

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 20 Août 1955 - Skikda  
Faculté de Technologie  
Département de Pétrochimie



جامعة 20 أوت 1955 سكيكدة  
كلية التكنولوجيا  
قسم البتروكيميا

Support de cours :

# « Réacteurs en Génie Chimique »

- Cours et applications -

Au profit des étudiants :

2<sup>ème</sup> année Licence professionnalisant, spécialité «Automatisation  
et control en Industries Pétrochimiques »

Réalisé par :

**Dr. BOUSSOUF Ibtissam**

Année universitaire : 2023-2024

## Préface

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.

Le présent cours intitulé « Réacteurs en Génie Chimique » traite des modèles simplifiés de réacteurs et a pour objectif de développer les équations générales de bilan, dimensionnement et optimisation des réacteurs idéaux dans lesquels sont conduites des réactions homogènes afin de permettre des estimations rapides des performances de ces appareils.

Ce cours est destiné à des étudiants de niveau deuxième année licence en Automatisation et contrôle en industries pétrochimiques (2ème semestre) du département de Pétrochimie et Génie des Procédés de la faculté de technologie. Il est également recommandé à tous les étudiants de niveau master confrontés aux procédés de transformation de la matière.

Le cours est scindé en un ensemble de chapitres qui permettent aux étudiants d'acquérir des compétences en matière de dimensionnement et d'optimisation en vue de résoudre des problèmes industriels liés au fonctionnement de réacteurs idéaux homogènes.

Ce présent support de cours est illustré par des exemples d'application et s'articule de la manière suivante :

- Le chapitre I donne un rappel sur les notions fondamentales de cinétique homogène : Stœchiométrie et ordre d'une réaction, les valeurs de la constante de

vitesse pour des réactions simples et complexes. Ainsi que l'estimation la variation de la concentration des réactifs, des produits finaux et des produits intermédiaires.

- Le chapitre II porte sur les réacteurs chimiques et leurs grandeurs caractéristiques. Il distingue entre systèmes fermés et ouverts, et introduit les concepts d'avancement chimique, de taux de conversion et de débit/volume de réacteur. Les réacteurs sont classés selon leur mode de fonctionnement (discontinu, semi-continu, continu) et le type de mélange (agité ou non agité). Enfin, des réacteurs idéaux tels que le réacteur fermé (RF), semi-fermé (RSF), et à écoulement piston (RP) sont décrits, avec des exemples d'application pour chacun.
- Chapitre III traite des bilans de matière dans les réacteurs idéaux, en présentant l'équation de bilan matière basée sur la loi de conservation de la masse de Lavoisier. Il décrit différents types de réacteurs, y compris les réacteurs batch, semi-fermé, ouvert parfaitement agité, et piston, en détaillant leurs équations caractéristiques et les méthodes pour déterminer le temps de séjour et le taux de conversion. Des exercices d'application sont également fournis pour illustrer les concepts.
- Le chapitre IV aborde l'optimisation du coût de production dans les réacteurs chimiques, en examinant l'influence des conditions physiques telles que la température, la pression, la présence de catalyseurs et d'inertes sur la vitesse de réaction et l'équilibre. Il présente des lois thermodynamiques, comme celles d'Arrhenius et de van't Hoff, et discute des méthodes pour optimiser les performances des réacteurs, notamment par l'association de réacteurs en série ou en parallèle. Enfin, il traite du calcul du coût total de production et de l'optimisation du temps de réaction pour maximiser le rendement.
- Le chapitre V chapitre présente les fondements des bilans énergétiques dans les réacteurs homogènes, débutant par des rappels de thermodynamique, tels que l'enthalpie des réactions et le premier principe. Les bilans énergétiques sont détaillés pour des systèmes fermés et ouverts, incluant des applications pratiques comme les turbines et les réacteurs agités. La marche adiabatique des réacteurs est également explorée, mettant en avant les contraintes d'absence d'échange thermique. Finalement, un exemple d'application illustre la détermination de la température de sortie d'un réacteur agité, reliant les concepts thermodynamiques à des réactions chimiques spécifiques.

- Le chapitre VI aborde les bilans en régime transitoire dans les réacteurs ouverts, en introduisant la notion d'avancement pour décrire les réactions. Il examine les réacteurs agités en phase liquide et gazeuse, en présentant des équations bilanciées pour quantifier les entrées, sorties et réactions au sein du réacteur. Le chapitre généralise ensuite ces concepts pour traiter des quantités finies de matière, avant de discuter d'un exemple d'application pratique impliquant le réacteur agité continu.

# Sommaire

Préface..... 2

## Chapitre I

### Mise en œuvre des réactions à stœchiométries simple et multiple

<b>I.1. La cinétique chimique</b> .....	2
I.1.1. Types de cinétique .....	2
I.1.2. Utilité de l'étude cinétique .....	2
I.1.3. Vitesse d'une espèce chimique « i » .....	2
I.1.4. Vitesse globale de la réaction.....	3
<b>I.2. Cinétique formelle</b> .....	4
I.2.1. Ordre de la réaction et constante de vitesse.....	4
I.2.2. Rappel des lois de vitesse pour les réactions « simples » .....	4
I.2.2.1. Cas d'une réaction d'ordre zéro .....	4
I.2.2.2. Cas d'une réaction d'ordre 1 .....	6
I.2.2.3. Cas d'une réaction d'ordre 2 .....	6
I.2.2.4. Cas général d'une réaction d'ordre n .....	6
I.2.3. Utilisation d'un catalyseur.....	11
I.2.4. Les lois de vitesse pour les réactions « complexes » .....	11
I.2.4.1. Réactions opposées ou réversibles.....	12
I.2.5.2. Réactions Parallèles .....	16
a. Réactions jumelles .....	17
b. Réactions concurrentes .....	21
I.2.4.3. Réactions successives ou consécutives .....	22

## **Chapitre II**

### **Les réacteurs chimiques et leurs grandeurs caractéristiques**

<b>II.1. Notions importantes liées au calcul de réacteurs chimiques</b> .....	27
<b>II.1.1. Système fermé</b> .....	28
a. Avancement chimique .....	28
b. Avancement chimique généralisé .....	28
c. Taux de conversion .....	29
<b>II.1.2. Système ouvert</b> .....	29
a. Relation entre La concentration et le taux de conversion .....	29
<b>II.1.3. Débit et volume d'un réacteur en fonction des avancements</b> .....	30
<b>II.1.4. Les titres molaires en fonction des avancements</b> .....	32
<b>II.1.5. Les pressions partielles en fonction des avancements</b> .....	34
<b>II.2. Définition d'un réacteur chimique</b> .....	35
<b>II.3. Classification des réacteurs chimiques</b> .....	35
<b>II.4. Réacteurs idéaux considérés</b> .....	36

## **Chapitre III**

### **Bilans de matière dans les réacteurs idéaux**

<b>III.1. Equation d'un bilan de matière</b> .....	40
<b>III.2. Equations caractéristiques des réacteurs idéaux</b> .....	41
<b>III.2.1. Réacteur fermé (RF, batch reactor)</b> .....	41
III.2.1.1. Schéma du réacteur batch .....	41
III.2.1.2. Equation caractéristique du réacteur batch .....	42
III.2.1.3. Représentation graphique .....	43
<b>III.2.2. Réacteur semi-fermé (RSF, semi-batch reactor)</b> .....	45
III.2.2.1. Schéma du réacteur semi-fermé .....	45
III.2.2.2. Equation caractéristique du réacteur semi-fermé .....	45
<b>III.2.3. Réacteur ouvert parfaitement agité (RPA, Continuous Stirred Tank Reactor)</b> ...	
.....	46
III.2.3.1. Schéma du réacteur ouvert parfaitement agité .....	46

III.2.3.2. Equation caractéristique du réacteur ouvert parfaitement agité .....	46
III.2.3.3. Représentation graphique .....	47
III.2.4. Réacteur piston (RP, Plug Flow Reactor) .....	48
III.2.4.1. Schéma du réacteur b piston .....	48
III.2.4.2. Equation caractéristique du réacteur piston .....	49
III.2.4.3. Représentation graphique .....	51

## **Chapitre IV**

### **Optimisation du coût de la production, Combinaison des réacteurs idéaux**

<b>IV.1. Influence des conditions physiques pour le réglage optimal du réacteur .....</b>	<b>54</b>
IV.1.1. Influence de la température .....	54
IV.1.2. Influence de la pression .....	56
IV.1.3. Influence des inertes.....	58
IV.1.4. Influence d'un catalyseur .....	58
IV.1.5. Influence des paramètres physiques sur l'avancement à l'équilibre .....	58
<b>IV.2. Réglage optimal de la température d'un réacteur.....</b>	<b>59</b>
<b>IV.3. Optimisation du coût de la production .....</b>	<b>61</b>
IV.3.1. Définition du coût total de la production.....	61
IV.3.2. Méthode d'optimisation du coût de la production» .....	61
<b>IV.4. Comparaison des performances des réacteurs idéaux .....</b>	<b>62</b>
<b>IV.5. Association de réacteurs continus .....</b>	<b>63</b>
<b>IV.5.1. Mises en œuvre de réacteurs continus associés.....</b>	<b>63</b>
IV.5.1.1. Association en série .....	63
IV.5.1.2. Association en parallèle .....	63
<b>IV.5.2. Association de réacteurs pistons .....</b>	<b>65</b>
IV.5.2.1. Association en série de réacteurs pistons .....	65
IV.5.2.2. Association en parallèle de réacteurs pistons .....	66
<b>IV.5.3. Association de réacteurs parfaitement agités continus en série.....</b>	<b>67</b>
IV.5.3.1. Bilan de matière sur le réactif limitant A pour le $i^{\text{ème}}$ réacteur .....	67
IV.5.3.2. Représentation graphique .....	68
IV.5.3.2. Equivalent d'une cascade de n RPA.....	69

## Chapitre V

### Bilans énergétiques dans les réacteurs homogènes

<b>V.1. Rappels de thermodynamique</b> .....	70
V.1.1. Enthalpie d'une réaction .....	70
V.1.2. Le premier principe de la thermodynamique .....	70
V.1.3. Les six formes importantes d'énergie .....	71
V.1.4. Les unités d'énergie .....	71
<b>V.2. Bilan énergétiques</b> .....	71
V.2.1. Bilan d'énergie pour les systèmes non-réactifs .....	71
V.2.1.1. Bilan d'énergie pour un système fermé .....	72
V.2.1.2. Bilan d'énergie pour un système ouvert .....	72
V.2.1.3. Exemple d'application : Bilan énergétique sur un procédé ouvert et stationnaire « une turbine ».....	73
V.2.2. Bilans énergétiques dans les réacteurs homogènes (systèmes réactifs).....	74
V.2.2.1. Formulation générale .....	74
V.2.2.2. Réacteur fermé .....	77
V.2.2.3. Réacteur ouvert en régime permanent .....	78
V.2.2.4. Réacteur piston en régime permanent .....	79
V.2.3. Marche adiabatique .....	79
V.2.3.1. Réacteur fermé uniforme .....	79
V.2.3.2. Réacteur agité continu adiabatique .....	80
V.2.4. Exemple d'application.....	87

## Chapitre VI

### Bilans en régime transitoire sur les réacteurs ouverts

<b>VI.1. Introduction</b> .....	86
<b>VI.2. Réacteur agité continu en régime transitoire</b> .....	86
VI.2.1. Réaction en phase liquide .....	86
VI.2.2. Réaction en phase gazeuse .....	87
<b>VI.3. Description du régime transitoire en termes d'avancement (réaction simple)</b> .....	87

<b>VI.4. Généralisation : traitement, en régime quelconque, d'une quantité finie de matière (réaction simple).....</b>	<b>89</b>
<b>VI.5. Application au réacteur semi-fermé .....</b>	<b>91</b>
<b>VI.6. Exemple d'application .....</b>	<b>92</b>
<b>Références .....</b>	<b>.....</b>

## Chapitre I

### Mise en œuvre des réactions à stœchiométries simple et multiple

#### Objectifs :

A l'issu de ce cours l'étudiant sera capable de

- Comprendre la différence entre une réaction à stœchiométrie simple et une réaction à stœchiométrie multiple.
- Déterminer l'ordre d'une réaction.
- Déterminer les valeurs de la constante de vitesse et du temps de demi-réaction selon l'ordre de la réaction.
- Estimer la variation de la quantité de chaque espèce présente dans le milieu réactionnel.

#### **Sommaire :**

<b>I.1. La cinétique chimique</b> .....	2
I.1.1. Types de cinétique .....	2
I.1.2. Utilité de l'étude cinétique .....	2
I.1.3. Vitesse d'une espèce chimique « i » .....	2
I.1.4. Vitesse globale de la réaction .....	3
<b>I.2. Cinétique formelle</b> .....	4
I.2.1. Ordre de la réaction et constante de vitesse .....	4
I.2.2. Rappel des lois de vitesse pour les réactions « simples » .....	4
I.2.2.1. Cas d'une réaction d'ordre zéro .....	4
I.2.2.2. Cas d'une réaction d'ordre 1 .....	6
I.2.2.3. Cas d'une réaction d'ordre 2 .....	6
I.2.2.4. Cas général d'une réaction d'ordre n .....	6
I.2.3. Utilisation d'un catalyseur .....	11
I.2.4. Les lois de vitesse pour les réactions « complexes » .....	11
I.2.4.1. Réactions opposées ou réversibles .....	12
I.2.5.2. Réactions Parallèles .....	16
a. Réactions jumelles .....	17
b. Réactions concurrentes .....	21
I.2.4.3. Réactions successives ou consécutives .....	22

## **I.1. La cinétique chimique**

La cinétique chimique est l'étude de l'évolution de la « transformation chimique » d'un système au cours du temps.

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

$$v_i = \frac{dn_i}{dt} \quad (1.1)$$

$n_i$  : nombre de moles de l'espèce chimique i

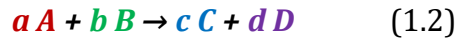
$t$  : temps

Comme la vitesse est une grandeur positive, donc pour :

- Réactifs :  $v_i = -\frac{dn_i}{dt}$  avec  $dn_i < 0$
- Produits :  $v_i = \frac{dn_i}{dt}$  avec  $dn_i > 0$

### I.1.4. Vitesse globale de la réaction

Si une transformation chimique obéit à une équation stœchiométrique



On définit une « vitesse de réaction » indépendante de l'espèce chimique

$$v = -\frac{1}{a} \frac{dn_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dn_B}{dt} = +\frac{1}{c} \frac{dn_C}{dt} = +\frac{1}{d} \frac{dn_D}{dt}$$

$$v = \frac{1}{a} v_A = \frac{1}{b} v_B = \frac{1}{c} v_C = \frac{1}{d} v_D$$

Dans le cas d'une réaction homogène, la vitesse de réaction est exprimée par unité de volume :

$$v = -\frac{1}{V} \frac{1}{a} \frac{dn_A}{dt} = -\frac{1}{V} \frac{1}{b} \frac{dn_B}{dt} = +\frac{1}{V} \frac{1}{c} \frac{dn_C}{dt} = +\frac{1}{V} \frac{1}{d} \frac{dn_D}{dt}$$

Si de plus le volume est constant ( $V = \text{cte}$ ), on exprime la vitesse de réaction par une variation de concentration molaire :

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d}{dt} \left( \frac{n_A}{V} \right) = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt}$$

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = +\frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = +\frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

Unités :  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

La vitesse de la réaction par rapport à un constituant clé (qui n'est pas en excès ou qui est facile à doser expérimentalement) :

$$v_i = \pm \frac{dC_i}{dt} \quad (1.3)$$

Exemple :

Pour une réaction se déroulant à T et V constants :



$$v = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = \frac{d[D]}{dt} \quad (1.4)$$

## **I.2. Cinétique formelle**

D'une manière générale il s'agit de réaction de type :



La cinétique formelle a pour objet la description de l'évolution dans le temps des réactions chimiques. L'objectif est d'arriver à une représentation analytique des variables macroscopiques d système en fonction du temps, donc établir des fonctions telles que :

$$[A]= f(t), [B]= g(t), \dots\dots\dots$$

Dans ce rappel, on se limite aux systèmes homogènes et isothermes. Pour ce faire, il est supposé qu'une loi cinétique simple est vérifiée. Ce qui permet de déduire la variation des concentrations de différents constituants en fonction du temps.

### **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 :



La loi de vitesse prend souvent la forme :

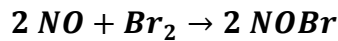
$$v = k [A]^\alpha [B]^\beta \quad (1.6)$$

- $k$  : La constante de vitesse qui dépend de la T.
- $\alpha$  et  $\beta$  : 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.

Exercice d'application :

On considère la réaction :



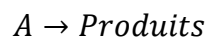
On constate que si l'on double la concentration des deux réactifs, la vitesse de réaction est multipliée par un facteur 8 ; si l'on double uniquement la concentration en  $\text{Br}_2$ , la vitesse est multiplié » par un facteur 2.

- 1- Quels sont les ordres partiels de la réaction par rapport à l'oxyde d'azote NO et au dibrome  $\text{Br}_2$  ? Quel est l'ordre global ?
- 2- Comment ramener l'étude de cette de cette réaction à celle d'une réaction d'ordre 2 ?

**I.2.2. Rappel des lois de vitesse pour les réactions « simples »**

I.2.2.1. Cas d'une réaction d'ordre zéro

Soit la réaction :



$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^\alpha \quad (1.11)$$

Lorsque la vitesse ne dépend pas de la concentration d'un réactif, on dit que la réaction est d'ordre zéro par rapport à ce réactif.

Dans ce cas :  $\alpha = 0 \Rightarrow v = k[A]^0 = k$

$$-\frac{d[A]}{dt} = k \Rightarrow \int_{[A]_0}^{[A]} d[A] = -k \int_0^t dt$$

La loi de vitesse pour  $\alpha = 0$  :

$$[A] = -kt + [A]_0 \quad (1.12)$$

Il s'agit d'une fonction linéaire de pente « - k ».

La concentration des réactifs diminue linéairement en fonction du temps.

La constante de vitesse:  $k = \frac{([A]_0 - [A])}{t}$

Le temps de demi-réaction :  $t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$

Le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$  est proportionnel à la concentration initiale  $[A]_0$

La représentation graphique :

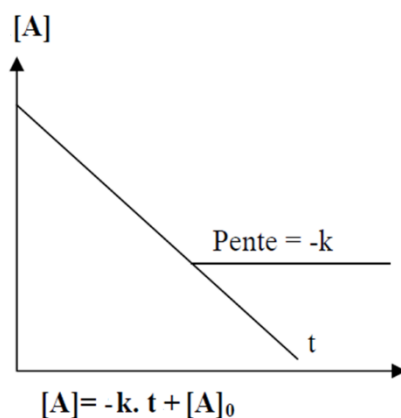


Figure 1.1. Représentation graphique de la loi de vitesse d'une réaction d'ordre 0.

### I.2.2.2. Cas d'une réaction d'ordre 1

Soit la réaction :



$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^\alpha \quad (1.11)$$

Dans ce cas :  $\alpha = 1 \Rightarrow v = k[A]^1$

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A] \Rightarrow \int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = -k \int_0^t dt$$

La loi de vitesse pour  $\alpha = 1$  :

$$\ln[A] = -kt + \ln[A]_0 \quad (1.13)$$

Il s'agit d'une fonction linéaire de pente « - k ».

Le logarithme népérien de la concentration des réactifs diminue linéairement en fonction du temps.

La constante de vitesse :  $k = \frac{1}{t} \ln \frac{[A]_0}{[A]}$

Le temps de demi-réaction :  $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$

Le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$  est indépendant de la concentration initiale  $[A]_0$

La représentation graphique :

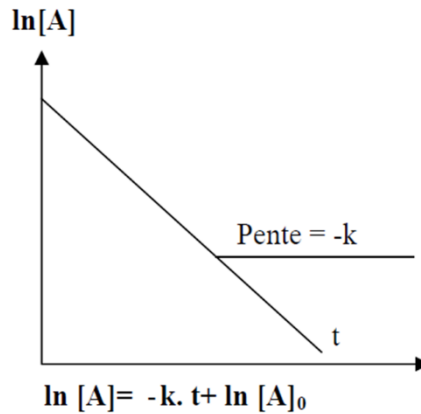


Figure 1.2. Représentation graphique de la loi de vitesse d'une réaction d'ordre 1.

Exercice d'application :

A 25°C on étudie la réaction :  $A \rightarrow B + C$ .

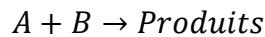
La concentration initiale de A, au temps  $t = 0$  min, est  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . La concentration de A déterminée au cours du temps donne les résultats suivants :

$t$ (min)	30	60	100	150	210
$[A]$ ( $\text{mol L}^{-1}$ )	0,0775	0,0600	0,0425	0,0279	0,0168

- 1- Quel est l'ordre de cette réaction ?
- 2- Donner, en précisant leurs unités :
  - a. La valeur de la constante de vitesse  $k$ .
  - b. Le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$ .

I.2.2.3. Cas d'une réaction d'ordre 2

Soit la réaction :



$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^\alpha [B]^\beta \quad (1.14)$$

Premier cas :

$$[A]_0 = [B]_0 \Rightarrow v = k[A]^2$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 \Rightarrow \int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^2} = -k \int_0^t dt$$

La loi de vitesse pour  $\alpha = 2$  avec  $[A]_0 = [B]_0$ :

$$\frac{1}{[A]} = kt + \frac{1}{[A]_0} \quad (1.15)$$

Il s'agit d'une fonction linéaire de pente « k ».

L'inverse de la concentration des réactifs diminue linéairement en fonction du temps.

La constante de vitesse :  $k = \frac{1}{t} \left( \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} \right)$

Le temps de demi-réaction :  $t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$

Le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$  est inversement proportionnel à la concentration initiale  $[A]_0$ .

La représentation graphique :

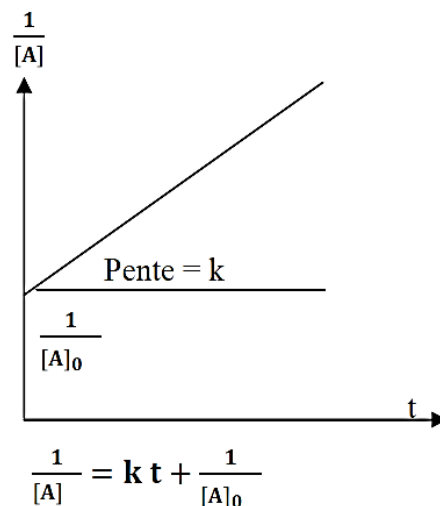


Figure 1.3. Représentation graphique de la loi de vitesse d'une réaction d'ordre 2 ( $[A]_0 = [B]_0$ ).

**Exercice d'application :**

Soit la réaction suivante :  $A + B \rightarrow C$

La réaction est d'ordre global  $\alpha = 2$ .

Au bout de 30 min, 20 % des réactifs A et B sont transformés en produit.

Sachant que :  $[A]_0 = [B]_0 = 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  :

- 1- Déterminer la constante de vitesse k de la réaction.

2- Calculer le temps de demi-réaction.

3- Quelle est la valeur de temps de demi réaction pour  $[A]_0 = [B]_0 = 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$

Deuxième cas :

$$[A]_0 \neq [B]_0 \Rightarrow v = k[A][B]$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = k [A][B] \Rightarrow \frac{d\xi}{dt} = k ([A]_0 - \xi)([B]_0 - \xi)$$

Avec :

$\xi$  : Avancement chimique de la réaction

$$\int_0^\xi \frac{d\xi}{([A]_0 - \xi)([B]_0 - \xi)} = k \int_0^t dt$$

La loi de vitesse pour  $\alpha = 2$  avec  $[A]_0 \neq [B]_0$  :

$$\frac{1}{([A]_0 - [B]_0)} \ln \frac{[B]_0 \cdot ([A]_0 - \xi)}{[A]_0 \cdot ([B]_0 - \xi)} = kt \quad (1.16)$$

Il s'agit d'une fonction linéaire de pente « k ».

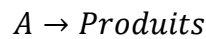
- Si  $[B]_0 \gg [A]_0$ ,  $[B]$  reste constante au cours du temps ce qui permet d'introduire une constante apparente  $k_{app} = k[B]$

La loi de vitesse se trouve simplifiée à :  $v = k_{app}[A]$

Cette technique est appelée « technique de séparation d'Ostwald »

#### 1.2.2.4. Cas général d'une réaction d'ordre n

Soit la réaction :



$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^n$$

Dans ce cas :

$$\alpha = n \Rightarrow v = k[A]^n$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = k [A]^n \Rightarrow \int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^n} = -k \int_0^t dt$$

La loi de vitesse pour  $\alpha = n$  :

$$\frac{1}{[A]^{n-1}} - \frac{1}{[A]_0^{n-1}} = k(n-1)t \quad (1.17)$$

Il s'agit d'une onction linéaire de pente « $(n-1)k$ ».

Exercices d'application :

Exercice 1 :

Soit la réaction de saponification du formiate d'éthyle  $C_2H_2COOH$  par la soude  $NaOH$  à 25 °C.



Les concentrations initiales sont  $[C_2H_2COOH] = [NaOH] = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[C_2H_5OH] = 0 \text{ mol L}^{-1}$ .

A volume constant, on a contrôlé la réaction par la mesure de la concentration de l'éthanol.

$t \text{ (s)}$	180	240	300	360
$C_{\text{éthanol}} \text{ (mol L}^{-1}\text{)}$	$2,61 \cdot 10^{-3}$	$3,17 \cdot 10^{-3}$	$3,66 \cdot 10^{-3}$	$4,11 \cdot 10^{-3}$

- 1- Déterminer l'ordre de la réaction.
- 2- Calculer la constante de vitesse et le temps de demi-réaction.

Exercice 2 :

Au cours de la réaction de substitution :  $R-Br + H_2O \rightarrow ROH + HBr$

On effectue sur des prélèvements de la solution, des dosages de  $R-Br$ . Ces mesures sont faites pour deux concentrations initiales et une température de 20°C. On obtient les résultats suivants :

Temps (min)	Concentration de $R-Br$ (mol L <sup>-1</sup> )	
	Expérience 1	Expérience 2
0	0,32	0,16
8	0,16	0,08
24	0,04	0,02
32	0,02	0,01
50	0,005	0,0025

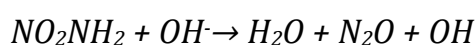
- 1- Calculer le temps de demi-réaction à cette température.
- 2- Quel est l'ordre de la réaction ? Justifier cette réponse.

- 3- Calculer la constante de vitesse  $k_{20}$  (à 20 °C).
  - 4- Quelle est l'expression littérale permettant de calculer l'énergie d'activation  $E_a$  de la réaction étudiée ? Quelle est sa valeur numérique ?
- Données :  $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ,  $k_{40} = 0,087$  (préciser vous-même son unité)

### I.2.3. Utilisation d'un catalyseur

Un des réactifs est régénéré au cours de la réaction chimique et sa concentration ne varie pas : c'est le cas d'un catalyseur.

Exemple :



$$v = k [\text{NO}_2\text{NH}_2]^1 [\text{OH}^-]^1$$

Puisque  $[\text{OH}^-]$  est constante on a :  $v = k' [\text{NO}_2\text{NH}_2]^1$  avec  $k' = [\text{OH}^-]^1$

La réaction est en réalité d'ordre 2 mais la cinétique obéit aux lois des réactions d'ordre 1.

### I.2.4. Les lois de vitesse pour les réactions « complexes »

Les réactions appelées complexes résultent de l'intervention de plusieurs réactions simples :

- Réactions intervenant simultanément

Cette situation se présente lors des réactions opposées ou des réactions parallèles.

- Réactions intervenant successivement

L'intégration des équations différentielles correspondantes n'est facile que dans quelques cas que nous allons présenter, mais il arrive fréquemment qu'elle soit fastidieuse, dans ce cas il est également possible de proposer des méthodes approchées de résolution dont nous présenterons quelques exemples.

L'interprétation des phénomènes à partir des courbes sera également utilisée.

- 1- Réactions opposées ou réversibles
- 2- Réactions successives ou consécutives
- 3- Réactions parallèles

- a. Réactions jumelles
- b. réactions concurrentes

#### I.2.4.1. Réactions opposées ou réversibles

Ce sont des réactions dont le terme est gouverné par un équilibre chimique, c'est-à-dire qu'à l'état final, vont coexister réactifs et produits. Cette réaction est gouvernée par une constante thermodynamique d'équilibre.

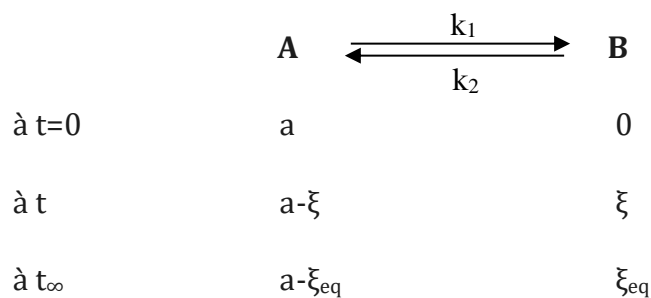
$$K = \frac{[A_1]^{v'_1}[A_2]^{v'_2} \dots}{[A_1]^{v_1}[A_2]^{v_2} \dots} \quad (1.18)$$

- Si la valeur de K est grande (de l'ordre de  $10^5$ ) la réaction avancera dans le sens direct.
- Si la valeur de K est petite (de l'ordre de  $10^{-5}$ ) la réaction avancera dans le sens inverse.

On ne prend pas compte des solvants ou des espèces présentes en excès.

#### **a. Réaction d'ordre 1 opposée à une réaction d'ordre 1**

Soit la réaction réversible suivante :



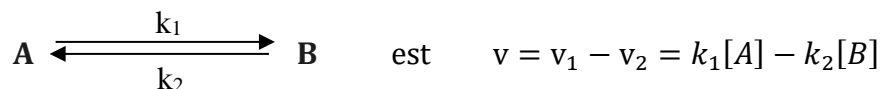
➤ La vitesse de la réaction directe :



➤ La vitesse de la réaction inverse :



➤ La vitesse de la réaction réversible :



$$v = \frac{d[B]}{dt} = \frac{d\xi}{dt}$$

$$v = k_1(a - \xi) - k_2\xi$$

La loi de vitesse s'écrit :

$$\frac{d\xi}{dt} = k_1(a - \xi) - k_2\xi \quad (1.19)$$

A l'équilibre on a :  $v_1 = v_2 \Rightarrow v = 0$

$$\left(\frac{d\xi}{dt}\right)_{eq} = 0 = k_1(a - \xi_{eq}) - k_2\xi_{eq}$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{\xi_{eq}}{a - \xi_{eq}} = K \quad (1.20)$$

$$k_2 = \frac{k_1(a - \xi_{eq})}{\xi_{eq}} \quad (1.21)$$

$$k_1a - k_1\xi_{eq} - k_2\xi_{eq} = 0$$

$$k_1a = \xi_{eq}(k_1 + k_2)$$

$$(k_1 + k_2) = k_1 \frac{a}{\xi_{eq}} \quad (1.22)$$

En remplaçant (1.21) dans (1.19) :  $\frac{d\xi}{dt} = k_1(a - \xi) - \frac{k_1(a - \xi_{eq})}{\xi_{eq}} \xi$

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{k_1}{\xi_{eq}} [\xi_{eq}(a - \xi) - (a - \xi_{eq})\xi]$$

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{k_1}{\xi_{eq}} [\xi_{eq}a - \xi\xi_{eq} - a\xi + \xi_{eq}\xi]$$

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{k_1}{\xi_{eq}} a(\xi_{eq} - \xi)$$

$$\frac{d\xi}{(\xi_{eq} - \xi)} = k_1 \frac{a}{\xi_{eq}} dt$$

En considérant l'équation (1.22) :

$$\int_0^\xi \frac{d\xi}{(\xi_{eq} - \xi)} = (k_1 + k_2) \int_0^t dt$$

$$\ln \frac{\xi_{eq}}{(\xi_{eq} - \xi)} = (k_1 + k_2)t$$

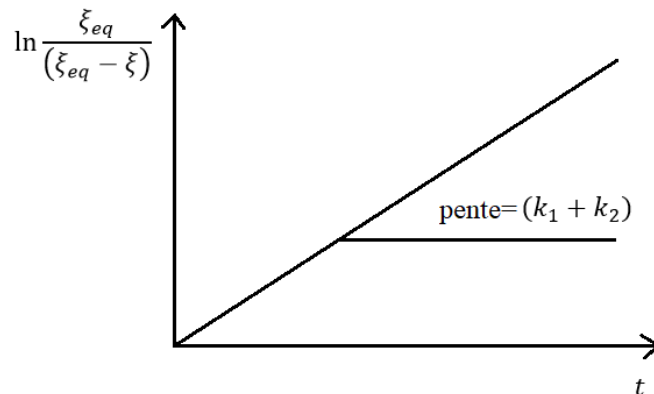


Figure 1.4. Représentation graphique de la loi de vitesse d'une réaction réversible (réaction d'ordre 1 opposée à une réaction d'ordre 1).

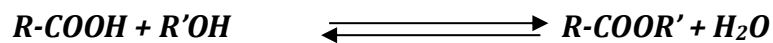
En prenant l'exponentielle on trouve :

$$\xi = \xi_{eq} (1 - e^{-(k_1+k_2)t}) \quad (1.23)$$

Exercices d'application :

Exercice 1 :

On étudie à 25°C la réaction d'estérification suivante :



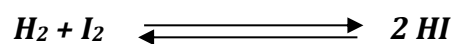
Les réactions 1 et 2 sont biomoléculaires et R'OH en excès.

- 1- En négligeant la réaction 2, calculer le temps  $t$  au bout duquel 10 % de la concentration de l'acide aura disparu. On donne  $k_{app1} = 0,66 \text{ jour}^{-1}$ .
- 2- Calculer la constante d'équilibre de cette réaction équilibrée ( $k_{app2} = 0,33 \text{ jour}^{-1}$ ) et la quantité d'ester produite à l'état d'équilibre.  $[R-COOH]_0 = 1 \text{ mol L}^{-1}$ .

Exercice 2 :

Au cours de la réaction de substitution :  $\mathbf{R-Br + H_2O \rightarrow ROH + HBr}$

Soit la synthèse de l'iodure d'hydrogène en phase gazeuse homogène :



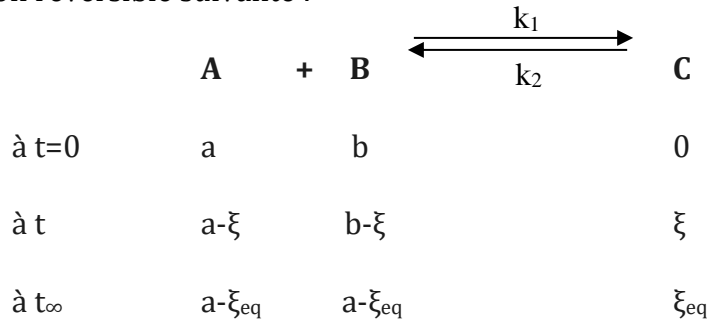
- 1- Calculer la constante d'équilibre relative à cette réaction, sachant qu'à 443°C le mélange à l'équilibre contient 75% de HI, 5,9 % de I<sub>2</sub> et 19,1 % de H<sub>2</sub>.

2- Une étude cinétique a montré que la vitesse de la réaction de synthèse à 443°C est de la forme  $v_s = 1,5 \times 10^{-2} [H_2][I_2]$  et celle de la réaction de dissociation à la même température  $v_d = 3 \times 10^{-4} [HI]^2$ .

Ecrire la loi de vitesse ; en déduire la constante d'équilibre et la comparer à celle trouvée à la 1<sup>ère</sup> question.

**b. Réactions d'ordre 2 opposée à une réaction d'ordre 1**

Soit la réaction réversible suivante :



La vitesse de la réaction réversible est :  $v = v_1 - v_2 = k_1[A][B] - k_2[C]$

$$\frac{d[B]}{dt} = \frac{d\xi}{dt} = k_1[A][B] - k_2[C]$$

La loi de vitesse s'écrit :  $\frac{d\xi}{dt} = k_1(a - \xi)(b - \xi) - k_2\xi$

Pour un mélange équimolaire, on a :  $[A]_0 = [B]_0 = a$

$$\frac{d\xi}{dt} = k_1(a - \xi)^2 - k_2\xi \quad (1.24)$$

A l'équilibre on a :  $v_1 = v_2 \Rightarrow v = 0$

$$\left(\frac{d\xi}{dt}\right)_{eq} = 0 = k_1(a - \xi_{eq})^2 - k_2\xi_{eq}$$

$$k_2 = \frac{k_1(a - \xi_{eq})^2}{\xi_{eq}} \quad (1.25)$$

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{\xi_{eq}}{(a - \xi_{eq})^2} \quad (1.26)$$

En remplaçant (1.25) dans (1.24) :

$$\frac{d\xi}{dt} = k_1(a - \xi)^2 - k_1 \frac{(a - \xi_{eq})^2}{\xi_{eq}} \xi$$

Après transformation, on aura :

$$\frac{d\xi}{dt} = k_1(\xi_{eq} - \xi)\left(\frac{a^2}{\xi_{eq}} - \xi\right)$$

On pose  $a' = \xi_{eq}$  et  $b' = \frac{a^2}{\xi_{eq}}$

$$\frac{d\xi}{dt} = k_1(a' - \xi)(b' - \xi)$$

$$\frac{d\xi}{(a' - \xi)(b' - \xi)} = k_1 dt$$

$$\int_0^\xi \frac{d\xi}{(a' - \xi)(b' - \xi)} = k_1 \int_0^t dt$$

Après décomposition des éléments simples et intégration on obtient :

$$k_1 t = \frac{1}{(b' - a')} \ln \frac{a'(b' - \xi)}{b'(a' - \xi)}$$

En remplaçant  $a'$  et  $b'$  par leurs expressions, on aura :

$$k_1 t = \frac{1}{\left(\frac{a^2}{\xi_{eq}} - \xi_{eq}\right)} \ln \frac{\xi_{eq} \left(\frac{a^2}{\xi_{eq}} - \xi\right)}{\frac{a^2}{\xi_{eq}} (\xi_{eq} - \xi)}$$

$$\ln \frac{\xi_{eq}^2 \left(\frac{a^2}{\xi_{eq}} - \xi\right)}{a^2 (\xi_{eq} - \xi)} = k_1 \frac{(a^2 - \xi_{eq}^2)}{\xi_{eq}} t \quad (1.27)$$

Le tracé de  $\ln \frac{\xi_{eq}^2 \left(\frac{a^2}{\xi_{eq}} - \xi\right)}{a^2 (\xi_{eq} - \xi)}$  en fonction du temps  $t$ , permet de calculer  $k_1$ .

#### I.2.4.2. Réactions Parallèles

Des réactions sont dites parallèles si un de leurs réactifs est commun : elles peuvent alors se dérouler parallèlement dans le mélange réactionnel.

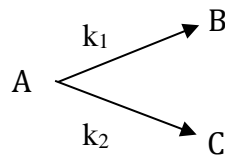
On distingue parfois les réactions jumelles et les réactions concurrentes. Des réactions ayant les mêmes réactifs sont qualifiées de réactions jumelles.

Des réactions ayant un réactif commun sont qualifiées de réactions concurrentes. Le cas des réactions concurrentes conduisant généralement à des calculs complexes, nous ne considérerons que le cas de deux réactions jumelles d'ordre 1, puis nous essaierons de dégager quelques caractéristiques des réactions jumelles, quel que soit leur ordre.

**a. Réactions jumelles**

**i. Réactions jumelles d'ordre 1**

Nous allons considérer le cas de deux réactions totales, toutes deux d'ordre 1, se déroulant dans un système homogène :



Ces deux réactions ayant les mêmes réactifs sont qualifiées de réactions jumelles. Nous supposons qu'à l'instant origine, la concentration en A est a, les concentrations en B et C étant nulles.

➤ Bilan de matière :

à t=0	$[A]_0 = a$	$[B]_0 = 0$	$[C]_0 = 0$
à t	$[A] = a - z$	$[B] = x$	$[C] = y$

avec :  $z = x + y$  (conservation de masse)

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] + k_2[A] \quad (1.28)$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] \quad (1.29)$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[A] \quad (1.30)$$

➤ La variation de [A] :

(1.28) donne :

$$-\frac{d[A]}{dt} = (k_1 + k_2)[A]$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]} -\frac{d[A]}{[A]} = \int_0^t (k_1 + k_2) dt$$

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -(k_1 + k_2) t$$

$$[A] = [A]_0 e^{-(k_1+k_2) t} \quad (1.31)$$

$$a - z = a e^{-(k_1+k_2) t}$$

$$z = a(1 - e^{-(k_1+k_2) t})$$

➤ La variation de [B] :

(1.28) donne :

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1 a e^{-(k_1+k_2) t}$$

$$x = [B] = \frac{k_1 a}{(k_1+k_2)} (1 - e^{-(k_1+k_2) t}) \quad (1.32)$$

➤ La variation de [C] :

(1.29) donne :

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2 a e^{-(k_1+k_2) t}$$

$$y = [C] = \frac{k_2 a}{(k_1+k_2)} (1 - e^{-(k_1+k_2) t}) \quad (1.33)$$

• remarque:  $\frac{[B]}{[C]} = \frac{k_1}{k_2}$

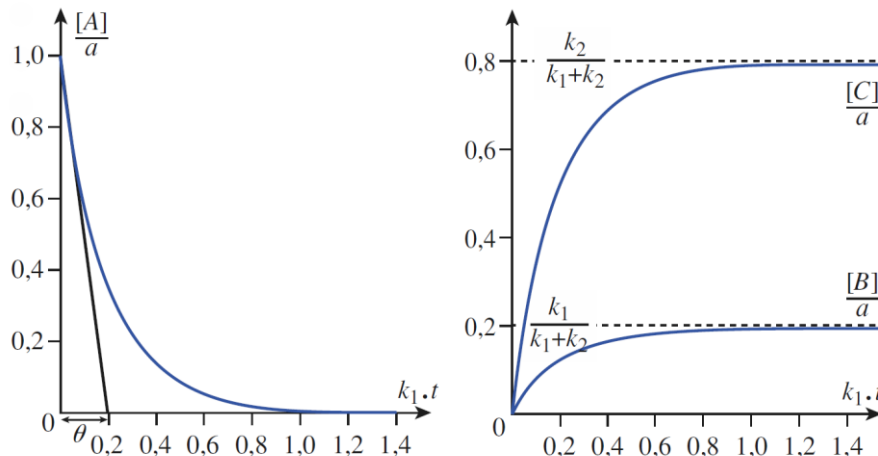


Figure 1.5. Évolution de la composition du mélange réactionnel pour deux réactions jumelles d'ordre 1 telles que  $k_2 = 4 k_1$ .

i) La tangente à l'origine de la courbe  $[A](t)$  coupe l'asymptote au point d'abscisse  $\theta = \frac{1}{(k_1+k_2)}$ , soit  $1/5 k_1$ . Cette durée joue le rôle de constante de

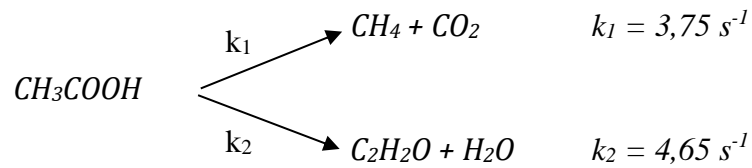
temps pour l'évolution du système : l'évolution est pratiquement achevée après une durée de l'ordre de  $5\theta$ , soit  $k_1 \cdot t \approx 1$  ;

ii) à tout instant :

$$\frac{[B]}{[C]} = \frac{k_1}{k_2} = 4$$

**Exercice d'application :**

L'acide acétique se décompose selon les deux réactions jumelles suivantes :



On appelle :

- $z$  : la concentration consommée en  $\text{CH}_3\text{COOH}$
- $x$  : la concentration de  $\text{CH}_4$  à l'instant  $t$
- $y$  : la concentration de  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$  à l'instant  $t$
- $a$  : la concentration initiale de  $\text{CH}_3\text{COOH}$

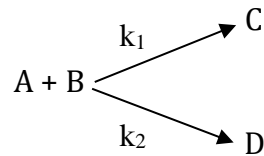
1- Quel est le lien entre «  $z$  », «  $x$  » et «  $y$  ».

2- Déterminer l'équation différentielle qui donne l'évolution de  $z$  au cours du temps.

3- Calculer le temps au bout duquel 99% de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  aurait disparu.

**ii) Réactions jumelles d'ordre 2**

Nous allons considérer le cas de deux réactions totales, toutes deux d'ordre 2, se déroulant dans un système homogène :



➤ Bilan de matière :

à  $t=0$                      $[A]_0 = a$                      $[B]_0 = b$                      $[C]_0 = 0$                      $[D]_0 = 0$

à  $t$                          $[A] = a - z$                      $[B] = b - z$                      $[C] = x$                      $[D] = y$

avec :  $z = x + y$  (conservation de masse)

la loi de vitesse est la suivante :

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A][B] + k_2[A][B]$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d(a-z)}{dt} = \frac{dz}{dt}$$

$$\frac{dz}{dt} = k_1(a-z)(b-z) + k_2(a-z)(b-z)$$

$$\frac{dz}{dt} = (k_1 + k_2)(a-z)(b-z)$$

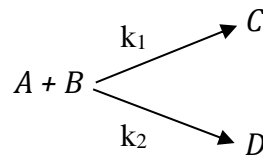
$$\frac{dz}{(a-z)(b-z)} = (k_1 + k_2)dt$$

Après décomposition des éléments simples et intégration on obtient :

$$\frac{1}{(a-b)} \ln \frac{b(a-\xi)}{a(b-\xi)} = (k_1 + k_2)t \quad (1.34)$$

**Exercice d'application :**

Soit le schéma réactionnel suivant :



$[A]_0 = 1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[B]_0 = 3 \text{ mol L}^{-1}$  et on suppose que l'ordre partiel des réactifs est 1. On constate que la concentration de A est réduite de moitié en 20 min. 7 % de la quantité de A s'est transformée en C et 93 % s'est transformée en D.

- 1- Etablir les lois de variation des concentrations A, D et C en fonction du temps.
- 2- Calculer les constantes  $k_1$  et  $k_2$ .
- 3- Quelle est la quantité de A qui a réagi à 10 min ?

**iii) Généralisation sur les réactions jumelles**

Pour deux réactions jumelles, non renversables et ayant les mêmes ordres partiels, la réaction la plus avancée est toujours celle qui est la plus rapide. Dans ce cas, la composition du mélange réactionnel est sous contrôle cinétique, c'est-à-dire qu'elle est

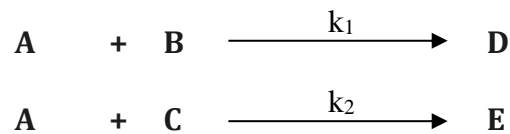
indépendante de la stabilité relative des produits formés : le produit le plus abondant est celui qui se forme le plus rapidement.

Faisons apparaître les avancements volumiques des deux réactions et en divisant par les coefficients stœchiométriques des produits C et D nous trouvons :

$$\frac{\xi_{v_1}}{\xi_{v_2}} = \frac{k_1}{k_2}$$

### **b. Réactions concurrentes**

Soit le couple de réactions suivantes :



➤ Bilan de matière :

à t=0	$[A]_0 = a$	$[B]_0 = b$	$[C]_0 = c$	$[D]_0 = 0$	$[E]_0 = 0$
à t	$[A] = a - z$	$[B] = b - x$	$[C] = c - y$	$[D] = x$	$[E] = y$

avec :  $z = x + y$  (conservation de masse)

➤ Vitesse de formation de D :

$$\frac{d[D]}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_1[A][B]$$

$$\frac{dx}{dt} = k_1[A][B]$$

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - z)(b - x)$$

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x - y)(b - x) \quad (1.35)$$

➤ Vitesse de formation de E :

$$\frac{d[E]}{dt} = \frac{dy}{dt} = k_2[A][C]$$

$$\frac{dy}{dt} = k_2[A][C]$$

$$\frac{dy}{dt} = k_2(a - z)(c - y)$$

$$\frac{dy}{dt} = k_2(a - x - y)(b - x) \quad (1.36)$$

$$\frac{(1.35)}{(1.36)} = \frac{dx}{dy} = \frac{k_1(a - x - y)(b - x)}{k_2(a - x - y)(b - x)}$$

$$\frac{dx}{dy} = \frac{k_1(a - x - y)}{k_2(a - x - y)}$$

$$\ln \frac{b-x}{b} = \frac{k_1}{k_2} \ln \frac{c-y}{c} \quad (1.37)$$

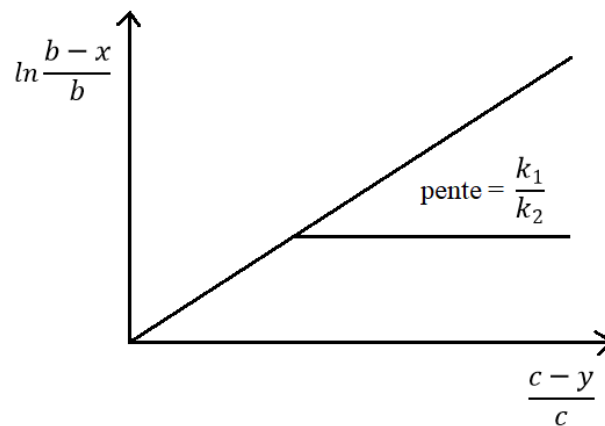


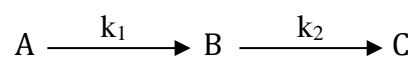
Figure 1.6. Représentation graphique de la loi de vitesse d'une réaction jumelle.

#### I.2.4.3. Réactions successives ou consécutives

Deux réactions sont dites consécutives (ou successives) si certaines espèces produites par l'une figurent parmi les réactifs de l'autre.

Les réactions consécutives conduisant généralement à des calculs complexes, nous ne considérerons que le cas de deux réactions d'ordre 1, puis nous essaierons de dégager quelques caractéristiques de ces réactions, quel que soit leur ordre.

Nous allons considérer le cas de deux réactions totales, toutes deux d'ordre 1, se déroulant dans un système homogène :



Nous supposons qu'à l'instant origine, la concentration en A est a, les concentrations en B et C étant nulles.

➤ Bilan de matière :

$$\text{à } t=0 \quad [A]_0 = a \quad [B]_0 = 0 \quad [C]_0 = 0$$

$$\text{à } t \quad [A] = a - z \quad [B] = x \quad [C] = y$$

$$\text{avec : } z = x + y$$

La loi de conservation de matière est vérifiée à tout instant :

$$[A]_0 = [A] + [B] + [C]$$

➤ La variation de [A] donne :

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A]$$

$$[A] = [A]_0 e^{-k_1 t} \quad (1.38)$$

➤ La variation de [C] donne :

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[B] \quad (1.39)$$

➤ La variation de la concentration du produit intermédiaire B donne :

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B]$$

$$\Rightarrow \frac{d[B]}{dt} = k_1[A]_0 e^{-k_1 t} - k_2[B]$$

$$\frac{d[B]}{dt} + k_2[B] = k_1[A]_0 e^{-k_1 t}$$

En multipliant par  $e^{k_2 t}$  :

$$\frac{d[B]}{dt} e^{k_2 t} + k_2 e^{k_2 t} [B] = k_1 [A]_0 e^{-k_1 t} e^{k_2 t}$$

$$\underbrace{\frac{d[B]}{dt} \times (e^{k_2 t}) + (k_2 e^{k_2 t}) \times [B]}_{(f \times g)'} = k_1 [A]_0 e^{(k_2 - k_1) t}$$

$$f' \times g + g' \times f = (f \times g)'$$

Donc on se permet d'écrire :

$$\frac{d}{dt}([B] \times (e^{k_2 t})) = k_1 a e^{(k_2 - k_1) t}$$

Pour intégrer une équation mathématique ayant cette la forme on pose :

$$U = [B](e^{k_2 t})$$

$$\int dU = \int_0^t k_1 a e^{(k_2 - k_1) t}$$

$$\Rightarrow U + C'' = \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} e^{(k_2 - k_1) t} + C'''$$

$$\Rightarrow [B](e^{k_2 t}) = \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} e^{(k_2 - k_1) t} + \underbrace{(C''' - C'')}_{C}$$

$$[B](e^{k_2 t}) = \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} e^{(k_2 - k_1) t} + C$$

Aux conditions particulières à  $t=0$  et  $[B]=0$  :

$$C = -\frac{k_1 a}{k_2 - k_1}$$

$$[B] = \frac{1}{(e^{k_2 t})} \left[ \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} e^{(k_2 - k_1) t} - \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} \right]$$

$$[B] = \frac{ak_1}{k_2 - k_1} [e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}] \quad (1.40)$$

Quant à a variation de  $[C]$  :

$$[A]_0 = [A] + [B] + [C]$$

$$\Rightarrow [C] = [A]_0 - [A] - [B]$$

$$[C] = a - a e^{-k_1 t} - \frac{ak_1}{k_2 - k_1} [e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}]$$

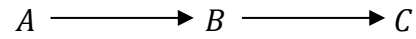
$$[C] = a \left[ 1 + \frac{-(k_2 - k_1)e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_1 t} + k_1 e^{-k_2 t}}{k_2 - k_1} \right]$$

$$[C] = a \left[ 1 + \frac{-k_2 e^{-k_1 t} + k_1 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_1 t} + k_1 e^{-k_2 t}}{k_2 - k_1} \right]$$

$$[C] = a \left[ 1 + \frac{k_1 e^{-k_2 t} - k_2 e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1} \right] \quad (1.41)$$

Exercice d'application :

Soit la réaction successive :



On considère que l'ordre partiel de chaque espèce est 1.

- 1- Écrire les bilans de matières.
- 2- Démontrer la concentration du produit intermédiaire  $B$  et montrer que cette concentration passe par un maximum  $[B]_{max}$ .

## Chapitre II

### Les réacteurs chimiques et leurs grandeurs caractéristiques

#### Objectifs :

A l'issue de ce cours l'étudiant sera capable de

- Comprendre la différence entre un système réactionnel ouvert et un système fermé
- Connaître les grandeurs caractérisant l'évolution du système réactionnel
- Exprimer le débit et volume d'un réacteur en fonction des avancements en respectant la nature de la phase étudié (liquide ou gaz).
- Connaître les différents types de réacteurs chimiques existants.

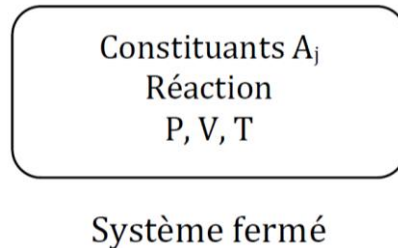
#### Sommaire :

<b>II.1. Notions importantes liées au calcul de réacteurs chimiques .....</b>	<b>27</b>
<b>II.1.1. Système fermé .....</b>	<b>28</b>
a. Avancement chimique .....	28
b. Avancement chimique généralisé .....	28
c. Taux de conversion .....	29
<b>II.1.2. Système ouvert.....</b>	<b>29</b>
a. Relation entre La concentration et le taux de conversion .....	29
<b>II.1.3. Débit et volume d'un réacteur en fonction des avancements .....</b>	<b>30</b>
<b>II.1.4. Les titres molaires en fonction des avancements .....</b>	<b>32</b>
<b>II.1.5. Les pressions partielles en fonction des avancements .....</b>	<b>34</b>
<b>II.2. Définition d'un réacteur chimique.....</b>	<b>35</b>
<b>II.3. Classification des réacteurs chimiques.....</b>	<b>35</b>
<b>II.4. Réacteurs idéaux considérés.....</b>	<b>36</b>

## II.1. Notions importantes liées au calcul de réacteurs chimiques

### a. 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).

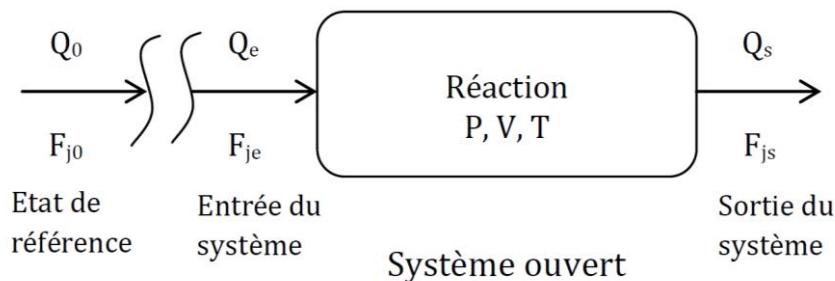


Tels que :

P est la pression, V est le volume du réacteur et T la température.

### b. 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).



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

$F_j$  : flux molaire du constituant j, mol.s<sup>-1</sup>

$F_{j0}$  : flux molaire du constituant j à l'état de référence, mol.s<sup>-1</sup>

$F_{je}$  : flux molaire du constituant j à l'entrée du réacteur, mol.s<sup>-1</sup>

$F_{js}$  : flux molaire du constituant j à la sortie du réacteur, mol.s<sup>-1</sup>

$Q_0$  : débit volumique à l'état de référence, m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>

$Q_e$  : débit volumique à l'entrée du réacteur, m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>

$Q_s$  : débit volumique à la sortie du réacteur, m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>

### c. Etat de référence

$n_{j0}$  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.

l'entrée du réacteur en système ouvert (généralement  $Q_0=Q_e, F_{j0}=Q_e$ ).

#### II.1.1. **Système fermé**

Pour un système réactionnel fermé, trois grandeurs importantes sont à déterminer :

##### a. Avancement chimique

Pour chaque espèce  $j$  le nombre de mole  $n_j$  à n'importe quelle instant  $t$  est donné par :

$$n_j = n_{j0} + \nu_j \xi \quad (2.1)$$

$n_j$  : le nombre de moles de l'espèce  $j$  à l'instant  $t$ .

on note :

$$\xi = \frac{(n_j - n_{j0})}{\nu_j}$$

##### b. Avancement chimique généralisé

Pour chaque espèce  $j$  le nombre de mole  $n_j$  à n'importe quelle instant  $t$  est donné par :

$$n_j = n_{j0} + \nu_j \chi n_0 \quad (2.2)$$

on note l'avancement chimique généralisé (grandeur sans dimension):

$$\chi = \frac{(n_j - n_{j0})}{\nu_j n_0}$$

d'où :

$$\chi = \frac{\xi}{n_0}$$

c. Taux de conversion

C'est une grandeur sans dimensions, toujours positive, exprimée fréquemment en % par rapport au réactif clé (en général, le réactif limitant)

$$x_c = \frac{(n_{c0} - n_c)}{n_{c0}}$$

d'où :

$$\xi = \frac{-n_{c0}}{\nu_c} x_c$$

Dans le cas d'un réactif unique  $A \rightarrow B$ , on considère la simplification :

$$\chi = \frac{(n_{A0} - n_A)}{\nu_{A0}} = x_A$$

**II.1.2. Système ouvert**

Toutes les définitions présentées dans le cas d'un système fermé sont donc transposable au cas d'un système ouvert en régime permanent en remplaçant le nombre de moles par les flux molaires  $F_j$ .

a. Relation entre La concentration et le taux de conversion

Soit le flux molaire  $F_j$  :

$$F_j = F_{j0} + \nu_j F^0 \chi \dots \text{avec} \dots F^0 = \sum_{j=1}^p F_{j0}$$

En tout point d'écoulement, on peut faire un bilan entre l'entrée et la sortie du réacteur :

$$F_{js} = F_{je} + \nu_j F^0 \chi_s$$

Par définition :

$$n_j = n_{j0} + \frac{\nu_j}{\nu_A} n_{A0} x_c \dots (*) \dots \dots \dots SF (Sys fermé) \quad (2.3)$$

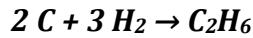
$$F_j = F_{j0} + \frac{\nu_j}{\nu_A} F_{A0} x_A \dots \dots \dots SO (Sys ouvert) \quad (2.4)$$

Si  $V = cte$  donc :

$$(*) \Rightarrow C_j = C_{j0} + \frac{\nu_j}{\nu_A} C_{A0} x_A \quad (2.5)$$

Exercice d'application :

Soit le système réactionnel représenté par la réaction globale suivante :



Initialement, on avait un mélange de 2 mol de carbone (C) et 4 mol d'hydrogène  $H_2$  et 1 mol d'éthane.

Après un certain temps  $t$ , il ne reste qu'une mole de carbone.

- 1- Calculer le taux de conversion par rapport au carbone puis par rapport à  $H_2$ .
- 2- Tracer le tableau permettant de traduire le bilan de matière au début de la réaction et après un certain temps  $t$ .
- 3- Calculer l'avancement chimique pour les trois constituants et donner votre conclusion.
- 4- Donner la relation qui existe entre l'avancement chimique généralisé et le taux de conversion pour un « système fermé » et « un système ouvert ».

### II.1.3. Débit et volume d'un réacteur en fonction des avancements

Pour cette étude, on considère le cas d'une phase gazeuse. Le dimensionnement d'un réacteur implique généralement le calcul d'un volume  $V$  ou d'un débit  $Q_v$ .

*Exemple*

Supposons le cas d'un gaz parfait ( $PV=nRT$ ) :

$$n_{tot} = n_I + \sum n_j$$

$$\sum n_j = \sum n_j^0 + \sum v_j n^0 \chi$$

$$\sum n_j = n^0 + \Delta v n^0 \chi$$

$$PV=n_{tot}RT \quad \Rightarrow \quad V = \frac{RT}{P} n_{tot}$$

$$\Leftrightarrow V = \frac{RT}{P} [n_I + n^0 + \Delta v n^0 \chi] \quad (2.6)$$

Volume du milieu réactionnel dans l'état de référence :  $V_0 = \frac{RT_0}{P_0} [n_I + n^0]$

Avec :

T : Température en K.

$T_0$  : Température de référence en K.

P : Pression.

$P_0$  : Pression standard.

$$\frac{V}{V_0} = \frac{RT}{P} \frac{P_0}{RT_0} \left\{ \frac{(n_I + n^0) + \Delta v n^0 \chi}{(n_I + n^0)} \right\}$$

$$\frac{V}{V_0} = \frac{T}{T_0} \frac{P_0}{P} \left\{ 1 + \frac{\Delta v n^0 \chi}{(n_I + n^0)} \right\}$$

$$\frac{V}{V_0} = \beta \left\{ 1 + \frac{\Delta v n^0 \chi}{(n_I + n^0)} \right\}$$

$$\frac{V}{V_0} = \beta \left\{ 1 + \frac{\Delta v \chi}{\left(\frac{n_I}{n_0} + 1\right)} \right\}$$

$$\frac{V}{V_0} = \beta \left\{ 1 + \frac{\Delta v}{(I + 1)} \chi \right\}$$

Par démonstration, l'équation du volume total du réacteur est :

$$V = V_0 \beta (1 + \alpha \chi) \dots \dots \dots \text{Réacteur fermé} \quad (2.7)$$

Avec :

$$\Delta v = \sum_j v_j \quad \text{avec} \quad v_j > 0 \text{ pour les produits}$$

$$v_j < 0 \text{ pour les réactifs}$$

$\beta = (T.P_0)/(T_0.P)$  : facteur de dilatation physique

$$\alpha = \Delta v / (1+I)$$

$I = n_I/n_0$  : Rapport d'inertes

$$I = \frac{n_I}{n_0} \dots \dots \dots \text{Réacteur fermé}$$

$$I = \frac{F_I}{F_0} \dots \dots \dots \text{Réacteur ouvert}$$

$I$  : Rapport (ou taux) d'inertes ( $n_I/n_0$  ou  $F_I/F_0$  selon le système)

$n_0$  : nombre total de moles de constituants actifs dans l'état de référence

$n_I$  moles de l'espèce I (inerte)

$F_0$  : flux molaire total des constituants actifs dans l'état de référence, mol.m<sup>-3</sup>

$F_I$  : flux molaire des inertes à l'entrée du réacteur, mol.m<sup>-3</sup>

Nb. Un constituant « actif » est chaque espèce présente à l'état de référence et qui intervient dans la réaction (active, c.à.d. qu'elle n'est pas inerte), que cette dernière soit un « réactif » ou un « produit » de la réaction.

Et l'équation du débit total à la sortie du réacteur est :

$$Q = Q_0 \beta (1 + \alpha \chi) \dots \dots \dots \text{Réacteur ouvert} \quad (2.8)$$

$Q_0$  : Débit volumique à l'état de référence.

Exemples de facteurs d'expansion physiques et chimiques :

Etat	$\beta$	$\alpha$
<b>Gaz parfait</b>	$\frac{T P_0}{T_0 P}$	$\frac{\Delta v}{(I + 1)}$
<b>Liquide indilatable</b>	1	0
<b>Liquide idéal</b>	$f\left(\frac{T}{T_0}\right) \approx 1$	$C_0 \sum_j^p v_j v_j^0$

$v_j^0$ : volume molaire partiel de l'espèce j dans l'état de référence

#### II.1.4. Les titres molaires en fonction des avancements

Le titre molaire pour une espèce actif s'écrit :

$$X_j = \frac{n_j}{n_{tot}}$$

$$X_j = \frac{n_j^0 + v_j n^0 \chi}{n_I + n^0 + \Delta v n^0 \chi}$$

$$X_j = \frac{n^0 \left( \frac{n_j^0}{n^0} + v_j \chi \right)}{n^0 \left( \frac{n_I}{n^0} + 1 + \Delta v \chi \right)}$$

On note :

$$\frac{n_j^0}{n^0} = y_j^0$$

$$X_j = \frac{y_j^0 + v_j \chi}{I + 1 + \Delta v \chi}$$

$$X_j = \frac{y_j^0 + v_j \chi}{(I + 1) \left( 1 + \frac{\Delta v}{(I + 1)} \chi \right)}$$

On note :

$$\frac{\Delta v}{(I + 1)} = \alpha$$

$$X_j = \frac{y_j^0 + v_j \chi}{(I + 1)(1 + \alpha \chi)} \quad (2.9)$$

Avec, pour le système ouvert :

$$y_j^0 = \frac{F_j^0}{F^0}$$

Le titre molaire pour une espèce inerte s'écrit :

$$X_I = \frac{n_I}{n_{tot}}$$

$$X_I = \frac{n_I}{n_I + n^0 + \Delta v n^0 \chi}$$

$$X_I = \frac{n^0 \left( \frac{n_I}{n^0} \right)}{n^0 \left( \frac{n_I}{n^0} + 1 + \Delta v \chi \right)}$$

$$X_I = \frac{I}{I + 1 + \Delta v \chi}$$

$$X_I = \frac{I}{(I + 1) \left( 1 + \frac{\Delta v}{(I + 1)} \chi \right)}$$

$$X_I = \frac{I}{(I + 1)(1 + \alpha \chi)} \quad (2.10)$$

### II.1.5. Les pressions partielles en fonction des avancements

La pression partielle pour une espèce active s'écrit :

$$P_j = X_j \cdot P_{tot}$$

$$P_j = P_{tot} \cdot \frac{y_j^0 + v_j \chi}{(I + 1)(1 + \alpha \chi)}$$
(2.11)

La pression partielle pour une espèce inerte s'écrit :

$$P_I = X_I \cdot P_{tot}$$

$$P_I = P_{tot} \cdot \frac{I}{(I + 1)(1 + \alpha \chi)}$$
(2.12)

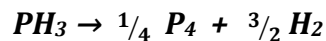
On rappelle également que :

	Système fermé	Système ouvert
Concentration molaire du réactif clé [A]	$[A] = \frac{n_A}{V}$	$[A] = \frac{F_A}{Q}$ Dans certains cas de réaction <u>en phase liquide non dilatable</u> $Q = Q_0$

#### Exercice d'application :

Un réacteur est alimenté par un gaz contenant 60% d'azote, 40 % de phosphore d'hydrogène ( $PH_3$ ) avec un débit de  $50 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$  TPN (Température et Pression Normales).

A l'intérieur du réacteur, le phosphore d'hydrogène ( $PH_3$ ) subit en phase gazeuse une décomposition en phosphore gazeux ( $P_4$ ) et en hydrogène ( $H_2$ ). La pression totale est de 5 atm et la température est de 650 °C.



A la sortie du réacteur, le taux de conversion est de 70 % en phosphore d'hydrogène ( $pH_3$ ).

- En assimilant le mélange gazeux à un mélange de gaz parfait, déterminer pour ce taux de conversion (70 % en  $pH_3$ ) :

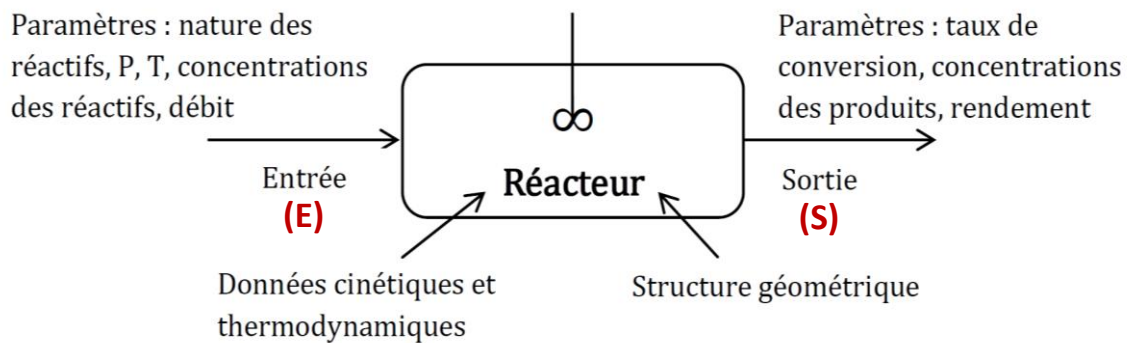
- 1- Le débit volumique.
- 2- Les titres molaires.
- 3- Les pressions partielles.
- 4- Les concentrations.

De toutes les espèces en présence à la sortie du réacteur.

## II.2. Définition d'un réacteur chimique

*"un réacteur est une boîte noire permettant de réaliser une réaction chimique c.à.d. de transformer des espèces moléculaires en d'autres espèces moléculaires"*

Tout appareillage au sein duquel une réaction chimique pourrait se dérouler. Les réacteurs permettent de combiner des espèces moléculaires ou transformer des espèces (matières premières) par réactions chimiques en d'autres espèces utiles. Les réacteurs chimiques occupent une place centrale dans les entreprises du secteur de la chimie et des sciences de la vie. Par la mise en présence de réactifs dans des conditions adaptées, ils permettent de combiner et de transformer par réaction(s) chimique(s) les matières premières en produits utiles.



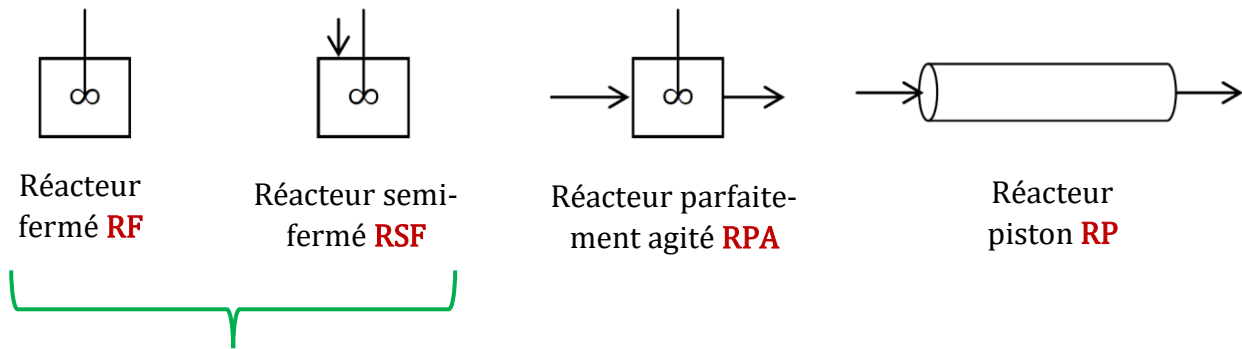
## II.3. Classification des réacteurs chimiques

On peut classer les réacteurs selon plusieurs critères :

Critères	Caractéristiques
Circulation du mélange réactionnel	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ Discontinu (ou fermé <b>RF</b>)</li> <li>○ Semi-continu (ou semi-fermé <b>RSF</b>)</li> <li>○ Continu (ou ouvert)</li> </ul>
Evolution dans le temps	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ Régime transitoire (<i>opération <u>discontinue</u> ou démarrage ou arrêt des opérations continues</i>)</li> <li>○ Régime permanent (ou stationnaire) (<i>marCHE <u>continue des réacteurs ouverts</u></i>)</li> </ul>
Degré de mélange	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ Réacteur parfaitement agité de <u>concentrations et température uniformes</u> : <ul style="list-style-type: none"> <li>- Réacteur <u>discontinu</u> agité (RDA couramment appelé réacteur fermé <b>RF</b>) et réacteur <u>semi-continu</u> agité (couramment appelé réacteur semi-fermé <b>RSF</b>)</li> <li>- Réacteur <u>continu</u> stationnaire parfaitement agité (RCPA couramment appelé parfaitement agité <b>RPA</b>),</li> </ul> </li> <li>○ Réacteur continu tubulaire stationnaire à écoulement piston (RCP) ou simplement réacteur piston (<b>RP</b>) (<u>progression de la charge sans mélange</u>)</li> </ul>
Nature des phases	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ Réacteur monophasique : gaz (G), liquide (L).</li> <li>○ Réacteur biphasique : G+L, L<sub>1</sub>+L<sub>2</sub>, G+S (solide), L+S,...</li> <li>○ Réacteur polyphasique : [G+L+S], [G+ L<sub>1</sub>+L<sub>2</sub>], [S+ L<sub>1</sub>+L<sub>2</sub>],...</li> </ul>

#### II.4. Réacteurs idéaux considérés

Nous ne considérons ici que les modes de fonctionnement discontinu ou à écoulement stationnaire.



Systeme discontinu (semi-continu),  
 en mode **transitoire**, où les réactifs  
 peuvent s'accumuler dans le  
 réacteur

pour la  $R^\alpha : A \rightarrow B$ ,  $\frac{dn_A}{dt} \neq 0$

Systeme continu,  
 en mode **stationnaire**, les réactifs  
 ne s'accumulent pas dans le  
 réacteur

pour la  $R^\alpha : A \rightarrow B$ ,  $\frac{dn_A}{dt} = 0$

**a. Réacteur fermé (RF, batch reactor) :**

Réacteur discontinu agité. Les réactifs sont initialement introduits dans le réacteur, bien mélangés, et laissés dans l'appareil de manière à 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 à tout instant uniforme dans l'appareil.

Le réacteur est parfaitement mélangé. La concentration est uniforme dans le réacteur. Ce type de réacteur est beaucoup utilisé en laboratoire pour générer des données cinétiques et en industrie pour la production de faibles tonnages (industrie pharmaceutique).

**b. 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).

**c. Réacteur ouvert parfaitement agité (RPA, Continuous Stirred Tank Reactor) :**

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.

**d. Réacteur piston (RP, Plug Flow Reactor) :**

Réacteur continu tubulaire stationnaire à écoulement piston. 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.

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 quatre 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 exo-thermique ( $\Delta H > 0$  ou  $\Delta H < 0$  respectivement).

## Chapitre III

### Bilans de matière dans les réacteurs idéaux

#### **Objectifs :**

A l'issue de ce cours l'étudiant sera capable de

- Développer les équations générales de bilan de matière pour chaque type de réacteur.
- Dimensionner les réacteurs chimiques idéaux monophasiques.
- Estimations rapides des performances de ces appareils.

#### **Sommaire :**

<b>III.1. Equation d'un bilan de matière</b> .....	40
<b>III.2. Equations caractéristiques des réacteurs idéaux</b> .....	41
III.2.1. Réacteur fermé (RF, batch reactor) .....	41
III.2.1.1. Schéma du réacteur batch .....	41
III.2.1.2. Equation caractéristique du réacteur batch.....	42
III.2.1.3. Représentation graphique.....	43
III.2.2. Réacteur semi-fermé (RSF, semi-batch reactor) .....	45
III.2.2.1. Schéma du réacteur semi-fermé .....	45
III.2.2.2. Equation caractéristique du réacteur semi-fermé .....	45
III.2.3. Réacteur ouvert parfaitement agité (RPA, Continuous Stirred Tank Reactor) ....	46
III.2.3.1. Schéma du réacteur ouvert parfaitement agité .....	46
III.2.3.2. Equation caractéristique du réacteur ouvert parfaitement agité .....	46
III.2.3.3. Représentation graphique.....	47
III.2.4. Réacteur piston (RP, Plug Flow Reactor) .....	48
III.2.4.1. Schéma du réacteur b piston .....	48
III.2.4.2. Equation caractéristique du réacteur piston .....	49
III.2.4.3. Représentation graphique.....	51

### III.1. Equation d'un bilan de matière

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

L'établissement ainsi que l'équilibre d'une équation bilan repose sur la loi de Lavoisier ou loi de conservation de la masse,

**LAVOISIER : "Rien ne se perd, rien ne se crée, tout se transforme"**

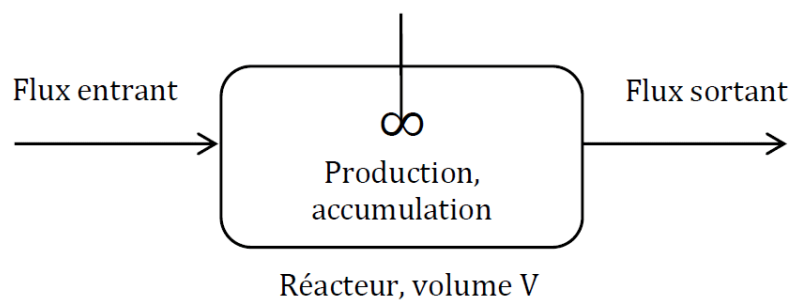
*Antoine Laurent de Lavoisier (1743 – 1794)*



La loi explique que la masse d'un système déterminé restera constante au fil du temps et ne sera pas détruite à la suite, quel que soit le processus agissant à l'intérieur du système. Autrement dit, la masse ne peut pas être créée ou détruite, même si elle peut être réorganisée dans l'espace, et transformée en différents types de particules.

Cela implique que pour tout processus chimique dans un système déterminé, la masse des réactifs doit être égale à la masse des produits.

La loi de LAVOISIER s'applique sur les débits massiques ou molaires. On effectue un bilan :



$$[\text{Flux entrant dans } V] + [\text{Débit de production}] = [\text{Flux sortant de } V] + [\text{Débit d'accumulation}]$$

Bilan sur un constituant chimique j :

$$F_{je} + R_j V_r = F_{js} + \frac{dn_j}{dt}$$

Chaque terme est un flux de matière (mole.s<sup>-1</sup>).

$R_j = v_j r$ , est le débit de production de  $A_j$  rapporté à l'unité de volume  $V$  du mélange réactionnel  $V_r$

$r$  est la vitesse globale de la réaction,

Exemple :

dans le cas d'une réaction simple (irréversible avec réactif unique)  $A \rightarrow B$  :

$$r = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = \frac{1}{v_A} \left( \frac{d[A]}{dt} \right) = -\frac{1}{v_A} r_A \quad \Rightarrow \quad r = -\frac{1}{v_A} r_A$$

$$\Rightarrow r_A = -R_j$$

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

Le bilan par rapport au réactif A s'écrit donc :

$$F_{Ae} - v_A \frac{1}{v_A} r_A V_r = F_{As} + \frac{dn_A}{dt} \quad \text{donc} \quad F_{Ae} - (-R_A) V_r = F_{As} + \frac{dn_A}{dt}$$

Par la suite, dans chaque équation bilan on essaie de faire apparaître le terme  $(-R_A)$  pour pouvoir le remplacer directement par  $r_A$  dans le cas d'une réaction simple.

## III.2. Equations caractéristiques des réacteurs idéaux

### III.2.1. Réacteur fermé (RF, batch reactor)

#### III.2.1.1. Schéma du réacteur batch

Il suffit de charger les réactifs adéquats et laisser la transformation se dérouler en fonction du temps. On qualifie ces appareils par le nom de « système batch (fermé) »

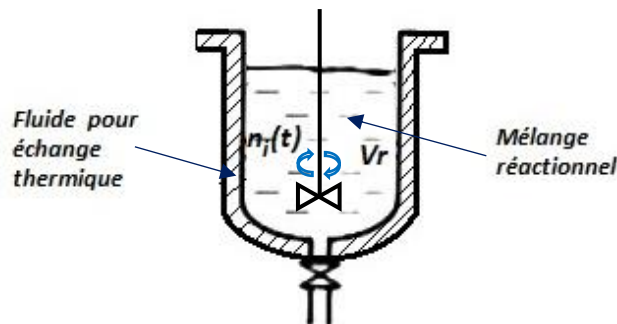


Figure 3.1. Schéma représentatif du réacteur batch.

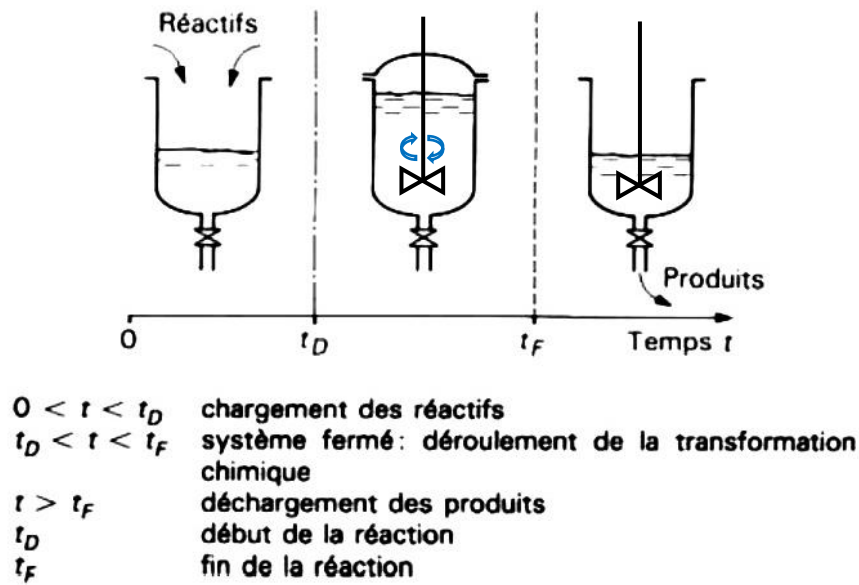


Figure 3.2. Schéma représentatif des étapes du fonctionnement du réacteur batch.

D'après le schéma, les éléments essentiels sont :

- Un récipient capable de contenir un volume  $V$  de mélange réactionnel.
- Une surface utilisable 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 condition de température et pression la réaction se déroule jusqu'à un taux de conversion désiré.
- Ensuite, les produits sont soutirés.

Cette appareil apparait bien adapté pour réaliser une réaction en phase liquide (à pression constante) mais difficilement applicables en cas d'une phase gazeuse.

### III.2.1.2. Equation caractéristique du réacteur batch

Dans ce réacteur, il n'y a ni flux d'entrée ni flux de sortie.

Le bilan se réduit à :

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

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

$$R_j V_r = \frac{dn_j}{dt}$$

$$n_j = n_{j0} + v_j n^0 \chi \quad \Rightarrow \quad \frac{dn_j}{dt} = v_j n^0 \frac{d\chi}{dt}$$

$$-(-R_j)V_r = v_j n^0 \frac{d\chi}{dt}$$

$$\int_0^t dt = -v_j n^0 \int_0^{\chi_s} \frac{d\chi}{(-R_j)V_r}$$

$$\int_0^t dt = -v_j C^0 \int_0^{\chi_s} \frac{d\chi}{(-R_j)}$$

Le temps de séjour :  $t_s = -v_j C^0 \int_0^{\chi_s} \frac{d\chi}{(-R_j)}$

Pour une réaction simple : A → produits

$$v_A = -1$$

$$\int_0^t dt = C^0 \int_0^{\chi_s} \frac{d\chi}{(-R_A)} \quad \Rightarrow \quad t_s = C^0 \int_0^{\chi_s} \frac{d\chi}{(-R_A)}$$

• Temps de séjour en fonction de taux de conversion  $x_A$

$$n_j = n_{j0} - \frac{v_j}{v_c} n_c^0 x_c \quad \Rightarrow \quad \frac{dn_j}{dt} = -\frac{v_j}{v_c} n_c^0 \frac{dx_c}{dt}$$

$$(**) \quad \Rightarrow \quad -(-R_j)V_r = -\frac{v_j}{v_c} n_c^0 \frac{dx_c}{dt}$$

$$\Rightarrow \quad \int_0^t dt = \int_0^{x_c} \frac{v_j}{v_c} n_c^0 \frac{dx_c}{(-R_j)V_r}$$

$$\Rightarrow \quad \int_0^t dt = \frac{v_j}{v_c} n_c^0 \int_0^{x_c} \frac{dx_c}{(-R_j)V_r}$$

$$\int_0^t dt = \frac{v_j}{v_c} C_c^0 \int_0^{x_c} \frac{dx_c}{(-R_j)}$$

$$\Rightarrow \quad t_s = \frac{v_j}{v_c} C_c^0 \int_0^{x_c} \frac{dx_c}{(-R_j)}$$

Pour une réaction simple : A → produits

$$\Rightarrow \quad t_s = C_A^0 \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(-R_A)}$$

III.2.1.3. Représentation graphique

- $t_s$  peut être déterminé graphiquement en traçant  $C_{A0}/(-r_A)$  ou  $C_0/r$  en fonction de  $x_A$  ou  $\chi$  respectivement (Figure 3.3).

- $t_s$  peut être également déterminé graphiquement en traçant  $1/(-r_A)$  ou  $1/r$  en fonction de  $C_A$  (Figure 3.3).

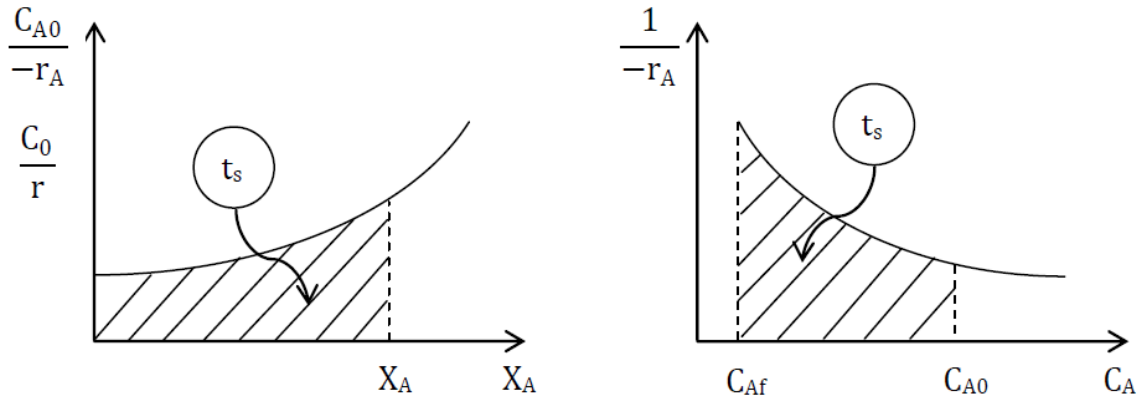
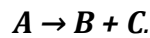


Figure 3.3. Représentation graphique de  $t_s$  en fonction de  $\chi$ ,  $\varkappa_A$  et  $C_A$  pour un RF.

Exercices d'applications :

Exercice 1 :

Soit la réaction en phase liquide, irréversible et du premier ordre :



mise en œuvre dans un réacteur fermé (RF) uniforme de volume  $V$ .

A la température choisie, la constante de vitesse est égale à  $13,86 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ .

- Quel est le temps de séjour nécessaire pour obtenir un taux de conversion de A de 90 % ?

Exercice 2 :

La réaction entre la benzoquinone (B) et le cyclopentadiène (C), en phase liquide à 25 °C, a été étudiée par Wassermann en 1936 :



La vitesse de disparition de B s'écrit :  $r_B = k C_B C_C$  à 25 °C.

La constante de vitesse  $k = 9,92 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ kmol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Cette réaction est réalisée dans un réacteur fermé (RF)

- Déterminer de temps de séjour nécessaire pour atteindre 87,5 % de conversion de B dans les 2 cas suivants :
  - 1-  $[B]_0 = [C]_0 = 0,08 \text{ kmol m}^{-3}$
  - 2-  $[B]_0 = 0,08 \text{ kmol m}^{-3}$  et  $[C]_0 = 0,1 \text{ kmol m}^{-3}$

III.2.2. Réacteur semi-fermé (RSF, semi-batch reactor)

III.2.2.1. Schéma du réacteur semi-fermé

Réacteur avec injection progressive d'une partie du réactif.

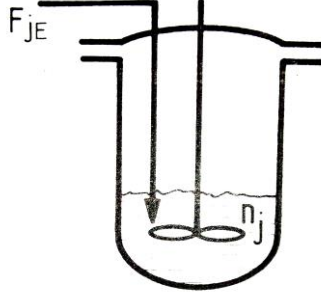


Figure 3.4. Schéma représentatif du réacteur semi-fermé.

Il y a certains cas où il est intéressant de ne pas introduire tous les réactifs au début de l'opération mais on injecte une partie d'une manière progressive tout au long de l'opération. Le cas le plus typique est celui où un réactif est injecté progressivement alors que les autres réactifs sont chargés dans le réacteur au début de l'opération.

III.2.2.2. Equation caractéristique du réacteur semi-fermé

Dans ce réacteur, il n'y a pas de flux de sortie.

Le bilan se réduit à :

$$E + P = \overset{0}{S} + \text{Acc}$$

$$[\text{Entrée}] + [\text{Production}] = [\text{Accumulation}]$$

$$F_{Ae} + R_A V_r = \frac{dn_A}{dt}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dn_j}{dt} = -\frac{v_j}{v_c} n_c^0 \frac{d\kappa_c}{dt} \\ F_{je} = F_j^0 - \frac{v_j}{v_c} F_c^0 \kappa_c \end{array} \right.$$

$$F_A^0 (1 - \kappa_A) - (-R_j) V_r = -n_A^0 \frac{d\kappa_A}{dt}$$

III.2.3. Réacteur ouvert parfaitement agité (RPA, Continuous Stirred Tank Reactor) :

III.2.3.1. Schéma du réacteur ouvert parfaitement agité

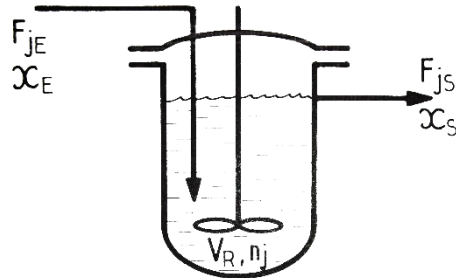


Figure 3.5. Schéma représentatif du réacteur ouvert parfaitement agité.

Les concentrations des diverses espèces chimiques sont uniformes c.à.d. dans tous les points du système les variables intensives ont la même valeur. Cet appareillage est doté d'une alimentation continue en réactif et d'un soutirage continu du mélange réactionnel contenant les produits de la réaction.

- Temps de passage  $\tau$

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 «  $\tau$  » est défini par :

$$\tau = \frac{V_R}{Q_0}$$

De manière similaire au  $t_s$ , dans le cas du réacteur batch,  $\tau$  représente une mesure des performances d'un réacteur en écoulement.

III.2.3.2. Equation caractéristique du réacteur ouvert parfaitement agité

Ce réacteur, travaille à régime permanent donc il n'y a pas de d'accumulation.

Le bilan se réduit à :

$$E + P = S + \overset{0}{\text{Acc}}$$

$$[\text{Entrée}] + [\text{Production}] = [\text{Sortie}]$$

$$F_{je} + R_j V_r = F_{js}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} F_{je} = F_j^0 - \frac{v_j}{v_c} F_c^0 \chi_{ce} \\ F_{js} = F_j^0 - \frac{v_j}{v_c} F_c^0 \chi_{cs} \end{array} \right\} \Rightarrow F_{js} - F_{je} = -\frac{v_j}{v_c} F_c^0 \chi_c$$

$$-\frac{v_j}{v_c} F_c^0 \chi_c = -(-R_j)V_r$$

$$F_c^0 (\text{mol s}^{-1}) = Q_c^0 (\text{m}^3 \text{s}^{-1}) \cdot C_c^0 (\text{mol m}^{-3})$$

$$\frac{v_j}{v_c} Q_c^0 \cdot C_c^0 \cdot \chi_c = (-R_j)V_r$$

$$\frac{\frac{v_j}{v_c} \cdot C_c^0 \cdot \chi_c}{(-R_j)} = \frac{V_r}{Q_c^0}$$

$$\tau = \frac{\frac{v_j}{v_c} \cdot C_c^0 \cdot \chi_c}{(-R_j)}$$

Pour une réaction simple :  $A \rightarrow$  produits

$$(-R_A) = r_A = k[A]$$

$$\tau = \frac{C_A^0 \cdot \chi_A}{(-R_A)}$$

### III.2.3.3. Représentation graphique

Le temps de passage  $\tau$  nécessaire pour atteindre une concentration  $C_{As}$  (ou  $\chi_{As}$ ) donnée est représenté graphiquement sur la Figure 3.6 en tenant compte des conditions de sortie, qui sont celles qui règnent à l'intérieur de l'appareil :

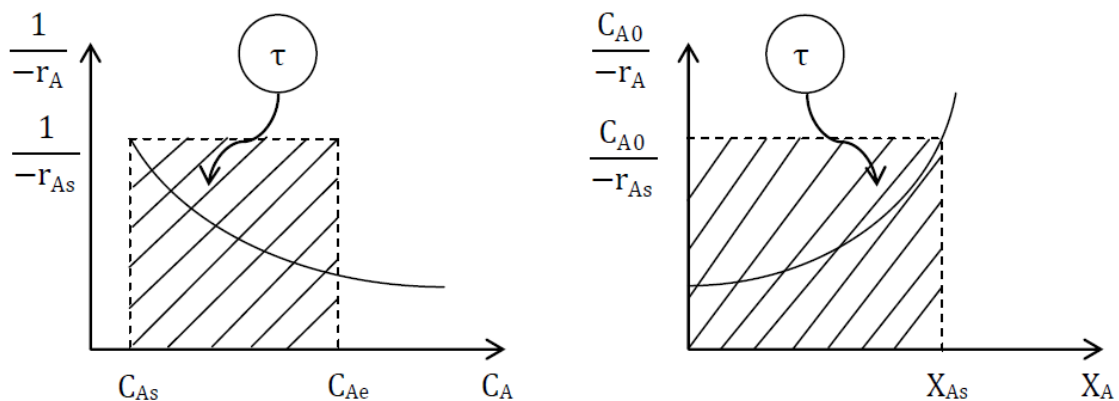
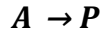


Figure 3.6. Représentation graphique de  $\tau$  en fonction de  $\chi$ ,  $X_A$  et  $C_A$  pour un RPA.

Exercices d'applications :

Exercice 1 :

Soit la réaction irréversible :

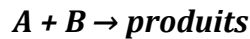


qui se déroule en phase liquide et à température et pression constantes, dans un réacteur fermé parfaitement agité (**RPA**). La constante de vitesse était égale à  $0,61 \text{ h}^{-1}$ .

Quel est la valeur du taux de conversion de A obtenu pour un temps de séjour égal à  $5,35 \text{ h}$  ?

Exercice 2 :

Soit la réaction en phase liquide à un débit d'alimentation Q constant :



de cinétique  $r_A = k[A][B]$  réalisée dans un réacteur continu parfaitement agité (**RPA**).

Sachant que la constante de vitesse  $k = 500 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ,  $Q_0 = 0,05 \text{ L min}^{-1}$  et  $[A]_0 = [B]_0 = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$ ,

Déterminer le volume du réacteur pour un taux de conversion égale à  $96 \%$

**III.2.4. Réacteur piston (RP, Plug Flow Reactor)**

**III.2.4.1. Schéma du réacteur piston**

Le réacteur tubulaire est l'exemple le plus simple de réacteurs à écoulement piston. Un réacteur tubulaire est constitué d'un tube à l'intérieur duquel circule le milieu réactionnel. L'échange de chaleur nécessaire se fait à travers la paroi du tube. L'espèce chimique va progresser le long du réacteur.

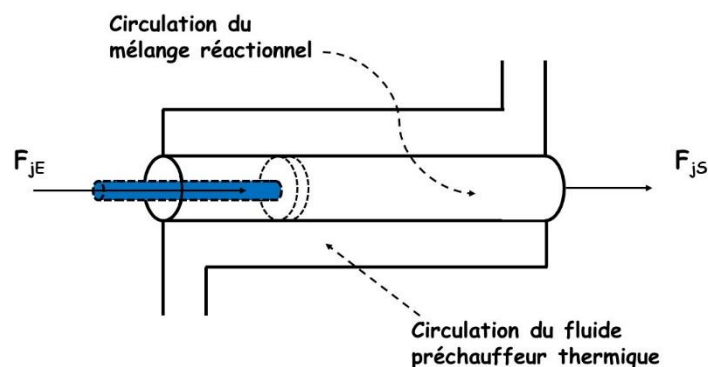


Figure 3.6. Schéma représentatif du réacteur piston.

Exemples de dispositifs où l'on peut approcher l'écoulement piston :

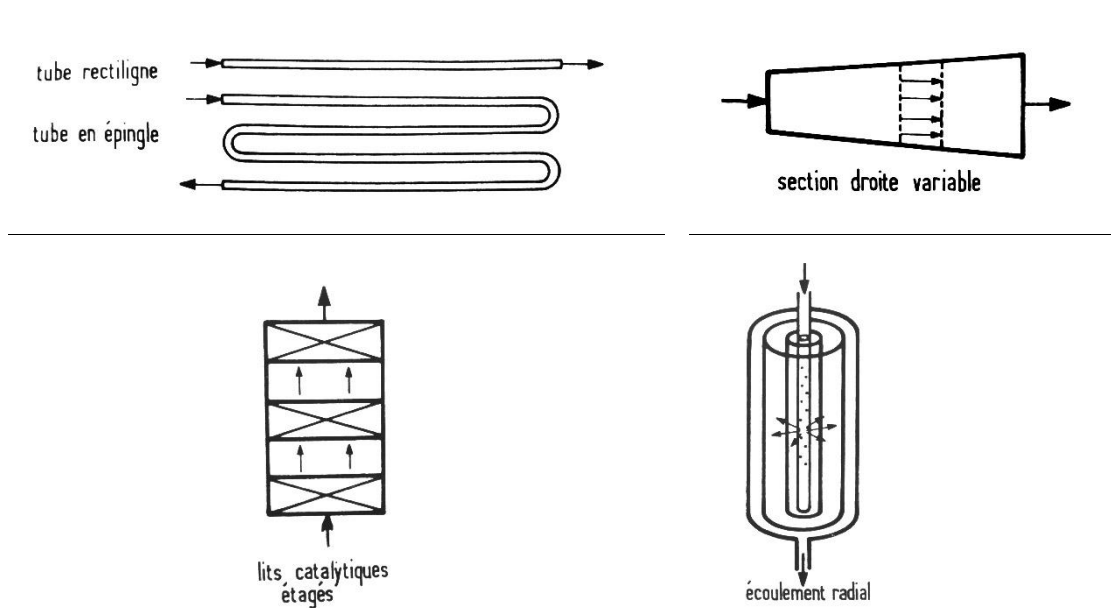


Figure 3.7. Schéma représentatif des dispositifs fonctionnant en mode piston.

### III.2.4.2. Equation caractéristique du réacteur 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.

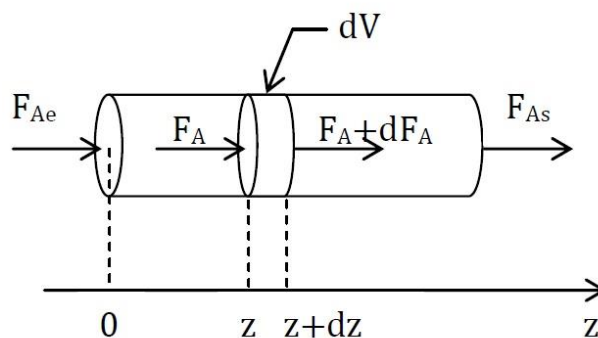


Figure 3.8. Volume élémentaire d'un réacteur piston.

Ce réacteur, travaille à régime permanent donc il n'y a pas de d'accumulation.

Le bilan se réduit à :  $E + P = S + Acc^0$

[Entrée] + [Production] = [Sortie]

L'abscisse axiale  $z$  est utilisée :

$$F_j \Big|_z + R_j dV = F_j \Big|_{z+dz}$$

$$F_j \Big|_z + R_j dV = F_j \Big|_z + \frac{\partial F_j}{\partial z} dz$$

$$R_j dV = \frac{\partial F_j}{\partial z} dz$$

$$R_j S dz = \frac{\partial F_j}{\partial z} dz \quad (\text{S est la surface d'une section})$$

$$R_j S = \frac{dF_j}{dz}$$

$$F_j = F_j^0 - \frac{v_j}{v_c} F_c^0 \varkappa_c$$

$$-(-R_j) S = -\frac{v_j}{v_c} F_c^0 \frac{d\varkappa_c}{dz}$$

$$-(-R_j) S dz = -\frac{v_j}{v_c} F_c^0 d\varkappa_c$$

$$(-R_j) dV = \frac{v_j}{v_c} F_c^0 d\varkappa_c$$

$$\int_0^{V_r} \frac{dV}{F_c^0} = \frac{v_j}{v_c} \int_0^{\varkappa_c} \frac{1}{(-R_j)} d\varkappa_c$$

$$\frac{V_r}{F_c^0} = \frac{v_j}{v_c} \int_0^{\varkappa_c} \frac{1}{(-R_j)} d\varkappa_c$$

$$\frac{V_r}{Q_c^0 \cdot C_c^0} = \frac{v_j}{v_c} \int_0^{\varkappa_c} \frac{1}{(-R_j)} d\varkappa_c$$

$$\tau = \frac{v_j}{v_c} C_c^0 \int_0^{\varkappa_c} \frac{1}{(-R_j)} d\varkappa_c$$

Pour une réaction simple :  $A \rightarrow$  produits

$$\tau = C_A^0 \int_0^{\varkappa_A} \frac{d\varkappa_A}{(-R_A)}$$

III.2.4.3. Représentation graphique

Le temps de passage  $\tau$  pour un RP nécessaire pour atteindre une concentration  $\varkappa_A$  ( $\chi$  ou  $C_A$ ) donnée est représenté graphiquement sur la Figure 3.8.

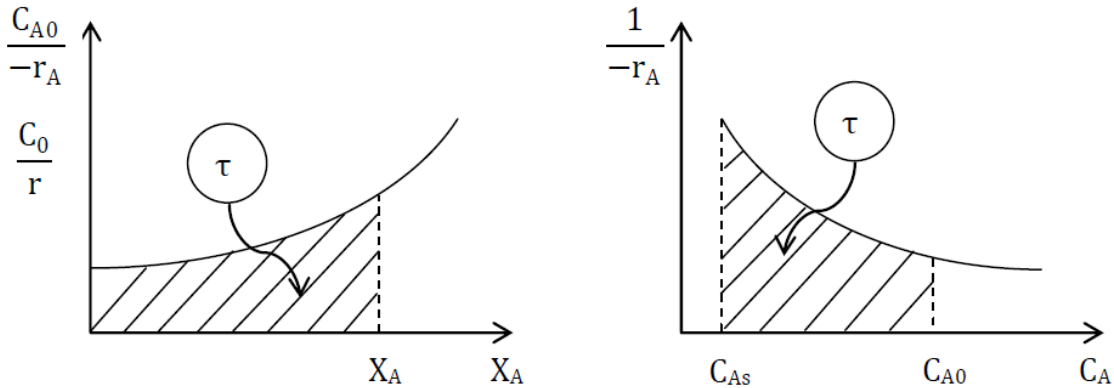
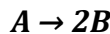


Figure 3.8. Représentation graphique de  $\tau$  en fonction de  $\chi$ ,  $X_A$  et  $C_A$  pour un RP.

Exercice d'application :

Soit la réaction en phase gazeuse, irréversible et d'ordre 1 mise en œuvre à la température  $T$  et sous une pression constante  $P$  dans un réacteur piston (RP) de  $2 \text{ m}^3$  :



Dans ces conditions la constante de vitesse est égale à  $0,69 \text{ min}^{-1}$ . Quel débit volumique de  $A$  peut être traité si on désire une conversion de  $A$  de 99 % ?

Remarque importante :

Soit la réaction :  $A \rightarrow \text{Produits}$ , l' expression de la concentration du réactif  $A$  change selon le cas étudié :

	Réacteur batch en phase liquide	Réacteur batch en phase gazeuse	Réacteur ouvert en phase liquide	Réacteur ouvert en phase gazeuse
$[A]$	$[A] = \frac{n_A}{V}$ réaction en phase liquide non dilatable $V = V_0$ $[A] = \frac{n_A^0(1 - \varkappa_A)}{V_0}$	$[A] = \frac{n_A}{V}$ $V = V_0 \beta (1 + \alpha \chi)$ $[A] = \frac{n_A^0(1 - \varkappa_A)}{V_0 \beta (1 + \alpha \chi)}$	$[A] = \frac{F_A}{Q}$ réaction en phase liquide non dilatable $Q = Q_0$ $[A] = \frac{F_A^0(1 - \varkappa_A)}{Q_0}$	$[A] = \frac{F_A}{Q}$ $Q = Q_0 \beta (1 + \alpha \chi)$ $[A] = \frac{F_A^0(1 - \varkappa_A)}{Q_0 \beta (1 + \alpha \chi)}$
	$[A] = [A]_0(1 - \varkappa_A)$	$[A] = [A]_0 \frac{(1 - \varkappa_A)}{\beta (1 + \alpha \chi)}$	$[A] = [A]_0(1 - \varkappa_A)$	$[A] = [A]_0 \frac{(1 - \varkappa_A)}{\beta (1 + \alpha \chi)}$

## Chapitre IV

### Optimisation du coût de la production, Combinaison des réacteurs idéaux

#### Objectifs :

A l'issue de ce cours l'étudiant sera capable de

- Savoir l'influence des conditions physiques influant le fonctionnement du réacteur.
- Optimiser les performances des réacteurs en minimisant le coût
- Optimiser les performances des réacteurs en associant plusieurs réacteurs.

#### **Sommaire :**

<b>IV.1. Influence des conditions physiques pour le réglage optimal du réacteur.....</b>	<b>54</b>
IV.1.1. Influence de la température .....	54
IV.1.2. Influence de la pression .....	56
IV.1.3. Influence des inertes.....	58
IV.1.4. Influence d'un catalyseur .....	58
IV.1.5. Influence des paramètres physiques sur l'avancement à l'équilibre .....	58
<b>IV.2. Réglage optimal de la température d'un réacteur.....</b>	<b>59</b>
<b>IV.3. Optimisation du coût de la production .....</b>	<b>61</b>
IV.3.1. Définition du coût total de la production.....	61
IV.3.2. Méthode d'optimisation du coût de la production» .....	61
<b>IV.4. Comparaison des performances des réacteurs idéaux .....</b>	<b>62</b>
<b>IV.5. Association de réacteurs continus .....</b>	<b>63</b>
<b>IV.5.1. Mises en œuvre de réacteurs continus associés.....</b>	<b>63</b>
IV.5.1.1. Association en série .....	63
IV.5.1.2. Association en parallèle .....	63
<b>IV.5.2. Association de réacteurs pistons .....</b>	<b>65</b>
IV.5.2.1. Association en série de réacteurs pistons .....	65
IV.5.2.2. Association en parallèle de réacteurs pistons .....	66
<b>IV.5.3. Association de réacteurs parfaitement agités continus en série.....</b>	<b>67</b>
IV.5.3.1. Bilan de matière sur le réactif limitant A pour le $i^{\text{ème}}$ réacteur.....	67
IV.5.3.2. Représentation graphique.....	68
IV.5.3.2. Equivalent d'une cascade de n RPA.....	69

## 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.

Cependant, il existe quelques rares cas de réactions où la vitesse n'augmente pas sensiblement, voire même diminue avec la température. Ce comportement "anormal" tient au fait que ces réactions font intervenir des espèces chimiques instables qui sont dégradées à température élevée.

#### **a- 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):

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \quad (4.1)$$

Avec :

$E_a$  : est l'énergie d'activation de la réaction

$R$  : est la constante des gaz parfaits (8,314 J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>)

$T$  : la température en Kelvin

D'après cette relation et puisque  $k$  croît quand la température croît, l'énergie d'activation  $E_a$  est donc positive.  $E_a$  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  $E_a$  indépendant de la température  $T$ , la loi d'Arrhenius s'intègre en :

$$k = A_0 e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (4.2)$$

Avec :

$A_0$  : est le facteur préexponentiel.

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

Si on veut accélérer la cinétique d'une réaction (augmenter sa constante de vitesse) on peut, soit augmenter la température, soit introduire un catalyseur qui va diminuer l'énergie d'activation de cette réaction. Ceci peut être démontré mathématiquement.

Par introduction de la fonction  $\ln$  sur  $k$ , on trouve :

$$\ln k = \ln A_0 - \frac{E_A}{RT} \quad (4.3)$$

D'après la formule on constate que la valeur de la constante de vitesse  $k$  (ou  $\ln k$  : fonction croissante) augmente quand l'énergie d'activation  $E_A$  diminue ou lorsque la température  $T$  augmente.

### ***b. Loi de van 't Hoff***

La loi de van 't Hoff, du nom du physicien et chimiste hollandais Jacobus Henricus van 't Hoff, est une équation de thermodynamique. Elle fait le lien entre le mécanisme chimique et le mécanisme cinétique d'une réaction. On la distingue de la relation de van 't Hoff qui, elle, concerne la variation de la constante d'équilibre d'une réaction chimique en fonction de la température (à noter que la loi d'Arrhenius, qui est analogue, permet de décrire la variation de la cinétique chimique en fonction de la température).

Pour bien comprendre cette notion, il faut s'intéresser à l'enthalpie. À pression constante, la variation d'enthalpie est liée au dégagement de chaleur (ou à son absorption) selon l'équation  $\Delta H = Q_p$  ( $Q_p$  désignant la chaleur). Elle est donc importante pour décrire les réactions chimiques.

La loi van't Hoff s'intègre en :

$$\frac{d \ln K^0}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad (4.4)$$

Avec :

$K^0$  : la constante d'équilibre ;

$\Delta H^0$  : l'enthalpie standard de réaction, ou chaleur de réaction à pression constante, à T.

Cette équation thermodynamique de van 't Hoff relie la variation de la constante d'équilibre  $K^0$  d'une réaction chimique en fonction de la température à l'énergie mise en jeu lors de cette réaction : enthalpie dans les cas isobares et énergie interne dans les cas isochores. On distingue deux cas selon la thermicité de la réaction :

- Cas d'une réaction exothermique :  $\Delta H_f^0 < 0$

Dans ce cas on trouve :  $\frac{d \ln K^0}{dT} < 0$  ceci dit que : la constante d'équilibre  $K^0$  diminue avec augmentation de la température  $T$ .

- Cas d'une réaction endothermique :  $\Delta H_f^0 > 0$

Dans ce cas on trouve :  $\frac{d \ln K^0}{dT} > 0$  ceci dit que : la constante d'équilibre  $K^0$  augmente avec augmentation de la température  $T$ .

Le taux de conversion de A à l'équilibre  $X_{Ae}$  ou l'avancement à l'équilibre  $\chi_e$  en fonction de la  $T$  est représenté sur la figure ci-dessus. Pour une augmentation de température, la conversion d'équilibre augmente pour les réactions endothermiques et diminue pour les réactions exothermiques.

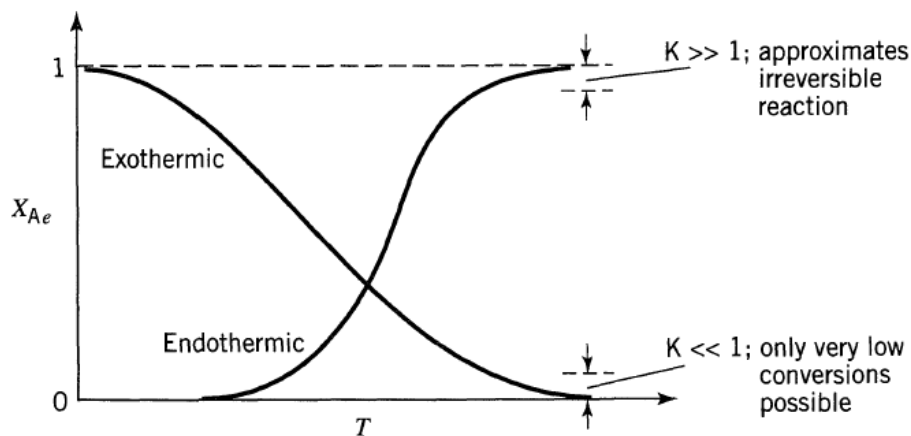


Figure 4.1. Effet de  $T$  sur le taux de conversion de A à l'équilibre  $X_{Ae}$ .

#### 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 bidons de gaz inerte pré-comprimés. 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.

### e. Caractéristiques des réacteurs à double enveloppe

Dans les réacteurs à double enveloppe, l'enveloppe de refroidissement peut aider à gérer la température et donc à contrôler indirectement la pression. En maintenant une température stable, l'enveloppe empêche une augmentation excessive de la pression due à un échauffement incontrôlé. Toutefois, il faut veiller à ce que la pression du fluide caloporteur dans l'enveloppe ne dépasse pas les limites de sécurité.

#### IV.1.3. Influence des inertes

Une diminution des inertes pour toutes les réactions agit de la même manière qu'une augmentation de la pression dans les réactions gazeuses. La méthode de réglage du flux d'inertes suit leur nature, liquide ou gazeuse. En cas de recyclage, la présence des inertes est gênante en marche continue du réacteur.

#### IV.1.4. Influence d'un catalyseur

La présence d'un catalyseur homogène ou hétérogène accélère la vitesse de la réaction (réduit le temps nécessaire à la réaction), il intervient d'une manière sélective pour favoriser la réaction désirée. Un bon catalyseur est caractérisé par une grande activité et sa stabilité.

#### IV.1.5. Influence des paramètres physiques sur l'avancement à l'équilibre

Nous avons déjà démontré que la concentration de l'espèce active  $j$  s'écrit :

$$C_j = \frac{C_0 (y_j^0 + v_j \chi)}{\beta(1 + \alpha \chi)} \quad (4.5)$$

Nous avons déjà démontré que la pression partielle pour une espèce active  $s$  s'écrit :

$$P_j = X_j \cdot P_{tot}$$
$$P_j = P_{tot} \cdot \frac{y_j^0 + v_j \chi}{(1 + \alpha \chi)} \quad (4.6)$$

Si on écrit la loi d'action de masse, en phase liquide :

$$n_j C_{j_e}^{v_j} = K_c$$

Avec

$K_c$  : notation de la constante d'équilibre exprimée en fonction des concentrations.

En introduisant l'avancement à l'équilibre  $\chi_e$  :

$$n_j \left[ \frac{C_0 (y_j^0 + v_j \chi_e)}{\beta (1 + \alpha \chi_e)} \right]^{v_j} = \frac{K_C}{C_0^{\Delta v}} \quad (4.7)$$

En phase gazeuse :

$$n_j \left[ \frac{y_j^0 + v_j \chi_e}{1 + \alpha \chi_e} \right]^{v_j} = K_P \left[ \frac{1 + \alpha}{P} \right]^{\Delta v} \quad (4.8)$$

$K_P$  : notation de la constante d'équilibre exprimée en fonction des pressions.

Or, le premier membre des expressions (4.7) et (4.8) est une fonction monotone croissante de  $\chi_e$ , malgré la présence des termes de dilatation. Il en résulte que l'avancement à l'équilibre croît ou décroît comme les groupements qui figurent au second membre. Le tableau de la variation ci-dessus en sera déduit :

	T constante		P, C <sub>0</sub> , I constants	
	C <sub>0</sub> ↗	I ↘	P ↗	T ↗
	Δv < 0	Δv > 0	ΔH > 0 endo	ΔH < 0 exo
χ <sub>e</sub>	↗	↖	↗	↖

Les propriétés résumées dans le tableau ne sont autres que les lois de *Le Châtelier* relatives au déplacement de l'équilibre, bien connues en thermodynamique élémentaire.

#### IV.2. Réglage optimal de la température d'un réacteur

Considérons le cas d'une réaction simple irréversible d'ordre 1 en milieu indilatable en marche isotherme :  $A \rightarrow B$ . D'après la loi d'Arrhenius :  $r(\chi_A, T) = k_0 e^{-(E/RT)} C_{A0}(1 - \chi_A)$

Dans un réacteur piston (RP) et dans un réacteur continu parfaitement agité (RPA) isothermes de temps de passage  $\tau_p$  et  $\tau_A$ , les taux de conversion respectifs :

$$\text{RP : } \chi_A = 1 - \exp[-k_0 \tau_p \exp(-E/RT)] \quad (4.9)$$

$$\text{RPA : } \chi_A = \frac{k_0 \tau_A \exp(-E/RT)}{1 + k_0 \tau_A \exp(-E/RT)} \quad (4.10)$$

L'allure des courbes  $\chi_A(T)$  iso- $\tau$ , représentée sur la Figure 4.2 est la même dans les deux cas : le RP est plus efficace que le RAC. On observe une courbe en S qui traduit le

démarrage de la réaction quand on augmente progressivement la température. Les courbes iso- $\tau$  se décalent vers les basses températures lorsque  $\tau$  augmente.

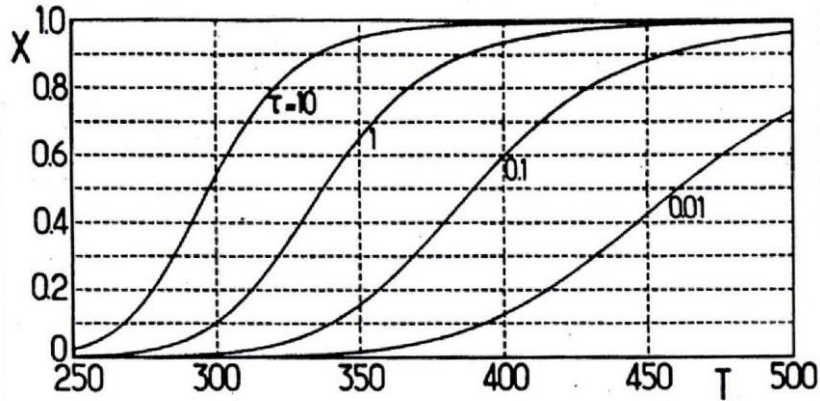


Figure 4.2. Courbes  $X_A(T)$  iso- $\tau$ . Cas de réaction irréversible

Dans le cas d'une réaction équilibrée  $A \rightleftharpoons B$  de vitesse :

$$r(\chi_A, T) = k_1 C_{A0}(1 - \chi_A) - k_2 C_{A0} \chi_A$$

Le taux de conversion à l'équilibre  $\chi_{Ae}(T)$  : 
$$\chi_{Ae} = \frac{k_1}{k_1 + k_2}$$

Les taux de conversion à l'équilibre dans les réacteurs RP et RAC :

RP : 
$$\chi_A = \chi_{Ae} [1 - \exp[-k_1 \tau_P / \chi_{Ae}]] \quad (4.11)$$

RAC : 
$$\chi_A = \chi_{Ae} \frac{k_1 \tau_A}{k_1 \tau_A + \chi_{Ae}} \quad (4.12)$$

Pour une réaction endothermique (Figure 4.3 (a)), les courbes iso- $\tau$  sont croissantes et situées à droite de la courbe iso- $\tau$  limite correspondant à la limite thermodynamique  $\chi_{Ae}(T)$  à  $\tau = \infty$ .

Pour une réaction exothermique (Figure 4.3 (b)), la limite thermodynamique  $\chi_{Ae}$  est décroissante. Les courbes iso- $\tau$ , situées à gauche de la limite présente un maximum en fonction de la température où  $T_0$  est la température optimale de fonctionnement optimal à  $\tau$  donné. Cette courbe est définie par la progression optimale de la température (POT).

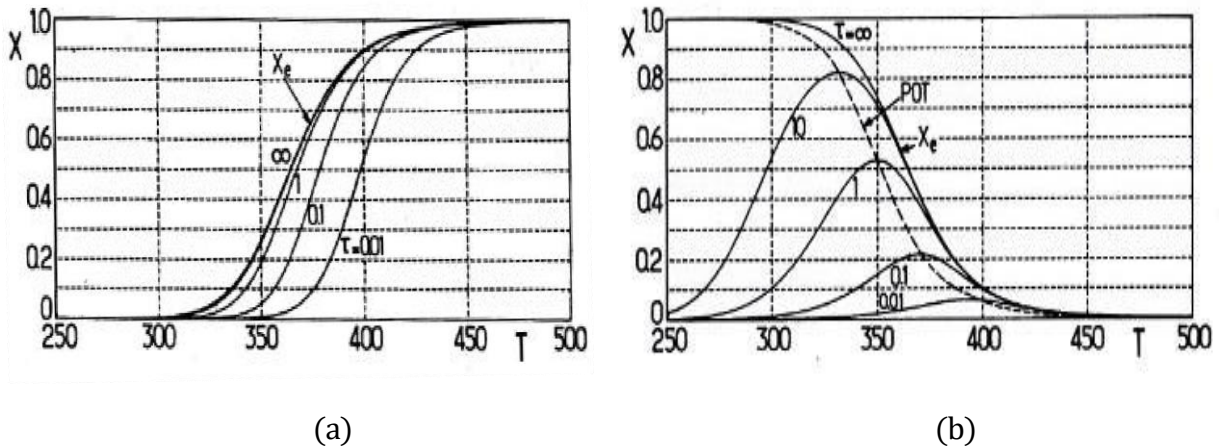


Figure 4.3. Courbes  $\chi_A(T)$  iso- $\tau$ . Cas de réaction équilibrée : (a) réaction endothermique ( $\Delta H > 0$ ) (b) réaction exothermique ( $\Delta H < 0$ ).

### IV.3. Optimisation du coût de la production

#### IV.3.1. Définition du coût total de la production

Le coût total  $C_T$  de la production d'une opération réactionnelle est définie par :

$$C_T = a_R t_R + a_0 t_0 + C_F \quad (4.13)$$

où :

- ❖  $C_F$  est un coût fixe.
- ❖  $a_R t_R$  est le coût proportionnel au temps de réaction.
- ❖  $a_0 t_0$  est le coût proportionnel au temps de d'arrêt.

#### IV.3.2. Méthode d'optimisation du coût de la production

On cherche à rendre minimal le coût de la production rapporté à l'unité de produit fabriqué soit  $C_T/n_R$ .

Ceci revient à maximiser  $\chi/C_T$ .

En annulant la dérivé de cette quantité par rapport à  $t_R$ , on trouve que :

$$\frac{d\chi}{dt_R} = \frac{\chi}{\left(t_R + t_0 \frac{a_0}{a_R} + \frac{C_F}{a_R}\right)} = \frac{\chi}{(t_R + t_1)} \quad (4.14)$$

Avec :

$$t_1 = t_0 a_0 / a_R + C_F / a_R$$

#### IV.4. Comparaison des performances des réacteurs idéaux

Soient les trois réacteurs suivants :

$$\text{Batch : } A \rightarrow B \quad (\text{liq}) \quad t_s = C_A^0 \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(-R_A)}$$

$$\text{RPA : } A \rightarrow B \quad (\text{liq}) \quad \tau_{RPA} = \frac{V_R}{Q_0} = \frac{C_A^0 x_A}{(-R_A)}$$

$$\text{RP : } A \rightarrow B \quad (\text{liq}) \quad \tau_{RP} = C_A^0 \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(-R_A)}$$

Le réacteur fermé (RF) est utilisé pour les petites productions, ses performances sont identiques à celles du réacteur piston continu (RP) en l'absence de dilatation. Il suffit d'identifier le temps de séjour «  $t_s$  » au temps de passage  $\tau = V_R/Q_0$ .

$$t_s = \tau_{RP} = C_A^0 \int_0^{x_s} \frac{dx_A}{(-R_A)}$$

Les mêmes volumes de réacteurs seront donc nécessaires pour effectuer une opération donnée. 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. En effet, lors d'une opération en RF, la réaction est conduite selon une séquence répétitive (comprenant le temps de réaction) «  $t_T$  » égal au temps de séjour «  $t_s$  », et une période d'arrêt  $t_m$  (temps mort) subdivisée en un temps de décharge, de nettoyage et de préparation de la charge suivante (revoir le schéma du réacteur fermé RF).

Le temps de cette opération est appelé « cuvée »

$$t_{\text{cuvée}} = t_T = t_s + t_m \quad (4.15)$$

Par conséquent, pour une production donnée, les performances du RP sont meilleures que celles du RF.

#### Exercice d'application :

Soit à traiter un débit  $Q = 10 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$  de solution contenant un réactif-clé A pur suivant une réaction isotherme de premier ordre ( $k = 4 \text{ h}^{-1}$ ) sans dilatation :

#### **A → produits**

- Comparer les volumes des réacteurs idéaux **batch**, **RP** et **RPA** pour obtenir un taux de conversion  $x_A = 0,99$  si le temps mort du réacteur batch est estimé à 0,35 h.

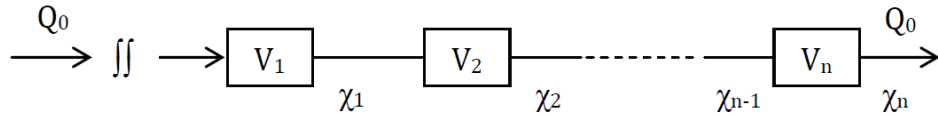
Rm : Pour le réacteur batch on travaille en séquences répétitives pour un jour (24 h).

## IV.5. Association de réacteurs continus

### IV.5.1. Mises en œuvre de réacteurs continus associés

#### IV.5.1.1. Association en série

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



Le débit  $Q_0$  dans l'état de référence est commun à tous les réacteurs :  $Q_i = Q_0 = C_{ste}$ ,  $\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_n$  : l'avancement de la réaction à la sortie du réacteur 1, 2, ..., n. Le volume total de la série  $V_R$  est la somme des volumes partiels :

$$V_R = \sum_{i=1}^n V_i$$

Le temps de passage total «  $\tau$  » de la série :

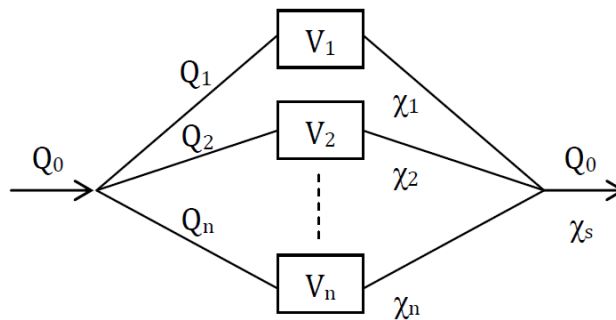
$$\tau = \frac{V_R}{Q_0}$$

$$\tau = \frac{\sum_{i=1}^n V_i}{Q_0} = \sum_{i=1}^n \tau_i \quad (4.16)$$

Dans l'association en série, 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.

#### IV.5.1.2. Association en parallèle

Soit l'association de « n » réacteurs continus de même type en parallèle suivante :



$$Q_0 = \sum_{i=1}^n Q_i$$

Dans cette association, le fonctionnement optimal (c-à-d  $\chi_{sopt}$  le plus élevé possible) est obtenu lorsque le temps de passage est le même dans chaque branche ( $\tau_1 = \dots = \tau_n$ ). Si les  $\tau_i$  sont égaux, les conversions (ou avancements) sont aussi égales et égales à la conversion de sortie ( $\chi_i = \chi_s$ ). Ce qui revient à choisir une bonne répartition des débits dans chaque branche.

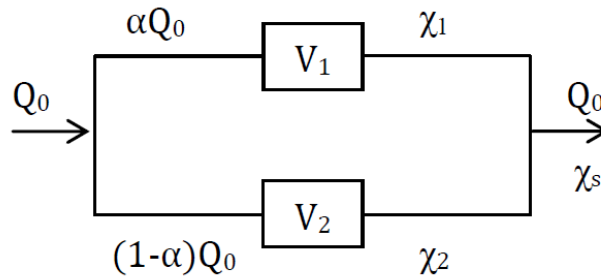
**Exemple d'application :**

Soit à mettre en oeuvre une réaction isotherme d'ordre 1 :  $A \rightarrow$  produits (sans dilatation)

Bilan de matière à la sortie de chaque réacteur :

$$F_{p1} = F_0 \chi_1 = Q_1 C_0 \chi_1 = \alpha Q_0 C_0 \chi_1$$

$$F_{p2} = F_0 \chi_2 = Q_2 C_0 \chi_2 = (1-\alpha) Q_0 C_0 \chi_2$$



A la sortie du système :

$$F_p = F_{p1} + F_{p2} = F_0 \chi_s = Q_0 C_0 \chi_s$$

D'où :

$$\chi_s = \alpha \chi_1 + (1 - \alpha) \chi_2$$

$\chi_s = f(\alpha, \chi_1, \chi_2)$ , maximiser la conversion à la sortie du système revient à optimiser  $\alpha$  :

$$\frac{d\chi_s}{d\alpha} = \frac{d}{d\alpha} (\alpha \chi_1 + (1 - \alpha) \chi_2) = 0$$

$$\chi_1 = f(\tau_1) \text{ et } \chi_2 = f(\tau_2)$$

Tels que :

$$\tau_1 = \frac{V_1}{\alpha Q_0} \quad \text{et} \quad \tau_2 = \frac{V_2}{(1-\alpha) Q_0}$$

$$\frac{d\chi_s}{d\alpha} = \frac{d}{d\alpha} (\alpha f(\tau_1) + (1 - \alpha) f(\tau_2)) = 0$$

Soit :

$$\frac{d\chi_s}{d\alpha} = \chi_1 - \chi_2 - \tau_1 f'(\tau_1) + \tau_2 f'(\tau_2) = 0$$

Pour que cette égalité soit vérifiée, une solution évidente est  $\tau_1 = \tau_2$  qui entraîne  $\chi_1 = \chi_2$ .

Le fonctionnement maximal ( $\chi_{smax}$ ) est obtenu lorsque le temps de passage est le même dans chaque branche et si les réacteurs sont de même type, les avancements sont aussi les mêmes.

On peut généraliser ce raisonnement à un nombre quelconque de branches. Pour « n » réacteurs associés en parallèle, le fonctionnement optimal est obtenu lorsque :

$\tau_1 = \tau_2 = \dots = \tau_n$  qui traite un débit  $Q_0$  égal à la somme des débits partiels :

$$Q_0 = \sum_{i=1}^n Q_i$$

$$\frac{V_1}{Q_1} = \frac{V_2}{Q_2} = \dots = \frac{V_n}{Q_n}$$

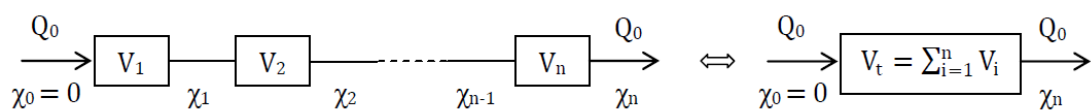
et  $\chi_s = \chi_1 = \chi_2 = \dots = \chi_n$

Pour cette combinaison, ajouter des réacteurs permet d'augmenter la capacité de production, mais la conversion reste la même dans les différentes branches.

#### IV.5.2. Association de réacteurs pistons

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

##### IV.5.2.1. Association en série de réacteurs pistons



Bilan de matière dans chaque réacteur :

$$\tau_1 = \frac{V_1}{Q_0} = C_0 \int_0^{\chi_1} \frac{d\chi}{r}$$

$$\tau_2 = \frac{V_2}{Q_0} = C_0 \int_{\chi_1}^{\chi_2} \frac{d\chi}{r}$$

$$\tau_n = \frac{V_n}{Q_0} = C_0 \int_{\chi_{n-1}}^{\chi_n} \frac{d\chi}{r}$$

$$\tau = \sum_{i=1}^n \tau_i = \frac{\sum_{i=1}^n V_i}{Q_0} = C_0 \int_{\chi_0}^{\chi_n} \frac{d\chi}{r} \quad (4.17)$$

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 passage des réacteurs. Par conséquent, la conversion obtenue à la sortie de nRP est identique à celle obtenue avec un seul réacteur piston de volume total  $V_t = \sum_{i=1}^n V_i$ .

#### IV.5.2.2. Association en parallèle de réacteurs pistons

Il a été précédemment démontré (voir § III.2.1.2 ci-dessus) que, pour des réacteurs de même type, le fonctionnement optimal est obtenu pour des temps de passage égaux dans les différentes branches. Si les  $\tau_i$  sont égaux, les conversions sont aussi égales et égales à la conversion de sortie ( $\chi_i = \chi_s$ ).

Bilan de matière sur chaque réacteur :

$$\begin{aligned} \tau_1 &= \frac{V_1}{Q_0} = C_0 \int_0^{\chi_1} \frac{d\chi}{r} \\ \tau_2 &= \frac{V_2}{Q_0} = C_0 \int_{\chi_1}^{\chi_2} \frac{d\chi}{r} \\ \tau_n &= \frac{V_n}{Q_0} = C_0 \int_{\chi_{n-1}}^{\chi_n} \frac{d\chi}{r} \end{aligned} \quad (4.18)$$

$$\chi_s = \frac{Q_1}{Q_0} \chi_1 + \frac{Q_2}{Q_0} \chi_2 + \dots + \frac{Q_n}{Q_0} \chi_n \quad (4.19)$$

Le fonctionnement optimal est obtenu lorsque :

$$\tau_1 = C_0 \int_0^{\chi_1} \frac{d\chi}{r} = \tau_2 = C_0 \int_0^{\chi_2} \frac{d\chi}{r} = \dots = \tau_n = C_0 \int_0^{\chi_n} \frac{d\chi}{r}$$

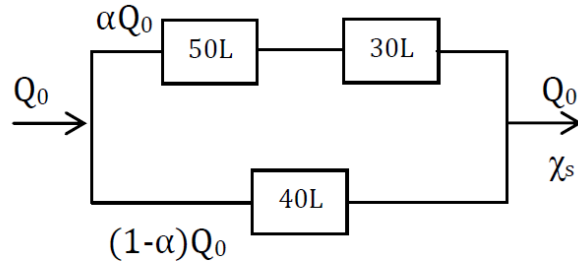
Et  $\chi_1 = \chi_2 = \dots = \chi_n$

Soit :

$$\chi_s = \chi_1 = \chi_2 = \dots = \chi_n$$

Exemple d'application

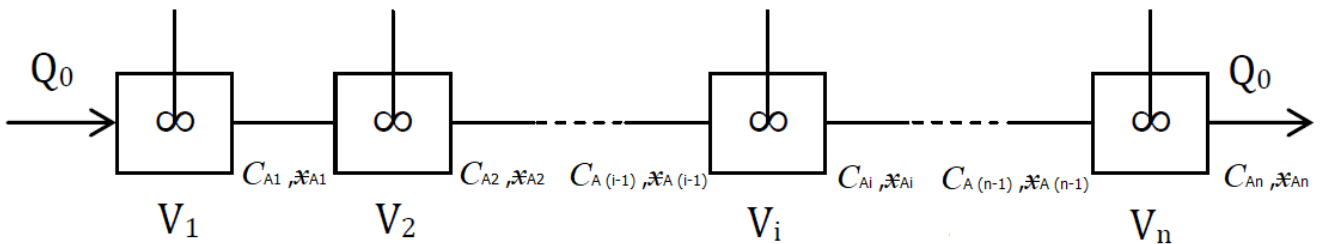
Soit l'assemblage de RP suivant :



- Calculer  $\alpha$  pour maximiser  $\chi_s$ .

### IV.5.3. Association de réacteurs parfaitement agités continus en série

Soit à mettre en œuvre une réaction isotherme d'ordre 1 :  $A \rightarrow$  produits  $[(-R_A) = kC_A]$  sans dilatation dans une cascade de « n » réacteurs parfaitement agités continus (RAC) de volume identique placés en série.

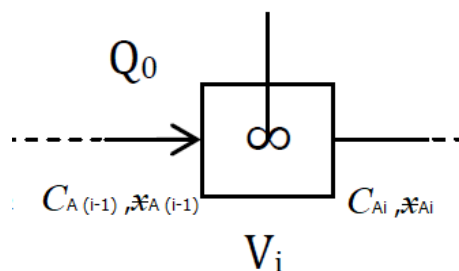


Le débit  $Q_0$  dans l'état de référence est commun à tous les réacteurs :  $Q_i = Q_0 = \text{cte}$ ,  $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n$  : le taux de conversion à la sortie du réacteur 1, 2, .., n. Le volume total de la série  $V_R$  est la somme des volumes partiels.

Le temps de passage total «  $\tau$  » de la série :

$$\tau = \frac{V_R}{Q_0}$$

#### IV.5.3.1. Bilan de matière sur le réactif limitant A pour le i<sup>ème</sup> réacteur



$$Q_0 C_{A(i-1)} + v_A (-R_{Ai}) V_R = Q_0 C_{Ai}$$

$$Q_0 C_{A(i-1)} + v_A (-R_{Ai}) \tau Q_0 = Q_0 C_{Ai}$$

$$C_{A(i-1)} + v_A (-R_{Ai}) \tau_i = C_{Ai}$$

(A → produits) → [(-R<sub>A</sub>) = kC<sub>A</sub>]

$$C_{A(i-1)} - k C_{Ai} \tau_i = C_{Ai}$$

$$\Rightarrow C_{A0} - k C_{A1} \tau_1 = C_{A1} \Rightarrow C_{A1} = \frac{C_{A0}}{1+k\tau_1}$$

$$\tau_1 = \tau_2 = \tau_3 = \tau_n, \quad k_1 = k_2 = k_3 = k_n$$

Donc :  $C_{A2} = \frac{C_{A1}}{1+k\tau}$

$$\Rightarrow C_{A2} = \underbrace{\left(\frac{C_{A0}}{1+k\tau}\right)}_{C_{A0}} \cdot \left(\frac{1}{1+k\tau}\right)$$

$$\Rightarrow C_{A2} = \frac{C_{A0}}{(1+k\tau)^2}$$

$$\Rightarrow C_{An} = \frac{C_{A0}}{(1+k\tau)^n} \quad n : \text{nombre de réacteurs RPA dans la cascade}$$

$$\Rightarrow C_A^0 (1 - \alpha_{An}) = \frac{C_A^0}{(1+k\tau)^n}$$

$$\Rightarrow \alpha_{An} = 1 - \frac{1}{(1+k\tau)^n} \quad (4.20)$$

→ Evolution du taux de conversion en fonction de n  
(n nombre de réacteurs RPA)

#### IV.5.3.2. Représentation graphique

Les graphes représentés sur la Figure 4.4 correspondant à C<sub>0</sub>/r et 1/r en fonction de χ et C respectivement montrent que la surface hachurée qui n'est autre que τ dépend de la position de χ<sub>1</sub> (ou C<sub>1</sub>). Minimiser le volume total ou le temps de passage total revient à minimiser cette surface hachurée ⇒ maximiser la surface MNOP.

La surface MNOP est maximisée lorsque la tangente au point M est parallèle à PN. Cette méthode procède par tâtonnement.

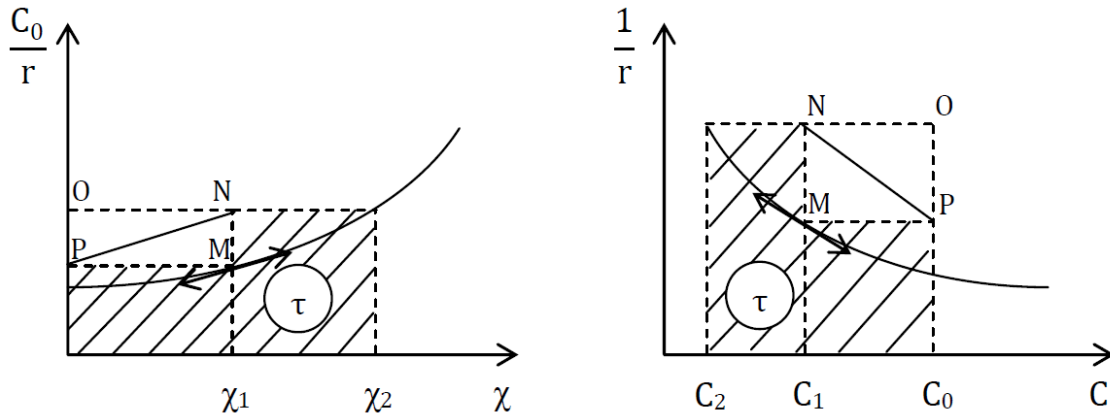


Figure 4.4. Optimisation de  $\tau$  pour une cascade de deux RAC associé en série.

#### IV.5.3.3. Equivalent d'une cascade de n RPA

Pour une réaction simple  $A \rightarrow B$ .

Lorsque le nombre de réacteurs de la cascade est très grand ( $n \rightarrow \infty$ ), la conversion tend vers  $x_n = 1 - e^{-k\tau}$  qui n'est autre que la conversion d'un réacteur piston. Par conséquent, plus le nombre de RAC associés en série augmente, meilleure est la conversion.

$$C_{An} = \frac{C_{A0}}{(1+k\tau)^n} \Rightarrow (1+k\tau)^n = \frac{C_{A0}}{C_{An}}$$

$$\Rightarrow (1+k\tau) = \left(\frac{C_{A0}}{C_{An}}\right)^{\frac{1}{n}}$$

$$\Rightarrow \tau = \frac{1}{k} \left[ \left(\frac{C_{A0}}{C_{An}}\right)^{\frac{1}{n}} - 1 \right]$$

$$\tau_{\text{cascade}} = n \cdot \tau$$

$$\Rightarrow \tau_{\text{cascade}} = \frac{n}{k} \left[ \left(\frac{C_{A0}}{C_{An}}\right)^{\frac{1}{n}} - 1 \right]$$

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \left(x^{\frac{1}{n}}\right) = 1 + \frac{1}{n} \ln x$$

$$\tau_{\text{cascade}} = \frac{n}{k} \left[ \left(1 + \frac{1}{n} \ln \frac{C_{A0}}{C_{An}}\right) - 1 \right]$$

$$k\tau_{\text{cascade}} = n \left[ \left(1 + \frac{1}{n} \ln \frac{C_{A0}}{C_{An}}\right) - 1 \right]$$

$$\begin{aligned}
 k\tau_{\text{cascade}} &= \ln \frac{C_{A0}}{C_{An}} \\
 k\tau_{\text{cascade}} &= \ln \frac{C_A^0}{C_A^0 (1 - x_{An})} \\
 k\tau_{\text{cascade}} &= \ln \frac{1}{(1 - x_{An})} \\
 k\tau_{\text{cascade}} &= \ln 1 - \ln(1 - x_{An}) \\
 k\tau_{\text{cascade}} &= -\ln(1 - x_{An}) \\
 -k\tau_{\text{cascade}} &= \ln(1 - x_{An}) \\
 1 - x_{An} &= e^{-k\tau_{\text{cascade}}} \\
 x_{An} &= 1 - e^{-k\tau_{\text{cascade}}} \\
 x_n^{\text{cascade}} &= x_{RP}
 \end{aligned}$$

La cascade de réacteurs continus parfaitement agités est l'équivalent d'un réacteur piston.

$$\text{RP : } A \rightarrow B \text{ (phase liquide) (V=cte, Q=Q_0=cte)} \quad \Rightarrow \quad \tau_{RP} = C_A^0 \int_0^{x_A} \frac{1}{(-R_A)} dx_c$$

$$\begin{aligned}
 \Rightarrow \quad \tau_{RP} &= C_A^0 \int_0^{x_A} \frac{1}{kC_A^0(1-x_A)} dx_c \\
 \Rightarrow \quad k\tau_{RP} &= \int_0^{x_A} \frac{1}{(1-x_A)} dx_c \\
 \Rightarrow \quad k\tau_{RP} &= -[\ln(1-x_A)]_0^{x_A} \\
 \Rightarrow \quad -k\tau_{RP} &= [\ln(1-x_A) - \ln(1)] \\
 \Rightarrow \quad -k\tau_{RP} &= \ln(1-x_A) \\
 \Rightarrow \quad e^{-k\tau_{RP}} &= 1-x_A \\
 \Rightarrow \quad x_A &= 1 - e^{-k\tau_{RP}} \quad (4.22)
 \end{aligned}$$

Exercice d'application :

Soit, à mettre en œuvre en phase liquide, une réaction d'ordre 1 :

**A → produits**

Cette réaction est réalisée dans une cascade de n RPA identiques. On donne  $k\tau_{\text{cascade}} = 4$ .

- Comparer les performances ( $x_{An}$ ) de cette **cascade** à celles d'un réacteur **RP** pour un nombre de cascade :  $n = 2, n = 3, n = 4$  et  $n \rightarrow \infty$

## Chapitre V

### **Bilans énergétiques dans les réacteurs homogènes**

#### **Objectifs :**

A l'issu de ce cours l'étudiant sera capable de

- Établir les équations générales de bilans énergétiques pour chaque type de réacteur.
- Déterminer la température de sortie d'un réacteur adiabatique.
- Dimensionner un réchauffeur ou un refroidisseur destiné à contrôler la température du milieu réactionnel.

#### **Sommaire :**

<b>V.1. Rappels de thermodynamique</b> .....	70
V.1.1. Enthalpie d'une réaction .....	70
V.1.2. Le premier principe de la thermodynamique .....	70
V.1.3. Les six formes importantes d'énergie .....	71
V.1.4. Les unités d'énergie .....	71
<b>V.2. Bilan énergétiques</b> .....	71
V.2.1. Bilan d'énergie pour les systèmes non-réactifs .....	71
V.2.1.1. Bilan d'énergie pour un système fermé .....	72
V.2.1.2. Bilan d'énergie pour un système ouvert .....	72
V.2.1.3. Exemple d'application : Bilan énergétique sur un procédé ouvert et stationnaire « une turbine » .....	73
V.2.2. Bilans énergétiques dans les réacteurs homogènes (systèmes réactifs) .....	74
V.2.2.1. Formulation générale .....	74
V.2.2.2. Réacteur fermé .....	77
V.2.2.3. Réacteur ouvert en régime permanent .....	78
V.2.2.4. Réacteur piston en régime permanent .....	79
V.2.3. Marche adiabatique .....	79
V.2.3.1. Réacteur fermé uniforme .....	79
V.2.3.2. Réacteur agité continu adiabatique .....	80
V.2.4. Exemple d'application .....	87

## V.1. Rappels de thermodynamique

### V.1.1. Enthalpie d'une réaction

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

L'enthalpie de cette réaction est définie par :

$$\Delta H_T = \sum_j \alpha_j \Delta H_j = \Delta H_{T_0} + \int_{T_0}^T \Delta C_p dT \quad (5.1)$$

Tels que :

$H_j$  : l'enthalpie molaire partielle propre de l'espèce j

$\Delta C_p$  : est la variation de la capacité calorifique molaire des constituants actifs,  $J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

$$\Delta C_p = \sum_j \alpha_j \Delta C_j \quad \text{Pour l'exemple :} \quad \Delta C_p = bC_{pB} + cC_{pC} - aC_{pA}$$

L'enthalpie libre standard de la réaction  $\Delta G^0$  est liée à la constante d'équilibre par :

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p$$

$$\ln k_p = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (5.2)$$

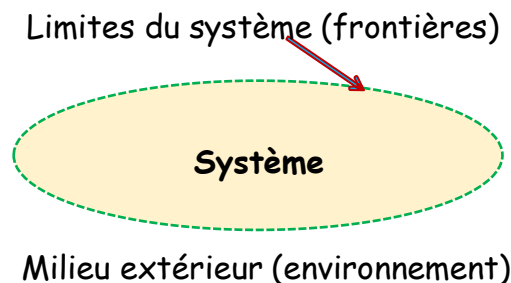
D'où :

$$\frac{d(\ln k_p)}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (\text{Relation de Van' t Hoff})$$

$$\text{Où : } \Delta G^0 = \Delta H - T\Delta S$$

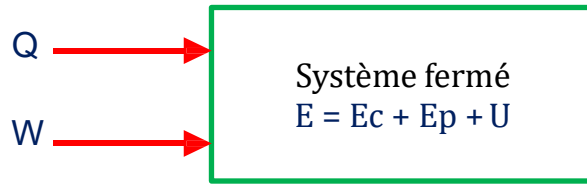
### V.1.2. Le premier principe de la thermodynamique

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.





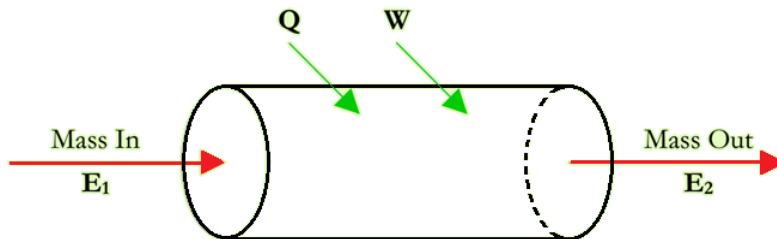
Selon le premier principe (pour un système fermé) :  $\Delta E = Q + W$

$$\Delta E_c + \Delta E_p + \Delta U = Q + W$$

$$\Delta\left(m \frac{v^2}{2}\right) + \Delta(mgh) + \Delta U = Q + W$$

$$\frac{m}{2} \Delta v^2 + mg \Delta h + \Delta U = Q + W \quad (5.3)$$

### V.2.1.2. Bilan d'énergie pour un système ouvert



$$\Delta E = Q + W$$

$$E_2 - E_1 = Q + W$$

Si le système possède plusieurs entrées et plusieurs sorties

$$\sum E_2 - \sum E_1 = Q + W$$

Dans l'équation précédente le travail  $W$  est composé de deux termes :

$$W = W_a + W_f$$

$W_a$  : Le travail d'arbre (travail mécanique)

$W_f$  : Le travail de flux (travail des forces extérieures)

#### **Le travail d'arbre ( $W_a$ ):**

Résulte du déplacement (déformation) d'une partie de la limite du système, sans transfert de matière avec l'extérieur.

Exemple : la paroi mobile d'un piston (système fermé)

#### **Le travail de flux ( $W_f$ ):**

Se produit dans les zones de la limite du système, dans lesquels il y a un transfert (écoulement) de la matière.

Le travail de flux  $\mathbf{W}_f$  est évalué à l'entrée et à la sortie du système.

$$\text{Entrée:} \quad \mathbf{W}_{f1} = -\mathbf{P}_1 \mathbf{V}_1 \quad \text{Sortie:} \quad \mathbf{W}_{f2} = -\mathbf{P}_2 \mathbf{V}_2$$

Donc, on peut écrire :

$$\sum \mathbf{E}_2 - \sum \mathbf{E}_1 = \mathbf{Q} + (\mathbf{W}_a + \mathbf{W}_f)$$

$$\text{Et} \quad \mathbf{W}_f = \mathbf{W}_{f2} - \mathbf{W}_{f1} \quad (\text{S-E})$$

$$\mathbf{W}_f = (-\mathbf{P}\mathbf{V})_2 - (-\mathbf{P}\mathbf{V})_1$$

Si le système possède plusieurs entrées et plusieurs sorties

$$\mathbf{W}_f = \sum (-\mathbf{P}\mathbf{V})_2 - \sum (-\mathbf{P}\mathbf{V})_1$$

Est le bilan de matière peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\sum \mathbf{E}_2 - \sum \mathbf{E}_1 = \mathbf{Q} + (\mathbf{W}_a - \sum (\mathbf{P}\mathbf{V})_2 + \sum (\mathbf{P}\mathbf{V})_1)$$

Sachant que :  $\mathbf{E} = \mathbf{E}_c + \mathbf{E}_p + \mathbf{U}$

$$\sum (\mathbf{E}_c + \mathbf{E}_p + \mathbf{U})_2 - \sum (\mathbf{E}_c + \mathbf{E}_p + \mathbf{U})_1 = \mathbf{Q} + (\mathbf{W}_a - \sum (\mathbf{P}\mathbf{V})_2 + \sum (\mathbf{P}\mathbf{V})_1)$$

En réarrangeant les termes de l'équation :

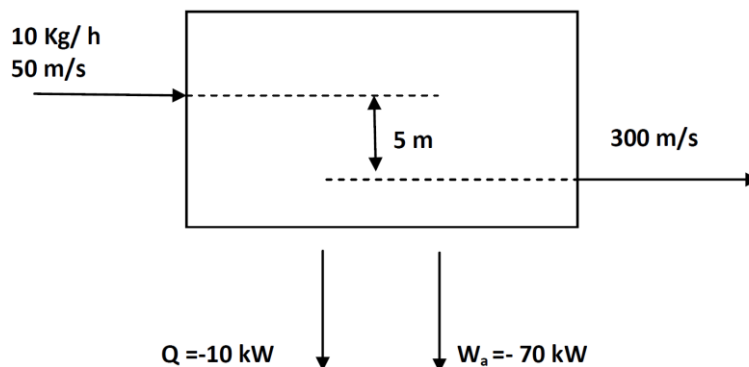
$$\sum (\mathbf{E}_c + \mathbf{E}_p + \underbrace{\mathbf{U} + \mathbf{P}\mathbf{V}}_{\mathbf{H}_2})_2 - \sum (\mathbf{E}_c + \mathbf{E}_p + \underbrace{\mathbf{U} + \mathbf{P}\mathbf{V}}_{\mathbf{H}_1})_1 = \mathbf{Q} + \mathbf{W}_a$$

$$\sum (\mathbf{E}_c + \mathbf{E}_p + \mathbf{H})_2 - \sum (\mathbf{E}_c + \mathbf{E}_p + \mathbf{H})_1 = \mathbf{Q} + \mathbf{W}_a$$

$$\Delta \check{\mathbf{E}}_c + \Delta \check{\mathbf{E}}_p + \Delta \check{\mathbf{H}} = \check{\mathbf{Q}} + \check{\mathbf{W}}_a \quad (5.4)$$

#### V.4.1.3. Exemple d'application : Bilan énergétique sur un procédé ouvert et stationnaire « une turbine »

Une turbine à vapeur est entraînée par 10 kg h<sup>-1</sup> de vapeur selon les conditions suivantes (voir le schéma)



1. Ecris le bilan énergétique pour ce système.
2. Calculer le changement de l'enthalpie du système  $\Delta H$ .

### **V.2.2. Bilans énergétiques dans les réacteurs homogènes (systèmes réactifs)**

Les équations caractéristiques des réacteurs chimiques traduisent la conservation de la matière. Nous venons de voir que la prévision de l'avancement de la réaction nécessite la connaissance des variables d'état physiques  $p$  et  $T$ , c'est-à-dire la résolution simultanée des trois bilans : matière, énergie, quantité de mouvement.

Le bilan de quantité de mouvement intervient notamment pour déterminer la chute de pression à la traversée du réacteur, qui est liée à l'hydrodynamique du mélange réactionnel. Si l'on excepte des cas particuliers qui relèvent de "l'aérothermochimie" (tuyères de fusée, flammes, etc...), le bilan de quantité de mouvement est en général moins "couplé" avec les bilans de matière et d'énergie que ceux-ci ne le sont entre eux. Il peut donc être résolu d'une manière relativement indépendante. Nous n'envisagerons donc dans cette partie du cours que la formulation des bilans d'énergie dans les réacteurs chimiques en liaison avec les bilans de matière. De plus, nous négligeons les termes d'énergie cinétique, gravifique et de "frottement interne" du mélange.

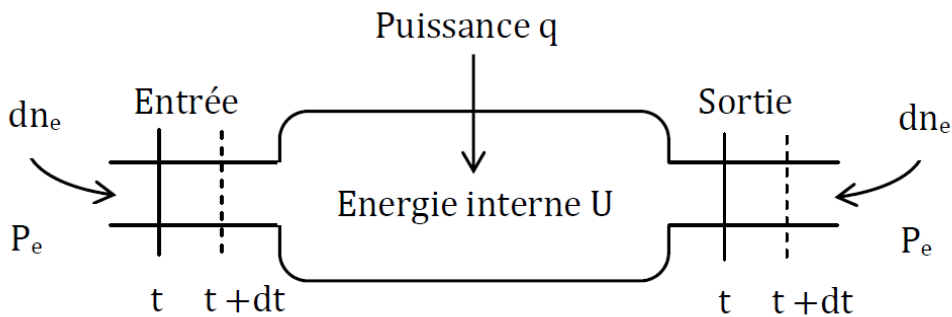
#### **V.2.2.1. Formulation générale**

L'écriture d'un bilan énergétique correct repose sur l'application judicieuse du premier principe de la thermodynamique. Nous conseillons vivement au lecteur de toujours remonter à cette formulation de base plutôt que d'utiliser des notions plus ou moins intuitives qui risquent de n'être qu'approximatives, voire incorrectes. Dans ce qui suit, nous adoptons la "convention des thermodynamiciens", qui consiste à compter

positivement l'énergie reçue par le système de la part du milieu extérieur. Nous désignons ainsi par  $q$  la puissance reçue par le réacteur en provenance de l'extérieur soit sous forme mécanique (agitation), électrique, rayonnante etc..., soit sous forme thermique (échange de chaleur). Considérons un réacteur ouvert en régime quelconque. En application du premier principe de la thermodynamique, le bilan exprime que la quantité d'énergie interne entrant 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 sortant augmentée de la quantité d'énergie interne s'accumulant dans le réacteur.

On distingue deux cas :

**a. Cas du réacteur offrant au mélange réactionnel un volume invariable**



Le bilan exprime que la quantité d'énergie interne entrant 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 sortant augmentée de la quantité d'énergie interne s'accumulant dans le réacteur :

$$\bar{U}_e dn_e + P_e \bar{V}_e dn_e + qdt = \bar{U}_s dn_s + P_s \bar{V}_s dn_s + dU \quad (5.5)$$

Le bilan énergétique instantané s'écrit :

$$q = F_s \bar{H}_s - F_e \bar{H}_e + \frac{dU}{dt} \quad (5.6)$$

Tels que :

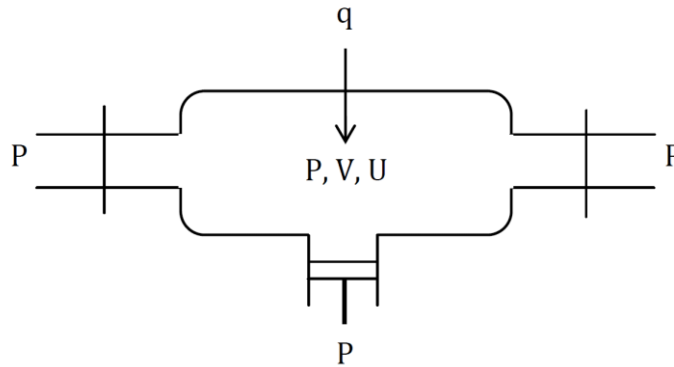
$q$  : puissance reçue par le système

$F_s \bar{H}_s$  : flux d'enthalpie sortant

$F_e \bar{H}_e$  : flux d'enthalpie entrant

$dU/dt$ : accumulation d'énergie interne dans le réacteur

**b. Cas du réacteur de volume variable et de pression  $P$  uniforme**



Le bilan s'écrit de la même manière, mais les termes d'entrée comprennent en outre le travail  $-pdV$  contre le milieu extérieur. L'uniformité de la pression  $P$  permet d'introduire l'enthalpie  $H = U + PV$  du réacteur et de son contenu, Compte-tenu de  $H = dU + PdV + VdP$ , les termes se regroupent dans l'équation de bilan instantané :  
L'équation du bilan instantané devient :

$$q = F_s \bar{H}_s - F_e \bar{H}_e + \frac{dH}{dt} - V \frac{dP}{dt} \quad (5.7)$$

le dernier terme est en général faible, et nul si le milieu extérieur est à pression constante. Les expressions (5.6) et (5.7) s'appliquent à des volumes finis  $V_R$ . Les bilans (5.6) et (5.7) peuvent être écrits à l'échelle d'un élément différentiel  $dV_R$ , comme nous le verrons ci-dessous pour le réacteur piston. Dans tout ce qui suit, nous utilisons les symboles  $V$  ou  $V_R$  pour indiquer le volume offert au mélange réactionnel. Dans le cas des réacteurs ouverts,  $R$  indique seulement que ce volume est fixe par rapport au réacteur. Les vitesses de réaction  $r_i$  sont donc rapportées à l'unité de volume de réacteur.

Plusieurs cas particuliers des relations (5.6) et (5.7) et sont intéressants en pratique :

- le réacteur fermé, à volume constant :  $q = \frac{dU}{dt}$
- le réacteur fermé à pression constant :  $q = \frac{dH}{dt}$
- le réacteur ouvert en régime permanent :  $q = F_s \bar{H}_s - F_e \bar{H}_e$

V.2.2.2. Réacteur fermé

Soit un réacteur fermé à pression constante. Un raisonnement analogue serait développé à volume constant. L'enthalpie  $H$  du réacteur et de son contenu est :

$$H = H_R + \sum n_j H_j + n_I H_I \quad (5.8)$$

$H_R$  : l'enthalpie de la carcasse du réacteur et éventuellement du garnissage (masse totale)

$H_j, H_I$  : les enthalpies molaires partielles des constituants actifs et des inertes.

D'après (5.8) :

$$q = \frac{dH_R}{dt} + \sum_j n_j \frac{dH_j}{dt} + \sum_j H_j \frac{dn_j}{dt} + n_I \frac{dH_I}{dt} \quad (5.9)$$

Introduisons les chaleurs spécifiques  $C_i, C_{ul}$  et  $C_R$  telles que (hypothèse d'idéalité) :

$$dH_j = C_{pj} dT, \quad dH_I = C_{pI} dT \text{ et } dH_R = m_R C_R dT \quad (5.10)$$

Et supposons que le réacteur soit le siège d'un ensemble de réactions chimiques simultanées de vitesses  $r_i$  et d'enthalpies de réaction :

$$\Delta H_i = \sum_j \alpha_{ij} H_j \quad (5.11)$$

Compte-tenu du bilan de matière dans le cas de réaction multiple :

$$\frac{dn_j}{dt} = V \sum_i \alpha_{ij} r_i \quad (5.12)$$

les divers termes de (5.13) se regroupent pour donner :

$$q = (n_0 \Gamma_P + m_R C_R) \frac{dT}{dt} + V \sum_i r_i \Delta H_i \quad (5.13)$$

Le bilan énergétique se traduit par :

$$\left[ \begin{array}{l} \text{puissance reçue} \\ \text{par le système} \end{array} \right] = \left[ \begin{array}{l} \text{échauffement du réacteur} \\ \text{et de son contenu} \end{array} \right] + \left[ \begin{array}{l} \text{chaleur absorbée par} \\ \text{les réactions chimiques} \end{array} \right]$$

Il est valable au sens algébrique (termes négatifs si la chaleur est dégagée, vers l'extérieur).

En introduisant les avancements  $\chi_i$  des réactions tel que :  $r_i V = n_0 d\chi_i / dt$  et les puissances  $q = q / n_0$  reçue par une mole de constituants actifs dans l'état de référence, l'équation s'écrit :

$$\bar{q} = \frac{q}{n_0} = \left( \Gamma_P + \frac{m_R}{n_0} C_R \right) \frac{dT}{dt} + \sum_i \Delta H_i \frac{d\chi_i}{dt} \quad (5.14)$$

### V.2.2.3. Réacteur ouvert en régime permanent

Le bilan énergétique d'un RAC est l'équation :

$$q = F_s \bar{H}_s - F_e \bar{H}_e \quad (5.15)$$

Le sens physique de cette équation est proche de celui réacteur fermé

$$\left[ \begin{array}{l} \text{puissance reçue} \\ \text{par le système} \end{array} \right] = \left[ \begin{array}{l} \text{échauffement du mélange} \\ \text{à la traversée du réacteur} \end{array} \right] + \left[ \begin{array}{l} \text{chaleur absorbée par} \\ \text{les réactions chimiques} \end{array} \right]$$

Le flux d'enthalpie transporté par le mélange est :

$$\bar{H} = \sum F_j H_j + F_I H_I \quad (5.16)$$

En supposant les chaleurs spécifiques constantes, les enthalpies molaires varient en fonction de la température :

$$H_{js} = H_{je} + C_{pj} (T_s - T_e) \quad (5.17)$$

$T_s$  et  $T_e$  sont les températures de sortie et d'entrée du réacteur.

En appliquant l'équation (5.16) à l'entrée et à la sortie du réacteur et en utilisant l'équation (5.17), l'équation du bilan (5.15) s'écrit :

$$q = F_0 \Gamma_{Pe} (T_s - T_e) + \sum (F_{js} - F_{je}) H_{js} \quad (5.18)$$

Avec :

$$F_0 \Gamma_{Pe} = \sum_i F_{je} C_{pj} + F_I C_{pe}$$

Cette équation en régime permanent est analogue à l'équation (V.11) d'un RF.

En introduisant les avancements :  $F_{js} - F_{je} = F_0 \sum \alpha_{ij} (\chi_{js} - \chi_{je})$

En appliquant le bilan de matière, l'équation s'écrit :

$$q = F_0 \Gamma_{Pe} (T_s - T_e) + F_0 \sum_i (\chi_{js} - \chi_{je}) \Delta H_{is} \quad (5.19)$$

Dans un réacteur agité ouvert (RPA) en régime permanent, l'équation (5.19) est

valable. En appliquant le bilan de matière :

$$F_{js} - F_{je} = V_R \sum_i \alpha_{ij} r_{is}$$

L'équation (5.18) s'écrit :

$$q = F_0 \Gamma_{Pe} (T_s - T_e) + V_R \sum_i r_{is} \Delta H_{js} \quad (5.20)$$

#### V.2.2.4. Réacteur piston en régime permanent

Dans le cas d'un réacteur piston, l'équation de bilan (5.318) 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 :

$$\frac{dq}{dV_R} = F_0 \Gamma_P \frac{dT}{dV_R} + \sum_i r_i \Delta H_j \quad (5.21)$$

En introduisant les avancements :

$$\frac{dq}{dV_R} = F_0 \Gamma_P \frac{dT}{dV_R} + F_0 \sum_i \frac{d\chi_i}{dV_R} \Delta H_j \quad (5.22)$$

Notons que dans tout ce qui précède le groupement  $F_0 \Gamma_P$  est aussi égal à la quantité  $Q_{mC_p} = Q_p c_p$  : c'est un flux de capacité calorifique. Dans certains problèmes, il est plus commode de raisonner sur cette expression, en particulier lorsqu'il y a beaucoup d'inertes, ou que la réaction se déroule en solution et que la chaleur spécifique massique  $c_p$  varie peu avec l'avancement des réactions.

### **V.2.3. 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 considérerons le cas d'une réaction simple.

#### V.2.3.1. Réacteur fermé uniforme

L'équation de bilan s'écrit :

$$\bar{q} = \frac{q}{n_0} = \left( \Gamma_P + \frac{m_R}{n_0} C_R \right) \frac{dT}{dt} + \Delta H \frac{d\chi}{dt} = 0 \quad (5.23)$$

En négligeant la capacité calorifique de l'équipement :

$$\Gamma_P \frac{dT}{dt} + \Delta H \frac{d\chi}{dt} = 0 \quad (5.24)$$

La marche adiabatique se caractérise par la contrainte :

$$\frac{dT}{d\chi} = - \frac{\Delta H}{\Gamma_P} = J \quad (5.25)$$

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 :

$$C_0 \frac{d\chi}{dt} = r_a(\chi, T) \quad (5.26)$$

La température évolue selon :

$$T = T_1 + J\chi$$

$T_1$  est la température du mélange non converti ( $\chi = 0$ ), qui peut être différente de  $T_0$  (état de référence) et  $r_a$  est la vitesse en marche adiabatique.

#### V.2.3.2. 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 :

$$rV_R(-\Delta H) = F_0\Gamma_P(T - T_1) = F_0\chi(-\Delta H) \quad (5.27)$$

#### V.2.3.3. Réacteur piston adiabatique

Ce type de réacteur est surtout utilisé en pratique dans la mise en œuvre des réactions exothermiques équilibrées. Le temps de passage se calcule à partir d'une expression du type (3.63), compte-tenu de la contrainte adiabatique :

$$\tau = C_0 \int_{\chi_E}^{\chi_S} \frac{d\chi}{r_A(\chi, T_1)} \quad (5.28)$$

Pour effectuer ce calcul graphiquement, Anis définir une fonction  $\theta(\chi, T_1)$  telle -que :

$$\theta(\chi, T_1) = C_0 \int_{\chi_m}^{\chi_S} \frac{d\chi}{r_A(\chi, T_1)} \quad (5.29)$$

où  $\chi_m$  est l'ordonnée de l'intersection de la trajectoire adiabatique avec la courbe  $(\Gamma)$ , lieu des maxima de  $r_a$  (Fig. 5.1). En utilisant (5.29), on trace dans le plan  $(\chi, T)$  le réseau des courbes  $\theta = \text{constante}$  (iso- $\theta$ ). Dans ces conditions :

$$\tau(\chi_E - \chi_S) = \theta(\chi_S - T_1) - \theta_E(\chi_E - T_1) \quad (5.30)$$

Le temps de passage (c'est-à-dire le volume de réacteur ou la masse de catalyseur) nécessaire pour passer de  $\chi_E$  à  $\chi_S$  en marche adiabatique se lit sur le diagramme  $(\chi, T)$  par simple différence de deux nombres lorsqu'on trace le réseau des iso- $\theta$ .

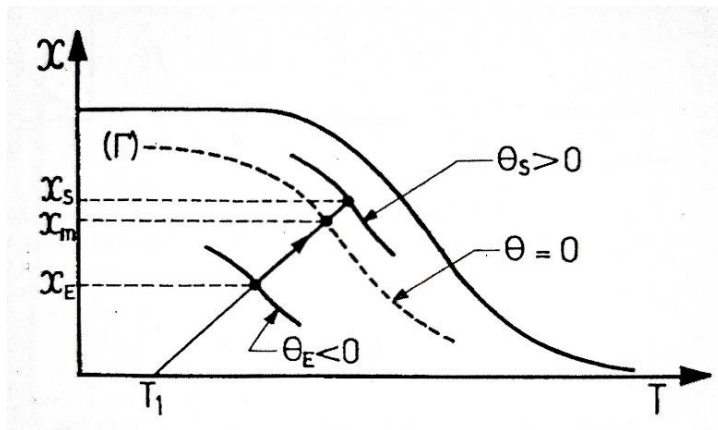


Figure 5.1. Calcul d'un réacteur piston adiabatique.

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  $(\chi, T)$  devrait se faire le long de la courbe  $(\Gamma)$  car  $r_a$  serait alors maximale et  $\tau$  (le poids de catalyseur) serait minimal. Malheureusement, l'évolution spontanée se fait le long d'une trajectoire adiabatique, à contre sens de la courbe  $(\Gamma)$ .

#### V.2.4. Exemple d'application

Nous nous proposons de mettre en œuvre une réaction en phase liquide du premier ordre

$A \xrightarrow{k} \text{produits}$ . La réaction est exothermique :

$$\Delta H = -60 \text{ Kcal mole}^{-1} = -250800 \text{ Joules mole}^{-1}$$

l'énergie d'activation est sensiblement :

$$E = 20 \text{ Kcal mole}^{-1}$$

Le corps A est dissous dans un solvant qui a les propriétés thermiques de l'eau. Sa concentration initiale est  $C_0 = 0,5 \text{ mole L}^{-1} = 500 \text{ mole m}^{-3}$ .

- a. On traite un débit  $Q = 0,1 \text{ L s}^{-1} = 10^{-1} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  de solution dans un réacteur agité continu de volume  $V_R = 50 \text{ L} = 0,05 \text{ m}^3$  et on observe un taux de conversion de 80 % en sortie. La solution entre à  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ . Le coefficient de transfert de chaleur à la paroi est  $U = 500 \text{ watts m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ . La paroi (surface d'échange  $A = 0,5 \text{ m}^2$ ) est maintenue à  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ . Quelle est la température du liquide à la sortie ?

Soit  $x_A$  le taux de conversion de A,  $T$  la température de la paroi et  $T$  celle du liquide.

$$q = UA (T_p - T) = Q \rho c_p (T - T_E) + F_0 x_A \Delta H$$

$T_p = F_0 = QC_0 = 0,1 \cdot 0,5 = 0,05 \text{ mole s}^{-1}$  et en assimilant le liquide à de l'eau  $\rho c_p = 4,18 \cdot 10^6 \text{ Joule m}^{-3} \text{ K}^{-1}$ , d'où

$$T_S - T_E = \frac{F_0(-\Delta H)x_A}{U \cdot A + Q\rho c_p} = \frac{0,05 \cdot 250800 \cdot 0,8}{500 \cdot 0,5 + 10^{-4} \cdot 4,18 \cdot 10^6}$$

Le liquide ressort donc à  $20 + 15 = 35 \text{ }^\circ\text{C}$ . Dans ce calcul, on a négligé la puissance dégradée par l'agitateur. Remarquons que la capacité calorifique  $\Gamma_p$  vaut ici :

$$\Gamma_p = \frac{\rho c_p}{C_0} = \frac{4,18 \cdot 10^6}{500} = 8360 \text{ joule mole}^{-1}$$

On peut déduire de cette expérience la constante de vitesse de la réaction à  $35 \text{ }^\circ\text{C}$ . En effet, puisque le taux de conversion est  $x_A = [(k\tau/1) + kT] = 0,8$ , avec un temps de passage  $\tau = V_R/Q = 0,05 \cdot 10^4 = 500 \text{ s}$ .

on en déduit  $k = 8 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Compte-tenu de la valeur de l'énergie d'activation, cette constante s'exprime donc en fonction de la température par  $k = 1,01 \cdot 10^{12} \exp(-10\,000/T) \text{ s}^{-1}$ .

- b. On utilise maintenant la même cuve pour conduire la réaction en réacteur fermé. On veut maintenir la température à  $35 \text{ }^\circ\text{C}$ . Quelle est la puissance thermique à évacuer de la cuve ?

si l'on veut que  $dT/dt = 0$

$$q = V_R k C_0 (1 - x_A) \Delta H = k n_0 (1 - x_A) \Delta H$$

Avec  $k = 8 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  et  $n_0 = V_R C_0 = 25 \text{ mole}$  :

$$q = 8 \cdot 10^{-3} \cdot 25 (-250\,800)(1 - x_A)$$

$$q = - 50160 (1-x_A) \text{ watts.}$$

Initialement, il faut donc évacuer 50 kW de la cuve

Le transfert à la paroi ne peut assurer ce débit de chaleur. Il faudra donc ou bien augmenter considérablement la surface d'échange, ou bien admettre une élévation de température initiale, avec risque d'emballement.

Notons que la puissance à évacuer diminue rapidement. En marche isotherme à 35°C :

$$q = - 50160 \exp(- 0,008 t) \text{ watts}$$

Au bout de 500 secondes, elle n'est plus que de l'ordre du kilo-watt.

- c. On envisage maintenant la possibilité de conduire la réaction dans un réacteur de type piston constitué par un tube de diamètre  $d_t = 10 \text{ cm} = 0,1 \text{ m}$  et de longueur  $L$  telle que le volume libre interne est  $V_R = 005 \text{ m}^3$  (comme ci-dessus). Le temps de passage  $\tau$  pour le débit  $Q = 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  est donc toujours  $\tau = 500$  secondes. Un dispositif de chicanes et d'ajutages internes assure une bonne approximation de l'écoulement piston et un coefficient de transfert à la paroi voisin de la valeur  $U = 500 \text{ watts m}^{-2} \text{ K}^{-1}$  du réacteur agité malgré la faible vitesse moyenne d'écoulement  $u$ . Comment calculer les profils de température et de conversion axiaux ?

$$\frac{dq}{dV_R} = Q\rho c_p \frac{dT}{dV_R} + F_0 \frac{d\xi_A}{dV_R} \Delta H$$

avec, pour le bilan de matière :

$$\frac{d\xi_A}{dV_R} = \frac{r_A}{F_0} = \frac{k(1 - \xi_A)}{Q}$$

En négligeant le volume des obstacles internes,

$$dV_R = (\pi d_t^2 dL)/4 \quad \text{et} \quad dq = dA \cdot U \cdot (T_p - T)$$

$$dA = \pi d_t dL$$

$$Q = (\pi d_t^2 U)/4$$

On obtient :

$$\left. \begin{aligned} \frac{4U}{\rho u c_p d_t} (T_p - T) &= \frac{dT}{dL} + \frac{\Delta H \cdot C_0}{\rho c_p} \cdot \frac{d\xi_A}{dL} \\ \frac{d\xi_A}{dL} &= \frac{k}{u} (1 - \xi_A) \end{aligned} \right\}$$

Posons  $z = L/L_s$  et  $J = -\frac{\Delta H_0 C_0}{\rho c_p} = -\frac{\Delta H}{\Gamma_P}$ , il vient finalement :

$$\left. \begin{aligned} \frac{4U_\tau}{\rho c_p d_t} (T_p - T) &= \frac{dT}{dz} - J \frac{d\kappa_A}{dL} \\ \frac{d\kappa_A}{dz} &= k\tau(1 - \kappa_A) = k_0\tau \exp(-E/RT)(1 - \kappa_A) \end{aligned} \right\}$$

Le groupement  $N = \frac{4U_\tau}{\rho c_p d_t}$  est un Nombre d'Unités de Transfert thermique maque et J est l'élévation de température adiabatique. Avec les valeurs numériques ci-dessus, on obtient finalement le système :

$$\left. \begin{aligned} 2,39 (T_p - T) &= \frac{dT}{dz} - 30 \frac{d\kappa_A}{dL} \\ \frac{d\kappa_A}{dz} &= 505(1 - \kappa_A) = k_0\tau \exp(-10000/T) \cdot 10^{12} \end{aligned} \right\}$$

avec  $z = 0$  ,  $T = T_E$

La résolution de numérique fournit les profils T(z) et X(z) si l'on se donne la température de paroi T<sub>p</sub>.

Par exemple, si T<sub>p</sub> = T<sub>E</sub> = 308 K à l'entrée (35 °C)

$$\left[ \frac{dT}{dz} \right]_0 = 30 \left[ \frac{d\kappa_A}{dz} \right]_0 = 30 \cdot 4 = 120$$

Si l'on veut réaliser  $\frac{dT}{dz} = 0$  à l'entrée du tube, il faut que :

$$T - T_p = \frac{30 \cdot 4}{2.39} = 50,2$$

donc abaisser la température de la paroi à environ : 35 - 50 = - 15 °C

## Chapitre VI

### **Bilans en régime transitoire sur les réacteurs ouverts**

#### **Objectifs :**

A l'issu de ce cours l'étudiant sera capable de

- Comprendre l'importance du régime variable fréquent dans le cas pratique.
- Dimensionner le réacteur ouvert en régime transitoire.
- Déterminer le débit de flux, le volume, la concentration... dans le cas de réacteur ouvert en régime transitoire.

#### **Sommaire :**

<b>VI.1. Introduction</b> .....	86
<b>VI.2. Réacteur agité continu en régime transitoire</b> .....	86
VI.2.1. Réaction en phase liquide .....	86
VI.2.2. Réaction en phase gazeuse .....	87
<b>VI.3. Description du régime transitoire en termes d'avancement (réaction simple)</b> .....	87
<b>VI.4. Généralisation : traitement, en régime quelconque, d'une quantité finie de matière (réaction simple)</b> .....	89
<b>VI.5. Application au réacteur semi-fermé</b> .....	91
<b>VI.6. Exemple d'application</b> .....	92

## VI.1. Introduction

Nous avons indiqué au chapitre II que la notion d'avancement ne pouvait pas être utilisée sans précaution en régime transitoire. Il est néanmoins possible de développer un formalisme où intervient un paramètre qui mesure le progrès de la réaction, à condition de reconstituer l'histoire d'une quantité donnée de matière. Ceci est intéressant lorsqu'on étudie un réacteur qui est globalement en régime permanent, mais qui est soumis à des fluctuations de marche, comme c'est fréquemment le cas en pratique.

Pour le régime variable, le terme d'accumulation apparaît dans le bilan du fait que le mélange réactionnel, bien qu'uniforme, peut avoir son état varier dans le temps. De même, le volume  $V_R$  du réacteur est éventuellement variable :

$$F_{je} + R_j V_r = F_{js} + \frac{dn_j}{dt} \quad (6.1)$$

Ceci est l'expression générale avec la seule restriction que le mélange est uniforme dans tout le réacteur.

## VI.2. Réacteur agité continu en régime transitoire

### VI.2.1. Réaction en phase liquide

Considérons un réacteur agité continu en régime transitoire et supposons que, le volume  $V_R$ , le débit  $Q_0$  et le temps de passage  $\tau$ , étant constants, la composition chimique du mélange ne soit pas établie. Traitons le cas d'une réaction isotherme en phase liquide  $A \rightarrow$  Produits. D'après l'équation bilan (6.1), on aura, en désignant par  $C_{A0}$ , la concentration à l'entrée et par  $C_A$  la concentration dans le réacteur :

$$Q C_{A0} - r_A V_r = Q C_A + \frac{d}{dt} (C_A V_r) \quad (6.2)$$

Soit

$$\frac{C_{A0} - C_A}{\tau} - \frac{dC_A}{dt} = r_A \quad (6.3)$$

Cette écriture contient à la fois le cas du réacteur ouvert en régime permanent ( $dC_A/dt = 0$ ) et celui de réacteur fermé ( $\tau = \infty$ ).

*Exemple :*  $C_{A0} =$  constante et  $C_A = 0$  au temps  $t=0$ . L'intégration de (6.3) donne  $C_A$  en fonction du temps :

$$C_A = \frac{C_{A0}}{1+k\tau} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t(1+k\tau)}{\tau}\right) \right] \quad (6.4)$$

On retrouve bien la solution du régime permanent au bout d'un temps suffisamment long.

### VI.2.2. Réaction en phase gazeuse

La réaction en phase gazeuse  $\sum \nu_j A_j = 0$  est mise en œuvre dans une enceinte réactionnelle de composition et température uniformes.

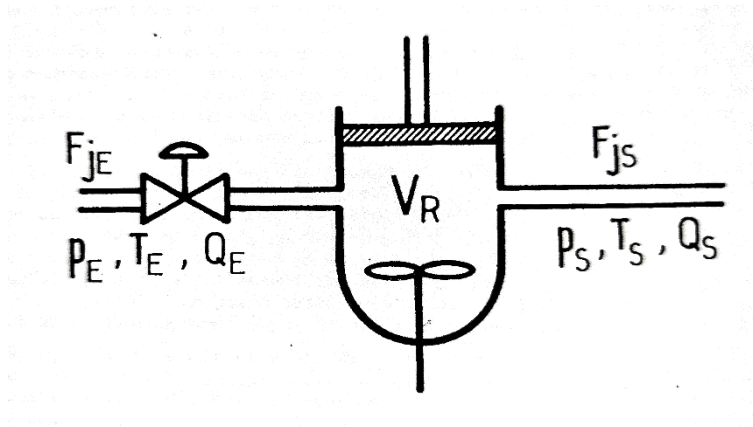


Figure 6.1. Représentation du réacteur continu agité conçu pour la phase gazeuse.

Connaissant les données à l'entrée, l'état de mélange à la sortie peut être estimé. Tout peut varier dans ce système, y compris  $V_R$ . le bilan du constituant  $A_j$  s'écrit selon le formalisme :

$$F_{je} = F_{js} + \nu_j r_s V + \frac{d}{dt}(V C_{js}) \quad (6.5)$$

La vitesse  $r$  s'exprime en fonction des concentrations  $C_{js}$  et de la température  $T_s$ . Celles-ci s'expriment en fonction des flux et du débit volumique  $Q_s$  :  $C_{js} = F_{js}/Q_s$ . Celui-ci se calcule à son tour à partir de l'équation d'état. Avec l'hypothèse des gaz parfaits :  $P_s Q_s = F_s R T_s$  où le flux molaire total  $F_s$  est donné par  $F_s = \sum_j F_{js} + F_I$ .

Le problème est donc parfaitement déterminé si l'on connaît  $P_s, T_s$  et aussi le volume  $V_R$ , qui apparait ici comme une donnée indépendante, et l'on peut calculer les flux de sortie  $F_{js}$ .

### VI.3. Description du régime transitoire en termes d'avancement (réaction simple)

Considérons le réacteur à l'instant  $t$  et faisons le bilan de ce qui s'est passé depuis l'instant initial  $t = 0$ . A l'instant  $t$ , il y a  $n_j$  moles de  $A_j$  dans le réacteur ; il y en avait  $n_{j0}$  à

$t = 0$ . Désignons respectivement par  $n_j^E$  et  $n_j^S$  le nombre de moles qui sont entrées dans le réacteur et qui sont sorties depuis le début de l'opération :

$$n_j^E = \int_0^t F_{jE} dt \quad (6.6)$$

$$n_j^S = \int_0^t F_{jS} dt \quad (6.7)$$

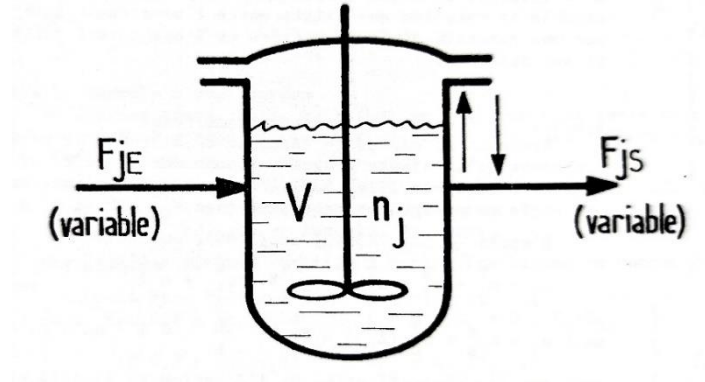


Figure 6.2. Représentation du réacteur continu agité.

On désigne par  $v_j \zeta$ , le nombre de moles ayant réagi, La conservation de  $A_j$  s'écrit :

$$n_j = n_{j0} + n_j^E - n_j^S + v_j \zeta \quad (6.8)$$

ou encore, sous forme différentielle :

$$\frac{dn_j}{dt} = F_{je} - F_{js} + v_j \frac{d\zeta}{dt} \quad (6.9)$$

Compte-tenu du bilan de matière instantané, on en déduit immédiatement :

$$r_A V = \frac{d\zeta}{dt} \quad (6.10)$$

Equation identique à celle établie dans le cas du réacteur fermé. Le volume instantané  $V$  s'obtient de manière analogue :

$$V = V_0 + V_e - V_s + \zeta \Delta V \quad (6.11)$$

où  $V_e$  et  $V_s$  sont : respectivement les volumes de fluide ayant pénétré dans le réacteur et en étant sorti entre 0 et t. Le dernier terme tient compte de la dilatation sous l'influence de la réaction chimique  $\Delta V = \sum_j v_j V_j$

$$V_e = \int_0^t Q_e dt \quad (6.12)$$

$$V_s = \int_0^t Q_s dt \quad (6.13)$$

Les concentrations  $C_j = n_j/V_j$  sont ainsi calculables. L'ensemble des relations (6.8), (6.10) et (6.11) permet donc de décrire entièrement la transformation chimique au moyen de la variable et de calculer en fonction du temps. est également possible d'utiliser le taux de conversion d'un réactif-clé C.

Le taux de conversion intégral  $\chi_c$  est défini par :

$$n_c n_c^s = (n_{c0} + n_c^e)(1 - \chi_c) \quad (6.14)$$

$\chi_c$  est lié à  $\zeta$ , par :

$$\chi_c = \frac{(-\nu_c)}{n_{c0} + n_c^e} \zeta \quad (6.15)$$

Le taux de conversion différentiel  $\chi'_c$  résulte d'un bilan instantané :

$$F_{cs} + \frac{dn_c}{dt} = F_{ce}(1 - \chi'_c) \quad (6.16)$$

En tenant compte de l'équation de bilan, on trouve que :

$$\chi'_c = \frac{(-\nu_c) r_A V}{F_{ce}} = \frac{(-\nu_c) d\zeta}{F_{ce} dt} \quad (6.17)$$

$\nu_c$  est le coefficient stœchiométrique du réactif-clé C.

Lorsqu'on tend vers un régime permanent au bout d'un temps assez long,  $\chi_c$  et  $\chi'_c$  tendent à se confondre et l'on obtient l'équation de bilan du réacteur agité continu :

$$F_{ce} \chi_c = (-\nu_c) r_A V \quad (6.18)$$

#### VI.4. Généralisation : traitement, en régime quelconque, d'une quantité finie de matière (réaction simple)

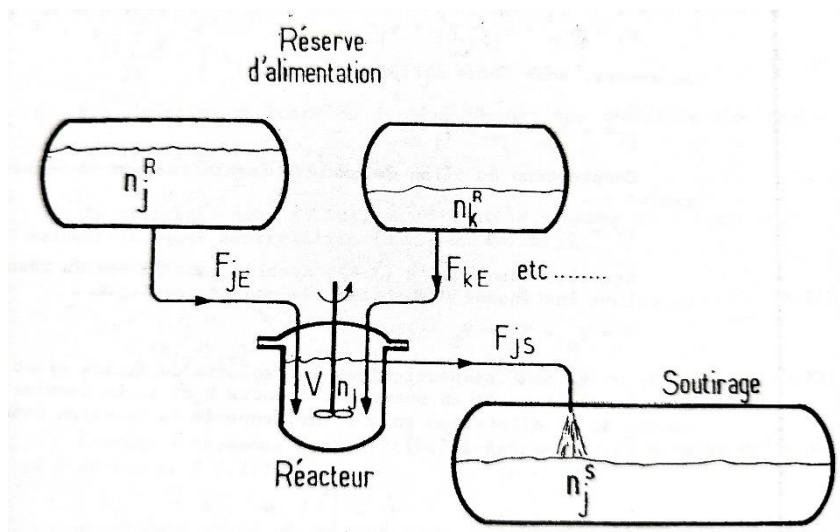


Figure 6.3. Représentation du réacteur continu agité avec deux réserves d'alimentation et un bac de stockage.

Nous allons suivre une opération de traitement qui consiste à prélever un fluide dans un bac de réserve, à le faire réagir dans un réacteur et à le récolter dans un bac de soutirage (Fig. 6.3). L'opération peut avoir lieu en régime variable dans la cuve agitée mais la quantité de matière totale est finie. Nous définissons à l'instant  $t$  pour le constituant  $A_j$  les quantités suivantes :

$n_j^R$  quantité en réserve dans le bac d'alimentation

$n_j$  quantité dans le réacteur

$n_j^S$  quantité déjà sortie et recueillie en soutirage

$n_j^E$  quantité introduite dans le réacteur depuis  $t = 0$

$n_j^T$  quantité totale à l'instant  $t$ .

L'indice zéro indique l'instant initial.

Les bilans sur  $j$  s'écrivent

$$n_j^T = n_j^R + n_j + n_j^S \quad (6.19)$$

$$n_j^E = n_{j0}^R - n_j^R \quad (6.20)$$

$$F_{je} + v_j r_A V = F_{js} + \frac{dn_j}{dt} \quad (6.21)$$

$$\text{avec } F_{je} = -\frac{dn_j^R}{dt} \quad \text{et} \quad F_{js} = -\frac{dn_j^S}{dt} \quad (6.22)$$

Si on pose  $n_j^T = \sum_j n_{j0}^T$ , somme étendue à tous les constituants à l'instant initial. Ceci nous permet de définir un avancement généralisé  $\chi$  :

$$n_j^T = n_{j0}^T + v_j n_0^T \chi \quad (6.23)$$

On déduit de (6.19) à (6.23) que :

$$n_0^T \frac{d\chi}{dt} = r_A V \quad (6.24)$$

Une équation qui généralise celle du réacteur fermé.

De même que  $\chi$  marque l'avancement de la réaction, on introduit un paramètre  $z_j$  qui repère l'introduction du constituant  $A_j$  :

$$z_j = \frac{n_{j0}^R - n_j^R}{n_0^T} = \frac{n_j^E}{n_0^T} \quad (6.25)$$

$$\text{Et soit } z = \sum_j z_j = \frac{n_0^R - n^R}{n_0^T} \quad (6.26)$$

$$F_{je} = n_0^T \frac{dz_j}{dt} \quad (6.27)$$

$$F_e = \sum_j F_{je} = n_0^T \frac{dz}{dt} \quad (6.28)$$

L'équation caractéristique de la transformation devient ainsi :

$$\frac{d\chi}{dz} = \frac{r_A V}{F_e} \quad (6.29)$$

$z(t)$  est la loi d'introduction en fonction du temps, qui est une donnée du problème.

Si les débits d'entrée et de sortie sont maintenus constants, on tend au bout d'un certain temps vers un régime permanent.  $d\chi/dz = \chi'$  devient constant : c'est l'avancement différentiel dans le réacteur qui a le comportement d'un réacteur agité continu. Le bilan s'écrit alors  $\chi' = (r_A V / F_e)$ , équation classique du type réacteur continu parfaitement agité. On voit bien sur cet exemple la relation qui existe entre l'avancement intégral  $\chi$ , défini sur une quantité finie de matière et l'avancement différentiel  $\chi'$  défini sur des flux.

### VI.5. Application au réacteur semi-fermé

Revenons au cas de ce réacteur déjà étudié dans le chapitre II, Supposons qu'on ajoute progressivement des réactifs  $A_j$  dans le mélange sans rien soutirer (Fig. 6.4). C'est un cas particulier de l'opération envisagée au paragraphe précédent avec  $F_{js} = 0$  et  $n_j^S = 0$  ;

D'après (6.19), (6.23) et (6.25), on obtient :

$$n_j = n_j^T - n_j^R = n_{j0}^T + v_j n_0^T \chi - n_{j0}^r + n_0^T z_j \quad (6.30)$$

$$\text{soit } n_j = n_{j0} + n_0^T (z_j + v_j \chi) \quad (6.31)$$

ceci est une généralisation de l'équation (2.2) ; le terme supplémentaire est le taux d'alimentation  $z_j$ .

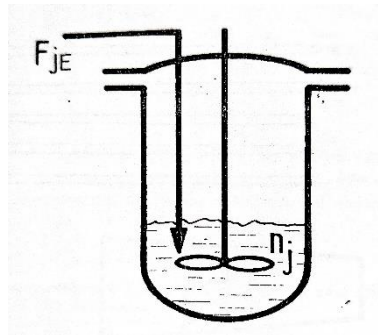


Figure 6.4. Représentation du réacteur semi-fermé.

Si les volumes molaires partiels  $v_j$  sont supposés invariables, le volume instantané du fluide dans le réacteur s'exprime par :

$$V = \sum_j v_j V_j = V_0 + V_e + n_0^T \chi \Delta V \quad (6.32)$$

$V_0$  représente le volume initial

$V_e$  représente le volume introduit

$n_0^T \chi \Delta V$  représente la dilatation chimique (éventuellement négligeable)

Toutes les concentrations  $C_j = n_j/V$  sont ainsi calculables. L'intégration de l'équation caractéristique :

$$\frac{d\chi}{dt} = \frac{r_A V}{n_0^T} \quad (6.33)$$

fournit la composition dans le réacteur en fonction du temps. Au lieu de la variable temps on peut aussi exprimer l'avancement et les compositions en fonction du taux d'alimentation  $Z$  au moyen de l'équation :

$$\frac{d\chi}{dz} = \frac{r_A V}{F_e} \quad \text{où} \quad F_e = \sum_j F_{ej} = V_j \quad (6.34)$$

### VI.6. Exemple d'application

On dispose de  $n_{A0}$  moles de A (volume  $V_{A0}$ ) que l'on verse avec un débit constant  $F_{Ae}$  dans un réacteur qui contenait initialement  $n_{B0}$  moles de B (volume  $V_{B0}$ ) (Fig. 6.5).

A et B réagissent au second ordre avec la vitesse  $r = k C_A C_B$ . La dilatation chimique est négligeable. On se propose de calculer la composition dans le réacteur en fonction du temps.

Une première méthode consiste à écrire les bilans en concentrations :

$$\left\{ \begin{array}{l} Q_e C_{A0} - k C_A C_B V = \frac{d}{dt} (C_A V) \\ -k C_A C_B V = \frac{d}{dt} (C_B V) \\ V = V_{B0} + Q_e t \end{array} \quad \begin{array}{l} t = 0; C_A = 0; C_B = C_{B0} \\ C_{A0} = n_{A0}/V_{A0}; \\ C_{B0} = n_{B0}/V_{B0}; \end{array} \right\} \quad (6.35)$$

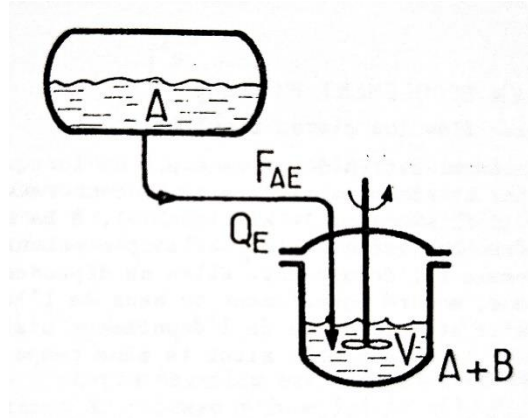


Figure 6.5. Représentation du réacteur continu agité avec un réserve d'alimentation en réactif A.

Si on utilise les concepts d'avancement généralisé  $\chi$  et de taux d'alimentation  $z$ , et en posant :

$$n_{B0}/n_{A0} = M, \quad V_{B0}/V_{A0} = R$$

$$z = \frac{n_A^E}{n_{B0} + n_{A0}}$$

et  $n_A + n_A^R = n_{A0} - (n_{A0} + n_{B0})\chi$

d'où l'on déduit les expressions de  $n_A$  et  $n_B$  :

$$\left\{ \begin{array}{l} n_A = n_{A0}(1 + M)(z - \chi) \\ n_B = n_{A0}[M - (1 + M)\chi] \end{array} \right\} \quad (6.36)$$

Le bilan de matière sur A s'écrit :

$$\frac{dn_A^E}{dt} - kC_A C_B V = \frac{dn_A}{dt} \quad (6.37)$$

Le volume  $V$  s'exprime en fonction de  $z$  par :

$$V = V_{B0} + z(1 + M)V_{A0} = V_{A0}[R + z(1 + M)] \quad (6.38)$$

Tous calculs faits, on obtient l'équation caractéristique :

$$\frac{d\chi}{dt} = \frac{kC_{A0}(z - \chi)[M - (1 + M)\chi]}{R + z(1 + M)} \quad (6.39)$$

Pour intégrer cette équation, il faut connaître  $z$  en fonction de  $t$ . Si le liquide A est introduit avec un débit constant tel que le volume  $V_{A0}$  est introduit en un temps  $\tau$ , alors :

$$z = \frac{1}{1 + M} \cdot \frac{t}{\tau} \quad \text{pour } t < \tau$$

$$z = \frac{1}{1+M} \quad \text{pour } t > \tau$$

*Remarque :* On peut simplifier cette écriture en introduisant les  $\chi_A$  et  $z_A$  tel que  $n_A + n_A^R = n_{A0}(1 + \chi_A)$  et  $n_A^E = n_{A0} z_A$ .

L'équation caractéristique du réacteur s'écrit alors :

$$\frac{d\chi_A}{dt} = \frac{kC_{A0}(z_A - \chi_A)(M - \chi_A)}{R + z_A} \quad (6.40)$$

avec, dans l'exemple particulier du débit constant :

$$\begin{aligned} t < \tau & \quad z_A = \frac{t}{\tau} \\ t > \tau & \quad z_A = 1 \end{aligned}$$

## REFERENCES

Plusieurs références bibliographiques ont été consultées afin de préparer ce cours. La plupart de ces références sont accessibles en version numérique sur internet, seul le livre "Génie de la réaction chimique - conception et fonctionnement des réacteurs" de l'auteur "Jacques Villiermaux" a été consulté en version papier.

- ❖ Jacques Villiermaux, « Génie de la réaction chimique - conception et fonctionnement des réacteurs », Techniques et Documentation-Lavoisier, 1982.
- ❖ Emilian Koller, « Génie chimique -Aide-mémoire », 3e édition, Dunod, Paris, 2009.
- ❖ André Durupthy, Jacques Estienne, Magali Giacino, Alain Jaubert Et Claude Mesnil, « Chimie tout en un », Hachette supérieur, 2010.
- ❖ Michel Guisnet et Ludovic Pinard, « Catalyse hétérogène : désactivation et régénération des catalyseurs », J 1265, Techniques de l'ingénieur Catalyse et procédés Catalytiques, 2014.
- ❖ Jean-Léon Houzelot, « Calcul des réacteurs catalytiques - Approche préliminaire », J 4025, Techniques de l'ingénieur Catalyse et procédés Catalytiques, 2005.
- ❖ J.P. Moulin, « Génie des procédés – Réacteurs, Echangeurs de chaleur, Echangeurs de matière », Centrale Paris, tome 2, 2005.
- ❖ Michel Guisnet, Sébastien Laforge Et Dominique Couton , « Réactions et réacteurs chimiques », Éditions ellipses, 2007.
- ❖ Pierre Trambouze, Hugo Van Landeghem et Jean-Pierre Wauquier, « Les réacteurs chimiques: conception, calcul, mise en œuvre », Paris: Technip, 1984.
- ❖ Trellu, Jean-Louis, Jacques Toussaint, La conservation -un grand principe, Aster, 1986.

Responsable du cours et des TDs :

### **Dr. Ibtissam BOUSSOUF**

- ❖ Docteure en **G**énie **C**himique.
- ❖ Maître de **C**onférences **MCB** à **U**niversité 20 Août 1955 – Skikda.
- ❖ Enseignante ayant une **e**xpérience de 9 ans dans l'enseignement universitaire :
  - Département de **P**étrochimie
  - Département de **G**énie des **P**rocédés
  - Département de **T**echnologie

