

Chapitre I

Éléments de la théorie des réacteurs

L'objectif de ce cours est de permettre un dimensionnement des réacteurs en fonctionnement divers et ainsi réaliser une certaine conversion en optimisant leur fonctionnement.

Définition

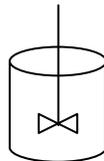
Un réacteur est toute portion d'espace où peut avoir lieu une transformation chimique ou biologique. Il existe diverse manière de réaliser pratiquement une réaction, pour l'étudier fondamentalement au laboratoire ou pour l'exploiter industriellement. Plusieurs critères de classement des réacteurs sont possibles :

- Mode d'introduction des réactifs et d'éliminations des produits (circulation du mélange réactionnel)
- Evolution dans le temps
- Degrés de mélange à l'intérieur du réacteur.
- Etc.

1. Types de réacteurs

1.1. Réacteur discontinu ou Fermé

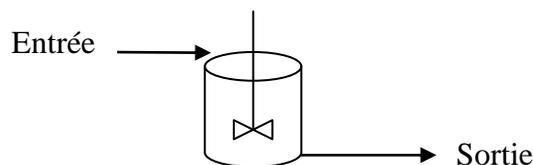
Ce sont des réacteurs qui ne possèdent ni entrée (non alimenté) ni sortie (pas de soutirage)



Réacteur Agité

1.2. Réacteur Continu ou Ouvert

Ce sont des réacteurs qui possèdent une entrée (alimenté) et une sortie (soutirage). On distingue dans cette catégorie deux types de réacteur : Réacteur parfaitement agité ou mélangé et réacteur non agité (aucun mélange) ou réacteur piston.



Réacteur Continu Parfaitement Agité (RCPA)

Soit une concentration à l'entrée $C_E = C_0$ et une concentration à la sortie de $C_S = C$.

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

$Q_E = Q_S = Q$ sera égale à :

$$QC_0 + v_i r_i V = QC + \frac{dn_i}{dt} = QC + \frac{C_i dV}{dt} + \frac{V dC_i}{dt}$$

2.1. Application aux différents types de réacteurs

2.1.1 Bilan massique pour un Réacteur Fermé (Batch Reactor)

Le réacteur est parfaitement mélangé, en phase liquide la concentration est uniforme dans tout le volume du réacteur

Bilan sur le constituant A_i en considérant le réacteur entier :

$$E + P = S + \text{Acc}$$

Les termes d'entrée (E) et de sortie (S) sont nuls (pas d'échange de matière avec l'extérieur).

Il reste : **Production = Accumulation**

$$v_i r_i V = \frac{dn_i}{dt} = \frac{d(C_i V)}{dt} = \frac{C_i dV}{dt} + \frac{V dC_i}{dt} \quad (2)$$

On considère le volume du réacteur constant $\Rightarrow \frac{dV}{dt} = 0$

Soit la réaction : **A → 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 $v_A = -1$ (par rapport au réactif).

L'expression du bilan massique d'un réacteur fermé s'écrit sous la forme suivante:

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

Si on préfère travailler en conversion, on peut aussi écrire : $n_A = n_{A0}(1 - X_A)$

$$-r_A V = -n_{A0} \frac{d(X_A)}{dt}$$

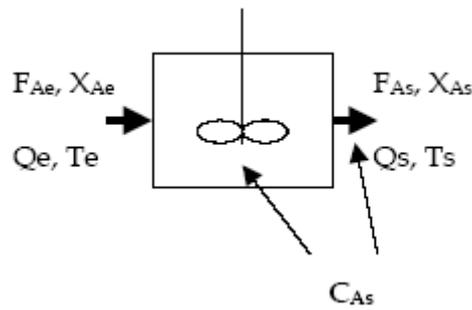
Par intégration, on peut calculer le temps permettant d'obtenir une concentration C_{AF} ou un taux de conversion X_{AF} de la réaction

$$t_s = - \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{r_A} = \frac{n_{A0}}{V} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{r_A}$$

t_s est appelé temps de séjour pour un réacteur fermé

2.1.2. Bilan massique pour un Réacteur Continu

a- Pour un Réacteur Continu Parfaitement Agité



La concentration est uniforme dans tout le volume du réacteur et est égale à la concentration de sortie. On n'a donc que deux valeurs de concentrations (ou de conversion) : celle d'entrée et celle de sortie.

On fera un bilan sur un constituant sur tout le réacteur. Le bilan contient des termes d'entrée et de sortie, mais pas d'accumulation, car on travaille en régime permanent.

$$E + P = S + \text{Acc}$$

$$F_{ie} + v_i r V = F_{is} + \frac{d(V \cdot C_A)}{dt}$$

$$F_{ie} + v_i r V = F_{is} + \frac{V dC_A}{dt} + C_A \frac{dV}{dt}$$

On suppose que le volume du réacteur est constant, $\Rightarrow \frac{dV}{dt} = 0$

On considère que le régime est stationnaire $\frac{dC_A}{dt} = 0$

L'équation ci-dessus du bilan sera écrite sous la forme :

$$F_{ie} + v_i r V = F_{is}$$

On peut écrire le bilan sur A en fonction des concentrations, ou en fonction de la conversion:

$$F_{Ae} + v_A r_s V = F_{As} \quad r_s \text{ est la valeur de la vitesse en sortie de réacteur}$$

$$Q_e C_{Ae} + v_A r_s V = Q_s C_{As} \quad \text{avec : } v_A = -1$$

On suppose que le débit Q est constant en entrée et en sortie $Q_e = Q_s = Q$

$$V = \frac{Q(C_{Ao} - C_A)}{r_A}$$

τ est appelé le temps de passage du réacteur. Il est défini par : $\tau = V/Q$

$$\tau = \frac{(C_{Ao} - C_A)}{r_A} \tau$$

C'est le temps mis pour traiter un volume de réactifs égal au volume du réacteur. 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.

b- Pour un Réacteur Piston RP

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



Dans cette tranche de faible épaisseur, on peut supposer que les concentrations sont uniformes. En général, X_A est nulle en entrée de réacteur.

Comme la concentration varie tout le long du réacteur, nous écrivons le bilan sur une tranche de réacteur. On s'intéresse au régime permanent.

$$\mathbf{E + P = S}$$

$$F_i + v_i r dV = F_i + dF_i$$

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

Ecrivons le bilan sur le réactif A sur la tranche dV :

$$F_A + v_A r dV = F_A + dF_A$$

$$- r dV = dF_A$$

Soit : $- r dV = d(QC_A)$

ou $- r dV = -F_{A0} dX_A$

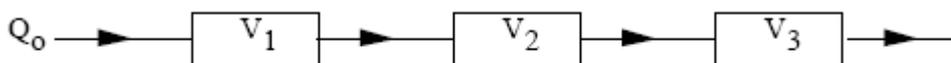
$$V = - \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{Q dC_A}{r_A}$$

$$\tau = - \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{r_A} = C_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{r_A}$$

L'expression de τ est comme pour un réacteur fermé.

3. Association de réacteurs

3.1. Réacteurs en série :

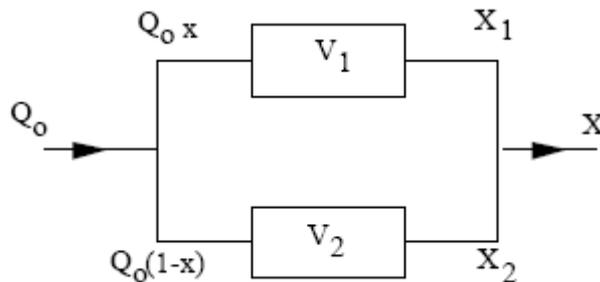


Le débit dans les conditions de références, Q_0 , est le même pour tous les réacteurs. Le volume total V_{tot} est la somme des volumes des réacteurs. Le temps de passage total est donc :

$$\tau = \frac{V_{tot}}{Q_0} = \frac{\sum_i V_i}{Q_0} = \sum_i \tau_i$$

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

3.2. Réacteurs en parallèle :



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 ($X_i = X$).

$$\tau_i = \frac{V_i}{Q_i} = \frac{\sum_i V_i}{\sum_i Q_i} = \frac{V_{tot}}{Q_{tot}} = \tau_{tot}$$

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

Travaux Dirigés N°1

Exercices1

La réaction $A + B \rightarrow P$ a lieu en phase liquide. Elle est irréversible et du second ordre. Les concentrations de A et de B sont égales et l'on désire atteindre une conversion de 99 %. Une expérience de laboratoire montre que cette conversion est obtenue au bout de 10 mn dans un réacteur fermé.

Quel est le temps de passage nécessaire en réacteur agité pour obtenir les mêmes performances avec les mêmes fluides ? Même question pour un réacteur piston

Exercice 2

Soit la réaction en phase liquide suivante : $A \rightarrow B$

Se déroulant dans un réacteur ouvert parfaitement agité (CSTR) en régime permanent de volume constant de 10 m^3 .

- Ecrire le bilan matière de A qui se décompose dans ce CSTR si la réaction est de premier ordre.
- Calculer le taux de conversion X_A pour un débit volumique constant Q_A de 0,3 l/s, et une constante de vitesse de $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mn}^{-1}$.
- Calculer le taux pour les mêmes conditions si la transformation se déroule maintenant dans un réacteur piston en régime permanent.

Exercice 3

Une réaction homogène en phase gazeuse $A \rightarrow B$

A une vitesse d'expression $r_A = 10^{-2} C_A^{1/2}$ en mole / l . s et à 215 °C.

Si le taux de conversion est de 80 %, calculer, après avoir donné l'expression des bilans respectifs, le temps de séjour ou de passage pour les réacteurs suivants :

- Réacteur fermé
- Réacteur parfaitement ouvert agité en régime permanent
- Réacteur à écoulement piston en régime permanent

Opérants à une température de 215 °C, une pression de 5 atm et un volume constant

Exercice 4

Une réaction irréversible de première ordre est réalisée dans un réacteur parfaitement agité. La concentration du substrat introduit dans le RPA est de C_0 .

L'équation du bilan massique de la réaction est sous forme :

$$V \frac{dC_A}{dt} = Q(C_0 - C_A) - k C_A V$$

Où Q c'est le débit, k constante de la vitesse de la réaction, C_A , concentration du substrat dans le réacteur à l'instant t, V volume du réacteur, $\tau = V/Q$ temps de passage. L'équation peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\frac{dC_A}{dt} = \frac{1}{\tau}(C_i(t) - C_A) - kC_A$$

a) si C_A varie comme $C_A = 10e^{2t}$, déterminer la concentration du substrat A dans le réacteur au temps $C_A(t)$

Exercice 5

Pour calculer le temps nécessaire (temps de séjour) pour transformer 100 moles de glucose en éthanol dans un fermenteur, on peut supposer pour simplifier que le fermenteur est un réacteur batch (réacteur fermé) de volume constant égal à $0,01 \text{ m}^3$. Cette hypothèse simplificatrice permet d'estimer le temps t nécessaire pour atteindre un taux de conversion final X_f de 0,3. Selon cette hypothèse, le temps t (temps de séjour) est donné par :

$$t = N_{A0} \int_0^{X_f} \frac{dX}{V \cdot r}$$

Ou

N_{A0} : est le nombre de mole de glucose au début de la fermentation, V le volume du fermenteur, X le taux de conversion, X_f le taux final de conversion de la réaction et r la vitesse de réaction de la fermentation.

1- Ecrire l'équation de bilan de matière du réactif A (glucose) de concentration initiale C_{A0} qui se décompose selon la réaction; sans variation de volume dans le réacteur fermé uniforme. Retrouver l'expression du temps de séjour t donnée ci-dessus.

2a- Calculer le temps t en minute si la vitesse de réaction r est du premier ordre et est de la forme:

$$r = k C_{A0} (1-X)$$

Ou ; k est la constante de réaction et C_{A0} la concentration initiale.

On donne : $k = 1 \text{ h}^{-1}$, $C_{A0} = 10^4 \text{ mole/m}^3$

2b- Calculer le temps t en minute si la réaction est de type enzymatique et est de la forme

$$r = \frac{k C_A}{1 + K_2 C_A}$$

avec $C_A = C_{A0} (1-X)$

On donne : $k = 1 \text{ h}^{-1}$, $C_{A0} = 10^4 \text{ mole/m}^3$, et $K_2 = 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mole}$

Exercice 6

Considérant la réaction suivante : $A \rightarrow B + 2 C$

Cette réaction se déroule dans un réacteur fermé de 100 litres à la température de 90 °C. Les mesures suivantes sont prises au cours du temps :

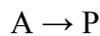
temps (s)	0	50	100	150	200	250	300	350	400	450	500
Concentration mole/m ³	5	3,7	2,9	2,4	2,00	1,8	1,6	1,4	1,3	1,2	1,1

Déterminer l'ordre ainsi que la constante de vitesse de la réaction

Si le taux de conversion de la réaction est de 80%, calculer le temps de séjour t_s du réactif A.

Exercice 7

Une production d'une matière P est envisagée selon le schéma réactionnel suivant :



La réaction de constante cinétique k est du premier ordre par rapport à A obéit à l'expression suivante : $k = 5 \cdot 10^5 \exp(-5000 / T) \text{ h}^{-1}$ avec T en kelvin.

On dispose d'un réacteur d'un volume de 3 m³.

- 1/ Justifier que k s'exprime en unité de temps⁻¹.
- 2/ La production est d'abord étudiée dans un réacteur fermé. En une journée on envisage 4 cycles de fabrication de 6 heures comprenant chacun 1 heure pour les opérations de chargement, vidange et nettoyage ...

La concentration initiale C_{A0} dans le réacteur est de 2 mol.L⁻¹. La température choisie est de 60°C

a/ Calculer le taux de conversion de A à la fin d'un cycle.

b/ En déduire le nombre de moles de P produites à la fin d'une journée.

- 3/ On décide d'étudier la production avec le même réacteur de 3 m³ fonctionnant en continu.

La concentration de l'alimentation C_{AE} est de 2 mol.L⁻¹. Le débit d'alimentation Q est de 1 m³ .h⁻¹.

a/ A partir de l'écriture du bilan du réacteur continu, calculer le taux de conversion de A à la sortie du réacteur X_{AS} .

b/ En déduire la production journalière en P.

Problème

Un procédé de fabrication est en général conçu autour d'une ou plusieurs réactions chimiques. La connaissance de base, thermodynamique et cinétique, de ces réactions est certes essentielle, mais c'est le **génie de la réaction chimique** qui va permettre de concevoir les réacteurs industriels, de calculer leurs dimensions et d'optimiser leurs conditions de fonctionnement. Ce problème aborde certains aspects du génie de la réaction chimique dans un contexte relativement simple : on se propose de découvrir le principe de fonctionnement de trois types de réacteurs, leur mode de calcul, ainsi que leurs critères de choix. On considérera dans tout ce problème que le milieu réactif est **liquide, de volume constant**, et comporte en général n composés A_i , supposés constituer entre eux une solution **idéale**. Ce milieu est le siège de m réactions chimiques repérées par l'indice k ($1 \leq k \leq m$). La $k^{\text{ème}}$ réaction

correspond au bilan : $\sum_{i=1}^n \nu_{i,k} A_i = 0$. Les coefficients stoechiométriques $\nu_{i,k}$ sont algébriques : leur signe obéit à la convention usuelle sur les produits et réactifs d'une transformation chimique. La vitesse **spécifique** d'une réaction chimique k, notée r_k , est exprimée en quantité de matière par unité de temps et de volume.

I- On considère tout d'abord un "réacteur élémentaire", c'est-à-dire une enceinte de volume constant V, utilisée pour réaliser une ou plusieurs réactions chimiques dans des conditions désirées. A l'instant t, on suppose que ce réacteur contient $n_i(t)$ moles de chaque constituant A_i ($i = 1, \dots, n$) dont les concentrations respectives $C_i(t)$ sont supposées **uniformes dans tout le volume**. Ce réacteur est alimenté par un débit molaire $F_{iE}(t)$ en chaque constituant i ; par ailleurs chaque constituant i est soutiré avec un débit molaire $F_{iS}(t)$. On suppose également que ce réacteur fonctionne dans des conditions **isothermes**.

1- Montrer que la variation au cours du temps de la concentration molaire de chaque constituant dans le réacteur peut s'écrire sous la forme :
$$\frac{dC_i}{dt} = \sum_{k=1}^m \nu_{i,k} r_k + \frac{1}{V} (F_{iE} - F_{iS})$$

2- On envisage tout d'abord le cas particulier : $F_{iE} = 0$ et $F_{iS} = 0$ pour tout i et à tout instant. Le système physicochimique étudié est-il ouvert ou fermé ? Est-il isolé ? Vers quel type d'état asymptotique tend-il lorsque $t \rightarrow \infty$?

3- On se place maintenant dans le cas général où les débits molaires F_{iE} et F_{iS} ne sont pas tous nuls. Dans le cas où les débits molaires F_{iE} et F_{iS} sont constants dans le temps, le système tend asymptotiquement vers un état stationnaire. Définir ce terme avec précision.

II- Les réacteurs dits idéaux constituent des modèles de référence pour la description des réacteurs réels. Dans ce problème, on distinguera les trois grandes classes suivantes :

- le réacteur fermé parfaitement agité **RFPA**
- le réacteur continu parfaitement agité **RCPA**
- le réacteur tubulaire ou réacteur piston **RP**

On désignera par V le volume total de chacun des réacteurs.

Dans le cas du réacteur fermé parfaitement agité (**RFPA**), $F_{iE} = 0 = F_{iS} \quad \forall i \in \{1, \dots, n\}$ Le mélange réactionnel est introduit dans le réacteur à l'instant $t = 0$ et soutiré à l'instant t_f . Tout au long de l'opération, les concentrations respectives $C_i(t)$ évoluent de la valeur initiale C_i^0 à la valeur finale C_i^f .

Les réacteurs ouverts (**RCPA**) et (**RP**) sont traversés par un écoulement de **débit volumique total Q** supposé uniforme et constant. On note τ le rapport V/Q et on le nomme **temps de séjour**. On suppose que la composition de l'alimentation E de ces réacteurs est maintenue constante (les concentrations C_i^E des composés i dans l'alimentation sont constantes) et qu'ils fonctionnent dans des conditions stationnaires (les concentrations internes C_i et les concentrations de soutirage C_i^S des composés i respectivement dans le réacteur et dans le soutirage sont constantes).

Dans le cas des réacteurs parfaitement agités (**RFPA** et **RCPA**), le milieu est supposé avoir une composition uniforme en tout point et identique à celle du flux sortant du réacteur dans le cas du **RCPA**..

Dans le cas du réacteur piston RP, au contraire, les espèces chimiques se déplacent tout au long du réacteur en se transformant progressivement.

Dans cette partie, on examine le cas particulier où une seule réaction ($m = 1$), de vitesse spécifique r_1 , peut se produire dans le milieu.

4- Pour le réacteur de type RFPA, établir la relation : $t_f = \int_{C_i^0}^{C_i^f} \frac{dC_i}{v_{i,1} r_1}$ valable pour tout i

5- Pour le réacteur de type RCPA, établir la relation : $\tau = \frac{C_i^S - C_i^E}{v_{i,1} r_1}$ valable pour tout i .

6- Le réacteur piston RP est considéré comme une suite de "réacteurs élémentaires" disposés en série et de volume dV .

Justifier la relation différentielle valable en tout point à l'état stationnaire :

$$\frac{dC_i}{d\theta} = v_{i,1} r_1 \quad (1) \quad \text{avec } d\theta = \frac{dV}{Q}$$

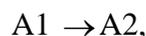
Remarque : on peut aussi considérer θ comme le temps mis par un élément de fluide entre l'entrée E du réacteur et la position considérée.

Intégrer ensuite la relation différentielle (1) sur l'ensemble du réacteur piston pour trouver

$$\tau = \int_{C_i^E}^{C_i^S} \frac{dC_i}{v_{i,1} r_1} \quad (2)$$

III- On se propose de comparer les performances des trois types de réacteurs présentés dans la partie ci-dessus sur le cas précis d'une réaction.

7- Soit un réacteur de 100 litres de type RCPA. Ce réacteur est le siège d'une seule réaction :



d'ordre 0 par rapport à A2 et d'ordre α inconnu par rapport à A1. La concentration de A1 dans l'alimentation est $C_1^E = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. On donne ci-après les résultats d'une étude expérimentale relative à ce réacteur dans laquelle on a déterminé la concentration C_1^S en A1 dans le soutirage pour différentes valeurs du débit volumique total Q.

Flux (en L.min^{-1})	C_1^S / C_1^E
10	1/15
20	1/8,1
30	1/5,6
50	1/3,8
100	1/2,4

Donner l'expression de la loi de vitesse dans l'hypothèse d'un ordre α égal à 1. Calculer les valeurs de la constante de vitesse k_1 pour les cinq valeurs de Q reportées dans le tableau. Conclure.

Donner la valeur numérique moyenne de cette constante de vitesse en précisant l'unité.

8- Sachant que l'on veut traiter un débit de 50 L min^{-1} du mélange réactionnel précédent (concentration initiale en A1 : $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$), déterminer quel taux de transformation de A1 en A2 permettent d'atteindre :

a- un RCPA de 100 L ;

b- deux RCPA de 50 L chacun disposés en série.

9- Avec un réacteur piston de 100 L, toujours pour un débit de 50 L min^{-1} , le taux de transformation obtenu est de 95%. En reprenant l'expression du temps de séjour, retrouver cette valeur. Commenter.

On prendra $e^{-2,8} = 0,06$