

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de L'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

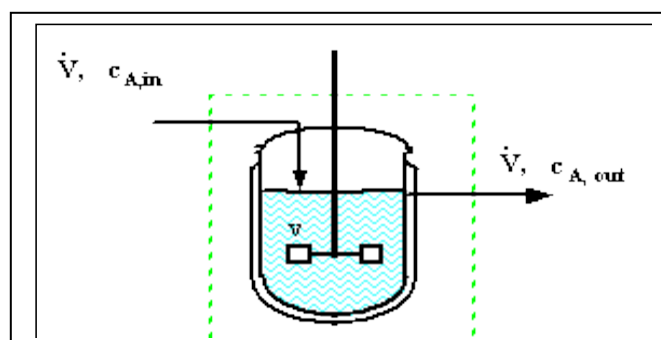


Université A. Mira Bejaia
Faculté de Technologie
Département de Génie des procédés

RÉACTEURS HOMOGÈNES IDÉAUX

Cours et exemples d'application

HAMAIDI Nassima Née MAOUCHE



2016 - 2017

Ce polycopié a été rédigé dans le but d'offrir un cours aussi simple et direct que possible du module de réacteurs homogènes. Il s'adresse aux étudiants de Licence (L3) génie des procédés.

Cet ouvrage est structuré en cinq chapitres en respectant le programme d'enseignement officiel de licence L3 dans la spécialité du génie des procédés :

Le chapitre I porte essentiellement sur les lois de cinétique chimique (type, vitesse et ordre de réaction, temps de demi-réaction...).

Le chapitre II est consacré à la description du mélange réactionnel et de son évolution (notion d'avancement, taux de conversion et degré d'avancement d'une réaction ainsi que l'expression des concentrations et de la vitesse de réaction en fonction de l'avancement).

Dans le chapitre III, sont présentées les différents types de réacteurs chimiques (RAF, RAO et REP) ainsi que l'écriture du bilan matière pour chacun d'eux.

Dans le chapitre IV, on étudie l'optimisation de la conversion pour chacun des réacteurs étudiés en fonction de l'ordre de la réaction et de la quantité de réactifs utilisés, on compare aussi leur performance.

Enfin le chapitre V élabore le concept d'association de réacteurs que ce soit en série ou en parallèle, comme on aborde aussi le mode de fonctionnement à recyclage pour un réacteur en écoulement piston.

Ceux qui désirent rentrer plus avant dans les nombreux concepts théoriques qui essaient le domaine de réacteurs homogènes trouveront à la fin de cet ouvrage quelques références bibliographiques.

Sommaire

| | |
|---------------------------|---|
| Introduction | 1 |
|---------------------------|---|

Chapitre I : Lois cinétiques

| | |
|--|---|
| <i>I.1 Nature de réactions chimiques</i> | 2 |
| <i>I.2 Vitesse de réaction</i> | 2 |
| <i>I.3 Ordre de réaction</i> | 4 |
| <i>I.3.1. Réaction élémentaire</i> | 4 |
| <i>I.3.2. Réaction réversible</i> | 4 |
| <i>I. 3.3. Réaction autocatalytique</i> | 5 |
| <i>I.4 Facteurs influents sur la cinétique de la réaction chimique</i> | 5 |
| <i>I.4.1 Influence de la température : énergie d'activation</i> | 5 |
| <i>I.4.2 Influence de la pression</i> | 6 |
| <i>I.5 Temps de demi-réaction</i> | 6 |
| <i>I.6 Détermination de l'ordre de la réaction</i> | 7 |
| <i>I.6.1 Méthode du temps de demi-réaction</i> | 7 |
| <i>I.6.2 Méthode basée sur la vitesse initiale</i> | 8 |
| <i>I.6.3 Méthode intégrale</i> | 8 |
| <i>I.6.4 Méthode différentielle</i> | 8 |

Chapitre II : Description du mélange réactionnel et de son évolution

| | |
|---|----|
| <i>II.1 Introduction</i> | 10 |
| <i>II.2 Equation bilan d'une réaction chimique</i> | 10 |
| <i>II.3 Phase isolée et phase en écoulement</i> | 10 |
| <i>II.3.1 Cas d'un mélange homogène en système fermé</i> | 10 |
| <i>II.3.2 Cas d'un mélange réactionnel en écoulement</i> | 11 |
| <i>II.4 Avancement et évolution du mélange réactionnel</i> | 12 |
| <i>II. 4.1 Cas de système fermé</i> | 12 |
| <i>II.4.2 Cas des systèmes ouverts</i> | 14 |
| <i>II.5 Variation du volume réactionnel en fonction de l'avancement</i> | 15 |
| <i>II.5.1 Cas de système fermé</i> | 15 |
| <i>II.5.2 Cas de système ouvert</i> | 17 |
| <i>II.6 Mesure de l'avancement</i> | 18 |
| <i>II. 6.1 En phase gazeuse</i> | 18 |

Sommaire

| | | |
|--------|--|----|
| II.6.2 | En phase liquide | 18 |
| II.7 | Expression des concentrations molaires en fonction de l'avancement..... | 19 |
| II.8 | Expression de la vitesse de la réaction en fonction de l'avancement..... | 19 |

Chapitre III : Bilans de matières dans les réacteurs chimiques

| | | |
|---------|--|----|
| III.1 | Définition de réacteur chimique | 20 |
| III.2 | Classification des réacteurs chimiques | 20 |
| III.3 | Formulation générale..... | 21 |
| III.3.1 | Réacteur agité fermé RAF..... | 21 |
| III.3.2 | Réacteur parfaitement agité ouvert RAO | 24 |
| III.3.3 | Réacteur en écoulement piston REP..... | 26 |

Chapitre IV : Optimisation de la conversion et du rendement

| | | |
|--------|---|----|
| IV.1 | Introduction | 29 |
| IV.2 | Comparaison des performances des réacteurs..... | 29 |
| IV.2.1 | Influence du mode de fonctionnement (continu ou discontinu)..... | 29 |
| IV.2.2 | Influence de l'ordre de la réaction | 31 |
| IV.2.3 | Influence des proportions de réactifs pour une réaction d'ordre 2 | 40 |

Chapitre V : Association de réacteurs idéaux

| | | |
|-------|--|----|
| V.1. | Problématique | 45 |
| V.2 | Cascade de réacteurs parfaitement agités RAO | 46 |
| V.2.1 | Cas de réaction d'ordre 1..... | 47 |
| V.2.2 | Cas de réaction d'ordre 2..... | 50 |
| V.2.3 | Cas de cinétique inconnue : méthode graphique..... | 52 |
| V.2.4 | Système optimal pour une conversion donnée | 55 |
| V.3. | Association de réacteurs en écoulement piston REP..... | 57 |
| V.3.1 | Réacteurs en écoulement piston REP en série | 57 |
| V.3.2 | Réacteurs en écoulement piston REP en parallèle..... | 58 |
| V.4 | Réacteur en écoulement piston REP à recyclage..... | 60 |

Références bibliographiques

Introduction

Le génie chimique est cette science de l'ingénieur dont le but est le développement des procédés de fabrication faisant intervenir des opérations (transformations) physiques et/ou chimiques de la matière. Le réacteur chimique se retrouve dans toutes les chaînes de production.

Les caractéristiques de fonctionnement d'un réacteur conditionnent les installations placées en amont (préparation des charges de réactifs, choix de la température et de la pression) et les dispositifs placés en aval, notamment pour la séparation des produits.

Le fonctionnement d'un réacteur est conditionné par la connaissance ou l'acquisition de plusieurs données liées aux :

1. Données physicochimiques sur la nature des transformations mises en jeu :
 - Vitesse des réactions.
 - Thermicité.
 - Présence d'équilibre.
 - Influence de la pression.
 - Influence de la température.
 - De l'état de dilution sur ces paramètres.
2. Données hydrodynamiques sur l'écoulement des phases et leur mode de mélange et de mise en contact.
3. A la structure géométrique du réacteur.
4. Contraintes économiques.

Dans tous les cas, il est nécessaire de connaître les relations qui existent entre tous ces facteurs ce qui est l'objet du génie de la réaction chimique.

Le but de toute étude est donc soit :

1. Prévoir les résultats pour un réacteur donné.
2. Étudier la cinétique du processus en question.
3. Conception et optimisation par le choix des conditions optimales.

Lois Cinétiques

I.1 Nature de réactions chimiques

Diverses caractéristiques des réactions chimiques sont utilisées pour leur classement. On distingue les réactions:

- **Elémentaires** : elles se produisent en une seule étape.
- **Complexes** : nécessitent plusieurs étapes.
- **Réversibles** : sont possibles dans les deux sens (direct et inverse)
- **Irréversibles** : dans ce cas, les conditions opératoires sont choisies de manière à ce que l'équilibre soit totalement déplacé vers la formation des produits désirés.
- **A stœchiométrie unique** : la transformation chimique peut être décrite par une seule équation de bilan indiquant le nombre de moles consommées et produites.
- **A stœchiométrie multiple** : plusieurs équations sont nécessaires pour décrire la transformation chimique en question.

La réaction chimique peut s'effectuer en présence d'une seule phase (on parle alors de réaction homogène) ou en présence de deux ou plusieurs phases (réaction hétérogène).

I.2 Vitesse de réaction

La vitesse d'une réaction chimique est la quantité de matière transformée (ou formée) par unité de temps et par unité d'une extensité donnée (volume, masse, surface, ...). La vitesse mesure donc un débit spécifique de transformation (ou de formation) chimique.

Pour une réaction simple :



Dans le cas général, l'équation stœchiométrique peut s'écrire :

$$\sum_{j=1}^N \nu_j A_j = 0 \quad I.2$$

Avec :

N : nombre de constituants actifs du mélange.

A_j : espèce active j du mélange.

ν_j : est le coefficient stœchiométrique de l'espèce A_j .

On note la vitesse volumique globale de la réaction par « r » [mole ou masse]/[(unité de volume)×(unité de temps)].

r_j , est la vitesse du constituant A_j si :

$r_j > 0$, il s'agit alors de l'apparition (production) du constituant A_j .

$r_j < 0$, il s'agit de la disparition du constituant A_j .

Pour une réaction homogène :

$$r_j = \frac{1}{V} \frac{dn_j}{dt} \quad I.3$$

V : volume du mélange (c'est-à-dire le volume de matière en cours de réaction)

n_j : nombre de moles du constituant A_j .

Pour l'exemple précédent, on peut donc écrire pour chaque constituant actif :

$$r_A = \frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt} \quad I.4$$

$$r_B = \frac{1}{V} \frac{dn_B}{dt} \quad I.5$$

$$r_P = \frac{1}{V} \frac{dn_P}{dt} \quad I.6$$

En tenant compte de la stœchiométrie on a :

$$\frac{1}{V} \frac{dn_P}{dt} = \frac{p}{-a} \frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt} = \frac{P}{-b} \frac{1}{V} \frac{dn_B}{dt} \quad I.7$$

On a alors

$$r_P = \frac{p}{-a} r_A = \frac{p}{-b} r_B \quad I.8$$

Et encore :

$$\frac{r_P}{p} = \frac{r_A}{-a} = \frac{r_B}{-b} = r \quad I.9$$

Ou

$$r_i = v_i r \quad I.10$$

De façon générale, la vitesse de la réaction s'écrit :

$$r = \frac{1}{v_j V} \frac{dn_j}{dt} \quad I.11$$

si :

$v_j > 0$: l'espèce A_j est un produit.

$v_j = 0$: l'espèce A_j est un inerte.

$v_j < 0$: l'espèce A_j est un réactif.

I.3 Ordre de la réaction

I.3.1 Réaction élémentaire

Une réaction admet un ordre si l'expérience montre qu'à température constante, la vitesse volumique de celle-ci peut se mettre sous la forme (on prend pour exemple

la réaction : $aA + bB \rightarrow pP$).

$$r = kC_A^\alpha C_B^\beta \quad I.12$$

k : constante de vitesse (son unité dépend de α et β).

α : ordre partiel par rapport au réactif A .

β : ordre partiel par rapport au réactif B .

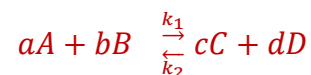
$\alpha + \beta$: ordre global (ou total).

C_A et C_B : étant les concentrations molaires volumiques respectivement pour le réactif A et B .

Seules les concentrations des réactifs qui interviennent et non celles des produits.

I.3.2 Réaction réversible

Une réaction réversible survient lorsque, au même moment et au même endroit, les réactifs se transforment en produits et les produits en réactifs.



La vitesse de disparition des réactifs de gauche à droite (sens 1) s'écrit :

$$r_1 = k_1 C_A^a C_B^b \quad I.13$$

Celle de formation des réactifs (droite vers la gauche) selon le sens 2 est :

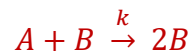
$$r_2 = k_2 C_C^c C_D^d \quad I.14$$

A l'équilibre :

$$r_1 = r_2 \quad \text{donc} \quad k_1 C_A^a C_B^b = k_2 C_C^c C_D^d \Rightarrow \frac{k_1}{k_2} = \frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b} = k \quad I.15$$

I.3.3 Réaction autocatalytique

Une réaction est dite autocatalytique si l'un des produits de la réaction catalyse cette réaction. Généralement, au début de la réaction il faut au moins avoir une quantité de catalyseur sinon, la réaction sera très lente.



L'expression de la vitesse de cette réaction autocatalytique s'écrit :

$$r = kC_A C_B \quad I.16$$

I.4 Facteurs influents sur la cinétique de la réaction chimique

I.4.1 Influence de la température sur la vitesse de réaction : énergie d'activation

Une observation faite par Arrhenius est que la plupart des réactions ont des constantes de vitesse k qui augmentent exponentiellement avec la température :

$$k = A e^{-E_a/RT} \quad I.17$$

Ou encore :

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad I.18$$

Avec :

A : facteur pré-exponentiel de la loi d'Arrhenius (dit aussi facteur de fréquence).

E_a : énergie d'activation (J/mol).

R : constante des gaz parfaits (8,314J/mol. K).

T : température absolue (K).

L'équation I.18 prend la forme d'une droite ($y = ax + b$), pour laquelle ($\ln A$) est l'ordonnée à l'origine, et ($-E_a/R$) est la pente, dans un graphique de ($\ln k$) en fonction de ($1/T$).

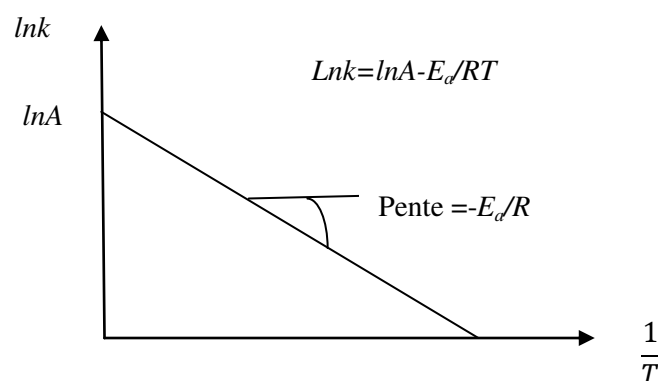


Figure I.1 : Linéarisation de la loi d'Arrhenius

I.4.2 Influence de la pression sur la cinétique de la réaction

Soit une réaction en phase gazeuse homogène de type : $aA \rightarrow \text{Produits}$

Si cette réaction admet un ordre n , on peut écrire :

$$r = kC_A^n \quad I.19$$

On a donc en supposant que les gaz sont parfaits ($P_A V = n_A RT$ donc $P_A = C_A RT$):

$$r = kC_A^n = k\left(\frac{P_A}{RT}\right)^n = k'P_A^n \quad I.20$$

$$k' = \frac{k}{(RT)^n} \quad I.21$$

P_A : est la pression partielle du réactif gazeux A.

La pression est donc un facteur cinétique. Si la pression partielle du gaz A augmente, la vitesse augmente.

I.5 Temps de demi- réaction (demi-vie)

Le temps de demi-réaction est, pour une réaction donnée, le temps au bout duquel l'avancement vaut la moitié de sa valeur finale. Et pour une réaction totale donnée c'est le temps au bout duquel la moitié du réactif limitant a réagi.

Ce temps de demi-réaction sera noté par la suite : $t_{1/2}$.

Soit la réaction qu'on suppose d'ordre 1 :



La vitesse r_A est définie par :

$$r_A = -a \cdot r = \frac{dC_A}{dt} \quad I.22$$

Après intégration entre C_{A0} et $C_{A0/2}$ pour la concentration et entre zéro et $t_{1/2}$ pour le temps on obtient (C_{A0} étant la concentration initiale (à $t = 0$) du réactif A) :

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{ak} \quad I.23$$

Tableau I.1 : Expression de $t_{1/2}$ pour différents ordres de réaction.

| Ordre de la réaction | Loi de vitesse du réactif A | Loi de vitesse intégrée | Graphique d'une droite | Unité de k | Expression de $t_{1/2}$ |
|----------------------|-----------------------------|--|------------------------|------------|-------------------------|
| 0 | $-ak$ | $C_A = C_{A0} - akt$ | $C_A = f(t)$ | $mol/L.s$ | $\frac{C_{A0}}{2ak}$ |
| 1 | $-akC_A$ | $\ln \frac{C_A}{C_{A0}} = -akt$ | $\ln C_A = f(t)$ | s^{-1} | $\frac{\ln 2}{ak}$ |
| 2 | $-akC_A^2$ | $\frac{1}{C_A} = \frac{1}{C_{A0}} + akt$ | $\frac{1}{C_A} = f(t)$ | $L/mol.s$ | $\frac{1}{akC_{A0}}$ |

I.6 Détermination de l'ordre de la réaction

Si on nous propose une série de valeurs expérimentales, pour en déterminer l'ordre et la loi de vitesse de la réaction :

- On trace d'abord le graphique de la concentration du réactif en fonction du temps $C_A=f(t)$, s'il en résulte une droite, **la réaction est d'ordre zéro**.
- Si c'est une courbe, on construit le graphique $\ln C_A=f(t)$, s'il en résulte une droite, **la réaction est d'ordre 1**.
- Si ce n'est pas une droite, on trace le graphique $1/C_A=f(t)$, s'il en résulte une droite, **la réaction est d'ordre 2**.

I.6.1 Méthode du temps de demi-réaction

A étant le réactif limitant, la manière dont $t_{1/2}$ dépend de C_{A0} est caractéristique de l'ordre de la réaction par rapport à A.

- **Ordre zéro** : $t_{1/2}$ proportionnel à C_{A0} .
- **Ordre 1** : $t_{1/2}$ indépendant de C_{A0} .
- **Ordre 2** : $t_{1/2}$ proportionnel à $\frac{1}{C_{A0}}$.

Plus généralement, on peut montrer que le temps de demi-réaction pour une réaction d'ordre n est proportionnel à C_{A0}^{1-n} .

I.6.2 Méthode basée sur la vitesse initiale

On réalise une série d'expériences à une même température. On étudie l'évolution de C_A en fonction du temps pour une concentration C_{A0} connue. On en déduit la valeur de la vitesse initiale : pente de la tangente à l'origine de la courbe $C_A = f(t)$.

Pour différentes valeurs de C_{A0} , on obtient différentes valeurs de $r(0)$.

Or $r(0) = k C_{A0}^n$. On trace $\ln(r(0)) = f(\ln C_{A0})$ et on obtient une droite de pente n et d'ordonnée à l'origine $\ln k$.

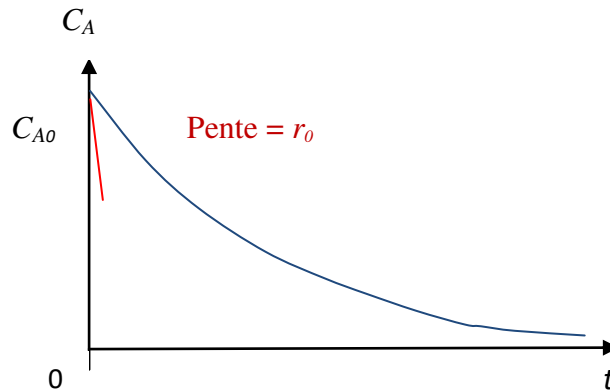


Figure I.2 : Détermination de l'ordre de la réaction avec la méthode de la vitesse initiale

I.6.3 Méthode intégrale

On fait une hypothèse de n (0,1 ou 2), on intègre l'équation différentielle :

$$\frac{dC_A}{dt} = -ar = -akC_A^n \tag{I.24}$$

Puis on cherche la représentation de $C_A = f(t)$ qui est linéaire.

Tableau I.2 : Equations représentatives de la concentration en fonction du temps pour différents ordres de réaction

| Ordre n | 0 | 1 | 2 |
|---------------------------|----------------------|------------------------------|--|
| Représentation linéarisée | $C_A = C_{A0} - akt$ | $\ln C_A = \ln C_{A0} - akt$ | $\frac{1}{C_A} = \frac{1}{C_{A0}} + akt$ |

I.6.4 Méthode différentielle

Si on connaît $C_A = f(t)$ (l'évolution de la concentration C_A en fonction du temps), on trace la courbe et on détermine la vitesse de disparition de A à différents instants.

Si la réaction admet un ordre, la vitesse de disparition du réactif A s'écrira :

$$r_A = -akC_A^n \quad I.25$$

Sous forme linéaire, on écrira :

$$\ln(-r_A) = \ln(ak) + n\ln C_A \quad I.26$$

Si la réaction admet un ordre n , la courbe représentant $\ln(-r_A)$ en fonction de $\ln C_A$ est une droite de pente n .

Description du mélange réactionnel et de son évolution

II.1 Introduction

La stœchiométrie d'une réaction chimique détermine les proportions suivant lesquelles réagissent ou se forment les différents constituants appelés actifs. Des constituants inertes (I) peuvent être ajoutés au mélange réactionnel, jouant un rôle de diluant ou/et de solubilisant.

II.2 Equation bilan d'une réaction chimique

Comme déjà mentionné dans le chapitre I, la stœchiométrie se traduit par l'écriture d'une équation de bilan qui indique le nombre de moles consommées et produites des actifs:



Ce bilan peut s'écrire : $3C - A - 2B = 0$

Les nombres 3, -1 et 2 associés à C, A et B sont les nombres stœchiométriques (ν), négatifs lorsque l'actif est consommé (il est appelé réactif) et positif lorsqu'il est formé (c'est un produit).

Pour une réaction faisant intervenir j constituants actifs (réactifs et produits) appelés A_j l'équation stœchiométrique est donc :

$$\sum_j \nu_j A_j \quad \text{II.1}$$

II.3 Phase isolée et phase en écoulement

II.3.1 Cas d'un mélange homogène en système fermé

Dans un mélange homogène en système fermé de masse m_t et de volume V , la composition est repérée par (en considérant toujours la réaction précédente) :

- Le nombre de moles des actifs (ici n_A, n_B, n_C) et des inertes éventuels (n_I).
- Leurs concentrations molaires volumiques :

$$C_j = \frac{n_j}{V} \left[\frac{\text{mole}}{\text{unité de volume}} \right] \quad \text{II.2}$$

- Leurs concentrations molaires massiques :

$$C_j' = \frac{n_j}{m_t} \left[\frac{\text{mole}}{\text{unité de masse}} \right] \quad \text{II.3}$$

- Les fractions molaires :

$$x_j = \frac{n_j}{n_t} \quad II.4$$

n_t : nombre total de moles d'actifs et d'inertes.

- Les fractions massiques :

$$\bar{x}_j = \frac{m_j}{m_t} \quad II.5$$

m_t : masse totale d'actifs et d'inertes.

- En phase gazeuse, on utilise aussi les pressions partielles :

$$P_j = P_t x_j = C_j RT \quad II.6$$

P_t étant la pression totale et P_j la pression partielle de l'espèce j .

II.3.2 Cas d'un mélange réactionnel en écoulement

Dans ce cas, d'autres grandeurs instantanées sont utilisées.

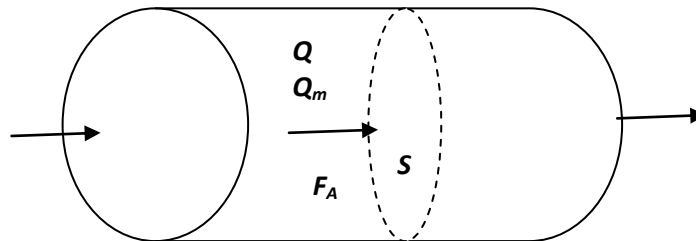


Figure II.1 : Ecoulement à travers une section droite S

- Le débit (ou flux) volumique Q : volume de mélange réactionnel traversant la section droite S par unité de temps (unité de volume/unité de temps).
 - Les débits massiques des actifs (ex : Q_{mA}) et des inertes (Q_{mI}) et le débit massique total Q_{mt} (unité de masse / unité de temps).
 - Les débits (flux) molaires des actifs (ex : F_A) et des inertes (F_I) et le débit molaire total F_t (mol /unité de temps).
- La composition du mélange réactionnel est aussi caractérisée par :

- Les concentrations :

$$C_A = \frac{F_A}{Q} \quad II.7$$

- Les fractions molaires :

$$x_A = \frac{F_A}{F_t} \quad \text{II. 8}$$

- Les pressions partielles (cas des gaz parfaits) :

$$P_t = \frac{F_t RT}{Q} \quad \text{II. 9}$$

$$P_A = P_t x_j = \frac{F_t RT}{Q} \cdot \frac{F_A}{F_t} = \frac{F_A RT}{Q} \quad \text{II. 10}$$

Tableau II.1 : Grandeurs descriptives d'un mélange réactionnel en système fermé ou en écoulement, données pour un constituant A

| Système | Fermé | En écoulement |
|--|--------------------|-------------------------|
| Concentration molaire volumique (C_A) | $\frac{n_A}{V}$ | $\frac{F_A}{Q}$ |
| Concentration massique volumique (\bar{C}_A) | $\frac{m_A}{V}$ | $\frac{Q_{mA}}{Q}$ |
| Concentration molaire massique (C_A') | $\frac{n_A}{m_t}$ | $\frac{F_A}{Q_{mt}}$ |
| Fraction molaire x_j | $\frac{n_A}{n_t}$ | $\frac{F_A}{F_t}$ |
| Fraction massique \bar{x}_j | $\frac{m_A}{m_t}$ | $\frac{Q_{mA}}{Q_{mt}}$ |
| Pression partielle (gaz parfait) P_A | $\frac{n_A RT}{V}$ | $\frac{F_A RT}{Q}$ |

II.4 Avancement et évolution du mélange réactionnel

II.4.1 Cas de système fermé

On note par n_A et n_{A_0} les nombres de moles de A présentes à l'instant t et à l'instant initial dans le mélange.

II.4.1.1 Avancement de la réaction

Soit la réaction générale : $aA + bB \rightarrow cC + dD$

On définit l'avancement de la réaction ξ (ksi) par la valeur du rapport du nombre de moles qui ont disparu (pour les réactifs) ou qui sont apparues (pour les produits) après un certain temps t sur son coefficient stœchiométrique (t ne représente pas la fin de la réaction).

$$\xi = \frac{-[n_{At} - n_{A0}]}{a} = \frac{-[n_{Bt} - n_{B0}]}{b} = \frac{[n_{Ct} - n_{C0}]}{c} = \frac{[n_{Dt} - n_{D0}]}{d} \quad II.11$$

L'indice θ (zéro) indique l'état initial (à $t=0$) et l'indice t indique l'état au temps ($= t$).

Le signe négatif est introduit pour tenir compte du fait que le nombre de moles des produits augmente avec le temps alors que celui relatif aux réactifs diminue.

II.4.1.2 Avancement généralisé

Il est défini comme suit :

$$X = \frac{n_j - n_{j0}}{\nu_j n_0} \quad II.12$$

Avec n_0 , le nombre total de moles des actifs à $t=0$ tel que :

$$n_0 = \sum n_{j0} \quad II.13$$

à $t = 0$: $n_j = n_{j0}$ donc $X = 0$

Lors de l'épuisement du réactif clé : $n_A = 0$, alors $X = X_{max}$

II.4.1.3 Notion de conversion et réactif limitant

II.4.1.3.1 Réactif clé (ou réactif limitant)

Le réactif clé est le réactif qui disparaît en premier et que l'on peut suivre au cours de la réaction.

Pour une réaction générale : $aA + bB \rightarrow cC + dD$

si $\frac{n_{A0}}{a} < \frac{n_{B0}}{b}$: A est le réactif clé

si $\frac{n_{A0}}{a} > \frac{n_{B0}}{b}$: B est le réactif clé

si $\frac{n_{A0}}{a} = \frac{n_{B0}}{b}$: le mélange des réactifs est stœchiométrique

II.4.1.3.2 Conversion ou taux de conversion

Pour un réactif clé A, il est défini par :

$$X_A = \frac{n_{A0} - n_A}{n_{A0}} \quad II.14$$

$(n_{A0} - n_A)$ représente le nombre de moles disparues.

Le taux de conversion est défini pour le réactif clé, la composition du mélange doit être exprimée en fonction de X_A .

En considérant toujours la même réaction générale, on alors :

$$n_A = n_{A0}(1 - X_A) \quad II.15$$

$$n_B = n_{B0} - \frac{b}{a}n_{A0}X_A \quad II.16$$

$$n_C = n_{C0} + \frac{c}{a}n_{A0}X_A \quad II.17$$

$$n_D = n_{D0} + \frac{d}{a}n_{A0}X_A \quad II.18$$

II.4.1.4 Relation entre X , X_A et ξ

En considérant le réactif clé A, nous avons :

$$\begin{cases} n_A = n_{A0} - a n_0 X \\ n_A = n_{A0} - n_{A0} X_A \\ n_A = n_{A0} - a \xi \end{cases} \Rightarrow \xi = n_0 X = \frac{n_{A0} X_A}{a} \quad II.19$$

Remarque :

Dans le cas où l'alimentation est pure en A ($n_{B0} = 0$) et le coefficient stœchiométrique a est égal à 1 on aura: $X = X_A$

II.4.2 Cas des systèmes ouverts

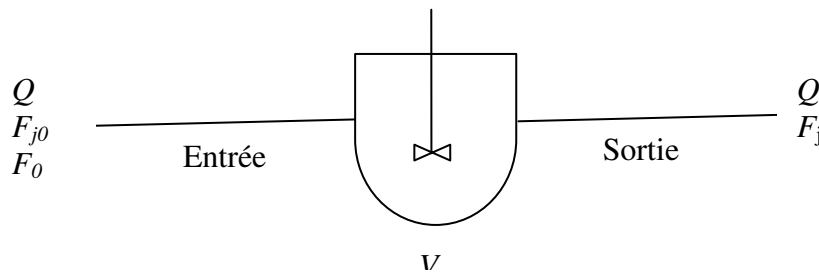


Figure II.2 : Représentation schématique d'un réacteur ouvert RAO

L'état de référence sera désigné par : *entrée* (au lieu de $t = 0$)

L'état final par : *sortie*

Les définitions précédentes sont aussi adaptées aux réacteurs ouverts.

On remplace ainsi :

n_j par F_j (flux molaire du constituant j)

Le volume du mélange V par Q (le débit volumique)

$$\text{Ainsi on aura : } F_j = F_{j0} + \nu_j F_0 X = F_{j0} + \nu_j \xi = F_{j0}(1 - X_j) \quad \text{II.20}$$

$\nu_j < 0$ pour les réactifs et $\nu_j > 0$ pour les produits

Avec

$$F_0 = \sum F_{j0} \quad \text{II.21}$$

Et

$$F_j = QC_j \quad \text{II.22}$$

C_j étant la concentration molaire du constituant actif A_j .

Dans le cas du réactif clé A considéré auparavant on écrira :

$$F_A = F_{A0} - aF_0 X = F_{A0} - a\xi = F_{A0}(1 - X_A) \quad \text{II.23}$$

II.5 Variation du volume réactionnel en fonction de l'avancement

II.5.1 Cas de système fermé

En phase gazeuse, on devra prendre en considération la variation du volume gazeux s'il y a variation de T , P ou nombre de moles total. On supposera le gaz parfait.

Désignant par V_j et V_I respectivement les volumes molaires partiels des constituants actifs et des inertes tels que :

$$V_j = n_j \frac{RT}{P} \quad \text{II.24}$$

$$V_I = n_I \frac{RT}{P} \quad \text{II.25}$$

Le volume total de la phase réactionnelle (mélange réactionnel) sera donné par :

$$V_t = V_I + \sum_{j=1}^N V_j \quad \text{II.26}$$

$$n_t \frac{RT}{P} = n_I \frac{RT}{P} + \sum_{j=1}^N n_j \frac{RT}{P} = \frac{RT}{P} (n_I + \sum_{j=1}^N n_j) \quad \text{II.27}$$

Dans le cas de réaction simple, on a :

$$n_j = n_{j0} + \nu_j n_0 X \quad \text{II.28}$$

$\nu_j < 0$ pour les réactifs et $\nu_j > 0$ pour les produits

Ainsi, le volume total s'écrira :

$$V_t = \frac{RT}{P} \left[n_l + \sum_j^N n_{j0} + n_0 X \sum_j^N v_j \right] \quad II.29$$

$$V_t = \frac{RT}{P} [n_l + n_0 + n_0 X \Delta v] \quad II.30$$

Ou

$$\begin{cases} n_0 = \sum_j^N n_{j0} \\ \Delta v = \sum_j^N v_j \end{cases} \quad II.31$$

D'un autre côté, à l'état de référence :

$$V_0 = V_{l0} + \sum_j^N V_{j0} = \frac{RT_0}{P_0} (n_l + n_0) \quad II.32$$

Avec :

$$\begin{cases} V_{l0} = n_l \frac{RT_0}{P_0} \\ V_{j0} = n_{j0} \frac{RT_0}{P_0} \\ \sum_j^N V_{j0} = n_0 \frac{RT_0}{P_0} \end{cases} \quad II.33$$

En divisant l'équation II.30 sur l'équation II.32, on obtient le rapport du volume V_t du mélange réactionnel à un instant t sur celui à $t=0$

$$\frac{V_t}{V_0} = \frac{P_0 T}{T_0 P} \left(1 + \frac{n_0 X \Delta v}{n_l + n_0} \right) \Rightarrow V_t = V_0 \frac{P_0 T}{T_0 P} \left(1 + \frac{n_0 X \Delta v}{n_l + n_0} \right) \quad II.34$$

$$V_t = V_0 \beta (1 + \varepsilon X) \quad II.35$$

Avec :

$$\begin{cases} \beta = \frac{TP_0}{T_0P} \\ \varepsilon = \frac{n_0 \Delta v}{n_0 + n_I} = \frac{\Delta v}{1 + I} \\ I = \frac{n_I}{n_0} \end{cases} \quad II.36$$

β : facteur de dilatation physique
 ε : facteur d'expansion chimique
 I : rapport d'inertes (taux d'inertes)

On voit donc que le volume va varier si P ou T varie (à partir de P_0 et T_0) : dilatation physique, ou si Δv est non nul, c'est-à-dire s'il ya variation de nombre de moles : dilatation chimique.

On peut reprendre la même démonstration en introduisant le taux de conversion, ainsi pour un réactif clé A , on écrira :

$$V_t = V_0 \beta (1 + \varepsilon X) = V_0 \beta (1 + \varepsilon_A X_A) \quad II.37$$

Avec :

$$\varepsilon_A = \varepsilon \frac{X}{X_A} \quad II.38$$

II.5.2 Cas de systèmes ouverts

En phase gazeuse, et pour un gaz parfait : le volume du réacteur étant constant, c'est le débit volumique Q qui va varier entre l'entrée et la sortie du réacteur.

Les équations précédentes sont à transposer :

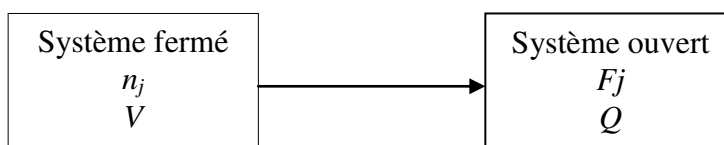


Figure II.3 : Représentation schématique d'un système ouvert

Ainsi, pour un réactif clé A , on écrira:

$$Q = Q_0 \beta (1 + \varepsilon X) = Q_0 \beta (1 + \varepsilon_A X_A) \quad II.39$$

Remarque :

Dans le cas de phase liquide, le volume ne varie pas de manière significative : fluide incompressible, on considère que: $V_t = V_0$. Le débit aussi est uniforme : Débit d'entrée $Q_0 =$ débit de sortie Q .

II.6 Mesure de l'avancement

II.6.1 En phase gazeuse

En reprenant l'équation précédente :

$$V_t = V_0 \beta (1 + \varepsilon X) = \frac{P_0 T}{T_0 P} V_0 (1 + \varepsilon X) \quad II.40$$

A T et V constants, on peut suivre l'avancement de la réaction en mesurant la pression (méthode manométrique) :

C'est-à-dire :

$$\begin{cases} V_t = V_0 \\ T = T_0 \end{cases} \quad II.41$$

On aura alors :

$$\frac{P}{P_0} (1 + \varepsilon X) = 1 \Rightarrow X = \frac{1}{\varepsilon} \left(\frac{P}{P_0} - 1 \right) \quad II.42$$

De même, si P et T sont maintenus constants, X se déduit de la variation du volume (méthode volumétrique) :

$$\text{Cela veut dire que : } \begin{cases} P = P_0 \\ T = T_0 \end{cases} \Rightarrow \beta = 1 \quad II.43$$

Dans ce cas :

$$X = \frac{1}{\varepsilon} \left(\frac{V_t}{V_0} - 1 \right) \quad II.44$$

Dans tous les cas, la méthode n'est praticable que si $\varepsilon \neq 0$.

II.6.2 En phase liquide

En phase liquide, la dilatation du milieu est négligeable, on suppose ainsi que : $\beta = 1$.

Si la masse m_t est constante, la masse volumique ρ se définit par :

$$\rho = \frac{m_t}{V_0 (1 + \varepsilon X)} \quad II.45$$

L'avancement X s'exprime par :

$$X = \frac{1}{\varepsilon} \left(\frac{\rho_0}{\rho} - 1 \right) \quad II.46$$

Avec :

$$\rho_0 = \frac{m_t}{V_0} \quad \text{II. 47}$$

II.7 Expression des concentrations molaires en fonction de l'avancement

Par définition la concentration molaire d'un constituant j est le rapport entre le nombre n_j de moles de ce constituant sur le volume total V_t :

$$C_j = \frac{n_j}{V_t} = \frac{n_{j0} + v_j n_0 X}{V_0 \beta (1 + \varepsilon X)} = \frac{\frac{n_{j0}}{n_0} + v_j X}{\frac{V_0}{n_0} \beta (1 + \varepsilon X)} = \frac{C_0}{\beta} \frac{\frac{n_{j0}}{n_0} + v_j X}{(1 + \varepsilon X)} \quad \text{II. 48}$$

Avec :

$$C_0 = \frac{n_0}{V_0} \quad \text{II. 49}$$

La concentration C_j peut aussi être exprimée en fonction du taux de conversion X_j du réactif clé :

$$C_j = \frac{n_j}{V_t} = \frac{n_{j0}(1 - X_j)}{V_0 \beta (1 + \varepsilon_j X_j)} = \frac{C_{j0}(1 - X_j)}{\beta (1 + \varepsilon_j X_j)} \quad \text{II. 50}$$

II.8 Expression de la vitesse de réaction en fonction de l'avancement

Nous avons défini auparavant l'expression de la vitesse de la réaction comme suit :

$$r = \frac{r_j}{v_j} = \frac{1}{v_j V} \frac{dn_j}{dt} \quad \text{II. 51}$$

Sachant que :

$$n_j = v_j n_0 X + n_{j0} \quad \text{II. 52}$$

$$\text{Donc} \quad dn_j = v_j n_0 dX, \quad n_{j0} = \text{constante} \Rightarrow dn_{j0} = 0 \quad \text{II. 53}$$

L'expression de la vitesse de réaction peut être réécrite sous la forme :

$$r = \frac{n_0 dX}{\beta V_0 (1 + \varepsilon X)} = \frac{C_0}{\beta (1 + \varepsilon X)} \frac{dX}{dt} \quad \text{II. 54}$$

Par conséquent r_j sera défini par :

$$r_j = \frac{v_j C_0}{\beta (1 + \varepsilon X)} \frac{dX}{dt} \quad \text{II. 55}$$

Bilans matières dans les réacteurs chimiques

III.1 Définition d'un réacteur chimique

On appelle réacteur chimique, une enceinte ou récipient dans lequel on peut réaliser et optimiser des réactions chimiques et généralement des procédés de transformation de la matière. Le volume du réacteur est par définition le volume des espèces en réaction (et non le volume du récipient utilisé).

III.2 Classification des réacteurs chimiques

On peut classer les réacteurs selon différents critères dont les principaux sont:

- **Circulation du mélange réactionnel** : le réacteur est dit fermé ou discontinu ou encore "batch" s'il n'y a ni alimentation ni évacuation des constituants et continu s'il possède à la fois des alimentations et des évacuations pour les réactifs et les produits. Dans le cas où au moins un des constituants n'est plus alimenté ou n'est plus évacué, le réacteur est dit, indifféremment, semi-fermé.
- **Evolution dans le temps** : si l'état du système (composition, T , P , etc.) varie au cours du temps, on parle du réacteur en régime transitoire. C'est notamment, le cas des réacteurs fermés et semi-fermés. Pour les réacteurs continus, après une première phase de démarrage, toutes les grandeurs peuvent devenir indépendantes du temps ; on parle alors du fonctionnement en régime stationnaire ou permanent.
- **Degré de mélange** : cette caractéristique, qui joue un rôle primordial sur les performances du réacteur, dépend de l'hydrodynamique de l'écoulement dans le système. Le degré de mélange dans un réacteur peut varier entre les deux cas extrêmes qui sont le mélange parfait et le mélange minimal. Le premier cas peut être obtenu par une agitation dans le système dont la conséquence est de rendre identiques, en tout point et à chaque instant, toutes les caractéristiques du mélange réactionnel. En revanche, dans le deuxième cas, le mélange réactionnel est constitué de blocs n'échangeant aucune matière entre eux.
- **Phase en présence** : le réacteur est dit homogène ou mono-phasique si la transformation chimique se produit au sein d'une phase unique. Dans le cas contraire, il s'agit d'un réacteur hétérogène ou poly-phasique.
- **Mode de mise en contact des phases** : un réacteur poly-phasique peut fonctionner à co- ou à contre-courant ou encore à courants croisés.

- **Régime thermique** : les régimes thermiques les plus fréquents sont le régime isotherme (sans changement de température) et le régime adiabatique (sans échange de chaleur).

III.3 Formulation générale

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

$$\text{Entrée} + \text{production} = \text{sortie} + \text{accumulation}$$

D'une manière explicite :

$$\left(\begin{array}{c} \text{Flux de} \\ \text{matière} \\ \text{entrant} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \text{Débit de} \\ \text{production} \\ \text{de matière} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c} \text{Flux de} \\ \text{matière} \\ \text{sortant} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \text{Flux} \\ \text{d'accumulation} \\ \text{de matière} \end{array} \right)$$

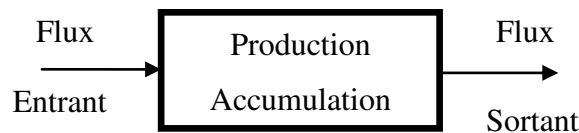


Figure III.1 : Bilan matière dans une zone réactionnelle

Ce bilan est appliqué à chaque constituant du mélange.

Dans ce qui suivra, on essaiera de déterminer pour un constituant A_j donné :

- La durée de la réaction pour atteindre un taux de conversion X_A désiré (combien faut-il de temps pour atteindre X_A).
- Le volume de réacteur nécessaire pour atteindre X_A (déterminer le volume V en fonction de X_A et du temps).

III.3.1 Réacteur agité fermé (RAF)

Il est aussi appelé **réacteur discontinu agité**, en anglais '**Batch reactor**'. C'est une cuve agitée dans laquelle on charge au départ une quantité donnée de matière qu'on laisse ensuite évoluer en fonction du temps.

Dans ce cas, il n'y a ni flux d'entrée ni flux de sortie, le bilan matière se réduit alors à :

$$\text{Production} = \text{accumulation}$$

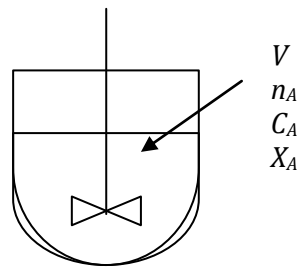


Figure III.2: Représentation schématique d'un Réacteur agité fermé : RAF

Dans le cas d'une réaction simple : $A \rightarrow \text{Produits}$

On écrira :

$$\frac{dn_A}{dt} = r_A V \Rightarrow \int_0^{t_s} dt = \int_{n_{A0}}^{n_A} \frac{dn_A}{r_A V} = t_s \quad \text{III. 1}$$

Le temps de séjour ' t_s ' est le temps pendant lequel le mélange réactionnel doit rester dans le réacteur pour atteindre la conversion désirée.

En fonction de l'avancement X et du degré d'avancement ξ

Sachant que :

$$\begin{cases} n_A = n_{A0} + \nu_A n_0 X \\ \frac{dn_A}{dt} = \nu_A n_0 \frac{dX}{dt} \\ r_A = \nu_A r \text{ et } \xi = n_0 X \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} n_0 \frac{dX}{dt} = \frac{d\xi}{dt} = rV \end{cases} \quad \text{III. 2}$$

On en déduit ainsi le temps de séjour t_s pendant lequel l'avancement passe de X_o à X_s :

$$t_s = n_0 \int_{X_o}^{X_s} \frac{dX}{rV} \quad \text{III. 3}$$

Dans le cas où le volume réactionnel est susceptible de varier on aura :

$$t_s = n_0 \int_{X_o}^{X_s} \frac{dX}{rV_0\beta(1 + \varepsilon X)} = \frac{n_0}{V_0\beta} \int_{X_o}^{X_s} \frac{dX}{r(1 + \varepsilon X)} \quad \text{III. 4}$$

En fonction du taux de conversion X_A

Dans le cas d'une réaction simple : $A \rightarrow \text{produits}$

Si les équations sont exprimées par rapport à un réactif clé A , on obtient les formes équivalentes :

$$r_A V = -n_{A0} \frac{dX_A}{dt} \quad \text{III. 5}$$

Si

$$r_A = v_A \cdot r \tag{III.6}$$

Alors

$$t_s = C_{A0} \int_{X_{A0}}^{X_{As}} \frac{dX_A}{\beta(1 + \varepsilon_A X_A) (-r_A)} \tag{III.7}$$

Si $V=V_0 = \text{constante}$, l'équation III.7 se réduit à :

$$t_s = C_{A0} \int_{X_{A0}}^{X_{As}} \frac{dX_A}{-r_A} \tag{III.8}$$

Généralement, on écrit:

$$t_s = C_{A0} \int_{X_{A0}}^{X_{As}} \frac{dX_A}{-v_A r} \tag{III.10}$$

Avec $v_A < 0$ (A est un réactif)

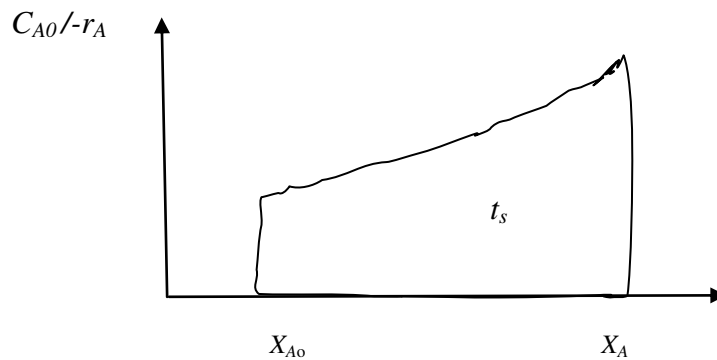


Figure III.3 : Détermination du temps de séjour nécessaire pour faire passer la conversion de X_{A0} à X_{As} dans un RAF (cas où $V=V_0$)

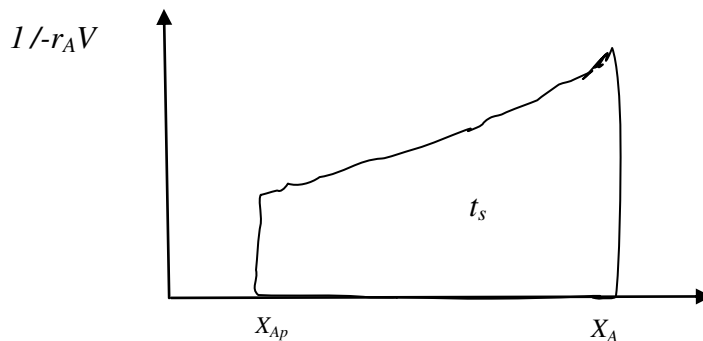


Figure III.4 : Détermination du temps de séjour nécessaire pour faire passer la conversion de X_{A0} à X_{As} dans un RAF (cas où $V \neq V_0$)

Cas particulier

Quand la densité est constante ($V=constante$),

$$C_A = \frac{n_A}{V} = \frac{n_A}{V_0} \tag{III.11}$$

De plus, si $X_{A0} = 0$ (conversion nulle au début de l'expérience on a:

$$t_s = C_{A0} \int_0^{X_{As}} \frac{dX_A}{-r_A} = \int_{C_{A0}}^{C_{As}} \frac{dC_A}{r_A} = C_0 \int_0^{X_s} \frac{dX}{r} \tag{III.12}$$

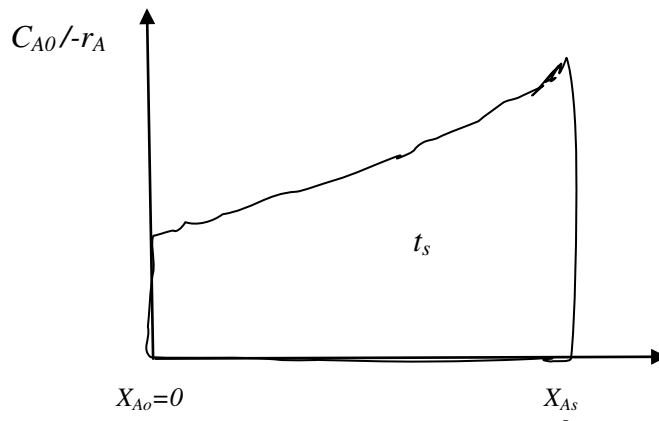


Figure III.5: Détermination du temps de séjour nécessaire pour faire passer la conversion de $X_{A0} = 0$ à X_{As} dans un RAF (cas où $V \neq V_0$)

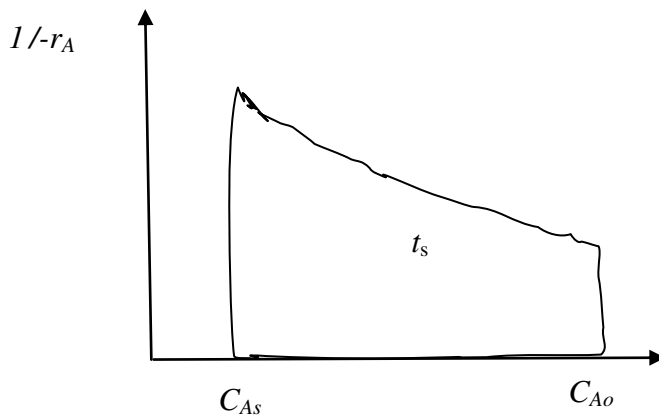


Figure III.6 : Détermination du temps de séjour nécessaire pour faire passer la concentration de C_{A0} à C_{As} dans un RAF (cas où $V = V_0$)

III.3.2 Réacteur parfaitement agité continu (RPAC) en régime permanent

Un réacteur parfaitement agité continu, RPAC ou tout simplement réacteur agité ouvert RAO (en Anglais continuous stirred tank reactor CSTR); se caractérise par une composition

(concentrations) et une température du mélange réactionnel parfaitement uniformes dans tout son volume, y compris en sortie du réacteur.

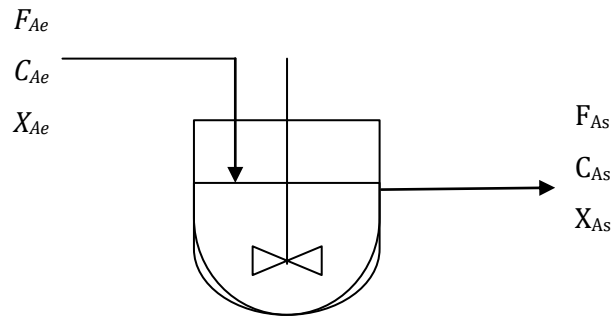


Figure III.7 : Représentation schématique d'un réacteur agité ouvert : RAO

Dans le cas d'un débit constant $Q_0 = Q_s$ ($\rho = \text{constante}$). Le bilan matière pour le réactif A en régime permanent s'écrit :

Flux de A entrant = flux de A Sortant + Consommation de A

$$F_{A0} = F_{As} - r_A V \Rightarrow -r_A = \frac{F_{A0} - F_{As}}{V} \quad \text{III. 13}$$

$$F_A = C_A Q_0 = F_{A0} (1 - X_A) \quad \text{III. 14}$$

Le temps de passage τ_a est défini par :

$$\tau_a = \frac{V}{Q_0} \quad \text{III. 15}$$

En remplaçant les expressions des flux dans l'équation de bilan, on obtient :

$$r_A = \frac{F_{A0}(X_{Ae} - X_{As})}{V} = -\frac{Q_0 C_{A0}(X_{Ae} - X_{As})}{V} = -\frac{C_{A0}(X_{As} - X_{Ae})}{\tau} \quad \text{III. 16}$$

Ou bien :

$$\tau_a = \frac{C_{A0}(X_{As} - X_{Ae})}{-r_A} \quad \text{III. 17}$$

Si $X_{Ae} = 0$, on aura :

$$\tau_a = \frac{C_{A0} X_{As}}{-r_A} \quad \text{III. 18}$$

En fonction des concentrations, on écrira :

$$\tau_a = \frac{V}{Q_0} = \frac{C_{A0} - C_{As}}{-r_A} \quad \text{III. 19}$$

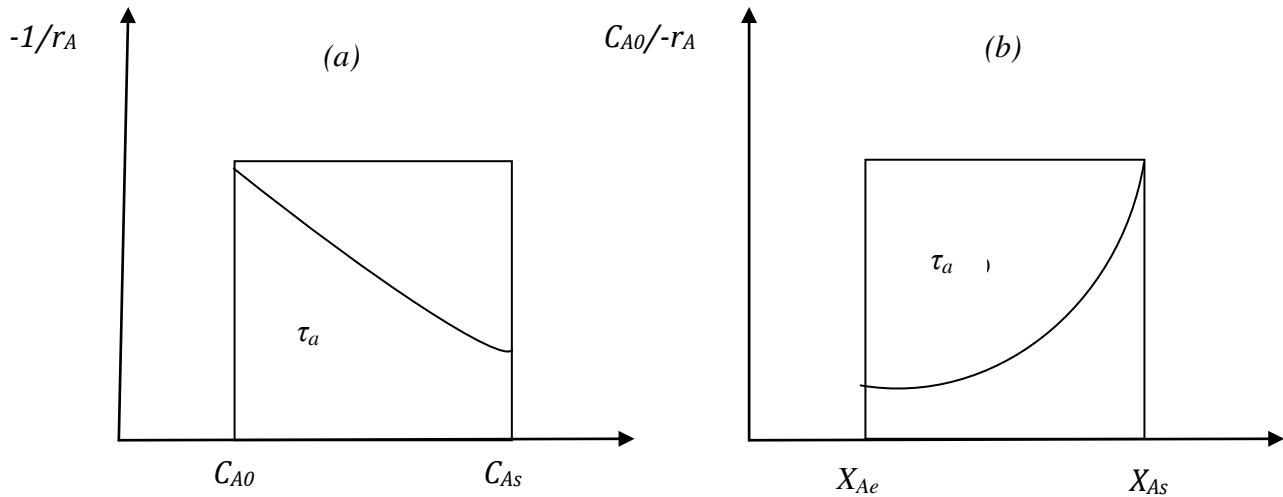


Figure III.8: Représentation graphique du temps de passage dans un réacteur agité continu (RAO) : (a) en fonction de la concentration : (b) en fonction du taux de conversion

III.3.3 Réacteur à écoulement piston (REP) en régime permanent

Un réacteur est en écoulement piston REP (en anglais, plug flow reactor ou piston flow reactor) quand le mélange réactionnel y progresse par tranches parallèles et indépendantes n'échangent pas de matière entre elles à la manière d'un piston dans un cylindre. Tous les éléments du fluide mettent donc le même temps à traverser le réacteur (temps de séjour t_s identiques) et passent à travers la même séquence de pression, température et concentrations.

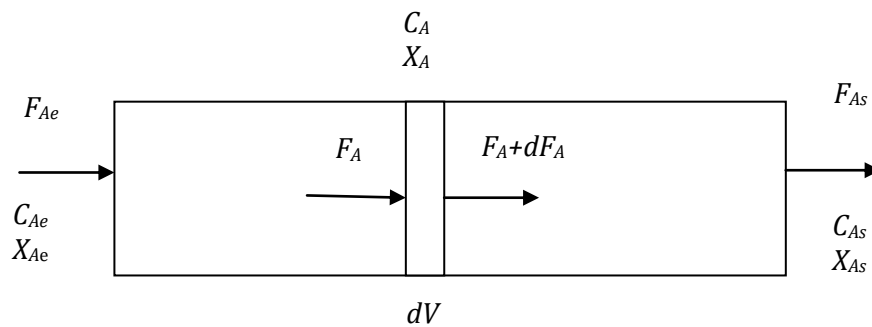


Figure III.9: Représentation schématique d'un réacteur en écoulement piston : REP

Le bilan s'effectue pour une tranche de réacteur de volume dV perpendiculaire à l'écoulement (voir figure III.9). Dans cette tranche, les valeurs T , P et C_i sont uniformes. Si le réacteur est en régime permanent, le terme accumulation est nul.

Pour le réactif A, on écrira :

Flux Entrant en V = Flux Sortie de V+dV + Consommation de A dans le volume dV

Ainsi pour un volume dV aura : $F_A = F_A + dF_A - r_A dV$ III.20

D'où l'équation de bilan pour A :

$$r_A = + \frac{dF_A}{dV} \quad \text{III.21}$$

En introduisant le taux de conversion X_A et en remplaçant F_{A0} par $Q_0 C_{A0}$, on obtiendra :

$$-r_A = \frac{F_{A0} dX_A}{dV} = \frac{Q_0 C_{A0} dX_A}{dV} \quad \text{III.22}$$

Le volume du réacteur dans lequel la conversion de A passe de X_{Ae} à X_{As} est donc :

$$V = Q_0 C_{A0} \int_{X_{Ae}}^{X_{As}} \frac{dX_A}{-r_A} \quad \text{III.23}$$

Ou bien en fonction de l'avancement généralisé :

$$V = Q_0 C_0 \int_{X_e}^{X_s} \frac{dX}{r} \quad \text{III.24}$$

Pour un débit constant, le temps de passage τ_p est défini par :

$$\tau_p = \frac{V}{Q_0} = C_{A0} \int_{X_{Ae}}^{X_{As}} \frac{dX_A}{-r_A} \quad \text{III.25}$$

Dans le cas des réactions en phase gazeuse, le débit Q change avec la température T , la pression totale P et du nombre de moles du mélange réactionnel. La variation du débit volumique Q intervient donc dans l'équation cinétique :

$$r_A = k C_A^n = k \left(\frac{F_A}{Q} \right)^n = k \left[\frac{F_{A0}(1 - X_A)}{Q_0 \beta (1 + \varepsilon_A X_A)} \right]^n = k \left[\frac{C_{A0}(1 - X_A)}{\beta (1 + \varepsilon_A X_A)} \right]^n \quad \text{III.26}$$

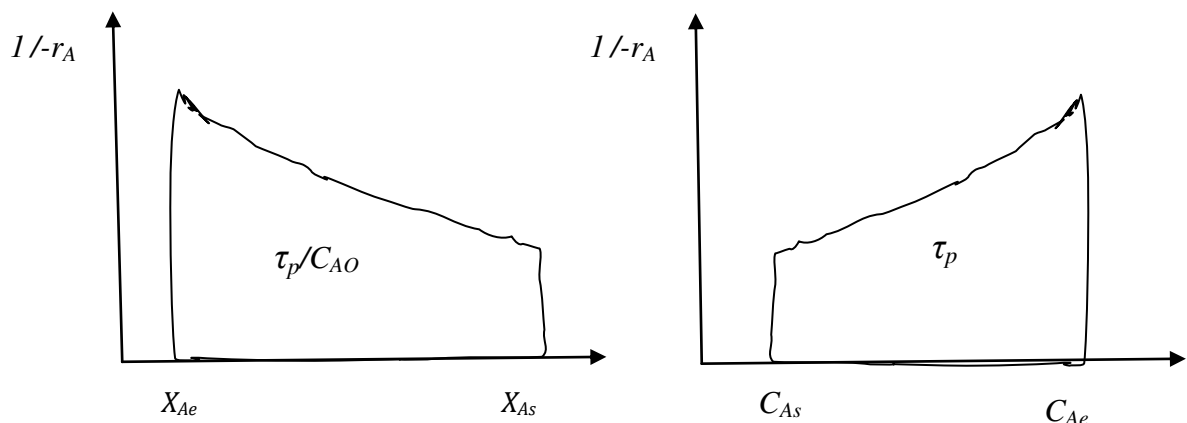
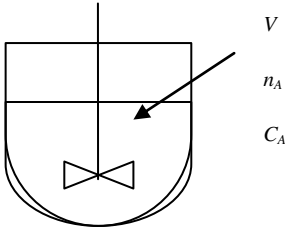
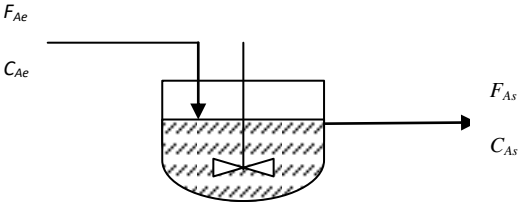
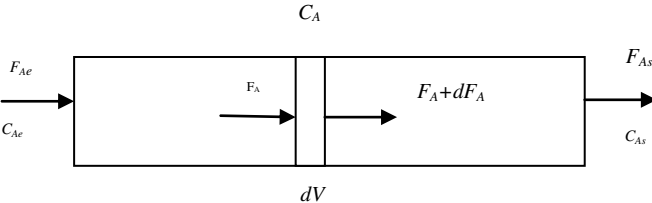


Figure III.10: Réacteur en écoulement piston : détermination du temps de passage τ_p (cas où $Q=Q_0$)

Tableau récapitulatif (cas d'une réaction à stœchiométrie unique $A \rightarrow$ produits)

| Type de réacteur idéal | Equation caractéristique | Temps de séjours t_s Temps de passage τ |
|---|--|--|
|  <p>Réacteur fermé uniforme : RAF</p> | $n_A = n_{A0}(1 - X_A)$ $\frac{dn_A}{dt} = -n_{A0} \frac{dX_A}{dt} = r_A V$ <p>si V constant</p> $\Rightarrow r_A = -C_{A0} \frac{dX_A}{dt}$ | $t_s = C_{A0} \int_0^{X_{Af}} \frac{dX_A}{-r_A \beta (1 + \varepsilon_A X_A)}$ $t_s = C_{A0} \int_0^{X_{Af}} \frac{dX_A}{-r_A}$ |
|  <p>Réacteur parfaitement agité ouvert : RAO</p> | $F_{Ae} - F_{As} + r_A V = 0$ $F_{A0}(X_{As} - X_{Ae}) = -r_A V$ $F_{A0} = C_{A0} Q_0$ | $\tau_a = \frac{V}{Q_0} = \frac{C_{A0}(X_{As} - X_{Ae})}{-r_A}$ |
|  <p>Réacteur en écoulement piston : REP</p> | $F_A = F_A + dF_A - r_A dV$ <p>cas où $Q \neq$ constante</p> $Q = Q_0 \beta (1 + \varepsilon_A X_A)$ | $\tau_p = C_{A0} \int_{X_{Ae}}^{X_{As}} \frac{dX_A}{-r_A}$ $\bar{t}_s = C_{A0} \int_{X_{Ae}}^{X_{As}} \frac{dX_A}{-r_A \beta (1 + \varepsilon_A X_A)}$ |

Optimisation de la conversion et du rendement

IV.1 Introduction

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

IV.2 Comparaison des performances des réacteurs

IV.2.1 Influence du mode de fonctionnement (continu ou discontinu)

Le réacteur batch est utilisé pour les petites productions et ses performances sont identiques à celles du réacteur piston si la densité du mélange réactionnel est constante. Néanmoins, il existe un inconvénient majeur lié au fonctionnement discontinu.

Dans ce cas on fait introduire la notion de « temps de cuvée » qui est le temps nécessaire pour une production donnée, tel que :

$$t_{cuvée} = t_s + t_m = t_T \quad IV.1$$

t_m : temps mort

$$t_m = t_{vidange} + t_{remplissage} + t_{soutirage} \quad IV.2$$

$t_T = t_{cuvée}$ = périodicité de l'opération

Le nombre de cuvées par jour $N_{cuvées}$ se calcule par :

$$N_{cuvée} = \frac{24 \text{ (heures)}}{t_T \text{ (heures)}} \quad IV.3$$

Le volume de chaque cuvée peut se calculer ainsi :

$$V_{cuvée} = V_{réacteur} = \frac{\text{volume total du mélange à traiter par jour}}{\text{nombre de cuvées par jour}} \quad IV.4$$

Exemple d'application

Supposons que l'on ait à traiter $10\text{m}^3/\text{h}$ de solution d'un réactif A pur susceptible de réagir selon la réaction du premier ordre ($A \rightarrow \text{Produits}$) isotherme et sans dilatation.

A la température choisie la constante de vitesse vaut $k = 4\text{h}^{-1}$. On souhaite obtenir une conversion de 99%.

Comparer les volumes des réacteurs idéaux (RAF, REP et RAO) nécessaires si le temps mort du réacteur batch est estimé à 0,35h.

Solution

Cas d'un RAF

$$t_s = C_{A0} \int_0^{X_{As}} \frac{dX_A}{-r_A} = C_{A0} \int_0^{X_{As}} \frac{dX_A}{kC_{A0}(1-X_A)} = -\frac{1}{k} \ln(1-X_A) = 1,15\text{h}$$

$$t_T = 0,35 + 1,15 = 1,5\text{h} \quad \text{c'est aussi la périodicité de l'opération}$$

$$\text{Par jour, on peut réaliser : } N_{\text{cuvées}} = \frac{24\text{h}}{1,5\text{h}} = 16 \text{ cuvées}$$

Le volume de chaque cuvée est :

$$V_{\text{cuvée}} = V_{\text{réacteur}} = \frac{\text{volume total du mélange à traiter par jour}}{\text{nombre de cuvées par jour}}$$

$$\text{Volume du mélange à traiter est : } V_{\text{mélange}} = Q \cdot 24\text{h} = 10 \times 24 = 240 \text{ m}^3$$

$$\text{D'où : } V_{\text{RAF}} = \frac{\text{volume mélange}}{\text{nombre de cuvées}} = \frac{240}{16} = 15\text{m}^3$$

Cas d'un REP

$$\tau_p = C_{A0} \int_0^{X_{As}} \frac{dX_A}{-r_A} = C_{A0} \int_0^{X_{As}} \frac{dX_A}{kC_{A0}(1-X_A)} = -\frac{1}{k} \ln(1-X_A) = 1,15\text{h}$$

$$V_{\text{REP}} = \tau_p \cdot Q = 1,15 \times 10 = 11,5 \text{ m}^3$$

Cas d'un RAO

$$\tau = \frac{C_{A0}X_A}{-r_A} = \frac{X_A}{k(1-X_A)} = \frac{0,99}{4 \times (1-0,99)} = 24,75\text{h}$$

$$V_{\text{RAO}} = 24,75 \times 10 = 247,5 \text{ m}^3$$

Conclusion

Dans ce cas, le réacteur en écoulement piston (REP) est le meilleur suivi du réacteur batch (RAF) puis enfin du réacteur agité ouvert (RAO), car ce dernier nécessite un plus grand volume en comparaison aux deux premiers.

IV.2.2 Influence de l'ordre de la réaction

Considérons une réaction $A \rightarrow Produits$ d'ordre n, de vitesse :

$$r = kC_A^n = kC_{A0}^n \frac{(1 - X_A)^n}{\beta^n(1 + \varepsilon_A X_A)^n} \quad (\text{cas général}) \quad IV.5$$

La concentration C_A s'exprime par : $C_A = \frac{C_{A0}(1 - X_A)}{\beta(1 + \varepsilon_A X_A)}$ IV.6

si $\beta = 1$ et le réactif A est pur donc:

$$C_{A0} = C_0 \Rightarrow X_A = X \quad IV.7$$

Alors

$$C_A = \frac{C_0(1 - X)}{(1 + \varepsilon X)} \quad IV.8$$

Dans un réacteur agité continu : RAO

$$\tau_a = \frac{C_{A0}X_A}{-r_A} = \frac{X(1 + \varepsilon X)^n}{kC_0^{n-1}(1 - X)^n} \quad IV.9$$

Dans un réacteur en écoulement piston : REP

$$\tau_p = C_0 \int_0^{X_s} \frac{dX}{kC_0^n \frac{(1 - X)^n}{(1 + \varepsilon X)^n}} = \frac{1}{kC_0^{n-1}} \int_0^{X_s} \frac{(1 + \varepsilon X)^n dX}{(1 - X)^n} \quad IV.10$$

Comparaison graphique

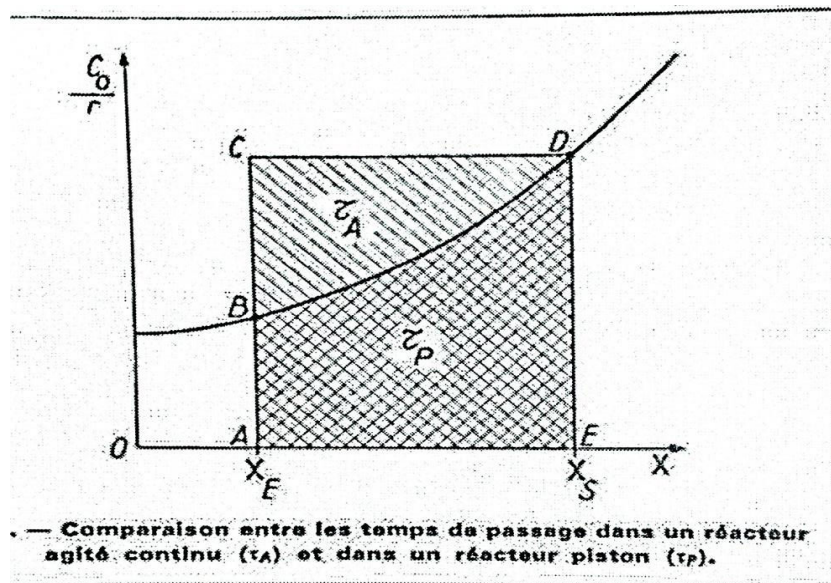


Figure IV.1 : Comparaison graphique entre les temps de passage dans un RAO (τ_a) et dans un REP (τ_p).

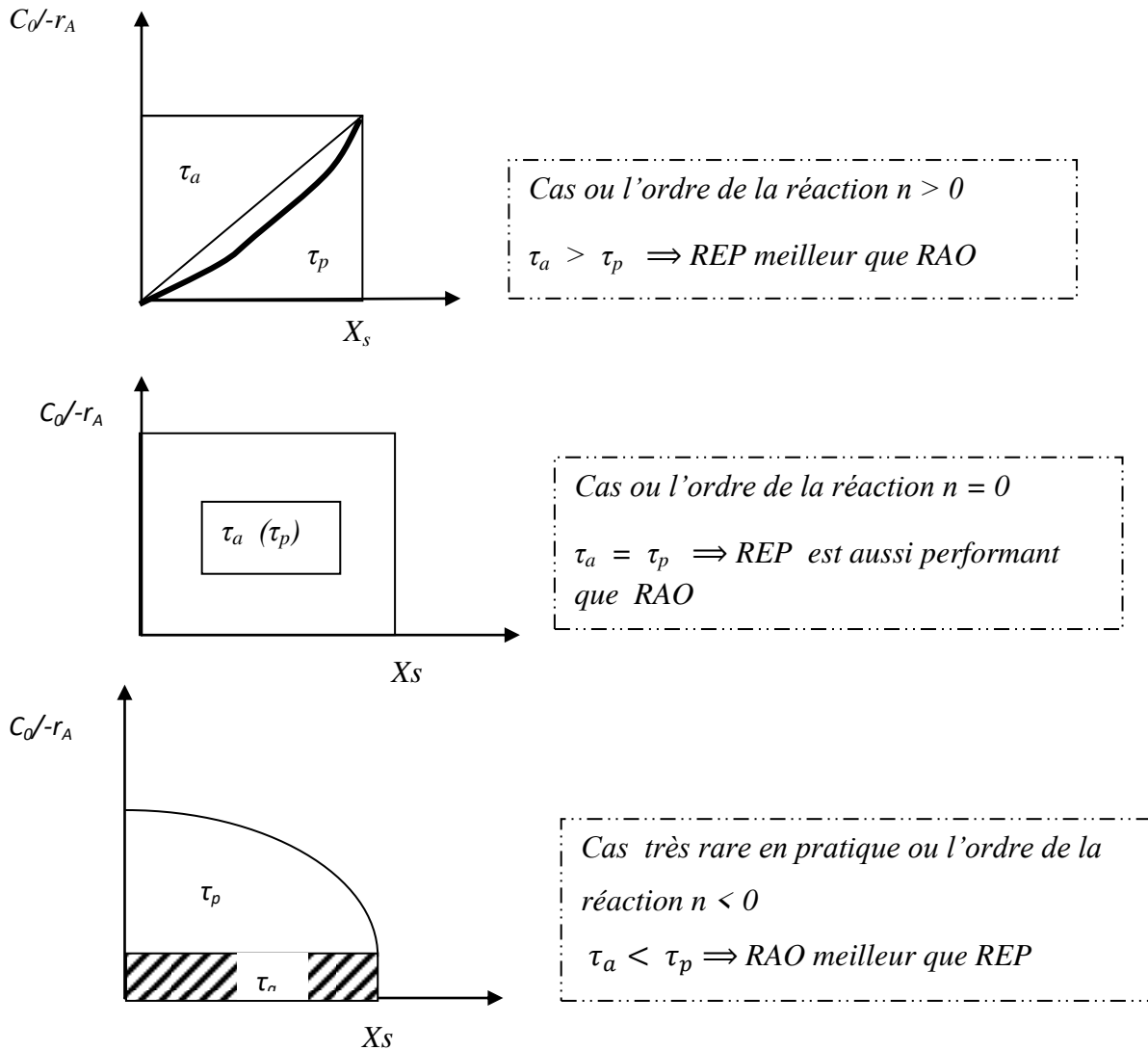


Figure IV.2 : Comparaison des performances des réacteurs RAO et REP en fonction de l'ordre de la réaction

Dans la majorité des cas, l'ordre de la réaction $n \geq 0$ de sorte qu'en marche isotherme le réacteur agité continu (RAO) est moins performant que le réacteur en écoulement piston (REP)

Etude quantitative

Dans cette étude, on définit la fraction résiduelle f_A tel que :

$$f_A = 1 - X_A \tag{IV.11}$$

Et le nombre adimensionnel de Damköhler Da :

$$Da = k_n \tau C_0^{n-1} = \frac{\tau}{\tau_R} \text{ où } \tau_R = \frac{1}{k C_0^{n-1}} \quad IV.12$$

Avec τ : temps de passage

τ_R : temps de réaction

Reprenons les équations précédentes :

Pour RAO :

$$\tau_a = \frac{X(1 + \varepsilon X)^n}{k C_0^{n-1} (1 - X)^n} \Rightarrow \tau_a k C_0^{n-1} = Da_{RAO} = \frac{X(1 + \varepsilon X)^n}{(1 - X)^n} \quad IV.13$$

$$Da_{RAO} = \frac{[1 - (1 - X)][1 + \varepsilon - \varepsilon(1 - X)]^n}{(1 - X)^n} = \frac{(1 - f_A)(1 + \varepsilon - \varepsilon f_A)^n}{f_A^n} \quad IV.14$$

On retient alors que :

$$Da_{RAO} = \frac{(1 - f_A)(1 + \varepsilon - \varepsilon f_A)^n}{f_A^n} \quad IV.15$$

Pour REP :

$$\tau_p = \frac{1}{k C_0^{n-1}} \int_0^{X_s} \frac{(1 + \varepsilon X)^n dX}{(1 - X)^n} \quad IV.16$$

$$\Rightarrow Da_{REP} = \tau_p k C_0^{n-1} = \int_0^{X_s} \frac{(1 + \varepsilon X)^n dX}{(1 - X)^n} = \int_{f_A}^1 \frac{(1 + \varepsilon - \varepsilon f_A)^n df_A}{f_A^n} \quad IV.17$$

On écrit alors :

$$Da_{REP} = \int_{f_A}^1 \frac{(1 + \varepsilon - \varepsilon f_A)^n df_A}{f_A^n} \quad IV.18$$

Cas particulier : $\varepsilon = 0$ (densité du mélange invariable)

$$Da_{RAO} = \frac{(1 - f_A)}{f_A^n} \quad IV.19$$

$$Da_{REP} = \int_{f_A}^1 \frac{df_A}{f_A^n} = \left[\frac{f_A^{-n+1}}{1-n} \right]_{f_A}^1 = \frac{1}{1-n} [1 - f_A^{1-n}] \text{ pour } n \neq 1 \quad IV.20$$

$$\frac{Da_{RAO}}{Da_{REP}} = \frac{(1 - f_A)(1 - n)}{f_A^n (1 - f_A^{1-n})} = \frac{(n - 1)(1 - f_A)}{f_A - f_A^n} \quad (n \neq 1) \quad IV.21$$

$$\text{Si } n = 1 \Rightarrow Da_{REP} = \int_{f_A}^1 \frac{df_A}{f_A} = -\ln f_A \Rightarrow \frac{Da_{RAO}}{Da_{REP}} = \frac{(1 - f_A)}{-f_A \ln f_A} \quad \text{IV.22}$$

$$\text{Si } n = 0 \Rightarrow \frac{Da_{RAO}}{Da_{REP}} = -\frac{(1 - f_A)}{(f_A - 1)} = 1 \quad \text{IV.23}$$

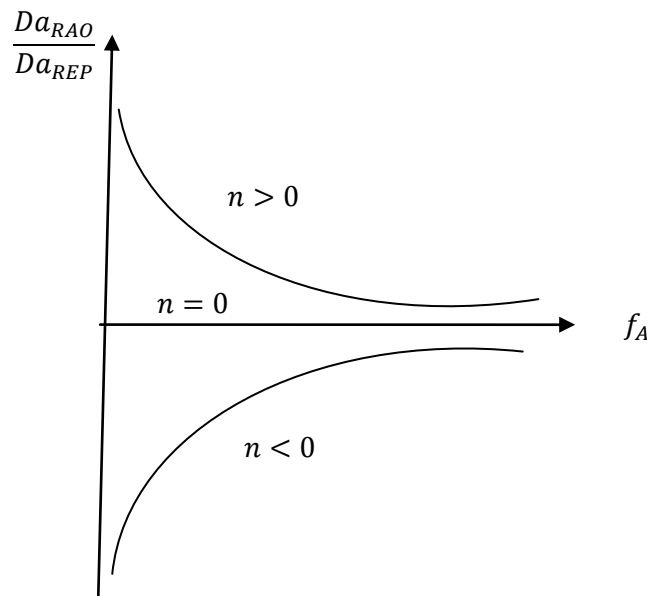


Figure IV.3 : Evolution du rapport D_{aRAO}/D_{aREP} en fonction de la fraction résiduelle f_A et de l'ordre de la réaction

Pour une alimentation donnée (Q_0 et C_{A0} fixés), comparer D_{aRAO}/D_{aREP} revient à comparer le rapport des volumes des deux réacteurs (RAO et REP) nécessaires pour atteindre la conversion X_A (ou f_A donnée). En effet pour :

$$n = 0 \quad \frac{V_{RAO}}{V_{REP}} = 1 \quad \text{IV.24}$$

$$n = 1 \quad \frac{V_{RAO}}{V_{REP}} = -\frac{1 - f_A}{f_A \ln f_A} \quad \text{IV.25}$$

$$n = 2 \quad \frac{V_{RAO}}{V_{REP}} = \frac{1}{f_A} \quad \text{IV.26}$$

Quand $X_A \rightarrow 0$ ($f_A \rightarrow 1$) d'ou $\frac{Da_{RAO}}{Da_{REP}} \rightarrow 1$ ainsi que $V_{RAO} \approx V_{REP}$

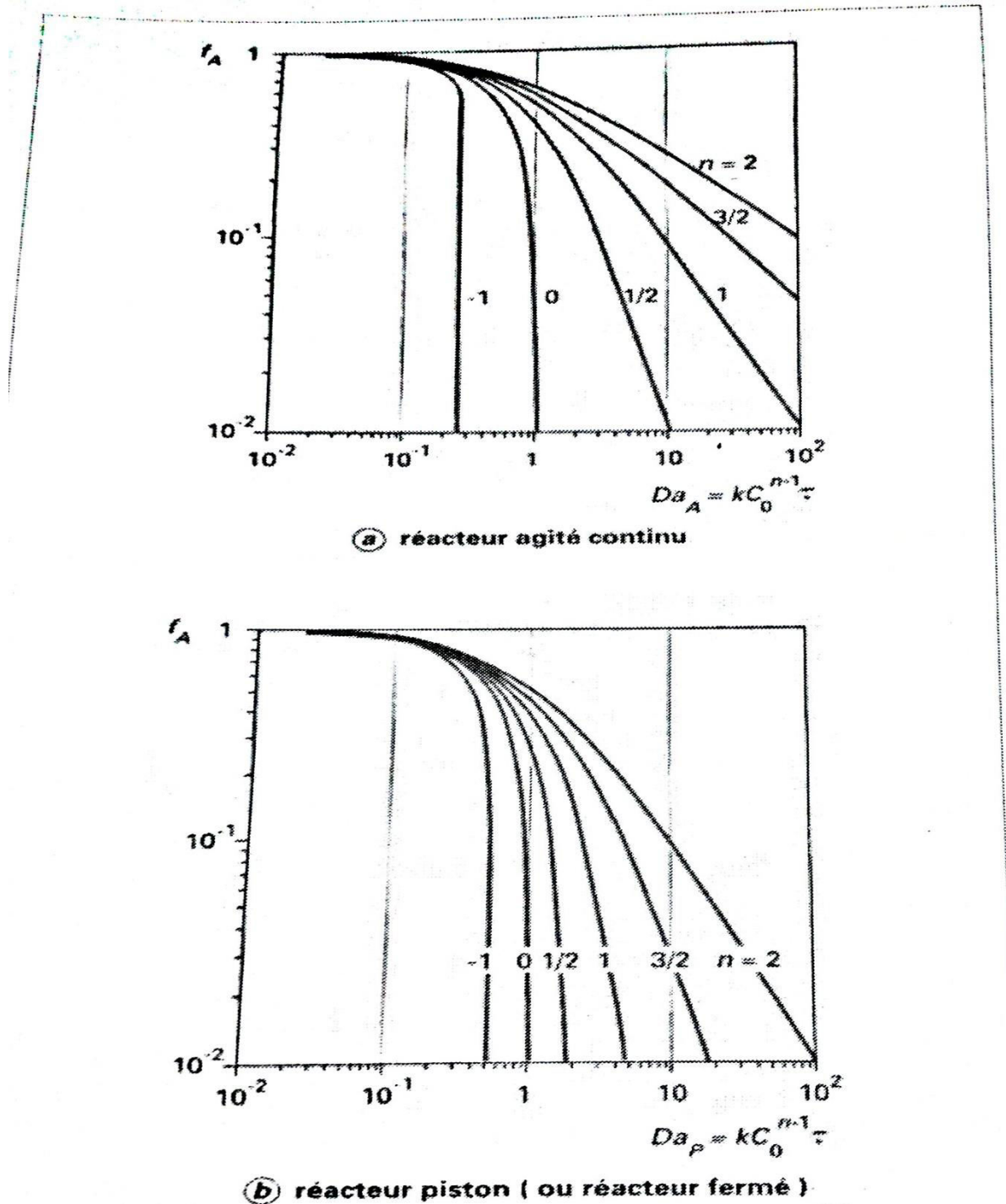


Figure IV.4 : Fraction résiduelle (f_A) à la sortie d'un RAO (a) et d'un REP (b) pour différents ordres de réaction

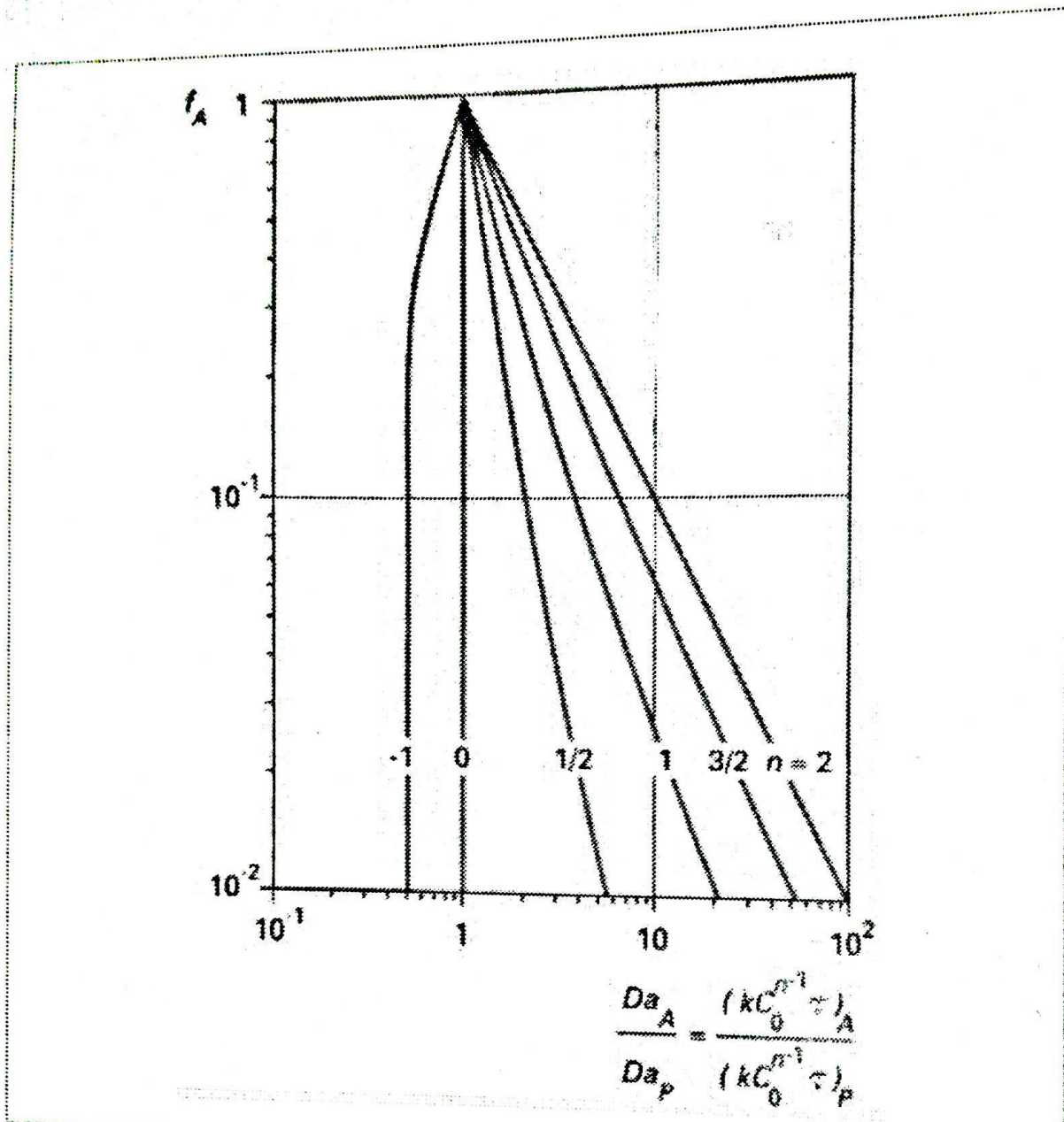


Figure IV.5 : Comparaison des performances d'un RAO et d'un REP. Fraction résiduelle f_A en fonction du rapport des nombres de Damköhler (réaction d'ordre n)

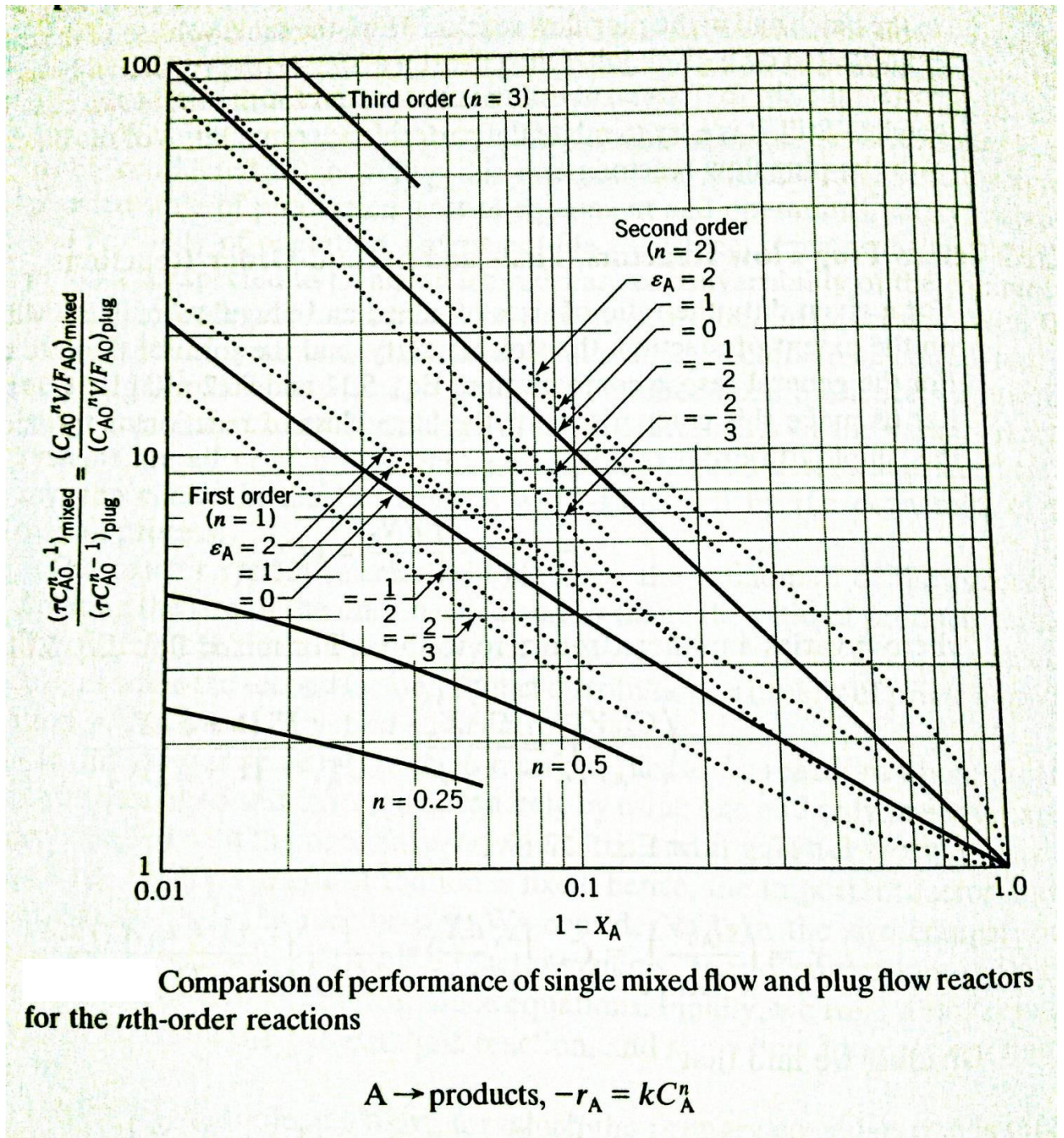


Figure IV.6 : Comparaison des performances d'un RAO et d'un REP pour différents ordres de réaction.

Table IV.1 Performance Equations for n th-order Kinetics and $\epsilon_A = 0$

| | Plug Flow or Batch | Mixed Flow |
|--|--|--|
| $n = 0$ $-r_A = k$ | $\frac{k\tau}{C_{A0}} = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}} = X_A \quad (20)$ | $\frac{k\tau}{C_{A0}} = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}} = X_A$ |
| $n = 1$ $-r_A = kC_A$ | $k\tau = \ln \frac{C_{A0}}{C_A} = \ln \frac{1}{1 - X_A} \quad (3.12)$ | $k\tau = \frac{C_{A0} - C_A}{C_A} = \frac{X_A}{1 - X_A} \quad (14a)$ |
| $n = 2$ $-r_A = kC_A^2$ | $k\tau C_{A0} = \frac{C_{A0} - C_A}{C_A} = \frac{X_A}{1 - X_A} \quad (3.16)$ | $k\tau = \frac{(C_{A0} - C_A)}{C_A^2} = \frac{X_A}{C_{A0}(1 - X_A)^2} \quad (15)$ |
| any n $-r_A = kC_A^n$ | $(n - 1)C_{A0}^{n-1}k\tau = \left(\frac{C_A}{C_{A0}}\right)^{1-n} - 1 = (1 - X_A)^{1-n} - 1 \quad (3.29)$ | $k\tau = \frac{C_{A0} - C_A}{C_A^n} = \frac{X_A}{C_{A0}^{n-1}(1 - X_A)^n}$ |
| $n = 1$ $A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} R$ | $k_1\tau = \left(1 - \frac{C_{Ae}}{C_{A0}}\right) \ln \left(\frac{C_{A0} - C_{Ae}}{C_A - C_{Ae}}\right) = X_{Ae} \ln \left(\frac{X_{Ae}}{X_{Ae} - X_A}\right)$ | $k_1\tau = \frac{(C_{A0} - C_A)(C_{A0} - C_{Ae})}{C_{A0}(C_A - C_{Ae})} = \frac{X_A X_{Ae}}{X_{Ae} - X_A}$ |
| $C_{R0} = 0$ | | |
| General rate | $\tau = \int_{C_A}^{C_{A0}} \frac{dC_A}{-r_A} = C_{A0} \int_0^{X_{Ae}} \frac{dX_A}{-r_A} \quad (19)$ | $\tau = \frac{C_{A0} - C_A}{-r_{Af}} = \frac{C_{A0} X_A}{-r_{Af}} \quad (13)$ |

Table IV.2 Performance Equations for *n*th-order Kinetics and $\epsilon_A \neq 0$

| | Plug Flow | Mixed Flow |
|-----------------------|--|---|
| $n = 0$ | | |
| $-r_A = k$ | $\frac{k\tau}{C_{A0}} = X_A \quad (20)$ | $\frac{k\tau}{C_{A0}} = X_A$ |
| $n = 1$ | | |
| $-r_A = kC_A$ | $k\tau = (1 + \epsilon_A) \ln \frac{1}{1 - X_A} - \epsilon_A X_A \quad (21)$ | $k\tau = \frac{X_A(1 + \epsilon_A X_A)}{1 - X_A} \quad (14b)$ |
| $n = 2$ | | |
| $-r_A = kC_A^2$ | $k\tau C_{A0} = 2\epsilon_A(1 + \epsilon_A) \ln(1 - X_A) + \epsilon_A^2 X_A + (\epsilon_A + 1)^2 \cdot \frac{X_A}{1 - X_A} \quad (23)$ | $k\tau C_{A0} = \frac{X_A(1 + \epsilon_A X_A)^2}{(1 - X_A)^2} \quad (15)$ |
| any <i>n</i> | | |
| $-r_A = kC_A^n$ | | $k\tau C_{A0}^{n-1} = \frac{X_A(1 + \epsilon_A X_A)^n}{(1 - X_A)^n}$ |
| $n = 1$ | | |
| $A \xrightarrow{R} R$ | $\frac{k\tau}{X_{Ae}} = (1 + \epsilon_A X_{Ae}) \ln \frac{X_{Ae}}{X_{Ae} - X_A} - \epsilon_A X_A \quad (22)$ | $\frac{k\tau}{X_{Ae}} = \frac{X_A(1 + \epsilon_A X_A)}{X_{Ae} - X_A}$ |
| $C_{R0} = 0$ | | |
| General expression | $\tau = C_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A} \quad (17)$ | $\tau = \frac{C_{A0} X_A}{-r_A} \quad (11)$ |

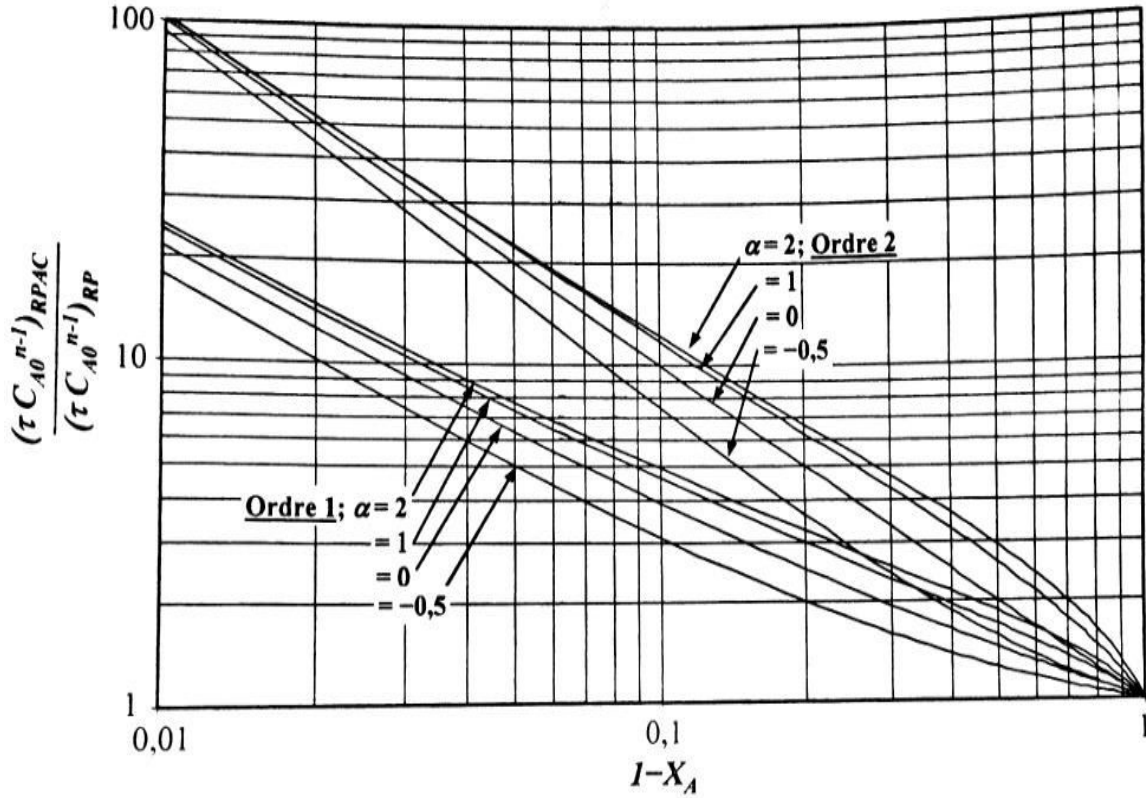


Figure IV.7 : Réactions d'ordre $n=1$ ou $n=2$ du type : $A \rightarrow$ produits et de vitesse $r = kC_A^n$.
 Comparaison des performances de réacteurs parfaitement agités continus (RAO) et de réacteurs en écoulement piston (REP).

IV.2.3 Influence des proportions de réactif pour une réaction du second ordre sans dilatation

Une méthode pour améliorer la conversion (ou pour réduire le temps de passage) est d'augmenter la vitesse de réaction en agissant sur les concentrations en réactifs.

Soit la réaction d'ordre 2 ($n = 2$) : $A + B \xrightarrow{k}$ produits sans dilatation ($\varepsilon = 0, \beta = 1$).
 Supposant que A est le réactif clé, B étant un co-réactif bon marché que l'on peut utiliser en excès.

Soit M l'excès stœchiométrique tel que :
$$M = \frac{C_{B0}}{C_{A0}} \tag{IV.27}$$

La vitesse de la réaction s'écrit :

$$r = kC_A C_B \Rightarrow r_A = -kC_A C_B \tag{IV.28}$$

$$\left. \begin{array}{l} C_A = C_{A0}(1 - X_A) \\ C_B = C_{B0} - C_{A0}X_A \\ M = \frac{C_{B0}}{C_{A0}} \end{array} \right\} \Rightarrow C_B = C_{A0}(M - X_A) \Rightarrow r_A = -kC_{A0}^2(1 - X_A)(M - X_A) \quad IV.29$$

En réacteur agité continu (RAO) :

$$\tau_a = \frac{C_{A0}X_A}{-r_A} = \frac{X_A}{kC_{A0}(1 - X_A)(M - X_A)} \Rightarrow kC_{A0}\tau_a = Da_{RAO} = \frac{X_A}{(1 - X_A)(M - X_A)} \quad IV.30$$

$$Da_{RAO} = \frac{X_A}{(1 - X_A)(M - X_A)} \quad IV.31$$

On opère toujours par rapport au taux de conversion à la sortie X_{As} du réacteur c'est-à-dire :

$$Da_{RAO} = \frac{X_{As}}{(1 - X_{As})(M - X_{As})} \quad IV.32$$

En réacteur en écoulement piston (REP)

$$\tau_p = C_{A0} \int_0^{X_{As}} \frac{dX_A}{-r_A} = C_{A0} \int_0^{X_{As}} \frac{dX_A}{kC_{A0}^2(1 - X_A)(M - X_A)} \quad IV.33$$

$$\Rightarrow \tau_p k C_{A0} = \int_0^{X_{As}} \frac{dX_A}{(1 - X_A)(M - X_A)} \quad IV.34$$

$$Da_{REP} = \tau_p k C_{A0} = \int_0^{X_{As}} \frac{dX_A}{(1 - X_A)(M - X_A)} \quad IV.35$$

$$\int_0^{X_{As}} \frac{dX_A}{(1 - X_A)(M - X_A)} = \int_0^{X_{As}} \frac{u dX_A}{(1 - X_A)} + \int_0^{X_{As}} \frac{v dX_A}{(M - X_A)} \quad IV.36$$

Tel que :

$$u(M - X_A) + v(1 - X_A) = 1 \Rightarrow \begin{cases} u + v = 0 \Rightarrow u = -v \\ u = \frac{1}{M - 1} \end{cases} \Rightarrow v = \frac{1}{1 - M} \quad IV.37$$

$$\int_0^{X_{As}} \frac{dX_A}{(1-X_A)(M-X_A)} = \frac{1}{M-1} \int_0^{X_{As}} \frac{dX_A}{(1-X_A)} + \frac{1}{1-M} \int_0^{X_{As}} \frac{dX_A}{(M-X_A)} \quad IV.38$$

$$\frac{1}{M-1} \int_0^{X_{As}} \frac{dX_A}{(1-X_A)} = \frac{1}{M-1} [-\ln(1-X_A)]_0^{X_{As}} = -\frac{1}{M-1} \ln(1-X_{As}) \quad IV.39$$

$$\frac{1}{1-M} \int_0^{X_{As}} \frac{dX_A}{(M-X_A)} = \frac{1}{1-M} [-\ln(M-X_A)]_0^{X_{As}} = \frac{1}{M-1} (\ln(M-X_{As}) - \ln M) \quad IV.40$$

Ainsi nous avons :

$$\int_0^{X_{As}} \frac{dX_A}{(1-X_A)(M-X_A)} = \frac{1}{M-1} \ln \frac{M-X_{As}}{M(1-X_{As})} \quad IV.41$$

Finalement :

$$Da_{REP} = \tau_p k C_{A0} = \int_0^{X_{As}} \frac{dX_A}{(1-X_A)(M-X_A)} = \frac{1}{M-1} \ln \frac{M-X_{As}}{M(1-X_{As})} \quad IV.42$$

Avec X_{As} le taux de conversion du réactif clé A à la sortie du réacteur.

Dans le cas d'un mélange équimolaire ($M=1$ donc $C_{A0} = C_{B0}$) :

$$\left\{ \begin{array}{l} Da_{RAO} = \frac{X_{As}}{(1-X_{As})^2} \\ Da_{REP} = \int_0^{X_{As}} \frac{dX_A}{(1-X_A)^2} = \frac{X_{As}}{1-X_{As}} \end{array} \right. \quad IV.43$$

Pour voir si l'excès de B améliore les performances des deux réacteurs en question, il suffit d'étudier le rapport : $Da_{M>1} / Da_{M=1}$

Cas du RAO :

$$\frac{Da_{RAO\ M>1}}{Da_{RAO\ M=1}} = \frac{1-X_{As}}{M-X_{As}} < 1 \Rightarrow \tau_{a\ M>1} < \tau_{a\ M=1} \quad IV.44$$

si $\tau_{a\ M>1} < \tau_{a\ M=1} \Rightarrow$ pour un même taux de conversion : $V_{RAO\ (M>1)} < V_{RAO\ (M=1)}$

Cas du REP :

$$\frac{Da_{REP\ M>1}}{Da_{REP\ M=1}} = \frac{1 - X_{As}}{(M - 1)X_{As}} \ln \frac{M - X_{As}}{M(1 - X_{As})} < 1 \Rightarrow \tau_{p\ M>1} < \tau_{p\ M=1} \quad IV.45$$

si $\tau_{p\ M>1} < \tau_{p\ M=1} \Rightarrow$ pour un même taux de conversion : $V_{REP\ (M>1)} < V_{REP\ (M=1)}$

Conclusion : quelque soit le réacteur utilisé (RAO ou REP) les performances sont améliorées en présence de l'excès du co-réactif.

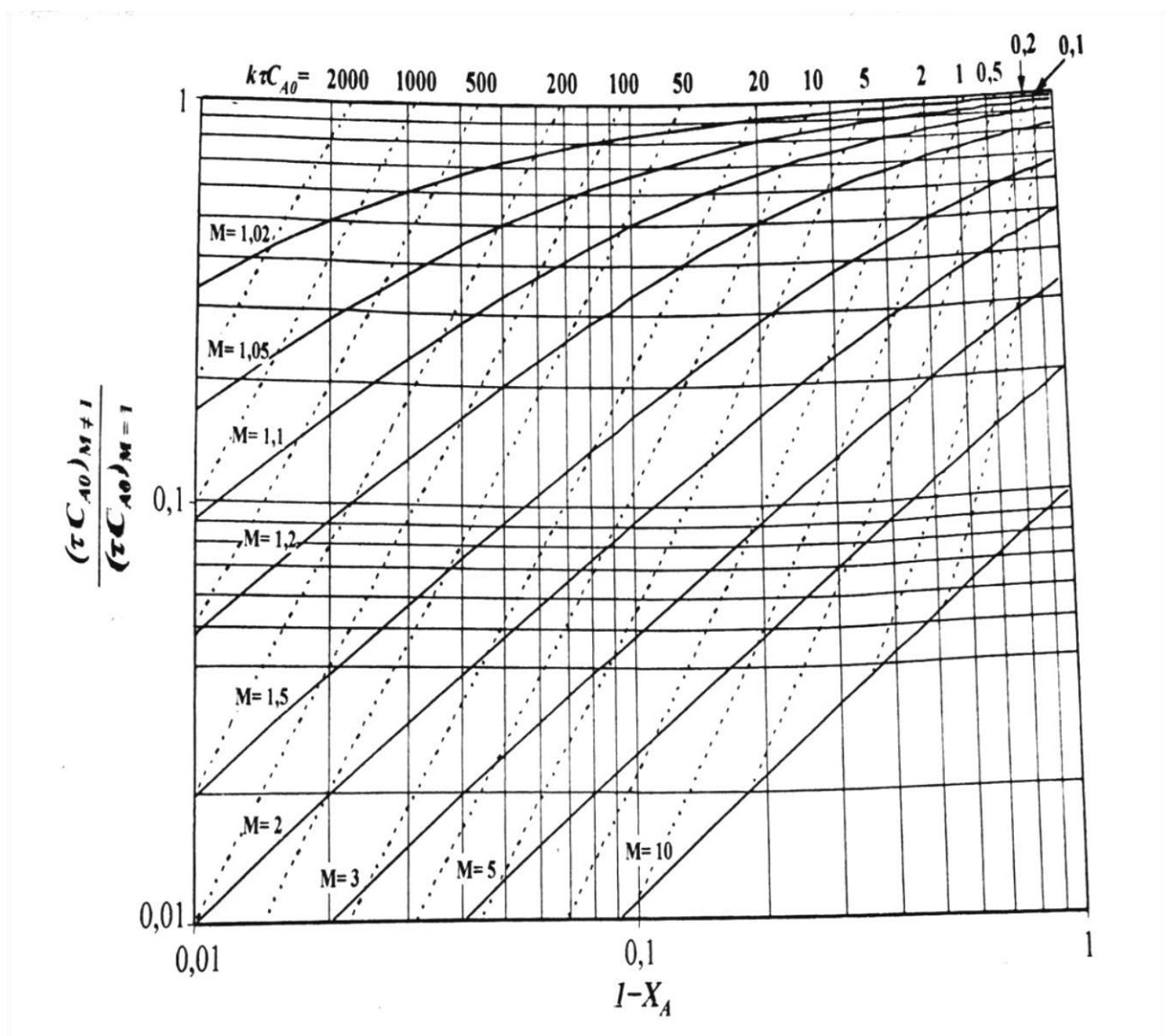


Figure IV.8 Réactions élémentaires du type : $A + B \rightarrow$ produits, de vitesse $r = kC_A C_B$. Influence du rapport molaire initial des réactifs ($M = C_{B0} / C_{A0}$) sur la performance d'un réacteur parfaitement agité continu (RAO).

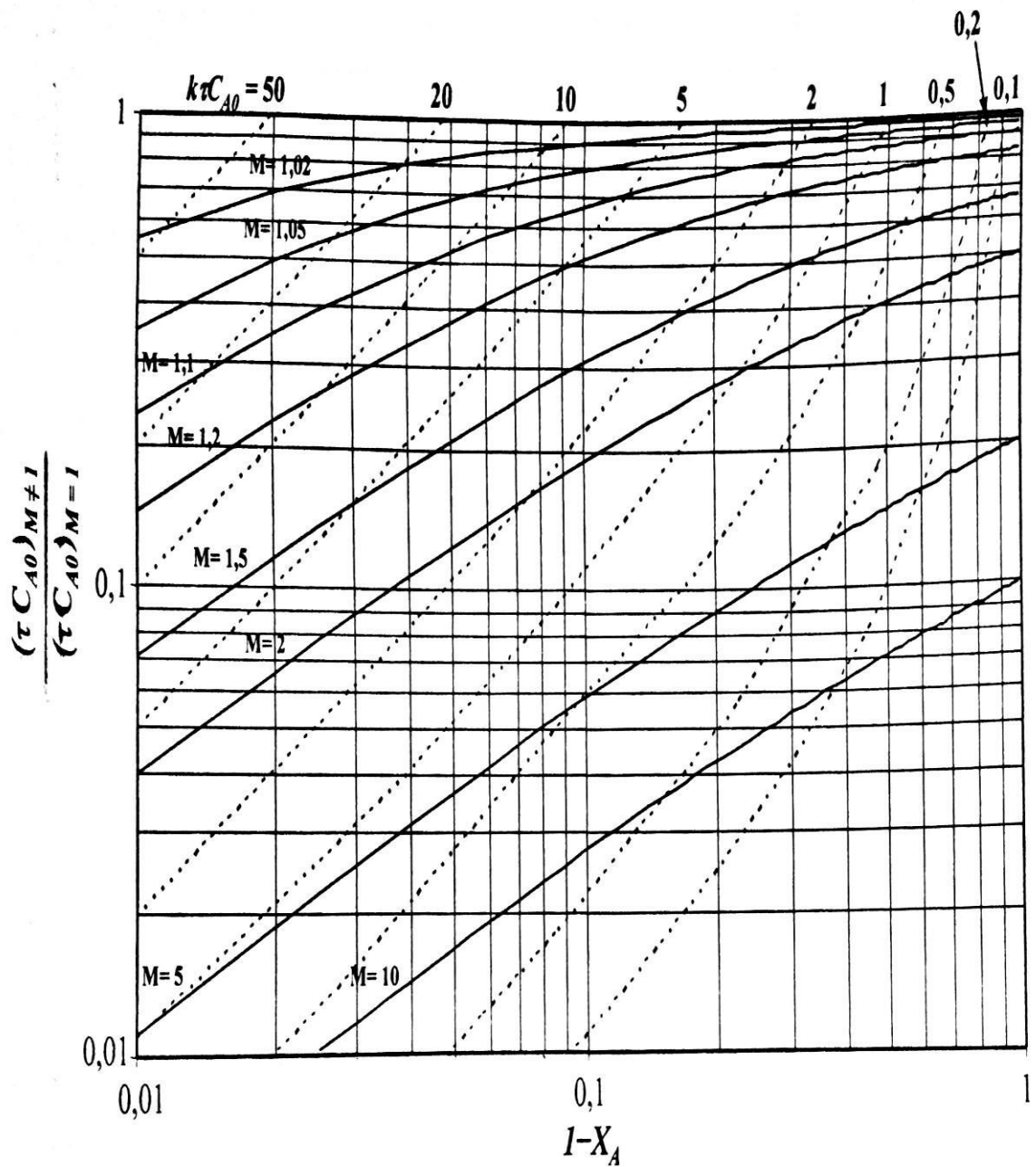


Figure IV.9 : Réactions élémentaires du type : $A + B \rightarrow \text{produits}$, de vitesse $r = kC_A C_B$. Influence du rapport molaire initial des réactifs ($M = C_{B0} / C_{A0}$) sur la performance d'un réacteur en écoulement piston (REP).

Association de réacteurs idéaux

V.1 Problématique

Dans l'association en série, un même débit circule dans tous les réacteurs. À chaque passage dans un autre réacteur, l'avancement (ou la conversion) de la réaction augmente ainsi : $X_1 < X_2 < \dots < X_N$.

Dans l'association en parallèle, la conversion n'est pas améliorée ; cependant le débit de production sera augmenté. Ainsi pour atteindre le taux de conversion le plus élevé, il faut choisir la bonne répartition des débits dans chaque branche.

Soit la réaction : $A \rightarrow \text{produit}$ ($\varepsilon = 0, \beta = 1$)

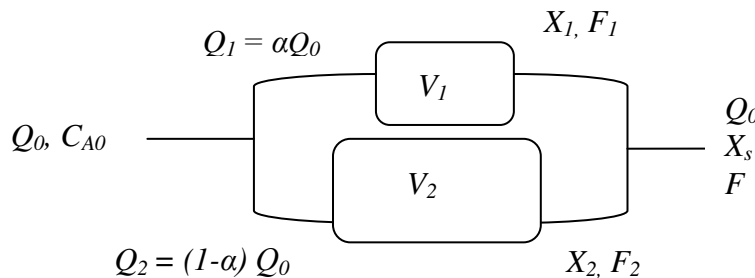


Figure V.1 : Représentation schématique d'association en parallèle de réacteurs chimiques

Soient F_1, F_2 et F les flux molaires du produit avec $C_0=C_{A0}$:

$$F_1 = Q_1 C_{A0} X_1 = \alpha Q_0 C_{A0} X_1 \tag{V.1}$$

$$F_2 = Q_2 C_{A0} X_2 = (1 - \alpha) Q_0 C_{A0} X_2 \tag{V.2}$$

$$F = F_{A0} X_s = Q_0 C_{A0} X_s = F_1 + F_2 = \alpha Q_0 C_{A0} X_1 + (1 - \alpha) Q_0 C_{A0} X_2 \tag{V.3}$$

$$\text{A partir de là on en déduit que : } X_s = \alpha X_1 + (1 - \alpha) X_2 \tag{V.4}$$

Le but recherché est de maximiser X_s et comme $X_s = f(\alpha, X_1, X_2)$, cela revient alors à optimiser la fraction du débit α .

$$\frac{dX_s}{d\alpha} = \frac{d}{d\alpha} (\alpha X_1 + (1 - \alpha) X_2) = 0 \tag{V.5}$$

$$X_1 = f(\tau_1) \tag{V.6}$$

$$X_2 = f(\tau_2) \tag{V.7}$$

$$\tau_1 = \frac{V_1}{\alpha Q_0} \tag{V.8}$$

$$\tau_2 = \frac{V_2}{(1-\alpha)Q_0} \quad V.9$$

On aboutit à :

$$\frac{dX}{d\alpha} = \frac{d}{d\alpha} [\alpha f(\tau_1) + (1-\alpha)f(\tau_2)] = 0 \quad V.10$$

$$\Rightarrow \alpha f'(\tau_1) \frac{d\tau_1}{d\alpha} + f(\tau_1) + (1-\alpha)f'(\tau_2) \frac{d\tau_2}{d\alpha} - f(\tau_2) = 0 \quad V.11$$

$$\Rightarrow \begin{cases} X_1 - X_2 + \alpha f'(\tau_1) \frac{d\tau_1}{d\alpha} + (1-\alpha)f'(\tau_2) \frac{d\tau_2}{d\alpha} = 0 \\ \text{car } X_1 = f(\tau_1) \\ \text{et } X_2 = f(\tau_2) \end{cases} \quad V.12$$

D'autre côté, nous avons :

$$\begin{cases} \frac{d\tau_1}{d\alpha} = \frac{d}{d\alpha} \left(\frac{V_1}{\alpha Q_0} \right) = \frac{V_1}{Q_0} \left(-\frac{1}{\alpha^2} \right) = -\frac{\tau_1}{\alpha} \\ \frac{d\tau_2}{d\alpha} = \frac{V_2}{Q_0} \frac{1}{(1-\alpha)^2} = \frac{\tau_2}{(1-\alpha)} \end{cases} \quad V.13$$

Pour que cette égalité soit satisfaite, il faut que :

$$\tau_1 = \tau_2 \Rightarrow X_1 = X_2 \quad V.14$$

Conclusion : On obtient le maximum de la conversion (X_{max}) quand les temps de passage dans chaque branche sont identiques ($\tau_1 = \tau_2$), ce qui entraîne des avancements identiques ($X_1 = X_2$), dans le cas où les réacteurs sont identiques ($V_1 = V_2$), la fraction du débit $\alpha = 0,5$.

V.2. Cascade de réacteurs parfaitement agités continus (RAO)

Pour les réactions d'ordre positif, c'est-à-dire pour la plupart des réactions, les réacteurs RAO sont moins efficaces que les REP. Pour obtenir une conversion élevée dans un volume acceptable, la solution est de répartir le volume réactionnel en plusieurs cuves agitées placées en série.

Dans l'association en série, un même débit circule dans tous les réacteurs et à chaque passage dans un réacteur, la conversion augmente ($X_1 < X_2 < X_3 \dots < X_N$).

V.2.1 Cas de réaction d'ordre 1

Considérons la réaction d'ordre 1 de type : $A \rightarrow \text{Produit}$

Sans dilatation ($\varepsilon = 0$, $\beta = 1$), à l'entrée il n'y a que le réactif A pur.

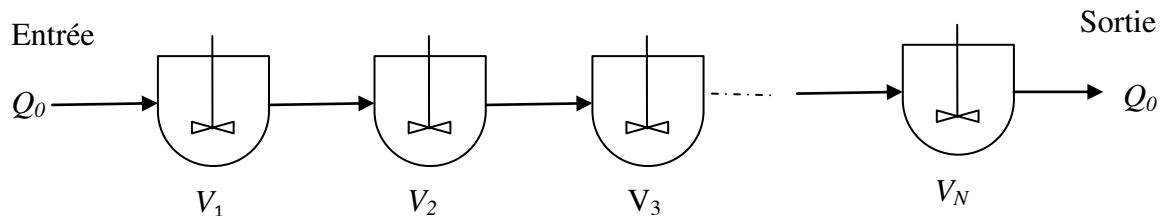


Figure V.2 : Représentation schématique d'association en série de RAO.

Le bilan de matière pour le constituant A au niveau du $i^{\text{ème}}$ réacteur s'écrit (pour alléger la notation, ici la concentration de A dans ce réacteur C_{A_i} est notée C_i) :

$$Q_0 C_{i-1} - Q_0 C_i + r_{A_i} V_i = 0 \quad V.15$$

Avec :

$$r_{A_i} = -k C_i \quad \text{et} \quad \tau_i = \frac{V_i}{Q_0} \quad V.16$$

$$C_{i-1} = C_i (1 + k \tau_i) \Rightarrow C_i = \frac{C_{i-1}}{(1 + k \tau_i)} \quad V.17$$

Ainsi la concentration à la sortie du réacteur d'ordre N est donnée par :

$$C_N = \frac{C_0}{\prod_{i=1}^N (1 + k \tau_i)} \quad V.18$$

Le temps de passage par :

$$\tau_t = \sum_{i=1}^N \frac{V_i}{Q_0} = \sum_{i=1}^N \tau_i = \frac{V_t}{Q_0} \quad V.19$$

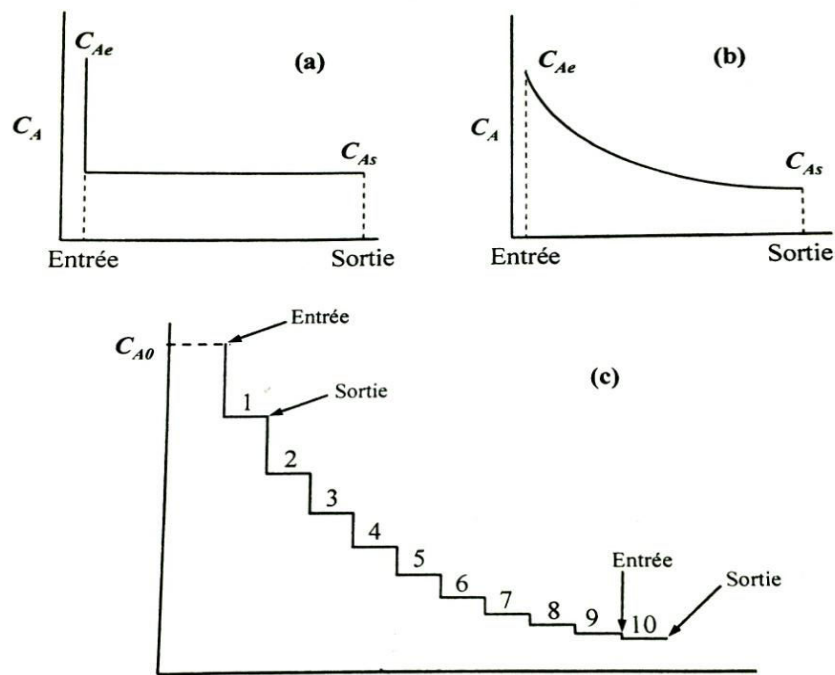


Figure. V.3 : Evolution de la concentration en réactif (C_A) : (a) dans un réacteur parfaitement agité continu (RAO), (b) dans un réacteur en écoulement piston (REP) et (c) dans une série de 10 RAO.

Si on utilise une infinité de RAO, on obtient la même conversion que celle obtenue à la sortie d'un REP ; alors que la conversion obtenue par un seul RAO (de volume égal à la somme des volumes des RAO de la cascade) est beaucoup moindre.

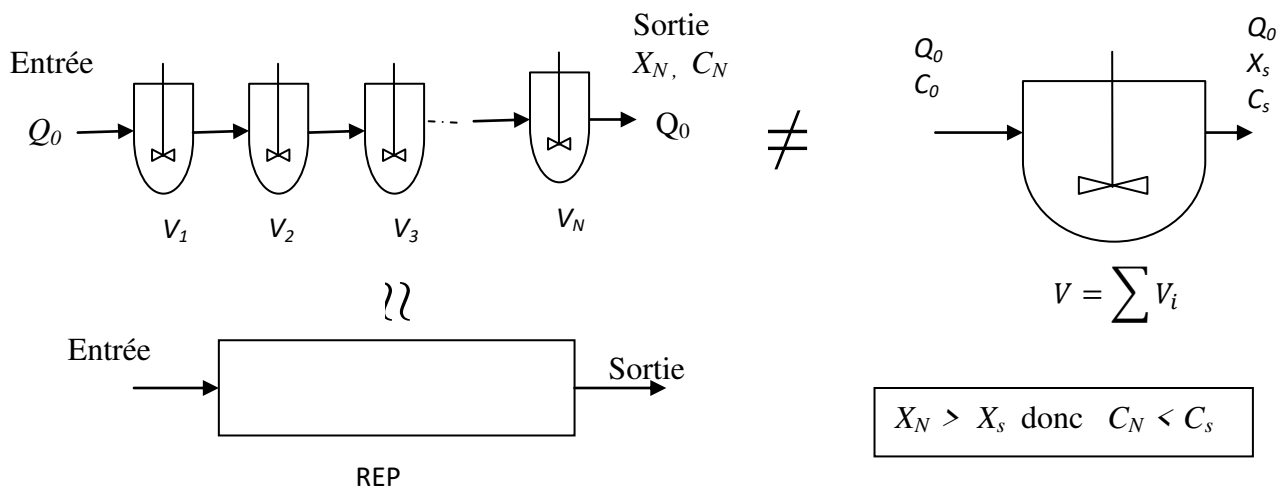


Figure. V.4 : Représentation schématique d'une série de N réacteurs agités ouverts RAO équivalente à un REP

Si les volumes des RAO en série sont identiques :

$$C_N = \frac{C_0}{\prod_{i=1}^N (1 + k\tau_i)} = \frac{C_0}{(1 + k\tau_i)^N} = \frac{C_0}{(1 + k\frac{\tau_i}{N})^N} \quad V.20$$

Le taux de conversion X_N se calcule par :

$$X_N = \frac{C_0 - C_N}{C_0} = 1 - \frac{C_N}{C_0} = 1 - \frac{1}{(1 + k\tau_i)^N} = 1 - (1 + k\tau_i)^{-N} \quad V.21$$

Quand $N \rightarrow \infty$, $X_N \rightarrow 1 - \exp(-k\tau_i) = X_{REP}$

La conversion est meilleure quand le nombre de réacteurs RAO en série augmente.

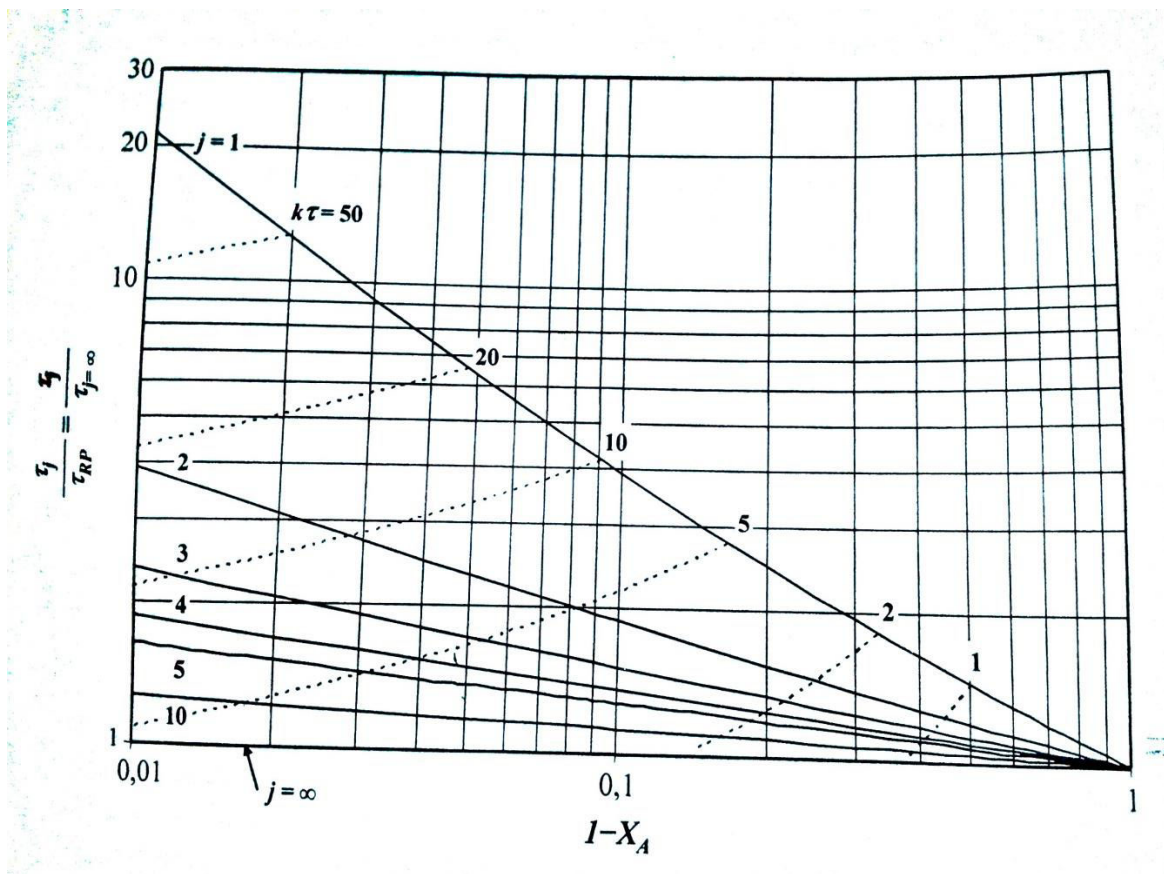


Figure V.5 : Réactions du premier ordre sans variation du débit volumique ($\epsilon = 0, \beta = 1$).
 Comparaison des performances d'un REP ($j = \infty$) et d'une série de j RAO de même volume.

V.2.2 Cas des réactions d'ordre 2

Les réactions considérées sont de type $A \rightarrow produits$ ou de type $A + B \rightarrow produits$ dans lesquelles les réactifs A et B sont en quantités stœchiométriques.

Pour le $i^{ème}$ RAO, le temps de passage est donné par :

$$\tau_i = \frac{V_i}{Q_0} = \frac{C_0(X_i - X_{i-1})}{kC_0^2(1 - X_i)^2} = \frac{C_{i-1} - C_i}{kC_i^2} \quad V.22$$

doù
$$\frac{C_{i-1}}{C_i} = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4k\tau_i C_{i-1}}}{2k\tau_i} \quad V.23$$

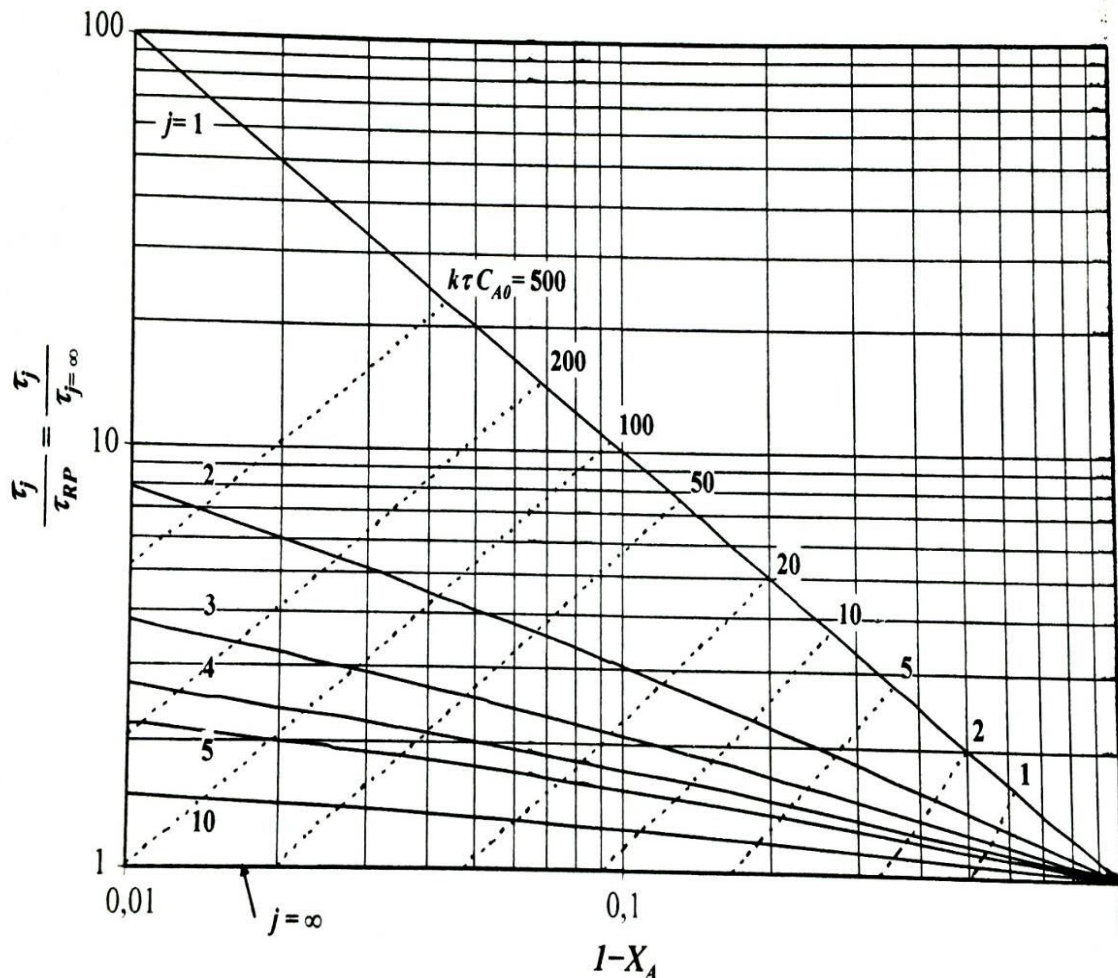


Figure V.6 : Réactions du second ordre sans variation du débit volumique ($\epsilon = 0, \beta = 1, \rho = \text{constante}$). Comparaison des performances d'un REP ($j = \infty$) et d'une série de j RAO de même volume.

Exemple d'application 1 :

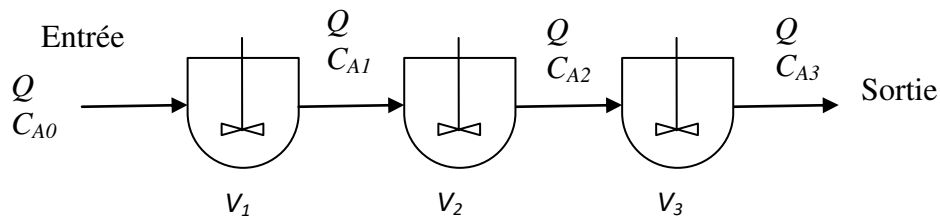
La réaction d'ordre 2 : $2A \rightarrow B + C$, a pour constante de vitesse $k = 17,83 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

La concentration en réactif A pur est $C_{A0} = 0,00688 \text{ mol L}^{-1}$. La réaction est réalisée dans une série de trois RAO avec un débit d'alimentation $Q = 10 \text{ L} \cdot \text{s}^{-1}$.

Déterminer la concentration C_A à la sortie de chaque réacteur si :

- 1) Les trois RAO sont identiques de volume 4L chacun.
- 2) Un RAO de 2L, suivi de celui de 4L puis de celui de 6L.

Solution



1) Trois RAO identiques en série :

La vitesse de la réaction s'écrit : $r = kC_A^2 \Rightarrow r_A = -2kC_A^2$

Le temps de passage est défini par : $\tau = \frac{C_{A0}X_A}{-r_A}$

$$\tau_1 = \tau_2 = \tau_3 = \tau = \frac{V}{Q} = \frac{4}{10} = 0,4 \text{ seconde}$$

$$\tau_1 = \frac{C_{A0}X_{A1}}{2kC_{A1}^2} = \frac{C_{A0} - C_{A1}}{2kC_{A1}^2} \Rightarrow 2k\tau_1 C_{A1}^2 + C_{A1} - C_{A0} = 0$$

$$\tau_2 = \frac{C_{A0}(X_{A2} - X_{A1})}{2kC_{A2}^2} = \frac{C_{A1} - C_{A2}}{2kC_{A2}^2} \Rightarrow 2k\tau_2 C_{A2}^2 + C_{A2} - C_{A1} = 0$$

$$\tau_3 = \frac{C_{A0}(X_{A3} - X_{A2})}{2kC_{A3}^2} = \frac{C_{A2} - C_{A3}}{2kC_{A3}^2} \Rightarrow 2k\tau_3 C_{A3}^2 + C_{A3} - C_{A2} = 0$$

Avec :

$$\begin{cases} X_{A1} = \frac{C_{A0} - C_{A1}}{C_{A0}} \\ X_{A2} = \frac{C_{A1} - C_{A2}}{C_{A1}} \\ X_{A3} = \frac{C_{A2} - C_{A3}}{C_{A2}} \end{cases}$$

En général, on obtient : $2k\tau_i C_{Ai}^2 + C_{Ai} - C_{Ai-1} = 0$

Qui est une équation du second ordre avec le discriminant $\Delta = 1 + 8k\tau_i C_{Ai-1}$

$$\text{Donc } C_{Ai} = \frac{-1 + \sqrt{1 + 8k\tau_i C_{Ai-1}}}{4k\tau_i} \Rightarrow \begin{cases} C_{A1} = 6,31 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \\ C_{A2} = 5,83 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \\ C_{A3} = 5,41 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \end{cases}$$

2) Dans le cas où les volumes sont différents, on procède de la même manière sauf que les temps de passage ne sont pas identiques.

$$\text{Ainsi } \begin{cases} \tau_1 = \frac{V_1}{Q} = 0,2 \text{ s} \\ \tau_2 = \frac{V_2}{Q} = 0,4 \text{ s} \\ \tau_3 = \frac{V_3}{Q} = 0,6 \text{ s} \end{cases}$$

$$\text{On obtient } C_{Ai} = \frac{-1 + \sqrt{1 + 8k\tau_i C_{Ai-1}}}{4k\tau_i} \Rightarrow \begin{cases} C_{A1} = 6,57 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \\ C_{A2} = 6,05 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \\ C_{A3} = 5,42 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \end{cases}$$

V.2.3 Réaction d'équation cinétique non connue (méthode de résolution graphique)

Soit une réaction d'équation cinétique non établie mais pour laquelle l'évolution de la vitesse r_A avec X_A est connue. Deux types de questions peuvent se poser :

- Déterminer X_A à la sortie de la cascade de N réacteurs RAO dont on dispose.
- Calculer le nombre N de la cascade des RAO afin d'obtenir le taux de conversion X_A .

Evidemment, dans chacun des cas, les RAO peuvent être de tailles différentes.

- **Méthode 1**

A partir du bilan de matière

$$\tau_i = \frac{C_0(X_i - X_{i-1})}{r(X_i)} \Rightarrow \frac{r(X_i)}{C_0} = \frac{1}{\tau_i}(X_i) - \frac{X_{i-1}}{\tau_i} \quad \text{V.24}$$

Ainsi pour le premier réacteur :

$$\frac{r(X_1)}{C_0} = \frac{1}{\tau_1}(X_1) \quad \text{V.25}$$

Pour le deuxième réacteur :

$$\frac{r(X_2)}{C_0} = \frac{1}{\tau_2}(X_2) - \frac{X_1}{\tau_2} \quad \text{V.26}$$

Avec $X=0$ 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 (r/C_0 en fonction de X) sur l'axe des 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 .

Le graphique $r = f(C)$ peut être aussi utilisé et on part cette fois de C_0 puis on obtient les points C_1, C_2, \dots, C_K en traçant des segments de pente $-1/\tau_1, -1/\tau_2, \dots, -1/\tau_k$.

Dans le cas où N (nombre de RAO en série) est fixé, on peut déduire la valeur finale de l'avancement et dans le cas où c'est ce dernier qui est donné, on calculera alors le nombre N de réacteurs en série.

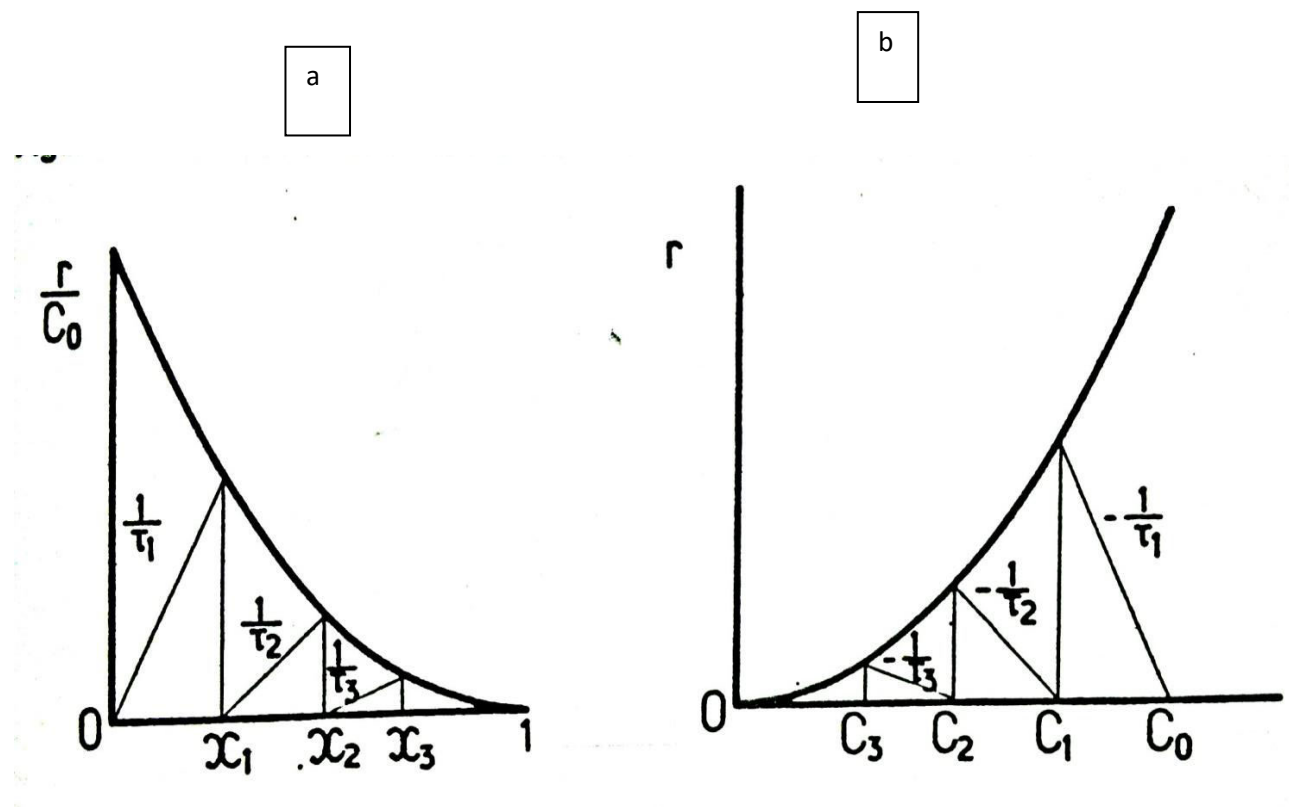


Figure V.7 : Détermination graphique (a) des conversions en sortie d'une série de trois RAO de volumes différents, (b) des concentrations en sortie d'une série de 03 RAO de volumes différents. ($\tau_1=0,5$; $\tau_2=1$; $\tau_3=2 \text{ min}$; $r = kC^2$, $C_0=1 \text{ mol L}^{-1}$, $k = 1 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) Méthode 1.

Méthode 2

Elle s'applique lorsque les réacteurs de la cascade (en série) ont le même volume. A partir du bilan de matière on écrit :

$$\tau_1 = \frac{C_0 X_1}{r(X_1)} \Rightarrow X_1 = \frac{\tau_1 r(X_1)}{C_0} \quad \text{V. 27}$$

$$\tau_2 = \frac{C_0(X_2 - X_1)}{r(X_2)} \Rightarrow X_2 - X_1 = \frac{\tau_2 r(X_2)}{C_0} \quad \text{V. 28}$$

Ainsi, on aura :

$$\tau_i = \frac{C_0(X_i - X_{i-1})}{r(X_i)} \Rightarrow X_i - X_{i-1} = \frac{\tau_i r(X_i)}{C_0} \quad \text{V. 29}$$

On dessine un carré et une diagonale, puis on trace la courbe $f(X_i) = \frac{\tau_i r(X_i)}{C_0}$

$$X_{i-1} = X_i - \frac{\tau_i r(X_i)}{C_0} = X_i - f(X_i) \quad \text{V. 30}$$

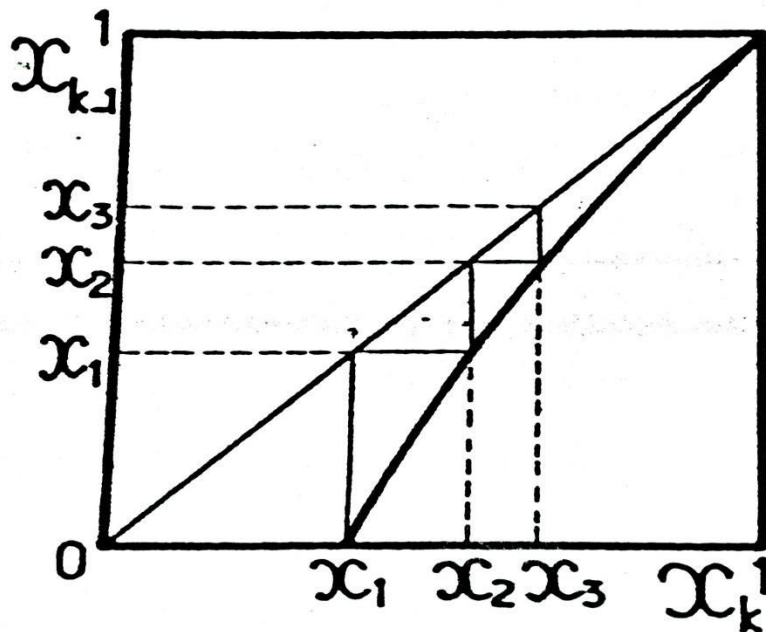


Figure V.8 : Détermination graphique de la conversion pour une cascade de 03 RAO de même volume ($\tau_1 = \tau_2 = \tau_3 = 1 \text{ min}$; $r = kC^2$, $C_0 = 1 \text{ mol L}^{-1}$, $k = 1 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$). Méthode 2.

V.2.4 Système optimal pour une conversion donnée

Le cas le plus simple est celui d'un système de deux RAO en série. Pour une réaction de cinétique connue ($r = f(X)$) et des volumes des RAO différents, comment choisir le meilleur arrangement de ces deux RAO afin de minimiser le volume total de la cascade ?

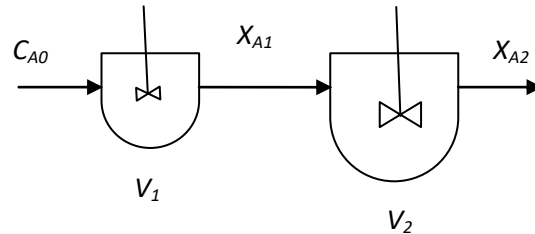


Figure V.9 : Représentation schématique d'une association en série de deux RAO

- *Méthode analytique*

Le bilan de matière pour les deux réacteurs est défini par :

$$\left\{ \begin{array}{l} \tau_1 = \frac{C_{A0}X_{A1}}{-r_{A(1)}} \\ \tau_2 = \frac{C_{A0}(X_{A2} - X_{A1})}{-r_{A(2)}} \end{array} \right. \Rightarrow \tau_t = \tau_1 + \tau_2 = \frac{C_{A0}X_{A1}}{-r_{A(1)}} + \frac{C_{A0}(X_{A2} - X_{A1})}{-r_{A(2)}} \quad V.31$$

Si X_{A2} est (à la sortie) est connu, on cherche alors la valeur de X_{A1} (ou de C_{A1}) qui minimise le volume total de la cascade (X_{A1opt} pour τ_{min}).

$$\tau_{t \min} \Rightarrow \frac{d\tau_t}{dX_{A1}} = 0 \quad V.32$$

Comme on peut aussi avoir :

$$\tau_{t \min} \Rightarrow \frac{d\tau_t}{dC_{A1}} = 0 \quad V.33$$

❖ *Pour une réaction du premier ordre (n=1)*

Pour ($\varepsilon = 0, \beta = 1, \rho = \text{constante}$) : $C_{A0} = C_0, C_{A1} = C_1, C_{A2} = C_2, X_{A1} = X_1$ et $X_{A2} = X_2$.

$$\tau_1 = \frac{C_0 X_1}{k C_1} = \frac{C_0 \left(\frac{C_0 - C_1}{C_0} \right)}{k C_1} = \frac{C_0 - C_1}{k C_1} \quad V.34$$

$$\tau_2 = \frac{C_0 (X_2 - X_1)}{k C_2} = \frac{C_1 - C_2}{k C_2} \quad V.35$$

avec $X_2 = \frac{C_0 - C_2}{C_0} \quad V.36$

$$\tau_t = \frac{C_0 - C_1}{kC_1} + \frac{C_1 - C_2}{kC_2} = \frac{C_2(C_0 - C_1) + C_1(C_1 - C_2)}{kC_1C_2} \quad V.37$$

$$\frac{d\tau_t}{dC_1} = 0 \Rightarrow C_1^2 - C_0C_2 = 0 \Rightarrow C_1 = \sqrt{C_0C_2} \quad V.38$$

Si on remplace C_1 par son expression dans τ_1 et τ_2 ; on obtient :

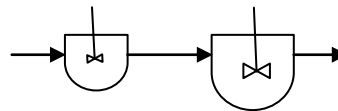
$$\tau_1 = \tau_2 = \frac{\sqrt{C_0C_2} - C_2}{kC_2} \quad V.39$$

On conclue qu'on doit choisir deux RAO en série **identiques** pour travailler avec un temps de passage minimal quand la réaction mise en œuvre est du premier ordre.

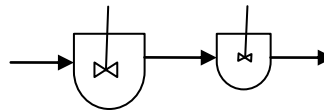
❖ Pour une réaction d'ordre $n \neq 1$

$$r = kC^n \Rightarrow k\tau_t = \frac{C_0C_2^n + C_1^{1+n} - C_1C_0^n - C_2C_1^n}{C_1^n C_2^n} \quad V.40$$

Pour $n > 1$ le meilleur arrangement est :



Pour $n < 1$ le meilleur arrangement est :



Méthode graphique

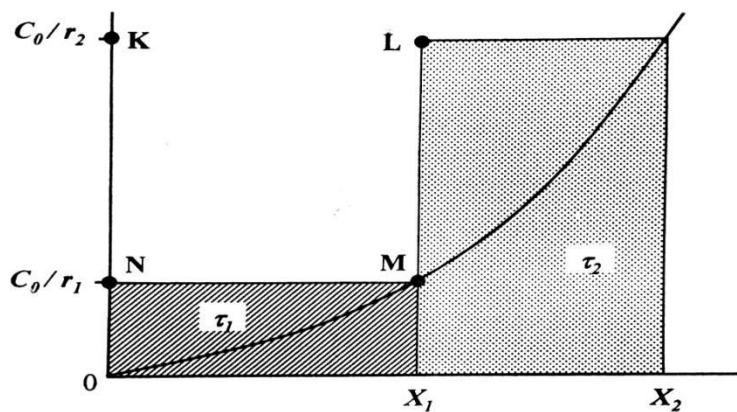


Figure V.10 : Estimation des valeurs optimales des temps de passage dans un système de deux RAO en série.

Les surfaces hachurées de la figure ci-dessus (C_0/r en $f(X)$) donnent les valeurs de τ_1 et τ_2 :

$$\tau_1 = \frac{V_1}{Q} = \frac{C_0 X_1}{r_1} \quad V.41$$

Et

$$\tau_2 = \frac{V_2}{Q} = \frac{C_0(X_2 - X_1)}{r_2} \quad V.42$$

Pour minimiser $\tau_1 + \tau_2$, la surface du rectangle $KLMN$ doit être maximisée. Soit x et y les côtés KL et LM . La surface A du rectangle $KLMN$ est égale à xy et donc maximale pour :

$$dA = 0 = ydx + xdy \text{ soit pour } -\frac{dy}{dx} = \frac{y}{x} \quad V.43$$

Cette condition signifie que A est maximale quand M est situé au point de la courbe pour lequel la tangente à cette courbe est égale à la pente de la diagonale NL du rectangle.

Cette position du point M permet de déterminer les valeurs de τ_1 et τ_2 optimales (donc celles de V_1 et V_2).

Ainsi pour : $\begin{cases} n = 1 \Rightarrow \text{les RAO doivent être de même taille} \\ n > 1, \text{ le } \mathbf{petit} \text{ réacteur doit venir en premier} \\ n < 1, \text{ le } \mathbf{grand} \text{ réacteur doit venir en premier} \end{cases}$

V.3. Association de réacteurs en écoulement piston(REP)

V.3.1 Réacteurs en écoulement piston (REP) en série

Considérons une série de N réacteurs en écoulement piston (REP), siège d'une réaction de type : $A \rightarrow \text{produits}$ (sans dilatation, avec A pur).

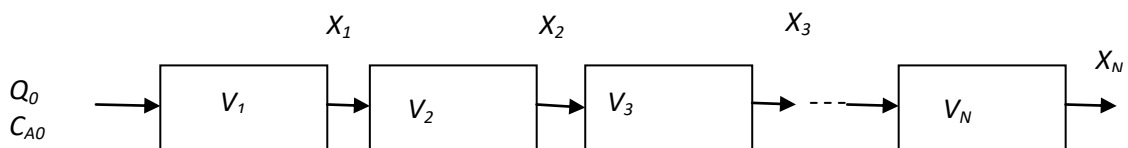


Figure V.11 : Représentation schématique d'une association de REP en série

Le bilan de matière pour chacun des réacteurs s'écrit :

$$\left. \begin{aligned}
 \tau_1 &= C_0 \int_0^{X_1} \frac{dX}{r(X)} \\
 \tau_2 &= C_0 \int_{X_1}^{X_2} \frac{dX}{r(X)} \\
 \tau_3 &= C_0 \int_{X_2}^{X_3} \frac{dX}{r(X)} \\
 &\vdots \\
 \tau_N &= C_0 \int_{X_{N-1}}^{X_N} \frac{dX}{r(X)}
 \end{aligned} \right\} \Rightarrow \tau_t = \sum \tau_i = C_0 \int_0^{X_N} \frac{dX}{r(X)} \quad V.44$$

On en déduit ainsi que la conversion obtenue à la sortie de N REP en série (de volume total V_t est identique à celle que l'on pourrait obtenir avec un seul REP de volume $V=V_t$.

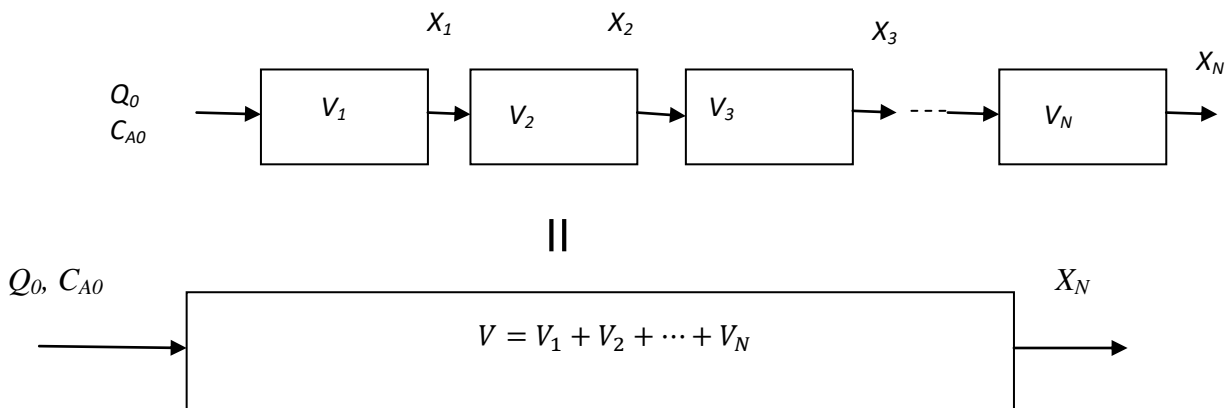


Figure. V.12 : Représentation schématique d'une série de N REP équivalente à un REP de volume total $V=V_t$

V.3.2 Réacteurs en écoulement piston (REP) en parallèle

- *Cas des REP identiques*

La condition précédente impose que les τ_i soit identiques, puisque les volumes sont identiques ($V_1=V_2= \dots V_N$) ce qui conduit à obtenir des conversions identiques.

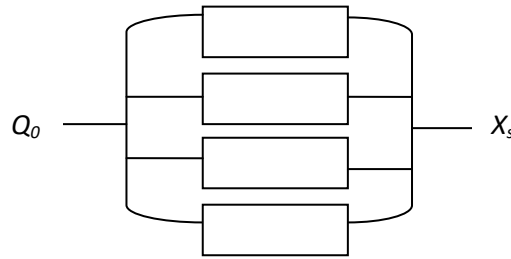
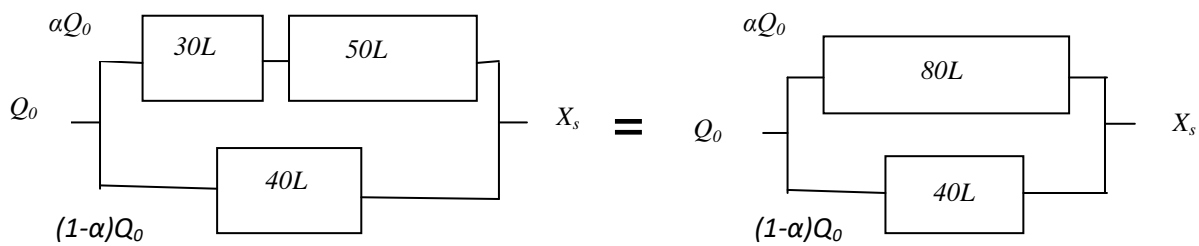


Figure. V.13 : Représentation schématique d’une série de REP en parallèle

$$X_1 = X_2 = X_3 = X_4 = X_s \quad V.45$$

- *Cas des REP à volumes différents*

Exemple d’application 2:



Dans la branche alimentée par αQ_0 , les deux REP de volumes $V_1=30L$ et $V_2=50L$ peuvent être remplacés par un REP de volume $V=V_1+V_2=80L$.

$$\tau' = \tau_1 + \tau_2 = \frac{V_1 + V_2}{\alpha Q_0} = \frac{80}{\alpha Q_0}$$

$$\tau_3 = \frac{V_3}{(1 - \alpha)Q_0} = \frac{40}{(1 - \alpha)Q_0}$$

Pour maximiser X_s , il faut que :

$$\tau_3 = \tau' \Rightarrow \frac{80}{\alpha Q_0} = \frac{40}{(1 - \alpha)Q_0} \Rightarrow \alpha = \frac{2}{3}$$

D’où :

$$X_s = \frac{2}{3}X_1 + \frac{1}{3}X_2$$

Comme : $X_1 = X_2 \Rightarrow X_1 = X_2 = X_s$ quand $\alpha = \frac{2}{3}$

V.4. Réacteur en écoulement piston (REP) à recyclage

V.4.1 Méthode analytique

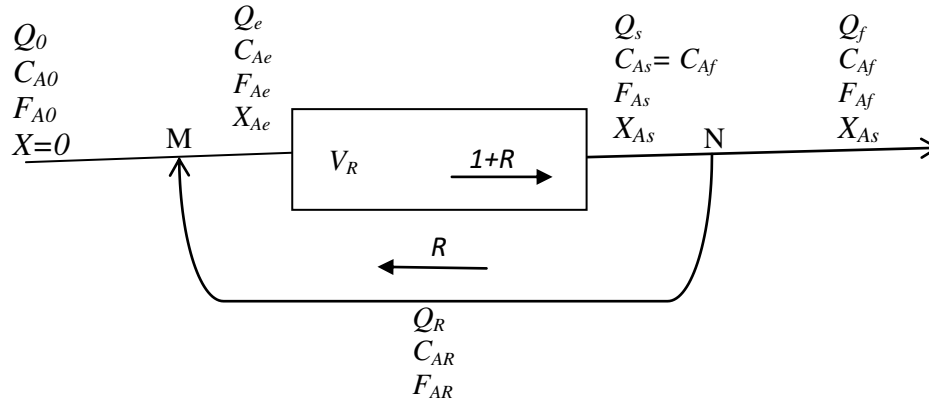


Figure. V.14 : Représentation schématique d'un REP à recyclage

On considère un milieu sans dilatation à densité constante ($\varepsilon = 0$, $\beta = 1$ et $\rho = \text{constante}$).

On recycle une partie du débit de sortie, sans aucun traitement préalable, pour le renvoyer à l'entrée. Soit alors le taux de recyclage R défini par :

$$R = \frac{\text{débit renvoyé à l'entrée}}{\text{débit sortant du système}} = \frac{F_{AR}}{F_{Af}} = \frac{C_{Af}Q_R}{C_{Af}Q_f} = \frac{Q_R}{Q_f} \quad \text{V.46}$$

On a: $Q_e = Q_s$ et $Q_0 = Q_f$

- Le bilan de matière dans la zone du REP (zone située entre les points M et N):

$$Q_e = (1 + R)Q_0 \quad \text{V.47}$$

$$Q_R = RQ_0 \quad \text{V.48}$$

$$\frac{V_R}{Q_e} = \frac{V_R}{(1 + R)Q_0} = C_{A0} \int_{X_{Ae}}^{X_{As}} \frac{dX}{-r_A} \quad \text{V.49}$$

Avec $\frac{V_R}{Q_0} \neq \frac{V_R}{Q_e}$

- Bilan de matière au point M :

$$Q_e = Q_0 + Q_R = (1 + R)Q_0 \quad \text{V.50}$$

$$F_{Ae} = F_{A0} + F_{AR} \Rightarrow Q_e C_{Ae} = Q_0 C_{A0} + C_{AR} Q_R = Q_0 C_{A0} + C_{As} R Q_0 \quad \text{V.51}$$

Recyclage sans aucun traitement préalable $\Rightarrow C_{AR} = C_{As}$

- Bilan de matière au point N:

$$Q_s = (1 + R)Q_0 \quad V.52$$

$$C_{Ae} = \frac{C_{A0}Q_0 + C_{As}RQ_0}{(1 + R)Q_0} = \frac{C_{A0} + RC_{As}}{(1 + R)} \quad V.53$$

$$C_{As} = C_{A0}(1 - X_{As}) \quad V.54$$

$$C_{Ae} = C_{A0}(1 - X_{Ae}) \quad V.55$$

On remplace C_{Ae} et C_{As} par leur expression :

$$C_{A0}(1 - X_{Ae}) = \frac{C_{A0} + RC_{A0}(1 - X_{As})}{1 + R} \Rightarrow X_{Ae} = \frac{R}{1 + R} X_{As} \quad V.56$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \tau = \frac{V_R}{Q_0} = \left(\frac{V_R}{Q_e}\right) \left(\frac{Q_e}{Q_0}\right) \\ \frac{V_R}{Q_e} = \frac{V_R}{(1 + R)Q_0} = C_{A0} \int_{X_{Ae}}^{X_{As}} \frac{dX}{-r_A} \Rightarrow \tau = (1 + R)C_{A0} \int_{\frac{R}{1+R}X_{As}}^{X_{As}} \frac{dX}{-r_A} \\ X_{Ae} = \frac{R}{1 + R} X_{As} \end{array} \right. \quad V.57$$

En termes de concentrations :

$$\tau = -(1 + R) \int_{\frac{C_{A0} + RC_{As}}{1 + R}}^{C_{As}} \frac{dC_A}{-r_A} \quad V.58$$

Remarque : dans le cas de dilatation chimique $\varepsilon_A \neq 0$:

$$\left. \begin{array}{l} V_R = V_{0R}(1 + \varepsilon_A) \\ X_{Ae} = \frac{C_{A0} - C_{Ae}}{C_{A0} + \varepsilon_A C_{Ae}} \\ X_{As} = \frac{C_{A0} - C_{As}}{C_{A0} + \varepsilon_A C_{As}} \\ C_{Ae} = C_{A0} \left(\frac{1 + R - RX_{As}}{1 + R + R\varepsilon_A X_{As}} \right) \end{array} \right\} \Rightarrow \text{on obtient ainsi: } X_{Ae} = X_{As} \left(\frac{R}{1 + R} \right) \quad V.59$$

Cas particuliers :

Quand $R \rightarrow 0$, on retrouve le cas du REP sans recyclage :

$$\tau_p = C_{A0} \int_{X_{Ae}=0}^{X_{As}} \frac{dX}{-r_A} \quad V.60$$

Quand $R \rightarrow \infty$ grand mélange à cause du grand débit recyclé \approx d'un RAO

$$\tau_a = (1 + R)C_{A0} \frac{X_{As} - X_{Ae}}{-r_A} = (1 + R)C_{A0} \frac{X_{As} - \frac{R}{1+R}X_{As}}{-r_A} = \frac{C_{A0}X_{As}}{-r_A} \quad V.61$$

Dans un système sans dilatation ($\beta=1$, $\varepsilon = 0$) ; l'intégration de l'équation de recyclage nous donne :

Pour une réaction du premier ordre (n=1) :

$$\tau = (1 + R)C_{A0} \int_{\frac{R}{1+R}X_{As}}^{X_{As}} \frac{dX}{-r_A} \Rightarrow \frac{k\tau}{1 + R} = \ln \left[\frac{C_{A0} + RC_{As}}{(1 + R)C_{As}} \right] \quad V.62$$

Pour une réaction du premier ordre 2 (2A→produits) :

$$\tau = (1 + R)C_{A0} \int_{\frac{R}{1+R}X_{As}}^{X_{As}} \frac{dX}{-r_A} \Rightarrow \frac{k\tau C_{A0}}{1 + R} = \frac{C_{A0}(C_{A0} - C_{As})}{(C_{A0} + RC_{As})C_{As}} \quad V.63$$

V.4.2 Représentation graphique

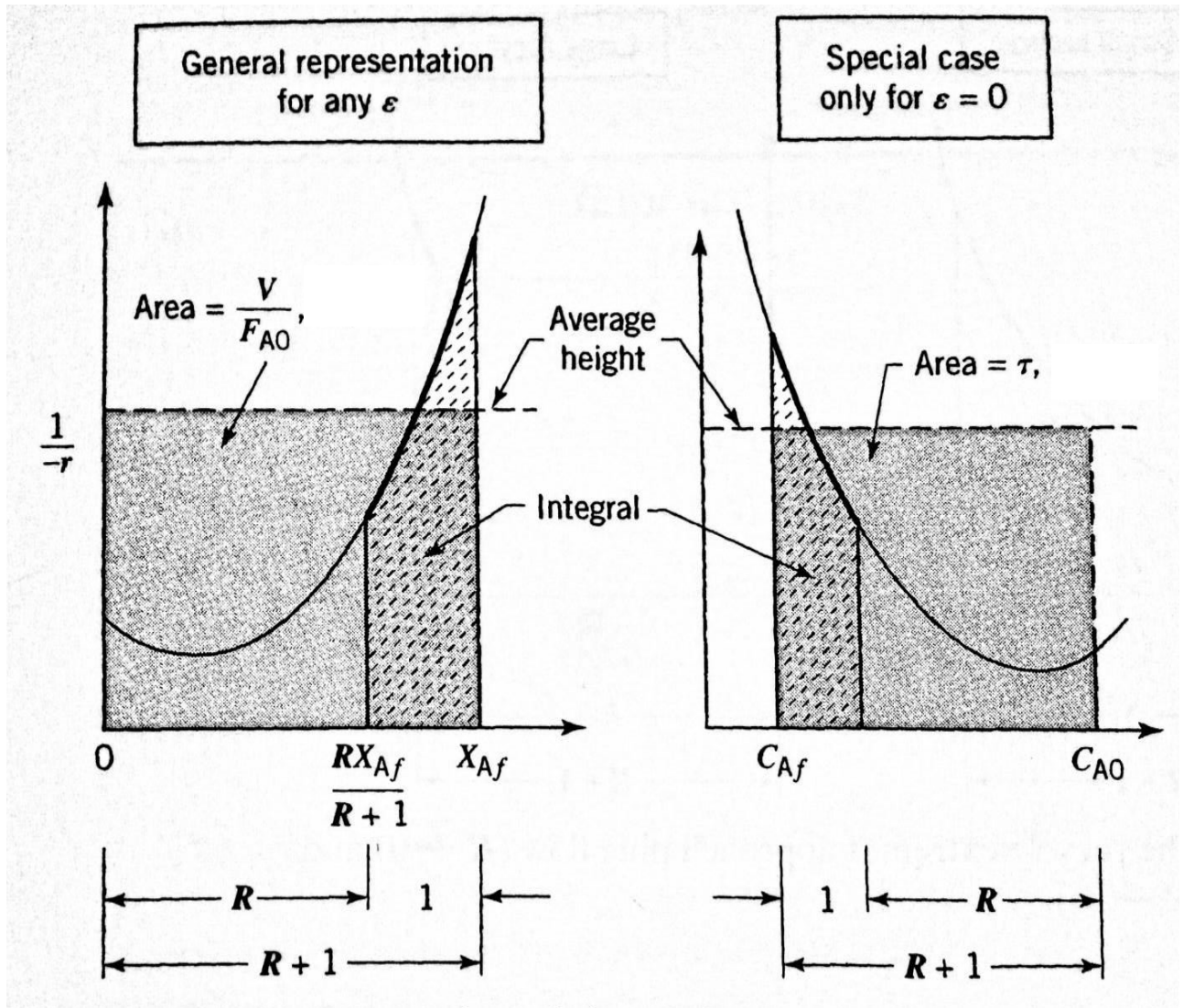


Figure V.15 : Représentation de la performance de l'équation de réacteurs en écoulement piston (REP) à recyclage

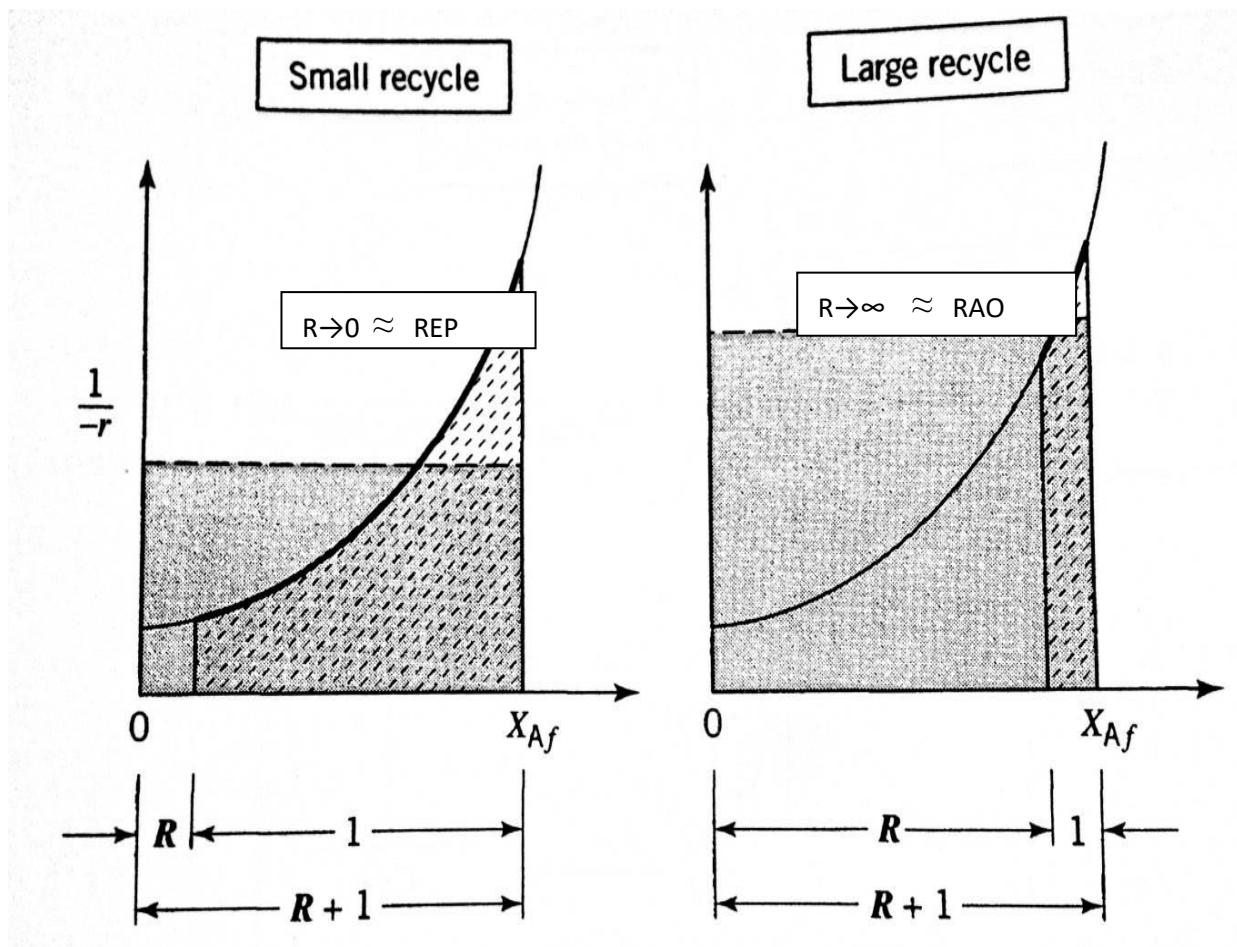


Figure V.16 : Représentation des cas extrêmes de la variation du taux de recyclage dans un REP

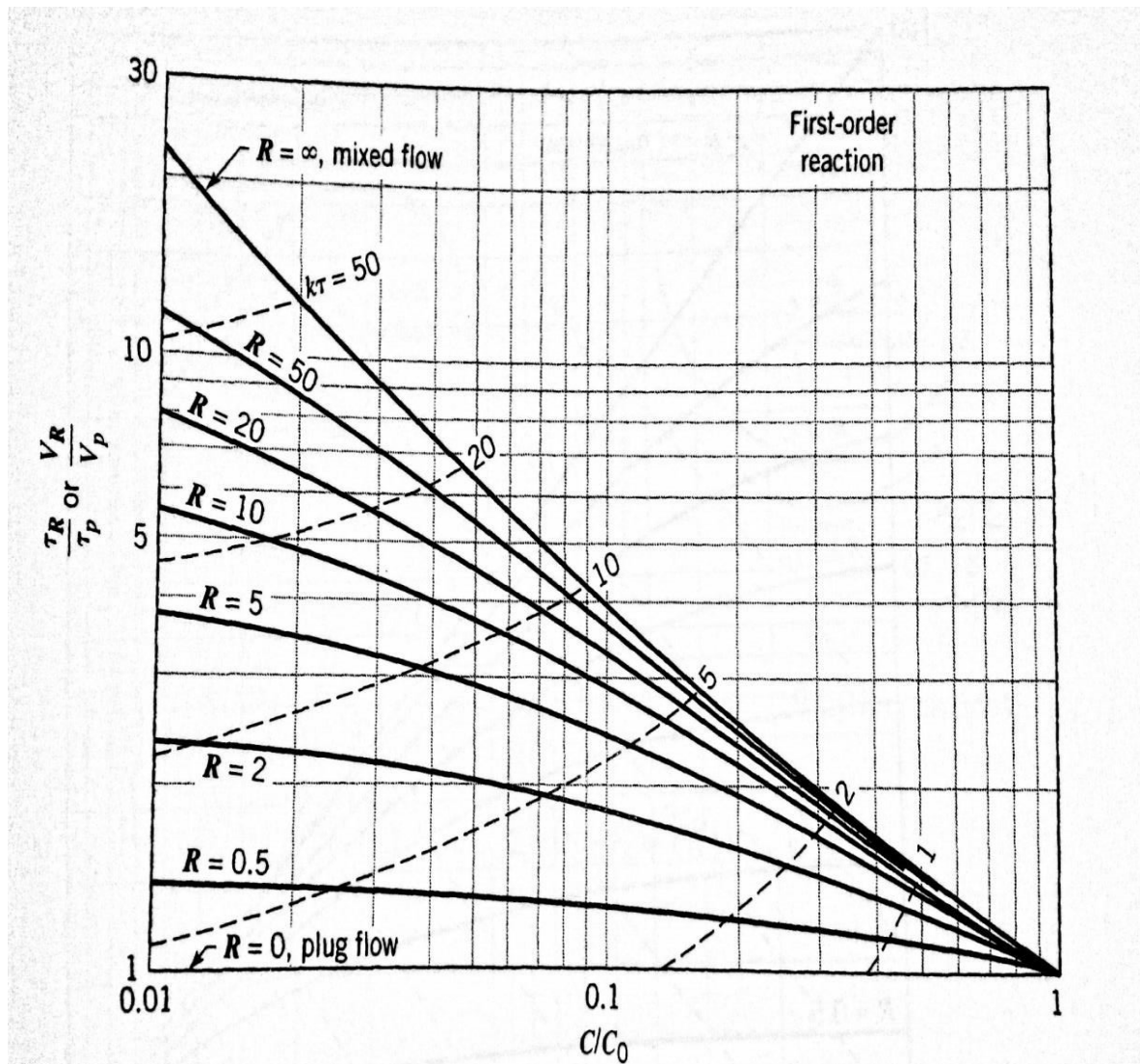


Figure V.17 : Comparaison des performances d'un REP avec et sans recyclage dans le cas d'une réaction du premier ordre.

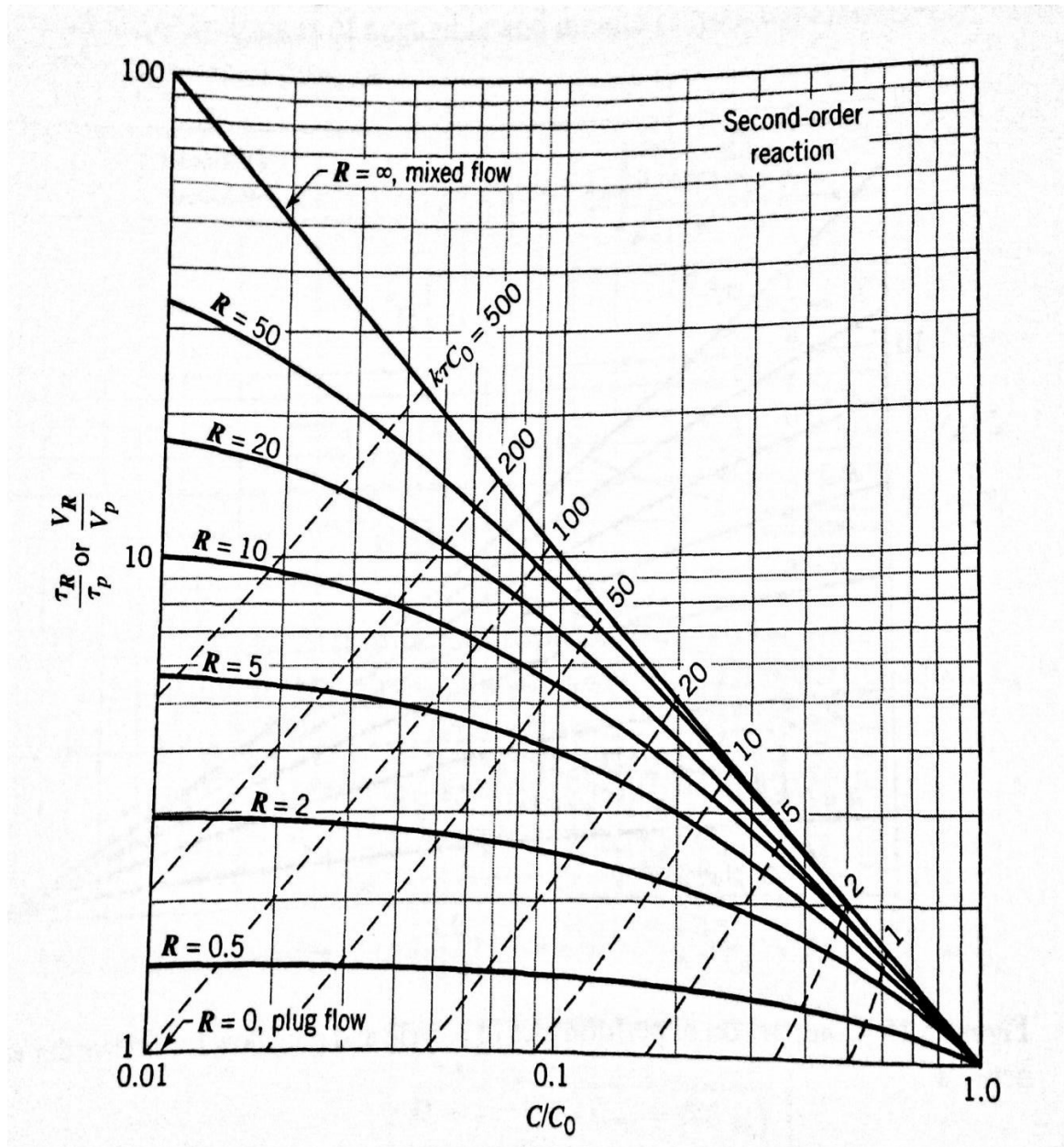
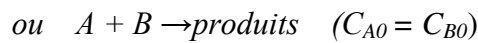
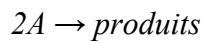


Figure V.18 : Comparaison des performances d'un REP avec et sans recyclage dans le cas d'une réaction élémentaire du second ordre sans dilatation ($\epsilon = 0$) :



V.4.4 Détermination du taux de recyclage optimal : R_{opt}

Pour déterminer la valeur de R_{opt} qui permet de minimiser le temps de passage τ , on doit calculer :

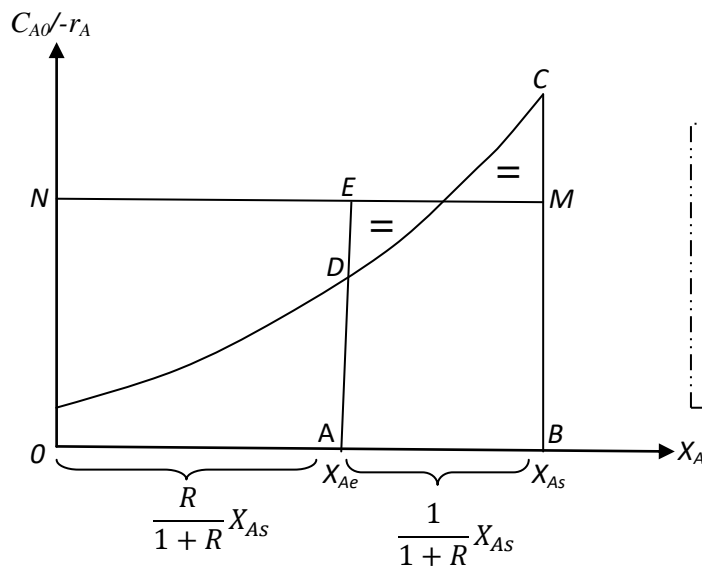
$$\frac{d\tau}{dR} = 0 \Rightarrow \frac{d}{dR} \left[(1 + R) \int_{X_{As} \frac{R}{1+R}}^{X_{As}} \frac{dX_A}{-r_A} \right] = 0 \tag{V.64}$$

Le développement de cette dérivée nous conduit à la condition d'optimalité suivante :

$$\left. \frac{1}{-r_A} \right|_{X_A=X_{Ae}} = \frac{\int_{X_{Ae}}^{X_{As}} \frac{dX_A}{-r_A}}{X_{As} - X_{Ae}} \tag{V.65}$$

Cela veut dire que l'inverse de la vitesse à l'entrée du REP doit être égal à la moyenne de $(-1/r_A)$ dans tout le réacteur.

• **Méthode graphique**



Remarque :
Le taux de recyclage R n'est pas optimal sur le schéma ci - contre (c'est juste pour démontrer le principe de la méthode)

Figure V.19 : Schéma explicatif de la méthode graphique pour la détermination de R_{opt}

Pour que R soit optimal il faut que :

$$\left. \frac{1}{-r_A} \right|_{X_{Ae}} = AD = moy \left(\frac{1}{-r_A} \right) = BM \tag{V.66}$$

$$\frac{\tau}{1 + R} = aire (ABCD) = aire (ABME)$$

Pour déterminer τ graphiquement, il suffit de calculer l'aire $(OBMN)$.

En effet, comme :

$$BM = C_{A0} \left(\frac{1}{-r_A} \right)_{moy} = C_{A0} \frac{\int_{X_{Ae}}^{X_{As}} \frac{dX_A}{-r_A}}{X_{As} - X_{Ae}} \Rightarrow C_{A0} \int_{X_{Ae}}^{X_{As}} \frac{dX_A}{-r_A} = BM(X_{As} - X_{Ae}) \quad V.67$$

ainsi
$$\tau = (1 + R) \int_{X_{Ae}}^{X_{As}} \frac{dX_A}{-\frac{r_A}{C_{A0}}} = (1 + R) (X_{As} - X_{Ae}) BM \quad V.68$$

mais
$$(X_{As} - X_{Ae}) = X_{As} - \frac{R}{1 + R} X_{As} = \frac{X_{As}}{1 + R} \quad V.69$$

De là on en déduit que:

$$\tau = (1 + R) \frac{X_{As}}{1 + R} BM = OB \times BM = \text{aire (OBMN)} \quad V.70$$

Cas particulier de réaction autocatalytique

C'est une réaction catalysée par l'un des produits de la réaction.

Pour une réaction de type : $A \rightarrow R \quad r = k C_A C_R$

Celle de type : $A \rightleftharpoons R \quad r = k_1 C_A C_R - k_2 C_R^2$

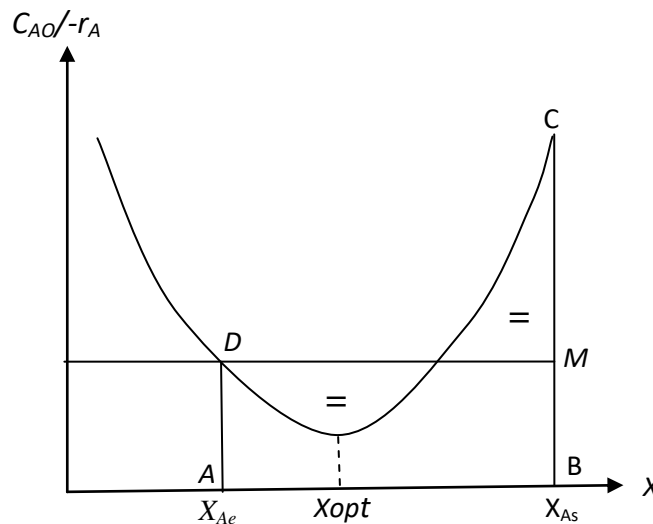


Figure V.20 : Représentation graphique du recyclage optimal dans une réaction autocatalytique . R est optimal ($X_{Ae} < X_{As}$) ainsi que $AD = BM$

X_{opt} : représente la conversion optimale qui maximise la vitesse de la réaction autocatalytique.

Références bibliographiques

1. J. Villermaux « Génie de la réaction chimique » TEC et DOC – Lavoisier, 1993
2. D. Schweich « Génie de la réaction chimique » TEC et DOC – Lavoisier, 2001
3. O. Levenspiel « Chemical reaction engineering » Third Edition John Wiley & Sons, 1999.
4. M. Guisnet ; S. Laforge ; D. Couton « Cinétique chimique : réactions et réacteurs chimiques : cours et exercices corrigés » Ellipses, 2007.
5. H. Fauduet « Principes fondamentaux du génie des procédés et de la technologie chimique : aspects théorique et pratiques » 2eme Edition, TEC et DOC – Lavoisier, 2012.
6. Charles G. Hill, Jr. Thatcher W.Root « Introduction to chemical engineering kinetics & reactor design » John Wily & sons, 2014.
7. A. Kayode Coker , Ph.D « Modeling of chemical kinetics and reactor design »Gulf Professional Publishing, 2001.
8. Gilbert F. Froment, Kenneth B. Bischoff « Chemical reactor analysis and design » John Wily & sons, 1979.
9. John B.Butt « Reaction kinetics and reactor design »CRC Press, 2000.