الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique Et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de L'Enseignement Supérieur et de La Recherche Scientifique

Université Chadli Bendjedid El-Tarf

جامعة الشادلي بن جديد الطارف

Faculté des Sciences et de la Technologie

كلية العلوم والتكنولوجيا

Département de Génie des Procédés

Structuration et planification du cours " REACTEURS HOMOGENES " au profit des étudiants "LICENCE Génie des Procédés "

Cours présenté par :

Dr OUCHENE ABDELALI, doctorat en génie chimique

- **Grade :** Maître de Conférence classe **B,** Université Chadli Bendjedid El-Tarf
- **Domaine :** Sciences et Technologie
- **Filière :** Génie des Procédés
- **Option :** Génie Chimique

Année académique 2025–2026

PLAN DU COURS

Réacteurs Homogènes

Réalisé dans le cadre de la formation licence académique : Génie des Procédés

Dr. OUCHENE ABDELALI

02 – 02 – 2026

Présentation du cours

Les réacteurs sont des appareils permettant de réaliser une réaction chimique, c'est-à-dire la transformation de produits de caractéristiques données en d'autres produits de caractéristiques et propriétés différentes. Il est à la fois le siège de phénomènes chimiques et de phénomènes physiques.

Les réacteurs chimiques ont un rôle prépondérant dans les procédés industriels. Ils permettent dans des conditions adaptées, la mise en œuvre de réactions chimiques et ce, de manière efficace. Le fonctionnement de ces appareils est complexe et nécessite le développement de modèles simplifiés de réacteurs afin de résoudre les équations de bilan de matière, d'énergie et de quantité de mouvement.

L'objet de génie de la réaction chimique est d'étudier les interactions entre ces facteurs. Différents problèmes peuvent se poser aux spécialistes des réacteurs :

- ✓ Concevoir un réacteur assurant une production industrielle de spécifications données, à partir d'une transformation chimique reconnue possible au laboratoire ;
- ✓ Conduire de manière optimale une opération discontinue ;
- ✓ Transposer une opération discontinue en une continue ;
- ✓ Définir des critères d'extrapolation permettant le changement d'échelle ;
- ✓ Optimiser un réacteur existant, porter un diagnostic sur son fonctionnement, l'automatiser
- ✓ Assurer prioritairement la protection et de l'environnement et la sûreté de fonctionnement par une maîtrise des conditions de réaction.

PRESENTATION DU COURS

Réacteur homogène

Réalisé dans le cadre de la formation License académique : génie des procédés

Dr. OUCHENE Abdelali

02 – 02 – 2026

Les prérequis

Pour pouvoir suivre profitablement ce cours, il est nécessaire de maîtriser les aspects suivants :

- **Outils scientifiques de base** :

✓ **Mathématiques :** manipulation d'équations, fonctions logarithmes et exponentielle, résolution d'une équation du second degré, dérivation et intégration des fonctions usuelles, résolution d'une équation différentielle du premier ordre ;

✓ **Chimie :** notions de mole et de concentration, calcul d'une masse molaire, notions de bases liées aux réactions chimiques (écriture d'une équation de réaction, stœchiométrie) ;

✓ **Symboles scientifiques :** conversions d'unités & alphabet grec ;

- **Génie des procédés :**

✓ **Notions de bases :** opération continue/discontinue, régime permanent (= *stationnaire*).

✓ **Bilans de matière :** sur une installation, un appareil, un volume de contrôle, un volume infinitésimal.

✓ **Thermodynamique :** notions de base (énergies, systèmes, enthalpies, énergie libre) ; premier et second principe de la thermodynamique ; thermodynamique chimique (enthalpie de réaction, constante d'équilibre, déplacement d'équilibre)

✓ **Transferts thermiques :** évaluation des coefficients d'échange thermique, écriture des flux thermiques, échangeurs thermiques.

Apprentissage visée

A la fin du cours, l'apprenant sera capable :

➢ **En termes de Savoir** :

- Les différents types de réacteurs (monophasiques et gaz/liquide)
- Les différentes technologies de réacteurs (monophasiques et gaz/liquide)
- Les notations génériques (indices, coefficient stœchiométrique, etc.)
- Les notions de taux de conversion et d'avancement normalisé, et lien entre les deux
- Les vitesses de réaction (rapportées à une réaction ou à un réactif)
- Le vocabulaire se rapportant aux lois de vitesse
- Les rendements en cas de réactions multiples
- La notion d'emballement thermique et les critères d'évaluation

- **En termes de Savoir-faire :**

- Expliciter les nombres de moles / flux molaires en fonction de leurs valeurs initiales / en entrée et du taux de conversion ou des avancements normalisés
- Écrire le **bilan de matière** pour un réacteur chimique.
- Identifier les **entrées, sorties, génération et accumulation**.
- Simplifier le bilan selon le type de réacteur (régime permanent ou non)
- Prendre en compte les variations de volume / débit volumique
- Ecrire les bilans de matière sur tous les types de réacteurs idéaux, sièges d'une ou plusieurs réactions ; et en déduire un temps de réaction, un volume de réacteur, un débit, une constante de vitesse, une composition
- Après avoir calculé le volume d'un réacteur tubulaire, évaluer si son dimensionnement est réaliste
- Calculer le temps de séjour et la variance réduite à partir de mesures expérimentales
- Ecrire le bilan énergétique / enthalpique / thermique sur un réacteur ; et en déduire une surface d'échangeur nécessaire, une température, un débit optimal

- **En termes de Savoir-être :**

Le savoir-être en réacteur homogène implique rigueur scientifique, esprit critique pour modéliser les mélanges idéaux (RPAC, Réacteur Piston), et respect des consignes de sécurité en laboratoire. L'étudiant doit démontrer une capacité d'analyse des bilans de matière/énergie, de la curiosité pour la cinétique et une collaboration active.

- Être précis dans les calculs et les raisonnements scientifiques.
- Vérifier les résultats et les unités.
- Chercher à comprendre les phénomènes de réaction et de cinétique.
- Poser des questions pour mieux comprendre.

TABLE DES MATIERES

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

I-1 Rappels de cinétique…… 1

I-1-1 Types de cinétique…… 1

I-1-2 Utilité de l'étude cinétique…… 1

I-1-3 Vitesse d'une espèce chimique « i »…… 1

I-2 Vitesses des réactions chimiques…… 2

I-2-1 Ordre de la réaction et constante de vitesse…… 2

I-3 Réaction stœchiométrie unique…… 3

I-4 Réaction stœchiométrie multiple…… 4

I-5 Notions de taux de conversion et d'avancement…… 5

I-5-1 Système fermé…… 5

I-5-1-1 Réaction simple…… 5

A) Taux de conversion XA…… 5

B) Degré d'avancement de la réaction ξ…… 6

C) Avancement généralisé χ…… 6

I-5-1-2 Réactions multiples…… 7

I-5-2 Système ouvert…… 7

I-5-2-1 Réaction simple…… 8

A) Degré d'avancement de la réaction ξ…… 8

B) Avancement généralisé χ…… 8

I-5-2-2 Réactions multiples…… 9

Série d'exercices N°1…… 10

Solutions de la série d'exercices N°1…… 11

Chapitre II Classification des réacteurs chimiques

II-1 Définition d'un réacteur chimique…… 15

II-2 Nature et le nombre des phases en présence…… 15

II-3 Classification des Réacteurs Chimiques…… 17

II-3-1 Classification selon les types de réacteur…… 17

II-3-1-1 Cuve…… 17

II-3-1-2 Tube…… 17

II-3-2 Classification selon les types de réaction…… 17

II-3-2-1 Phase homogène gazeuse…… 18

II-3-2-2 Phase homogène liquide…… 18

II-3-2-3 Phases hétérogène gaz – solide…… 18

A) Réacteurs gaz – solide catalytique…… 18

B) Réacteurs gaz – solide non catalytique…… 18

II-4 Le mode de fonctionnement du réacteur…… 19

II-4-1 Réacteur discontinu parfaitement agité (R.D.P.A)…… 20

II-4-2 Réacteur semi-fermé (RSF, semi-batch reactor)…… 20

II-4-3 Réacteur continu stationnaire parfaitement agité (R.C.P.A)…… 20

II-4-4 Réacteur continu tubulaire stationnaire à écoulement piston (R.C.P)…… 21

Série d'exercices N°2…… 22

Solutions de la série d'exercices N°2…… 23

Chapitre III Bilans de matière dans les réacteurs idéaux

III-1 Bilans de matière dans les réacteurs idéaux…… 26

III-1-1 Formulation générale…… 26

III-2 Réacteur fermé…… 26

III-2-1 Bilan de matière de réacteur fermé…… 27

III-2-1-1 Réaction unique…… 28

A) Temps de séjour en fonction du taux de conversion X_A…… 28

B) Temps de séjour en fonction du degré d'avancement ξ…… 29

C) Temps de séjour en fonction de l'avancement généralisé χ…… 29

III-2-1-2 Représentation graphique…… 30

III-2-2 Bilan de matière de réacteur agité continu (RAC)…… 30

III-2-2-1 Temps de passage τ…… 31

III-2-2-2 Temps de séjour moyen τ_s…… 31

III-2-2-3 Cas de réaction unique…… 32

A) Temps de passage en fonction de C_A…… 32

B) Temps de passage en fonction de l'avancement généralisé χ…… 32

C) Temps de passage en fonction du taux de conversion X_A…… 33

III-2-2-4 Représentation graphique RPA…… 33

III-2-3 Bilan de matière de réacteur Piston en régime permanent (RP)…… 34

III-2-3-1 Bilan de matière…… 34

A) Temps de passage en fonction de C_A…… 35

B) Temps de passage en fonction de l'avancement généralisé χ…… 35

C) Temps de passage en fonction du taux de conversion X_A…… 36

III-2-3-2 Représentation graphique…… 36

Série d'exercices N°3…… 38

Solutions de la série d'exercices N°3…… 40

Chapitre IV Étude des réacteurs chimiques homogènes isothermes à une réaction

IV-1 Influence des conditions physiques pour le réglage optimal du réacteur…… 43
IV-1-1 Influence de la température…… 43
IV-1-2 Influence de la pression…… 44
A) Chauffer le réacteur…… 44
B) Agitation et pression induite par la réaction…… 44
C) Pressurisation externe…… 45
D) Contrôle des vannes…… 45
IV-2 Comparaison des performances des réacteurs idéaux…… 45
IV-2-1 Influence du mode de fonctionnement (discontinu (RF) ou continu (RP))…… 45
IV-3 Comparaison des réacteurs RAC et RP. Influence de l'ordre de la réaction…… 46
IV-3-1 Réacteur piston (RP)…… 46
IV-3-2 Réacteur agité continu (RAC)…… 46
IV-4 Nombre adimensionnel de Damköhler « Da »…… 47
IV-5 Association de réacteurs continus…… 48
IV-5-1 Association en série…… 48
IV-5-2 Association en parallèle…… 49
IV-5-3 Association de réacteurs pistons…… 49
IV-5-3-1 Association en série…… 49
A) Bilan de matière dans chaque réacteur…… 50
IV-5-3-2 Association en parallèle…… 50
A) Bilan de matière sur chaque réacteur…… 50
Série d'exercices N°4…… 51
Solutions de la série d'exercices N°4…… 52

Chapitre V Réacteurs chimiques homogènes isothermes à plusieurs réactions

V-1 Définitions…… 55
V-2 Rendement et Sélectivité…… 56
V-2-1 Rendement opératoire global $Y_{P/A}$…… 57
V-2-2 Rendement relatif global (ou intégral) $\Phi_{P/A}$…… 57
V-2-3 Rendement relatif différentiel $\Phi'_{P/A}$…… 57
V-2-4 Sélectivité…… 57
V-2-4 -1 Sélectivité globale (ou intégrale)…… 58
V-2-4-2 Sélectivité différentielle (ou instantanée ou ponctuelles) $S'_{1/2}$…… 58
V-3 Distribution optimale des produits de réactions compétitives…… 58

V-4 Expressions des rendements (réactions compétitives) dans le cas des réacteurs fermé (RF) ou piston (RP)…….. 59

V-4-1 Expressions des rendements (réactions compétitives) dans le cas d'un réacteur agité continu (RAC)…… 60

V-4-3 Aspect qualitatif……..…… 60

V-4-3 Aspect quantitatif…… 61

V-4-4 Relation entre $\Phi_{P/A}$ et $\Phi'_{P/A}$……..…… 62

V-4-4-1 Cas d'un réacteur fermé (RF) ou piston (RP)…….. 62

V-4-4-2 Cas d'un réacteur agité continu (RAC)…… 62

***Série d'exercices N°5*……..…… 63**

***Solutions de la série d'exercices N°5*…….…….. 64**

Chapitre VI Réacteurs idéaux non isothermes

VI-1 Introduction……..…… 66

VI-2 Rappels de thermodynamique : influence des conditions physiques…… 66

VI-3 Premier principe de la thermodynamique…… 67

VI-3-1 Les six formes importantes d'énergie…… 67

VI-3-2 Les unités d'énergie…… 68

***A) Dimension*……..…….. 68**

***B) Unité dans le SI*……..…… 68**

VI-4 Bilans énergétiques dans les réacteurs homogènes…… 68

VI-4-1 Formulation générale…… 68

VI-4-1-1 Cas du réacteur offrant au mélange réactionnel un volume invariable…… 68

VI-4-1-2 Cas du réacteur de volume variable et de pression P uniforme…… 69

VI-4-1-3 Cas particuliers……..…… 69

VI-4-2 Réacteur fermé…… 70

VI-4-3 Réacteur ouvert en régime permanent……..…… 71

VI-4-4 Réacteur piston en régime permanent……..…… 71

VI-5 Marche adiabatique……..…… 72

VI-5-1 Réacteur fermé uniforme…… 72

VI-5-2 Réacteur agité continu adiabatique ……..…… 73

VI-5-3 Réacteur piston adiabatique……..…… 73

***Série d'exercices N°6*……..…… 75**

***Solutions de la série d'exercices N°6*……..…… 76**

❖ **Références……..……78**

Liste d'abréviations

A : surface externe, **[m^2]**.

Aj : constituant.

$\mathbf{n_0}$: nombre total de moles de constituants actifs dans l'état de référence.

$\mathbf{n_A}$: nombre de mole de A restant à l'instant t, **[mol]**.

$\mathbf{n_{A0}}$: nombre de mole de A à l'instant t = 0, **[mol]**.

$\mathbf{n_e}$,$\mathbf{n_s}$: nombre de mole à l'entrée du réacteur, sortie du réacteur, **[mol]**.

$\mathbf{n_{Aj}}$: ordres partiels de la réaction par rapport au constituant Aj.

$\mathbf{n_j^0}$: nombre de moles du constituant Aj dans l'état de référence, **[mol]**.

$\mathbf{n_j}$: nombre de mole du constituant Aj, **[mol]**.

$\mathbf{C^0}$: concentration molaire des constituants actifs dans l'état de référence, **[$mol.m^{-3}$]**.

$\mathbf{C_A^0}$: concentration molaire du constituant A dans l'état de référence, **[$mol.m^{-3}$]**.

$\mathbf{C_{Ae}}$: concentration molaire du constituant A à l'entrée du réacteur, **[$mol.m^{-3}$]**.

$\mathbf{C_{As}}$: concentration molaire du constituant A à la sortie du réacteur, **[$mol.m^{-3}$]**.

$\mathbf{C_i}$: concentration molaire à la sortie du réacteur du $i^{ème}$ réacteur, **[$mol.m^{-3}$]**.

$\mathbf{C_j}$: concentration molaire, **[$mol.m^{-3}$]**.

$\mathbf{C_m}$: concentration massique, **[$kg.m^{-3}$]**.

$\mathbf{C_n}$: concentration molaire à la sortie du nième réacteur, **[$mol.m^{-3}$]**.

$\mathbf{C_p}$: capacité calorifique molaire, **[$J.mol^{-1}.K^{-1}$]**.

$\mathbf{C_{pj}}$: capacité calorifique molaire du constituant j, **[$J.mol^{-1}.K^{-1}$]**.

$\mathbf{D_a}$: nombre adimensionnel de Damköhler.

$\mathbf{D_{aA}}$: nombre adimensionnel de Damköhler relatif au réacteur agité continu.

$\mathbf{D_{aP}}$: nombre adimensionnel de Damköhler relatif au réacteur piston.

E : énergie d'activation, **[$J.mol^{-1}$]**.

F : flux molaire, **[$mol.s^{-1}$]**.

$\mathbf{F^0}$: flux molaire total des constituants actifs dans l'état de référence, **[$mol.s^{-1}$]**.

$\mathbf{F_A}$: flux molaire du constituant A, **[$mol.s^{-1}$]**.

$\mathbf{F_{Af}}$ **,** $\mathbf{F_{As}}$: flux molaire final du constituant A à sortie du réacteur, **[$mol.s^{-1}$]**.

$\mathbf{F_{Ie}}$: flux molaire des inertes à l'entrée du réacteur, **[$mol.s^{-1}$]**.

$\mathbf{F_{Is}}$: flux molaire des inertes à la sortie du réacteur, **[$mol.s^{-1}$]**.

$\mathbf{F_j}$: flux molaire du constituant j, **[$mol.s^{-1}$]**.

$\mathbf{F_j^0}$: flux molaire du constituant j à l'état de référence, **[$mol.s^{-1}$]**.

$\mathbf{F_{je}}$: flux molaire du constituant j à l'entrée du réacteur, **[$mol.s^{-1}$]**.

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

$f(C_A)$: fonction de la concentration de l'espèce A.

f_A : fraction résiduelle de A.

H_j : enthalpie molaire partielle propre du constituant Aj, **[J.mol^{-1}]**.

H_R : l'enthalpie de l'équipement du réacteur, **[J.mol^{-1}]**.

$\overline{H}_e$: enthalpie molaire partielle du mélange à l'entrée du réacteur, **[J.mol^{-1}]**.

$\overline{H}_S$: enthalpie molaire partielle du mélange à la sortie du réacteur, **[J.mol^{-1}]**.

I : inertes.

I : rapport ou taux d'inertes **(n_I/n_0)**.

i : nombre de réactions.

j : nombre de constituants actifs.

K_C : constante d'équilibre thermodynamique relative aux concentrations.

K_P : constante d'équilibre thermodynamique relative aux pressions partielles.

k : constante de vitesse (dimension variable selon l'ordre de la réaction).

k_0 : facteur pré-exponentiel (loi d'Arrhénius) (dimension de k, variable).

n : ordre de réaction.

n : nombre de réacteur continu.

P : pression, **[Pa]**.

P_0 : pression à l'état de référence, **[Pa]**.

P_e : pression à l'entrée du réacteur.

P_e : pression à la sortie du réacteur.

P_j : pression partielle du constituant j, **[Pa]**.

Q : débit volumique, **[m^3.s^{-1}]**.

Q_0 : débit volumique à l'état de référence, **[m^3.s^{-1}]**.

Q_e : débit volumique à l'entrée du réacteur, **[m^3.s^{-1}]**.

Q_f , **Q_s** : débit volumique à la sortie du réacteur, **[m^3.s^{-1}]**.

Q_{mj} : débit massique du constituant j, **[kg.s^{-1}]**.

Q_R : débit volumique recyclé, **[m^3.s^{-1}]**.

q : puissance reçue par le système, **[W]**.

R : constante des gaz parfaits, **[J.mol^{-1}. K^{-1}]**.

R_j : vitesse de réaction du constituant Aj dans l'ensemble des réactions, **[mol^{-1}.m^{-3}.s^{-1}]**.

r_{As} : vitesse de réaction du constituant A dans les conditions de sortie, **[mol^{-1}. m^{-3}.s^{-1}]**.

r_j : vitesse de réaction du constituant Aj, **[mol^{-1}. m^{-3}.s^{-1}]**.

S_j : entropie molaire partielle propre du constituant Aj, **[J.mol^{-1}.K^{-1}]**.

T : température, **[K]**.

T_0 : température à l'état de référence, **[K]**.

t : temps, **[s]**.

t_s : temps de séjour, **[s]**.

U : énergie interne, **[J]**.

U : coefficient de transfert de chaleur à la paroi, **[$W.m^{-2}.K^{-1}$]**.

$\overline{U}_e$: énergie interne molaire partielle à l'entrée du réacteur, **[$J.mol^{-1}$]**.

$\overline{U}_S$: énergie interne molaire partielle à la sortie du réacteur, **[$J.mol^{-1}$]**.

V, **V_R** : volume du réacteur, **[m^3]**.

V_0 , **V_i** : volume total dans l'état de référence, volume du $i^{ème}$ réacteur, **[m^3]**.

X_A : taux de conversion de l'espèce A.

X_{Ae} : taux de conversion de l'espèce A à l'entrée du réacteur.

X_{As} : taux de conversion final de l'espèce A à la sortie du réacteur.

$Y_{P/A}$: rendement opératoire global.

α , ***ν***: coefficient stœchiométrique.

α_A, ν_A : coefficient stœchiométrique du constituant A.

α_j, ν_j : coefficient stœchiométrique de l'espèce j.

α_{ij}, ν_{ij} : coefficient stœchiométrique de l'espèce Aj dans la réaction i.

β : facteur d'expansion physique.

ΔC_p : variation de la capacité calorifique molaire des constituants actifs, **[$J.mol^{-1}.K^{-1}$]**.

ΔG^0 : enthalpie libre standard de la réaction, **[J]**.

ΔHi : enthalpie de réaction, **[$J.kg^{-1}$].**

ξ : degré d'avancement, **[mol]**.

ξ_e : degré d'avancement à l'entrée du réacteur, **[mol]**.

ξ_i : degré d'avancement de la $i^{ème}$ réaction, **[mol]**.

ξ_s : degré d'avancement à la sortie du réacteur, **[mol]**.

ρ : masse volumique, **[$kg.m^{-3}$]**.

τ_p : temps de passage du réacteur piston, **[s]**.

$\Phi_{P/A}$: rendement relatif global.

$\Phi'_{P/A}$: rendement relatif différentiel.

Γ_P : capacité calorifique spécifique, **[$J.mol^{-1}.K^{-1}$]**.

χ : avancement généralisé de réaction.

χ_e : avancement généralisé de réaction à l'entrée du réacteur.000

χ_i : avancement généralisé de la $i^{ème}$ réaction.

χ_s : avancement généralisé de réaction à la sortie du réacteur.

Chapitre I

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

CHAPITRE I

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

I-1 Rappels de cinétique

I-1-1 Types de cinétique

On distingue deux types de cinétique :

a. La cinétique homogène :

Le mélange réactionnel comporte une seule phase (liq ou gaz), les réactifs et les produits sont soit tous gazeux, ou bien dissout dans un solvant. (Les parois du récipient ou du réacteur n'interviennent pas dans la réaction)

b. La cinétique hétérogène :

Le mélange réactionnel comporte plusieurs phases en présence d'une phase solide.

I-1-2 Utilité de l'étude cinétique

- *Du point de vue pratique :* aboutir à une grande quantité de produits à un temps très cours.

- *Du point de vue théorique :* recherche du mécanisme réactionnel approprié pour un procédé.

I-1-3 Vitesse d'une espèce chimique « i »

Dans un système chimique de masse constante, la vitesse instantanée d'une espèce chimique « i » est la variation du nombre de moles par unité de temps.

$$r_i = \frac{dn_i}{dt} = lim\left(\frac{n_2 - n_1}{t_2 - t_1}\right)_{t_2 - t_1 \to 0} \qquad \textbf{I.1}$$

La grandeur r_j est appelée vitesse de transformation du constituant j. C'est une grandeur algébrique positive dans le cas des produits, négatives dans le cas des réactifs.

Pour la réaction : $\mathbf{aA + bB \longrightarrow cC + dD}$

Les vitesses r_A , r_B, r_C et r_D sont différentes car a, b, c et d peuvent être différents.

$$r_A = -\frac{d[A]}{dt};\ r_B = -\frac{d[B]}{dt};\ r_C = +\frac{d[C]}{dt};\ r_D = +\frac{d[D]}{dt} \qquad \textbf{I.2}$$

Soit r la vitesse globale de la réaction :

$$r = -\frac{1}{a}\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b}\frac{d[B]}{dt} = +\frac{1}{c}\frac{d[C]}{dt} = +\frac{1}{d}\frac{d[D]}{dt} \qquad \textbf{I.3}$$

I-2 Vitesses des réactions chimiques

I-2-1 Ordre de la réaction et constante de vitesse

Il a été constaté expérimentalement que la vitesse de la réaction est souvent proportionnelle à la concentration des réactifs élevée à une certaine puissance :
Soit l'équation stœchiométrique :

$$aA + bB \longrightarrow Produits$$

La loi de vitesse prend souvent la forme :

$$v = k\,[A]^{\alpha}[B]^{\beta} \qquad \textbf{I.4}$$

- k : La constante de vitesse qui dépend de la Température.
- α et β : Les ordres partiels de la réaction par rapport aux réactifs A et B. Ils sont des constantes indépendantes des concentrations et du temps.
- La somme $n=\alpha+\beta$: est appelée ordre global de la réaction.
- $[A]$ et $[B]$: Concentrations des réactifs A et B.

Nb. Ne pas confondre la stœchiométrie avec l'ordre de la réaction.

La vitesse d'une réaction chimique est la quantité de matière transformée par unité de temps et par unité d'une extensité. C'est une fonction d'état qui s'exprime en fonction de la composition locale et instantanée en mélange réactionnel, et des variables d'état physiques T et P.

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

r : vitesse de la réaction, toujours positive

$$r_j = \frac{1}{V}\frac{dn_j}{dt} \qquad \textbf{I.5}$$

$\mathbf{r_j = \alpha_j}$ r, vitesse de production de A_j

La vitesse de réaction chimique homogène s'écrit :

$$r = \frac{dn_j}{\alpha_j V dt} \qquad \textbf{I.6}$$

L'unité de la constante de vitesse k varie en fonction de l'ordre (n) de la réaction. Il est également possible de déterminer l'ordre de la réaction à partir de l'unité de la constante de vitesse.

I-3 Réaction stœchiométrie unique

La stoechiométrie d'une réaction chimique détermine les proportions suivant lesquelles réagissent ou se forment les différents constituants. Elle se traduit par une équation de bilan qui indique les nombres de moles consommées et produites

$$\mathbf{A \longrightarrow B}$$

$$\sum \alpha_j A_j = 0 \qquad \textbf{I.7}$$

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

$\alpha_j < 0$ Pour les réactifs,

$\alpha_j > 0$ Pour les produits

$\alpha_j = 0$ pour les inertes, solvants et catalyseurs.

Soit la réaction de Deacon : $\mathbf{4HCl + O_2 \longrightarrow 2Cl_2 + 2H_2O}$

En posant $\mathbf{A_1 = HCl}$, $\mathbf{A_2 = O_2}$, $\mathbf{A_3 = Cl_2}$ et $\mathbf{A_4 = H_2O}$, cette réaction s'écrit suivant l'équation stœchiométrique :

$$\mathbf{-4A1 - A2 + 2A3 + 2A_4 = 0}$$

I-4 Réaction stœchiométrie multiple

Les réactions complexes ou a stœchiométries multiples sont un amalgame de plusieurs réactions successives et /ou parallèles qui se passe en plusieurs étapes entre plusieurs constituants, on les schématise par : $\sum \alpha_{ij}.A_j=0$ **I.8**

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

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

$$R_j = \sum \alpha_{ij} r_i \qquad \textbf{I.9}$$

Exemple 2

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

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O \qquad i = 1$$

$$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2 \qquad i = 2$$

Dans ce système de réactions se trouvent six constituants (j = 1,2, …, 6) et trois réactions (i = 1, 2). En posant A_1 = CH4, A_2 = O_2, A_3 = CO_2, A_4 = H_2O, A_5 = CO et A_6 = H_2, ces réactions multiples s'écrivent suivant l'équation stœchiométrique :

$$-A1 - 2A2 + A3 + A4 = 0 \qquad i = 1$$

$$-A1 - A4 + A5 + 3A6 = 0 \qquad i = 2$$

La vitesse de réaction des constituants est :

$$R_1 = r_1 - r_2$$

$$R_2 = -2r_1$$

$$R_3 = +r_1$$

$$R_4 = +r_1 - r_2$$

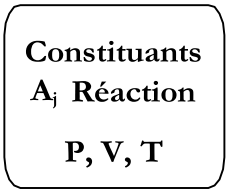
$$R_5 = +r2$$

$$R_6 = +3\,r_2$$

I-5 Notions de taux de conversion et d'avancement

I-5-1 Système fermé

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



Système fermé

Tels que ; P est la pression, V est le volume du réacteur et T la température

I-5-1-1 Réaction simple

A) Taux de conversion XA

Dans le cas d'une opération mettant en jeu une seule réaction, on caractérise le déroulement de cette réaction à l'aide d'un taux de conversion. Il est toujours défini par rapport à un réactif clé que l'on choisit. Généralement c'est le réactif présent en défaut étant donnés d'une part la stœchiométrie de la réaction, et d'autre part les nombres de moles initiaux de réactifs pour une opération discontinue ou les débit (flux) molaires entrants pour une opération continue. Ce réactif est parfois appelé réactif limitant. Si A est le réactif clé (en général le réactif limitant).

$$\alpha_1 A + \alpha_2 B \rightarrow \alpha_3 R$$

A est le réactif limitant ou réactif clé. $\mathbf{t = 0 \rightarrow n_A = n^0_A}$

A $t \neq 0 \rightarrow n_A$ (nombre de moles de A restant à l'instant t) Donc, la quantité de A convertie à l'instant t est $\mathbf{n^0_A - n_A}$.

$$\mathbf{X_A = (n^0_A - n_A) / n^0_A} \qquad \mathbf{I.10}$$

$\mathbf{n_A}$ **et** $\mathbf{n^0_A}$ **:** nombre de moles respectif de A au temps t et à l'état initial

$$\mathbf{n_A = n^0_A - n^0_A X_A} \qquad \mathbf{I.11}$$

$$\mathbf{n_A = n^0_A (1-X_A)} \qquad \mathbf{I.12}$$

B) Degré d'avancement de la réaction ξ

Le degré d'avancement d'une réaction *i* est noté ξ_i. Il est tel que la variation élémentaire du nombre de moles de l'espèce j au cours de la réaction *i* est :

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

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

$$\xi = (n^0_j - n_j) / \alpha_j \qquad \text{I.13}$$

D'où :

$$n_j = n^0_j + \alpha_j \xi \qquad \text{I.14}$$

C) Avancement généralisé χ

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

$$n_j = n_j^0 + \alpha_j n^0 \chi \qquad \text{I.15}$$

$n^0 = \sum n_j^0$ nombre de moles total des constituants actifs dans l'état de référence

$$\chi = \frac{n_j - n_j^0}{\alpha_j n^0} = \frac{\xi}{n^0} \qquad \text{I.16}$$

✓ **Relation entre X_A, ξ et χ**

A partir des équations de Taux de conversion et de degré d'avancement, Avancement généralisé

$n_A = n_A^0 - n_A^0 X_A \Rightarrow n_A^0 - n_A = X_A$

$n_j = n_j^0 + \alpha_j \xi \Rightarrow n_A^0 - n_A = -\alpha_j \xi$

$n_j = n_j^0 + \alpha_j n^0 \chi \Rightarrow n_A^0 - n_A = -\alpha_j n^0 \chi$

$$\Rightarrow \xi = n^0 \chi = \frac{n_A^0 X_A}{-\alpha_j} \qquad \text{I.17}$$

Dans le cas où la réaction se fait partir d'un réactif unique : **A → produits, $n^0 = n_A^0$** et **$\alpha_A = -1$**, dans ce cas, l'avancement généralisé est confondu avec le taux de conversion : **$\chi = X_A$**.

I-5-1-2 Réactions multiples

Les réactions complexes ou à stœchiométries multiples sont un amalgame de plusieurs réactions successives et /ou parallèles qui se déroulent en plusieurs étapes entre plusieurs constituants.

L'équation stœchiométrique relative aux réactions multiples est suivant l'équation :

$$\sum \alpha_{ij} . A_j = 0 \qquad \text{I.8}$$

α_{ij} est le coefficient stœchiométrique du constituant A_j dans la réaction de rang $i^{ème}$

Pour un système fermé, les quantités de matière des constituants du mélange réactionnel peuvent être exprimées en fonction de ξ et χ comme suit :

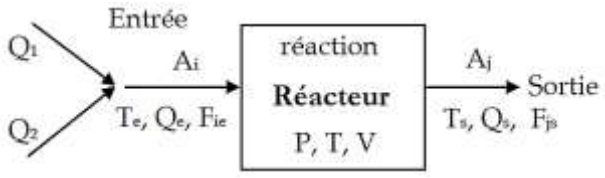
$$n_j = n_j^0 + \sum \alpha_{ij} \xi_i \qquad \text{I.18}$$

$$n_j = n_j^0 + n^0 \sum \alpha_{ij} \chi_i \qquad \text{I.19}$$

ξi et χi sont respectivement le degré d'avancement et l'avancement généralisé de la $i^{ème}$ réaction.

I-5-2 Système ouvert

Étant donné qu'il ne s'accumule pas de matière dans le système, les contraintes stœchiométriques s'appliquent aux débits molaires des constituants à l'entrée (**indice e**) et à la sortie (**indice s**). Un système ouvert échange de la matière avec l'extérieur : par l'alimentation (ou l'entrée) et par le soutirage (ou la sortie). Les contraintes stœchiométriques de la réaction s'appliquent aux quantités d'espèces chimiques consommées ou produites à l'intérieur du système.



Système ouvert

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

$$Q_e = Q_1 + Q_2 \quad \text{I.20}$$

$$F_j = Q_j . C_j \quad \text{I.21}$$

C : Concentration molaire du constituant j, **mol.m^{-3}**

F_j : Flux molaire du constituant j, **mol.s^{-1}**

F_j^0 : Flux molaire du constituant j à l'état de référence, **mol.s^{-1}**

F_{je} : Flux molaire du constituant j à l'entrée du réacteur, **mol.s^{-1}**

F_{js} : Flux molaire du constituant j à la sortie du réacteur, **mol.s^{-1}**

Q_0 : Débit volumique à l'état de référence, **m^3.s^{-1}**

Q_e, Q_s : Débit volumique à l'entrée et à la sortie du réacteur, **m^3.s^{-1}**

I-5-2-1 Réaction simple

$$A \longrightarrow B$$

Dans un système ouvert, le flux molaire F_j peut être exprimé en fonction de ξ et χ en tout point de l'écoulement permanent :

A) Degré d'avancement de la réaction ξ

$$F_j = F_j^0 + \alpha_j \xi \quad \text{I.22}$$

A l'**entrée** du réacteur : $F_{je} = F_j^0 + \alpha_j \xi_e$ **I.23**

A la **sortie** du réacteur : $F_{js} = F_j^0 + \alpha_j \xi_s$ **I.24**

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

B) Avancement généralisé χ

$$F_j = F_j^0 + \alpha_j F^0 \chi \quad \text{I.25}$$

F^0 est le flux molaire total des constituants actifs dans l'état de référence :

$$F^0 = \sum F_j^0 \quad \text{I.26}$$

A l'entrée du réacteur : $F_{je} = F_j^0 + \alpha_j F^0 \chi_e$ **I.27**

A la sortie du réacteur : $F_{js} = F_j^0 + \alpha_j F^0 \chi_s$ **I.28**

Entre l'entrée et la sortie du réacteur : $F_{js} - F_{je} = \alpha_j F^0 (\chi_s - \chi_e)$

Si l'état de référence (t=0) est confondu avec l'entrée du réacteur $\Rightarrow$ $F_j^0 = F_{je}$, $\xi_e = 0$ et $\chi_e = 0$.

Donc les équations et peuvent s'écrire :

$$F_{js} = F_j^0 + \alpha_j \xi_s F_{js} \quad \text{I.29}$$

$$F_{js} = F_j^0 + \alpha_j F^0 \chi_s \quad \text{I.30}$$

On peut noter ξ_s par ξ et χ_s par χ

I-5-2-2 Réactions multiples

Pour un système ouvert, les flux molaires des constituants du mélange réactionnel peuvent être exprimés en fonction de ξ et χ comme suit

$$F_j = F_j^0 + \sum \alpha_{ij} \xi_i \quad \text{I.31}$$

$$F_j = F_j^0 + F^0 \sum \alpha_{ij} \chi_i \quad \text{I.32}$$

ξ_i et χ_i sont respectivement le degré d'avancement et l'avancement généralisé de la $i^{ème}$ réaction.

Série d'exercices N°1

Exercice 1

Lorsqu'on étudie, à **48 °C**, la réaction de décomposition du chlorure de benzène diazonium :

$$C_6H_5N_2Cl \rightarrow C_6H_5Cl + H_2$$

On trouve que le réactif est à moitié décomposé au bout de **16,4 min**, quelle que soit sa concentration initiale.

A) Ordre de la réaction

B) Constante de vitesse k –Unité

C) Au bout de combien de temps le réactif est-il décomposé à **80 %** ?

Exercice 2

Le gaz azométhane se décompose suivant une réaction d'ordre **1** :

$$H_3C\text{-}N{=}N\text{-}CH_3 \rightarrow C_2H_6 + N_2$$

A **287 °C**, on mesure la pression initiale P_0 **= 160 mm Hg**, et la pression totale au bout de **t = 100 s, P = 161,6 mm Hg**.

-Calculer les pressions partielles des produits obtenus ?

Exercice 3

On introduit **0,01 mole** de soude et **0,01 mole** d'un ester soluble, l'acétate de méthyle dans un litre d'eau à **27 °C**. Sachant que la réaction :

$$CH_3COOCH_3 + OH^- \rightarrow CH_3COO^- + CH_3OH$$

Est d'un ordre égal à **2** et qu'au bout de **2 heures**, les ¾ de l'ester sont saponifiés

- **calculer la constante de vitesse et le temps de demi- réaction.**

La vitesse de la réaction est multipliée par **4** lorsqu'on passe de **27 °C** à **127 °C**.

- **Calculer le temps de demi-réaction à 127 0C ainsi que l'énergie d'activation ?**

Exercice 4

La réaction **A → B**, à la constante de vitesse **k = 0,01 l.mol^{-1} .s^{-1} à 100 °C** et **k = 2x(0,01) l.mole^{-1} .s^{-1}** à **200 °C**.

- **Quel est l'ordre de cette réaction ?**

A) Etablir la relation liant le temps aux concentrations

B) Etablir la relation donnant le temps de demi-réaction ?

C) Calculer l'énergie d'activation ?

Exercice 5

Montrer que pour une réaction réversible d'ordre **1**, le temps **t** s'exprime par la relation suivante :

$$t = \frac{1}{k_1 + k_2} \text{Ln} \frac{x_\infty}{x_\infty - x}$$

Exprimer la constante d'équilibre de la réaction **A** $\rightleftharpoons$ **B** en fonction de **a**, **x** et **x∞** .

Solutions de la série d'exercices N°1

Exercice 1

$[A]_0$: concentration initiale

[A] : concentration finale

$$[A] = \frac{[A]_0}{2} \Longrightarrow t_{1/2} = 16{,}4 \text{ min} \Longrightarrow \text{ordre 1}$$

$$\text{Ordre 1} : t_{1/2} = \frac{\text{Ln2}}{k} \Longrightarrow k = \frac{\text{Ln2}}{t_{1/2}} = \frac{0{,}69}{16{,}4} = 0{,}062 \text{ min}^{-1}$$

$$\text{Ordre 2} : t_{1/2} = \frac{1}{k\,a} = \frac{1}{k\,[A]_0}$$

t = ?

$$\text{Reste} : \frac{100}{100} - \frac{80}{100} = \frac{20}{100}$$

$$[A] = \frac{20}{100}[A]_0 \Longrightarrow x = \frac{80}{100}[A]_0,$$

$$\text{Ln}\frac{[A]_0}{[A]} = k\,t \Longrightarrow t = \frac{1}{k}\text{Ln}\frac{[A]_0}{[A]} \Longrightarrow t = \frac{1}{0{,}042}\text{Ln}\frac{\frac{100}{100}}{\frac{20}{100}} = \frac{1}{0{,}04}\text{Ln}5 = 40 \text{ min}$$

Exercice 2

	$H_3C\text{-}N{=}N\text{-}CH_3 \rightarrow C_2H_6 + N_2$			Total
t =0	P_0	0	0	P_0
t =100 s	P_0-x	x	x	P_0+x

P_0 =160 mm Hg

P_T = 161,6 mm Hg à t =100 s

$P(C_2H_6) = P(N_2) = x$

$P_0+x = 161{,}6$ mm Hg $\Longrightarrow x = P(C_2H_6) = P(N_2) = 161{,}6\text{-}160 = 1{,}6$ mm Hg

Ordre 1: $\text{Ln}\frac{[A]_0}{[A]} = k\,t$

$PV = nRT \Rightarrow p = \frac{n}{V}RT = [\,]RT \Rightarrow [A]_0 = \frac{P_0}{RT}$ et $[A] = \frac{P}{RT} \Rightarrow Ln\,\frac{P_0}{P} = RT$

$P_0 = 160$ mmHg

$P = P_0\text{-}x = 160 - 1{,}6 = 158{,}4$ mm Hg à t= 100 s

$Ln\frac{160}{158{,}4} = k\,100 \Rightarrow k = \frac{1}{100}Ln\frac{160}{158{,}4} \Rightarrow k \sim 10^{-4}s^{-1}$

$t_{1/2} = \frac{Ln2}{k} = \frac{0{,}69}{10^{-4}} = 0{,}69\ 10^{+4}$ s

Exercice 3

	$CH_3COOCH_3 + OH^- \rightarrow CH_3COO^- + CH_3OH$		
t= 0	a	0	0
t= 27 ^{0}C	a-x	x	x

C'est une réaction d'ordre 2 :

$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt$

$[A]_0 = a = \frac{4}{4}[A]_0$, $[A] = a - x \Rightarrow x = \frac{3}{4}[A]_0$

$[A] = \frac{4}{4}[A]_0 - \frac{3}{4}[A]_0 = \frac{1}{4}[A]_0$

$\frac{4}{[A]_0} - \frac{1}{[A]_0} = kt \Rightarrow \frac{3}{[A]_0} = kt \Rightarrow k = \frac{3}{[A]_0 2} = \frac{3}{10^{-2}\,2} = 150\frac{mol}{l}/H$

$[A] = \frac{[A]_0}{2} = \frac{a}{2}$

$\frac{1}{\frac{a}{2}} - \frac{1}{a} = kt_{1/2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{k\,a} = \frac{1}{150\ 10^{-1}} = \frac{100}{150} = \frac{2}{3}H$

à 27 ^{0}C $\Rightarrow$ k= 150 mole/l/H

à 127 ^{0}C $\Rightarrow$ k= 4x150 mole/l/H

$\Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{k\,a} = \frac{1}{600\ 10^{-2}} = \frac{1}{6} = 10$ min

$k = Ae^{-\frac{E_a}{kT}}$

$$\Rightarrow \begin{cases} Lnk_1 = LnA - \frac{E_a}{RT_1} \\ Lnk_2 = LnA - \frac{E_a}{RT_2} \end{cases}$$

$$\Rightarrow Lnk_2 - Lnk_1 = LnA - LnA + \frac{E_a}{RT_1} - \frac{E_a}{RT_2} \Rightarrow Ln\frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

$$\Rightarrow E_a = R\frac{Ln\frac{k_2}{k_1}}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)} = 2\frac{Ln4}{\left(\frac{1}{300} - \frac{1}{400}\right)} = 3312\ Cal$$

Exercice 4

$k_1 = 0{,}01$ l.mole^{-1}.s^{-1} à $T_1 = 100\ ^0C + 273 = 373\ ^0K$.

$k_2 = 2x(0{,}01)$ l.mole^{-1}.s^{-1} à $T_2 = 200\ ^0C + 273 = 473\ ^0K$.

a) Ordre n= ? (n= 2)

b)

	A → B	
t= 0	a	0
Eq	a-x	x

$$\frac{-d(a-x)}{dt} = k(a-x)^2 \Rightarrow \frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = kt \text{ ou } \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt$$

c) $[A] = \frac{[A]_0}{2} \Rightarrow k\,t_{1/2} = \frac{2}{[A]_0} - \frac{1}{[A]_0} = \frac{1}{[A]_0}$

$$k_1 = \frac{1}{k[A]_0} = \frac{1}{k\,a}$$

Avec $a = [A]_0$

d) Ea= ?

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{kT}}$$

$$\Rightarrow \begin{cases} Lnk_1 = LnA - \frac{E_a}{RT_1} \\ Lnk_2 = LnA - \frac{E_a}{RT_2} \end{cases}$$

$$\Rightarrow Lnk_2 - Lnk_1 = LnA - LnA + \frac{E_a}{RT_1} - \frac{E_a}{RT_2} \Rightarrow Ln\frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

$$\Rightarrow E_a = R\frac{Ln\frac{k_2}{k_1}}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)} = 2\frac{Ln\frac{2\,10^{-2}}{10^{-2}}}{\left(\frac{1}{373} - \frac{1}{473}\right)}\ Cal$$

Exercice 5

$$A \underset{K_2}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}} B$$

t= 0	a	0
t≠ 0	a-x	x
Eq	$a-x_\infty$	x_∞

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x) - k_2x \ (1)$$

$$0 = k_1(a-x_\infty) - k_2x_\infty \ (2)$$

$$(1) - (2) \Longrightarrow \frac{dx}{dt} = k_1(a-x) - k_2x - k_1(a-x_\infty) + k_2x_\infty$$

$$\Longrightarrow \frac{dx}{dt} = k_1a - k_1x - k_2x - k_1a + k_1x_\infty + k_2x_\infty$$

$$\Longrightarrow \frac{dx}{dt} = -x(k_1+k_2) + x_\infty(k_1+k_2) = (k_1+k_2)(x_\infty - x)$$

$$\Longrightarrow \frac{dx}{(x_\infty - x)} = (k_1+k_2)\,dt$$

On pose : $u = x_\infty - x \Longrightarrow du = -dx$

$$\Longrightarrow \int -\frac{du}{u} = \int (k_1+k_2)\,dt \Longrightarrow -Ln(x_\infty - x) = (k_1+k_2)t + C^{ste}$$

Si $t=0 \Longrightarrow x=0 \Longrightarrow C^{ste} = -Lnx_\infty \Longrightarrow Lnx_\infty - Ln(x_\infty - x) = (k_1+k_2)t$

A l'équilibre : $V_1 = V_2$,

$$\frac{dx}{dt} = 0 \Longrightarrow k_1(x - x_\infty) = k_2x_\infty$$

$$\frac{1}{k} = \frac{k_2}{k_1} = \frac{a-x_\infty}{x_\infty} \Longrightarrow k = \frac{x_\infty}{a-x_\infty}$$

Chapitre II

Classification des réacteurs chimiques

Chapitre II Classification des réacteurs chimiques

II-1 Définition d'un réacteur chimique

D'une manière très large, un réacteur chimique est toute portion de l'espace où peu se déroule une transformation chimique. La figure **1** montre que le réacteur constitue le cœur des unités de fabrication chimique. Le fonctionnement de réacteur conditionne en grande partie les installations placées en amont (préparation des charges de réactif, choix des conditions de température et de pression) et les installations situées en aval (dispositifs de séparation des produits notamment).

Même si ce type d'appareils apparaît comme un composant industriel complexe, on peut toutefois définir un certain nombre de critères de classification en se référant aux caractéristiques les plus apparentes à l'échelle macroscopique. En effet, ces critères de classification vont nous permettre de définir un ensemble de catégories de réacteurs et identifier ainsi un quelconque réacteur selon ces caractéristiques pour le classer sous la catégorie appropriée. Dans ce sens, les critères de classification à l'échelle macroscopique d'un réacteur chimique sont définis comme suite : le nombre et la nature des phases en présence ; le mode de fonction du réacteur ; le mode d'activation et de la transformation chimique.



Figure II.1 : Réacteur homogène.

II-2 Nature et le nombre des phases en présence

Le tableau **1** résume les principaux critères de classification des transformations chimiques.

Parmi les critères énumérés, celui qui domine imprime le plus souvent sa marque à la conception et au fonctionnement du réacteur : dans une réaction gaz/solide, des facteurs déterminants sont les transferts de matière et de chaleur entre phases ; dans une réaction à

stœchiométrie unique, on se préoccupe en général d'obtenir le taux de conversion maximal au moindre coût dans le réacteur le plus petit possible, ou dans le plus court temps possible, alors que dans une réaction à stœchiométrie multiple, l'obtention d'une sélectivité élevée prime sur le taux de conversion si le recyclage des substances non converties n'est pas trop coûteux ; dans une réaction exothermique équilibrée, le réglage de la température est capital ; enfin, lorsque l'efficacité de la transformation repose entièrement sur le choix d'un bon catalyseur, le génie de la réaction chimique se tourne à nouveau vers les facteurs chimiques.

Tableau 1 - Classification des transformations chimiques

Critère	Type de réactions	Exemples industriels Phases gazeuses liquide (L ou solide (S)
Phases en présence	Homogènes (1 phase)	-Chloration de l'éthylène -Vapocraquage
	Hétérogènes 2 phases……	-Absorption de CO_2 dans les éthanolamines (G/L) -Nitration des aromatiques (L/L) -Synthèse de NH_3 (G/S catalytique)
	3 Phases……	-Hydrodésulfuration d'une coupe pétrolière (G/L/S catalytique)
Stœchiométrie	À stœchiométrie unique	Synthèses de SO_3, de NH_3
	À stœchiométrie multiple (existence de réactions secondaires)	Chloration du benzène
Équilibre	Irréversibles dans les conditions opératoires	Polymérisation du styrène
	Équilibrées dans les conditions opératoires	Synthèses du méthanol, de l'urée
Thermicité	Athermiques ($\Delta H \approx 0$)	Estérification de l'éthanol
	Endothermiques ($\Delta H > 0$)	Déshydrogénation de l'éthylbenzène en styrène
	Exothermiques ($\Delta H < 0$)	Oxydation de l'orthoxylène en anhydride phtalique

Le tableau **2** rassemble des éléments de classification des réacteurs chimiques. La combinaison des divers régimes, des modes de mise au contact des phases en présence, ainsi que l'association de zones à régime d'écoulement défini permettent de classer la plupart des réacteurs industriels.

Critère de classification	Type de réacteur	Description	Exemple d'utilisation
Mode d'opération (Évolution dans le temps)	**Réacteur discontinu (fermé ou batch)**	Aucun échange de matière pendant la réaction. Fonctionne en régime transitoire.	Polymérisation, chimie fine, production en petits lots.
	Réacteur semi-continu (semi-fermé)	Un réactif est ajouté ou extrait progressivement en cours d'opération.	Chlorations organiques, maîtrise des réactions exothermiques.
	Réacteur continu (ouvert)	Les réactifs entrent et les produits sortent en continu. Fonctionne en régime permanent.	Industrie pétrochimique de gros tonnage.
Type d'écoulement (pour les réacteurs continus)	**Réacteur Continu Parfaitement Agité (RCPA)**	Mélange instantané et homogène dans tout le volume. Composition uniforme à la sortie.	Réactions lentes, homogènes ou hétérogènes en phase L .
	Réacteur Piston (RP)	Écoulement idéal sans mélange longitudinal. La concentration évolue le long du tube.	Réactions rapides en phase G ou L.
Nombre de phases en présence	**Homogène**	Une seule phase fluide (gaz ou liquide).	Classification des réacteurs chimiques en phase L ou G simple.
	Hétérogène (polyphasique)	Implique plusieurs phases (gaz-liquide, gaz-solide, liquide-solide).	Procédés catalytiques, oxydation, hydrogénation.

II-3 Classification des Réacteurs Chimiques

L'union réacteur-réaction chimique va être principalement conditionnée par trois facteurs spécifiques, à savoir le réacteur, l'opération et le type de réaction.

II-3-1 classification selon les types de réacteur

Actuellement, il est considéré qu'il y a deux types de réacteur industriels. Ce sont la cuve et le tube.

II-3-1-1 Cuve

Le réacteur est un récipient où les trois dimensions sont comparables. Il est presque toujours muni d'un dispositif qui assure une agitation du mélange réactionnel. Le rapport surface sur volume n'est pas très grand.

II-3-1-2 Tube

Le réacteur est un tube caractérisé par une certaine longueur où le mélange réactionnel se déplace à la manière d'un piston. Le rapport surface sur volume est assez grand.

II-3-2 Classification selon les types de réaction

Parmi les réactions chimiques industrielles, il est reconnu 7 grandes espèces de réactions.

Les réactions peuvent se dérouler totalement en phase vapeur ou liquide et il est alors dit que la réaction a lieu en phase homogène.

Si les réactions se déroulent dans deux ou plusieurs phases, c'est-à-dire des combinaisons entre les phases vapeur, liquide et solide, alors les réactions se passent en phase hétérogène.

Les réactions homogènes se produisent uniformément dans le volume ; ce qui rend plus aisés les transferts de matière. Le revers se situe dans les réactions fortement exothermiques, le contrôle de la température risque de poser des problèmes de transfert de chaleur. Ces réactions ne sont pas très répandues dans l'industrie, sauf si cela se passe en phase gazeuse.

Les réactions hétérogènes se produisent dans un petit volume bien déterminé, d'ailleurs lié à l'hétérogénéité du milieu (le contact des réactifs n'est possible qu'à l'interface entre les phases). Ceci rend les transferts de matière et aussi de chaleur encore beaucoup plus cruciaux et délicats.

II-3-2-1 Phase homogène gazeuse

Ces réactions sont toujours réalisées dans des réacteurs tube (un ou plusieurs) fonctionnant en continu. Le diamètre du tube est de l'ordre du cm (ou dm) et sa longueur varie d'un mètre à plusieurs dizaines de mètres. Le débit est assez élevé pour que l'écoulement soit turbulent (donc bien mélangé localement), la température et la pression sont généralement élevées.

II-3-2-2 Phase homogène liquide

Ces réactions sont réalisées dans un réacteur cuve en opération discontinue ou continue. Le volume du réacteur peut varier de quelques litres à quelques dizaines de milliers de litres.il est aussi possible d'utiliser des réacteurs tube pour des raisons pratiques de mise en œuvre. En tout cas, si la réaction est très rapide et exothermique et que le liquide est plutôt visqueux, le réacteur cuve doit plutôt s'imposer car une bonne agitation à l'intérieur peut assurer un bon transfert de chaleur.

II-3-2-3 Phases hétérogène gaz – solide

Ces réactions impliquent un ou plusieurs solides comme catalyseurs ou comme réactifs, avec un ou plusieurs gaz. L'opération sur le gaz sera nécessairement continue et dans des réacteurs tube, tandis que pour la phase solide, elle pourra être continue ou discontinue.

Ces types de réaction sont représentés dans 80% des cas de la chimie industrielle.

A) ***Réacteurs gaz – solide catalytique,*** le solide agit comme un catalyseur qui accélère la réaction sans être consommé.

❖ **Réacteurs à lit fixe**

Le solide catalytique est immobile.

Le gaz traverse une couche fixe de particules.

❖ **Réacteurs à lit fluidisé,** le gaz traverse le lit de particules solides à une vitesse suffisante pour mettre les solides en suspension (comportement d'un fluide).

❖ **Réacteurs à lit mobile,** le solide descend lentement par gravité tandis que le gaz circule généralement à contre-courant.

B) Réacteurs gaz – solide non catalytique, *le* solide est un réactif chimique qui se consomme ou se transforme au cours du procédé.

❖ **Réacteurs à lit fixe ou à cuve/four à lit mobile**

Le solide réactif est chargé en vrac et traversé par le gaz réactif.

❖ **Réacteurs à lit fluidisé pour solide consommable**

Le solide réactif s'use et s'emporte ou est renouvelé en continu.

❖ **Réacteurs à lit transporté**

Le gaz entraîne à grande vitesse les particules solides dans un tube vertical.

II-4 Le mode de fonctionnement du réacteur

Tableau II-3 Représente les modes de fonctionnement discontinu ou à écoulement stationnaire.

Critères	Caractéristiques
Circulation du mélange réactionnel	♦ Discontinu (ou fermé RF) ♦ Semi-continu (ou semi-fermé RSF) ♦ Continu (ou ouvert)
Evolution dans le temps	♦ Régime transitoire (opération discontinue ou démarrage ou arrêt des opérations continues) ♦ Régime permanent (ou stationnaire) marche continue des réacteurs ouverts
Degré de mélange	♦ Réacteur parfaitement agité de concentrations et température uniformes : ✓ Réacteur discontinu agité (RDA couramment appelé réacteur fermé RF) et réacteur semi continu agité (couramment appelé réacteur semi fermé (RSF) ✓ Réacteur continu stationnaire parfaitement agité (RCPA couramment appelé parfaitement agité RPA), ♦ Réacteur continu tubulaire stationnaire à écoulement piston (RCP) ou simplement réacteur piston (RP) (progression de la charge sans mélange)
Nature des phases	Réacteur monophasique : gaz (G), liquide (L). Réacteur biphasique : G+L, L_l+L_2, G+S (solide), L+S Réacteur polyphasique : [G+L+S], [G+ L_l+L_2], [S+ L_l+L_2],...

Ce tableau présente la classification des réacteurs chimiques, qui repose sur quatre critères essentiels : la circulation du mélange réactionnel, le régime de fonctionnement, le degré de mélange et la nature des phases. Ces critères permettent de distinguer les différents types de réacteurs en fonction de leur mode de fonctionnement, de la répartition des concentrations et de la température, ainsi que des phénomènes de transfert de matière et de chaleur. Ils sont indispensables pour comprendre, choisir et modéliser un réacteur dans un procédé industriel.

II-4-1 Réacteur discontinu parfaitement agité (RDPA)

Réacteur fermé (batch reactor,): Réacteur discontinu parfaitement agité (RDPA) ou réacteur fermé (RF) comme le montre la figure II.2. Les réactifs sont initialement introduits dans le réacteur, bien mélangés, et laissés dans l'appareil de manière ce que la réaction se déroule pendant un certain temps. Le mélange résultant est ensuite déchargé. Il s'agit d'une opération non stationnaire où la composition du mélange change avec le temps mais tout instant uniforme dans l'appareil.

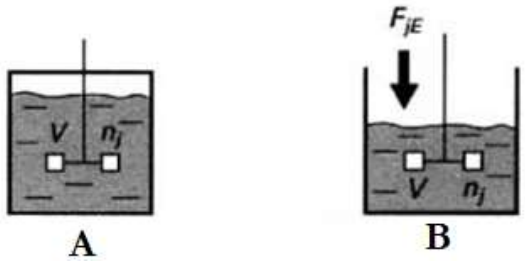


Figure II.2 : A, Réacteur fermé agité. **B,** Réacteur semi-fermé agité.

II-4-2 Réacteur semi-fermé (RSF, semi-batch reactor)

Réacteur discontinu agité. Certains constituants sont ajoutés (ou soustraits) à la charge en cours de réaction en un mode non stationnaire. Le réacteur semi-fermé est un dispositif extrêmement utilisé dans l'industrie, en particulier dans les opérations de chimie fine (produits chimiques de spécialité tels que les pesticides, les pigments, les arômes et les cosmétiques).

II-4-3 Réacteur continu stationnaire parfaitement agité (R.C.P.A)

Ouvert-RCPA (Continuous Stirred Tank Reactor CSTR) noté également : Réacteur continu stationnaire parfaitement agité (R.C.P.A) ou réacteur agité continu (RAC) ou encore réacteur agité ouvert (RAO), la figure II.3 illustre le fonctionnement du RCPA.

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

Réacteur continu stationnaire parfaitement agité. Il s'agit d'un réacteur de type stationnaire à écoulement idéal dont le contenu est bien mélangé et uniforme. Le débit de sortie a donc la même composition que le fluide dans le réacteur.

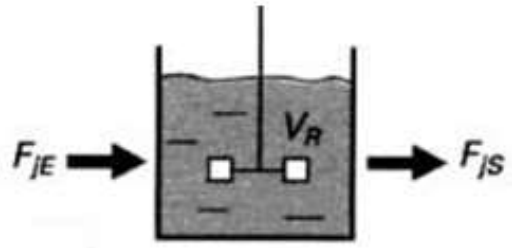


Figure II.3 : Réacteur agité continu.

II-4-4 Réacteur continu tubulaire stationnaire à écoulement piston (R.C.P)

Ouvert-RCP : Réacteur continu tubulaire stationnaire à écoulement piston (RCP, figure II.4) ou réacteur piston (RP) (Plug Flow Reactor (PFR) ou Piston Flow Tubular Reactor (PFTR)). Il s'agit également d'un réacteur de type stationnaire à écoulement idéal. Il est caractérisé par le fait que l'écoulement du fluide à travers le réacteur est ordonné, aucun élément ne se mélangeant avec un autre ou ne dépassant un autre.

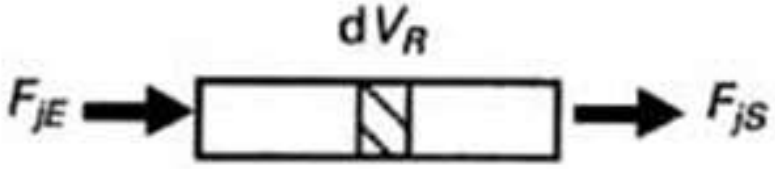


Figure II.4 : Réacteur piston.

La diffusion latérale est autorisée, mais le mélange axial (dans la direction d'écoulement) est supposé nul. La condition nécessaire et suffisante pour l'existence d'un écoulement de type piston dans le réacteur est que le temps de séjour dans le réacteur est le même pour tous les éléments du fluide.

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

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

La réaction peut être irréversible ou réversible. Elle pourra être endo ou exothermique.

($\Delta H > 0$ ou $\Delta H < 0$ respectivement).

Série d'exercices N°2

Exercice 1

L'action de l'iodure de méthyle sur la triméthylamine en solution dans le tétrachlorure de carbone est schématisée par la réaction : $\mathbf{CH_3I + (C_2H5)_3N \longrightarrow [CH_3\text{-}N^+\text{-}(C_2H_5)_3] + I^-}$

-Trouver l'équation de la vitesse de la réaction dans les deux cas suivants :

1er cas : alimentation équimolaire : $\mathbf{[amine] = C_A^0 = C_B^0 = 0{,}224\ mol.\ L^{-1}}$

Temps (min)	0	2	10	20	40	90	150	200
C_A (mol. L^{-1})	0,224	0,221	0 ,212	0,201	0,183	0,149	0,122	0,106

2ème cas : $[amine] = C_A^0 = 0{,}403\ mol.\ L^{-1}$, $C_B^0 = 0{,}046\ mol.\ L^{-1}$

Temps (min)	0	13	26	43	65	90	170
C_A (mol. L^{-1})	0,403	0,397	0,392	0,386	0,38	0,375	0,365

Exercice 2

La réaction de décomposition en phase gazeuse de l'éther diméthylique (A) : $\mathbf{CH_3OCH_3 \longrightarrow CH_4+CO+H_2}$ **(ou A $\longrightarrow$ B+C+D)** est réalisée dans un réacteur fermé isotherme (T=552°C) à volume constant. A l'aide des données suivante, **déterminer l'équation de la vitesse de la réaction :**

Temps (s)	0	57	85	114	145	182	219	261	299
P(mmHg)	420	584	662	743	815	891	954	1013	1054

Exercice 3

On produit un sel d'ammonium quaternaire à partir de la réaction entre l'iodure de méthyle et le p-diméthyle toluidine : $\mathbf{CH_3I+(N\text{-}R) \leftrightarrows (CH_3\text{-}N^+\text{-}R) + I^-}$ **(ou A+B $\leftrightarrows$ C+D)** Les données ci-dessous sont obtenues pour une charge initiale contenant les deux réactifs de concentration de $\mathbf{0{,}05\ mol.\ L^{-1}}$ chacun.

-Trouver l'équation de la vitesse si la constante d'équilibre est égale à **1,43**.

Temps (min)	10,2	26,5	36,0	78,0
X_B	0,175	0,343	0,402	0,523

Exercice 4

La réaction entre le bromure d'éthylène et l'iodure de potassium dans **99%** de méthanol s'écrit : $C_2H_4Br_2 + 3KI \rightarrow C_2H_4 + 2KBr + KI_3$ **(ou A + 3B → C + 2D + E)**.

-Déterminer la constante de vitesse de 2ème ordre en utilisant les données suivantes : **T=59,74°C**, $C_B^0 = 0{,}1531$ **mol.L^{-1}** et $C_A^0 = 0{,}02864$ **mol.L^{-1}**.

Temps (s) × 10^3	29,7	40 ,5	42,7	55,8	62,1	72,9	83,7
X_A	0,2863	0,363	0,4099	0,4572	0,489	0,5396	0,5795

Exercice 5

Soit la réaction : $PH_3 \longrightarrow 1/4\ P_4 + 3/2\ H_2$

Cette réaction se déroule dans un réacteur agité continu alimenté par un gaz contenant **60%** de N_2 et **40%** de PH_3 avec un débit de **50 m^3/h** dans les conditions normales de température et de pression. **A** la sortie du réacteur, le taux de conversion de PH_3 est de **70%**, la pression totale est de **5 atm** et **T = 650 °C**.

-Calculer à la sortie du réacteur : Le débit volumique **Q**, les flux molaires F_j et F_I, les titres molaires x_j, les pressions partielles P_j et les concentrations des espèces C_j.

Solutions de la série d'exercices N°2

Exercice 1

Réaction CH_3I + amine

La réaction est bimoléculaire : **A + B → produits**. La série demande la loi de vitesse pour deux alimentations.

Pour une réaction élémentaire bimoléculaire, on pose $-r_A = k\, C_A\, C_B$.

Cas 1 : $C_A^0 = CB0 = 0{,}224$ mol·L^{-1}.

$C_A = C_B = C$. Donc $-dC/dt = kC^2$.

L'intégration donne $1/C - 1/C^0 = kt$. On exploite les couples **(t, CA)** du tableau et la pente de la droite $1/C_A$ en fonction de **t**. **k = 0,025 L·mol^{-1}·min^{-1}**

Cas 2 : $C_A^0 = 0{,}403$ et $C_B^0 = 0{,}046$ mol·L^{-1}.

Avec X_A : $C_A = C_A^0 - C_A^0 X_A$ et $C_B = C_B^0 - C_A^0 X_A$. On intègre la forme générale de $dC_A/(C_A C_B)$ et on détermine k à partir des données, **k = 0,027 L·mol⁻¹·min⁻¹.**

Exercice 2

$A \rightarrow CH_4 + CO + H_2$, en phase gazeuse, volume constant et température constante.

À volume constant, la pression partielle de **A** est proportionnelle à sa concentration. La stœchiométrie produit **3** moles à partir d'une mole : le nombre total de moles augmente.

Pour une alimentation initiale en A pur, on peut relier la conversion à la pression totale :

$$P = P_0(1+2X). \text{ Ainsi } X = (P/P_0-1)/2.$$

On exprime ensuite $P_A = P_0(1-X)$, puis on teste les formes intégrées correspondant aux ordres usuels. La linéarisation qui donne une droite conduit ici à une cinétique d'ordre **1**.

La pente de la représentation intégrée fournit k. **$k = 4{,}80\times10^{-3}$ s^{-1}.**

Exercice 3

$$A + B \rightleftharpoons C + D \qquad \textbf{Réaction réversible}$$

Les deux réactifs sont introduits à **0,05 mol.L⁻¹** et la constante d'équilibre vaut **1,43**.

Pour une conversion X_A, à volume constant et pour une stœchiométrie **-1-1+1+1 , CA = CB = $C^0(1-X_A)$ et $C_C = C_D = C^0X_A$.**

À l'équilibre, $K = C_C C_D/(C_A C_B) = [X_A/(1-X_A)]^2$. Cette relation fixe la conversion d'équilibre. La vitesse nette s'écrit $-r_A = k_1 C_A C_B - k_2 C_C C_D$, avec $K = k_1/k_2$.

On utilise donc les valeurs expérimentales de $X_A(t)$ dans l'équation différentielle puis une intégration adaptée pour identifier la constante cinétique. **k = 0,4828 L.mol⁻¹.min⁻¹.**

Exercice 4

$$C_2H_4Br_2 + 3KI \rightarrow \text{produits}$$

Réaction de 2ème ordre, avec $C_A^0 = 0{,}02864$ mol·L⁻¹ et $C_B^0 = 0{,}1531$ mol·L⁻¹.

À partir de X_A : $C_A = C_A^0(1-X_A)$

Et $C_B = C_B^0 - 3C_A^0X_A$.

Pour $-r_A = k C_A C_B$,

On écrit $-dC_A/dt = k C_A C_B$.

Comme $C_B = C_B^0 - 3(C_A^0 - C_A)$, on obtient une intégrale logarithmique.

Pour chaque valeur expérimentale de X_A, on calcule la quantité intégrée correspondante puis la pente en fonction du temps. La pente donne **k**.

Il faut conserver les unités cohérentes : les temps du tableau sont donnés en $\mathbf{10^3\ s}$ et le résultat de la série est finalement exprimé en $\mathbf{L\cdot mol^{-1}\cdot h^{-1}}$. $\mathbf{k = 0{,}322\ L\cdot mol^{-1}\cdot h^{-1}.}$

Exercice 5

$$\mathbf{PH_3 \rightarrow 1/4\ P_4 + 3/2\ H_2}$$

Alimentation :

60 % N_2

40 % PH_3

$Q_0 = 50\ m^3\cdot h^{-1}$ aux **CNTP,**

Conversion de **PH_3 = 70 %,**

P = 5 atm

T = 650 °C.

On calcule d'abord le débit molaire total d'entrée avec $\mathbf{V_T \approx 22{,}414\ L\cdot mol^{-1}}$ aux CNTP.

$\mathbf{F^0_{PH3} = 0{,}40\ F^0}$

$\mathbf{F^0_{N2} = 0{,}60\ F^0}$

Pour **PH_3 : $F_{PH3} = F^0_{PH3}(1-0{,}70)$**. Pour l'azote, $\mathbf{F^0_{N2}}$ reste constant.

La variation du nombre total de moles par mole de PH_3 consommée vaut

$\mathbf{\Delta\nu = 1/4+3/2-1 = 0{,}75}$. Donc $\mathbf{F_T = F^0 + 0{,}75\ F^0_{PH3}\ X_A}$.

Les débits molaires donnent les fractions molaires $\mathbf{x_j = F_j/F_T}$ puis les pressions partielles

$$\mathbf{P_j = x_j\ P}.$$

Enfin, les concentrations se calculent par $\mathbf{C_j = P_j/(RT)}$, avec **T = 923,15 K** et **P = 5 atm**.

Le débit volumique de sortie s'obtient par $\mathbf{Q = F_T\ RT/P}$.

$\mathbf{Q \approx 40{,}9\ m^3\cdot h^{-1}}$

$\mathbf{F_{PH3} \approx 268\ mol\cdot h^{-1}}$

Chapitre III

Bilans de matière dans les réacteurs idéaux

Chapitre III

Bilans de matière dans les réacteurs idéaux

III-1 Bilans de matières dans les réacteurs idéaux

L'équation du bilan matière est l'outil de base pour l'ingénieur chimiste pour analyser la performance et le comportement du réacteur.

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

III-1-1 Formulation générale

La loi de conservation de la matière :

Entrée + Production = Sortie + Accumulation

[Flux entrant] + [Débit de production] = [Flux sortant] + [Débit d'accumulation]

Bilan sur un constituant chimique A :

$$F_{Ae} + r_A V = F_{As} + \frac{dn_A}{dt} \qquad \textbf{III.1}$$

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

$-R_j = \alpha_A r_A V$, est le débit de production de **R_j** rapporté à l'unité de volume **V** du mélange réactionnel **V_r** , **r_A** est la vitesse globale de la réaction,

Exemple :

Dans le cas d'une réaction simple (irréversible avec réactif unique) **A** ⟶ **B** :

$$r = -\frac{1}{a}\frac{d[A]}{dt} = \frac{1}{\nu_A}\left(\frac{d[A]}{dt}\right) = -\frac{1}{\nu_A} r_A \qquad \textbf{I.2}$$

$$\Rightarrow \quad r = -\frac{1}{\nu_A} r_A \qquad \textbf{I.5}$$

$$\Rightarrow \quad r_A = -R_j \qquad \textbf{I.6}$$

r_A est la vitesse de disparition du réactif **A** (on évite l'ancienne écriture **ν_A** pour ne pas la confondre avec le volume **V**)

III-2 Réacteur fermé

Le réacteur est parfaitement mélangé. La concentration est uniforme dans le réacteur.

Ce type de réacteur est beaucoup utilisé au laboratoire pour générer des données cinétiques et en industrie pour la production de faibles tonnages (industrie pharmaceutique). Dans ce réacteur fermé, il n'y a ni flux d'entrée ni flux de sortie.

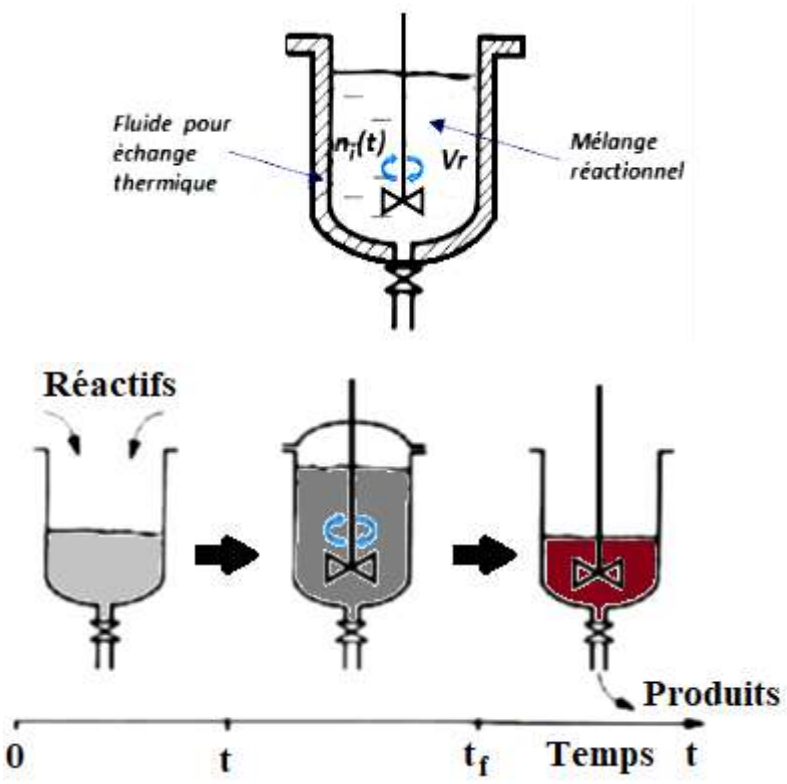


Figure III.1 : Schéma représentatif des étapes du fonctionnement du réacteur batch.

D'après le schéma, les éléments essentiels sont :

- ✓ Un récipient capable de contenir un volume V de mélange réactionnel.
- ✓ Une surface permettant l'échange thermique.
- ✓ Un système d'agitation pour mélanger les réactifs au début de l'opération et faciliter le transfert thermique à travers la surface d'échange.
- ✓ Après la mise en température et en pression la réaction se déroule jusqu'à un taux de conversion désiré.
- ✓ Ensuite, les produits sont soutirés.
- ✓ Cet appareil apparait bien adapté pour réaliser une réaction en phase liquide (à pression constante) mais difficilement applicables en cas d'une phase gazeuse.

III-2-1 Bilan de matière de réacteur fermé

$$\textbf{[Production] = [Accumulation]} \qquad \textbf{III.2}$$

$$r_j V = \frac{dn_j}{dt} \qquad \textbf{III.3}$$

Avec :

$r_j = \alpha_j r = r_j$ dans le cas d'une réaction simple

$\mathbf{r_j = \sum \alpha_{ij} r_i}$ dans le cas de réactions multiples

III-2-1-1 Réaction unique

Soit une réaction simple : **A ⟶ produits**

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

$$\alpha_A\, r\, V = \frac{dn_A}{dt} \quad \text{ou} \quad r_A V = \frac{dn_A}{dt} \qquad \textbf{III.4}$$

$$\frac{dn_A}{r_A V} = dt \qquad \textbf{III.5}$$

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

$$t_s = \int_{n_A^0}^{n_{Af}} \frac{dn_A}{r_A V} \qquad \textbf{III.6}$$

A) Temps de séjour en fonction du taux de conversion X_A

A partir de l'expression du taux de conversion :

$$n_A = n_A^0 - n_A^0 X_A \qquad \textbf{I.11}$$

L'équation de bilan matière peut s'écrire :

$$r_A V = \frac{dn_{A^0}(1 - X_A)}{dt} \qquad \textbf{III.7}$$

$$r_A V = -\frac{n_{A^0} dX_A}{dt} \qquad \textbf{III.8}$$

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

$$t_s = n_A^0 \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A V} \qquad \textbf{III.9}$$

à t = 0, $X_A = 0$ et $r_A = \alpha_A r = -r$ (avec $\alpha_A = -1$)

$$t_s = n_A^0 \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{rV} \qquad \textbf{III.10}$$

Si V est constant

$$t_s = \frac{n_A^0}{V} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A} = C_A^0 \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A} = C_A^0 \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{r} \qquad \textbf{III.11}$$

Si V n'est pas constant

$$t_s = C_A^0 \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{\beta(1 + \varepsilon_A X_A)(-r_A)} = C_A^0 \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{\beta(1 + \varepsilon_A X_A) r} \qquad \textbf{III.12}$$

Avec : $V = V_t = V_0\beta(1 + \varepsilon_A X_A)$ **III.13**

Et $C_{A^0} = \frac{n_{A^0}}{v}$ **III.14**

B) Temps de séjour en fonction du degré d'avancement ξ

L'équation de bilan matière en fonction de ξ pour le constituant A :

$$\mathbf{n_A = n_A^0 + \alpha_A \xi} \qquad \textbf{I.14}$$

Peut s'écrire :

$$rv = \frac{d\xi}{dt} \qquad \textbf{III.15}$$

D'où :

$$t_s = \int_0^{\xi} \frac{d\xi}{rV} \qquad \textbf{III.16}$$

C) Temps de séjour en fonction de l'avancement généralisé χ

$$\mathbf{n_A = n_A^0 + \alpha_j n_0 \chi} \qquad \textbf{I.11}$$

L'équation de bilan matière s'écrit :

$$rV = n^0 \frac{d\chi}{dt} \qquad \textbf{III.17}$$

D'où :

$$t_s = n^0 \int_0^{\chi} \frac{d\chi}{rV} \qquad \textbf{III.18}$$

A **t = 0, χ = 0**

- Si V est constant

$$t_s = \frac{n^0}{V} \int_0^{\chi} \frac{d\chi}{r} = C^0 \int_0^{\chi} \frac{d\chi}{r} \qquad \textbf{III.19}$$

- Si V n'est pas constant

$$t_s = C^0 \int_0^{\chi} \frac{d\chi}{\beta(1 + \varepsilon\chi)r} \qquad \textbf{III.20}$$

Avec : $V = V_t = V_0\beta(1 + \varepsilon_A\chi)$ **III.13**

Et $C_{A^0} = \frac{n_{A^0}}{v}$ **III.14**

III-2-1-2 Représentation graphique

- t_s peut être déterminé graphiquement en traçant $C_A^0/-r_A$ ou C^0/r en fonction de X_A ou χ respectivement.
- t_s peut être également déterminé graphiquement en traçant $1/-r_A$ ou $1/r$ en fonction de C_A.

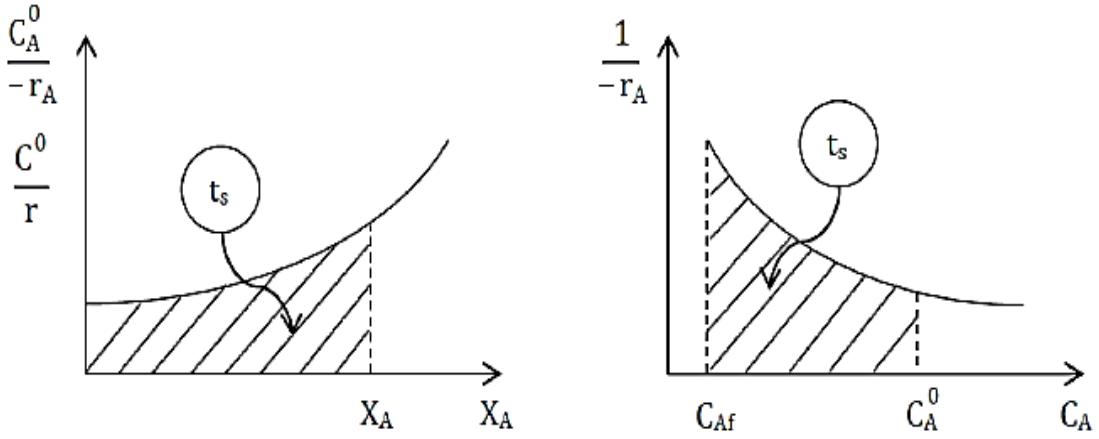


Figure III.2 : Représentation graphique de t_s en fonction de χ, X_A et C_A pour un **RF**.

III-2-2 Bilan de matière de réacteur agité continu (RAC)

C'est un appareil dans lequel a lieu simultanément une introduction et une soustraction de matière. L'agitation du mélange réactionnel est parfaite, de sorte que les conditions régnant à l'intérieur du réacteur correspondent à celles de sortie.

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

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

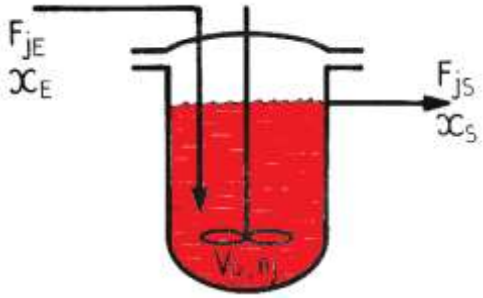


Figure III.3 : Réacteur agité continu (RAC).

III-2-2-1 Temps de passage τ

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

$$\tau = \frac{V_R}{Q_0} \qquad \text{III.21}$$

De manière similaire au t_s, dans le cas du réacteur batch, **τ** représente une mesure des performances d'un réacteur en écoulement. Lorsque le débit volumique à l'état de référence Q_0 coïncide avec le débit volumique à l'entrée Q_e (voir la figure ci-dessous) dans ce cas, **τ** apparaît comme le temps nécessaire pour faire passer dans le réacteur un volume de réactifs égal à son propre volume. Par exemple, **τ = 120 s** signifie que toutes les **120 s**, le réacteur traite un volume d'alimentation équivalent au volume de réacteur.

III-2-2-2 Temps de séjour moyen τ_s

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

$$\tau_s = \frac{V_R}{Q} \qquad \text{III.22}$$

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

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

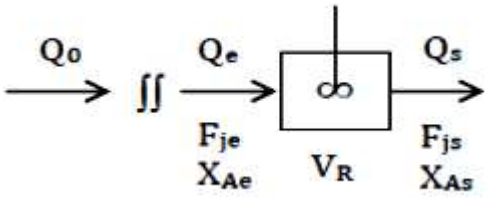


Figure III.4 : Schéma général d'un réacteur agité continu avec débits d'entrée et de sortie.

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

III-2-2-3 Cas de réaction unique

A) Temps de passage en fonction de C_A

Soit la réaction : **A ⟶ produits**

Bilans matière en régime permanent

V_R volume de réacteur

Entrée + Production = Sortie III.23

[Flux entrant] + [Débit de production] = [Flux sortant] III.24

$$F_{Ae} + r_A V_R = F_{As} \quad \text{III.25}$$

$$Q_e C_{Ae} + r_A V_R = Q_s C_{As} \quad \text{III.26}$$

$$V_R = \frac{Q_e C_{Ae} - Q_s C_{As}}{-r_A} \quad \text{III.27}$$

Si **ρ** = Constante ⇒ $Q_{Ae} = Q_{As} = Q_0$ (cas d'une phase liquide)

$$\tau = \frac{C_{Ae} - C_{As}}{-r_A} \quad \text{III.28}$$

B) Temps de passage en fonction de l'avancement généralisé χ

Le flux de matière du constituant A en fonction de χ s'écrit :

[Flux entrant] A l'entrée du réacteur : $F_{Ae} = F_A^0 + \alpha_A F^0 \chi_e$

[Débit de production] : $\alpha_A r V_R$

[Flux sortant] A la sortie du réacteur : $F_{As} = F_A^0 + \alpha_A F^0 \chi_s$

Le flux molaire total des constituants actifs dans l'état de référence : $F^0 = \sum F_j^0$

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

$$F_A^0 + \alpha_A F^0 \chi_e + \alpha_A r V_R = F_A^0 + \alpha_A F^0 \chi_s \quad \text{III.29}$$

L'expression de V_R s'écrit alors :

$$V_R = \frac{F^0(\chi_s - \chi_e)}{r} \quad \text{III.30}$$

$F^0 = Q_0 . C^0$

$$\tau = \frac{C^0(\chi_s - \chi_e)}{r} \quad \text{III.31}$$

Tels que :

$$\tau = \frac{V_R}{Q_0} \; ; \; C^0 = \frac{F^0}{Q_0}$$

C) Temps de passage en fonction du taux de conversion X_A

Le flux de matière du constituant A en fonction de XA s'écrit :

[Flux entrant] A l'entrée du réacteur : $F_{Ae} = F_A^0 - F_A^0 X_{Ae}$

[Débit de production] : $\alpha_A r V_R$

[Flux sortant] A la sortie du réacteur : $F_{As} = F_A^0 - F_A^0 X_{As}$

Bilans matière en régime permanent

V_R volume de réacteur

$$\textbf{Entrée + Production = Sortie} \qquad \textbf{III.32}$$

$$\textbf{[Flux entrant] + [Débit de production] = [Flux sortant]} \qquad \textbf{III.33}$$

$$F_A^0 - F_A^0 X_{Ae} + \alpha_A r V_R = F_A^0 - F_A^0 X_{As} \qquad \textbf{III.34}$$

Avec $\alpha_A = -1$

$$V_R = \frac{F_A^0 (X_{As} - X_{Ae})}{-r_A} \qquad \textbf{III.35}$$

$$\tau = \frac{C_A^0 (X_{As} - X_{Ae})}{-r_A} \qquad \textbf{III.36}$$

En résumé :

$$V_R = \frac{Q_0 (C_{Ae} - C_{As})}{-r_A} = \frac{F^0 (\chi_s - \chi_e)}{r} = \frac{F_A^0 (X_{As} - X_{Ae})}{-r_A} \qquad \textbf{III.37}$$

$$\tau = \frac{V_R}{Q_0} = \frac{C_{Ae} - C_{As}}{-r_A} = \frac{C^0 (\chi_s - \chi_e)}{r} = \frac{C_A^0 (X_{As} - X_{Ae})}{-r_A} \qquad \textbf{III.38}$$

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

$$V_R = \frac{Q_0 (C_A^0 - C_{As})}{-r_A} = \frac{F^0 \chi_s}{r} = \frac{F_A^0 X_{As}}{-r_A} \qquad \textbf{III.39}$$

$$\tau = \frac{V_R}{Q_0} = \frac{C_{Ae} - C_{As}}{-r_A} = \frac{C^0 \chi_s}{r} = \frac{C_A^0 X_{As}}{-r_A} \qquad \textbf{III.40}$$

III-2-2-4 Représentation graphique RPA

Le temps de passage τ nécessaire pour atteindre une concentration C_{As} (ou χ_{As}) donnée est représenté graphiquement sur la Figure III.5 en tenant compte des conditions de sortie, qui sont celles qui règnent à l'intérieur de l'appareil

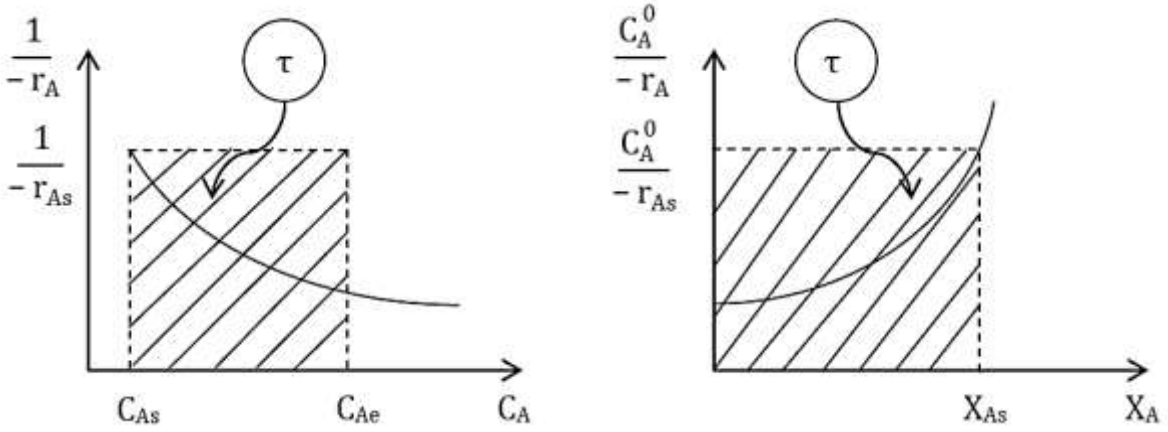


Figure III.5 : Représentation graphique de τ en fonction de χ, X_A et C_A pour un RPA.

III-2-3 Bilan de matière de réacteur piston en régime permanent (RP)

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

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

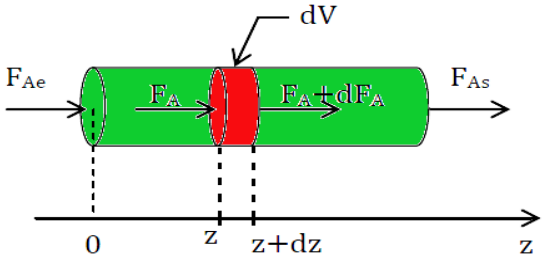


Figure III.6 : les forces qui sont exercées dans un réacteur piston en régime permanent.

III-2-3-1 Bilan de matière

Entrée + Production = Sortie + Accumulation **III.41**

[Flux entrant] + [Débit de production] = [Flux sortant] + [Débit d'accumulation] **III.42**

-Entrée ; F_A

-Production ; $\alpha_A r\, dV$

-Sortie ; F_A

-Accumulation ; dF_A

$$F_A + \alpha_A r\, dV = F_A + dF_A \qquad \text{III.42}$$

Soit :

$$\frac{dF_A}{dv} = \alpha_A r \qquad \text{III.43}$$

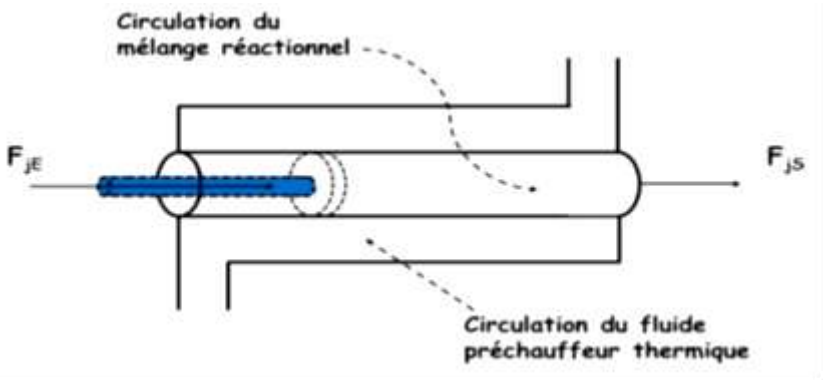


Figure III.6 : La circulation du mélange réactionnel et du fluide préchauffeur thermique.

A) Temps de passage en fonction de C_A

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

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

$$V_R = \int_{C_{As}}^{C_{Ae}} \frac{QdC_A}{-r_A}$$

$$\tau = \frac{V_R}{Q_0} = \int_{C_{As}}^{C_{Ae}} \frac{dC_A}{-r_A} \qquad \text{III.44}$$

B) Temps de passage en fonction de l'avancement généralisé χ

A partir de l'expression du flux F_A en fonction de χ :

$$F_A = F_A^0 + \alpha_A F^0 \chi \qquad \text{III.45}$$

L'équation de bilan s'écrit :

$$\frac{F^0 d\chi}{dV} = r \qquad \text{III.46}$$

$$V_R = \int_0^{V_R} dV = F^0 \int_{\chi_e}^{\chi_s} \frac{d\chi}{r} \qquad \text{III.47}$$

D'où :

$$\tau = \frac{V_R}{Q_0} = C^0 \int_{\chi_e}^{\chi_s} \frac{d\chi}{r} \qquad \text{III.48}$$

Avec : $C^0 = \frac{F^0}{Q_0}$ **III.14**

C) Temps de passage en fonction du taux de conversion X_A

En remplaçant $F_A = F_{A0} - F_{A0}X_A$ et $\alpha_A r$ par r_A dans l'équation de bilan on obtient :

$$V_R = F_A^0 \int_{X_{Ae}}^{X_{As}} \frac{dX_A}{-r_A} \quad \textbf{III.49}$$

$$V_R = Q_0\, C_A^0 \int_{X_{Ae}}^{X_{As}} \frac{dX_A}{-r_A} \quad \textbf{III.50}$$

$$\tau = \frac{V_R}{Q_0} = C_A^0 \int_{X_{Ae}}^{X_{As}} \frac{dX_A}{-r_A} \quad \textbf{III.51}$$

$$V_R = \int_{C_{As}}^{C_{Ae}} \frac{Q dC_A}{-r_A} = F^0 \int_{\chi_e}^{\chi_s} \frac{d\chi}{r} = F_A^0 \int_{X_{Ae}}^{X_{As}} \frac{dX_A}{-r_A} \quad \textbf{III.52}$$

$$\tau = \frac{V_R}{Q_0} = \int_{C_{As}}^{C_{Ae}} \frac{dC_A}{-r_A} = \int_{\chi_e}^{\chi_s} \frac{d\chi}{r} = C_A^0 \int_{X_{Ae}}^{X_{As}} \frac{dX_A}{-r_A} \quad \textbf{III.53}$$

Si à l'entrée du réacteur $\chi_{Ae} = 0$ et $X_{Ae} = 0 \Rightarrow F_{Ae} = F_A^0$

$$\tau = \frac{V_R}{Q_0} = \int_{C_{As}}^{C_A^0} \frac{dC_A}{-r_A} = \int_{0}^{\chi_s} \frac{d\chi}{r} = C_A^0 \int_{0}^{X_{As}} \frac{dX_A}{-r_A} \quad \textbf{III.54}$$

III-2-3-2 Représentation graphique

Le temps de passage τ pour un RP nécessaire pour atteindre une concentration X_A (χ ou C_A) donnée est représenté graphiquement sur la Figure III.7.

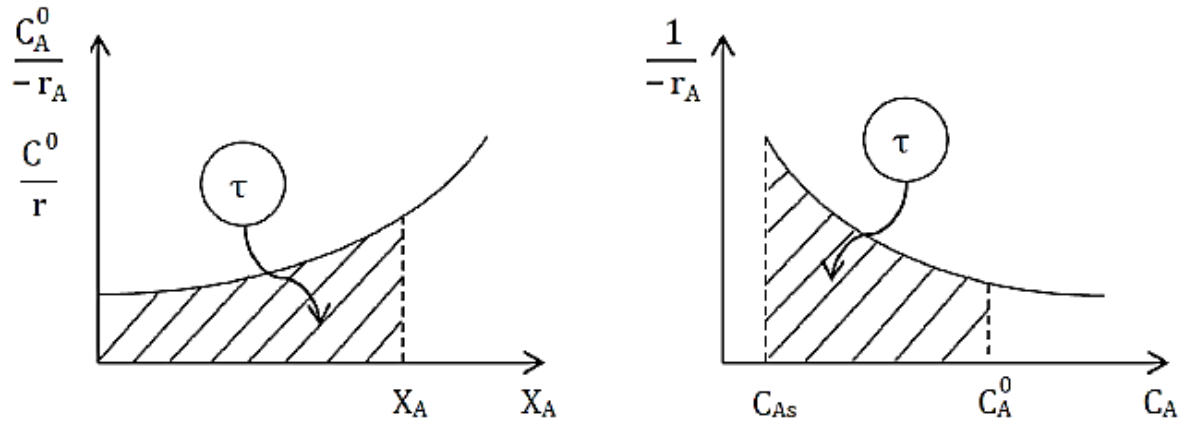


Figure III. 7 : Représentation graphique de τ en fonction de χ, X_A et C_A pour un RP.

Tableau III 1- Réacteurs idéaux : équations de bilan, équations caractéristiques

Type de réacteur idéal	RF	RCPA	RP
Bilan des constituants	$V\sum_{j=0}^{m}\nu_{ij}r_j = \frac{dn_i}{dt}$	$\sum_{j=1}^{NR}\nu_{ij}r_j = \frac{F_{iS}-F_{ie}}{V(t)}$	$\sum_{j=1}^{NR}\nu_{ij}r_j = \frac{dF_i}{dV}$
Equations caractéristiques (aux avancements)	$r_j = \frac{n^0}{V}\frac{dX_j}{dt}$	$\frac{X}{V}=\frac{r}{QC^0}$	$\frac{r}{F^0}=\frac{dX}{dV}$
Temps de passage τ		$\tau = C^0\frac{X}{r}$	$\tau = C^0\int_0^X\frac{dX}{r}$
Temps de séjour t_s	$t_s = n^0\int_0^{X_j}\frac{dX_j}{Vr_j}$	$t_s = \frac{C^0X}{Vr}$	$t_s = C^0\int_0^X\frac{dX}{\beta(1+\alpha X)\,r}$
Volume : V. Débits volumiques : Q	$V=\beta V_0\left(1+\sum_j\alpha_jX_j\right)$	$Q=\beta Q_0\left(1+\sum_j\alpha_jX_j\right)$	$Q=\beta Q_0\left(1+\sum_j\alpha_jX_j\right)$

Série d'exercices N°3

Exercice 1

1- Trouver l'équation de la vitesse de la réaction : **A+B → P+Q** qui se déroule en phase liquide et à température et pression constantes, dans un réacteur fermé parfaitement agité (**RF**). Sachant que cette réaction est élémentaire et **B** est le composant qui se trouve en grande concentration, alors le suivi de la réaction se fait par titration de **A**. les résultats de l'expérience sont les suivants :

Temps (h)	0	1,15	2,90	5,35	8,70
C_A (mol.m^{-3})	0,307	0,211	0 ,130	0,073	0,038

C_A^0 = 0,307 mol.m^{-3}, C_B^0 = 0,585 mol.m^{-3}

2- Un réactant gazeux pur **A**, alimente en régime permanent, un réacteur parfaitement agité continu (**RAC**) de volume **V_R = 0,1 L**, où a lieu une réaction de dimérisation : **2A → B**. Pour différents débits d'alimentation de A, les données suivantes sont obtenues :

Q_0 (L.h^{-1})	30	9	3,6	1,5
C_{As} (mmol.L^{-1})	85,7	66,7	50	33,3

-Trouver l'ordre et la vitesse de cette réaction sachant que **C_A^0 = 100 mmol.L^{-1}** et **β = 1**.

3- Trouver l'équation de la vitesse de la réaction de décomposition de l'acétaldéhyde(A) : **$CH_3CHO \rightarrow CH_4+CO$**

sachant que c'est une réaction qui se déroule dans un réacteur tubulaire de **3,3 cm** de diamètre et de **80 cm** de long à **519 °C** et sous **1 atm (T et P constantes)**. L'analyse des produits à la sortie du réacteur pour différents débits d'alimentation a donné les résultats suivants :

Débit (L.h^{-1})	130	50	21	10,8
Fraction de A décomposé	0,05	0,13	0,24	0,35

Exercice 2

Une réaction homogène en phase gazeuse: $\mathbf{A \longrightarrow 3B}$ a une vitesse d'expression :

$$\mathbf{-r_A = 10^{-2}\, C_A^{1/2}\ (mol.L^{-1}.s^{-1})}\ \text{à}\ \mathbf{215\ °C}$$

$$\mathbf{C_A^0 = 0{,}0625\ mol.L^{-1}}$$

Calculer le temps de passage τ nécessaire pour obtenir une conversion de **80 %** de **A** dans un réacteur piston (**RP**) opérant à **T = 215 °C** et à **P = 5 atm** dans les cas suivants :

a) Si l'alimentation ne contient que **A**.

b) Si le mélange d'entrée contient **50 %** de **A** et **50 %** d'inertes.

Exercice 3

Soit la réaction élémentaire en phase liquide suivante :

$$\mathbf{2A + B \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} P + Q}\quad \mathbf{(k_1 = 7\ L.mol^{-1}.min^{-1}}\ \text{et}\ \mathbf{k_2 = 3\ L.mol^{-1}.min^{-1})}$$

Cette réaction se déroule dans un réacteur parfaitement agité continu de volume $\mathbf{V_R = 120}$ L. Deux courants d'alimentation, l'un contient **2,8 moles** de A et l'autre **1,6 moles** de **B** par **litre**, sont envoyés à égal débit volumique dans le réacteur. Une conversion en réactif limitant de **75 %** est désirée. **Calculer** :

a) La composition du mélange à la sortie du réacteur.

b) La vitesse de disparition de A et B.

c) Le débit volumique d'entrée en supposant que la densité du mélange est constante.

Exercice 4

Soit la réaction en phase liquide $\mathbf{A + B \longrightarrow}$ **produits** de cinétique $\mathbf{-r_A = kC_A C_B}$ réalisée dans un réacteur à écoulement piston de volume $\mathbf{V_R = 0{,}1\ L}$. Sachant que la constante de vitesse $\mathbf{k = 500\ L.mol^{-1}.min^{-1}}$, $\mathbf{Q_0 = 0{,}05\ L.min^{-1}}$ et $\mathbf{C_A^0 = C_B^0 = 0{,}01\ mol.L^{-1}}$, **calculer :**

a) Le taux de conversion à la sortie du réacteur.

b) Pour $\mathbf{X_A}$ calculé, déterminé le volume du réacteur agité continu correspondant.

c) Pour un volume de **RAC** égal à celui de **RP**, calculer le taux de conversion.

Solutions de la Série d'exercices N°3

Exercice 1

1) Réaction en réacteur fermé A + B → P + Q

La réaction est élémentaire et B est en concentration élevée.

Les données donnent $C_A^0 = 0{,}307\ mol\cdot m^{-3}$ et $C_B^0 = 0{,}585\ mol\cdot m^{-3}$.

Une réaction élémentaire donne $-r_A = k\,C_A\,C_B$.

Le suivi de A permet d'utiliser l'équation de bilan du réacteur fermé :

$$k\,C_A\,C_B = -dC_A/dt$$

À volume constant, $C_B = C_B^0 - (C_A^0 - C_A) = C_A + (C_B^0 - C_A^0)$.

On sépare les variables et on intègre. La forme intégrée est une combinaison logarithmique de C_A et C_B. $k = 0{,}61\ m^3\cdot mol^{-1}\cdot h^{-1}$.

2) Dimérisation 2A → B en RAC

$V_R = 0{,}1\ L$, $C_A^0 = 100\ mmol\cdot L^{-1}$ et les couples Q_0/C_{As} sont donnés.

En régime permanent dans un **RAC** : $F^0_A - F_A = (-r_A)V$.

Pour un gaz pur **A** avec $\beta = 1$, le débit volumique varie avec la conversion. La relation concentration–conversion doit donc être introduite dans le bilan.

On calcule X_A à partir de C_{As}/C_A^0 puis la vitesse expérimentale correspondant à chaque débit.

La représentation de la vitesse en fonction de C_A permet d'identifier l'ordre. La constante de vitesse est obtenue par la pente de la représentation $-r_A$ contre C_A^2.

$$n = 2 \text{ et } k = 0{,}62\ L\cdot mol^{-1}\cdot h^{-1}.$$

3) Décomposition de l'acétaldéhyde en réacteur tubulaire A → CH4 + CO

Tube de diamètre 3,3 cm

Longueur 80 cm

T = 519 °C

P = 1 atm

Le volume du tube vaut $V = \pi D^2 L/4$.

Pour une réaction gazeuse **A → 2 produits**, le nombre total de moles augmente ; on relie donc C_A au taux de décomposition X_A en tenant compte de l'expansion.

Le bilan piston s'écrit

$$dV/F^0_A = dX_A/(-r_A/C_A^0).$$

Pour chaque débit, on calcule le temps spatial correspondant et on ajuste la loi de vitesse. Les données conduisent à une cinétique du premier ordre. **$k = 0{,}00393\ s^{-1}$.**

Exercice 2

$A \rightarrow 3B$

Ordre de réaction 1/2

$-r_A = 10^{-2}\ C_A^{1/2}\ (mol\cdot L^{-1}\cdot s^{-1})$

$C_A^0 = 0{,}0625\ mol\cdot L^{-1}$

$X_A = 0{,}80$

En phase gazeuse à T et P constantes, pour **$A \rightarrow 3B$**,

$C_T = C_A^0(1+2X_A)$

$C_A = C_A^0(1-X_A)/(1+2X_A)$

Dans un réacteur piston **RP**, $\tau = \int_0^X C_A^0\, dX_A/[-r_A]$

A) alimentation constituée uniquement de **A**. On introduit directement **$C_A(X_A)$** dans la loi de vitesse puis on effectue l'intégration numérique.

B) alimentation **50 % A** et **50 %** inerte. La présence de l'inerte modifie la relation concentration–conversion ; on refait le même bilan avec la fraction molaire initiale de A.

$\tau \approx 23$ s pour l'alimentation A pure ; $\tau \approx 20{,}18$ s avec 50 % d'inerte,

Exercice 3

Réaction réversible en RAC **$A + B \rightleftharpoons P + Q$**

$k_1 = 7\ L\cdot mol^{-1}\cdot min^{-1}$

$k_2 = 3\ L\cdot mol^{-1}\cdot min^{-1}$

Deux alimentations à $C_A = 2{,}8$ et $C_B = 1{,}6\ mol\cdot L^{-1}$ sont mélangées à débits égaux.

Après mélange, les concentrations d'entrée du réacteur sont divisées par deux : **$C_A^0 = 1{,}4$** et

$C_B^0 = 0{,}8\ mol\cdot L^{-1}$

Le réactif limitant est **B**.

Une conversion de **75 %** donne $C_B = 0{,}8(1-0{,}75) = 0{,}2\ mol\cdot L^{-1}$.

Avec la stœchiométrie **-1-1+1+1**,

$C_A = 1{,}4-(0{,}8-0{,}2) = 0{,}8\ mol.L^{-1}$

$C_P = C_Q = 0{,}6\ mol.L^{-1}$.

La vitesse nette est $r = k_1 C_A C_B - k_2 C_P C_Q$.

En appliquant le bilan RAC **$V = F^0_B X_B/r$**, on obtient le débit volumique d'entrée.

$C_A = 0{,}8\ mol\cdot L^{-1}$, $C_B = 0{,}2\ mol\cdot L^{-1}$; $r_A = r_B = -0{,}04\ mol\cdot L^{-1}\cdot min^{-1}$; $Q_0 = 8\ L\cdot min^{-1}$.

Exercice 4

$A + B \rightarrow$ produits

$-r_A = kC_A C_B$

$V_R(RP) = 0{,}1$ L

$k = 500$ L.mol^{-1}.min^{-1}

$Q_0 = 0{,}05$ L.min^{-1} et

$C_A^0 = C_B^0 = 0{,}01$ mol.L^{-1}.

$C_A^0 = C_B^0$, $C_A = C_B = C_A^0(1-X_A)$.

Dans le **RP** :

$$V/Q_0 = C_A^0 \int_0^X dX_A/[k C_A^2] = [1/(k C_A^0)]\, X_A/(1-X_A).$$

Avec $\tau = 0{,}1/0{,}05 = 2$ **min**, on résout l'équation précédente et on obtient $X_A \approx 0{,}91$.

Pour le **RAC** à même conversion, $V = Q_0 X_A C_A^0/(k C^2_{AS})$.

Enfin, pour $V_{RAC} = 0{,}1$ **L**, on résout le bilan **RAC** afin d'obtenir la conversion correspondante. **a)** $X_A \approx 91$ **%**

a) $V_{RAC} \approx 1{,}123$ **L**

d) $X_A \approx 73\%$

Chapitre IV

Étude des réacteurs chimiques homogènes isothermes à une réaction

Chapitre IV

Étude des réacteurs chimiques homogènes isothermes à une réaction

IV-1 Influence des conditions physiques pour le réglage optimal du réacteur

IV-1-1 Influence de la température

La vitesse des réactions chimiques dépend fortement de la température. Les études expérimentales sont donc généralement conduites à température constante. Pour étudier l'influence de la température, on effectue plusieurs études isothermes à différentes températures.

Pour chaque température, on cherche à établir la loi de vitesse et à déterminer le coefficient de vitesse. En général, la forme de la loi de vitesse ne change pas avec la température, seule la valeur du coefficient de vitesse varie. Puis on cherche à établir la relation entre la valeur de la constante de vitesse et la température. En général, la constante de vitesse augmente fortement avec la température.

❖ ***Loi d'Arrhenius***

L'étude quantitative de la variation du coefficient de vitesse avec la température a permis à **Svante Arrhenius** de proposer en 1889 une l'équation qui porte son nom (forme différentielle):

$$\frac{d\ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \qquad \textbf{IV.1}$$

Avec :

$\boldsymbol{E_a}$: est l'énergie d'activation de la réaction

$\boldsymbol{R}$: est la constante des gaz parfaits (8,314 $J.mol^{-1}.K^{-1}$)

$\boldsymbol{T}$: la température en Kelvin

D'après cette relation et puisque k croît quand la température croît, l'énergie d'activation ***Ea*** est donc positif. ***Ea*** représente la barrière d'énergie que les réactifs doivent franchir pour que la transformation chimique puisse se dérouler. Cette énergie peut être réduite en présence d'un catalyseur ou une enzyme par exemple.

En supposant ***Ea*** indépendant de la température **T**, la loi d'Arrhenius s'intègre en :

$$k = A_0 e^{-\frac{E_A}{RT}} \qquad \text{IV.2}$$

Avec :

A_0 : est le facteur pré-exponentiel.

Cette loi relie la constante de vitesse à la température. Les valeurs de A_0 et E_A sont supposés indépendants de la température.

IV-1-2 Influence de la pression

Pour une augmentation de la pression dans les réactions gazeuses, la conversion augmente lorsque le nombre de moles diminue avec la réaction et diminue lorsque le nombre de moles augmente avec la réaction.

L'augmentation de la pression dans un réacteur est un aspect crucial de nombreux processus chimiques. Il est essentiel de respecter les procédures de sécurité lorsque l'on travaille avec des réacteurs à haute pression. Il s'agit notamment d'utiliser des réacteurs fabriqués à partir de matériaux durables capables de résister à des pressions élevées, tels que des alliages spécialisés ou des modèles renforcés. La surpression de la verrerie doit être évitée et la pression du fluide caloporteur doit être surveillée et contrôlée pour éviter les accidents.

Il existe plusieurs méthodes pour parvenir à augmenter de la pression dans un réacteur :

A) Chauffer le réacteur

L'un des moyens les plus simples d'augmenter la pression dans un réacteur scellé est de le chauffer. Lorsque la température à l'intérieur du réacteur augmente, la pression augmente également en raison de l'expansion des gaz. Cette méthode est efficace car la relation entre la température et la pression est directement proportionnelle selon la loi des gaz idéaux (**PV = nRT**). Une augmentation de la température (T) entraîne une augmentation de la pression (P) si le volume (V) et la quantité de gaz (n) restent constants.

B) Agitation et pression induite par la réaction

Dans certains cas, la réaction chimique qui se produit à l'intérieur du réacteur peut générer une pression. L'agitation, telle que l'agitation ou le brassage, peut accélérer ces réactions, entraînant une augmentation plus rapide de la pression. Ceci est particulièrement utile dans les réactions qui produisent des gaz comme sous-produits.

C) Pressurisation externe

Si le chauffage ne convient pas ou si la réaction ne génère pas suffisamment de pression, le réacteur peut être pressurisé manuellement à l'aide de sources externes telles qu'un compresseur ou des bouteilles de gaz inerte comprimé. Cette méthode consiste à introduire du gaz supplémentaire dans le réacteur, ce qui augmente la pression à l'intérieur.

D) Contrôle des vannes

Il est essentiel de contrôler correctement les vannes. Si une vanne située à la sortie est fermée par erreur, cela peut entraîner une augmentation de la pression à l'intérieur du réacteur. Inversement, le fait de s'assurer que les soupapes de décompression fonctionnent correctement permet d'éviter une surpression.

IV-2 Comparaison des performances des réacteurs idéaux

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

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

IV-2-1 Influence du mode de fonctionnement (discontinu (RF) ou continu (RP))

Le réacteur fermé (RF) est utilisé pour les petites productions, ses performances sont identiques à celles du réacteur piston continu en l'absence de dilatation. Il suffit d'identifier le temps de séjour

« **ts** » au temps de passage $\boldsymbol{\tau = \frac{V_R}{Q_0}}$ **III.21**

$$ts = \tau = C^0 \int_{\chi e}^{\chi s} \frac{d\chi}{r} \qquad \textbf{IV.3}$$

Toutefois, si l'on considère des opérations à long terme, le volume du réacteur batch devra être augmenté puisqu'il existe un inconvénient majeur lié au fonctionnement discontinu.

IV-3 Comparaison des réacteurs RAC et RP. Influence de l'ordre de la réaction

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

Soit la réaction isotherme (T= constante) d'ordre n : **A** ⟶ **Produits**

de cinétique d'ordre n ($\mathbf{r_A = kC_A^n}$)

Le temps de passage τ_p et τ_A respectivement pour le réacteur piston (RP) et le réacteur agité continu (RAC), pour atteindre une conversion donnée $\mathbf{X_A}$, sont donnés par

IV-3-1 Réacteur piston (RP)

$$\tau = C_A^0 \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A} = C_A^0 \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{K.C^n(1-X_A)^n} \qquad \textbf{IV.4}$$

IV-3-2 Réacteur agité continu (RAC)

$$\tau_A = \frac{C_{A0}X}{-r_A} = \frac{C_{A0}\,X_A}{kC_{A0}^n \frac{(1-X_A)^n}{(1+\varepsilon_A X_A)^n}} \qquad \textbf{IV.5}$$

$$\tau_A = \frac{1}{kC_{A0}^{n-1}} X_A \left(\frac{1+\varepsilon_A X_A}{1-X_A}\right)^n \qquad \textbf{IV.6}$$

Tel que :

La masse volumique n′ est pas constante (**ρ ≠ constante et T=T₀, P=P₀**) et $\boldsymbol{\beta = \frac{TP_0}{T_0P} = 1}$

$$C_A = \frac{F_A}{Q} = C_A^0 \frac{(1-X_A)}{(1+\varepsilon_A X_A)} \qquad \textbf{IV.7}$$

$$\varepsilon_A = \varepsilon \frac{F_A^0}{F^0(-\alpha_A)} \; ; \quad \varepsilon = \frac{\Delta\alpha}{1+I} \qquad \textbf{IV.8}$$

$$\frac{\tau A}{\tau p} = 1, (n=0) \Rightarrow \frac{VA}{Vp} = 1 \qquad \textbf{IV.9}$$

Les performances du RP sont similaires à celles de RAC.

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

$$\frac{\boldsymbol{\tau_A}}{\boldsymbol{\tau_P}} = \frac{\boldsymbol{V_A}}{\boldsymbol{V_P}} \qquad \textbf{IV.9}$$

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

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

IV-4 Nombre adimensionnel de Damköhler « Da »

Les relations précédentes font apparaître le nombre adimensionnel de Damköhler « Da » :

$$\mathbf{D_a = k.C_n^{-1}.\tau} \qquad \textbf{IV.10}$$

RAC : $D_{aA} = kCn^{-1}.\tau_A$ **IV.11**

RP : $D_{ap} = kC_n^{-1}.\tau_A$ **IV.12**

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

$$Da_p = \int_{f_A}^{1} \frac{(1+\varepsilon_A - \varepsilon_A f_A)^n}{f_A^n}\, df_A \; ; \; Da_A = \frac{(1-f_A)(1+\varepsilon_A - \varepsilon_A f_A)^n}{f_A^n} \qquad \textbf{IV.13}$$

Dans un milieu indilatable ($\rho = C^{ste}$, $\beta = 1$), les équations s'écrivent respectivement :

$$\frac{D_{aA}}{D_{ap}} = (n-1)\frac{1-fA}{fA-fA'} \; (n \neq 1) \qquad \textbf{IV.14}$$

$$\frac{D_{aA}}{D_{ap}} = -\frac{1-fA}{fA.\ln fA'} \; (n = 1) \qquad \textbf{IV.15}$$

$$\frac{D_{aA}}{D_{ap}} = 1 \;\; (n = 0) \Rightarrow \frac{\tau A}{\tau p} = \frac{VA}{Vp} \Rightarrow VA = Vp \qquad \textbf{IV.16}$$

Une détermination graphique rapide des performances de ces réacteurs idéaux est représentée sur la Figure IV.1 ci-dessous ($\mathbf{f_A}$ en fonction des rapports $\mathbf{D_{aA}/D_{ap}}$). Cette figure montre que pour une fraction résiduelle $\mathbf{f_A}$ donnée à $\boldsymbol{\rho = C^{st}}$.

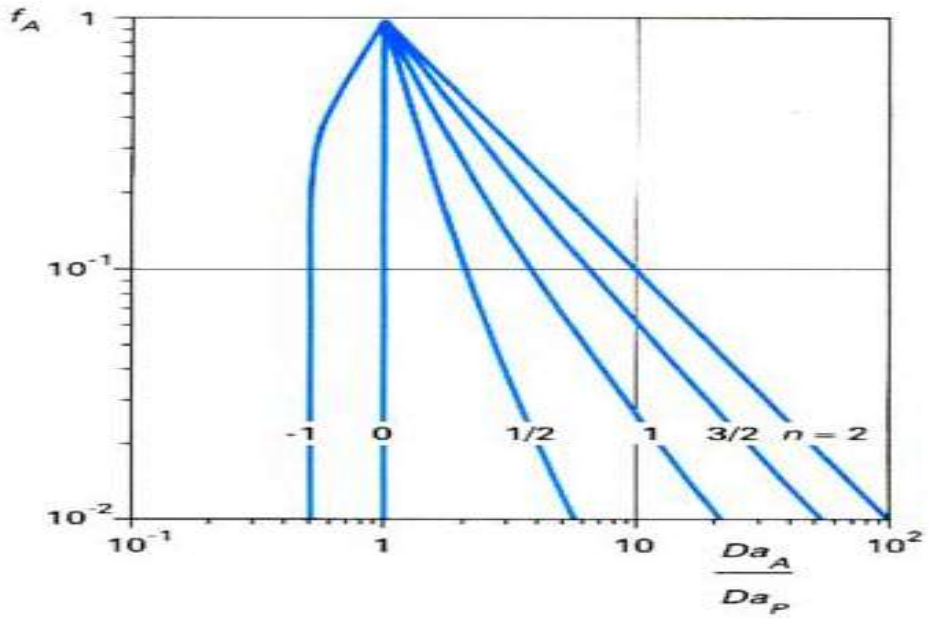


Figure IV.1 : Comparaison des performances d'un réacteur agité continu et d'un réacteur piston. Fraction résiduelle en fonction du rapport des nombres de Damköhler

IV-5 Association des réacteurs continus

IV-5-1 Association en série

Le débit dans les conditions de références, Q_0, est le même pour tous les réacteurs. Le volume total est la somme des volumes des réacteurs. Dans l'association en série (figure IV.2), chaque réacteur de la cascade fait progresser l'avancement de la réaction. Ajouter des réacteurs en série n'accroît pas la capacité de production mais permet d'augmenter le temps de passage, donc la conversion.

Le temps de passage total est donc :

$$\tau = \frac{V_T}{Q_0} = \frac{\sum_i V_i}{Q_0} = \sum_i \tau_i \qquad \textbf{IV.17}$$

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

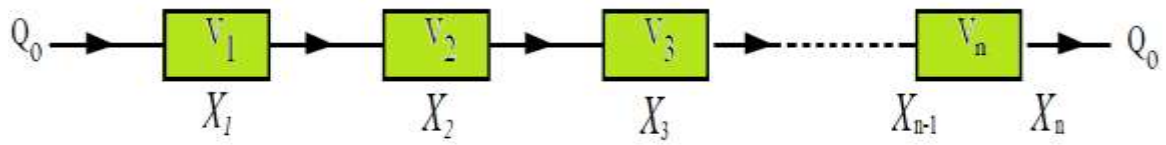


Figure IV.2 : Association des réacteurs continus en série.

Le débit Q_0 dans l'état de référence est commun à tous les réacteurs : $Q_i = Q_0 = C^{ste}$, χ_1, χ_2, .., χ_n : l'avancement de la réaction à la sortie du réacteur 1,2,3 .., n. Le volume total de la série V_R

IV-5-2 Association 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. Ajouter des réacteurs en parallèle (Figure IV.3) permet d'augmenter la capacité de production, à conversion donnée.
Soit l'association de « n » réacteurs continus de même type en parallèle suivante :

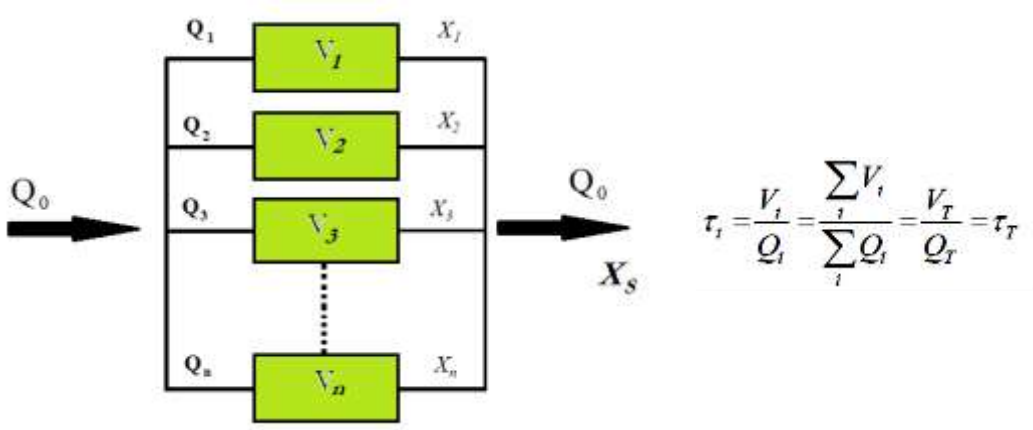


Figure IV.3 : Association des réacteurs continus en parallèle.

Dans cette association, le fonctionnement optimal est obtenu lorsque le temps de passage est le même dans chaque branche ($\tau_1 = \ldots = \tau_n$). Si les τ_i sont égaux, les conversions (ou avancements) sont aussi égales et égales à la conversion de sortie ($X_i = X_s$). Ce qui revient à choisir une bonne répartition des débits dans chaque branche.

IV-5-3 Association de réacteurs pistons

Considérons une association de « n » réacteurs pistons (n_{RP}) siège d'une réaction chimique isotherme du premier ordre sans dilatation.

IV-5-3-1 Association en série

Une association en série de réacteurs pistons (Figure IV.4**)** est équivalente à un seul réacteur piston dont le temps de passage est la somme des temps de passage des réacteurs. Par conséquent, la conversion obtenue à la sortie de n_{RP} est identique à celle obtenue avec un seul réacteur piston de volume total $\mathbf{V_t = \sum V_i}$**.**

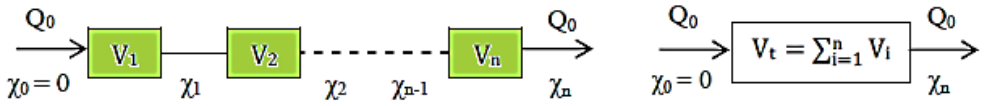


Figure IV.4 : Association des réacteurs pistons en série.

A) Bilan de matière dans chaque réacteur

$$\tau_1 = \frac{V_1}{Q_0} = C^0 \int_0^{\chi_1} \frac{d\chi}{r} \qquad \textbf{IV.18}$$

$$\tau_2 = \frac{V_2}{Q_0} = C^0 \int_{\chi_1}^{\chi_2} \frac{d\chi}{r} \qquad \textbf{IV.19}$$

$$\tau_n = \frac{V_n}{Q_0} = C^0 \int_{\chi_{n-1}}^{\chi_n} \frac{d\chi}{r} \qquad \textbf{IV.20}$$

$$\tau = \sum_{i=1}^{n} \tau_i = \frac{\sum_{i=1}^{n} V_i}{Q_0} = C^0 \int_0^{\chi_n} \frac{d\chi}{r} \qquad \textbf{IV.21}$$

IV-5-3-2 Association en parallèle

Il a été précédemment 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 τi sont égaux, les conversions sont également égales à la conversion de sortie ($X_i = X_s$).

A) Bilan de matière sur chaque réacteur

$$\tau_1 = \frac{V_1}{Q_0} = C_0 \int_0^{\chi_1} \frac{d\chi}{r} \qquad \textbf{IV.22}$$

$$\tau_2 = \frac{V_2}{Q_0} = C_0 \int_0^{\chi_2} \frac{d\chi}{r} \qquad \textbf{IV.23}$$

$$\tau_n = \frac{V_n}{Q_0} = C_0 \int_0^{\chi_n} \frac{d\chi}{r} \qquad \textbf{IV.24}$$

$$\chi_s = \frac{Q_1}{Q_0}\chi_1 + \frac{Q_2}{Q_0}\chi_2 + \cdots + \frac{Q_n}{Q_0}\chi_n \qquad \textbf{IV.25}$$

Le fonctionnement optimal est obtenu lorsque :

$$\tau_1 = C^0 \int_0^{\chi_1} \frac{d\chi}{r} = \tau_2 = C^0 \int_0^{\chi_2} \frac{d\chi}{r} = \cdots = \tau_n = C^0 \int_0^{\chi_n} \frac{d\chi}{r} \qquad \textbf{IV.26}$$

et $\mathbf{X_1 = X_2 = \ldots = X_n}$

Soit :

$$\mathbf{X_s = X_1 = X_2 = \ldots = X_n}$$

Série d'exercices N°4

Exercice 1

La réaction entre la benzoquinone (**B**) et le cyclopendadiène (**C**), en phase liquide et à **25°C**, a été étudiée par Wassermann en 1936 : **B+C** ⟶ **P**. La vitesse de disparition de **B** s'écrit : $\mathbf{r_B = -kC_BC_C}$ **(kmol.m^{-3}.s^{-1})** de constante de vitesse **k = 9,92 10^{-3} m^3.kmol^{-1}.s^{-1}**.

1- Réacteur agité en marche discontinue : cette réaction est réalisée dans un réacteur parfaitement agité fermé (**RF**) à **25°C**. **Déterminer le temps de séjour nécessaire** pour atteindre une conversion de **87,5 %** de **B** dans les cas suivants :

a) Alimentation équimolaire : $\mathbf{C_B^0 = C_C^0 = 0,08}$ **kmol.m^{-3}**.

b) Alimentation contenant $\mathbf{C_B^0 = 0,08}$ **kmol.m^{-3}** et $\mathbf{C_C^0 = 0,1}$ **kmol.m^{-3}**.

2- Réacteur à marche continue : cette réaction est réalisée dans un **RAC** ($\mathbf{Q_0 = 1}$ **m^3.h^{-1}**). Déterminer le volume nécessaire pour atteindre $\mathbf{X_B = 87,5}$ **%** dans les cas suivants :

a) Si $\mathbf{C_B^0 = C_C^0 = 0,08}$ **kmol.m^{-3}**.

b) Si $\mathbf{C_B^0 = 0,08}$ **kmol.m^{-3}** et $\mathbf{C_C^0 = 0,1}$ **kmol.m^{-3}**.

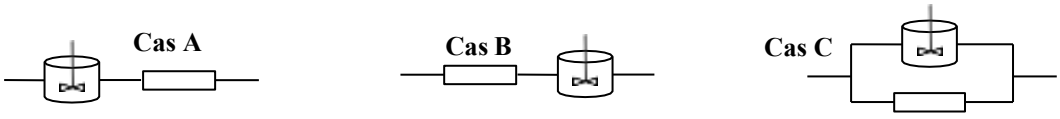
3- Cascade de deux **RAC** de volumes $\mathbf{V_1}$ et $\mathbf{V_2}$. Pour atteindre une conversion de **87,5 %** de **B** ($\mathbf{C_B^0 = C_C^0 = 0,08}$ **kmol.m^{-3}** et $\mathbf{Q_0 = 1}$ **m^3.h^{-1}**) :

a) Calculer le volume total de cette cascade si $\mathbf{V_1 = V_2}$.

b) Quel serait le volume total minimal de cette cascade si $\mathbf{V_1 \neq V_2}$.

Exercice 2

La réaction **A** ⟶ **B** d'ordre 1 et de constante de vitesse **k = 3 min^{-1}** est réalisée dans les systèmes de deux réacteurs : agité et pistons associés suivant les schémas ci-dessous :



1- Calculer le taux de conversion de A à la sortie de ces systèmes si le courant d'alimentation de débit $\mathbf{Q_0 = 6}$ **m^3.min^{-1}** contient le réactif A pur de concentration $\mathbf{C_A^0 = 10}$ **mol.m^{-3}** et que les volumes de chacun des réacteurs est égal à **2 m^3**. En déduire le flux molaire de **B**.

2- Pour le même volume total (**4 m^3**), calculer la conversion et le flux molaire de B obtenus avec un seul réacteur agité (**RAC**) puis avec un seul réacteur piston (**RP**).

3- Quel est le nombre de réacteurs agités identiques associés en série de même volume total nécessaire pour obtenir le même taux de conversion qu'en **2- (RP)**. Quel est le taux de conversion à la sortie de la cascade de **3 RAC** identiques de même volume total.

4- Trouver le volume minimal de la cascade de **2 RAC** en série capables d'assurer ce même taux de conversion.

Exercice 3

La décomposition du monoxyde d'azote **NO** à une température supérieure à **1200°C** est une réaction de **2^{éme}** ordre obéissant à l'équation : **$2NO \longrightarrow N_2+O_2$**. La constante de vitesse de la réaction est exprimée par : $\mathbf{k = 1{,}3\ 10^9\ exp(-64200/RT)}$ en $\mathbf{L.mol^{-1}.s^{-1}}$ et E en $\mathbf{cal.mol^{-1}}$.

1- Dans un réacteur parfaitement agité continu ($\mathbf{V_R = 12\ L}$), on envoie un courant de monoxyde d'azote pur sous **1 atm à T = 1500 °C**. Le débit mesuré dans ces conditions est de $\mathbf{10\ L.s^{-1}}$. Déterminer la concentration de **NO** à la sortie du réacteur en utilisant les méthodes graphique et analytique.

2- Dans les mêmes conditions qu'en 1, répondre à la même question si le **RAC** de **12 L** est remplacé par une cascade de **3 RAC** en série :

a) Identiques de **4 L** chacun.

b) Un **RAC** de **2 L**, suivi d'un réacteur de **4 L** et d'un dernier de **6 L**.

Solution de la série d'exercices N°4

Exercice 1

$$\mathbf{B + C \rightarrow P}$$

$$\mathbf{-r_B = k\ C_B\ C_C}$$

$$\mathbf{k = 9{,}92\times10^{-3}\ m^3\cdot kmol^{-1}\cdot s^{-1}}$$

En réacteur fermé

$$\mathbf{C_B = C_B^0(1-X_B)}$$

$$\mathbf{C_C = C_C^0 - C_B^0 X_B.}$$

On écrit $\mathbf{dt = -dC_B/(k\ C_B\ C_C)}$ puis on intègre entre $\mathbf{C_B^0}$ et la concentration finale.

- Pour l'alimentation équimolaire, l'intégrale se réduit à une forme simple en $\mathbf{1/C_B}$.
- Pour $\mathbf{C_B^0 \neq C_C^0}$, on utilise la forme logarithmique.
- En **RAC,** $\mathbf{V = Q_0\ X_B\ C_B^0/(-r_B)}$_sortie. Les concentrations de sortie sont calculées à partir de $\mathbf{X_B}$.

- Pour deux **RAC** en cascade, on applique successivement le bilan de chaque cuve. Lorsque $V_1 = V_2$, on résout pour obtenir la conversion globale. Pour $V_1 \neq V_2$, on minimise V_1+V_2 sous contrainte de conversion finale.

✓ **1**

a) $t_s = 2{,}5$ **h ;**

b) $t_s = 1{,}23$ **h ;**

✓ **2**

a) $V_R = 19{,}6$ **m³ ;**

b) $V_R = 6{,}53$ **m³ ;**

✓ **3**

a) $V_t = 6{,}72$ **m³ ;**

b) $V_t = 6{,}64$ **m³.**

Exercice 2

A → B

Ordre de réaction 1

Systèmes de RAC/RP

✓ $k = 3\ min^{-1}$

✓ $Q_0 = 6\ m^3 \cdot min^{-1}$

✓ $C_A^0 = 10\ mol \cdot m^{-3}$

✓ Deux réacteurs de **2 m³**.

✓ Pour un **RP** d'ordre **1** : $X_A = 1-\exp(-k\tau)$.

✓ Pour un **RAC** : $X_A = k\tau/(1+k\tau)$.

Pour des réacteurs en série, la sortie du premier constitue l'entrée du second.

On applique donc la relation appropriée à chaque réacteur.

Le flux de **B** vaut $F_B = F_A^0 X_A$, avec $F_A^0 = Q_0 C_A^0 = 60\ mol \cdot min^{-1}$.

Pour un seul **RP** de **4 m³**, $\tau = 4/6$ **min** ; pour un seul **RAC** de **4 m³**, $\tau = 4/6$ **min** également mais les conversions diffèrent.

Une cascade de **RAC** identiques tend vers le comportement piston lorsque leur nombre tend vers l'infini.

1) **Cas A :** $X_{A2} = 0{,}816$ **,** $F_B = 48{,}86\ mol \cdot min^{-1}$

2) **RAC :** $X_A = 0{,}666$ **,** $F_B = 40\ mol \cdot min^{-1}$

3) $n = \infty$

4) $V_{min} = 4{,}6$ **m³**

Exercice 3

$2NO \rightarrow N_2 + O_2$

Décomposition de **NO**

Cinétique d'ordre **2**

$k = 1{,}3\times10^{9}\ \exp(-64200/RT)\ L\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}$

À 1500 °C, T = 1773,15 K

On calcule k par la loi d'Arrhenius donnée

Pour NO pur

$2NO \rightarrow$ produits

la concentration de NO en fonction de la conversion est obtenue par la stœchiométrie et l'expansion gazeuse.

Dans un **RAC : $V = F^0_A X_A/(-r_A)$** . Cette équation est résolue analytiquement ou graphiquement pour C_A.

1) **$C_A \approx 5{,}56\times10^{-3}\ mol.L^{-1}$**
2) **a- $C_A = 5{,}41\times10^{-3}\ mol.L^{-1}$**

   b- $CA = 5{,}41\times10^{-3}\ mol.L^{-1}$

Chapitre V

Réacteurs chimiques homogènes isothermes à plusieurs réactions

CHAPITRE V

Réacteurs chimiques homogènes isothermes à plusieurs réactions

V-1 Définitions

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

- ✓ Obtenir un taux de conversion élevé des réactifs ;
- ✓ Il faut toujours maximiser la production en produits désirés.

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

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

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

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

- Compétitives ou parallèles. Exemple : $A \longrightarrow B$ et $A \longrightarrow C$ ou $A \begin{array}{l} \nearrow B \\ \searrow C \end{array}$
- Consécutives ou en série. Exemple : $A \longrightarrow B \longrightarrow C$

V-2 Rendement et Sélectivité

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

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

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

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

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

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

Soit les réactions multiples suivantes tels que :

A est le réactif-clé et P le produit désiré

$$\left.\begin{array}{l} A + B \rightarrow C \\ C \rightarrow \mathbf{P} + S \\ S + B \rightarrow D \\ D \rightarrow \mathbf{P} + R \end{array}\right\}$$ L'ensemble de ces réactions correspond au chemin optimal permettant d'obtenir le produit désiré P

$$\left.\begin{array}{l} R + B \rightarrow E \\ A + \mathbf{P} \rightarrow F \end{array}\right\}$$ Ces deux réactions sont des réactions parasites

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

$$\mathbf{A + 2B \longrightarrow 2P + R}$$

De manière générale :

$$\mathbf{A + \ldots \longrightarrow \nu P + \ldots}$$

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

V-2-1 Rendement opératoire global $Y_{P/A}$

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

$$Y_{P/A} = \frac{n_P}{\nu n_A^0} \qquad \textbf{V.1}$$

V-2-2 Rendement relatif global (ou intégral) $\Phi_{P/A}$

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

$$\Phi_{P/A} = \frac{n_P}{\nu(n_A^0 - n_A)} \qquad \textbf{V.2}$$

V-2-3 Rendement relatif différentiel $\Phi'_{P/A}$

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

$$\Phi'_{P/A} = \frac{dn_P/dt}{-\nu dn_A/dt} = \frac{R_P}{-\nu R_A} \qquad \textbf{V.3}$$

Tels que :

$\mathbf{R_P}$ et $\mathbf{R_A}$: sont les débits instantanés de production de **P** et **A** respectivement.

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

V-2-4 Sélectivité

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

$$A \begin{array}{l} \nearrow \nu_1 P_1 \\ \searrow \nu_2 P_2 \end{array}$$

V-2-4 -1 Sélectivité globale (ou intégrale)

Sur la base de la réaction globale, est alors définie par la relation :

$$s_{12} = \frac{n_{P1}.\sigma_2}{n_{P2}\cdot\sigma_1} \qquad \textbf{V.4}$$

V-2-4-2 Sélectivité différentielle (ou instantanée ou ponctuelles) S'$_{1/2}$

$$S'_{1/2} = \frac{R_{P1}.\nu_{P2}}{R_{P2}.\nu_{P1}} \qquad \textbf{V.5}$$

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

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

V-3 Distribution optimale des produits de réactions compétitives

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

- ✓ Les processus parallèles de réactions compétitives :

$$A \longrightarrow R$$
$$A \longrightarrow S$$

- ✓ Les processus séries de réactions consécutives.

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

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

D'une manière générale, considérons le schéma :

$$A \longrightarrow \partial\, P$$
$$A \longrightarrow \text{produits parasites}$$

$$\emptyset'_{P/A} = \frac{R_P}{-\sigma R_A} \qquad \textbf{V.6}$$

(que nous écrirons **Ø′** pour simplifier) est fonction de $\mathbf{X_A}$ seul, puisque tous les produits sont issus de **A**.

Dans un réacteur fermé ou piston, **R** et **s.** $\mathbf{R_A}$ sont proportionnels aux accroissements de nombres de moles de **P** et **A**, donc ;

$$\emptyset'_{P/A} = \frac{dn_P}{\sigma dn_A} = \frac{d\eta_P}{dx_A} \qquad \textbf{V.7}$$

$$\eta_P = \int_0^{x_A} \emptyset' dx_A \;\; et \;\; \emptyset_P = \frac{1}{x_A}\int_0^{x_A} \emptyset' dx_A \qquad \textbf{V.8}$$

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

$$\eta_P = \emptyset' x_A \;\; et \;\; \emptyset_P = \emptyset'$$

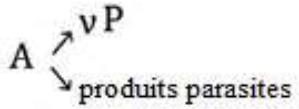
Exemple : soit les deux réactions compétitives dans un milieu indilatable :

$$A \longrightarrow R \;,\; r_1 = k_1 C_A^{n1}$$
$$A \longrightarrow S \;,\; r_2 = k_2 C_A^{n2}$$

Le rendement relatif différentiel s'écrit

$$\emptyset'_{P/A} = \frac{r_1}{r_1 + r_2} = \frac{k_1}{k_1 + k_2[C_A^0\,(1 - x_A)]^{n_2 - n_1}} \qquad \textbf{V.9}$$

V-4 Expressions des rendements (réactions compétitives) dans le cas des réacteurs fermés (RF) ou piston (RP)



A partir de l'équation ; $\mathbf{n_P = n_p^0 + \nu n^0 \chi_1}$ **V.10**

$$\mathbf{n_P = \nu n^0 \chi_1}$$

Si le réactif A est pur : $\mathbf{n^0 = n_A^0}$

Le rendement opératoire global et relatif global s'écrivent :

$$\mathbf{Y_{P/A} = \chi_1} \qquad \textbf{V.11}$$

$$\Phi_{P/A} = \frac{Y_{P/A}}{X_A} \qquad \textbf{V.12}$$

$$X_A = (n^0_A - n_A) / n^0_A \qquad \textbf{I.10}$$

Le rendement relatif différentiel s'écrit :

$$\Phi'_{P/A} = \frac{R_P}{-\nu R_A} = \frac{dn_P}{-\nu dn_A} = \frac{d\chi_1}{dX_A} = \frac{dY_{P/A}}{dX_A} \qquad \textbf{V.13}$$

$$dY_{P/A} = \Phi'_{P/A} dX_A \qquad \textbf{V.14}$$

D'où :

$$Y_{P/A} = \int_0^{X_A} \Phi'_{P/A} dX_A \qquad \textbf{V.15}$$

A partir de l'expression du rendement $\Phi_{P/A}$, on déduit :

$$\Phi_{P/A} = \frac{1}{X_A} \int_0^{X_A} \Phi'_{P/A} dX_A \qquad \textbf{V.16}$$

V-4-1 Expressions des rendements (réactions compétitives) dans le cas d'un réacteur agité continu (RAC)

Le rendement relatif différentiel $\Phi'_{P/A}$ est constant dans tout le réacteur, d'où l'expression du rendement $\Phi_{P/A}$

$$\Phi_{P/A} = \Phi'_{P/A} \qquad \textbf{V.17}$$

Soit :

$$Y_{P/A} = \Phi'_{P/A} X_A \qquad \textbf{V.18}$$

V-4-2 Aspect qualitatif

$$A \begin{cases} \nearrow P & r_1 = k_1 C_A^{n1} \\ \searrow S & r_2 = k_2 C_A^{n2} \end{cases}$$

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

$$\frac{r_P}{r_S} = \frac{k_1}{k_2} C_A^{n1-n2} \qquad \textbf{V.19}$$

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

Etude paramétrique

✓ **Si $n_1 > n_2$**

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

- Un réacteur fermé ou piston
- Alimentation pure sans inertes ou opérer sous forte pression en phase gazeuse

- Le réactif A non converti doit être séparé puis recyclé à l'entrée

✓ **Si $n_1 = n_2$**

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

✓ **Si $n_1 < n_2$**

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

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

V-4-3 Aspect quantitatif

L'expression du rendement relatif global s'écrit :

$$\Phi_{P/A} = \frac{C_P}{C_A^0 - C_A} \qquad \textbf{V.20}$$

L'expression du rendement relatif différentiel s'écrit :

$$\Phi'_{P/A} = \frac{R_P}{-R_A} = \frac{r_1}{r_1 + r_2} = \frac{1}{1 + \frac{k_2}{k_1} C_A^{n2-n1}} \qquad \textbf{V.21}$$

Avec : **$\nu = 1$ et $R_P = r_P = r_1$**

V-4-4 Relation entre $\Phi_{P/A}$ et $\Phi'_{P/A}$

V-4-4-1 Cas d'un réacteur fermé (RF) ou piston (RP)

$$\Phi_{P/A} = \frac{C_P}{C_A^0 - C_A} \quad \text{et} \quad \Phi'_{P/A} = \frac{dC_P}{-dC_A} \qquad \textbf{V.22}$$

$$C_P = \int_{C_A}^{C_A^0} \Phi'_{P/A} dC_A \qquad \textbf{V.23}$$

D'où :

$$\Phi_{P/A} = \frac{1}{C_A^0 - C_A} \int_{C_A}^{C_A^0} \Phi'_{P/A} dC_A \qquad \textbf{V.24}$$

En remplaçant $\Phi'_{P/A}$, on obtient :

$$\Phi_{P/A} = \frac{1}{C_A^0 - C_A} \int_{C_A}^{C_A^0} \frac{dC_A}{1 + \frac{k_2}{k_1} C_A^{n2-n1}} \qquad \textbf{V.25}$$

V-4-4-2 Cas d'un réacteur agité continu (RAC)

$$\Phi_{P/A} = \frac{C_P}{C_A^0 - C_A} \qquad \textbf{V.26}$$

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

$$\Phi'_{P/A} = \frac{dC_P}{-dC_A} = \frac{C_P}{C_A^0 - C_A} \qquad \textbf{V.27}$$

$$C_P = \Phi'_{P/A}(C_A^0 - C_A) \qquad \textbf{V.28}$$

Tel que : $\mathbf{C_P^0 = 0}$

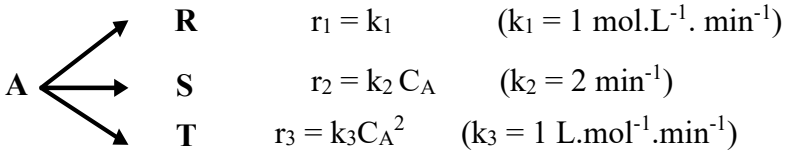
On retrouve ainsi : $\mathbf{\Phi_{P/A} = \Phi'_{P/A}}$

$$\Phi_{P/A} = \frac{1}{1 + \frac{k_2}{k_1} C_A^{n2-n1}} \qquad \textbf{V.29}$$

Série d'exercices N°5

Exercice 1

Le corps A (C_A^0 = **2 mol.L^{-1}**) se décompose en phase liquide suivant le schéma ci-dessous :



S étant le produit désiré et X_A le taux de conversion de **A**.

1- Etablir l'expression du rendement différentiel en fonction de C_A et X_A.

2- Représenter graphiquement cette fonction.

3- On désire convertir **A** à **95 %** et on utilise à cet effet un réacteur agité continu. Calculer le temps de passage et le rendement opératoire ($Y_{S/A}$) correspondants.

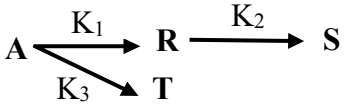
4- Calculer le temps de passage et $Y_{S/A}$ si on utilisait un réacteur piston.

5- Montrer qu'il existe une combinaison optimale de réacteurs idéaux permettant de maximiser le rendement opératoire (avec X_A = **95 %**). Déterminer les temps de passage et les rendements correspondants (solution graphique approchée).

6- On doit traiter un débit de **36 m^3.h^{-1}** de solution de concentration C_A^0 = **2 mol.L^{-1}** dans trois cuves agitées associées en série de **150 L** chacune. Calculer le taux de conversion de **A** et le rendement opératoire $Y_{S/A}$ à la sortie de chaque cuve en utilisant les méthodes analytique et graphique.

Exercice 2

On met en œuvre les réactions élémentaires suivantes en phase liquide :



1- Déterminer l'expression du rendement opératoire maximal de **R** ($Y_{R/Amax}$) et le temps de passage optimal dans les deux cas suivants :

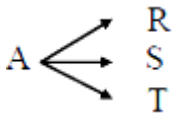
a) Réacteur agité continu (**RAO**).

b) Réacteur piston (**REP**).

2- Quel réacteur choisir si $k_2 = k_1 + k_3$.

Solutions de la série d'exercices N°5

Exercice 1



Réactions parallèles

$C_A^0 = 2$ mol.L^{-1}

$k_1 = 1$ mol.L^{-1}.min^{-1}

$k_2 = 2$ min^{-1}

$k_3 = 1$ L.mol^{-1}.min^{-1}

S est le produit désiré

$r_R = k_1$

$r_S = k_2 C_A$

$r_T = k_3 C_A^2$

La vitesse globale de disparition de **A** vaut **$-r_A = k_1 + k_2 C_A + k_3 C_A^2$**.

Le rendement différentiel de **S** par rapport à **A** consommé est donc

$Y_{S/A} = r_S/(-r_A) = k_2 C_A/(k_1+k_2 CA+k_3 C_A^2)$.

1) Pour un RAC, le temps de passage à une conversion donnée se déduit du bilan **$\tau = C_A^0 X_A/(-r_A)$**.

Le rendement opératoire est le produit obtenu divisé par **A** consommé.

2) Pour un **RP**, **$\tau = \int C_A\, dX_A/[-r_A]$** et le rendement opératoire se calcule en intégrant la production de **S** le long du réacteur.

La comparaison des courbes permet d'identifier une combinaison optimale **RAC + RP** pour **$X_A = 95$ %**.

3) $\tau_A = 1{,}57$ min, $Y_{S/A} = 15{,}7$ %

4) $\tau_P = 0{,}57$ min, $Y_{S/A} = 42{,}75$ %

5) $\tau_t \approx 0{,}659$ min, $Y_{S/A} \approx 43{,}87$ %

6) $X_A \approx 0{,}93$ et $Y_{S/A} \approx 40$ %

Exercice 2

La méthode générale consiste à écrire les bilans de matière de chaque espèce dans le **RAC** et le **RP**.

Pour **R**, on écrit **r_R** = formation par la réaction principale − consommation par les réactions secondaires.

Pour déterminer le temps optimal, on impose

$$\mathbf{dY_R/d\tau = 0}.$$

Bilan matière de réacteur agité continu s'écrit :

$$\textit{Entrée + Production = Sortie}$$

Pour une réaction du premier ordre, la vitesse de disparition de **A** est proportionnelle à $\mathbf{C_A}$.

$$\mathbf{C_A = C_A^0 / (1 + k_A \tau)}.$$

Pour une formation de R à partir de A et une consommation éventuelle de R par une réaction secondaire, le bilan prend la forme :

$$\mathbf{C_R = \tau . r_R / (1 + k_2 \tau)}$$

L'optimum est obtenu en dérivant $\mathbf{Y_R/A(\tau)}$ par rapport à $\boldsymbol{\tau}$ et en annulant la dérivée :

$$\textit{dY}_R\textit{/A / d}\tau = 0$$

Bilan matière de réacteur piston continu s'écrit :

$$\textit{dC}_i\textit{/d}\tau = r_i$$

On intègre donc les équations cinétiques depuis l'entrée ($\boldsymbol{\tau = 0}$) jusqu'à la sortie ($\boldsymbol{\tau = \tau_R}$).

Le rendement de **R** s'obtient ensuite en divisant la concentration de **R** à la sortie par la quantité initiale de A engagée. L'optimum est déterminé par :

$$\mathbf{dY_R/A / d\tau = 0}$$

Chapitre VI

Réacteurs idéaux non isothermes

Chapitre VI
Réacteurs idéaux non isothermes

VI-1 Introduction

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

L'étude des réacteurs non isothermes est cruciale car la majorité des réactions chimiques industrielles s'accompagnent d'effets thermiques (chaleur dégagée ou absorbée). Pour dimensionner ces réacteurs, le seul bilan de matière ne suffit plus ; il faut lui adjoindre un bilan d'énergie

VI-2 Rappels de thermodynamique : influence des conditions physiques

Soit la réaction : $\sum \alpha_j A_j = 0$, exemple : $aA \longrightarrow rR + sS$

L'enthalpie de cette réaction est définie par : $$\Delta H_T = \sum_j \alpha_j \Delta H_j = \Delta H_{T_0} + \int_{T_0}^{T} \Delta C_p \, dT \qquad \textbf{VI.1}$$

L'entropie de cette réaction est définie par : $$\Delta S = \sum_j \alpha_j S_j = \Delta S_{T_0} + \int_{T_0}^{T} \frac{\Delta C_p}{T} dT \qquad \textbf{VI.2}$$

$\mathbf{\Delta C_P = \sum \alpha_j C_{Pj}}$ Pour l'exemple : $\mathbf{\Delta C_P = rC_{PR} + sC_{PS} - aC_{PA}}$ **VI.3**

H_j : l'enthalpie molaire partielle propre de A_j

S_j : l'entropie molaire partielle propre de A_j

ΔC_p : est la variation de la capacité calorifique molaire des constituants actifs.

La capacité calorifique du constituant j dépend de la température : $\mathbf{C_{Pj} = a_j + b_j T + C_j T^2}$

$$\mathbf{C_{PA} = a_A + b_A T + C_A T^2}$$
$$\mathbf{C_{PR} = a_R + b_R T + C_R T^2}$$
$$\mathbf{C_{PS} = a_S + b_S T + C_S T^2}$$

Pour une réaction multiple : $\sum \alpha_{ij} A_j = 0$, les expressions de ΔH_i et ΔS_i sont :

$$\mathbf{\Delta H_i = \sum \alpha_{ij} H_i = \sum \alpha_{ij} \Delta Hf_j \, , \, \Delta S_i = \sum \alpha_{ij} S_j} \qquad \textbf{VI.4}$$

Tel que : ΔH_{fj} est l'enthalpie de formation de A_j

L'enthalpie libre standard de la réaction $\mathbf{\Delta G^0}$ est liée à la constante d'équilibre par :

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_P \qquad \textbf{VI.5}$$

$$\ln K_P = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \qquad \textbf{VI.6}$$

D'où :

$$\frac{d(\ln K_P)}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$ (Relation de Van′ t Hoff)

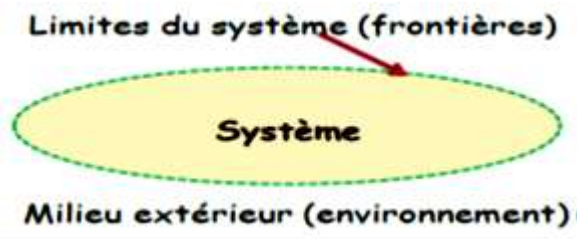
Où : $\Delta G^0 = \Delta H - T\Delta S$ **VI.7**

K_P la constante d'équilibre :

$K_P = G\, P_{je}^{\alpha_j}$, $P_{je} = P\,\frac{y_{j0} + \alpha_j \chi_e}{(1+I)(1+\varepsilon\chi_e)}$ Cas d′une réaction simple

VI-3 Premier principe de la thermodynamique

L'énergie ne peut être ni créée, ni détruite mais elle se transforme d'une forme à une autre. Pour un système fermé la variation de l'énergie totale du système est égale aux transferts d'énergie avec le milieu extérieur.



- ✓ **Système isolé :** Un système isolé n'échange rien avec l'extérieur, ni matière, ni énergie.
- ✓ **Système fermé :** Il n'y a pas d'échange de matière mais il y a échange d'énergie.
- ✓ **Système ouvert :** Un système ouvert échange de la matière avec l'extérieur.
- ✓ **Système adiabatique :** Aucun échange de chaleur n'est possible avec l'extérieur.

VI-3-1 Les six formes importantes d'énergie

Travail (W)
Chaleur (Q) } Les deux formes d'échange d'énergie possibles.

Par convention (Q et W) : (+) Extérieur ⟹ Système
(-) Système ⟹ Extérieur

Energie cinétique (Ec)
Energie potentielle (Ep)
Energie interne (U)
Enthalpie (H) } Les formes d'énergie qu'un système peut posséder

VI-3-2 Les unités d'énergie

A) Dimension :

Force x déplacement

Masse x accélération x déplacement

m (L t^{-2}) L

m (L^2 t^{-2})

B) Unité dans le SI :

kg m^2 s^{-2} = N m = J

-Autres unités :

1 cal = 4,1855 J

1 BTU = 1 055 J (BTU : British Thermal Unit)

1 kWh = 3.6 MJ (1000 W*3600 s) (1 J = 1 W.s)

VI-4 Bilans énergétiques dans les réacteurs homogènes

VI-4-1 Formulation générale

Considérons un réacteur ouvert en régime quelconque.

VI-4-1-1 Cas du réacteur offrant au mélange réactionnel un volume invariable

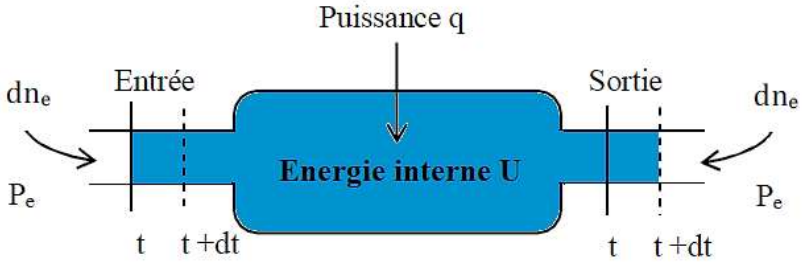


Figure VI.1 : Réacteur offrant au mélange réactionnel un volume invariable.

En appliquant le premier principe de la thermodynamique, le bilan exprime que la quantité d'énergie interne entrante dans le réacteur (énergie transportée par le mélange, travail des forces de pression, énergie transférée de l'extérieur) est égale à la quantité d'énergie sortante augmentée de la quantité d'énergie interne s'accumulant dans le réacteur :

$$\bar{U}_e\,dn_e + P_e\bar{V}_e\,dn_e + qdt = \bar{U}_s\,dn_s + P_s\bar{V}_s\,dn_s + dU \qquad \textbf{VI.8}$$

Au temps **dt**, il entre **dn**e moles de mélange avec $\bar{U}_e, \bar{V}_e, \bar{P}_e$: énergie interne molaire partielle et volume molaire entrants et la pression à l'entrée, respectivement. A la sortie, dns moles de mélange avec $\bar{U}_s, \bar{V}_s, \bar{P}_s$.

Soit :

Les flux d'entrée et de sortie : $\mathbf{F_e = dn_e/dt}$ et $\mathbf{F_s = dn_s/dt}$

Les enthalpies molaires partielles à l'entrée et à la sortie :

$$\bar{H}_e = \bar{U}_e + P_e\bar{V}_e \ , \ \bar{H}_e = \bar{U}_s + P_s\bar{V}_s \qquad \textbf{VI.9}$$

Le bilan énergétique instantané s'écrit :

$$q = F_s\bar{H}_s - F_e\bar{H}_e + \frac{dU}{dt} \qquad \textbf{VI.10}$$

Tels que :

q : puissance reçue par le système

$\mathbf{F_s\bar{H}_s}$: flux d'enthalpie sortant

$\mathbf{Fe\bar{H}_e}$: flux d'enthalpie entrant

dU/dt : accumulation d'énergie interne dans le réacteur

VI-4-1-2 Cas du réacteur de volume variable et de pression P uniforme

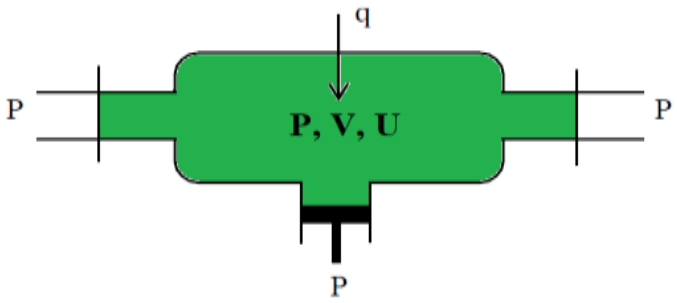


Figure VI.2 : Réacteur de volume variable et de pression P uniforme.

H = U + PV : enthalpie du réacteur et de son contenu.

$$\mathbf{dH = dU + pdV + VdP} \qquad \textbf{VI.11}$$

Le terme **−VdP/dt** est en général faible, et nul si la pression du milieu extérieur n'est pas constante.

VI-4-1-3 Cas particuliers

Des cas particuliers des relations peuvent être envisagés :

- Réacteur fermé à volume constant

$$\mathbf{q = dU/dt} \qquad \textbf{VI.12}$$

- Réacteur fermé à pression constante

$$\mathbf{q = dH/dt} \qquad \textbf{VI.13}$$

- Réacteur ouvert en régime permanent

$$\boldsymbol{q = F_s\bar{H}_s - F_e\bar{H}_e} \qquad \textbf{VI.14}$$

VI-4-2 Réacteur fermé

Soit un réacteur fermé à pression constante. L'enthalpie H du réacteur et de son contenu s'écrit $\mathbf{H = H_R + \Sigma\, n_j H_j + n_I H_I}$ **VI.15**

$\mathbf{H_j}$; l'enthalpie des constituants actifs.

$\mathbf{H_I}$; l'enthalpie inerte.

$\mathbf{H_R}$; l'enthalpie de l'équipement du réacteur.

L'enthalpie H devient :

$$q = \frac{dH_R}{dt} + \sum_j n_j \frac{dH_j}{dt} + \sum_j H_j \frac{dn_j}{dt} + n_I \frac{dH_I}{dt} \qquad \textbf{VI.16}$$

En introduisant les chaleurs spécifiques C_{pj}, C_{pI} et C_R

$$\mathbf{dH_j = C_{pj}\,.dT}$$

$$\mathbf{dH_I = C_{pI}\,.dT}$$

$$\mathbf{dH_R = m_R\,.C_R\,.dT}$$

En considérant le bilan de matière dans le cas de réaction multiple :

$$\mathbf{dn_j/dt = V \sum \alpha_{ij}.r_i}$$

L'enthalpie de réaction : $\mathbf{\Delta H_i = \sum \alpha_{ij}.H_i}$

L'équation s'écrit :

$$\mathbf{q = (n^0.\Gamma_P + m_R.C_R\,)dT/dt + V \sum r_i.\Delta H_i} \qquad \textbf{VI.17}$$

Le bilan exprimé se traduit par :

(Puissance reçue) = (Échauffement du réacteur) + (Chaleur absorbée par)

Tels que :

$$\mathbf{n_0.\Gamma_P = \sum n_j.C_{pj} + n_I.C_{pI}} \qquad \textbf{VI.18}$$

Soit :

$$\mathbf{\Gamma_P = \sum y_j.C_{pj} + I.C_{pI}}$$

$\mathbf{\Gamma_P}$: est la capacité calorifique d'une masse de mélange réactionnel provenant de la transformation d'une mole de constituants actifs dans l'état de référence.

En introduisant les avancements χ_i des réactions tel que : $\mathbf{r_i V = n^0\, d\chi_i/dt}$ et les puissances $\overline{q}$ = $\mathbf{q.n_0}$ reçue par une mole de constituants actifs dans l'état de référence, l'équation s'écrit :

$$\bar{q} = \frac{q}{n^0} = \left(\Gamma_P + \frac{m_R}{n^0} C_R\right)\frac{dT}{dt} + \sum_i \Delta H_i \frac{d\chi_i}{dt} \qquad \text{VI.19}$$

VI-4-3 Réacteur ouvert en régime permanent

Le bilan énergétique d'un RAC est ; $q = F_s\bar{H}_s - F_e\bar{H}_e$ **VI.20**

Le flux d'enthalpie transporté par le mélange est :

$$F\bar{H} = \sum_j F_j H_j + F_I H_I \qquad \text{VI.21}$$

En supposant les chaleurs spécifiques constantes, les enthalpies molaires varient en fonction de la température :

$$H_{js} = H_{je} + C_{pj}\,(T_s - T_e) \qquad \text{VI.22}$$

T_e ; températures d'entrée du réacteur.

T_s ; températures de sortie du réacteur.

En appliquant l'équation à l'entrée et à la sortie du réacteur, l'équation du bilan s'écrit :

$$q = F^0.\Gamma_{Pe}\,(T_s - T_e) + \sum(F_{js} - F_{je}).H_{js} \qquad \text{VI.23}$$

Avec :

$$F^0.\Gamma_{Pe} = \sum F_{je}.C_{pj} + F_I.C_{pe} \qquad \text{VI.24}$$

En introduisant les avancements :

$$F_{js} - F_{je} = F^0 \sum \alpha_{ij}\,\chi_{js} - \chi_{je} \qquad \text{VI.25}$$

L'équation s'écrit :

$$q = F^0\Gamma_{Pe}\,(T_s - T_e) + F^0 \sum(\chi_{js} - \chi_{je})\,\Delta H_{is} \qquad \text{VI.26}$$

Le sens physique de l'équation RAC est proche de celui de l'équation de Réacteur fermé :

Puissance reçue = **Échauffement du mélange** + **Chaleur absorbée par les réactions chimiques**

Dans un réacteur agité ouvert (RAC) en régime permanent. En appliquant le bilan de matière :

$$F_{js} - F_{je} = V_R \sum \alpha_{ij} r_{is} \qquad \text{VI.27}$$

L'équation s'écrit :

$$q = F^0\Gamma_{Pe}\,(T_s - T_e) + V_R \sum r_{is}\,\Delta H_{js} \qquad \text{VI.28}$$

VI-4-4 Réacteur piston en régime permanent

Dans le cas d'un réacteur piston, l'équation de bilan ;

$$q = F^0\Gamma_{Pe}(T_s - T_e) + V_R \sum_i r_{is}\Delta H_{js} \qquad \text{VI.29}$$

s'applique à une tranche élémentaire de réacteur de volume de V_R pour obtenir la puissance dq/dV_R reçue localement par unité de volume de réacteur en provenance de l'extérieur :

$$\frac{dq}{dV_R} = F^0 \Gamma_P \frac{dT}{dV_R} + \sum_i r_i \Delta H_j \qquad \textbf{VI.30}$$

En introduisant les avancements :

$$\frac{dq}{dV_R} = F^0 \Gamma_P \frac{dT}{dV_R} + F^0 \sum_i \frac{d\chi_i}{dV_R} \Delta H_j \qquad \textbf{VI.31}$$

Remarque : le terme $F^0.\Gamma_P = Q_m.C_p = Q.\rho.C_p$ est un flux de capacité calorifique.

VI-5 Marche adiabatique

Un réacteur fonctionne en marche adiabatique lorsqu'il n'échange pas de chaleur avec le milieu extérieur par conséquent, $q = 0$ dans tous les bilans précédemment établis. Nous considèrerons le cas d'une réaction simple.

VI-5-1 Réacteur fermé uniforme

L'équation de bilan s'écrit :

$$\bar{q} = \frac{q}{n^0} = \left(\Gamma_P + \frac{m_R}{n^0} C_R\right) \frac{dT}{dt} + \Delta H \frac{d\chi}{dt} = 0 \qquad \textbf{VI.32}$$

En négligeant la capacité calorifique de l'équipement :

$$\Gamma_P \frac{dT}{dt} + \Delta H \frac{d\chi}{dt} = 0 \qquad \textbf{VI.33}$$

La marche adiabatique se caractérise par la contrainte :

$$\frac{dT}{d\chi} = -\frac{\Delta H}{\Gamma_P} = J \qquad \textbf{VI.34}$$

En utilisant l'équation de bilan matière pour une réaction simple sans dilatation et en tenant compte de la contrainte adiabatique dans l'expression des vitesses de réaction :

$$C^0 \frac{d\chi}{dt} = r_a(\chi, T) \qquad \textbf{VI.35}$$

La température évolue selon :

$$T = T_1 + J\chi \qquad \textbf{VI.36}$$

T_1 est la température du mélange non converti ($\chi = 0$), qui peut être différente de T_0 (état de référence) et ra est la vitesse en marche adiabatique.

VI-5-2 Réacteur agité continu adiabatique

Dans un tel réacteur, la chaleur dégagée (ou absorbée) par la réaction est exactement égale à la chaleur emportée (ou apportée) par le flux convectif du mélange réactionnel.
Pour une réaction simple, l'équation s'écrit :

$$rV_R(-\Delta H) = F^0\Gamma_P(T - T_1) = F^0\chi(-\Delta H) \qquad \textbf{VI.37}$$

VI-5-3 Réacteur piston adiabatique

Ce type de réacteur est surtout utilisé en pratique dans la mise en œuvre des réactions exothermiques équilibrées.

$$\tau = C^0 \int_{\chi_E}^{\chi_S} \frac{d\chi}{r_A(\chi, T_1)} \qquad \textbf{VI.38}$$

Pour effectuer ce calcul graphiquement ainsi, on définit une fonction **θ (χ, T₁)** telle -que :

$$\theta(\chi, T_1) = C^0 \int_{\chi_m}^{\chi_S} \frac{d\chi}{r_A(\chi, T_1)} \qquad \textbf{VI.39}$$

Où χ_m est l'ordonnée de l'intersection de la trajectoire adiabatique avec la courbe **(Γ)**, lieu des maximum de $\mathbf{r_a}$. En utilisant **θ (χ, T₁)**, on trace dans le plan **(χ,T)** le réseau des courbes **θ= constante (iso- θ)**. Dans ces conditions :

$$\tau(\chi_E - \chi_S) = \theta(\chi_S - T_1) - \theta E(\chi_E - T_1) \qquad \textbf{VI.40}$$

Le temps de passage (c'est-à-dire le volume de réacteur ou la masse de catalyseur) nécessaire pour passer de χ_E à χ_S en marche adiabatique se lit sur le diagramme (χ, T) par simple différence de deux nombres lorsqu'on trace le réseau des iso-θ.

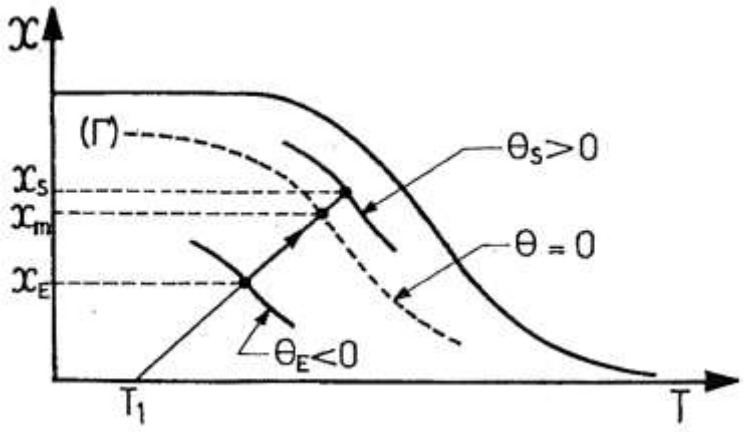


Figure VI.3 : Calcul d'un réacteur piston adiabatique

Cette procédure se justifie car on a bien entendu intérêt à se tenir à proximité du maximum de la vitesse. On se heurte toutefois à une contradiction : l'évolution optimale dans le plan (χ, T) devrait se faire le long de la courbe (Γ) car ra serait alors maximale et τ (le poids de catalyseur) serait minimal. Malheureusement, l'évolution spontanée se fait le long d'une trajectoire adiabatique, à contre sens de la courbe (Γ).

Série d'exercices N°6

Exercice 1

Entre 0 et 100 °C, la réaction élémentaire en phase liquide **A ⇆ B** est caractérisée par :

ΔG_{298}^0**= -14130 J.mol^{-1}** et ΔH_{298} **= -75300 J.mol^{-1}**.

1- Déterminer le taux de conversion à l'équilibre en fonction de la température.

2- Tracer la courbe X_{Ae} en fonction de T.

3- Quelle est la condition à satisfaire par le réacteur fonctionnant en mode isotherme, pour atteindre de **75 %** au plus.

4- La réaction est réalisée dans un réacteur discontinu contenant A pur de concentration C_A^0 **= 1 mol.L^{-1}**. Un taux de conversion **58,1 %** en **1 min** à **60 °C** et une conversion de **60 %** en **10 min** à **25 °C**.

   a) Trouver les caractéristiques cinétiques de cette réaction.

   b) Tracer le diagramme conversion-température avec la vitesse de réaction comme paramètre.

Exercice 2

Soit à mettre en œuvre une réaction irréversible exothermique (**E = 20 kcal.mol^{-1}**, **ΔH = -60 kcal.mol^{-1}**) en phase liquide d'ordre **1** : **A** ⟶ **B**. Le réactif **A** de concentration initiale C_A^0 **= 0,5 mol.L^{-1}** se dissous dans un solvant qui les mêmes propriétés thermiques que l'eau.

1- On traite un débit **Q = 0,1 L.s^{-1}** de solution dans un réacteur dans un réacteur agité continu de volume V_R **= 50 L**. La solution entre à **20°C** et une conversion de **80%** est observée à la sortie. Le coefficient d'échange de chaleur à la paroi est **U = 500 W.m^{-2}.K^{-1}**. La paroi maintenue à **20 °C** a une surface d'échange **A = 0,5 m^2**. **Calculer la température de sortie**.

1- On utilise la même cuve pour conduire la réaction en réacteur fermé. Quelle est la puissance thermique à évacuer pour maintenir la température de la solution à **35 °C**.

2- Si la réaction est réalisée dans un réacteur piston, écrire les équations différentielles qui permettent de calculer les profils de concentration et de température.

Solutions de la série d'exercices N°6

Exercice 1

$$A \rightleftharpoons B$$

$$\Delta G°_{298} = -14130\ J.mol^{-1}$$

$$\Delta H°_{298} = -75300\ J.mol^{-1}$$

À l'équilibre,

$$\Delta G° = -RT \ln K$$

$$K(T) = \exp[-\Delta G°(T)/(RT)]$$

En supposant $\Delta H°$ constant sur l'intervalle étudié, l'équation de **Van't Hoff** permet d'écrire

$$\ln(K_2/K_1) = -\Delta H°/R(1/T_2 - 1/T_1)$$

Pour $A \rightleftharpoons B$ avec C_A^0 initialement pur **A** et volume constant,

$K = C_B/C_A = X/(1-X)$. Ainsi $X_e = K/(1+K)$.

On calcule X_e pour chaque température entre **0** et **100 °C** puis on trace Xe(T).

Pour atteindre au maximum **75 %** en mode isotherme, il faut que la conversion d'équilibre soit au moins **75 %**. La condition donnée par la série est **T < 78 °C**.

Exercice 2

$$A \rightarrow B$$

Réaction d'ordre 1

$$E = 20\ kcal.mol^{-1}$$

$$\Delta H = -60\ kcal.mol^{-1}$$

$$C_A^0 = 0{,}5\ mol.L^{-1}$$

$$Q = 0{,}1\ L.s^{-1}$$

$$V_R = 50\ L$$

$$T_{in} = 20\ °C$$

$$X = 80\ \%$$

$$U = 500\ W.m^{-2}.K^{-1}$$

$$A = 0{,}5\ m^2$$

Paroi à 20 °C

-Le bilan énergétique en régime permanent s'écrit :

$$Q_\rho C_p(T_s - T_{in}) = (-\Delta H)\, F^0_A\, X - U_A(T_s - T_w)$$

-La chaleur évacuée par la paroi vaut

$$U_A(T_s - T_w)$$

- ✓ Pour le réacteur fermé maintenu à **35 °C**, la puissance thermique à évacuer est égale à la chaleur libérée par la réaction à la conversion correspondante, corrigée du signe selon la convention q entrant/sortant.
- ✓ Pour le RP, les bilans différentiels sont :

$$\mathbf{dF_A/dV = r_A} \text{ et } \mathbf{dT/dV = [-\Delta H(-r_A) - U_A(T-T_w)]/(F_T\, C_p)}$$

avec $\mathbf{r_A = -k(T)C_A}$ et **k(T)** donné par Arrhenius

- ✓ **Ts ≈ 308 K**

Puissance thermique q ≈ −918 W

Références

Guisnet, M., Laforge, S., & Couton, D. (2007). Réactions et réacteurs chimiques: cinétique chimique: cours et exercices corrigés. Ellipses.

Guisnet, M., Laforge, S., & Couton, D. (2007). Réactions et réacteurs chimiques: cinétique chimique: cours et exercices corrigés. Ellipses.

Jottrand, R. (1965). Introduction a la theorie des reacteurs chimiques. industrie chimique belge-belgische chemische industrie, 30(2), 119.

Levenspiel, O. (1999). Génie des réactions chimiques. Recherche en chimie industrielle et d'ingénierie , 38 (11), 4140-4143.

Richardson, JF (2002). Génie chimique de Coulson et Richardson .

Schweich, D. (2001). Génie de la réaction chimique. Editions Technique & Documentation.

Trambouze, P., Van Landeghem, H., & Wauquier, J. P. (1984). Les réacteurs chimiques: conception, calcul, mise en oeuvre (pp. 458-459). Paris: Technip.

Villermaux, J. (1982). Génie de la réaction chimique: conception et fonctionnement des réacteurs. Technique et documentation.

Wauquier, J. P., Euzen, J. P., & Trambouze, P. (1987). Les réacteurs chimiques-Recueil d'exercices: recueil d'exercices. Éditions Technip.