

République Algérienne Démocratique et Populaire

**MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET
DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

UNIVERSITE DE GUELMA



جامعة قالمة

**FACULTE DES SCIENCES & DE LA TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES**

CALCULS DE REACTEURS

Cours élaborés par :

Dr. Malek BENDJABALLAH

Année 2014

SOMMAIRE

	Avant-propos.....	1
1	Grandeurs caractérisant un mélange réactionnel.....	3
1.1	Composition (système fermé).....	3
1.2.	Grandeurs d'écoulement (système ouvert).....	4
1.2.1	Avancement d'une réaction unique.....	4
1.2.1.1	Définition de l'avancement.....	4
1.2.2	Variation du volume réactionnel en système fermé.....	6
1.2.3	Expression des concentrations, pressions partielles en système fermé.....	7
1.2.4	Système ouvert.....	8
2	Vitesse d'une réaction unique.....	8
2.1	Réactions irréversibles.....	8
2.2	Réactions équilibrées.....	9
3	Bilans en réacteurs idéaux.....	10
3.1	Ecriture du bilan matière sur un volume de réacteur.....	11
3.1.1	Réacteur fermé (Batch reactor).....	11
3.1.2	Réacteur agité continu (RAC).....	12
3.1.3	Réacteur piston (RP).....	14
4	Mise en œuvre optimale d'une réaction unique.....	16
4.1	Réacteur unique	16
4.2	Association de réacteurs.....	18
4.2.1	Définitions générales.....	18
4.2.2	Association de réacteurs piston.....	19
4.2.3	Association de réacteurs agités.....	19
5	Bilans énergétiques dans les réacteurs idéaux.....	21
5.1	Formulation générale.....	21
5.2	Bilans dans les réacteurs idéaux.....	22
5.2.1	Réacteurs ouverts n régime permanent.....	22
5.2.2	Réacteur adiabatique.....	24
5.2.2.1	Cas du Rac en régime permanent.....	25
5.2.3	Réacteur fermé.....	27
5.4	Réacteur adiabatique.....	28
6	Réactions à stoechiométries multiples.....	31
6.1	Formulation générale.....	31
6.1.1	Avancement d'un système de réactions	32
6.1.2	Bilans en réacteurs idéaux.....	34
7	Rendements et sélectivité.....	37
7.1	Réactions parallèles.....	39
7.2	Réactions en série.....	43
	Références bibliographiques.....	45

Avant-propos

Le génie des procédés peut être défini comme la science pour l'étudiant spécialisé dont l'objectif est la mise en œuvre optimale des procédés de transformations physico-chimique et /ou biologique des matières premières en produits fonctionnels. Mais au cœur du génie des procédés, le réacteur reste l'élément-clé, comme il est au cœur de l'unité industrielle, l'équipement-clé.

« Tout ce que le réacteur chimique peut faire et qui ne sera pas fait grèvera lourdement l'installation et les performances du procédé ». Tel était le message qui nous a été inculqué et nous inculquerons à nos étudiants. Alors, on peut dire que le génie des réactions chimiques, s'intéresse aux méthodes de mise en œuvre rationnelle des transformations chimiques et en particulier aux appareils dans lesquels sont conduites les réactions chimiques.

Même si le réacteur ne représente qu'une part modeste de l'investissement dans un procédé industriel, son fonctionnement conditionne en grande partie les installations placées en amont (préparation des charges de réactifs, choix des conditions de température et de pression) et les installations situées en aval (dispositifs de séparation des produits notamment). Une amélioration du rendement du réacteur de quelques unités peut donc se traduire par un abaissement notable des coûts d'investissement et des consommations de matière et d'énergie. En ce sens, on peut dire que le réacteur est véritablement le cœur du procédé, qui requiert toute l'attention de l'ingénieur.

La figure 1 indique, sous forme d'un schéma systématique, les principaux facteurs gouvernant le fonctionnement d'un réacteur chimique. Elle est suffisamment explicite pour qu'un long commentaire soit inutile. 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 de l'environnement et la sûreté de fonctionnement par une maîtrise des conditions de réaction.

Cette liste n'est évidemment pas limitative. Dans chaque cas se posent les questions : de quelles données a-t-on besoin ? Quelles expériences de laboratoire, quels essais industriels faut-il faire ?

Réciproquement, le chercheur qui s'intéresse à la connaissance fondamentale d'une réaction doit s'interroger sur le choix du réacteur et des conditions expérimentales propres à fournir l'information désirée : par exemple, comment mesurer une vitesse de réaction sans être gêné par les phénomènes de transfert de matière et de chaleur concomitants ? Telles sont quelques-unes des questions auxquelles se propose de répondre le génie de la réaction chimique. La plupart d'entre elles nécessitent l'établissement d'un modèle mathématique du réacteur chimique, bien adapté à l'objectif visé.

Dans le présent manuscrit, nous nous proposons de passer en revue les principes de base qui président au fonctionnement des réacteurs et à l'établissement de tels modèles. On a voulu que ce manuscrit soit à la fois un traité et un manuel. C'est un traité par la richesse et la portée des notions pour définir et optimiser le réacteur qui se rapproche le plus, pour chaque cas, du modèle idéal. Par ailleurs sa présentation claire et sa facilité d'usage en font un manuel pratique et efficace. On a essayé de répondre aux préoccupations de nos étudiants en génie des procédés, qu'ils soient de calculs, conception ou de conduite des installations, et qu'il constitue un support dans leur formation ; c'est le fruit d'une quinzaine d'années d'enseignements dans le domaine de génie des procédés issu d'une formation académique dans de grandes écoles des ingénieurs en Génie des Procédés en France (Ecole Nationale des Ingénieurs en Arts Chimiques et Technologiques (ENCIACET/INP) de Toulouse, France.

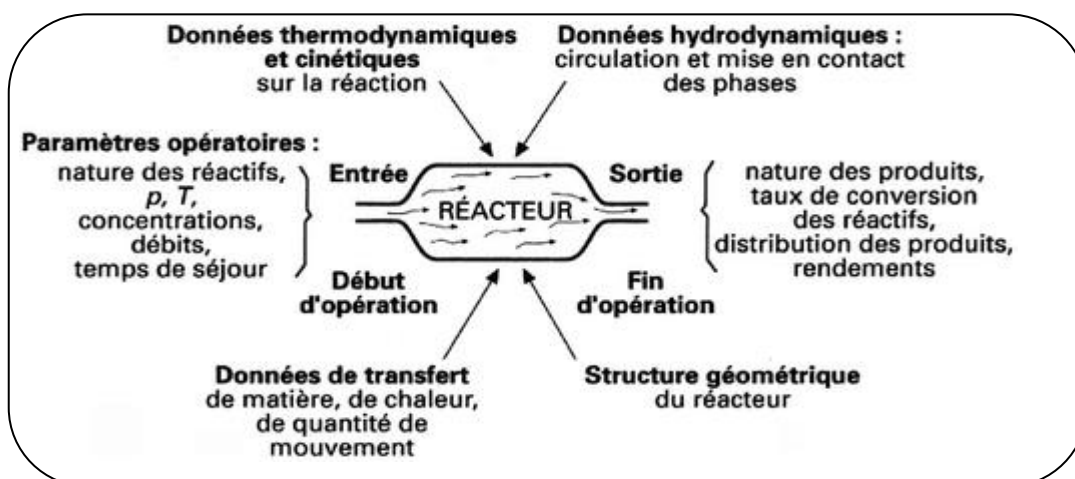


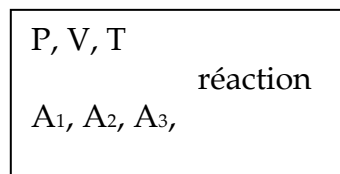
Figure 1 : Facteurs gouvernants le fonctionnement d'un réacteur chimique

1 GRANDEURS CARACTÉRISANT UN MÉLANGE RÉACTIONNEL

Nous allons rappeler les définitions des grandeurs que nous utiliserons dans le cours.

1.1 COMPOSITIONS (système fermé)

Un système fermé n'échange pas de matière avec l'extérieur. Il évolue au cours du temps (du fait de la réaction chimique).



Volume V du réacteur, constituants A_i

(A_i peut être un inerte ou un réactif ou un produit, c'est-à-dire un actif)

- Nombre de moles : n_i de A_i

$$n_T = n + n_I \quad n = \sum_i n_i$$

Le nombre total de moles est la somme des nombres de moles d'actifs et d'inertes.

- Concentrations molaires : $\left\{ C_i = \frac{n_i}{V} \text{ (par unité de volume)} \right.$

- Titre molaire : $\left\{ \begin{array}{l} N_i = \frac{n_i}{n} \quad / \text{actifs} \\ x_i = \frac{n_i}{n_T} \quad / \text{total} \end{array} \right. \quad \left(\begin{array}{l} x \text{ en phase liquide} \\ y \text{ en phase gazeuse} \end{array} \right)$

N_i est un titre molaire par rapport aux constituants actifs, x_i un titre molaire par rapport à tous les constituants du système.

On utilisera x_i pour des constituants en phase liquide et y_i pour des constituants en phase gazeuse (comme pour les équilibres liquide-vapeur et la distillation).

- Pression partielle : $P_i = y_i P = \frac{n_i}{n_T} P = C_i RT$ (gaz parfait)

1.2 GRANDEURS D'ÉCOULEMENT (système ouvert)

Un système ouvert échange de la matière avec l'extérieur : par l'alimentation (ou l'entrée) et par le soutirage (ou la sortie).

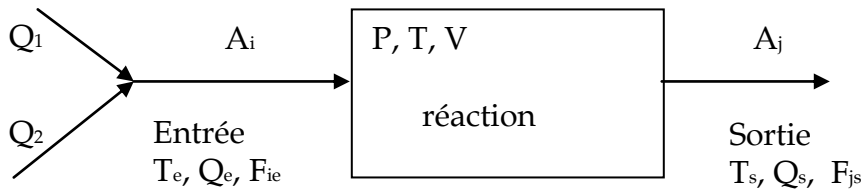


Figure 2 : Système ouvert

On suppose un mélange fictif des courants d'alimentation : on a donc à l'entrée du réacteur un fluide, de débit total Q_e , qui contient les différents réactifs.

Sur le schéma, par exemple : $Q_e = Q_1 + Q_2$

Q_e peut être différent de Q_s s'il y a variation du nombre de moles, de la pression ou de la température et que le mélange est gazeux.

Débit volumique Q : $Q = \Omega u \quad (\text{m}^3 / \text{s})$

u = vitesse du fluide (m/s)

Ω = section offerte au fluide (m^2)

Flux molaire F_i : $F_i = Q C_i \quad (\text{mole/s})$

Cette équation est similaire à celle qu'on a en système fermé:

$$n_i = V C_i.$$

1.2.1 AVANCEMENT D'UNE REACTION UNIQUE

On va représenter l'équation stoechiométrique d'une réaction chimique par l'équation suivante:

$$\sum_j v_j A_j = 0 \quad v_j \text{ est le coefficient stœchiométrique du composé } A_j, \text{ positif s'il s'agit}$$

d'un produit, négatif pour un réactif.

1.2.1.1 Définition de l'avancement

0 indique l'état de référence du système : état du système pour lequel T, P, V, \dots, n_j sont tous connus et $X = 0$.

Il s'agit en général de l'instant initial ($t=0$) en système fermé ou de l'entrée du réacteur en système ouvert.

- ξ = variable chimique (nombre de moles)

$$n_j = n_{j0} + \nu_j \xi$$

- X = avancement généralisé

$$dn_j = \nu_j n_o dX \quad n_o = \sum n_{j0} \quad (\text{actifs})$$

$$n_j = n_{j0} + \nu_j n_o X$$

- X_c = taux de conversion d'un constituant-clé (en général le réactif limitant)

$n_c = n_{c0} (1 - X_c)$ nombre de mole de ce constituant

$$n_j = n_{j0} + \frac{\nu_j n_{c0} X_c}{(-\nu_c)} \quad \text{nombre de moles des autres constituants}$$

Relations entre ces différentes grandeurs :

$$X = \xi / n_o$$

$$n_{c0} X_c = \nu_c n_o X$$

On utilise très souvent X_c , mais pour des systèmes complexes de plusieurs équations, on préférera X .

Dans la suite du cours, l'un et l'autre sont utilisés : X permet des expressions générales, ne privilégiant aucun constituant ; X_c est plus parlant, et plus utilisé dans les applications.

1.2.2 Variation du volume réactionnel en système fermé

En phase liquide, on considèrera le volume ou le débit constant.

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

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

En avancement généralisé X :

$$V = \frac{RT}{P} (n_I + \sum n_j)$$

$$\sum n_j = \sum n_{j0} + \sum \nu_j n_o X = n_o + n_o X \Delta \nu$$

$$V = (n_I + n_o + n_o X \Delta \nu) \frac{RT}{P}$$

$$V_0 = (n_I + n_o) \frac{RT_0}{P_0}$$

$$\frac{V}{V_0} = \frac{n_I + n_o + n_o X \Delta \nu}{n_I + n_o} \cdot \frac{T}{T_0} \cdot \frac{P_0}{P}$$

$$V = V_0 \left(1 + \frac{n_o X \Delta \nu}{n_I + n_o} \right) \frac{T}{T_0} \cdot \frac{P_0}{P}$$

$$\boxed{V = V_0 (1 + \alpha X) \beta}$$

$$\beta = \frac{T}{T_0} \cdot \frac{P_0}{P}$$

dilatation physique

$$\alpha = \frac{\Delta \nu}{1 + \frac{n_I}{n_o}}$$

dilatation chimique

On a noté : $\Delta \nu = \sum_j \nu_j$ la somme des coefficients stoechiométriques.

On voit donc que le volume va varier si P ou T varie (de P_0 et T_0) : c'est la dilatation physique, ou si $\Delta \nu$ est non nul, c'est-à-dire s'il y a variation du nombre de moles : c'est la dilatation chimique.

En taux de conversion X_c :

On peut reprendre la même démonstration en introduisant X_c . On obtiendra l'expression suivante du volume :

$$V = V_0(1 + \varepsilon_c X_c)^\beta$$

Avec : $\varepsilon_c = (n_T(X_c = 1) - n_T(X_c = 0)) / n_T(X_c = 0)$

ε_c est le rapport entre la variation du nombre de moles total à conversion totale et le nombre de moles à conversion nulle.

1.2.3 Expression des concentrations, pressions partielles en système fermé

(Phase gazeuse, gaz parfait)

Connaissant les variations de n_j et de V avec X , on peut calculer C_j et P_j en fonction de X .

- Concentrations = C_j

$$C_j = \frac{n_j}{V} = \frac{n_p + v_j n_o X}{V_0(1 + \alpha X)^\beta} = \frac{C_p + v_j C_o X}{(1 + \alpha X)^\beta} \quad \text{actif.}$$

$$C_I = \frac{n_I}{V} = \frac{n_I}{V_0(1 + \alpha X)^\beta} = \frac{C_{I_0}}{(1 + \alpha X)^\beta} \quad \text{inertes}$$

- Pression partielle = P_j

$$P_j = y_j P = \frac{n_j}{n_I + n} P$$

$$P_j = \frac{n_p + v_j X n_o}{n_I + n} P = \frac{\frac{n_p}{n_o} + v_j X}{\frac{n_I}{n_o} + \frac{n_o + \sum v_j n_o X}{n_o}} P$$

$$P_j = \frac{N_p + v_j X}{N_{I_0} + 1 + X \Delta v} P$$

On peut aussi développer des expressions de même type en fonction de X_c et ε_c .

1.2.3 Système ouvert

$$\begin{cases} F_j = F_{j0} + v_j X F_o \\ F_o = \sum F_{j0} \end{cases}$$

Phase liquide : débit uniforme (débit d'entrée = débit de sortie).

Phase gazeuse, gaz parfait : le volume du réacteur et la pression étant constants, c'est le débit volumique, Q , qui va varier entre l'entrée et la sortie du réacteur.

Les équations précédentes sont à transposer :

Syst. fermé	→	Syst. Ouvert
n_i		F_i
V		Q

Exemple : $Q = Q_0(1 + \alpha X)^\beta = Q_0(1 + \varepsilon_c X_c)^\beta$

$$C_j = F_j / Q$$

2 VITESSE D'UNE REACTION UNIQUE

Réactions irréversibles :

r :	vitesse de la réaction, toujours positive
$r_j = v_j r$	vitesse de production de A_j

Cette vitesse de production de A_j est positive pour un produit, négative pour un réactif.

$$r(C_j, T)$$

On aura souvent des lois de vitesses simples :

$$r = k(T) \prod_j C_j^{a_j}$$

a_j est l'ordre partiel par rapport à A_j et $k(T)$ est donnée par la loi d'Arrhénius.

$$k(T) = A_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

Réactions équilibrées :

Constantes d'équilibre - Loi d'action de masse.

$$\rightarrow K_p = \prod_i P_{ie}^{\nu_i}$$

$$\rightarrow K_c = \prod_i C_{ie}^{\nu_i}$$

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta \nu}$$

$$\rightarrow K_p(T)$$

$$\text{Log } K_p = \frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}$$

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

relation de Van't Hoff

$$\Delta H(T) = \Delta H(T_0) + \int_{T_0}^T \Delta C_p dT$$

$$\Delta C_p = \sum_i \nu_i C_{pi}$$

$$\rightarrow K_p = \prod_j p_{je}^{\nu_j}$$

phase gazeuse

En remplaçant P_{je} en fonction de X (ou X_c) dans l'expression de K_p , on peut calculer l'avancement à l'équilibre, puis éventuellement les pressions et concentrations à l'équilibre.

3 BILANS EN REACTEURS IDEAUX

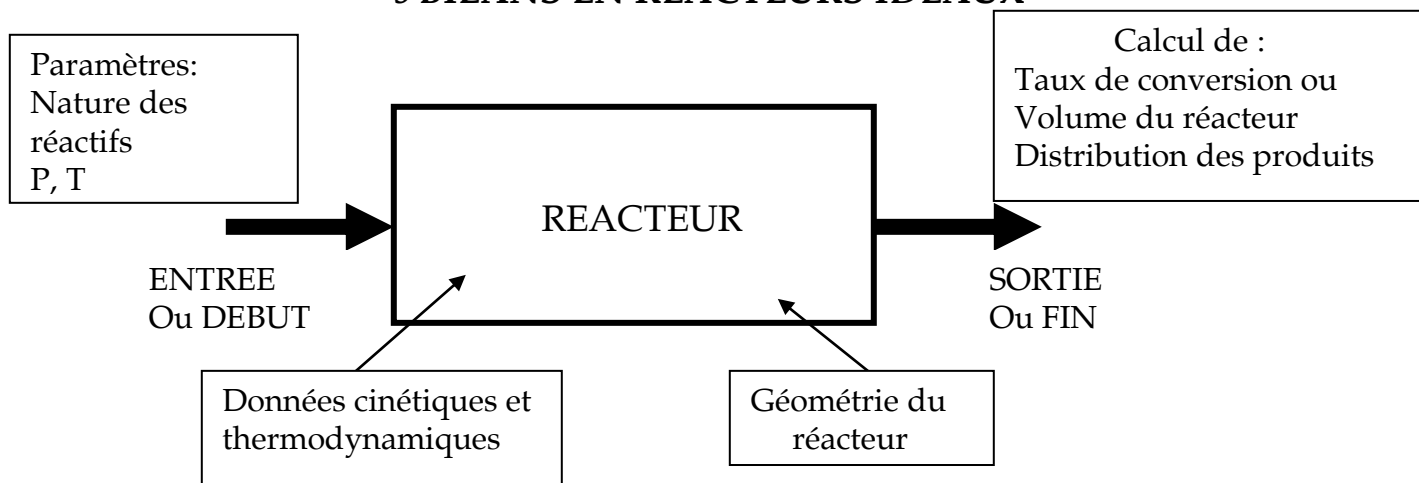
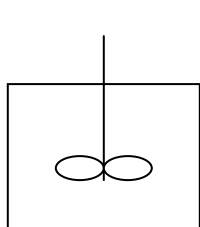


Figure 3 : Facteurs gouvernants le calcul de réacteur

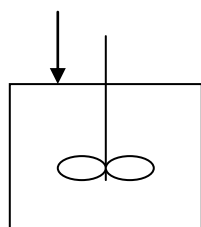
L'objectif est un dimensionnement de réacteur pour réaliser une certaine conversion, ou à réacteur fixé, d'optimiser son fonctionnement et sa conversion.

On peut classer les réacteurs selon plusieurs critères :

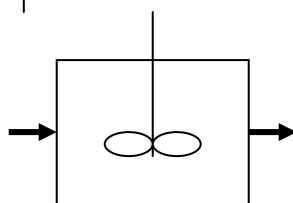
CRITERES	CARACTERISTIQUE
Circulation du mélange réactionnel	Discontinu (ou fermé) Semi-continu (ou semi-fermé) Continu (ou ouvert)
Evolution dans le temps	Régime transitoire (opération discontinue ou démarrage ou arrêt) Régime permanent (marche continue des réacteurs ouverts)
Degré de mélange	Réacteur parfaitement mélangé (RPM) (concentrations et température uniformes) Réacteur piston (RP) (progression de la charge sans mélange)



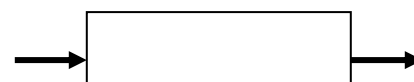
FERME



SEMI-FERME



OUVERT-RPM



OUVERT-RP

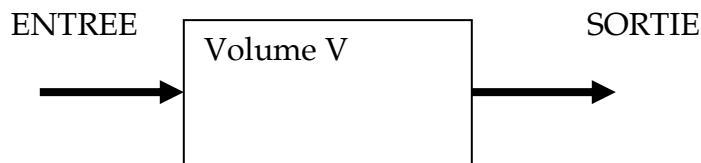
On traitera ici de réacteurs homogènes : une seule phase (liquide ou gaz).

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

La réaction peut être irréversible ou réversible.

Elle pourra être endo ou exo-thermique ($\Delta H > 0$ ou $\Delta H < 0$).

3.1 Ecriture du bilan matière sur un volume de réacteur :



$$\text{Débit entrant dans V} + \text{Débit de production par la réaction} = \text{Débit sortant de V} + \text{Accumulation (temps)}$$

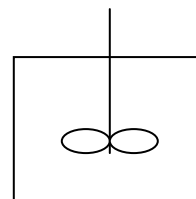
Bilan sur A sur le volume V :

$$F_{Ae} + r_A V = F_{As} + dn_A/dt$$

Chaque terme est un flux de matière (mole/s). Les termes de production et d'accumulation peuvent être positifs ou négatifs.

3.1.1 REACTEUR FERME (batch reactor)

Le réacteur est parfaitement mélangé, en général en phase liquide. La concentration est uniforme dans le réacteur.



Bilan sur le constituant A_i sur le réacteur entier :

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

Les termes d'entrée et de sortie sont nuls (pas d'échange de matière avec l'extérieur). Il reste :

$$\text{Production} = \text{Accumulation}$$

$$r_i V = v_i r V = \frac{dn_i}{dt}$$

Ecrivons la réaction : $A \longrightarrow P$

Si on s'intéresse au réactif-clé A, on peut écrire le bilan par rapport à A, et y faire intervenir la conversion X_A .

$$r_A V = v_A r V = \frac{dn_A}{dt} \quad \text{avec : } v_A = -1$$

$$-rV = \frac{d(vC_A)}{dt}$$

Si le volume est constant, on peut le sortir de la dérivée, et on retrouve une expression connue :

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

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

$$-rV = \frac{-n_{A0} dX_A}{dt}$$

Par intégration, on peut calculer le temps permettant d'obtenir une certaine concentration C_{AF} ou une conversion X_{AF} .

$$t = \int_{C_{A0}}^{C_{AF}} -\frac{dC_A}{r} = \frac{n_{A0}}{V} \int_0^{X_{AF}} \frac{dX_A}{r} \quad \text{si } V \text{ est constant}$$

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

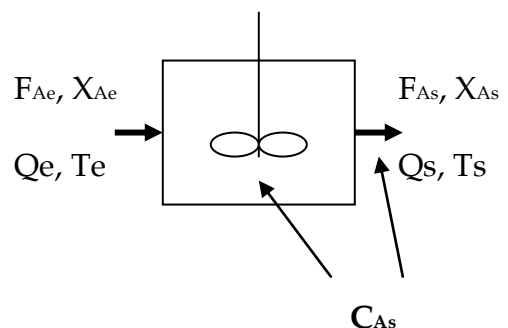
$$r = kC_A = \frac{-dC_A}{dt} \quad \text{et} \quad t = \int_{C_{A0}}^{C_{AF}} -\frac{dC_A}{kC_A} = \frac{1}{k} \ln\left(\frac{C_{A0}}{C_{AF}}\right) \quad \text{ou} \quad C_{As} = C_{A0} \exp(-kt)$$

3.1.2 REACTEUR AGITE CONTINU RAC

La concentration est uniforme dans tout le réacteur, égale à la concentration de sortie.

On n'a donc que 2 valeurs de concentrations (ou de conversion) : celle d'entrée et celle de sortie.

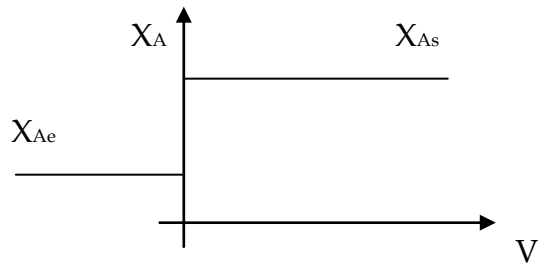
On fera un bilan sur un constituant sur tout le réacteur.



Le bilan contient des termes d'entrée et sortie, mais pas d'accumulation, car on travaille en régime permanent.

$$E + P = S$$

$$F_{ie} + v_i rV = F_{is}$$



On peut écrire le bilan sur A, sur le volume total du réacteur. On détaillera ensuite en fonction des concentrations, ou en fonction de la conversion:

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

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

$$V = \frac{Q(C_{Ae} - C_{As})}{r_s}$$

si Q est le même en entrée et en sortie

$$F_{A0}(1 - X_{Ae}) - r_s V = F_{A0}(1 - X_{As})$$

$$F_{A0}(X_{As} - X_{Ae}) = r_s V$$

$$V = \frac{F_{A0}(X_{As} - X_{Ae})}{r_s}$$

$$\tau = \frac{V}{Q_0} = \frac{C_{A0}(X_{As} - X_{Ae})}{r_s} = \frac{C_{Ae} - C_{As}}{r_s}$$

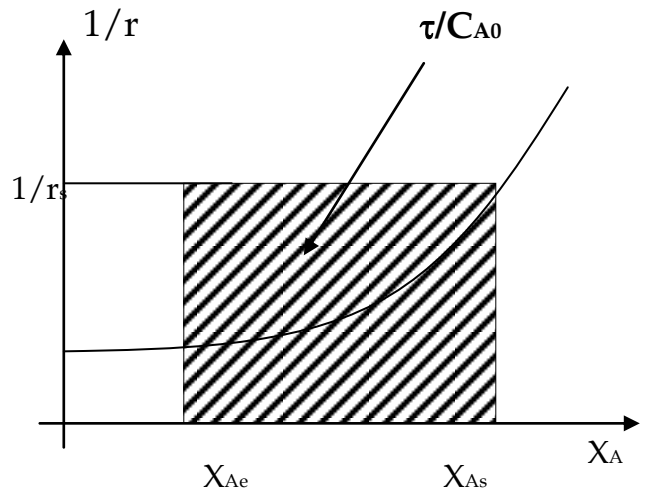


Figure 3 : Variation de 1/r en fonction du taux de conversion

τ est appelé le temps de passage du réacteur. Il est défini par : $\tau = V/Q_0$

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

On définit un autre temps t_s , le temps de séjour moyen du fluide. Ces 2 temps sont égaux si le débit est uniforme dans le réacteur.

Sur la figure, on a tracé $1/r$ en fonction de X_A , uniquement à partir de la loi cinétique. L'allure de cette courbe correspond à un ordre positif (r augmentant quand la concentration augmente). Le tracé du rectangle (égal à τ/C_{A0}) traduit le bilan en RAC.

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

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

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

$$C_{As} = \frac{C_{Ae}}{1 + k \frac{V}{Q}} = \frac{C_{Ae}}{1 + k\tau}$$

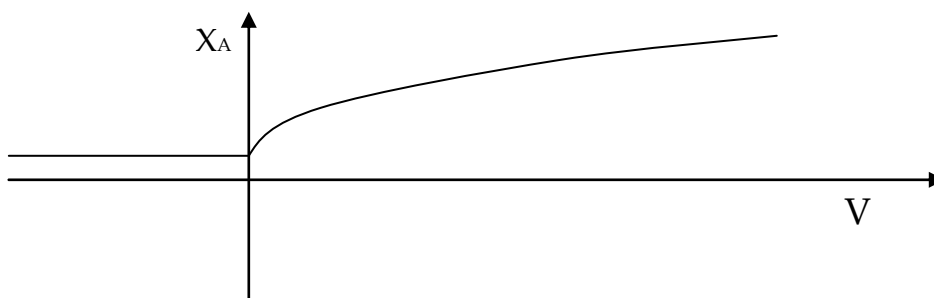
3.1.3 REACTEUR PISTON RP

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



Dans cette tranche de faible épaisseur, on peut supposer que les concentrations sont uniformes

Evolution axiale de la conversion :



En général, X_A est nulle en entrée de réacteur.

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

$$E + P = S$$

$$F_i + v_i r dV = F_i + dF_i \quad F_i \text{ et } F_i + dF_i \text{ sont les flux en entrée et sortie de tranche } dV$$

Ecrivons le bilan sur A sur la tranche dV :

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

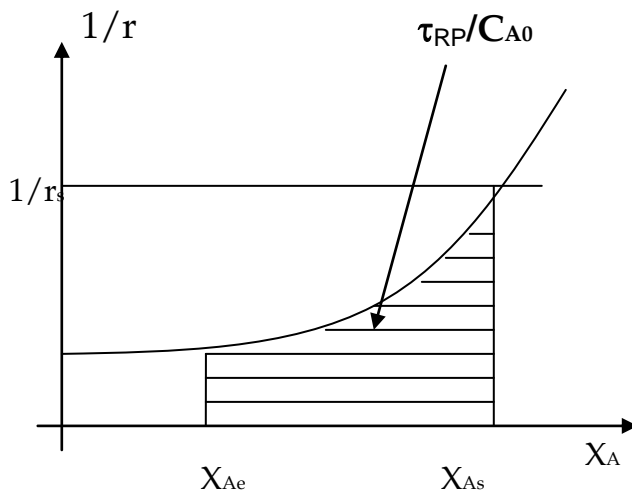
$$-r \, dV = dF_A$$

Soit : $-r \, dV = d(QC_A)$ ou $-r \, dV = -F_{A0} \, dX_A$

$$V = \int_{C_{Ae}}^{C_{As}} \frac{-dQC_A}{r} = F_{A0} \int_{X_{Ae}}^{X_{As}} \frac{dX_A}{r}$$

$$\tau = \frac{V}{Q_0} = C_{A0} \int_{X_{Ae}}^{X_{As}} \frac{dX_A}{r}$$

Même expression qu'en réacteur fermé.



Pour une cinétique d'ordre positif, comme sur la figure, à conversion donnée, le temps de passage d'un RP est inférieur à celui du RAC (rectangle de hauteur 1/rs). Le RP est donc plus performant que le RAC.

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

$-kC_A \, dV = d(QC_A)$ et si Q est uniforme, on obtient l'expression suivante par division sur Q:

$$dV/Q = -dC_A / kC_A$$

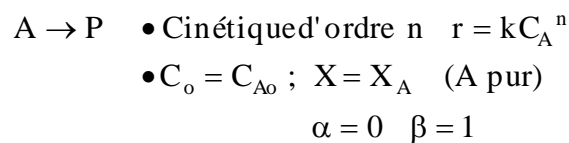
$$\tau = \frac{V}{Q} = \frac{1}{k} \ln \frac{C_{Ae}}{C_{As}} \quad \text{ou} \quad C_{As} = C_{Ae} \exp(-k\tau)$$

4 MISE EN ŒUVRE OPTIMALE D'UNE RÉACTION UNIQUE

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

4.1 RÉACTEUR UNIQUE

Comparaison : Réacteur piston / Réacteur agité
pour une cinétique d'ordre n



$$C_A = C_o(1 - X)$$

$$\text{RAC} \quad \tau_A = \frac{C_o X}{r} = \frac{C_o X}{k C_o^n (1 - X)^n} = \frac{X}{k C_o^{n-1} (1 - X)^n}$$

$$\text{RP} \quad \tau_P = C_o \int_0^X \frac{dx}{k C_o^n (1 - x)^n}$$

Notations : X : valeur de l'avancement en sortie de réacteur
x : valeur de l'avancement en un point du réacteur

Calculons $\frac{\tau_A}{\tau_P}$

$$\frac{\tau_A}{\tau_P} = \frac{X}{(1 - X)^n} \frac{1}{\int_0^X \frac{dx}{(1 - x)^n}}$$

Si $n = 1$

$$I = \int_0^X \frac{dx}{1-x} = -\text{Log}(1-X)$$

$$\frac{\tau_A}{\tau_P} = \frac{-X}{1-X} \bullet \frac{1}{\text{Log}(1-X)}$$

Si $n \neq 1$

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

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

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

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

Exemples : $n=0$ $\tau_A/\tau_P = 1$

Conclusion :

Important

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

Pour $n > 0$: le RP est plus performant que le RAC

Plus l'ordre est élevé, et plus la conversion de sortie est élevée, plus l'écart est grand entre les 2 réacteurs.

Pour $n = 0$: le RP et le RAC ont le même temps de passage.

Pour $n < 0$: le RAC est plus performant que le RP.

Un ordre négatif étant exceptionnel, il faut retenir que **le RP est plus performant que le RAC.**

4.2 ASSOCIATION DE RÉACTEURS

4.2.1 Définitions générales

Réacteurs 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.

Le temps de passage total est donc :

$$\tau = \frac{V_T}{Q_0} = \frac{\sum_i V_i}{Q_0} = \sum_i \tau_i$$

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

Réacteurs en parallèle :

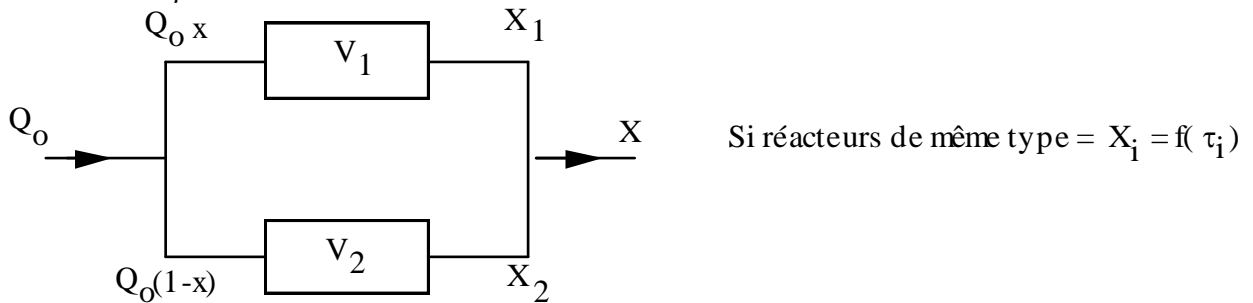


Figure II-1

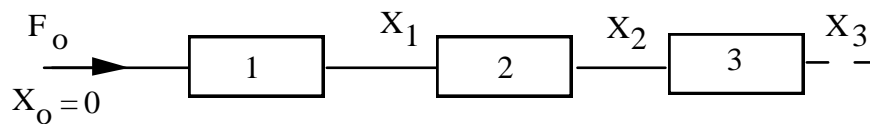
Il a été démontré que, pour des réacteurs de même type, le fonctionnement optimal est obtenu pour des temps de passage égaux dans les différentes branches. Si les τ_i sont égaux, les conversions sont aussi égales et égales à la conversion de sortie ($X_i=X$).

$$\tau_i = \frac{V_i}{Q_i} = \frac{\sum_i V_i}{\sum_i Q_i} = \frac{V_T}{Q_T} = \tau_T$$

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

4.2.2 Association de réacteurs piston

En série :



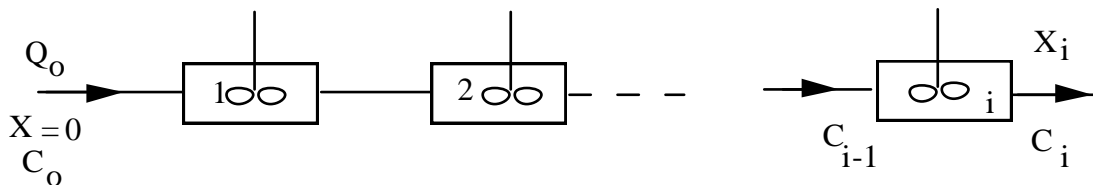
$$\tau_T = \frac{V_T}{Q_0} = \frac{\sum_i V_i}{Q_0} = \int_0^{X_{A1}} \frac{dX_A}{r} + \int_{X_{A1}}^{X_{A2}} \frac{dX_A}{r} + \dots = \int_0^{X_{As}} \frac{dX_A}{r}$$

Une association en série de réacteurs pistons est équivalente à un seul réacteur piston dont le temps de passage est la somme des temps de passages des réacteurs.

En parallèle : voir II-1

4.2.3 Association de réacteurs agités

En série :



$$V = \sum V_i \quad \tau = \sum \tau_i$$

Ecrivons le bilan sur A sur le réacteur i (si le débit est uniforme) :

$$Q_0 C_{Ai-1} - r_i V_i = Q_0 C_{Ai}$$

$$\tau_i = \frac{C_{Ai-1} - C_{Ai}}{r_i}$$

Exemple d'une cinétique d'ordre 1 : $r = k C_A$

$$Q_0 C_{Ai-1} - k C_{Ai} V_i = Q_0 C_{Ai}$$

$$C_{Ai} = \frac{C_{Ai-1}}{1 + k \tau_i}$$

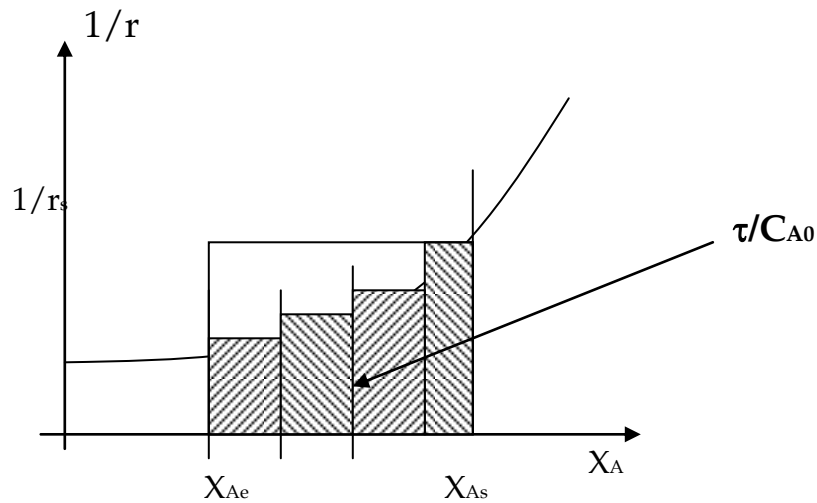
d'où :

$$C_{AN} = \frac{C_{A0}}{(1 + k \tau_1)(1 + k \tau_2) \dots (1 + k \tau_i)^N}$$

(si les τ_i sont égaux)

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

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



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

5-BILANS ÉNERGÉTIQUES DANS LES RÉACTEURS IDÉAUX

5.1 FORMULATION GÉNÉRALE

Application du premier principe de la thermodynamique :

- Système fermé :

$$dU = \delta Q + \delta W$$

Variation d'én.interne du système Chaleur reçue par le système travail

- Système ouvert :

$$\text{énergie interne entrant dans réacteur} = \text{énergie interne sortant} + \text{accumulation dans le réacteur}$$

Une majuscule représente une variable globale du système, une minuscule représente une grandeur molaire. Exemple : $U_E = F_E u_E$

$$F_E u_E + \underbrace{q + w_T}_{\substack{\text{puissances} \\ \text{mécanique et} \\ \text{calorifique reçues} \\ \text{par le système}}} = F_S u_S + \frac{dU}{dt}$$

énergie interne transportée par le mélange

$$w_T = w + \underbrace{P_E v_E F_E - P_S v_S F_S}_{\substack{\text{travail des forces de} \\ \text{pression réalisant} \\ \text{l'écoulement}}} - P \frac{dV}{dt}$$

si variation de volume, travail contre le milieu extérieur

$$F_E u_E + q + w + P_E v_E F_E = F_S u_S + P_S v_S F_S + \frac{dU}{dt} + P \frac{dV}{dt}$$

$$h_E = u_E + P_E v_E$$

- Système à volume constant :

$$F_E h_E + q + w = F_S h_S + \frac{dU}{dt}$$

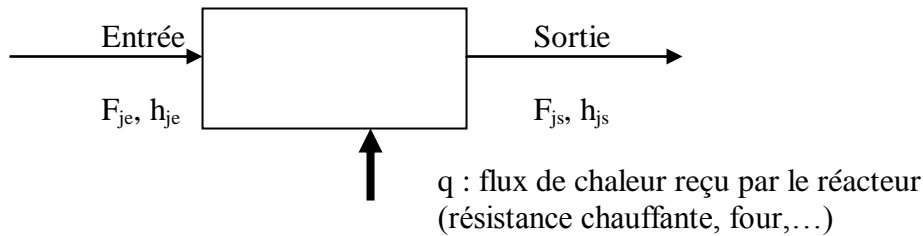
Unité des flux d'énergie : J/s ou W.

- Système à pression constante :

$$F_E h_E + q + w = F_S h_S + \frac{dH}{dt}$$

5.2 BILANS DANS LES REACTEURS IDEAUX

5.2.1 Réacteur ouvert en régime permanent :



$$q + w = F_S h_S - F_E h_E \quad (w = 0)$$

$$Fh = \sum_{\text{actifs}} F_j h_j + \sum_{\text{inertes}} F_I h_I$$

$$q = \sum F_{js} h_{js} - \sum F_{jE} h_{jE} + F_I (h_{IS} - h_{IE})$$

$$h_{jE} = h_{jS} + (h_{jE} - h_{jS})$$

$$q = \sum h_{js} \underbrace{(F_{js} - F_{jE})}_{v_j F_o (X_S - X_E)} - \sum F_{jE} (h_{jE} - h_{jS}) + F_I (h_{IS} - h_{IE})$$

$$\sum h_{js} (F_{js} - F_{jE}) = F_o (X_S - X_E) \sum v_j h_{jS} = F_o (X_S - X_E) \Delta H_R (T_S)$$

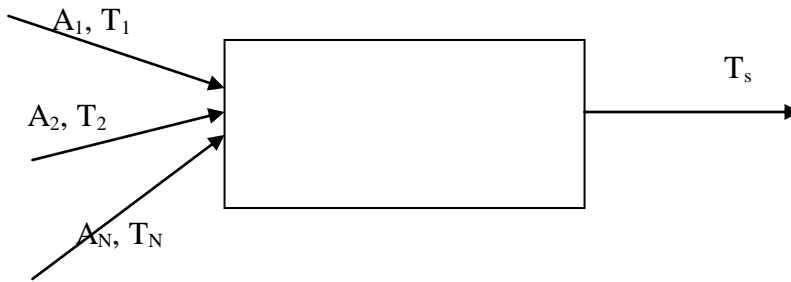
$\Delta H_R (T_S)$: Chaleur de réaction à T_S .

$$q = F_o(X_S - X_E) \Delta H_R(T_S) - \sum F_{jE} (h_{jE} - h_{jS}) + F_I (h_{IS} - h_{IE})$$

$$h_{iS} = h_{iE} + \int_{T_{iE}}^{T_S} C_{pi} dT \quad \text{si il n'y a pas de changement d'état}$$

T_{iE} : température d'entrée du composé i.

On a choisi l'écriture en avancement généralisé ; on aurait pu utiliser le taux de conversion. Il suffirait de remplacer le premier terme de droite par : $F_{A0} (X_{AS} - X_{AE}) \Delta H_R$.



$$q = F_o(X_S - X_E) \Delta H_R(T_S) + \sum F_{jE} \int_{T_{jE}}^{T_S} C_{pj} dT + F_I \int_{T_{IE}}^{T_S} C_{pI} dT$$

* si $T_{jE} = \dots = T_E$

$$q = F_o(X_S - X_E) \Delta H_R(T_S) + \left[\sum F_{jE} \tilde{C}_{pj} + F_I \tilde{C}_{pI} \right] (T_S - T_E)$$

$$\text{avec } \tilde{C}_{pi} = \frac{1}{(T_S - T_E)} \int_{T_E}^{T_S} C_{pi} dT$$

$$\Delta H_R(T_S) = \Delta H_R(T_{ref}) + \int_{T_{ref}}^{T_S} \Delta C_p dT \quad \Delta C_p = \sum v_j C_{pj}$$

$$q = F_o(X_S - X_E) \Delta H_R(T_S) + F_o \Gamma_{PE}(T_S - T_E)$$

puissance calorifique reçue par le système	chaleur absorbée par la réaction	échauffement du mélange à la traversée du réacteur
---	---	--

$$F_o \Gamma_{PE} = \sum F_{jE} \tilde{C}_{pj} + F_I \tilde{C}_{pI}$$

* si les températures d'entrée sont différentes :

$$q = F_o(X_S - X_E) \Delta H_R(T_S) + \sum_{j+1} F_{jE} \tilde{C}_{pj} (T_S - T_{jE})$$

(actifs + inertes)

5.2.2 Réacteur adiabatique (q=0)

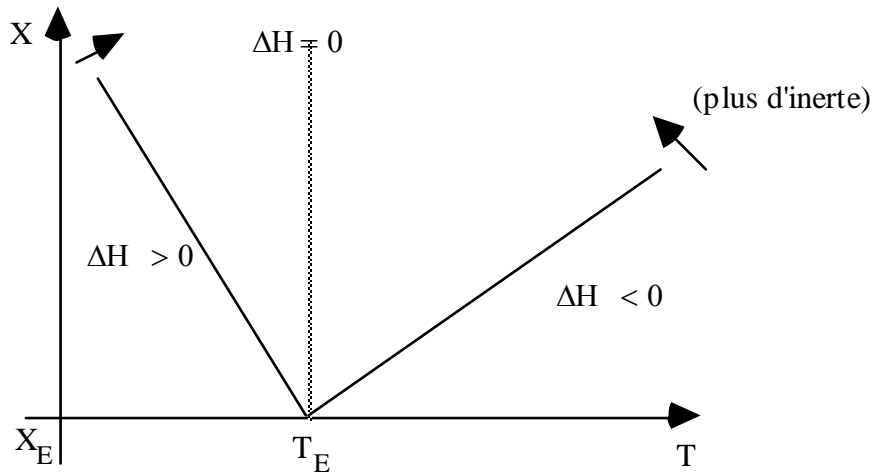
Le réacteur n'a aucun échange thermique avec l'extérieur : pas de chauffage, ni de refroidissement.

$$-F_o(X_S - X_E) \Delta H_R(T_S) = F_o \Gamma_{PE}(T_S - T_E)$$

$$X_S - X_E = \frac{F_o \Gamma_{PE}}{F_o (-\Delta H_R(T_S))} (T_S - T_E)$$

$$X_S - X_E = \frac{\sum F_{jE} \tilde{C}_{pj} + F_I \tilde{C}_{pI}}{-F_o (\underbrace{\Delta H_R(T_{ref}) + \tilde{\Delta C}_p(T_S - T_{ref})}_{\text{varie peu avec la température} \approx \text{constant}})} (T_S - T_E)$$

On a donc une relation quasi-linéaire entre X et T ; le signe de la pente de cette droite est déterminé par le signe de (-ΔH_R) qui est au dénominateur. Représentons cette droite :



5.2.2.1 CAS DU RAC (Rég. permanent)

Bilan matière :

$$F_o(X_S - X_E) = r_S(X_S, T_S) V$$

Bilan thermique :

$$q = F_o(X_S - X_E) \Delta H_R(T_S) + F_o \Gamma_{PE}(T_S - T_E)$$

5.2.2.2 CAS DU R. P (Rég. permanent)

Bilan matière :

$$F_o dX = r(T, X) .dV$$

Bilan thermique :

$$q = F_o(X_S - X_e) \Delta H_R(T_S) + F_o \Gamma_{PE}(T_S - T_E)$$

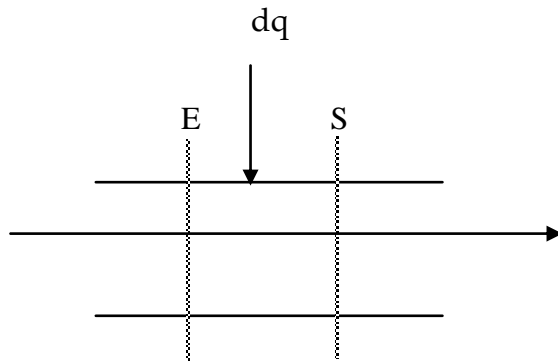
$$q = \int_V ha (T_p - T) dV$$

Cette expression du flux de chaleur traduit un échange à la paroi (par double enveloppe par exemple) avec :

h : coefficient de transfert thermique en paroi en $W / (m^2 \cdot ^\circ K)$;

a : aire spécifique d'échange en m^2/m^3 réacteur ;

T_p : température de paroi, supposée uniforme ;



$$dq = F_o dX \cdot \Delta H_R(T) + F_o \Gamma_p dT$$

$$dq = ha(T_p - T)dV \quad \Gamma_p = \sum F_j C_{pj} + F_I C_{pI}$$

$$= \sum F_{jE} C_{pj} + F_I C_{pI} + F_o X \Delta C_p$$

$$\rightarrow X(V), T(V)$$

L'objectif est d'obtenir les profils de concentrations et température le long du réacteur.

5.2.3 REACTEUR FERME

Réacteur à pression constante
 $w = 0$

$$q = \frac{dH}{dt} \quad H = H_R + \sum n_j h_j + n_I h_I$$

réacteur actifs inertes

$$q = \frac{dH}{dt} = \frac{dH_R}{dt} + \sum n_j \frac{dh_j}{dt} + \sum h_j \frac{dn_j}{dt} + n_I \frac{dh_I}{dt}$$

$$\frac{dH_R}{dt} = m_R C_{pR} \frac{dT}{dt}$$

$$\frac{dh_j}{dt} = C_{pj} \frac{dT}{dt}$$

$$\frac{dn_j}{dt} = v_j n_o \frac{dX}{dt} = v_j rV$$

$$q = \left(m_R C_{pR} + \sum n_j C_{pj} + n_I C_{pI} \right) \frac{dT}{dt} + \underbrace{\sum h_j v_j}_{\Delta H_R(T)} \cdot n_o \frac{dX}{dt}$$

$$q = \left(m_R C_{pR} + \sum n_j C_{pj} + n_I C_{pI} \right) \frac{dT}{dt} + \Delta H_R(T) \cdot n_o \frac{dX}{dt}$$

puissance
calorifique
reçue par le
système

échauffement du
réacteur et de son
contenu

chaleur absorbée
par la réaction

Là encore, on a choisi l'avancement généralisé, mais on peut facilement faire intervenir le taux de conversion en écrivant :

$$n_o \frac{dX}{dt} = n_{A0} \frac{dX_A}{dt}$$

Nous allons maintenant détailler chacun des termes de l'expression encadrée.

$$q = \left(m_R C_{pR} + n_o \Gamma_p \right) \frac{dT}{dt} + \Delta H_R(T) \cdot n_o \frac{dX}{dt}$$

$$\begin{aligned} \rightarrow n_o \Gamma_p &= \sum n_j C_{pj} + n_I C_{pI} = \sum (n_{j0} + v_j n_o X) C_{pj} + n_I C_{pI} \\ &= \sum n_{j0} C_{pj} + n_I C_{pI} + n_o X \Delta C_p \end{aligned}$$

$$\rightarrow \Delta H_R(T) = \Delta H_R(T_{ref}) + \int_{T_{ref}}^T \Delta C_p \cdot dT$$

$$\rightarrow rV = n_o \frac{dX}{dt} \quad \text{bilan matière}$$

$$\rightarrow q = 0 \quad \text{adiabatique}$$

$$q = hA(T_p - T) \quad \text{échange à la paroi}$$

par intégration $\rightarrow X(t)$ et $T(t)$

5.4 REACTEUR ADIABATIQUE

- Réacteur ouvert (régime perm.)

$$\rightarrow \text{bilan matière} \quad r = F(X, T)$$

$$\rightarrow \text{bilan thermique} \quad q = 0$$

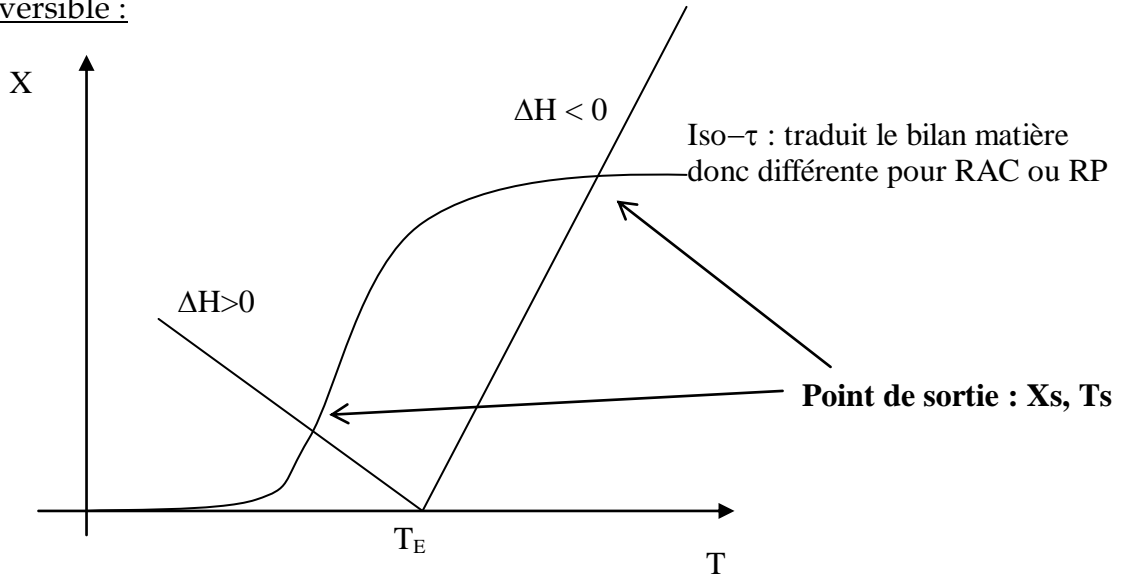
$$- F_o X \Delta H_R(T_S) = F_o \Gamma_{PE} (T_S - T_E)$$

$$X = \frac{F_o \Gamma_{PE}}{(-F_o \Delta H_R(T_S))} \cdot (T_S - T_E)$$

int ersec tion - iso τ
 - adiabatique

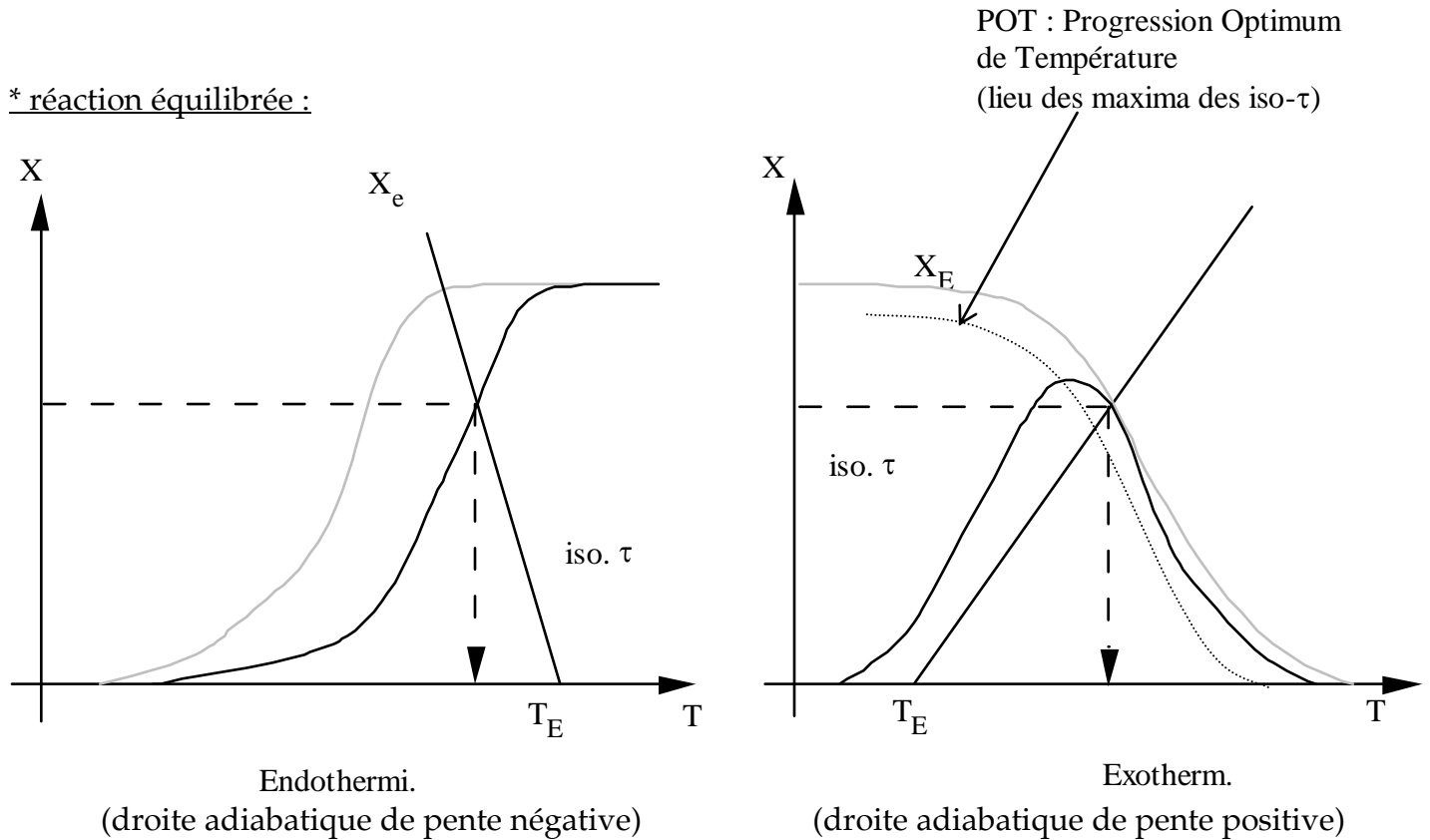
La courbe iso- τ traduit le bilan matière, et la droite adiabatique, le bilan thermique.

* réaction irréversible :



Le point de sortie (X_s, T_s) se situe à l'intersection de l'iso- τ et de la droite adiabatique (en ce point, les bilans matière et thermique sont vérifiés).

* réaction équilibrée :

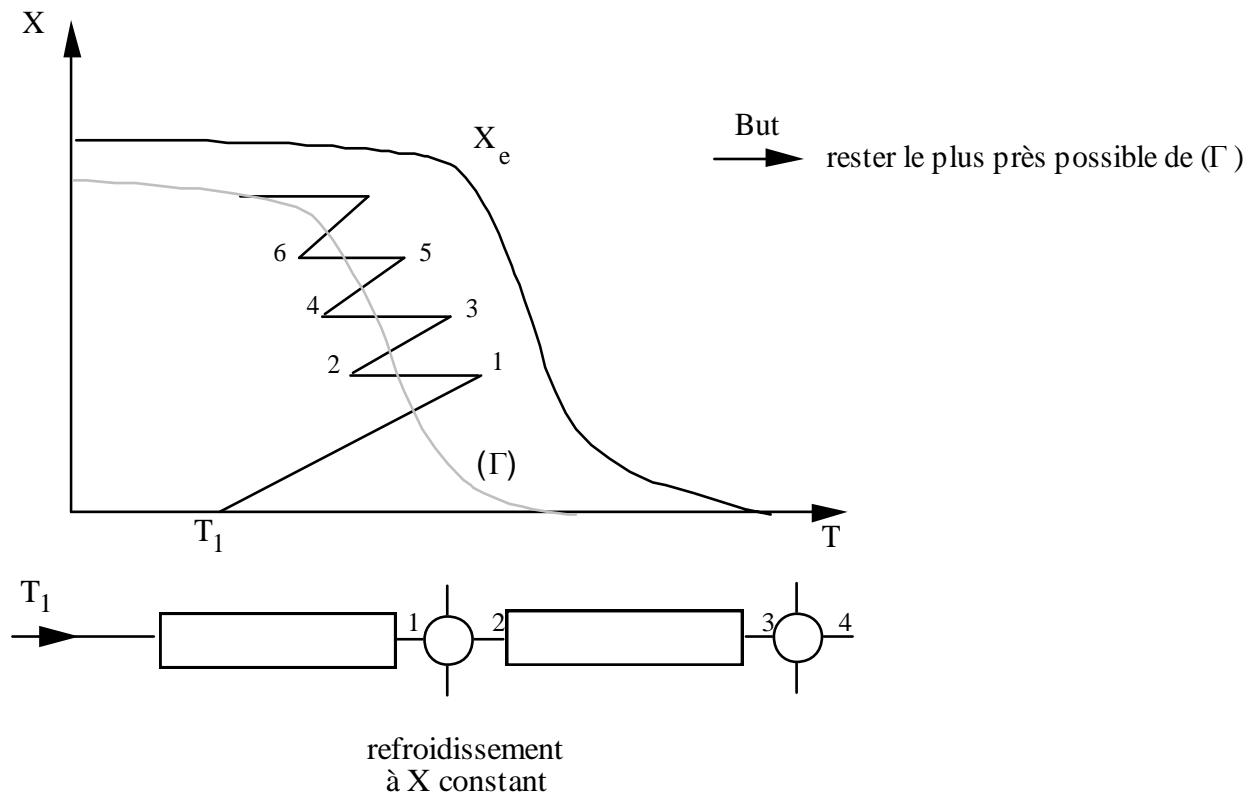


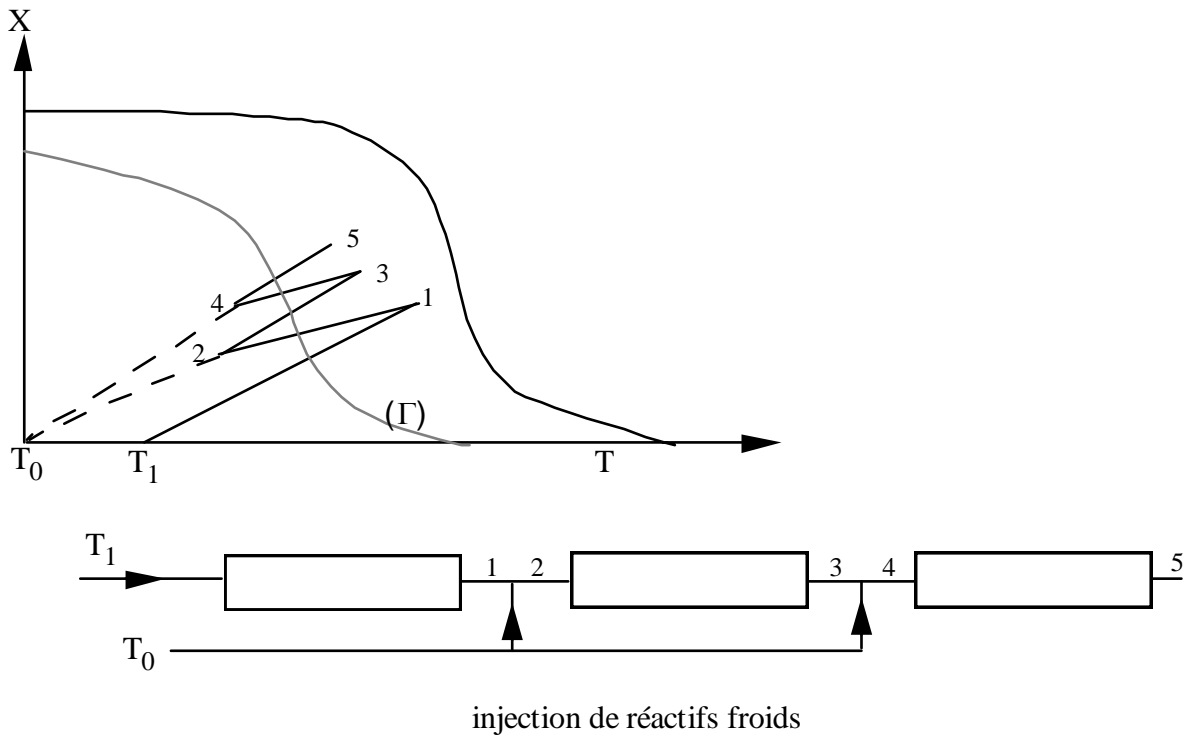
Ici, il faut d'abord tracer la courbe d'équilibre, $X_{eq}(T)$ à partir de la loi d'équilibre. C'est l'avancement maximum qu'on peut atteindre à une température donnée. La courbe iso- τ sera située sous la courbe d'équilibre ; elle n'a pas la même allure selon que la réaction est endo- ou exo-thermique. Elle est différente pour un RAC et un RP.

Le point de sortie (X_s, T_s) se situe à l'intersection de l'iso- τ et de la droite adiabatique.

* Réacteur adiabatique pour réactions exothermiques réversibles :

Dans le cas de réactions exothermiques équilibrées, on cherche à rester proche de la POT (voir figure précédente). On voit aussi qu'on est limité en conversion finale par la droite adiabatique : à ΔH et C_p donnés, on ne peut dépasser une conversion finale donnée. Pour obtenir une conversion plus forte, on associera en série plusieurs réacteurs avec refroidissement intermédiaire.





6 RÉACTIONS À STÉCHIOMÉTRIQUES MULTIPLES

6.1 Formulation générale :

Il s'agit ici d'étendre la notion d'avancement généralisé à un système de R réactions chimiques. Cette formulation est intéressante lorsque les nombres de constituants et d'équations sont grands.

S composés, R réactions

- Équations stœchiométriques :

1 réaction

R réactions

$$\sum_{i=1}^s v_i A_i = 0$$

$$\sum_{i=1}^s v_{ki} A_i = 0$$

$$k = 1, 2, \dots, R$$

- Matrice des coefficients stœchiométriques :

$$[v_{ki}]_{R,S} = \begin{pmatrix} v_{11} & v_{12} \cdots & v_{1S} \\ v_{21} & v_{22} \cdots & v_{2S} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ v_{R1} & v_{R2} \cdots & v_{RS} \end{pmatrix} \quad \begin{matrix} \downarrow \\ k \end{matrix} \quad \rightarrow_i$$

⚠ les équations doivent être indépendantes.

= aucune d'entre elles ne peut s'obtenir par combinaison linéaire des autres.

= $[v_{ki}]$ matrice de rang R

R est l'ordre du plus grand déterminant non nul contenu dans la matrice.

6.1.1 Avancement d'un système de réactions

- Système fermé

* nombre de moles :

n_o : nombre moles actifs, dans l'état de référence.

X_k : avancement de la réaction k

$\frac{dn_{ik}}{dn_{ik}} = n_o v_{ki} dX_k$ Contribution de la réaction k à la variation du nombre de moles de i

$$dn_i = \sum_{k=1}^R dn_{ik} = n_o \sum_k v_{ki} dX_k$$

$$n_i = n_{io} + n_o \sum_{k=1}^R v_{ki} X_k \quad \text{Réactions multiples}$$

$$(n_i = n_{io} + n_o v_i X \quad \text{Réaction simple})$$

ou sous forme matricielle :

$$\begin{array}{ccc}
 [\delta n]_{I,S} & = & [X]_{I,R} \quad [V]_{R,S} \\
 \downarrow & & \downarrow \\
 \delta_{ni} = \frac{n_i - n_{i0}}{n_o} & & \text{matrice des coef. stœchio.} \\
 & & \downarrow \\
 & & \text{vecteur des avancements}
 \end{array}$$

* Variation du volume

phase liquide - pas de variation

phase gaz - loi des gaz parfaits.

$$V = \beta V_o \left(1 + \sum_k \alpha_k X_k \right)$$

dilatation chimique $\alpha_k = \frac{\Delta v_k}{1 + \frac{n_I}{n_o}}$ défini pour chaque réaction

dilatation physique $\beta = \frac{P_o}{P} \cdot \frac{T}{T_o}$

* Expression des concentrations, titres molaires

$$C_i = \frac{C_{i0} + C_o \sum_k v_{ki} X_k}{\beta \left[1 + \sum_k \alpha_k X_k \right]} \quad \text{actifs}$$

$$C_i = \frac{C_{i0}}{\beta \left[1 + \sum_k \alpha_k X_k \right]} \quad \text{inertes}$$

$$y_i = \frac{n_i}{n + n_I} = \frac{N_{i0} + \sum_k v_{ki} X_k}{1 + N_{I0} + \sum_k \Delta v_k X_k} \quad \text{et } P_i = y_i P$$

$$\text{avec } N_{i0} = \frac{n_{i0}}{n_o} \quad N_{I0} = \frac{n_{I0}}{n_o}$$

• Système ouvert : On transpose facilement les équations vues en système fermé, au système ouvert à partir des correspondances suivantes :

$$\begin{array}{l} n \longrightarrow F \\ V \longrightarrow Q \end{array}$$

D'où :

$$F_i = F_{i0} + F_0 \sum_k v_{ki} X_k$$

$$Q = \beta Q_0 \left(1 + \sum_k \alpha_k X_k \right)$$

6.1.2 Bilans en réacteurs idéaux

- Réacteur fermé

$$\text{Bilan sur le const. } i \quad \frac{dn_i}{dt} = \sum_k v_{ki} r_k V$$

↓

Vitesses des réactions met tant en jeu i

* avec les avancements :

$$dn_i = n_0 \sum_k v_{ki} dX_k$$

→ système de R équations caractéristiques

$$r_k = \frac{n_0}{V} \frac{dX_k}{dt} = \frac{C_0}{\beta \left(1 + \sum_k \alpha_k X_k \right)} \frac{dX_k}{dt}$$

$$r_k (X_1, X_2, \dots, X_R)$$

* avec les concentrations :

(k = 1, 2, ... R)

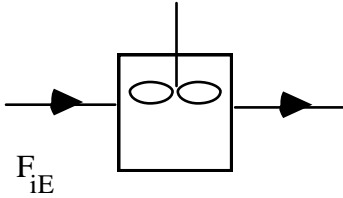
$$\frac{d(C_i V)}{dt} = \sum_k v_{ki} r_k V \quad \text{avec } r_k (C_1, \dots, C_S)$$

$$(i = 1, 2, \dots, S)$$

$$F_i = F_{i0} + F_o \sum_k v_{ki} X_k$$

• Réacteur ouvert

* RAC



Bilan sur le constituant i :

$$\underline{F_{iS} - F_{iE}} = \sum_k \underline{v_{ki} r_{ks} V}$$

$$F_{iE} + \sum_k v_{ki} r_{ks} V = F_{iS}$$

→ avec les avancements

$$F_o \sum_k v_{ki} (X_{kS} - X_{kE}) = \sum_k v_{ki} r_{ks} V$$

$$\begin{aligned} F_o (X_{kS} - X_{kE}) &= r_{ks} V \\ r_{ks} &= r_{ks}(X_{1S}, \dots, X_{RS}) \end{aligned}$$

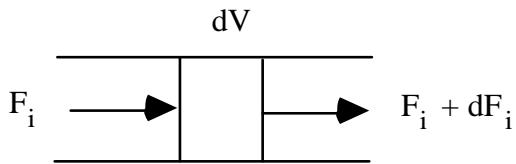
$$(k = 1, 2, \dots, R)$$

$$\tau = \frac{V}{Q_o} = \frac{C_o (X_{kS} - X_{kE})}{r_{ks}}$$

→ en concentrations

$$\begin{aligned} (Q_S C_{iS}) - (Q_E C_{iE}) &= \sum_k v_{ki} r_{ks} V \\ r_{ks} &= r_{ks}(C_{1S}, \dots, C_{SS}) \end{aligned}$$

$$(i = 1, 2, \dots, S)$$

* Réacteur piston

bilan sur le constituant i $F_i + \sum_k v_{ki} r_k dV = F_i + dF_i$

$$\underline{dF_i} = \sum_k \underline{v_{ki} r_k dV}$$

→ avec les avancements

$$dF_i = F_o \sum_k v_{ki} dX_k$$

(k = 1, 2, ...R)

$$r_k dV = F_o dX_k$$

$$r_k(X_1, X_2, \dots, X_R)$$

$$\frac{dX_k}{dV} = \frac{r_k}{F_o} \quad \tau = \frac{V}{Q_o} = C_o \int_{X_{kE}}^{X_{kS}} \frac{dX_k}{r_k}$$

→ en concentrations

$$d(QC_i) = \sum_k v_{ki} r_k dV$$

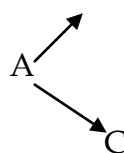
$$r_k(C_1, C_2, \dots, C_S) \quad (i = 1, 2, \dots, S)$$

7 Rendements et sélectivité :

Réactions multiples :

- parallèles

(ou compétitives)



- série (ou consécutives)	$A \rightarrow B \rightarrow C$
- mixtes ou semi-parallèle	$A + B \rightarrow C + D$ $A + C \rightarrow E$

- Produit-clé, désiré : P

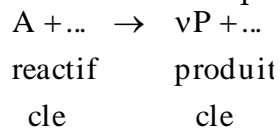
Produits parasites, sous-produits : S

→ optimiser la distribution de produits : beaucoup de P, peu de S.

Le **critère de choix** du réacteur est différent du cas de la réaction unique. Pour une réaction unique, on recherchait un temps de passage minimum ; pour un système de réactions, on veut optimiser la distribution des produits, c'est-à-dire qu'on recherche la production de P maximum.

Système réactionnel complexe

On le simplifie en :



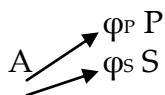
(sachant que A peut donner d'autres produits).

Si le système est fermé et si A est pur au départ (n_{A0}), on peut définir des grandeurs reliant P à A :

- X_A taux de conversion de A $X_A = \frac{n_{A0} - n_A}{n_{A0}}$
- $Y_{P/A}$ rendement opératoire global $Y_{P/A} = \frac{n_p}{v n_{A0}}$
- $\phi_{P/A}$ rendement relatif global $\phi_{P/A} = \frac{n_p}{v(n_{A0} - n_A)}$
- $\phi'_{P/A}$ rendement relatif différentiel $\phi'_{P/A} = \frac{r_p}{-v r_A}$

$$\phi_{P/A} = \frac{Y_{P/A}}{X_A}$$

Si on s'intéresse à la distribution des produits, on peut définir la notion de sélectivité :



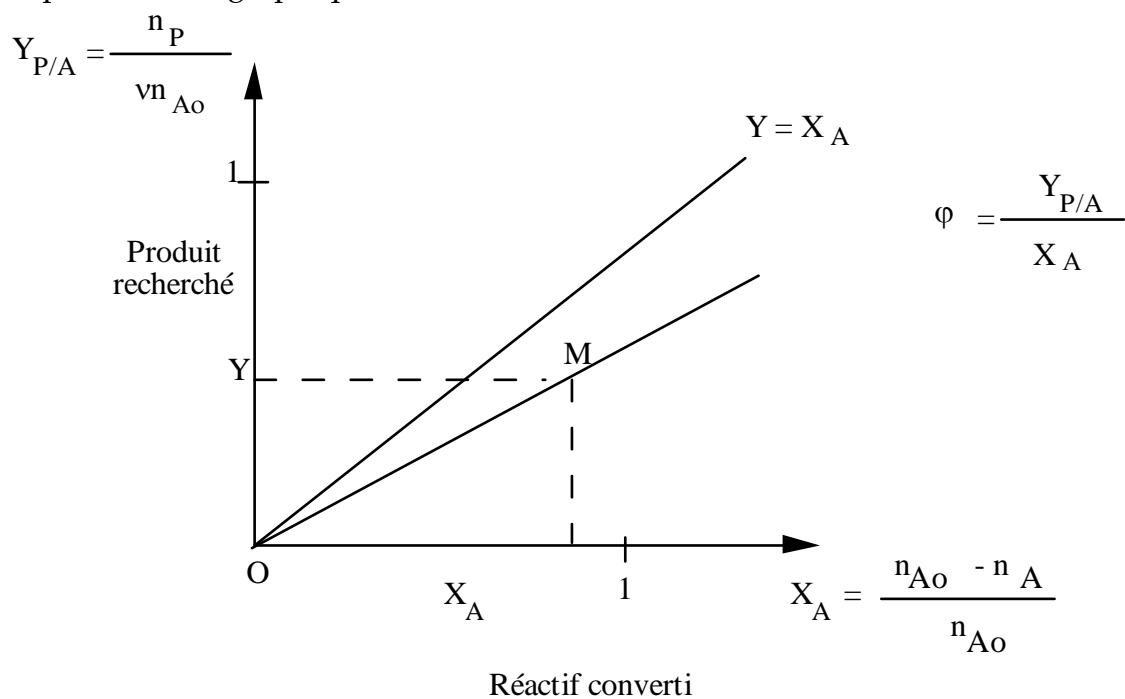
• $S_{P/S}$ selectivité globale $S_{P/S} = \frac{v_S n_P}{v_P n_S}$

$$0 \leq S_{P/S} \leq + \infty$$

• $S'_{P/S}$ selectivité différentielle $S'_{P/S} = \frac{v_S r_P}{v_P r_S}$

Remarque : il existe beaucoup de définitions différentes de la sélectivité et des rendements. Suivant l'exercice ou l'ouvrage, vérifiez bien les définitions introduites.

Représentation graphique

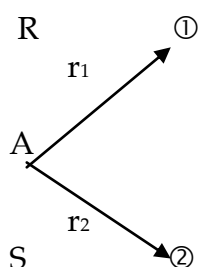


Pour un taux de conversion en A donné (X_A), tout le A converti ne donne pas que du P ; donc $Y_{P/A} < X_A$. Le point M est toujours sous la droite $Y = X_A$. On cherche à obtenir un maximum de P, donc un $Y_{P/A}$ maximum. On voudrait ainsi que notre courbe au lieu de point M soit la plus proche possible de la droite $Y = X_A$.

Pour des systèmes ouverts, il suffit de réécrire les définitions précédentes (écrites en n) en F.

7.1 Réactions parallèles

Exemple :



$$r_1 = k_1 C_A^{n_1}$$

$$r_2 = k_2 C_A^{n_2}$$

$$S'_{12} = \frac{r_1}{r_2} = \frac{k_1}{k_2} C_A^{(n_1 - n_2)}$$

Comment maximiser S'_{12} ?

- *Raisonnement intuitif :*

• ordres différents

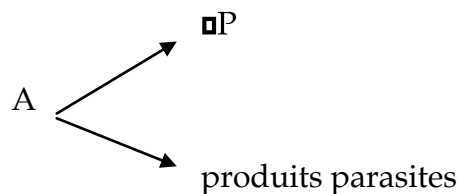
$$\begin{array}{l} n_1 > n_2 = \text{garder } C_A \text{ élevée} \\ n_1 < n_2 = \text{garder } C_A \text{ faible} \end{array}$$

A concentration élevée, on favorise la réaction d'ordre le plus élevé.

• ordres égaux $n_1 = n_2$

La sélectivité est indépendante de la concentration et donc du réacteur.

- *Formulation générale :*



La démarche consiste à écrire les bilans sur A et sur P, puis d'opérer un changement de variables : au lieu de raisonner en n_A et n_P , on introduit les variables : X_A et $Y_{P/A}$. On cherche ensuite à exprimer $Y_{P/A}$ en fonction de ϕ' , donné par les lois cinétiques.

- réacteur fermé

→ Bilans sur le réacteur

$$\begin{cases} r_P V = \frac{dn_P}{dt} \\ r_A V = \frac{dn_A}{dt} \end{cases}$$

$$\phi'_{P/A} = \frac{r_P}{-r_A} = \frac{dn_P}{-vn_A}$$

→ Définitions des rendements

$$\begin{cases} Y_{P/A} = \frac{n_p}{v n_{A0}} \\ \varphi = \frac{Y}{X_A} \\ X_A = \frac{n_{A0} - n_A}{n_{A0}} \end{cases}$$

$$\varphi'_{P/A} = \frac{v n_{A0} dY}{-v[-n_{A0} dX_A]} = \frac{dY}{dX_A}$$

$$Y_{P/A} = \int_0^{X_{AS}} \varphi' dX_A \quad \varphi_{P/A} = \frac{Y}{X_A} = \frac{1}{X_{AS}} \int_0^{X_{AS}} \varphi' dX_A$$

- réacteur piston

→ Bilans $\begin{cases} r_p dV = dF_p \\ r_A dV = dF_A \end{cases} \quad \varphi' = \frac{r_p}{-v r_A} = \frac{dF_p}{-v dF_A}$

→ Rendements $\begin{cases} Y_{P/A} = \frac{F_p}{v F_{A0}} \\ X_A = \frac{F_{A0} - F_A}{F_{A0}} \end{cases} \Rightarrow \varphi' = \frac{dY}{dX_A} \text{ et } \varphi_{P/A} = \frac{Y}{X_A}$

$$Y_{P/A} = \int_0^{X_{AS}} \varphi' dX_A \quad \varphi_{P/A} = \frac{Y_{P/A}}{X_A} = \frac{1}{X_{AS}} \int_0^{X_{AS}} \varphi' dX_A$$

- réacteur agité

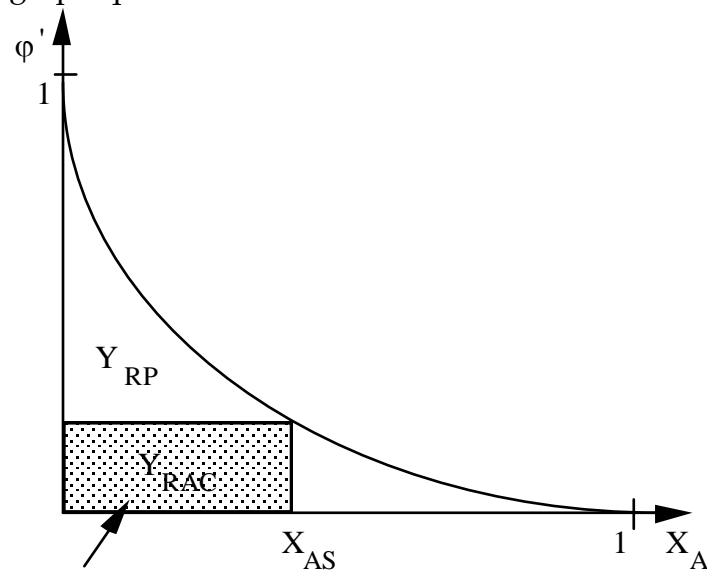
→ Bilans $\begin{cases} r_{PS} V = F_{PS} \\ F_{A0} + r_{AS} V = F_{AS} \end{cases} \quad \varphi' = \frac{r_{PS}}{-v r_{AS}} = \varphi'_S$
(constant)

→ Rendements

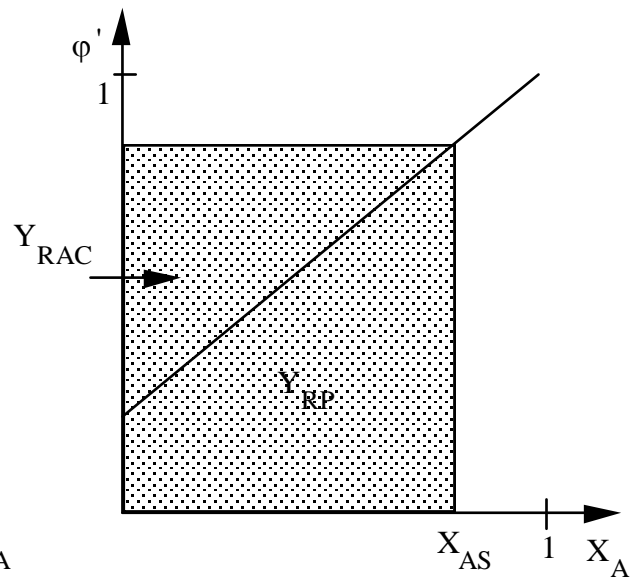
$$\begin{cases} Y_{P/A} = \frac{F_{PS}}{vF_{A0}} \\ X_{AS} = \frac{F_{A0} - F_A}{F_{A0}} \end{cases} \quad \Phi_{P/A} = \frac{Y}{X_{AS}} = \frac{F_{PS}}{v(F_{A0} - F_A)}$$

$$\Phi'_S = \frac{r_{PS}}{-v r_{AS}} = \frac{F_{PS}}{v(F_{A0} - F_{AS})} = \Phi_{P/A} \quad Y_{P/A} = \Phi'_S \cdot X_{AS}$$

Représentation graphique :



Meilleur rendement $Y_{P/A}$ en Réac. Piston



Meilleur rendement $Y_{P/A}$ en RAC

Le choix du réacteur dépend de l'allure de la courbe $\Phi'(X_A)$; cette courbe peut être décroissante, ou croissante, comme les exemples ci-dessus ; elle peut être plus compliquée, avec un minimum ou un maximum.

7.2 Réactions en série

$$\begin{cases} \frac{dC_A}{dt} = -r_1 = -k_1 C_A \\ \frac{dC_S}{dt} = r_2 = k_2 C_R \\ \frac{dC_R}{dt} = r_1 - r_2 = k_1 C_A - k_2 C_R \end{cases} \quad K = \frac{k_2}{k_1}$$

$$C_o = C_A + C_R + C_S$$

$$\begin{cases} C_A = C_o \exp(-k_1 t) \\ C_R = \frac{C_o}{K-1} [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)] \\ C_S = C_o \left[1 - \frac{K \exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)}{K-1} \right] \end{cases}$$

$$\varphi_{R/A} = \frac{C_R}{C_o - C_A} = \frac{\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)}{(K-1)(1 - \exp(-k_1 t))}$$

$$\varphi' = \frac{dC_R}{-dC_A} = \frac{r_1 - r_2}{r_1} = \frac{K \exp[(k_1 - k_2)t] - 1}{K-1}$$

$$t_M = \frac{1}{k_2 - k_1} \text{Log} \frac{k_2}{k_1}$$

$$C_{RM} = C_o K^{K/(1-K)}$$

C_R est maximale pour : ($\varphi' = 0$)

$$\frac{dC_R}{dt} = 0$$

- réacteur agité continu

$$\tau = \frac{C_o X_1}{r_1} = \frac{C_o X_2}{r_2} \quad \begin{cases} r_1 = k_1 C_o (1 - X_1) \\ r_2 = k_2 C_o (X_1 - X_2) \end{cases}$$

$$X_1 = \frac{k_1 \tau}{1 + k_1 \tau} \quad X_2 = \frac{k_1 k_2 \tau^2}{(1 + k_1 \tau)(1 + k_2 \tau)}$$

$$\begin{cases} C_A = C_o (1 - X_1) = \frac{C_o}{1 + k_1 \tau} \\ C_R = C_o (X_1 - X_2) = \frac{C_o k_1 \tau}{(1 + k_1 \tau)(1 + k_2 \tau)} \\ C_S = C_o X_2 = \frac{C_o k_1 k_2 \tau^2}{(1 + k_1 \tau)(1 + k_2 \tau)} \end{cases}$$

$$\varphi = \varphi' = \frac{X_1 - X_2}{X_1} = \frac{1}{1 + k_2 \tau}$$

$$\varphi = \varphi' = \frac{C_R}{C_o - C_A}$$

$$Y_{R/A} (= \frac{C_R}{C_o}) \text{ est maximum pour } \tau_M = \frac{1}{\sqrt{k_1 k_2}}$$

$$C_{RM} = \frac{C_o k_1}{(\sqrt{k_1} + \sqrt{k_2})^2}$$

$$\text{et } X_{1M} = X_{AM} = \frac{\sqrt{k_1}}{\sqrt{k_1} + \sqrt{k_2}} \quad \frac{dC_R}{d\tau} = 0$$

Important

Le **RAC** est moins sélectif que le réacteur piston pour des réactions consécutives : ce résultat a été démontré pour le cas de réactions d'ordre 1 chacune, il peut être généralisé.

References bibliographiques

1. Scott FOGLER H. Elements of chemical reactions engineering, Prentice-Hall International, Inc.1986.
2. HIL C.G. An Introduction to chemical engineering Kinetics & reactor design, Wiley. JR-1977
3. Richardson and Coulson. Chemical engineering Volume 4: Chemical and biochemical Reactor design, 4th ed. 2002.
4. Levenspiel O. Chemical reaction engineering, (3 ed., Wiley, 1999).
5. Kayode A. Modelling of chemical kinetics and reactor design, COKER-Gulf pub, 2001.
6. Trambouze J.P., Landegham H.V., Wauquier J-P. Les réacteurs chimiques: conception/calculs/mise en œuvre, Ed.Technip, Paris, 1984.
7. Whuithier P. Le pétrole : Raffinage et génie chimique Tome 2, Technip 2^{ème} édition, Paris, 1972.
8. Jeffreys J. Mathématique methods in chemical engineering, Wiley and sons , 2002.