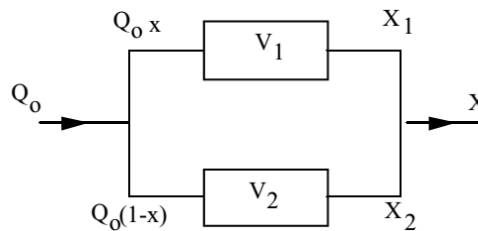


**Figure 4.4 réacteurs piston en série**

**Démonstration :**

$$\tau_T = \frac{V_T}{Q_0} = \frac{\sum V_i}{Q_0} = \int_0^{X_{A1}} \frac{dX_A}{r} + \int_{X_{A1}}^{X_{A2}} \frac{dX_A}{r} + \dots = \int_0^{X_{As}} \frac{dX_A}{r} \quad (4.12)$$

#### 4.2.3 Réacteurs en parallèle :



**Figure 4.5 réacteurs ouvert en série**

Si réacteurs de même type =  $X = f(\tau_i)$

Il a été démontré 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 ( $X_i=X$ ).

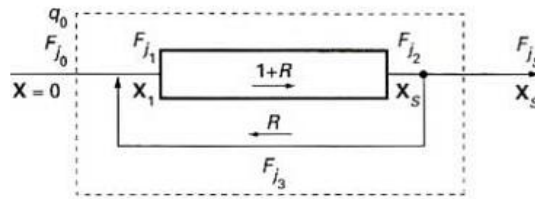
$$\tau_i = \frac{V_i}{Q_i} = \frac{\sum_i V_i}{\sum_i Q_i} = \frac{V_T}{Q_T} = \tau_T \quad (4.13)$$

Ajouter des réacteurs en parallèle permet d'augmenter la capacité de production, à conversion donnée.

### 4.3. Réacteur piston à recyclage

Dans certaines applications (réactions de type autocatalytique, par exemple), il est intéressant de renvoyer une partie du débit sortant d'un réacteur piston à l'entrée de celui-ci (figure 4.6). Le **taux de recyclage**  $R$  est le rapport du débit de matière recyclée au débit quittant le système.

En particulier 
$$R = F_{j3} / F_{jS}. \quad (4.14)$$



**Figure 4.6** Réacteur piston à recyclage

Prenons la référence à l'entrée. Les bilans à l'entrée et à la sortie de la boucle s'écrivent (figure 4.6) :

$$F_{j2} = F_{jS} + F_{j3} \quad \text{et} \quad F_{j1} = F_{j3} + F_{j0} \quad (4.14)$$

Le débit de référence dans le réacteur piston est  $q_0 (1 + R)$ , desorte que son équation caractéristique s'écrit :

$$\frac{V_R}{q_0(1+R)} = \int_{X_1}^{X_S} \frac{dX}{r} \quad (4.12)$$

On déduit des équations (4.14) et de la définition des avancements que:

$$X_1 = \frac{R}{1 + R} = X_S$$

d'où l'équation caractéristique du réacteur piston à recyclage, considéré comme un tout (boucle comprise) :

$$\tau = \frac{V_R}{q_0} = C_0(1 + R) \int_{\frac{R}{1+R}X_S}^{X_S} \frac{dX}{r} \quad (4.16)$$

Lorsque  $R$  est faible, le comportement est proche de celui d'un réacteur piston simple. Par contre, lorsque  $R \rightarrow \infty$ , l'équation (4.16) est équivalente à  $\tau = C_0 X_S/r$ , ce qui signifie que le réacteur à recyclage est globalement équivalent à un réacteur agité continu. Cette propriété est mise à profit pour réaliser des réacteurs de mesures cinétiques (réacteur de Temkin). Le réacteur piston à recyclage permet aussi de traiter des réactions autocatalytiques. Il existe alors un taux de recyclage  $R$  optimal minimisant le temps de passage. En faisant varier  $R$  entre zéro et l'infini nous disposons d'un second modèle intermédiaire entre le réacteur piston et le réacteur agité continu.