

Université Djilali Bounaama de Khemis Miliana
Faculté des sciences et de la technologie

Cours de
CALCUL DE REACTEURS
HOMOGENES

Kamel HACHAMA
Maitre de Conférences

2015

AVANT-PROPOS

Ce document polycopié correspond au support de cours de Calcul de réacteurs chimique homogène, destiné aux étudiants de 3^{ème} année Licence et de 1^{ère} année Master de la filière génie des procédés, à l'Université Djilali Bounaama de Khemis Miliana, le contenu de ce polycopié regroupe le programme enseigné pour ces deux niveaux. L'objectif de ce cours est de permettre un dimensionnement des réacteurs homogènes en fonctionnement divers et ainsi réaliser une certaine conversion en optimisant leur fonctionnement.

Il est rédigé sous forme de cours détaillés, avec des applications résolues. Il est présenté avec un style très simple qui permet aux étudiants une compréhension très rapide. Le contenu de ce polycopié est structuré en cinq chapitres.

Le premier chapitre présente des notions fondamentales sur le génie de la réaction, les transformations et les réacteurs chimiques : définitions, caractérisations, fonctionnement, Classifications...Le deuxième chapitre introduit un aperçu de cinétique chimique, stœchiométrie et notion d'avancement. Le chapitre trois concerne le bilan de matière dans les noeux et dans les réacteurs idéaux : Réacteur fermé parfaitement agité « R.D.P.A », Réacteur parfaitement agité continu en régime permanent « R.C.P.A » ; Réacteur piston en régime permanent « R.C.P ». Le chapitre quatre aborde l'association de réacteurs chimiques : Association de réacteurs continus stationnaires en écoulement piston (série / parallèle) ; Association de réacteurs continus stationnaires parfaitement agités (série/ parallèle) ; il traite aussi les réacteurs piston à recyclage et performances comparées des réacteurs idéaux. Le chapitre cinq sera réservé aux réactions à stœchiométrie multiples, il traite la sélectivité et la distribution optimale des produits. Enfin dans le dernier chapitre, des notions sur les bilans thermiques dans les réacteurs idéaux seront exposées.

Pour la rédaction de ce cours polycopié, j'ai utilisé librement de nombreux ouvrages classiques et quelques documents de Techniques de l'Ingénieur. J'espère que ce polycopié constituera une invitation à la lecture de cette bibliographie.

*Kamel HACHAMA
Khemis Miliana, Aout 2015*

Sommaire

Chapitre 1 : Classification des réactions et des réacteurs chimiques	01
1.1. Généralité	01
1.2. Caractéristique des réacteurs chimiques	02
1.3. Les principaux facteurs gouvernant le fonctionnement d'un réacteur	02
1.4. Principales caractéristiques d'une transformation chimique	03
1.5. Classification des réactions et des réacteurs chimiques	04
1.5.1. Classification des réactions chimiques	04
1.5.2. Classification des réacteurs chimiques	05
A. Le réacteur discontinu (fermé ou batch)	06
B. Le réacteur semi-continu (semi-fermé ou semi-batch)	07
C. Réacteur ouvert ou continu	08
C.1. Le réacteur continu à cuve agité	09
C.2. Le réacteur tubulaire	09
D. Réacteur parfaitement agité	11
E. Réacteur adiabatique	11
F. Fonctionnement en régime transitoire	11
G. Fonctionnement en régime transitoire	12
H. Fonctionnement en régime stationnaire ou permanent	12
I. Réacteur selon le mode de circulation des phases	12
J. Réacteurs polyphasiques (ou hétérogènes)	12
K. Réacteurs spéciaux	13
1.6. Les critères de choix du type de réacteur	14
1.7. Construction et dimensionnement des réacteurs chimiques	16
1.7.1. Les buts du dimensionnement des réacteurs	17
1.7.2. Différents systèmes de refroidissement-chauffage des réacteurs	18
1.8. Emballément thermique dans les réacteurs chimiques	19
1.9. Problème général du calcul d'un réacteur	20
Chapitre 2 : Rappel de cinétique chimique; Stœchiométrie et	21
2.1. Définitions	21
2.2. Aspects énergétiques d'une réaction chimique	22
2.3. Le mode d'activation des réactions chimiques	24
2.4. Les relations stœchiométriques (la Stœchiométrie)	25
2.5. La vitesse et l'ordre de la réaction	26
2.6. Paramètres d'avancement d'une réaction chimique à stœchiométrie unique	28
2.6.1. Variable chimique (ou degré d'avancement) ξ	28
2.6.2. Avancement normalisé X	29
2.6.3. Avancement limite X_L	30
2.6.4. Conversion fractionnaire f	31
2.6.5. Taux de conversion x_i	31
2.7. Avancement d'une réaction chimique à stœchiométrie multiple	31
2.8. Volume réactionnel. Débit volumique.	32
2.8.1. Phase gazeuse fermée	32
2.8.2. Phase gazeuse en écoulement permanent	34
2.8.3. Phase liquide ou phase condensée	34

Chapitre 3 : Bilan de matière dans les réacteurs idéaux	35
3.1 Généralité	35
3.1.1. Réacteurs idéaux	35
3.1.2. Notion de système	36
3.2. Notion et écriture des bilans	37
3.2.1. Bilans globaux	37
3.2.2. Les termes du bilan de matière	38
3.2.3. Résolution d'un bilan	38
3.2.4. Bilan à un nœud	39
3.3. Application du bilan matière aux différents types de réacteurs idéaux	40
3.3.1. Bilan massique pour un réacteur fermé agité (Batch Reactor)	40
3.3.2. Bilan massique pour un réacteur semi Continu	42
3.3.3. Bilan de matière dans un réacteur ouvert (ou continu) parfaitement Agité	43
3.3.4. Bilan de matière dans un réacteur Piston	46
3.3.5. Récapitulation des résultats de Bilans	48
	49
Chapitre 4 : Mise en œuvre optimale d'une réaction à stœchiométrie unique - cascade de réacteurs agités- réacteurs à recyclage	
4.1. Etude comparative des réacteurs idéaux	49
4.1.1. Comparaison des performances des réacteurs idéaux	49
4.1.2. Influence de l'ordre de la réaction	50
4.2. Association des réacteurs continus	52
4.2.1 Réacteurs agités continus en série (Cascade de réacteurs)	52
4.2.2 - Association de réacteurs piston en série	57
4.2.3 Réacteurs en parallèle	57
4.3. Réacteur piston à recyclage	58
Chapitre 5 : Réaction à stœchiométrie multiples- sélectivité- Distribution optimale des produits	60
5.1. Généralités	60
5.2. Rendement et Sélectivité	
5.2.1. Le rendement	61
a. Rendement opératoire global (Taux de produit P)	62
b. Le rendement relatif global (ou intégral)	62
c. Le rendement relatif différentiel	62
5.2.2. La sélectivité	63
5.2.3. Illustration par un exemple	63
5.3. Distribution optimale des produits de réactions compétitives	64
5.4. Distribution optimale des produits de réactions consécutives	66
5.4.1 Évolution isotherme en réacteur fermé ou piston	67
5.4.2. Évolution isotherme en réacteur agité continu	68
5.5. Conclusion générale sur l'optimisation de la sélectivité	68

Chapitre 6 : Notion de bilan énergétique	70
6.1. Généralité	71
6.2.1. Description du système	71
6.2.2. Formulation des équations de bilan	72
6.2.3. Bilan énergétique du milieu réactionnel	72
6.3. Application de l'équation de bilan énergétique	74
Bibliographie	80

1.1. Généralité

Le "génie de la réaction chimique" est une branche du génie des procédés qui traite des méthodes de mise en œuvre rationnelle des transformations de la matière et des appareils dans lesquels sont conduites les réactions : les réacteurs (figure 1.1).

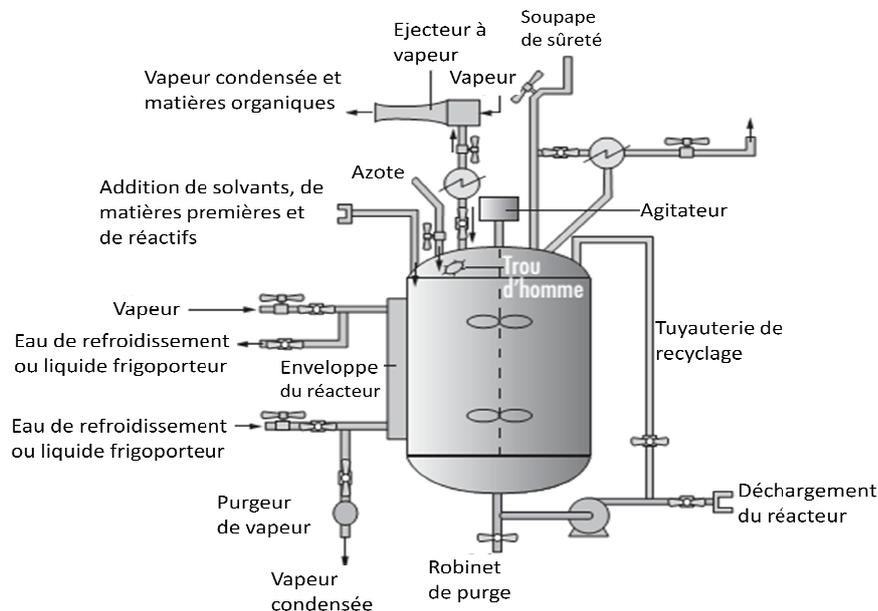


Figure 1.1 Schéma d'un réacteur chimique utilisé en synthèse organique

Si, visitant diverses usines réalisant des fabrications chimiques variées, on s'attache à repérer les réacteurs dans lesquels s'opèrent précisément les transformations chimiques, on peut être surpris par la variété des formes et des dimensions de ces derniers.

C'est quoi donc un réacteur chimique ?

Sur le plan thermodynamique, un réacteur est une portion de l'univers où se produit une réaction chimique. D'un point de vue procédé, est appelé réacteur chimique tout appareillage permettant de réaliser une réaction chimique, c'est-à-dire de transformer des espèces moléculaires en d'autres espèces moléculaires.

En chimie, un réacteur est une enceinte ou récipient apte à la réalisation et l'optimisation de réactions chimiques et généralement de procédés de transformation de la matière (génie des procédés). Le but recherché dans un réacteur est l'homogénéité du milieu réactionnel du point de vue de la température et du mélange des réactifs.

Par exemple :

- cuve : réacteur ouvert à l'atmosphère permettant de faire une transformation chimique ;
- bioréacteur : réacteur permettant de faire une transformation biologique. Dans le cas d'une fermentation, on utilise aussi le terme de fermenteur ;
- grignard : réacteur permettant de travailler sous légère pression ou dépression ;
- autoclave : réacteur permettant de travailler sous forte pression.

Le réacteur constitue le cœur des unités de fabrications chimiques, rencontrées aussi bien dans les raffineries ou les complexes métallurgiques que dans les usines chimiques ou parachimiques. Dans de telles unités industrielles, le réacteur est généralement entouré d'appareillages, placés en amont et en aval, permettant les traitements physiques des matières premières et des produits de la réaction. Son fonctionnement (conversion, distribution des produits) conditionne en grande partie la nature des installations de préparation de la charge et de séparation des produits.

Par ailleurs, on trouve également des réacteurs dans les installations de lutte contre la pollution pour épurer, par voie chimique, un certain nombre d'effluents (gaz de combustion, eaux résiduaires). La conception et l'optimisation du réacteur doivent donc faire l'objet d'une étude attentive. En ce sens, on peut dire que le réacteur est véritablement le cœur du procédé.

1.2. Caractéristique des réacteurs chimiques

La fonction essentielle du réacteur est de fournir un espace délimité des conditions opératoires, de sorte que l'on obtienne un rendement et une sélectivité optimaux. Il exige donc des caractéristiques très diverses, qui doivent répondre généralement aux conditions principales :

- Assurer un rendement élevé.
- Fournir un taux de transformation le plus grand possible.
- Consommer le moins d'énergie pour le transport et l'agitation des réactifs.
- Être suffisamment simple et pas cher.
- Utiliser au mieux la chaleur des réacteurs exothermiques.
- Avoir un fonctionnement sûr et permettre un contrôle automatique du procédé.

L'amélioration de la qualité des matériaux est un facteur important de progrès puisqu'elle permet de fonctionner à des températures plus élevées (ou plus basses), sous des pressions plus fortes (ou des vides plus poussés), avec des produits dont certains sont très corrosifs. Dans leur grande majorité, les réacteurs sont construits en différents types d'acier : non alliés ou faiblement alliés ; résistants à haute pression (multiparois ou multicouches) ; résistants aux fortes températures (revêtement intérieur réfractaire) ; inoxydables, résistants à l'oxydation et aux agents corrosifs.

Il est fait également usage : des verres borosilicate pour les réacteurs en acier vitrifié destinés principalement à la chimie fine, à l'agroalimentaire et à la pharmacie ; des matériaux organiques polymérisés tels que : polychlorure de vinyle, polypropylène, polytétrafluoréthylène (PTFE), résines phénoliques, etc.

1.3. Les principaux facteurs gouvernant le fonctionnement d'un réacteur

Les réacteurs chimiques utilisés dans l'industrie sont d'une très grande variété, leur forme étant fonction :

- des conditions de fonctionnement : température, pression, etc. ;
- des propriétés des produits mis en œuvre : liquides, gaz corrosifs ;

- des propriétés physiques et chimiques à obtenir ;
- de la réaction elle-même : exothermique ou endothermique ;
- de la présence ou l'absence de catalyseurs et de la nature de ceux-ci ;
- des énergies mises en jeu : chauffage, refroidissement, réfrigération.

Le bon fonctionnement de ces appareils est gouverné donc par différents facteurs :

– Les données physicochimiques (thermodynamique) sur la nature des transformations mises en jeu : vitesse des réactions, thermicité, présence d'équilibres, influence de la pression, de la température, de l'état de dilution sur ces paramètres.

– Les données hydrodynamiques sur l'écoulement des phases et leur mode de mélange et de mise au contact. L'hydrodynamique est à son tour étroitement liée aux phénomènes de transfert et de transport de chaleur, de matière et de quantité de mouvement qui accompagnent les réactions (circulation et mise en contact des phases).

– Les données de transfert (de chaleur, de matière et de quantité de mouvement) à l'intérieur d'une phase, entre phases ou entre le mélange réactionnel et la paroi du réacteur, relevant de la cinétique physique, jouent un rôle aussi important que les vitesses de transformations proprement dites, qui sont du domaine de la cinétique chimique ou biologique.

– Structure géométrique qui est celle du réacteur et qui imprime sa marque à l'hydrodynamique et aux transferts physiques en particulier.

– Paramètres opératoires à l'entrée (nature des espèces chimiques entrant dans le réacteur, pression, température, concentrations, débits et temps de séjour des phases) et des résultats de l'opération (taux de conversion des réactifs, nature et distribution des produits, rendements matériels et énergétiques) à la sortie.

1.4. Principales caractéristiques d'une transformation chimique

Pour une transformation chimique, les principales caractéristiques à retenir sont :

— les espèces chimiques mises en jeu, les relations stœchiométriques et le chemin réactionnel. Pour chacun, la thermodynamique est en mesure de nous préciser les limites au-delà desquelles la transformation n'est pas possible (notion d'équilibre), ainsi que l'effet thermique qui est associé à la transformation (chaleur de réaction) ;

— la nature des phases en présence durant la transformation chimique, avec indication de la *localisation* des réactions ;

— le mode d'activation des réactions (le plus souvent thermique, catalytique ou par radiation). Dans le cas d'utilisation d'un catalyseur hétérogène, ce dernier aura déjà dû être pris en compte lors de l'examen de la caractéristique précédente (phases en présence). Dans ce qui suit, nous ne considérerons que les cas correspondant à une activation soit thermique, soit catalytique, l'activation par radiation (photochimique) n'étant pas prise en compte ;

— la cinétique formelle associée au chemin réactionnel défini précédemment ; il s'agit d'expressions mathématiques traduisant les lois de vitesse des diverses réactions.

1.5. Classification des réactions et des réacteurs chimiques

Toute analyse systématique du fonctionnement des réacteurs ne pourra être faite qu'après les avoir classés en un certain nombre de types bien caractérisés et auxquels les appareillages industriels pourront être identifiés.

1.5.1. Classification des réactions chimiques

Le choix d'un type de réacteur pour une transformation désirée est lié à la nature de la ou des réactions qu'on désire y produire. Il est donc assez indiqué de commencer par un classement des réactions chimiques. Le tableau 1.1 résume les principaux critères de cette classification.

Tableau 1.1 : Classification des transformations (réactions) chimiques

Critère	Type de réacteur
Phases en présence	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Réaction homogène ou monophasique: le milieu réactionnel est alors constitué par une phase gazeuse ou une phase liquide. ✓ Réaction hétérogène ou polyphasiques: on peut ainsi rencontrer les combinaisons suivantes (gaz + liquide ; liquide + liquide ; gaz + solide; liquide + solide ; gaz + liquide + solide ; fluides + solides).
Selon la vitesse de la réaction	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Réaction ultra rapide (fractions secondes) ✓ Réaction rapide (quelques minutes) ✓ Réaction lente (quelques heures ou jours) ✓ Réaction très lente (quelques semaines ou années)
Selon l'ordre de la réaction	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Ordre entier (ordre 1, ordre 2....) ✓ Il existe peu de réaction dont l'ordre est supérieur à 3
Mécanisme de la réaction	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Réaction par transfert d'électron ✓ Réaction ionique ✓ Réaction par formation intermédiaire d'un complexe
Le mode de réaction Stœchiométrie	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Réactions simples (isolées) À stœchiométrie unique ✓ Réactions composées À stœchiométrie multiple (existence de réactions secondaires): <ul style="list-style-type: none"> ▪ Réactions équilibrés (opposées) ▪ Réactions consécutives (en chaînes) ▪ Réactions parallèles (réactions jumelles et réaction concurrentes)
Équilibre	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Irréversibles dans les conditions opératoires ✓ Équilibrées dans les conditions opératoires
Thermicité	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Athermiques ($\Delta H \approx 0$) ✓ Endothermiques ($\Delta H > 0$) ✓ Exothermiques ($\Delta H < 0$)
Sensibilité aux conditions physiques	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Facteurs chimiques déterminants (microcinétique) ✓ Facteurs physiques déterminants : transferts de matière et de chaleur intra et inter-phases (macrocinétique) ; réglage de la pression et de la température.
Chimie organique	(addition, substitution, élimination,.....)

Parmi les critères énumérés, celui qui domine imprime le plus souvent sa marque à la conception et au fonctionnement du réacteur : dans une réaction gaz-solide, des facteurs déterminants sont les transferts de matière et de chaleur entre phases ; dans une réaction à stœchiométrie unique, on se préoccupe en général d'obtenir le taux de conversion maximal au moindre coût dans le réacteur le plus petit possible, ou dans le plus court temps possible, alors que dans une réaction à stœchiométrie multiple, l'obtention d'une sélectivité élevée prime sur le taux de conversion si le recyclage des substances non converties n'est pas trop coûteux ; dans une réaction exothermique équilibrée, le réglage de la température est capital ; enfin, lorsque l'efficacité de la transformation repose entièrement sur le choix d'un bon catalyseur, le génie de la réaction chimique se tourne à nouveau vers les facteurs chimiques.

1.5.2. Classification des réacteurs chimiques

Il existe diverse manière de réaliser pratiquement une réaction, pour l'étudier fondamentalement au laboratoire ou pour l'exploiter industriellement. Plusieurs critères de classement des réacteurs sont possibles.

Ces critères ont une relation soit avec le type du réacteur ou bien le type d'opération en présence. Le tableau 1.2 rassemble des éléments de classification des réacteurs chimiques, qui dépendent essentiellement de différents critères.

Tableau 1.2 : Classification et types de réacteurs les plus utilisés

Critère	Type de réacteur
Circulation du mélange Réactionnel (type d'opération)	Réacteur fermé (discontinu, batch) Réacteur semi- fermé (semi-continu, semi-batch) Réacteur ouvert (continu)
Évolution dans le temps	Fonctionnement en régime transitoire Fonctionnement en régime stationnaire ou permanent
État thermique	Réacteur adiabatique. Réacteur iso-thermique.
Degré de mélange des substances en réaction	Réacteur parfaitement agité Réacteur à écoulement piston
Le mode de circulation des phases	Contre courants Courants parallèles (co-courant) Courants croisés
Type de phase du milieu réactionnel	Homogène (phase gazeuse ou phase liquide) Hétérogène (gaz+liq, liq+liq, gaz+sol, liq+sol, gaz+liq+sol)

Nous allons par la suite décrire les principaux réacteurs utilisés industriellement qui sont indiqués dans le tableau 1.2 (ligne par ligne).

A. Le réacteur *discontinu* (*fermé* ou *batch*)

Un réacteur batch est l'appareillage le plus simple que l'on puisse envisager pour réaliser une transformation chimique, il consiste en un récipient dans lequel les réactifs sont introduits au début de l'opération ; après mise en condition de température et pression, la réaction se déroule jusqu'au taux de transformation désiré. Pendant la réaction, il n'y a pas d'échange de matière avec l'extérieur, ni entrée (non alimenté) ni sortie (pas de soutirage). Les produits sont extraits en fin d'opération.

Cet appareil offrant une grande souplesse, convenant au traitement de petites quantités et de produits coûteux, ou à des travaux de recherche et de mise au point, il apparaît bien adapté pour réaliser une réaction en phase liquide, mais difficilement applicable au cas d'une phase gazeuse; il permet, sans inconvénient, d'avoir un temps de séjour pouvant atteindre 10 ou 20 heures. Son fonctionnement discontinu est assez coûteux, ses domaines d'élection sont donc la chimie fine, la pharmacie, la parapharmacie, la polymérisation en discontinu...

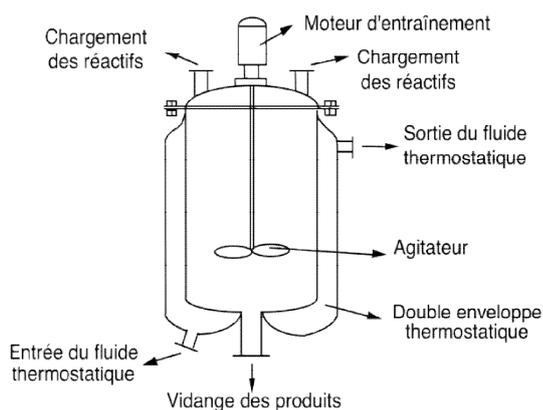


Figure 1.2 Réacteur discontinu à cuve agitée

Les éléments essentiels constituent cet appareillage étant.

- un récipient capable de contenir un volume de mélange réactionnel ;
- une surface utilisable pour l'échange thermique; cette surface peut être disposée à l'intérieur du réacteur (serpentins, plaques), ou à l'extérieur (où le dispositif d'échange thermique est un échangeur classique pour le liquide ou un condenseur pour la phase vapeur). Elle peut être encore la paroi du réacteur (double enveloppe). Il est évident que ces divers systèmes peuvent parfois être utilisés simultanément;
- un système d'agitation pour mélanger si nécessaire les réactifs au début de l'opération et faciliter le transfert thermique avec la surface d'échange ;

L'inconvénient principal d'un réacteur batch est le coût de la main-d'œuvre, inclut le moment où il prend pour remplir le réacteur, le chauffer à la température de réaction, le

refroidir à la fin de la réaction, décharger le contenu du réacteur, et le nettoyer pour le prochain usage.

D'une manière générale, le fonctionnement d'un réacteur discontinu peut être divisé en cinq phases successives plus ou moins distinctes :

1. chargement des réactifs dans le réacteur (jusqu'au temps t_1) ;
2. mise en conditions de température et de pression (de t_1 à t_2) ;
3. phase de réaction proprement dite (de t_2 à t_3) ;
4. retour aux conditions normales de température et de pression (de t_3 à t_4) ;
5. vidange du réacteur (de t_4 à t_5).

L'intégration de ce type d'appareils dans une grosse unité industrielle continue pose à l'évidence des problèmes. Au début de l'automatisation de ce type d'unité, ces problèmes sont devenus plus aigus, si bien que l'élimination des appareils discontinus était un facteur de modernisation.

B. Le réacteur *semi-continu (semi-fermé ou semi-batch)*

Un réacteur semi fermé (semi batch) est un appareillage qui permet de réaliser une transformation chimique, dans lequel un réactif est ajouté ou un produit est extrait en cours d'opération. Le réacteur semi continu ne diffère de la marche en discontinu que par les appareils annexes, il est fréquemment employé dans divers industries (pharmacie, biotechnologie, Chimie de spécialité, formulations, chimie fine, agro-alimentaire etc.). Il est également recommandable dans le cas d'une réaction violente et dangereuse (par exemple nitrations organiques contrôlées par l'addition continue d'acide nitrique), où l'on doit limiter la concentration de B dans la séquence complexe: $A + B \rightarrow P$ (produit désiré) et $2 B \rightarrow Q$ (produit parasite). Il n'est pas fort rencontré dans l'industrie de base.

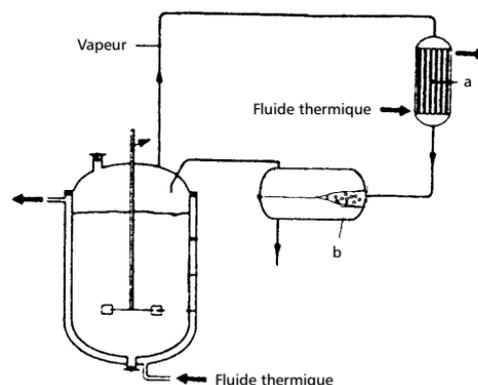


Figure 1.3 – Réacteur semi-continu avec élimination d'une vapeur :
a) condenseur; b) décanteur

Avantages :

- ✓ Permet un contrôle de la concentration (meilleure sécurité).
- ✓ Permet des réactions nécessitant des variations des conditions opératoires (notamment changement de la concentration des réactifs).

- ✓ Meilleure conversion en cas d'inhibition par le substrat.
- ✓ Permet d'atteindre de très hautes densités cellulaires en biotechnologie.

Désavantages :

- ✓ Nécessite un excellent contrôle du flux d'entrée (danger d'accumulation des réactifs).
- ✓ Nécessite un temps mort entre chaque opération (remplissage, vidange, nettoyage) qui nuit à la performance.

C. Réacteur ouvert ou continu

Les réacteurs continus sont caractérisés par une introduction des réactifs et un soutirage des produits en continu. Pour assurer le bon déroulement de la réaction dans un appareil continu, deux stratégies peuvent être mises en œuvre : soit privilégier le brassage (cuve agitée), soit y renoncer et faire circuler le mélange réactionnel dans un dispositif qui s'apparente à un tuyau (Figure 1.4).

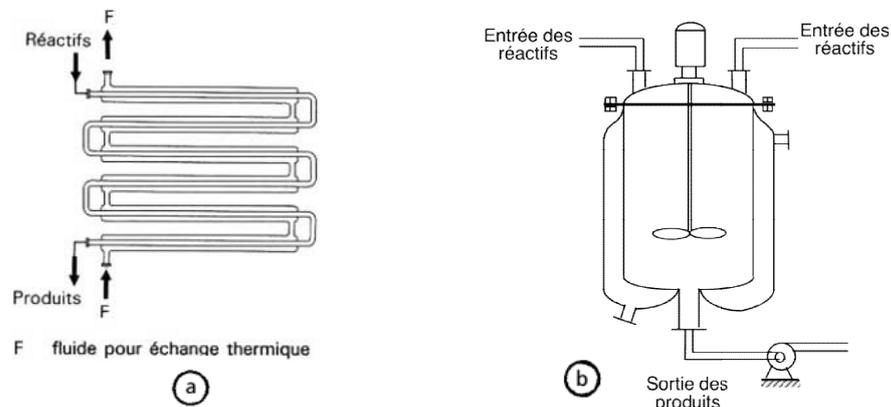


Figure 1.4 – Réacteur continu: a) réacteur tubulaire; b) à cuve agitée.

L'opération continue en cuve permet cependant d'accroître la production par une diminution des délais.

Avantages :

- ✓ Peu de variation dans la qualité d'un produit sur une longue période de temps. Haute performance.
- ✓ Bon pour des études cinétiques.
- ✓ Travaille à des faibles concentrations de réactifs (meilleure sécurité, meilleure conversion pour des ordres de réactions inférieurs à 1 ou en cas d'inhibition par le substrat).

Désavantages :

- ✓ Moins bonne conversion pour des ordres de réactions supérieurs à 1 ou en cas d'inhibition par le produit. Nécessite un excellent contrôle des flux (entrée et sortie).

✓ Ne permet pas des réactions nécessitant des variations des conditions opératoires.

C.1. Le réacteur continu à cuve agitée

Le réacteur continu agité est celui qui correspond à la première stratégie, ce n'est pas autre chose que le réacteur discontinu, auquel on a ajouté une (ou des) alimentation(s) et un dispositif de soutirage en continu.

C.2. Le réacteur tubulaire

Dans le cas du réacteur tubulaire, l'opération sera réalisée soit dans un seul tube assez long, soit dans plusieurs tubes identiques placés en parallèle. Dans ce dernier cas, on parle de réacteur multitubulaire. Dans ce type de réacteur l'espèce chimique progresse en même temps que son environnement tout au long du tube en se transformant progressivement. On conçoit donc que s'établisse un profil, continu et décroissant, de concentration du réactif considéré entre l'entrée et la sortie du réacteur. Dans ce type de réacteur continu, le fluide réactionnel circule en générale dans les tubes tandis qu'un fluide caloporteur enrobe les tubes dans l'enveloppe.

Le fluide réactionnel peut être gazeux ou liquide. Ce réacteur est intéressant pour les productions importantes. Il est utilisé quand les réactions sont rapides et quelles nécessitent de forts échanges thermiques. Il est également bien adapté pour fonctionner sous pression.

Les Réacteurs tubulaires, très répandus à l'échelle industrielle, sont exploités pour les réactions en phase gazeuse homogène nécessitant une température élevée et un important débit d'échange thermique, il est également bien adapté pour fonctionner sous pression. Les avantages viennent de l'encombrement (tube de plusieurs mètres) et des risques de bouchage. Il s'agit, comme leur nom l'indique, de simples tubes dont le diamètre varie entre 80 et 150 mm et la longueur entre 70 et 90 m. En fonction de la température de fonctionnement (température de la réaction), on distingue (Figure 1.5):

- les réacteurs à tubes concentriques (température inférieure à 500 °C) dans lesquels un fluide caloporteur (eau chaude, vapeur, sel fondu) circule entre les deux tubes; on peut citer comme exemple typique la polymérisation de l'éthylène;

- les réacteurs disposés dans un four et chauffés au moyen de brûleurs à gaz ou à fuel à des températures supérieures à 500 °C. Le tube est en forme d'épingles avec des longueurs droites comprises généralement entre 6 et 12 m. C'est le cas, par exemple, des réacteurs de cracking thermique et de steamcracking des hydrocarbures.

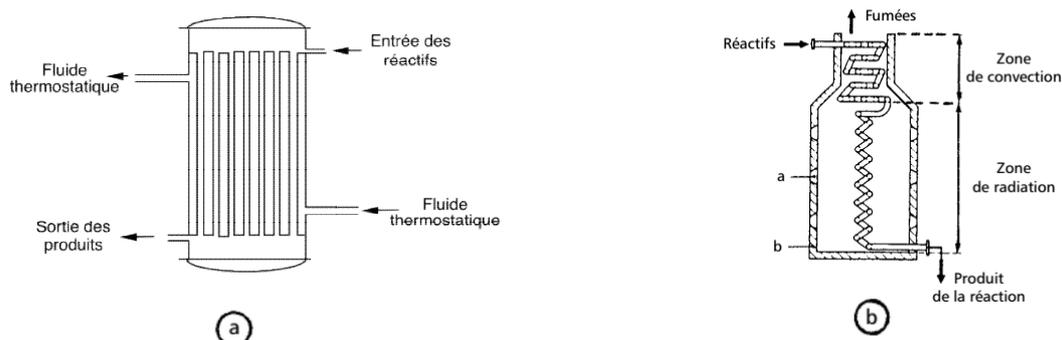


Figure 1.5 – Réacteurs tubulaires : a) à tubes concentriques; b) un four

Lorsque le réacteur tubulaire traite deux phases fluides, il correspond alors aux colonnes à contre-courant que l'on utilise pour faire absorber un gaz par un liquide ou pour l'extraction liquide – liquide. Pour favoriser les contacts entre les phases, ces colonnes sont munies de plateaux ou de garnissage.

Quand les produits sont très visqueux, on peut utiliser des réacteurs tubulaires verticaux exploitant la technique de la couche mince.

Réacteur en (à) écoulement piston

C'est un réacteur tubulaire à écoulement piston. Ce terme signifie que réactifs et produits progressent en bloc (comme un piston dans un cylindre) en tranches parallèles successives n'échangeant pas de matière entre elles (il n'y a pas de mélange), la composition évolue le long du réacteur au fur et à mesure que la réaction se produit.

Le Réacteur piston en régime permanent convient aux réactions rapides, au traitement de grandes quantités de produits bon marché, il est bien adapté pour fonctionner sous pression. On arrive à une excellente qualité de produits mais les servitudes de fonctionnement et de régulation peuvent constituer un investissement coûteux. Il est très employé dans l'industrie de pétrole par exemple.

L'écoulement de type piston (figure 1.6) est réalisé lorsque l'on fait circuler à grande vitesse un fluide peu visqueux dans un tube (la charge progresse en bloc sans se mélanger le long de l'axe du réacteur); il est caractérisé par un temps de séjour unique pour toutes les molécules;



Figure 1.6 – Réacteurs à écoulement piston

Avantages :

- ✓ Peu de variation dans la qualité d'un produit sur une longue période de temps. Haute performance.
- ✓ intéressant pour les productions importantes.
- ✓ moins grand investissement à cause d'une instrumentation requise moindre

Désavantages :

- ✓ Nécessite un excellent contrôle des flux (entrée et sortie).
- ✓ l'encombrement (tube de plusieurs mètres) et des risques de bouchage.

Tableau 1.3 : Comparaison entre système fermé et système ouvert

	Continu (système ouvert)	Batch (système fermé)
Avantages	<ul style="list-style-type: none"> • Meilleur rendement énergétique • Faible coût de fonctionnement • Qualité finale constante • Automatisation possible 	<ul style="list-style-type: none"> • Adapté aux solides, liquides, gaz et pâtes • Souplesse d'utilisation • Multifonctionnalité
Inconvénients	<ul style="list-style-type: none"> • Plus sensible à la fiabilité de chaque équipement • Peu adapté aux solides et pâtes • Manque de flexibilité (changement de produits) 	<ul style="list-style-type: none"> • Rendement global faible • Coût de fonctionnement élevé • Qualité finale pouvant varier • Surveillance accrue

D. Réacteur *parfaitement agité* (composition uniforme, mélange parfait) : La conséquence de l'agitation est que la composition du mélange réactionnel, pression et température sont uniformes en tous points du réacteur à un instant donné, à l'exception du point d'admission dans le réacteur où il y a une discontinuité de la concentration. Le réacteur peut être fermé, semi-fermé, ou ouvert. Le réacteur parfaitement agité (RPA) continu ou semi-fermé se caractérise par sa souplesse et par la facilité du réglage des concentrations ou de la température dans le cas des réactions fortement thermiques. L'écoulement à travers un récipient parfaitement mélangé (agité) fait appel à un réacteur ouvert dans lequel la composition du mélange en cours de réaction est uniforme (donc la même que celle du courant de sortie), et les temps de séjour peuvent varier de 0 à ∞ .

Dans la pratique industrielle, les réacteurs parfaitement agités sont de simples récipients cylindriques munis d'un dispositif d'agitation interne efficace ainsi que d'une tubulure d'alimentation et d'une tubulure de soutirage. Le temps de séjour est situé entre dix minutes et quatre heures. Ces réacteurs se distinguent le plus souvent les uns des autres par leur système d'agitation et par leur mode de chauffage ou de refroidissement. En ce qui concerne l'agitation, on utilise, le plus souvent, un dispositif rotatif : les ailettes, fixées en bout de l'axe et ayant pour rôle de brasser le liquide, le gaz ou le solide, sont de tailles et de formes très variables.

E. Réacteur adiabatique

Le réacteur adiabatique, souvent rencontré industriellement, constitue simplement un cas particulier du cas général correspondant à une surface d'échange nulle.

G. Fonctionnement en régime transitoire (non stationnaire ou fonctionnement discontinu)

Il existe au moins un paramètre de fonctionnement (composition, débit, etc.) qui est fonction du temps. Les réacteurs fermés et semi-fermés fonctionnent obligatoirement en régime transitoire ou discontinu.

H. Fonctionnement en régime stationnaire ou permanent

Ce régime ne s'applique qu'aux réacteurs ouverts. Tous les paramètres sont stationnaires, la variable temps disparaît. On dit aussi que le réacteur fonctionne en continu. C'est évidemment le régime le plus intéressant dans la pratique industrielle.

I. Réacteur selon le mode de circulation des phases

De la même façon que pour les appareils de séparation, on a le choix entre divers modes de circulation des phases : à courants parallèles (co-courant), à courants croisés ou à contre-courant. Si ce dernier mode de circulation est le plus utilisé, dans le cas des processus purement physiques c'est la rétention des phases (spécialement celle de la phase réactionnelle) qui constituera l'un des paramètres essentiels lors de l'étude d'un réacteur polyphasique.

Dans la pratique on retrouve le réacteur à co-courant dans le cas de l'Hydrodésulfuration catalytique, le réacteur à contre-courant pour l'absorption réactive d'un gaz dans un réacteur à ruissellement, dépollution..., et le réacteur à courants croisés comme dans la combustion du charbon sur sole à bande transporteuse.

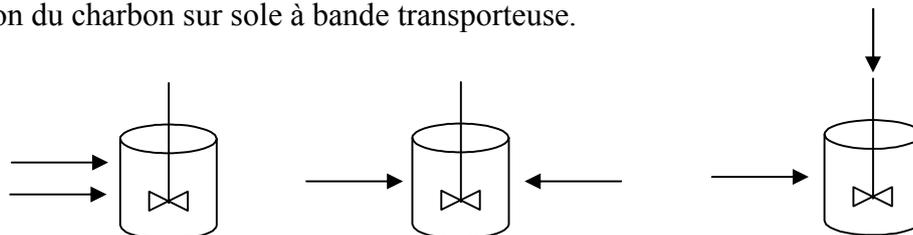


Figure 1.8 Réacteur selon le mode de circulation des phases
a : à co-courant, b : à contre-courant, c : à courants croisés

J. Réacteurs polyphasiques (ou hétérogènes)

Parmi les plus répandus dans cette catégorie, on trouve les réacteurs à deux phases fluides et les réacteurs catalytiques.

Réacteurs à deux phases fluides

Il s'agit habituellement des réacteurs dans lesquels sont présentes soit une phase gazeuse et une phase liquide, soit deux phases liquides non miscibles.

La condition essentielle pour obtenir une réaction efficace étant le transfert rapide de masse, les critères importants pour évaluer un tel réacteur sont :

- l'aire interfaciale;
- le rapport du débit masse (ou volume) de gaz au débit de liquide;
- l'énergie nécessaire pour mélanger les phases.

Les réacteurs gaz-liquide les plus courants sont : les colonnes à bulles, à plateaux et à garnissage, les appareils à agitation mécanique et les laveurs de gaz, les réacteurs à couche-mince.

Réacteurs catalytiques

Ce sont les plus répandus. Ils se distinguent à la fois par le mode de chauffage, le mode de travail (continu, périodique, cyclique); la nature du catalyseur (solide, liquide), le mode de récupération ou de régénération du catalyseur.

La phase fluide (liquide ou gaz) doit entrer en contact avec la phase solide qui constitue le catalyseur. On distingue trois types principaux de réacteurs catalytiques : à lit fixe, à lit mobile et à lit fluidisé.

a. Réacteurs à lit fixe

Dans un *réacteur à lit fixe*, le catalyseur de forme solide (particules sphériques ou cylindriques de 1 à 5 mm) est disposé en général dans des tubes de plusieurs mètres de long ou même de plusieurs dizaines de mètre. Le fonctionnement (pour une bonne rentabilité le catalyseur doit durer des milliers d'heures) est assuré jusqu'à ce que le catalyseur soit épuisé. Si le lit de catalyseur est constitué par un seul tube (l'enveloppe du réacteur) le réacteur est dit à *lit fixe adiabatique*.

b. Réacteurs à lit mobile

Les *réacteurs à lit mobile* ont un lit de catalyseur en mouvement ; c'est-à-dire que le catalyseur s'écoule de haut en bas par gravité, tandis que la phase fluide peut s'écouler à cocourant, à contre-courant ou horizontalement. Ce type de réacteur permet ainsi la régénération du catalyseur en continu mais les applications sont limitées étant donné le phénomène d'attrition (l'usure des grains de catalyseur par frottement).

c. Réacteurs à lit fluidisé

La technique du *lit fluidisé*, dans laquelle le catalyseur en particules très fines est rendu fluide par entraînement avec les réactifs, présente des avantages dans les deux cas suivants :

- lorsque l'appareil requiert une élimination ou un apport important de chaleur ;
- lorsqu'il est nécessaire de régénérer fréquemment le catalyseur.

K. Réacteurs spéciaux

Il existe néanmoins quelques réacteurs avec des caractéristiques particulières, non assimilables aux critères retenus pour la classification. À titre d'exemple, le réacteur peut être du type tubulaire pour une phase et parfaitement agité pour une autre phase. Face à de telles situations, le caractère dominant est cependant souvent facile à déceler en se référant à la phase réactionnelle ou à celle contenant les réactifs et/ou les produits principaux. On peut citer :

a. Réacteurs thermiques

La réaction recherchée s'effectue sans autre concours que celui de la chaleur, en portant la matière première à la température convenable pour provoquer, en général, une dissociation des molécules. Le cas le plus souvent cité est celui du craquage thermique de certains produits pétroliers.

b. Réacteurs électrochimiques

Tout dispositif dans lequel se produit une réaction sous l'effet d'un apport d'énergie électrique peut être désigné par l'expression « réacteur électrochimique ». En conséquence, un réacteur électrochimique désignera indifféremment des appareillages plus habituellement connus sous les dénominations « électrolyseur », « cellule d'électrolyse » ou « cellule électrochimique ». Les cuves électrolytiques sont très souvent équipées d'accessoires spéciaux.

c. Réacteurs à couche mince

Bien que conçus pour réaliser des opérations physiques d'évaporation, de distillation, d'adsorption ou de désorption, les appareils à couche mince ont des caractéristiques particulières qui peuvent être exploitées avec profit aussi dans le domaine du génie de la réaction chimique.

Les applications pratiques sont en tant que réacteurs pour :

- une réaction fortement exothermique se déroulant dans une phase liquide très visqueuse ;
- une réaction exothermique en phase liquide, un des réactifs étant transféré à partir d'une phase gazeuse ;
- une réaction endothermique dans une phase liquide visqueuse avec production d'un composé dont la vaporisation ou la désorption présente de l'intérêt sur le plan de la thermodynamique (réaction équilibrée) ou sur le plan de la sélectivité (réactions consécutives non souhaitables).

1.6. Les critères de choix du type de réacteur

Lorsque, disposant de résultats préliminaires provenant du laboratoire et de renseignements tirés de la littérature, on se propose de comparer diverses solutions technologiques, apparaît très rapidement la nécessité de sélectionner le type du réacteur pour la réalisation industrielle. Ce choix est basé sur les critères suivants : la nature des transformations mise en jeu, la nature et le nombre des phases en présence, les technologies utilisables à l'échelle industrielle, le caractère continu ou discontinu des opérations envisagées.

Pour chaque type de réacteur considéré on doit nettement mettre en lumière les données qui seront nécessaires lors de la conception de l'appareillage industriel. Le bilan des connaissances, effectué en comparant les données qui sont nécessaires à celle qui sont disponibles, doit faire apparaître les objectifs qui devront être fixés pour des expérimentations complémentaires.

Pour concevoir donc le meilleur réacteur possible afin de réaliser une réaction donnée, il faut d'abord choisir le ou les facteurs que l'on a intérêt à privilégier, qui peuvent être :

- le taux de conversion d'un réactif donné ;
- le rendement en produit cherché, c'est-à-dire la sélectivité dans le cas très fréquent où la réaction cherchée est accompagnée d'une ou de plusieurs réactions parasites; la recherche de cette sélectivité peut en effet amener à se contenter d'un faible taux de conversion, surtout si les réactifs sont faciles à isoler des produits de la réaction en vue de leur recyclage ;
- la minimisation de la formation d'une impureté très difficile à séparer, ou susceptible de créer des problèmes (pour la sécurité, l'environnement, sa destruction, etc.) ;
- la minimisation du volume global, autrement dit la maximisation de la capacité de production, ou la minimisation des investissements ;
- la sécurité du fonctionnement ;
- la qualité du produit obtenu.

Mais il faut tenir compte de bien d'autres facteurs, notamment :

- de la nature des réactifs et des produits de la réaction. Le réacteur ne peut en effet être le même selon qu'il s'agit d'une réaction en milieu homogène entre gaz ou entre liquides, ou d'une réaction entre deux phases liquides, entre un gaz et un liquide, entre des liquides mais avec production d'un gaz, entre des solides fondus, etc. ;
- de la gamme de température et de pression à l'intérieur de laquelle la réaction se déroule ;
- de la quantité de chaleur mise en jeu dans la transformation. Cette dernière peut être endothermique, athermique ou exothermique. On doit remarquer à ce propos, à titre d'exemple, qu'une réaction rapide et fortement exothermique orientera sur un réacteur en continu, même si les tonnages sont relativement modestes, et que la conception du réacteur sera influencée par l'intérêt qu'il y a à utiliser la chaleur produite, ou une partie de celle-ci, pour amener les réactifs à la température de la réaction.

La prise en compte de l'ensemble de ces facteurs peut entraîner des exigences plus ou moins contradictoires, et il faut d'abord satisfaire celles qui s'imposent du fait de la nature de la réaction, des phénomènes thermiques qui l'accompagnent, des problèmes de sécurité, et des problèmes de qualité du produit obtenu. Ces exigences étant supposées remplies, c'est en définitive la solution offrant le prix de revient global le plus bas (matière première, énergie, main d'œuvre, amortissements) qui conduira au choix de la solution.

- Dans les milieux hétérogènes, comme il est possible de s'en rendre compte, les transferts de matières et de chaleur au niveau moléculaire devront être suffisamment accélérés (agitation, débit suffisant, granulométrie appropriée), **afin qu'ils ne ralentissent pas la réaction chimique elle-même.**
- Le **choix** entre un réacteur cuve (récipient) et un réacteur piston (long tube) dépend fatalement de **plusieurs critères.**

Le type de phase à traiter est un premier critère, les tubes conviennent mieux pour les gaz que les cuves (les transferts de chaleur par un gaz ne sont guère favorisés), tandis que les cuves conviennent mieux aux liquides (les pertes de charge risquent d'être plus élevées dans un tube parcouru par un liquide).

Pour les réactions en phase hétérogène, le choix dépendra des phases en présence et surtout de la phase qui va assurer essentiellement le transfert de chaleur. Cela va aussi dépendre de l'exothermicité ou de l'endothermicité de la réaction. Les transferts de chaleur sont inévitablement déterminants dans le choix du type de réacteur. S'il faut évacuer ou amener de la chaleur rapidement, il faut un réacteur où le rapport surface sur volume soit assez grand comme dans le cas du tube de petit diamètre.

Si on reconnaît que le réacteur chimique est d'abord conçu en fonction de la transformation de matière, il ne faut tout de même pas perdre de vue l'aspect thermique, ce qui veut dire que le réacteur doit aussi être adapté à la capacité de transférer la chaleur efficacement en vue d'assurer sa stabilité.

De toute façon, le choix est rarement simple et il doit être basé de ces considérations, ayant parfois des implications contradictoires.

- Un dernier commentaire concerne les matériaux de construction des réacteurs. Si certains procédés industriels impliquent des molécules pas trop mordantes (hydrocarbures, etc.), cela veut dire que le réacteur pourra être construit à l'aide de matériaux traditionnels comme l'acier ordinaire car ce dernier est moins cher et il se façonne assez bien. D'autre part, lorsque les réactions mises en jeu impliquent des acides (comme CO_2 , NO_2 , SO_3 , H_2S , etc.) ou encore des solides, alors les équipements métalliques auront intérêt à être protégés (ce qui sera plus cher). Les aciers alliés au cuivre, au titane, au molybdène ou encore les aciers inox sont régulièrement utilisés comme matériaux de construction.

Tableau 1.4 : résumé des réactions et des réacteurs

Opération → Réaction type ↓	Discontinue	Continue
Homogène L	Cuve	Cuve, tube
Homogène G	Incompatible	Tube
Hétérogène G-S	Incompatible	Tube à lit fixe, Tube à lit fluidisé, Tube à lit mouvant
Hétérogène G-L	Incompatible	Tube à bulles, Tube à empilage, Cuve
Hétérogène L-L	Cuve	Cuve, tube
Hétérogène L-S	Cuve	Cuve
Hétérogène G-L-S	Incompatible	Tube à bulles, Tube à lit fixe, Cuve

1.7. Construction et dimensionnement des réacteurs chimiques

Il existe des réacteurs de toutes tailles et de toutes formes. Dans les procédés continus, le réacteur est en général construit sur mesure, en fonction des spécificités de la réaction. Dans les procédés discontinus, on utilise des réacteurs polyvalents normés.

En générale un réacteur chimique, a souvent une forme cylindrique verticale avec fond elliptique. Sa construction est telle qu'il pourra résister au vide ou à une certaine pression interne.

Le matériau retenu pour le réaliser est souvent sélectionné en vue d'utilisations variées ; à ce titre, l'acier inoxydable, le verre et l'acier verré constitue une solution particulièrement intéressante du fait de sa résistance à la corrosion et de sa facilité de nettoyage. Le tableau 1.3 indique les caractéristiques principales de quelques réacteurs standards vendus dans le commerce :

Tableau 1.3 : Caractéristiques de réacteurs standards en acier verré

Capacité (m ³)	1	4	8	10	25	40
Diamètre (m)	1.2	1.8	2.2	4.2	3	3.4
Hauteur utile (m)	1.2	2	3	3.18	4.75	4.79
Surface d'échange (m ²)	4.6	11.7	18	20.7	39.5	55.2
Pression de service : 0 à 0,7 MPa.						
Température de service : - 20 à 250C°.						

1.7.1. Les buts du dimensionnement des réacteurs

Le «calcul» d'un réacteur chimique peut recouvrir des activités diverses. Cela peut être :

- le dimensionnement d'un réacteur (le volume du réacteur, et dans certains cas, certaines caractéristiques géométriques) capable de réaliser une production donnée, connaissant la composition des flux d'alimentation et les spécifications des produits,
- l'adaptation d'un réacteur existant à une production nouvelle,
- l'étude de la conduite optimale du réacteur :
 - ✓ la composition, l'état physique, la température et la pression du mélange qui sort du réacteur,
 - ✓ les variations de température dans le réacteur et les échanges thermiques avec l'extérieur,
 - ✓ les conditions de pression dans le réacteur et les pertes de charge correspondantes.

Pour aborder ces problèmes, nous privilégierons le point de vue du constructeur qui doit répondre à la question suivante : comment concevoir un réacteur devant assurer une production donnée, avec des flux d'entrée de composition connue ?

Pour mener à bien une telle entreprise, il faut tout d'abord prendre un certain nombre de décisions qui sont loin de résulter toutes de «calculs», au sens mathématique de ce mot.

Citons par exemple :

- le choix du type de réacteur et des méthodes de mise en œuvre : l'opération peut être conduite de façon continue, discontinue, ou semi-continue; le réacteur peut fonctionner adiabatiquement, à température constante, ou selon tout mode intermédiaire

- le choix des conditions physico-chimiques : compte tenu des contraintes exercées par l'amont du procédé, il convient de déterminer en particulier l'état physique, la température, la pression et la composition du mélange réactif introduit dans le réacteur.

Ces choix fixent les conditions opératoires de la transformation chimique et influencent de façon décisive les limites potentielles de celle-ci (thermodynamique et cinétique chimiques).

1.7.2. Différents systèmes de refroidissement-chauffage des réacteurs

Un système de refroidissement-chauffage a pour but d'apporter ou évacuer la chaleur absorbée ou générée par la réaction (le contrôle de température). Cette surface d'échange peut être localisée à l'intérieur du réacteur (serpentin, plaques), à l'extérieur (échangeur classique sur la phase liquide ou condenseur sur la phase vapeur) ou constituer la paroi du réacteur (double enveloppe ou jaquette). Ces divers systèmes peuvent parfois être utilisés simultanément.

La surface d'échange de chaleur (A) est choisie de telle sorte que l'apport ou l'élimination de chaleur puisse être réalisé à tout instant, la capacité d'échange Q (en watts) peut être calculée au moyen d'une formule classique :

$$Q = h \cdot A(T - T_f) \quad (2.1)$$

Où ($Q > 0$) la chaleur est fournie au système) ; T est la température du milieu réactionnel; T_f est la température moyenne du fluide pour échange thermique; h et A sont le coefficient global d'échange thermique en ($W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$) et la surface d'échange de chaleur en m^2 .

Une double enveloppe (figure 1.9.a) est relativement simple à réaliser, elle est cependant limitée en surface d'échange (de $2,5 m^2$ par m^3 pour des petits réacteurs, à $1,5 m^2$ par m^3 pour des réacteurs de $35 m^3$). Par ailleurs, le coefficient global de transfert de chaleur obtenu avec une double enveloppe est relativement faible (de 60 à $350 W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$). Pour cette raison, on remplace souvent la double enveloppe par un serpentin constitué par un demi-tube enroulé à spires jointives à l'extérieur et soudé sur la paroi du réacteur (figure 1.9.b).

Un serpentin ou des plaques à l'intérieur du réacteur permettent aussi d'obtenir relativement bons coefficients de transfert de chaleur (700 à $800 W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$), mais leur surface d'échange est limitée et leur présence peut gêner l'action de l'agitateur (figure 1.9.c).

L'échangeur externe, qu'il soit inclus dans une boucle de recirculation du liquide (figure 1.9.d) ou qu'il opère en tant que condenseur sur la phase vapeur (figure 1.9.e), est le seul système permettant d'avoir une surface d'échange élevée comme le nécessitent les réactions fortement exothermiques (polymérisations par exemple).

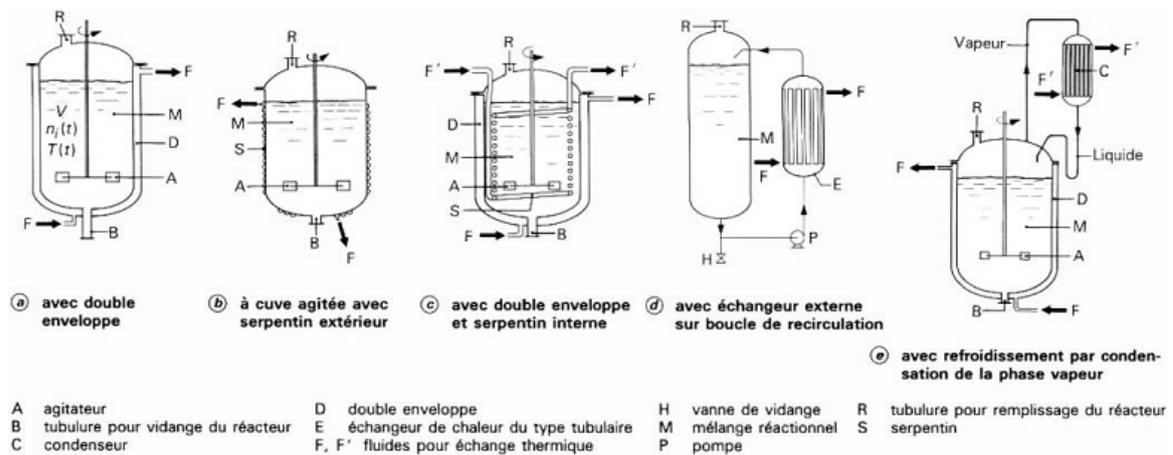


Figure 1.9 : Les différents systèmes de chauffage-refroidissement.

Le chauffage est généralement obtenu par de la vapeur d'eau, mais on peut aussi utiliser des résistances électriques, de l'eau chaude, des gaz chauds, et le refroidissement dans beaucoup d'industrie ce fait par l'eau froide.

1.8. Emballement thermique dans les réacteurs chimique

L'emballement thermique correspond à la perte de contrôle de la température dans d'un réacteur, contenant une substance chimique ou un milieu réactionnel. Cette évolution de la température est due à des phénomènes exothermiques tels que des transformations chimiques ou physiques. Il peut s'agir de la décomposition thermique d'une substance. L'emballement est toujours le résultat de l'élimination insuffisante de l'énergie générée dans le réacteur par ces phénomènes.

Les conséquences de la perte de contrôle de la température se traduisent par :

- l'augmentation de la vitesse des réactions chimiques,
- l'apparition de réactions indésirables qui ne se produisent pas dans les conditions normales du procédé. Le plus souvent, il s'agit de réaction de décomposition du mélange réactionnel,
- l'augmentation de la pression totale due à la vaporisation des constituants du mélange réactionnel et/ou à la production chimique de gaz incondensables.

L'augmentation de pression peut avoir de nombreuses conséquences néfastes :

- l'éclatement de l'enceinte qui s'accompagne souvent d'une émission de projectiles à une distance de plusieurs centaines de mètres,
- le déclenchement d'incendies : si le mélange réactionnel est émis à l'air libre, l'aérosol peut s'enflammer. Cette inflammation du nuage créé donne une boule de feu avec un effet de pression faible au niveau du sol,
- le déclenchement d'explosion : si le mélange réactionnel est émis dans un espace confiné bâtiment, le mélange des gaz, des gouttelettes et de l'air peut exploser. Dans ce cas, un effet de souffle important apparaît, entraînant la destruction du bâtiment et la formation d'incendie secondaires.

1.9. Problème général du calcul d'un réacteur

Le calcul d'un réacteur est un problème complet qui fait intervenir simultanément tous les bilans classiques rencontrés en génie chimique :

- a) Un bilan de matière qui tient compte notamment des cinétiques de réaction et éventuellement des vitesses de transferts entre phases.
- b) Un bilan énergie ou intervient en particulier le transfert de chaleur: certains réacteurs peuvent être largement tributaires des problèmes d'apport ou d'évacuation de chaleur
- c) Un bilan quantité de mouvement qui permet notamment d'évaluer la perte de charge à travers le réacteur.
- d) Une équation d'optimisation qui indique quelle variable de profit on désire rendre maximale : production du maximum d'un produit dans le minimum de volume au meilleur compte , production horaire , rendement sélectif en un produit déterminé, etc.
- e) Une ou plusieurs équations dynamiques définissant la stabilité, les caractéristiques du régime transitoire, les possibilités de contrôle et de régulation du procédé, etc....

Lorsque ce problème se pose dans sa généralité, il n'est justiciable que d'un traitement automatique par des méthodes numériques ou des procédés de simulation, à quelques rares exceptions près.

Toutefois on pourra résoudre un grand nombre de problèmes réels en utilisant la notion de réacteur idéal.

2.1. Définitions

La cinétique chimique est la science qui s'occupe d'une façon générale le mécanisme et la vitesse des réactions chimiques. On distingue deux motivations principales pour étudier la cinétique :

- Prédire les facteurs qui peuvent influencer sur la vitesse : température, pression, Concentrations, présence d'un catalyseur etc.
- Relier la vitesse au mécanisme: une réaction dont nous écrivons l'équation stœchiométrique de manière globale, est en fait une succession de réactions élémentaires.

Facteurs cinétiques : Les paramètres qui influent sur la vitesse d'évolution d'un système chimique sont appelés facteurs cinétiques. Les principaux facteurs sont : la concentration des réactifs, la température du milieu réactionnel, la présence d'autres substances telles que catalyseur, initiateurs...) Nous n'étudierons cette année que les facteurs concentrations et température.

Mécanisme réactionnel : décrit la façon dont les divers changements moléculaires, connus ou supposés, se produisent au cours de la réaction.

Réaction chimique : Une réaction chimique est un processus de transformation de la matière dans lequel des liaisons des atomes ou des groupements moléculaires des espèces chimiques initiales, appelées réactifs, se dissocient puis se réorganisent pour donner naissance à de nouvelles molécules : les produits de la réaction.

Par convention, la réaction chimique est le plus souvent écrite dans le sens où elle a une chance d'être spontanée, ce qui est de toute façon fonction des conditions de température et de pression ainsi que des quantités initiales en substances.

Réaction élémentaire (réaction simple, réaction unique, réaction à stœchiométrie simple ou encore réaction à stœchiométrie unique): se fait en une seule étape.

Réaction non-élémentaire (réaction complexe ou encore réaction à stœchiométrie multiples) : se fait par une succession d'étapes élémentaires.

Les réactions en solutions : Une solution est un mélange homogène le plus généralement liquide dans lequel un des constituants, le solvant, est très majoritaire et les autres constituants, solutés, sont minoritaires. La concentration d'une solution peut s'exprimer soit :

- en concentrations massique (g/l)
- en concentration molaire ou molarité (mol/l parfois M)

Les réactions en phase gazeuse : Dans les réactions en phase gazeuse, on utilise parfois la notion de pression partielle (nombre de mole et pression partielle sont proportionnelles). La pression partielle P_i d'un composé dans un mélange gaz est la pression qu'il aurait s'il était seul à occuper le volume offert au mélange.

$$p_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i} p_{totale} \quad (2.1)$$

$$p_{totale} = \sum_i p_i \quad (2.2)$$

Temps de demi-réaction : On appelle temps de demi-réaction le temps au bout duquel la moitié du réactif est consommé. Il est noté $t_{1/2}$.

2.2. Aspects énergétiques d'une réaction chimique

Les transformations ayant lieu lors de la réaction chimique entraînent en général, une diminution de l'énergie totale. En effet, dans une molécule ou un cristal, l'«accrochage» des atomes entre eux nécessite de l'énergie, appelée énergie de liaison. Lorsque l'on rompt une liaison, on « casse » la molécule ou le cristal en « éparpillant » ses atomes. Il faut alors fournir de l'énergie. Lorsque les atomes se recombinent, ils libèrent de l'énergie en formant de nouvelles liaisons. À la fin de la réaction, l'énergie stockée dans les liaisons des produits de réaction est plus faible que celle qui était stockée dans les liaisons des réactants.

Au cours de la réaction, il y a un stade où les anciennes liaisons sont rompues et les nouvelles ne sont pas encore créées. C'est un état où l'énergie du système est élevée, un état transitoire qui constitue une véritable barrière à la réaction. L'amorçage de la réaction consiste tout simplement à faire franchir cette barrière énergétique, appelée **énergie d'activation**.

Soit la réaction d'équation bilan : $R_1 + R_2 \longrightarrow$ Produits, seule une partie des espèces R_1 et R_2 pouvant franchir un seuil d'énergie conduise à la formation des produits : ce seuil (ou barrière) d'énergie est appelé **énergie d'activation** et se note E_a (en kJ/mol).

ARRHENIUS acquit la conviction qu'une réaction chimique a besoin d'un "amorçage". Il faut une certaine quantité d'énergie pour "préparer" les réactifs à réagir. En particulier, il faut qu'ils entrent en collision avec une bonne orientation et que la collision permette un affaiblissement des liaisons chimiques qui doivent se rompre pour former les produits.

Il a en conséquence proposé une loi qui contient deux paramètres indépendants de la température :

$$k = K_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2.3)$$

k : Constante de vitesse de la réaction est une fonction croissante de la température ;

E_a : représente l'énergie d'activation (>0) en kJ/mol. C'est la barrière d'énergie que les réactifs doivent franchir pour se transformer en produits. E_a est une caractéristique d'une réaction quelle que soit la température à laquelle se fait la réaction ;

K_0 : Constante de même dimension que k appelée facteur préexponentiel d'Arrhenius ou facteur de fréquence ;

R : Est la constante des gaz parfait : $8.314 \text{ (J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$;

T : Est la température absolue en kelvin(K).

La loi d'*ARRHENIUS* est souvent exprimée sous sa forme logarithmique :

$$\ln K = \ln K_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (2.4)$$

On admettra que pour un certain domaine de température, l'énergie d'activation est constante, lorsque la température augmente, la constante vitesse augmente ($E_a > 0$) donc la vitesse de réaction augmente.

La loi d'*ARRHENIUS* met en évidence la grande sensibilité de la constante de vitesse à la température ; ceci justifie la conservation des aliments par le froid et l'utilisation d'un thermostat pour les mesures de cinétique.

Si l'on considère une réaction s'effectuant à la température T et à pression constante; ce qui est le lot des réactions effectuées à l'air libre sous la pression atmosphérique, on mesure l'énergie du système réactionnel par la fonction enthalpie H . La différence d'enthalpie associée à l'équation de réaction, appelée enthalpie de réaction $\Delta_r H$, permet de déterminer la variation de l'énergie du système après réaction. Elle s'exprime le plus souvent par un transfert thermique avec le milieu extérieur.

Les réactions chimiques mettent en jeu de l'énergie sous forme de chaleur Q , de travail mécanique de la pression extérieur W ou autre W' (électrique/ exemple).

La chaleur (énergie thermique) : Un système en évolution chimique peut (ou non) échanger de la chaleur avec l'extérieur. La quantité de la chaleur due à la réaction est écrite sous la forme:

$$Q(t) = V(t) \sum_{j=1}^{NR} r_j \Delta H_j \quad (2.5)$$

ΔH_j : L'enthalpie de la réaction j ; $V(t)$: Le volume du mélange réactionnel.

Selon l'enthalpie ΔH_j on peut distinguer trois types de réactions :

- Réaction endothermique : le système absorbe la chaleur du milieu ($\Delta H > 0$).
- Réaction exothermique : le système dégage la chaleur au milieu ($\Delta H < 0$).
- Réaction athermique : l'énergie ne varie pas, la chaleur de réaction est nulle ($\Delta H \approx 0$).

Effets physiques de la chaleur

- Un apport de chaleur se traduit par un échauffement (élévation de température) ou un changement d'état physique : fusion, vaporisation, sublimation.
- Une soustraction de chaleur se traduit par un refroidissement (abaissement de température) ou changement d'état physique : solidification, liquéfaction, condensation.

2.3. Le mode d'activation des réactions chimiques

La vitesse de réaction dépend de :

- La concentration des réactifs: une plus grande concentration augmente la possibilité de collision entre les molécules et ainsi augmente la vitesse de réaction.
- La surface disponible pour le contact entre les molécules spécialement du solide dans les systèmes hétérogènes. Une plus grande surface produit une plus grande vitesse de réaction.
- La pression, qui en augmentant, diminue le volume et donc la distance entre les molécules. Cela augmente la fréquence des collisions des molécules.
- L'énergie d'activation qui est définie comme la quantité d'énergie nécessaire pour que la réaction débute et s'entretienne spontanément.
- La température qui en s'élevant active la réaction augmentant l'énergie des molécules et créant plus de collisions par unité de temps L'absence ou la présence d'un catalyseur qui modifie le mécanisme de la réaction qui, à son tour, augmente la vitesse de la réaction abaissant l'énergie d'activation nécessaire. Un catalyseur n'est pas détruit durant la réaction.

- Pour certaines réactions, la présence de radiations électromagnétiques, spécialement les radiations ultraviolettes, sont nécessaires pour briser des liaisons pour commencer la réaction.

Pour amorcer une transformation chimique on dispose de moyens variés dont les plus importants sont :

- L'élévation de la température.
- La mise en œuvre de catalyseur, d'inhibiteur.
- L'utilisation de source d'énergie extérieure (rayonnement UV, arc électrique, ultrasons, etc.).

Le mode d'action de ces moyens d'amorçage relève plusieurs processus utilisés séparément ou conjointement :

- Accroissement de l'énergie interne des molécules jusqu'au seuil de réaction (apport d'énergie chimique, électrique, ou de rayonnement).
- Abaissement de la barrière énergétique de la réaction (rôle des catalyseurs).
- Ensemencement en espèces étrangères au processus, agissant par entraînement (rôle des inhibiteurs).

2.4. Les relations stœchiométriques (la Stœchiométrie)

La **Stœchiométrie** décrit les proportions selon lesquels les constituants actifs (réactifs et produits) réagissent les uns sur les autres au cours d'une réaction chimique. Elle se traduit par l'écriture d'équations de réactions chimiques (relations stœchiométriques) qui indiquent combien de moles de réactifs disparaissent lorsqu'un nombre donné de moles de produits est formé. Ces équations ne traduisent donc en principe que des bilans de matière et non pas des mécanismes réactionnels.

D'une manière générale, on écrira une relation stœchiométrique d'un constituant actif A_i selon la réaction sous formes:

- a. Réaction simple :** Une transformation chimique est dite à stœchiométrie simple lorsqu'elle peut être selon une équation (réaction) de la forme :

$$\sum_i \nu_i A_i = 0 \quad (2.6)$$

A_i étant les constituants actifs de la réaction ; ν_i est le coefficient stœchiométrique (adimensionnel, entier ou fractionnaire, positifs pour les produits, négatifs pour les réactifs et nul pour un inerte).

b. Réaction complexe : La transformation est décrite par un ensemble d'équations de réactions chimiques simultanées, repérées par l'indice j . Chaque constituant A_{ij} peut, éventuellement, figurer dans plusieurs réactions, tantôt comme réactif, tantôt comme produit. Ce système de réactions est noté:

$$\sum_{j=1}^{NR} \sum_{i=1}^{NC} \nu_{ij} A_{ij} = 0 \quad (2.7)$$

NC : nombre des constituants, NR : nombre de réactions, ν_{ij} est le coefficient stœchiométrique du constituant A_i dans la réaction du rang j .

2.5. La vitesse et l'ordre de la réaction

La vitesse d'une réaction chimique mesure le débit spécifique de transformation chimique, elle correspond à la quantité de matière transformée par unité de temps et par unité d'une extensité qui dépend du problème traité : volume, masse, surface, etc. Elle s'exprime en: $mol.s^{-1}.m^{-3}$; $mol.s^{-1}.kg^{-1}$; $kg.s^{-1}.m^{-2}$.

La vitesse de la (des) réaction(s) ayant lieu dans le réacteur vont conditionner la taille, forme ... donc le calcul d'un réacteur – le dimensionnement – ne peut être dissocié de la cinétique de la (des) réaction(s) impliquée(s). Elle est notée par la lettre r (comme *rate of reaction*) le nombre de moles transformées par unité de volume de mélange réactionnel et de temps, elle est définie soit par rapport à la disparition d'un réactif, soit par rapport à l'apparition d'un produit.

Dans le cas d'une réaction homogène du type :



La vitesse de la réaction se définit par :

$$r = -\frac{1}{a} \frac{d(n_A)}{V dt} = -\frac{1}{b} \frac{d(n_B)}{V dt} = \frac{1}{c} \frac{d(n_C)}{V dt} = \frac{1}{d} \frac{d(n_D)}{V dt} \quad (2.9)$$

Donc :

$$r = \frac{d(n_i)}{\nu_i V dt} \quad (2.10)$$

Si on introduit le **degré d'avancement de la réaction** ξ , la vitesse se définit par :

$$r = \frac{d\xi}{V dt} \quad (2.11)$$

Elle dépend de son chemin ou mécanisme réactionnel. Du point de vue phénoménologique, elle dépend des grandeurs suivantes:

- Des concentrations (des réactifs, mais parfois aussi des produits).
- De la température.
- De la présence d'un catalyseur ou d'un inhibiteur.

Une loi de vitesse ne peut s'écrire théoriquement que si l'on connaît toutes les étapes du mécanisme réactionnel. Ce n'est généralement pas le cas. Mais, cette loi peut être déterminée expérimentalement.

Pour la réaction (2.13) une loi de vitesse peut prendre souvent la forme :

$$V = k. [A]^{\alpha}. [B]^{\beta} \quad (2.12)$$

Où k est la constante de vitesse et les coefficients α, β sont les ordres partiels de réaction par rapport aux réactifs A, B. L'ordre de réaction est la somme des ordres partiels.

$$\text{L'ordre de réaction} \quad n = \alpha + \beta \quad (2.13)$$

$$\text{L'ordre de molécularité} \quad N = \alpha + \beta \quad (2.14)$$

Si $N = n$, la réaction est dite réaction élémentaire

On peut écrire l'équation de la vitesse sous la forme :

$$r_j = k_j \exp\left(-\frac{E_j}{RT}\right) f_j \quad (2.15)$$

$$\text{Avec} \quad f_j = \prod_{i=1}^{NC} C_{ij}^{a_{ij}} \quad (2.16)$$

k_j est la **constante de vitesse**, fonction unique de la température, f_j est l'équation de la concentration. C_{ij} est la concentration de A_{ij} , T est la température interne du réacteur, et a_{ij} est l'ordre **partiel** et $\sum a_{ij}$ est l'**ordre global** de la j ème réaction.

Pour une réaction en phase gazeuse en change C_{ij} par p_i , (la pression partielle de i)

La vitesse de transformation d'un réactif :

La vitesse de transformation chimique de i sera :

$$R_i = \sum_{j=1}^{NR} \nu_{ij} r_j \quad (2.17)$$

r_j vitesse de la réaction j (r vitesse de réaction)

R_i vitesse de transformation du composé i

ν_{ij} Coefficient stœchiométrique de i dans la réaction j .

Contrairement à r_j qui est toujours positive, R_i peut être positive ou négative.

Exemples Les réactions suivantes ont lieu dans un réacteur monophasé homogène. Déterminer théoriquement la vitesse de transformation chimique de tous les composés



$$R_A = -r_1 + r_4$$

$$R_B = -r_1$$

$$R_C = r_1 - r_2 + r_3$$

$$R_D = r_2 - r_3 - 2r_4$$

$$R_E = 3r_2 - 3r_3$$

2.6. Paramètres d'avancement d'une réaction chimique à stœchiométrie unique

L'avancement de la réaction peut être représenté par plusieurs paramètres.

2.6.1. Variable chimique (ou degré d'avancement) ξ

L'évolution du mélange soit relié au nombre de moles n_{i0} dans l'état de référence :

$$n_i = n_{i0} + v_i \xi \quad \text{pour un système fermé} \quad (2.19)$$

$$F_i = F_{i0} + v_i \xi \quad \text{pour un système ouvert} \quad (2.20)$$

F : un flux molaire (mole/s), le « 0 » indique l'état de référence du système : état du système pour lequel T, P, V, ... n_i sont tous connus. Il s'agit en général de l'instant initial ($t=0$) en système fermé ou de l'entrée du réacteur en système ouvert.

Par dérivation du (2.19), on obtient :

$$\frac{dn_i}{v_i dt} = \frac{d\xi}{dt} \quad (2.21)$$

L'avantage de cet avancement ξ est qu'il n'est **pas associé** à un **constituant quelconque** mais plutôt à la réaction elle-même. Cet avancement de réaction a les propriétés suivantes :

- il est fonction du temps car la réaction se déroule au cours du temps,
- c'est une variable extensive exprimée en nombre de moles,
- c'est une variable continue, elle passe d'une valeur au temps $t = 0$ à une valeur limite correspondant à la fin de la réaction,

2.6.2. Avancement normalisé X

L'inconvénient de ξ , est qu'elle a une dimension qui dépend de la quantité initiale de réactifs. Suivant les cas, il est commode de *normer* ξ de différentes manières.

Par le nombre initial de moles de constituants actifs dans l'état de référence: on définit ainsi un avancement normalisé (Elle s'appelle aussi avancement généralisé ou avancement de la réaction).

$$X = \xi/n_0 \quad (2.22)$$

$$\text{tel que : } n_i = n_{i0} + \nu_i n_0 X \quad (2.23)$$

$$\text{avec : } n_0 = \sum n_{i0} \quad (2.24)$$

On obtient des équations très symétriques. L'avancement normalisé X est un nombre sans dimension (généralement compris entre 0 et 1) qui n'est attaché à aucun constituant particulier. Cette notation est conseillée lorsque l'on traite des problèmes avec de nombreux constituants. De plus, elle se généralise facilement au cas de la stœchiométrie multiple.

En se rapportant éventuellement à une autre norme, par exemple la masse totale de la phase réactionnelle m :

$$n_i = n_{i0} - \nu_i m X' \quad (2.25)$$

X' se trouve ici avoir une dimension (mol par unité de masse).

Le choix des normes est laissé à l'utilisateur en fonction de la commodité et de la nature du problème. Toutes ces mesures de l'avancement sont évidemment proportionnelles :

$$\xi = n_0 X = m X' \quad (2.26)$$

Pour un système ouvert en régime permanent: Étant donné qu'il ne s'accumule pas de matière dans le système, les contraintes stœchiométriques s'appliquent aux débits molaires des constituants à l'entrée (indice E) et à la sortie (indice S). Partant d'un état de référence en amont, on peut écrire en tout point de l'écoulement permanent.

$$F_i = F_{i0} + \nu_i F_0 X \quad (2.27)$$

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

$$F_{iS} = F_{iE} + v_{i0} (X_S - X_E) \quad (2.28)$$

$$\text{avec } F_0 = \sum F_{i0} \text{ (état de référence)} \quad (2.29)$$

Remarque : Dans le cas du Système ouvert en régime transitoire, on ne peut plus relier les débits d'entrée et de sortie des divers constituants au moyen d'un paramètre d'avancement. En effet, l'écart entre les deux débits peut être attribué, a priori, à deux causes indépendantes : la consommation/production par la réaction chimique et l'accumulation de matière dans le réacteur. Il n'y a donc pas de contrainte stœchiométrique obligatoire entre les valeurs de ces écarts. Sauf exception, où l'on peut effectivement suivre par la pensée l'évolution d'une masse donnée de matière, il est donc impossible de recourir ici à la notion d'avancement et les bilans de matière doivent être écrits pour chaque constituant.

2.6.3. Avancement limite X_L

Dans le cas d'une seule réaction, il existe en général un constituant en moindres proportions stœchiométriques qui est appelé le réactif limitant. Il est désigné par L. Ce réactif limitant limite la valeur maximale de l'avancement noté par X_L ou X_{max} , car s'il est totalement consommé, il vient :

$$0 = n_{L0} + v_L n_0 X_L \quad (2.30)$$

De même pour la variable d'avancement on aura un maximum ξ_{max} :

$$0 = n_{L0} + v_L \xi_{max} \quad (2.31)$$

$$\text{et il vient : } \xi_{max} = \frac{n_{L0}}{-v_L} \quad (2.32)$$

Il est clair ou il doit l'être, que cet avancement maximum est supérieur à l'avancement à l'équilibre qui reste la limite. Au mieux l'avancement maximum peut approcher l'avancement à l'équilibre lorsque la réaction est rapide et considérée comme complète.

Un réactif est considéré comme limitant, c'est généralement le plus cher ou le plus difficile à obtenir ou à récupérer ou encore le moins réactif. Les autres sont alors utilisés en excès pour favoriser la réaction avec ce réactif, probablement pour accroître la vitesse de cette réaction, voire aussi contrôler la stabilité thermique du système. Le choix du réactif limitant n'est pas toujours évident et il reste à discuter dans chaque cas.

2.6.4. Conversion fractionnaire f

Une autre variable stœchiométrique pour décrire la réaction peut se définir sur base de cet avancement maximum, à savoir la **conversion fractionnaire**, qui est définie par la formule :

$$f = \xi / \xi_{max} \quad (2.33)$$

Cette variable a les propriétés suivantes :

- elle varie avec le temps,
- elle est intensive,
- elle est adimensionnelle,
- elle varie de 0 à 1 maximum,
- elle est généralement liée au réactif limitant.

Par conséquent, le bilan matériel sur le réactif limitant peut aussi s'écrire :

$$n_L = n_{L0} (1 - f) \quad (2.34)$$

En fonction de cette conversion, les bilans des autres substances s'écriront :

$$n_i = n_{L0} \frac{v_i}{v_L} \left(\frac{n_{i0} v_L}{n_{L0} v_i} - f \right) \quad (2.35)$$

2.6.5. Taux de conversion x_i

En se rapportant à un constituant-clé : il est fréquent, dans la pratique, que l'un des constituants i joue un rôle particulier, par exemple s'il s'agit d'un réactif cher dont on désire suivre le taux de conversion x_i . On choisit alors ce taux de conversion comme mesure de l'avancement.

$$x_i = \frac{n_{i0} - n_i}{n_{i0}} \quad (2.36)$$

$$\text{d'où: } n_i = n_{i0}(1 - x_i) \quad (2.37)$$

Pour un système ouvert:
$$F_i = \frac{F_{i0} - F_i}{F_{i0}} \quad (2.38)$$

2.7. Avancement d'une réaction chimique à stœchiométrie multiple

Nous écrivons, par définition de l'avancement ξ_j :

$$dn_{ij} = v_{ij} d\xi_j \quad (2.39)$$

Au total, toutes les réactions ayant lieu simultanément :

$$dn_i = \sum dn_{ij} = \sum v_{ij} d\xi_j \quad (2.40)$$

Et, pour une transformation finie, en se rapportant toujours à un état de référence :

$$n_i = n_{i0} + \sum v_{ij} \xi_j \quad (2.41)$$

Il est possible de normer les ξ_j pour les rendre adimensionnels. Par exemple, on peut introduire les composantes X_j de l'avancement normalisé $X_j = \xi_j / n_0$, où l'on a toujours $n_0 = \sum n_{i0}$.

Pour à un système ouvert en régime permanent :

$$F_i = F_{i0} + \sum v_{ij} \xi_j \quad (2.42)$$

$$F_i = F_{i0} + F_0 \sum v_{ij} X_j \quad (2.43)$$

$$F_{iS} = F_{iE} + F_0 \sum v_{ij} (X_{jS} - X_{jE}) \quad (2.44)$$

2.8. Volume réactionnel. Débit volumique.

2.8.1. Phase gazeuse fermée

On cherche à exprimer le volume à un instant t en fonction du volume dans les conditions de référence V_0 .

$$PV = nRT \quad (2.45)$$

$$\text{avec } PV = (n_l + \sum n_i)RT = (n_l + \sum (n_{i0} + v_i n_0 X))RT$$

$$\begin{aligned} &= \left(n_l + \sum n_{i0} + \sum (v_i n_0 X) \right) RT \\ &= \left(n_l + n_0 + n_0 X \sum v_i \right) RT \end{aligned} \quad (2.46)$$

$$\text{d'où } V = \frac{RT}{P} (n_l + n_0 + n_0 X \sum v_i) \quad (2.47)$$

en posant $\sum v_i = \Delta v$, la somme des coefficients stœchiométriques algébriques, ou bien la différence entre les coefficient stœchiométrique de produits et celles de réactifs :

$$V = \frac{RT}{P} [n_l + n_0(1 + n_0 X \Delta v)] \quad (2.48)$$

d'autre part $PV_0 = (n_0 + n_I)RT_0$ (2.49)

$$V_0 = \frac{RT_0}{P_0}(n_I + n_0) \quad (2.50)$$

par conséquent $V = \beta V_0(1 + \alpha X)$ (2.51)

d'où

$$\alpha = \frac{\Delta v}{1 + \frac{n_I}{n_0}} \quad \text{facteur d'expansion (dilatation) chimique} \quad (2.52)$$

$$\beta = \frac{T}{T_0} \frac{P_0}{P} \quad \text{facteur d'expansion (dilatation) physique} \quad (2.53)$$

On voit donc que le volume va varier si P ou T varie par rapport aux P_0 et T_0 de telle sorte que $\beta \neq 1$ (c'est la dilatation physique), ou si Δv est non nul ($\alpha \neq 0$) (c'est la dilatation chimique).

Connaissant les variations de n_i et de V avec X , on peut calculer C_i en fonction de X :

$$C_i = \frac{n_i}{V} = \frac{n_{i0} + v_i n_0 X}{V_0(1 + \alpha X)\beta} = \frac{C_{i0} + v_i C_0 X}{(1 + \alpha X)\beta} \quad \text{Actif} \quad (2.54)$$

$$C_I = \frac{n_I}{V} = \frac{n_I}{V_0(1 + \alpha X)\beta} = \frac{C_{I0}}{(1 + \alpha X)\beta} \quad \text{Inertes} \quad (2.55)$$

Considérons une transformation à stœchiométrie multiple :

$$V = \beta V_0 (1 + \sum \alpha_j X_j) \quad (2.56)$$

où α_j est le facteur de dilatation chimique de la réaction j :

$$\alpha_j = \frac{\sum_j v_{ij}}{1 + I} = \frac{\Delta v_i}{1 + I} \quad (2.57)$$

$$C_i = C_0 \frac{y_{i0} + \sum_j v_{ij} X_j}{\beta (1 + \sum_j \alpha_j X_j)} \quad (2.58)$$

pressions partielles (les facteurs multiplicatifs de p sont les titres molaires vrais x_i et x_I :

$$P_i = \frac{P}{1+I} \frac{y_{i0} + \sum_j v_{ij} X_j}{1 + \sum_j \alpha_j X_j} \quad (2.59)$$

$$P_i = P = \frac{I}{(1+I) \left(1 + \sum_j \alpha_j X_j\right)} \quad (2.60)$$

Remarquons aussi que p_j et C_j sont liées simplement par l'équation des gaz parfaits :

$$p_i = C_i RT \quad (2.61)$$

d'où les pressions partielles $p_i = p x_i$ et les concentrations :

$$C_i = p_i / (RT) = x_i [p / (RT)] \quad (2.62)$$

2.8.2. Phase gazeuse en écoulement permanent

Le débit volumique q varie de point en point selon :

$$q = \beta q_0 (1 + \alpha X) \quad (2.63)$$

pour une réaction simple : $q = \beta q_0 (1 + \sum \alpha_j X_j)$ (2.64)

2.8.3. Phase liquide ou phase condensée

Lorsqu'on peut négliger les variations de densité de la phase en cours de réaction sous l'influence des variations de pression, de température, ou de composition chimique, le volume V (ou le débit volumique q) reste.

$$C = C_0 + v_i C_0 X \quad (2.65)$$

$$C_i = C_{i0} + C_0 \sum v_{ij} X_j \quad (2.66)$$

$$C_i = C_{i0} + C_{i0} x_i \quad (2.67)$$

Si l'on veut néanmoins tenir compte des variations de densité dans un calcul précis, on peut continuer à utiliser les relations (2.54) ou (2.58), mais β et les α_j n'ont plus la même signification. β renferme les facteurs physiques de compressibilité et de dilatation et α_j fait intervenir les volumes molaires :

$$\alpha_j = C_0 \sum v_{ij} V_{i0} \quad (2.64)$$

où les V_{i0} sont les volumes molaires dans l'état de référence (cela suppose les solutions idéales).

3.1 Généralité

L'étude des réacteurs chimiques est basée sur les **bilans** de matière, de chaleur et de quantité de mouvement, ainsi que sur la **cinétique chimique**.

L'**approche macroscopique** qui tend à idéaliser les systèmes, est la plus pratique. Dans ce cas des **modèles idéalisés**, où l'on néglige les pertes de charge, les phénomènes de diffusion, les gradients de concentration, de température, etc., sont utilisés pour simuler les divers transports du fluide réactionnel, ce sont:

- Les **modèles à mélangeage parfait**.
- Les **modèles à écoulement piston**,

L'expérience prouve d'ailleurs qu'un grand nombre de réactions se font en pratique dans des réacteurs sensiblement idéaux.

On traitera ici de réacteurs homogènes : une seule phase (liquide ou gaz).

On verra le cas d'une réaction, puis de réactions multiples.

Afin de modéliser les phénomènes physiques en milieu monophasique, il est utile d'introduire la notion de réacteurs idéaux.

3.1.1. Réacteurs idéaux

Dans le domaine du génie chimique, on trouve trois grandes classes de réacteurs idéaux:

1. les réacteurs qui travaillent avec des flux continus : Les réacteurs continus ou ouverts parfaitement agité (ROPA, RCPA, RPA) (en anglais CSTR-Continuous Stirred-Tank Reactor);
2. les réacteurs à écoulement piston (REP, RP) (PFTR-Plug Flow Tubular Reactor, PFR :Plug Flow Reactor);
3. les réacteurs discontinus ou fermés (RF) (batch reactor) ;
4. les réacteurs semi-continus ou semi-fermés (RSF) (fed-batch) qui se situent entre le réacteur fermé et le réacteur ouvert.

Ces réacteurs sont appelés réacteurs idéaux, car ils servent de modèle de base pour le design de procédés chimiques. Ils sont définis par un certain nombre d'hypothèses qui facilitent la modélisation du procédé.

a. Réacteur continu

Les hypothèses liées au modèle du réacteur continu sont les suivantes:

- Mélange homogène au niveau moléculaire;
- Température homogène du milieu;
- Volume et densité constants (débit d'entrée=débit de sortie);
- Concentrations et température du flux de sortie sont les mêmes que celles dans le réacteur.

b. Réacteur discontinu

Les hypothèses liées au modèle du réacteur discontinu sont les suivantes :

- mélange homogène au niveau moléculaire ;
- température homogène du milieu ;
- volume constant (débit d'entrée = débit de sortie = 0).

c. Réacteur semi-continu

Le réacteur semi-continu est très semblable au réacteur discontinu. Le principal changement provient du fait que le volume change durant la réaction. Les principales hypothèses du modèle sont ainsi:

- mélange homogène au niveau moléculaire ;
- température homogène du milieu.

d. Réacteur à écoulement piston

Les hypothèses liées au modèle du réacteur piston sont les suivantes:

- le mélange radial est considéré comme parfait ;
- l'écoulement est de type piston ;
- la densité constante ;
- pas de mélange axial.

3.1.2. Notion de système

Elément ou ensemble d'éléments d'intérêt, délimité(s) par une frontière (pas forcément réelle).

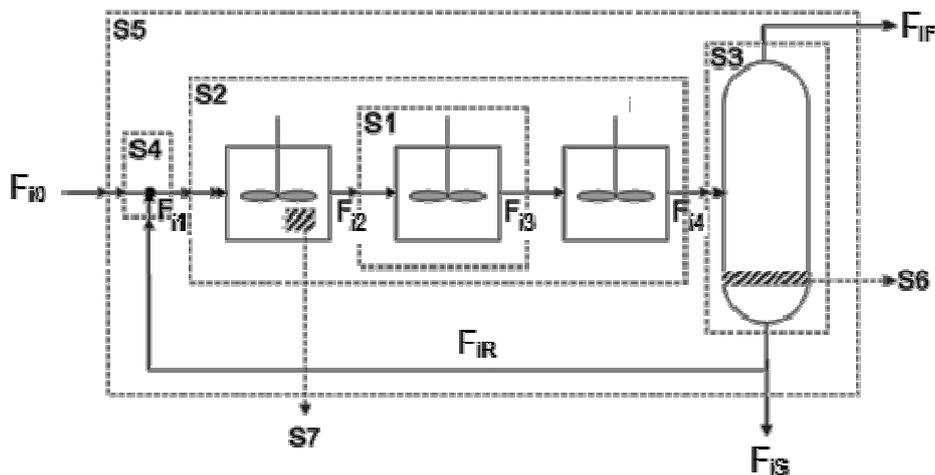


Figure 3.1 présentation des systèmes

S1 à S5 représentent des systèmes macroscopiques.

S6 et S7 représentent des systèmes microscopiques : un élément de fluide de volume dV , délimité par des frontières (fictives), que sont les surfaces par lesquelles a lieu l'écoulement.

3.2. Notion et écriture des bilans

Les bilans sont une expression des lois de conservation dans les processus chimiques et physiques. Dans une réaction chimique, la masse totale reste constante (sauf dans les réactions nucléaires !!!) « Loi de LAVOISIER ».

En Génie des Réacteurs, les bilans sont en général écrits à l'échelle macroscopique, sur les composés (réactifs et produits)

- L'écriture en masse ou en moles est alors équivalente.

- L'écriture en moles est la plus pratique, puisque la stœchiométrie de la réaction peut être prise en compte directement.

3.2.1. Bilans globaux

- Peuvent être appliqués sur l'ensemble des courants, sur les composés qui le constituent, ou sur les éléments.
- La somme des bilans globaux de tous les constituants ou de tous les éléments d'un courant est égale au bilan global total.
- Les bilans globaux peuvent être écrits et résolus, sans besoin de connaître la vitesse de la réaction qui a lieu, donnent uniquement un renseignement général sur l'entrée et la sortie mais ne permettent pas le calcul du réacteur.
- Les bilans globaux aux composés et aux éléments nécessitent de connaître la stœchiométrie et/ou l'avancement de la réaction qui ont lieu.
- Si la composition dans le réacteur est uniforme (indépendante de la position), le bilan peut être écrit sur l'ensemble du réacteur. Dans le cas contraire, il doit être écrit sur un élément de volume différentiel et intégré ensuite sur tout le réacteur pour tenir compte des conditions de concentration et d'écoulement appropriés.
- En opérations non isothermes, le bilan de matière doit évidemment être complété par un bilan d'énergie.

On traitera ici de réacteurs homogènes : une seule phase (liquide ou gaz). On verra le cas d'une réaction, puis de réactions multiples.

Pour établir un bilan de matière dans un réacteur, il faut qu'il existe une variation des paramètres opératoires. Faisons le choix d'un volume ou d'un élément de volume déterminé, siège d'une transformation chimique, et considérons un constituant « i ».

Remarque : On parle souvent indifféremment de volume de « mélange réactionnel » et « volume du réacteur » :

- Dans les systèmes liquides, seul le terme « volume du mélange réactionnel » est strictement juste, et c'est celui qui doit être compris.
- Dans les systèmes gazeux, les deux se confondent, puisque les gaz (mélange réactionnel) s'adaptent aux contenants (réacteur)

La conservation de la matière exige qu'à chaque instant existe la relation :

$$\left[\begin{array}{c} \text{débit de } i \\ \text{entrant} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{débit} \\ \text{de production} \\ \text{de } i \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} \text{débit de } i \\ \text{sortant} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{débit} \\ \text{d'accumulation} \\ \text{de } i \end{array} \right] \mp \left[\begin{array}{c} \text{débit de } i \\ \text{transférer} \end{array} \right] \quad (3.1)$$

3.2.2. Les termes du bilan de matière

1. Les termes d'**entrée** et de **sortie** représentent les flux de matière qui rentrent et sortent du système avec les courants (écoulement convectif) ($kg.s^{-1}$, $mol.s^{-1}$) :

- Un système est dit **ouvert (continu)**, lorsque ces termes sont non nuls (au moins pour un courant)
- Un système est dit **fermé (discontinu)**, lorsque ces termes sont nuls.

2. Le terme de **réaction** représente la matière qui réagit (générée ou consommée) dans le système suite à une réaction (chimique, biochimique, électrochimique) ($kg.s^{-1}$, $mol.s^{-1}$). **Si dans le système il n'y a pas de réaction ce terme est égal à zéro.**

3. Le terme de **variation** de la masse représente l'accumulation ou l'épuisement de matière dans le système avec le temps ($kg.s^{-1}$, $mol.s^{-1}$). Dans les **systèmes ouverts en régime stationnaire, ou permanent, ce terme est égal à zéro...**

4. Le terme de **transfert** représente l'échange de matière entre les phases présentes dans le système ($kg.s^{-1}$, $mol.s^{-1}$). Dans les **systèmes monophasiques ce terme est égal à zéro.**

3.2.3. Résolution d'un bilan

Pour le moment on s'intéressera qu'aux systèmes **monophasiques**, le **terme de transfert** sera donc toujours égal à **0**, l'**expression** (3.1) devient :

$$\left[\begin{array}{c} \text{débit de } i \\ \text{entrant} \\ \text{(E)} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{débit de production} \\ \text{de } i \\ \text{(P)} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} \text{débit de } i \\ \text{sortant} \\ \text{(S)} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{débit} \\ \text{d'accumulation} \\ \text{de } i \\ \text{(Acc)} \end{array} \right] \quad (3.2)$$

Donc le bilan sur j dans le volume V est écrit :

$$F_{iE} + R_i V(t) = F_{iS} + \frac{dn_i}{dt} \quad (3.3)$$

F_{iE} : Flux de l'élément i à l'entrée du réacteur [$mole/s$] ;

F_{iS} : Flux de l'élément i à la sortie du réacteur [$mole/s$] ;

V : volume du mélange réactionnel dans le réacteur [m^3] ;

R_i : vitesse de transformation du réactif i par rapport au volume V [$mole/s.m^3$] ;

$\frac{dn_i}{dt}$: Débit d'accumulation.

Remarque : pour les Flux (ou débits) massiques (ou molaires), les calculs pour un constituant (composé) est toujours le produit de la concentration de l'espèce dans un courant par le débit du courant, il faut juste s'assurer que les unités sont cohérentes.

Par exemple :

$$\text{Flux molaire de } i \text{ (mol/h)} : F_i = C_i Q = x_i F \quad (3.4)$$

$$\text{Flux massique de } i \text{ (kg/h)} : Q_{mi} = \rho Q \quad (3.5)$$

$$\text{Flux molaire total (mol/h)} : F = C'_i Q_m \quad (3.6)$$

Q : c'est le débit volumique du mélange réactionnel (m^3/h) ; ρ : la masse volumique du mélange réactionnel (kg/m^3) ; F : flux total du mélange ; C_j : concentration molaire de i (mol/m^3) ; C'_i : concentration massique de i (kg/m^3) ; x_i : la fraction molaire de i .

Nous allons exploiter l'équation : (3.1) dans des configurations particulièrement simple, qui permettent d'approcher le fonctionnement de la majorité des réacteurs industriels, ou constituent des briques élémentaires pour en construire des modèles. Ces configurations simples sont celles des **réacteurs idéaux**:

3.2.4. Bilan à un nœud : système ouvert en régime permanent sans réaction chimique

Dans un nœud, il n'y a pas de réaction chimique mais uniquement des courants qui se séparent ou se rejoignent, les bilans de matière peuvent alors être écrits en masse ou en mole indifféremment.

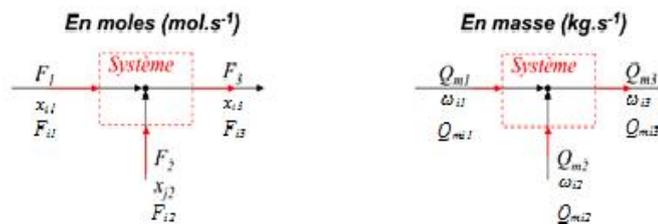


Figure 3.2 présentation des nœuds

Bilan global (en moles)

$$F_{i3} = F_{i1} + F_{i2} \text{ soit } F_{i1} + F_{i2} - F_{i3} = 0 \quad (3.7)$$

$$x_{i3} F_{i3} = x_{i1} F_{i1} + x_{i2} F_{i2} \text{ soit } x_{i1} F_{i1} + x_{i2} F_{i2} - x_{i3} F_{i3} = 0 \quad (3.8)$$

Bilan au constituant i (en masse)

$$Q_{mi3} = Q_{mi1} + Q_{mi2} \text{ soit } Q_{mi1} + Q_{mi2} - Q_{mi3} = 0$$

$$\omega_{i3} Q_{mi3} = \omega_{i1} Q_{mi1} + \omega_{i2} Q_{mi2} \text{ soit } \omega_{i1} Q_{mi1} + \omega_{i2} Q_{mi2} - \omega_{i3} Q_{mi3} = 0$$

3.3. Application du bilan matière aux différents types de réacteurs idéaux

3.3.1 Bilan massique pour un Réacteur Fermé agité (Batch Reactor)

L'expression pour un élément ΔV peut donc s'appliquer à l'ensemble du volume V de phase réactionnelle. Les termes correspondant aux débits entrant et débit sortant (sont nuls) disparaissent, puisqu'il n'y a ni apport, ni soutirage de matière.

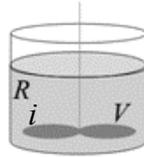


Figure 3.3 Réacteur Fermé agité

L'expression (3.3) se réduit à :

$$R_i V(t) = \frac{dn_i}{dt} \Rightarrow r_j = \frac{dn_i}{v_{ij} V dt} \quad (3.9)$$

Avec

v_{ij} : Le coefficient stœchiométrique (<0 pour les réactifs et >0 pour les produits).

r_j : La vitesse de la réaction j . (c'est nous avons une réaction unique on peut écrire r)

R_i : vitesse de transformation du réactif i par rapport au volume V [mole/ s.m³]

$V(t)$: Le volume du mélange réactionnel à l'instant t .

Equations caractéristiques (aux avancements)

$$r_j = \frac{dn_i}{v_{ij} V dt} \quad \text{avec} \quad n_i = n_{i0} + v_{ij} n_0 X_j \Rightarrow dn_i = v_{ij} n_0 dX_j$$

$$r_j = \frac{n_0}{V} \frac{dX_j}{dt} \quad (3.10)$$

Pour une réaction unique : $r = \frac{n_0}{V} \frac{dX}{dt} \quad (3.11)$

Le volume du mélange réactionnel

S'il y'a lieu des dilatations, l'expression de V est :

$$V = \beta V_0 (1 + \alpha X) \text{ pour une réaction à stœchiométrie unique} \quad (3.12)$$

$$V = \beta V_0 (1 + \sum_j \alpha_j X_j) \text{ pour une réaction à stœchiométrie multiple} \quad (3.13)$$

Le temps de passage τ : il n'y a pas de passage du mélange réactionnel, τ est indéfini.

Le temps de séjour t_s : $t_s = n_0 \int_0^{X_j} \frac{dX_j}{V r_j} \quad (3.14)$

a. Exemple pour une réaction simple (unique ou à stœchiométrie unique)

Soit la réaction : $A \rightarrow P$

Si on s'intéresse au réactif A, on peut écrire le bilan par rapport à A, et y faire intervenir la conversion x_A avec dans ce cas précis $\nu_A = -1$ (par rapport au réactif).

Pour un composé i intervenant dans une réaction simple, sa vitesse de transformation de qui sera : $R_i = \nu_i r$

Résolution du bilan de matière au réactif A

$$R_A V = \frac{dn_A}{dt} \Rightarrow r = -\frac{dn_A}{V dt} \quad (3.15)$$

$$\Rightarrow r = -\frac{d(V C_A)}{V dt} \quad (3.16)$$

1. Si le volume est constant, on peut le sortir de la dérivée de l'équation (3.16):

$$r = -\frac{d(C_A)}{dt} \quad (3.17)$$

Par intégration des équations (3.10) et (3.11), on peut calculer le temps de séjour t_s :

$$\text{En fonction de } n_A: \quad r = -\frac{dn_A}{V dt} \Rightarrow t_s = \frac{-1}{V} \int_{n_{A0}}^{n_A} \frac{dn_A}{r} \quad (3.18)$$

$$\text{En fonction de } X: \quad r = -\frac{dn_A}{V dt} \Rightarrow t_s = \frac{n_0}{V} \int_0^X \frac{dX}{r} \quad (3.19)$$

$$\text{En fonction de } x_A: \quad r = -\frac{dn_A}{V dt} \Rightarrow t_s = \frac{n_{A0}}{V} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{r} \quad (3.20)$$

$$\text{En fonction de } C_A: \quad r = -\frac{d(C_A)}{dt} \Rightarrow t_s = \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{-d(C_A)}{r} \quad (3.21)$$

Si la cinétique est d'ordre 1 $r = k C_A$; $C_A = n_A / V \Rightarrow r = k \frac{n_A}{V}$

En fonction de n_A :

$$t_s = \frac{-1}{V} \int_{n_{A0}}^{n_A} \frac{dn_A}{r} \Rightarrow t_s = \frac{1}{k V^2} \int_{n_{A0}}^{n_A} \frac{-dn_A}{n_A} = \frac{1}{k V^2} \ln \left(\frac{n_{A0}}{n_A} \right) \Rightarrow n_A = n_{A0} \exp(-k V^2 t)$$

En fonction de X :

$$t_s = \frac{n_0}{V} \int_0^X \frac{dX}{r} \Rightarrow t_s = \frac{n_0}{V} \int_0^X \frac{dX}{r} \Rightarrow t_s = \frac{1}{k} \int_0^X \frac{dX}{(1-X)} \Rightarrow t_s = \frac{1}{k} \ln \left(\frac{1}{1-X} \right)$$

En fonction de x_A :

$$t_s = \frac{n_{A0}}{V} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{r} \Rightarrow t_s = \frac{1}{k} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(1-x_A)} \Rightarrow t_s = \frac{1}{k} \ln \left(\frac{1}{1-x_A} \right)$$

En fonction de C_A :

$$r = kC_A = \frac{-d(C_A)}{dt} \Rightarrow t_s = \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{-d(C_A)}{kC_A} = \frac{1}{k} \ln \left(\frac{C_{A0}}{C_A} \right) \Rightarrow C_A = C_{A0} \exp(-kt)$$

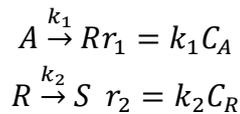
2. Si le volume n'est pas constant : $V = \beta V_0(1 + \alpha X)$

Le temps de séjour t_s nécessaire pour faire passer le mélange d'un avancement X_E à un avancement X_S s'obtient :

$$\begin{aligned} r &= -\frac{dn_A}{v dt} \text{ avec } n_A = n_{A0} + v_A n_0 X \quad \text{et} \quad dn_A = v_A n_0 dX = -n_0 dX \\ \therefore r V &= n_0 \frac{dX}{dt} \Rightarrow t_s = n_0 \int_{X_E}^{X_S} \frac{dX}{\beta V_0(1 + \alpha X)r} \\ \Rightarrow t_s &= C_0 \int_{X_E}^{X_S} \frac{dX}{\beta(1 + \alpha X)r} \end{aligned} \quad (3.22)$$

B. Exemple pour des réactions simultanées

Considérons le système de réactions du premier ordre, en phase liquide isotherme :



Les bilans des constituants s'écrivent, d'après le système :

$$\begin{aligned} -V k_1 C_A &= \frac{d n_A}{dt} \\ V(k_1 C_A - k_2 C_R) &= \frac{d n_R}{dt} \\ V k_2 C_R &= \frac{d n_S}{dt} \end{aligned}$$

3.3.2. Bilan massique pour un Réacteur semi Continu

Pour un réacteur semi discontinu avec entrée le terme correspondant au débitsortant disparaît, puisqu'il n'y a pas de soutirage de matière.

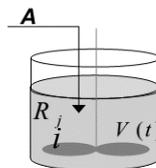


Figure 3.4 Réacteur semi Continu avec entrée

L'expression (3.3) devient :

$$F_{iE} + R_i V(t) = \frac{dn_i}{dt} \tag{3.23}$$

$$F_{iE} + R_i V(t) = F_{iE} + V(t) \sum_{j=1}^{NR} \nu_{ij} r_j = \frac{dn_i}{dt} \tag{3.24}$$

Exemple pour une réaction simple (unique ou à stœchiométrie unique)

Soit la réaction : $A \rightarrow P \quad r = k C_A$

Résolution du bilan de matière au réactif A

$$F_{AE} + R_A V(t) = \frac{dn_A}{dt} \Rightarrow Q C_{AE} + k C_A V = \frac{dn_A}{dt} \quad (Q \text{ débit volumique d'entrée})$$

$$\Rightarrow Q C_{AE} + k C_A V = \frac{dn_A}{dt} \Rightarrow \frac{dn_A}{dt} + k n_A = Q C_{AE} \dots\dots(*)$$

* : Équation différentielle du 1^{er} ordre avec second membre

Résolution de l'équation * :

Etape 1 :

$$\frac{dn_A}{dt} + k n_A = 0 \quad \Rightarrow \frac{dn_A}{n_A} = -k dt \quad \Rightarrow n_A = c_1 e^{-kt} \dots\dots (1)$$

Etape 2 :

$$(1) \Rightarrow n'_A = c'_1 e^{-kt} - k c_1 e^{-kt} \dots\dots\dots(2)$$

$$\text{Remplaçant (1) et (2) dans * : } c'_1 = Q C_{AE} e^{kt} \dots\dots\dots(3)$$

$$\text{L'intégration de l'équation (3) donne : } c_1 = \frac{Q C_{AE}}{k} e^{kt} + c_2 \dots\dots\dots(4)$$

Etape 3 :

$$\text{Remplaçant (4) dans et (1) : } n_A = \left(\frac{Q C_{AE}}{k} e^{kt} + c_2 \right) e^{-kt}$$

$$\text{à } t=0, n_A=0 \Rightarrow c_2 = \frac{-Q C_{AE}}{k} \Rightarrow n_A = \frac{Q C_{AE}}{k} (1 - e^{-kt})$$

3.3.3. Bilan de matière dans un réacteur ouvert (ou continu) parfaitement Agité

On fera un bilan sur un constituant sur tout le réacteur figure (3.5). Le bilan contient des termes d'entrée et de sortie, mais pas d'accumulation, car on travaille en régime permanent. Soit une concentration à l'entrée $C_{iE} = C_{i0}$ et une concentration à la sortie de $C_{iS} = C_i$.

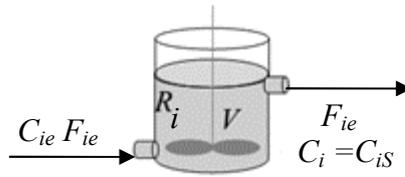


Figure 3.5 Réacteur continu parfaitement agité

On peut écrire le bilan sur i , sur le volume total du réacteur :

$$F_{ie} + R_i V(t) = F_{is} \quad (3.25)$$

Pour une réaction multiple $F_{ie} + V(t) \sum_{j=1}^{NR} \nu_{ij} r_j = F_{is}$ (3.26)

$$Q_{ie} C_{ie} + V(t) \sum_{j=1}^{NR} \nu_{ij} r_j = Q_{is} C_{is} \quad (3.27)$$

Pour une réaction unique $F_{ie} + \nu_i r V(t) = F_{is}$ (3.28)

$$Q_{ie} C_{ie} + \nu_i r V(t) = Q_{is} C_{is} \quad (3.29)$$

(Q_e, Q_s , débits volumique d'entrée et de sortie du mélange réactionnel)

L'expression du bilan massique générale pour un réacteur isotherme à débit constant

$$Q_e = Q_s = Q \text{ sera donc : } Q C_{ie} + \nu_i r V(t) = Q C_{is} \quad (3.30)$$

Equations caractéristiques (aux avancements)

A.

$$(3.26) \Rightarrow \sum_{j=1}^{NR} \nu_{ij} r_j = \frac{F_{is} - F_{ie}}{V(t)} \quad (3.31)$$

B.

$$(3.28) \Rightarrow F_{i0}(1 - x_{ie}) + \nu_i r V = F_{i0}(1 - x_{is}) \Rightarrow F_{i0}(x_{ie} - x_{is}) = \nu_i r V$$

$$\frac{x_{is} - x_{ie}}{V} = \frac{r}{F_{i0}} = \frac{r}{Q C_{i0}} \text{ si } x_{ie} = 0, \quad \frac{x_i}{V} = \frac{r}{Q C_{i0}} \quad (3.32)$$

C.

$$(3.28) \Rightarrow F_{i0} + \nu_i F_0 X_e + \nu_i r V = F_{i0} + \nu_i F_0 X_s \Rightarrow F_0(X_s - X_e) = r V$$

$$\frac{X_s - X_e}{V} = \frac{r}{F_0} = \frac{r}{Q C_0} \text{ si } X_e = 0, \quad \frac{X}{V} = \frac{r}{Q C_0} \quad (3.33)$$

La variation du débit volumique du mélange réactionnel

S'il y'a lieu des dilatations, l'expression de Q est :

$$Q = \beta Q_0(1 + \alpha X) \text{ pour une réaction à stœchiométrie unique} \quad (3.34)$$

$$Q = \beta Q_0(1 + \sum_j \alpha_j X_j) \text{ pour une réaction à stœchiométrie multiple} \quad (3.35)$$

Le temps de passage τ :

T est appelé le temps de passage du réacteur, c'est le temps mis pour traiter un volume de réactifs égal au volume du réacteur. Il est défini par : $\tau = V/Q_0$

$$(3.33) \Rightarrow \tau = \frac{(C_{i0} - C_i)}{r} = C_0 \frac{(X_s - X_e)}{r} \quad (3.36)$$

$$\text{si } X_e = 0, X_s = X, \quad \tau = \frac{C_0 X}{r} \quad (3.37)$$

$$(3.32) \Rightarrow \tau = C_{i0} \frac{(x_{is} - x_{ie})}{r} \quad (3.38)$$

$$\text{si } x_{ie} = 0, x_{is} = x, \quad \tau = \frac{C_{i0} x_i}{r} \quad (3.39)$$

Le temps de séjour t_s :

On définit un autre temps t_s , le temps de séjour moyen du fluide. Ces deux temps (τ et t_s) sont égaux si le débit est uniforme dans le réacteur.

$$t_s = \frac{V}{Q} = \frac{V}{\beta Q_0(1 + \alpha X)}$$

$$\frac{X}{V} = \frac{r}{Q_0 C_0} \Rightarrow V = \frac{Q_0 C_0 X}{r}$$

$$t_s = \frac{V}{Q} = \frac{Q_0 C_0 X}{Q r} = \frac{Q_0 C_0 X}{\beta Q_0(1 + \alpha X) r}$$

$$t_s = \frac{C_0 X}{\beta(1 + \alpha X) r} \quad (3.40)$$

Exemple : cinétique d'ordre 1 $r = kC_A$

$$Q_e C_{Ae} + v_A r_s V = Q_s C_{As}$$

$$Q_e C_{Ae} - k C_{As} V = Q_s C_{As} \quad \text{et si } Q \text{ est uniforme, } C_{As} = \frac{C_{Ae}}{1 + k \frac{V}{Q}} = \frac{C_{Ae}}{1 + k \tau}$$

3.3.4. Bilan de matière dans un Réacteur Piston

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

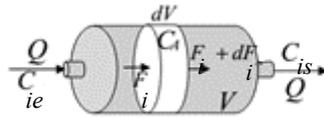


Figure 3.7 Réacteur à écoulement piston

Dans cette tranche de faible épaisseur, on peut supposer que les concentrations sont uniformes, avec une évolution axiale de la conversion.

La résolution du bilan passe par l'écriture à l'échelle locale :

1. On définit un élément de volume dV dans lequel on considère C_i homogène.
2. On écrit le bilan de matière dans cet élément.
3. On intègre sur l'ensemble du réacteur en fonction des données connues

Ecrivons le bilan sur i sur la tranche dV :

$$E + P = S$$

$$F_i + R_i dV = F_i + dF_i$$

$$R_i dV = dF_i \quad (3.41)$$

Pour une réaction unique: $v_i r dV = dF_i$ (3.42)

Soit : $v_i r dV = d(QC_i)$ ou $v_i r dV = v_i Q C_0 dX$

$$r dV = F_0 dX$$

$$V = F_0 \int_0^X \frac{dX}{r} = Q C_0 \int_0^X \frac{dX}{r} \quad (3.43)$$

F_i et $F_i + dF_i$ sont les flux en entrée et sortie de tranche dV

Equations caractéristiques (aux avancements)

$$(3.41) \Rightarrow \sum_{j=1}^{NR} \nu_{ij} r_j \cdot dV = dF_i \Rightarrow \sum_{j=1}^{NR} \nu_{ij} r_j = \frac{dF_i}{dV} \quad (3.44)$$

Pour une réaction unique :

$$(3.42) \Rightarrow \nu_i r = \frac{dF_i}{dV}, \quad \text{avec } F_i = F_{i0} + \nu_i F_0 X$$

On obtient :

$$\frac{r}{F_0} = \frac{dX}{dV} \quad (3.45)$$

La variation du débit volumique du mélange réactionnel

S'il y'a lieu des dilatations, l'expression de Q est :

$Q = \beta Q_0(1 + \alpha X)$ pour une réaction à stœchiométrie unique

$Q = \beta Q_0(1 + \sum_j \alpha_j X_j)$ pour une réaction à stœchiométrie multiple

Le temps de passage τ : On a $\tau = V/Q_0$

$$(3.43) \Rightarrow \frac{V}{Q_0} = C_0 \int_0^X \frac{dX}{r} \Rightarrow \tau = C_0 \int_0^X \frac{dX}{r} \quad (3.46)$$

Le temps de séjour t_s :

$$\frac{dV}{Q} = dt_s$$

$$\frac{r}{F_0} = \frac{dX}{dV} \Rightarrow t_s = F_0 \int_0^X \frac{dX}{Q r} = Q_0 C_0 \int_0^X \frac{dX}{\beta Q_0 (1 + \alpha X) r}$$

$$\Rightarrow t_s = C_0 \int_0^X \frac{dX}{\beta (1 + \alpha X) r} \quad (3.46)$$

Remarque : si Q ne varie pas $t_s = \tau$

3.3.5. Récapitulation des résultats de Bilans

Le tableau suivant regroupe les résultats trouvés dans les paragraphes précédents après l'application des équations de bilans sur les réacteurs idéaux.

Tableau 3.1- Réacteur idéaux : équations de bilan, équations caractéristiques

Type de réacteur idéal	RF	RCPA	RP
Bilan des constituants	$V \sum_{j=0}^m v_{ij} r_j = \frac{dn_i}{dt}$	$\sum_{j=1}^{NR} v_{ij} r_j = \frac{F_{is} - F_{ie}}{V(t)}$	$\sum_{j=1}^{NR} v_{ij} r_j = \frac{dF_i}{dV}$
Equations caractéristiques (aux avancements)	$r_j = \frac{n_0}{V} \frac{dX_j}{dt}$	$\frac{X}{V} = \frac{r}{QC_0}$	$\frac{r}{F_0} = \frac{dX}{dV}$
Temps de passage τ	-----	$\tau = C_0 \frac{X}{r}$	$\tau = C_0 \int_0^X \frac{dX}{r}$
Temps de séjour t_s	$t_s = n_0 \int_0^{X_j} \frac{dX_j}{V r_j}$	$t_s = \frac{C_0 X}{V r}$	$t_s = C_0 \int_0^X \frac{dX}{\beta(1 + \alpha X) r}$
Volume : V . Débits volumiques : Q	$V = \beta V_0 \left(1 + \sum_j \alpha_j X_j \right)$	$Q = \beta Q_0 \left(1 + \sum_j \alpha_j X_j \right)$	$Q = \beta Q_0 \left(1 + \sum_j \alpha_j X_j \right)$

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).

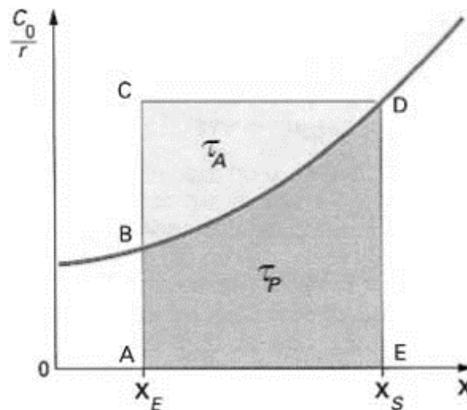


Figure 4.1 – Comparaison entre les temps de passage dans un réacteur agité continu (τ_A) et dans un réacteur piston (τ_P)

Le temps de passage τ_A nécessaire pour passer de X_E à X_S , dans un réacteur agité, est représenté par la surface rectangulaire ACDE, tandis que le temps de passage τ_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 τ_A / τ_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.

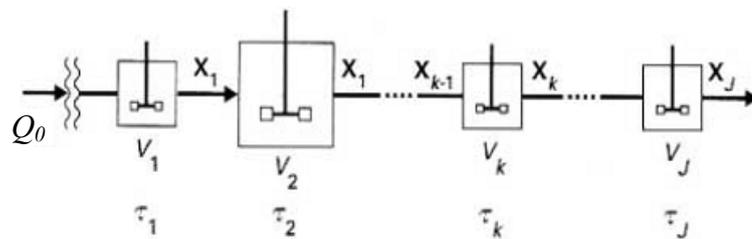


Figure 4.2- Cascade de réacteurs agités continus

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.

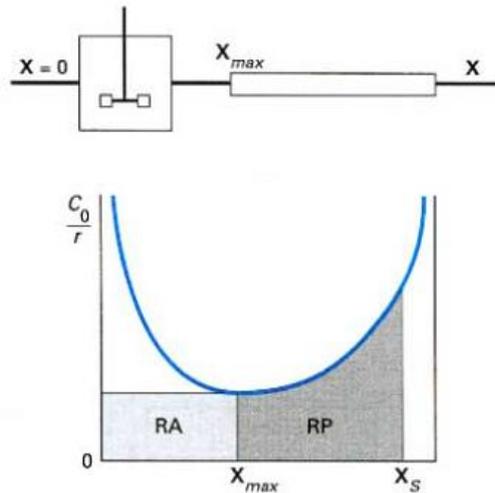


Figure 4.3- Mise en œuvre optimale d'une réaction auocatalytique

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 τ/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 :

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

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

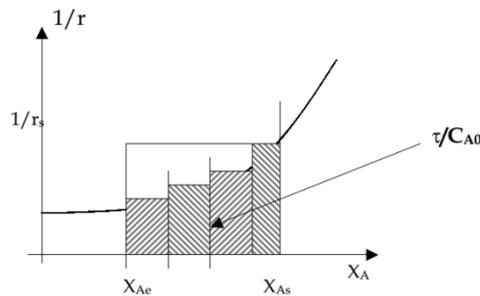
$$Q_0 C_{k-1} - k_1 C_k V_k = Q_0 C_k$$

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

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

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 .

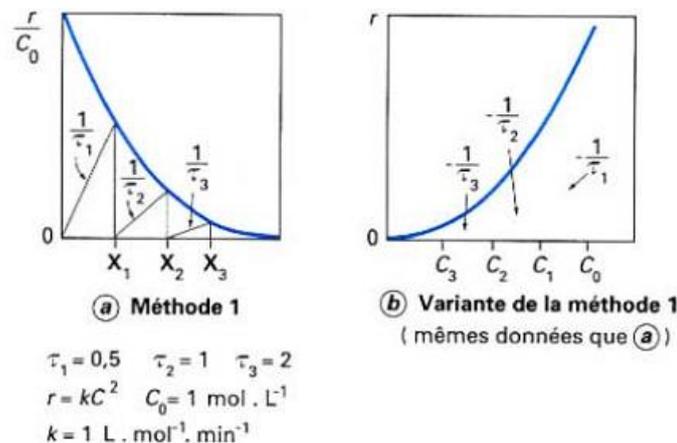


Figure 4.3. (a et b)- Calcul graphique d'une cascade de réacteurs agités

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.

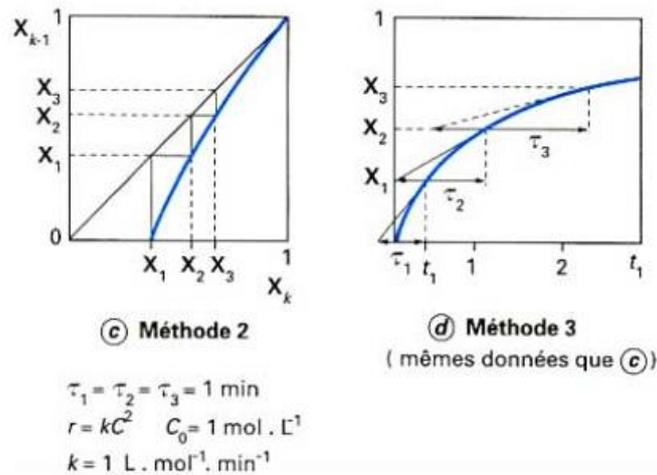


Figure 4.3. (c et d)- Calcul graphique d'une cascade de réacteurs agités

L'équation (4.9) peut s'écrire :

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

τ_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 τ_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), τ_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.

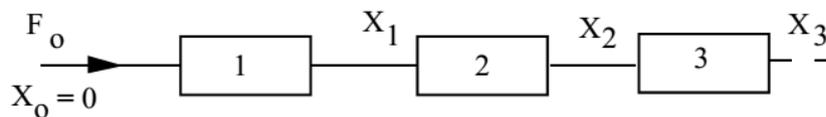


Figure 4.4 réacteurs piston en série

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 :

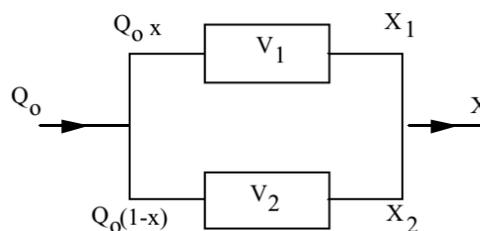


Figure 4.5 réacteurs ouvert en série

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

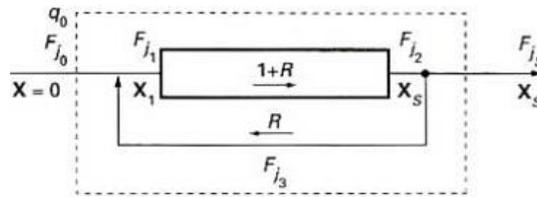


Figure 4.6 Réacteur piston à recyclage

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.

5.1. Généralités

La grande majorité des processus chimiques de l'industrie comporte plusieurs réactions chimiques se déroulant simultanément. Bien souvent, une seule est vraiment importante et les réactions supplémentaires sont appelées réactions secondaires ou encore réactions parasites car elles peuvent consommer aussi bien une partie des réactifs, qu'une partie des produits valorisables. De plus, ces réactions secondaires aboutissent à des produits secondaires qui ne sont pas toujours valorisables.

C'est ainsi que l'on se trouve confronté à deux objectifs:

- obtenir un taux de conversion élevé des réactifs ;
- il faut toujours **maximiser** la **production** en produits désirés.

La **distribution optimale des produits** dépend de facteurs purement chimiques (stœchiométrie, vitesses de réaction, catalyseur), mais aussi de la manière dont est conduite la réaction et du type de réacteur choisi.

Malheureusement, ces objectifs ne sont pas nécessairement compatibles. Si la distribution des produits n'est pas favorable, cela va entraîner une augmentation des coûts de séparation. Par contre, si une production importante est désirée, il faudra investir dans le volume du réacteur. Le prix de la matière première, de l'équipement de séparation, du recyclage sont autant de facteurs qui doivent intervenir dans l'analyse économique afin de fixer les conditions opératoires du réacteur chimique.

La maximisation de la production en produits valorisables est souvent l'objectif principal car les coûts de la matière première et de la séparation peuvent être relativement importants par rapport à celui du réacteur même si la conception de celui-ci reste primordiale.

Insistons aussi, que si l'importance d'un bon catalyseur n'est pas à démontrer, la recherche de conditions opératoires idéales pour la température, la pression, la composition chimique et les modalités de mise en contact seront autant d'éléments déterminants de cette maximisation.

5.2. Rendement et Sélectivité

Lorsqu'on est en présence d'un système de plusieurs réactions chimiques, il doit très certainement être composé de réactions qui mènent au produit désiré qui va être appelé conventionnellement le **produit clé**. D'autres réactions tendent à consommer des réactifs sans donner le produit clé ou encore tendent à détruire le produit clé.

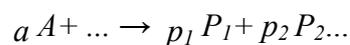
Parmi les réactifs, il doit y en avoir aussi un qui doit être en moindres proportions stœchiométriques parce que c'est le plus cher ou le plus difficile à faire réagir, il est appelé le **réactif clé**.

Avant de proposer des définitions, il faut **globaliser** les réactions chimiques pour n'en constituer qu'**une seule** où se retrouvent nécessairement le réactif clé A et surtout le produit clé P. Si le catalyseur est bien choisi et qu'il est efficace, les réactions secondaires qui consomment le réactif clé ou qui détruisent le produit clé, n'ont pas le temps ou presque pas le temps d'intervenir (leur vitesse est faible), donc dans la globalisation des réactions, on ne fait pas intervenir ces réactions secondaires destructrices.

La sélectivité est une grandeur adimensionnelle qui définit la distribution des produits. C'est le rapport de la production de produit clé P effectivement réalisée à la production qui serait réalisée si tout le réactif clé A était consommé stœchiométriquement selon la réaction globalisée. Cette notion est utilisée lorsqu'à la sortie du réacteur, il reste du réactif clé et que celui-ci n'est pas facilement récupérable. La réaction doit donc être sélective et il faut pousser la consommation en réactif clé A pour accroître cette sélectivité.

Le rendement est aussi une grandeur adimensionnelle. Elle mesure la production de produit clé P effectivement réalisée à la quantité totale de réactif clé A mis en œuvre dans l'alimentation du réacteur. Cette notion est utilisée quand le réactif clé A est récupérable (et recyclable), il est alors souhaité de pousser la production de produit clé P, donc le rendement de la réaction.

La **réaction globale** est la résultante des réactions qui aboutissent au **produit clé** à partir du **réactif clé**. A partir de la connaissance des réactions susceptibles de se passer dans le système réactionnel, cette réaction globale est établie, elle serait certainement de la forme générale suivante:



on peut l'écrire comme : $A + \dots \rightarrow \sigma_1 P_1 + \sigma_2 P_2 \dots$ (5.1)

5.2.1. Le rendement

Considérons une transformation quelconque et faisons le choix d'un couple P_1/A lié, après réduction du graphe, par la relation (5.1).

Partons de n_{A0} moles de A et supposons que, à un certain degré d'avancement des réactions, l'analyse du mélange donne le résultat suivant : il reste n_A moles de A n'ayant pas réagi, n_P moles de P_1 ont été produites, ainsi qu'une certaine quantité de produits parasites.

a. Rendement opératoire global (Taux de produit P) :

Par définition, $\eta_{P/A}$ représente le **rendement opératoire global** de la transformation de A en P .

$$\eta_{P/A} = \frac{n_p}{-\gamma_1 n_{A0}} \quad 0 < \eta < 1 \quad (5.2)$$

où : $\gamma_1 = \nu_{P1}/\nu_A$ et $\gamma_2 = \nu_{P2}/\nu_A$

La réaction peut donner aussi des produit indésirable qu'on l'appelle parasites, le taux de produit parasite Π s'écrit :

$$\Pi = \frac{\sigma(n_{A0} - n_A) - n_p}{\sigma n_{A0}} \quad (5.3)$$

Il est évident que $x_A = \eta_{P/A} + \Pi$. (x_A le taux de conversion du réactif A) (5.4)

b. Le rendement relatif global (ou intégral)

Le rendement opératoire global ne tient pas compte du fait que tout le produit A initial n'a pas réagi. Nous définissons donc le **rendement relatif global (ou intégral)** :

$$\Phi_{P/A} = \frac{n_p}{\sigma(n_{A0} - n_A)} = \frac{\eta_{P/A}}{x_A} \quad (5.5)$$

Ce rendement est toujours plus petit que 1 et caractérise le résultat global de la transformation.

c. Le rendement relatif différentiel

Il est intéressant d'introduire une grandeur instantanée (ou ponctuelle) : le **rendement relatif différentiel** $\Phi'_{P/A}$:

$$\Phi'_{P/A} = \frac{R_P}{-\sigma R_A} \quad (5.6)$$

où R_p et R_A sont les débits instantanés de production.

Ces divers rendements caractérisent la **distribution des produits**. Pour caractériser la **spécificité des réactions**, on introduit une autre notion : la **sélectivité**.

5.2.2. La sélectivité

Sur la base de la réaction globale (5.1), la **sélectivité globale** (ou **intégrale**) est alors définie par la relation :

$$s_{12} = \frac{n_{P1}}{n_{P2}} \cdot \frac{\sigma_2}{\sigma_1} \quad (5.7)$$

et la **sélectivité instantanée**, ou **ponctuelle**, ou **différentielle** par

$$s'_{12} = \frac{R_{P1}}{R_{P2}} \cdot \frac{v_{P2}}{v_{P1}} \quad (5.8)$$

Toutes les définitions intégrales précédentes sont évidemment applicables aux réacteurs ou ouverts en régime permanent, à condition de remplacer les nombres de moles $n_A, n_P \dots$ par les flux molaires $F_A, F_P \dots$

Dans la pratique industrielle, on désigne souvent aussi le **rendement** $\phi_{P/A}$ sous le nom de sélectivité : c'est la fraction de réactif converti en produit recherché. Il convient donc de bien, vérifier la convention adoptée lorsque l'on utilise une donnée de sélectivité.

5.2.3. Illustration par un exemple

Exemple 1 :

Soit le système chimique suivant :



Supposons que le produit clé soit l'hydrogène H_2 et le réactif clé le méthane CH_4 , la réaction globale est (1) + (4) + (5), soit :



Ceci parce que les réactions (3), (6) et (7) ne produisent pas de produit clé (H_2), parce que la réaction (2) qui consomme du produit clé et la réaction (7) qui consomme du réactif clé, sont considérées comme parasites.

Partant de 50 moles de méthane, autant d'oxygène et 10 moles d'eau, l'analyse chromatographique des gaz à la sortie du réacteur révèle 10 moles de CH₄, 5 moles de O₂, 20 moles d'hydrogène, 12 moles de CO, etc.

Le rendement opératoire est :

$$\eta_{\text{H}_2/\text{CH}_4} = \frac{n_p}{-\gamma_1 n_{A0}} = \frac{20}{-\frac{6}{-2}50} = 0,1333$$

$$\eta_{\text{CO}/\text{CH}_4} = \frac{12}{-\frac{1}{-2}50} = 0,48$$

Le rendement relatif global (ou intégral) :

$$\phi_{\text{H}_2/\text{CH}_4} = \frac{n_p}{\sigma(n_{A0} - n_A)} = \frac{20}{\frac{6}{2}(50 - 10)} = 0,1667$$

$$\phi_{\text{CO}/\text{CH}_4} = \frac{12}{\frac{1}{2}(50 - 10)} = 0,6$$

La sélectivité précédente est égale à :

$$s_{\text{H}_2/\text{CO}} = \frac{20}{12} \cdot \frac{6/2}{1/2} = 10$$

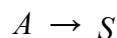
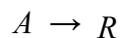
Le rendement sera encore plus faible. Dans ce cas-ci, la sélectivité et le rendement sont faibles, les réactions secondaires ont une grande influence. Pour améliorer la sélectivité et le rendement, il faudra trouver les conditions opératoires pour obtenir une composition chimique à la sortie du réacteur plus favorable que celle donnée ci-dessus.

Industriellement, ce cas existe et le but est d'obtenir de l'hydrogène par combustion incomplète du méthane, de la vapeur d'eau est aussi injectée pour améliorer le processus et cela s'appelle alors reforming à la vapeur.

5.3. Distribution optimale des produits de réactions compétitives

Tout graphe réactionnel est une combinaison de deux types de processus fondamentaux :

— les processus **parallèles** de réactions **compétitives** :

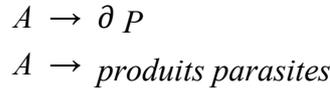


— les processus **séries** de réactions **consécutives**.

Il est donc intéressant d'étudier le problème de la distribution des produits pour ces processus simples. Commençons par les réactions compétitives.

Un **exemple** est donné par les deux modes de décomposition thermique d'un alcool qui peut donner soit un aldéhyde et de l'hydrogène, soit une oléfine et de l'eau.

D'une manière générale, considérons le schéma :



$$\phi'_{P/A} = \frac{R_P}{-\sigma R_A}$$

(que nous écrirons ϕ' pour simplifier) est fonction de x_A seul, puisque tous les produits sont issus de A .

Dans un **réacteur fermé ou piston**, R_P et $-\sigma R_A$ sont proportionnels aux accroissements de nombres de moles de P et A , donc :

$$\phi'_{P/A} = \frac{dn_P}{\sigma dn_A} = \frac{d\eta_P}{dx_A}$$

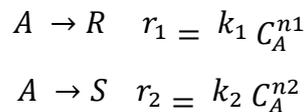
Il en résulte que :

$$\eta_P = \int_0^{x_A} \phi' dx_A \quad \text{et} \quad \phi_P = \frac{1}{x_A} \int_0^{x_A} \phi' dx_A$$

Dans un **réacteur agité continu**, R_P et R_A donc ϕ' , sont constants dans tout le volume. Il en résulte que :

$$\eta_P = \phi' x_A \quad \text{et} \quad \phi_P = \phi'$$

Exemple : soit les deux réactions compétitives dans un milieu indilatable :



R est le produit recherché. Quelles règles d'optimisation peut-on énoncer en marche isotherme ?

Le rendement relatif différentiel s'écrit :

$$\phi'_{P/A} = \frac{r_1}{r_1 + r_2} = \frac{k_1}{k_1 + k_2 [C_{A0}(1 - x_A)]^{n_2 - n_1}}$$

En appliquant les critères généraux qui précèdent, on en déduit les recommandations suivantes :

a) les ordres sont différents et $n_1 > n_2$; il faut maintenir CA élevée en utilisant un réacteur fermé ou un réacteur piston à faible conversion (avantage d'un faible volume) et éliminer les inertes ou opérer sous forte pression en phase gazeuse ; le réactif A non converti doit être séparé puis recyclé à l'entrée ;

b) les ordres sont différents et $n_1 < n_2$; il faut maintenir CA basse en utilisant un réacteur agité à forte conversion et une alimentation diluée (inconvenient : le volume du réacteur est important ; il faut résoudre l'équation d'optimisation entre le prix du réacteur et le prix du produit à fabriquer ; on peut également diluer l'alimentation par un important courant de recyclage de produits convertis, et augmenter la proportion d'inertes ou abaisser la pression en phase gazeuse ;

c) les ordres sont égaux $n_1 = n_2$; la distribution des produits est, en principe, indépendante de la concentration ou du type de réacteur.

Si les énergies d'activation sont différentes, on peut modifier le rapport k_1/k_2 en jouant sur la température.

Enfin, on peut chercher un catalyseur spécifique de la réaction (1) mais ceci n'est plus strictement du ressort du génie de la réaction chimique.

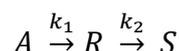
En **conclusion**, le **facteur essentiel** à considérer dans les réactions compétitives est l'**ordre cinétique de la réaction recherchée** devant ceux des réactions parasites.

5.4. Distribution optimale des produits de réactions consécutives

Les réactions consécutives se rencontrent fréquemment et ont une grande importance industrielle.

Citons, par **exemple**, les substitutions successives en série grasse ou aromatique, certains processus d'oxydation comme $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{HCHO} \rightarrow \text{CO}_2$ les réactions de polymérisation, etc.

Comme pour les réactions parallèles, nous allons dégager les caractéristiques essentielles des processus en série sur un exemple très simple :



On suppose que l'on part de A (concentration C_0) et que les réactions sont du premier ordre et sans changement de volume, de vitesses :

$$r_1 = k_1 C_A \quad \text{et} \quad r_2 = k_2 C_R$$

Les résultats qualitatifs que nous énoncerons resteraient valables dans des cas plus compliqués.

5.4.1 Évolution isotherme en réacteur fermé ou piston

Soit t le temps de séjour (dans le réacteur fermé ou piston). On peut établir l'expression des concentrations C_A , C_R , C_S en fonction de t soit par un bilan direct sur les constituants, soit à partir des avancements X_1 et X_2 . Nous ne reviendrons pas sur ce calcul. Les résultats sont les suivants :

$$C_A/C_0 = 1 - X_1 = \exp(-k_1 t)$$

$$\frac{C_R}{C_0} = X_1 - X_2 = \frac{k_1}{k_2 - k_1} [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)]$$

$$\frac{C_S}{C_0} = X_2 = 1 - \frac{k_2 \exp(-k_1 t) - k_1 \exp(-k_2 t)}{k_2 - k_1}$$

Le rendement relatif différentiel s'écrit :

$$\phi'_{R/A} = \frac{r_1 - r_2}{r_1} = \frac{k_2 \exp[(k_1 - k_2)t] - k_1}{k_2 - k_1}$$

Le rendement relatif global (ou intégral) :

$$\phi_{R/A} = \frac{C_R}{C_0 - C_A} = \frac{k_1 [\exp(-k_1 t) - k_1 \exp(-k_2 t)]}{(k_2 - k_1) [1 - \exp(-k_1 t)]}$$

Ce rendement est constamment décroissant au cours de la réaction.

Le rendement opératoire $\eta_{R/A}$, donc la concentration C_R , sont maximaux lorsque $\phi'_{R/A} = 0$, c'est-à-dire au temps :

$$t_{max} = \frac{1}{k_2 - k_1} \ln \frac{k_2}{k_1}$$

Ce rendement vaut alors :

$$\eta_{max} = (C_R/C_0)_{max} = (k_2/k_1)^{k_2/(k_1-k_2)}$$

Correspondant au taux de conversion de A :

$$x_{A,max} = 1 - (k_2/k_1)^{k_1/(k_1-k_2)}$$

5.4.2. Évolution isotherme en réacteur agité continu

Des bilans de matière très simples ou la résolution des équations caractéristiques permettent d'établir facilement les expressions des concentrations et/ou des avancements en fonction du temps de passage t .

$$\frac{C_A}{C_0} = 1 - X_1 = \frac{1}{1 + k_1\tau}$$
$$\eta_{R/A} = \frac{C_R}{C_0} = X_1 - X_2 = \frac{k_1\tau}{(1 + k_1\tau)(1 + k_2\tau)}$$
$$\frac{C_S}{C_0} = X_2 = \frac{k_1k_2\tau^2}{(1 + k_1\tau)(1 + k_2\tau)}$$

Ici, rendements intégraux et différentiels son confondus :

$$\phi_{R/A} = \phi'_{R/A} = \frac{X_1 - X_2}{X_1} = \frac{1}{1 + k_2\tau}$$

$\eta_{R/A}$ est maximal pour la valeur du temps de passage :

$$\tau_{max} = (k_2 k_1)^{-1/2}$$

et vaut :

$$\eta_{max} = \frac{k_1}{(\sqrt{k_1} + \sqrt{k_2})^2}$$

Ce qui correspond au taux de conversion :

$$x_{A,max} = \frac{\sqrt{k_1}}{\sqrt{k_1} + \sqrt{k_2}}$$

5.5. Conclusion générale sur l'optimisation de la sélectivité

On peut tirer de l'étude précédente un certain nombre de règles.

- Le fonctionnement d'un réacteur à haute température favorise les réactions possédant les énergies d'activation les plus élevées, et réciproquement.
- Le fonctionnement à forte concentration d'un réactif favorise les réactions d'ordre le plus élevé par rapport à ce réactif.

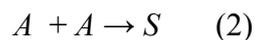
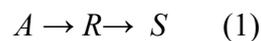
On obtient ce résultat en réacteur fermé, en réacteur piston, ou avec une cascade d'un assez grand nombre de réacteurs agités.

Inversement, la marche en réacteur semi-fermé avec addition lente de réactifs ou la marche en réacteur agité continu à forte conversion est optimale lorsque l'on cherche à maintenir

une faible concentration de réactifs. Pour avoir par exemple simultanément C_A forte et où C_B faible, on utilisera soit un réacteur semi-fermé ajouté lentement à A concentré, ou un réacteur à alimentation étagée où B est ajouté progressivement à un courant de A concentré.

- Pour des réactions consécutives en marche isotherme, la quantité maximale de produit intermédiaire est obtenue par une évolution homogène sans mélange de fractions différemment converties.
- Dans le cas de réactives mixtes consécutives concurrentes, l'optimum s'obtient par combinaison des règles ci-dessus.

Il peut arriver que ces règles entrent en conflit comme dans le **schéma de Van de Vusse**:



Où R est le produit recherché et la réaction (2) est d'ordre plus élevé que (1). L'optimum nécessite un certain degré de mélange (cascade, recyclage).

Dans le cas de **réactions compétitives**



Si l'on considère les énergies d'activation E , si $E_3 < E_4$, il faudrait théoriquement travailler à température très basse, ce qui conduirait à des temps de réaction prohibitifs : la solution est dans une montée progressive de la température à mesure que A est consommé.

6.1. Généralité

Dans les paragraphes précédents, on s'est volontairement limité à l'étude des réacteurs isothermes, de sorte que seuls les bilans matière permettaient de dimensionner les réacteurs. Dans la plupart des réalisations industrielles, la température varie et les systèmes réactionnels s'accompagnent fatalement d'une variation d'enthalpie (de chaleur). De plus, il n'est pas toujours souhaitable de travailler à température constante dans un réacteur et parfois ce n'est même pas possible.

Dans les études qui vont suivre, la température va apparaître à travers le bilan enthalpique mais aussi dans l'expression de la constante de vitesse de la réaction. La température va varier parce que les réactions chimiques dégagent ou nécessitent de la chaleur et que bien souvent le système réactionnel échange de la chaleur avec le milieu extérieur.

Les fonctionnements thermiques

Du point de vue du fonctionnement thermique, on peut distinguer trois types de fonctionnement principaux :

- **Les réacteurs adiabatiques**

Les échanges thermiques du réacteur réel avec l'extérieur sont négligeables: il n'y a pas d'échangeurs thermiques, ou même, le réacteur est volontairement isolé thermiquement. En général peu coûteux à réaliser, de tels réacteurs sont utilisés chaque fois que cela est possible.

La modélisation (ou idéalisation) de ces réacteurs est le réacteur adiabatique, qui n'échange aucune chaleur à travers ses parois avec l'extérieur : les seuls échanges avec l'extérieur se font par les flux de chaleur qui circulent avec les réactifs et les produits de la réaction.

- **Les réacteurs isothermes :**

Un réacteur est isotherme si la température y est constante. Un réacteur réel dont la température ne varie pas ou peu est avantageusement modélisé par un réacteur isotherme.

Une telle situation peut avoir des origines très diverses: la réaction peut avoir une chaleur de réaction négligeable ou nulle par exemple. Mais c'est loin d'être nécessaire: un réacteur continu parfaitement agité en régime stationnaire répond à cette définition, que la chaleur de réaction soit grande ou petite, positive ou négative, et même qu'il soit ou non adiabatique !

Tout autre est le cas des réacteurs thermorégulés du fait de la volonté du concepteur. Dans ce cas, la réalisation nécessite des échanges thermiques, donc des investissements importants. Ce type de réacteur est donc réservé aux réactions pour lesquelles la sécurité ou la sélectivité de la transformation impliquent un contrôle sévère de la température.

Dans certains cas, on maintient la température constante en utilisant comme thermostat un liquide à sa température d'ébullition: c'est le cas de la synthèse de l'anhydride phtalique, thermorégulée par du mercure à l'ébullition.

- **Les réacteurs intermédiaires :**

Malgré des échanges thermiques importants avec l'extérieur, la température du milieu réactionnel varie dans des limites acceptables avec le degré d'avancement de la réaction. Du point de vue de la modélisation, ces réacteurs sont les plus complexes, et il n'est pas rare de dégrossir leur étude en les modélisant comme soit comme isothermes, soit comme adiabatique dans une première étape.

6.2. Bilan énergétique

Pour connaître les concentrations et la température en tout point du réacteur, il faut écrire d'abord, exploiter ensuite des bilans de matière et thermiques dans ce réacteur. Avant de passer aux bilans il faut établir une description exacte du système, pour tenir compte de la réalité physique du problème et prendre en considération tous les flux de transfert massiques ou calorifiques.

6.2.1. Description du système

La description du système renferme tous les détails sur les composants du réacteur, le métal de construction, les dimensions géométriques et tous les informations sur la réaction chimique (réactifs, produit, type de réaction, constants de vitesse etc.) et le fluide caloporteur qui circule dans la jaquette, ainsi les conditions de fonctionnement du système.

Un réacteur chimique est équipé par un agitateur mécanique lié avec un moteur électrique pour assurer l'homogénéité du mélange réactionnel et le transfert de chaleur avec le fluide caloporteur. Le déroulement de la réaction peut être accompagné par un dégagement de chaleur (si elle est exothermique) ou l'inverse pour une réaction endothermique ou bien une réaction athermique (n'influe pas sur la température du mélange réactionnel), c'est pour cela on introduit l'équipement de contrôle et de régulation, on mesure la température à l'aide d'un thermocouple qui envoie un signal électrique de quelques millivolts à un transmetteur, Le régulateur reçoit le signal du transmetteur et agit sur les vannes (pour la circulation du fluide caloporteur dans la jaquette).

La paroi du réacteur joue un rôle très important en transfert de chaleur entre la jaquette et le milieu réactionnel, c'est pour ça le choix du système de refroidissement-chauffage dépend de l'épaisseur et la masse volumique de la paroi.

6.2.2. Formulation des équations de bilan

Avant décrire tous les échanges d'énergie, il est nécessaire de partager notre système à plusieurs parties, pour les étudier séparément.

On peut résumer le transfert de la chaleur en deux cas, chauffage du mélange réactionnel par le fluide caloporteur (vapeur d'eau) et refroidissement par l'eau froide ou par le recyclage de la vapeur condensée.

Les échanges thermiques s'effectuent entre la jaquette qui renferme le fluide caloporteur et la paroi du réacteur, d'autre part il y a un échange entre la paroi et le milieu réactionnel, ceci nous a permis de diviser notre système à quatre bilans :

A-bilan énergétique du milieu réactionnel.

B-bilan énergétique du métal du réacteur.

C-bilan énergétique de la jaquette (chauffage-refroidissement).

D -bilan énergétique du condenseur (vaporisation, condensation).

Concernant le système de refroidissement par recyclage de la vapeur condensée, il faut tenir compte, dans le bilan énergétique, de la quantité de chaleur portée par la vapeur du solvant dégagée, ainsi que le refroidissement par le solvant froid recyclé après condensation de sa vapeur.

On s'intéresse dans ce chapitre au bilan du milieu réactionnel.

6.2.3. Bilan énergétique du milieu réactionnel

Dans un réacteur ouvert en région quelconque, en appliquant le premier principe de la thermodynamique (conservation d'énergie), le bilan énergétique s'écrit sous la forme générale:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{vitesse de} \\ \text{variation de} \\ \text{l'énergie interne} \\ \text{cinétique, et} \\ \text{potentielle} \\ \text{à l'intérieur du} \\ \text{système} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{flux d'énergie} \\ \text{interne, cinétique} \\ \text{et potentielle} \\ \text{entrant dans} \\ \text{le système par} \\ \text{convection} \\ \text{et diffusion} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{flux d'énergie} \\ \text{interne, cinétique} \\ \text{et potentielle} \\ \text{sortant du} \\ \text{système par} \\ \text{convection} \\ \text{et diffusion} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{la chaleur} \\ \text{ajoutée au} \\ \text{système} \\ \text{par} \\ \text{réaction,} \\ \text{conduction et} \\ \text{radiation} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{travail} \\ \text{fourni} \\ \text{par} \\ \text{les système} \\ \text{et travail} \\ \text{des force de} \\ \text{pression} \end{array} \right\}$$

L'équation énergétique (6.1) appliquée au mélange réactionnel donne :

$$\frac{d}{dt}((U + K + \Phi)\rho V) = Q_0\rho_0(U + K + \Phi)_0 - Q_s\rho_s(U + K + \Phi)_s - (w + QP - Q_0P_0) \mp Q_m \mp Q(t) \quad (6.2)$$

U : Energie interne ; K : Energie cinétique ; Φ : Energie potentielle ;

$\rho = \rho_s$: La masse volumique du mélange réactionnel ;

$Q_e = Q_0$: Débit volumique de l'alimentation ; $Q_s = Q$: Débit volumique de la production ;

P : Pression du système ; P_0 : Pression du flux d'alimentation ; W : Travail de l'agitation ;

Q_m : Flux de chaleur entre la paroi interne du réacteur et le milieu réactionnel ;

$Q(t)$: La quantité de chaleur due à la réaction est exprimée en fonction de l'enthalpie de la réaction et le volume du mélange réactionnel.

$$Q_m = h_i A_i (T - T_M) \quad (6.3)$$

Avec : $A_i = \frac{V}{V_R} A_R$

A_i : Surface interne total du réacteur ; A_R : Surface interne totale du réacteur ;

V_R : Volume total du réacteur ; V : Volume du mélange réactionnel.

h_i : Coefficient de transfert de chaleur à l'intérieur du réacteur.

T : Température du milieu réactionnel ; T_M : Température de la paroi du réacteur.

$$Q(t) = V(t) \sum_{j=1}^{NR} r_j \Delta H_j \quad (6.4)$$

ΔH_j : L'enthalpie de la réaction j .

$V(t)$: Le volume du mélange réactionnel à un temps t déterminé.

Si on considère que l'effet de la viscosité du mélange réactionnel (frottement interne) est très faible, cela implique que le travail fait par l'agitation est négligeable devant l'énergie de la réaction, on prend donc $W = 0$, comme les vitesses des courants d'entrée et de sortie ne sont pas très grandes, l'énergie cinétique est négligeable, le terme de l'énergie potentielle est petit. L'équation (6.2) se réduit à :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}(\rho V U) &= Q_0 \rho_0 U_0 - Q \rho U - Q_m - Q(t) - Q \rho \frac{P}{\rho} + Q_0 \rho_0 \frac{P_0}{\rho_0} \\ &= Q_0 \rho_0 (U_0 + P_0 \bar{V}_0) - Q \rho (U + P \bar{V}) - Q_m - Q(t) \end{aligned} \quad (6.5)$$

\bar{V} est le volume spécifique, $\bar{V} = 1/\rho$, H ou h est l'enthalpie défini par :

$$h \text{ ou } H = U + P \bar{V} \quad (6.6)$$

Dans plusieurs systèmes le terme $P \bar{V}$ est négligeable comparé avec U , donc, on peut utiliser le changement de l'enthalpie du système au lieu de l'énergie interne, pour cela l'équation (6.5) s'écrit :

$$\frac{d(\rho V h)}{dt} = Q_0 \rho_0 h_0 (h_0 + P_0 \bar{V}_0) - Q \rho h \mp Q_m \mp V(t) \sum_{j=1}^{NR} r_j \Delta H_j \quad (6.7)$$

Les capacités calorifiques à pression constante, C_p , et à volume constant, C_v , sont :

$$C_p = (\partial H / \partial T)_p \quad C_v = (\partial U / \partial T)_v \quad (6.8)$$

Pour illustrer le fait que l'énergie est principalement influencée par la température, on simplifiant le problème en considérant que l'enthalpie du liquide peut être exprimée comme un produit de la température absolue et une capacité calorifique moyenne C_p qui est constant :

$$h = C_p T$$

Nous supposerons également que les densités de tous les courants liquides sont constantes. Avec ces simplifications l'équation (6.7) donne :

$$\frac{d(\rho V C_p T)}{dt} = \rho C_p (Q_0 T_0 - Q T) \mp Q_m \mp V(t) \sum_{j=1}^{NR} r_j \Delta H_j \quad (6.9)$$

$$\rho C_p \frac{d(VT)}{dt} = \rho C_p (Q_0 T_0 - Q T) \mp Q_m \mp V(t) \sum_{j=1}^{NR} r_j \Delta H_j \quad (6.10)$$

$$\rho C_p V \frac{dT}{dt} + \rho C_p T \frac{dV}{dt} = \rho C_p (Q_0 T_0 - Q T) \mp Q_m \mp V(t) \sum_{j=1}^{NR} r_j \Delta H_j \quad (6.11)$$

6.3. Application de l'équation de bilan énergétique

- **Réacteur ouvert en régime permanent :**

$$\rho C_p V \frac{dT}{dt} + \rho C_p T \frac{dV}{dt} = \rho C_p (Q_0 T_0 - Q T) \mp h_i A_i (T - T_M) \mp V(t) \sum_{j=1}^{NR} r_j \Delta H_j \quad (6.12)$$

- **Réacteur fermé à volume constant :**

$$\rho C_p V \frac{dT}{dt} = \mp h_i A_i (T - T_M) \mp V(t) \sum_{j=1}^{NR} r_j \Delta H_j \quad (6.13)$$

- **Réacteur semi fermé avec entrée:**

$$\frac{dV}{dt} = Q = Q_0$$

$$\rho C_p V \frac{dT}{dt} + \rho C_p T Q = \rho_0 C_{p0} (Q_0 T_0) \mp h_i A_i (T - T_M) \mp V(t) \sum_{j=1}^{NR} r_j \Delta H_j \quad (6.14)$$

$$\rho C_p V \frac{dT}{dt} = Q (\rho_0 C_{p0} T_0 - \rho C_p T) \mp h_i A_i (T - T_M) \mp V(t) \sum_{j=1}^{NR} r_j \Delta H_j \quad (6.15)$$

- **Réacteur ouvert en écoulement piston:**

Le réacteur est considéré à l'état stationnaire, mais possède un profil de température en fonction de son axe. On considère non pas le réacteur dans sa totalité, mais on le divise en fine tranche, ce qui permet d'écrire

$$U \frac{dA}{dV_R} (T_p - T) = \rho C_p Q \frac{dT}{dV_R} + \sum_{j=1}^{NR} r_j \Delta H_j \quad (6.16)$$

Bibliographie

- [1] O. LEVENSPIEL, Chemical Reaction Engineering, 2nd Edition, John Wiley & sons (1972).
- [2] P. TRAMBOUZE, Réacteurs Chimiques. Technologie. *Techniques de l'Ingénieur*, Génie des Procédés J 4020.
- [3] P. TRAMBOUZE, Les réacteurs chimiques, Edition, Technip, Paris, (2002).
- [4] J. VILLERMAUX, Réacteurs Chimiques. Principes. *Techniques de l'Ingénieur*, Génie des Procédés J 4010.
- [5] J. VILLERMAUX, Génie de la réaction chimique, 2^{ème} Edition, Tec&Doc, Lavoisier, Paris, (1993).
- [6] H. PERRY, C. H. CHILTON, Chemical engineers' handbook, Fifth Edition, Mc GRAW-HILL, (1973).
- [7] H.FAUDET, Principes fondamentaux du génie des procédés et de la technologie chimique, Lavoisier, (1997).
- [8] G. L'HOMME, Principes de Génie Chimique. Génie des réactions chimiques, Tomes 1, 2 et 3, Université de Liège, (1976).
- [9] D. SCHWEICH Coord., Génie de la réaction chimique, Tec&Doc, Lavoisier, Paris, (2001).
- [10] W. L. LUBEN, Process Modeling, simulation, and Control for Chemical Engineering, ed. McGraw-Hill, (1973), Second Edition, (1996).
- [12] G.FROMENT, K.BISCHOFF, Chemical Reactor Analysis and Design, John Wiley & Sons, deuxième édition, (1990).
- [13] A.M.WILHELM, réacteurs idéaux, Institut National Polytechnique de Toulouse, (2003-2004).
- [14] K. Hachama, développement d'une méthodologie de modélisation et de simulation d'un réacteur chimique en marche semi-continu, contrôle du phénomène d'emballement thermique, application industrielle, Mémoire de magister en chimie industrielle, université de Blida (algérie), (2002).
- [15] H. S. FOGLER, Elements of Chemical Reaction Engineering, Prentice-Hall International Editions, Second edition, (1999).
- [16] J.M.COULSON, J.F.RICHARDSON, Chemical Engineering, Pergamon Press, (1990).