



HAL
open science

Génie de la Réaction Chimique: réacteurs homogènes

Marie Debacq

► **To cite this version:**

Marie Debacq. Génie de la Réaction Chimique: réacteurs homogènes. Master. CGP215 "Génie de la réaction chimique & Évaluation économique des procédés", Cnam Paris, France. 2016. cel-01487790v2

HAL Id: cel-01487790

<https://hal.science/cel-01487790v2>

Submitted on 6 Sep 2019 (v2), last revised 14 Jul 2022 (v3)

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - ShareAlike 4.0 International License

Génié de la Réaction Chimique

réacteurs homogènes

CGP215

Génié de la réaction chimique & Évaluation économique des procédés

Marie DEBACQ

marie.debacq-lapassat@lecnam.net



avant-propos

Ce document constitue une première approche de l'étude des RÉACTEURS HOMOGENES, support de l'enseignement destiné aux auditeurs en cycle de spécialisation en Génie des Procédés au Cnam.

La lecture de cette version améliorée et évolutive pourra être complétée par la consultation des ouvrages de base listés à la fin de ce document.

L'auteur sera particulièrement attentive aux remarques, suggestions et corrections susceptibles d'améliorer le fond et la forme de ce support.

☞ pré-requis

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

- ✓ outils scientifiques de base :
 - **mathématiques** : manipulation d'équations, fonctions logarithmes et exponentielle, résolution d'une équation du second degré, dérivation et intégration des fonctions usuelles, résolution d'une équation différentielle du premier ordre ;
 - **chimie** : notions de mole et de concentration, calcul d'une masse molaire, notions de bases liées aux réactions chimiques (écriture d'une équation de réaction, stoechiométrie) ;
 - **symboles scientifiques** : conversions d'unités & alphabet grec ;
 - **informatique** : traitement de données, y compris leur représentation sous une forme graphique adaptée, l'utilisation d'un tableur pour effectuer des calculs scientifiques simples (avec au minimum l'utilisation des fonctions, de la recopie des formules de calcul avec \$ et de l'outil valeur cible) ;
- ✓ génie chimique / génie des procédés :
 - **notions de bases** : opération continue/discontinue, régime permanent (= *stationnaire*) ;
 - **bilans de matière** : sur une installation, un appareil, un volume de contrôle, un volume infinitésimal ;
 - **thermodynamique** : notions de base (énergies, systèmes, enthalpies, énergie libre) ; premier et second principes de la thermodynamique ; thermodynamique chimique (enthalpie de réaction, constante d'équilibre, déplacement d'équilibre)
 - **hydrodynamique** : viscosité, nombre de Reynolds, perte de charge, agitation ;
 - **transferts thermiques** : évaluation des coefficients d'échange thermique, écriture des flux thermiques, échangeurs thermiques.

 attention

 remarque

 référence (NOM AUTEUR ensuite)

à compléter 

 exercice d'application directe

 exercice d'entraînement

 problème

 exercice avec résolution numérique

introduction	1
Chapitre 1 : notions de base du Génie de la Réaction Chimique	7
1.1. définitions et notations	7
1.1.1. notations générales	7
1.1.2. coefficient stœchiométrique	7
1.1.3. taux de conversion	8
1.1.4. avancements	9
1.1.5. volume et débit volumique	11
1.2. rappels de thermodynamique	12
1.3. notions utiles de cinétique chimique	12
1.3.1. définition des vitesses de réaction	12
1.3.2. formes usuelles des lois cinétiques	12
1.3.3. cas des réactions réversibles	13
Chapitre 2 : réacteurs idéaux isothermes	15
2.1. réacteurs idéaux sièges d'une seule réaction	17
2.1.1.1. réacteur fermé parfaitement agité	17
2.1.1.2. réacteur parfaitement agité en régime permanent	21
2.1.1.3. réacteur piston en régime permanent	23
2.1.2. maîtrise de la conversion	25
2.1.2.1. comparaison des réacteurs idéaux	25
2.1.2.2. associations spécifiques de réacteurs idéaux	29
2.2. cas de plusieurs réactions	34
2.2.1. quantification du rendement	34
2.2.1.1. rendements	34
2.2.1.2. sélectivité	34
2.2.2. réactions parallèles	35
2.2.3. réactions successives	39
Chapitre 3 : écoulement dans les réacteurs réels : Distribution des Temps de Séjour	41
3.1. méthodes de mesure	42
3.1.1. principe	42
3.1.2. conditions d'application de la méthode	43
3.1.3. choix du traceur	43
3.2. propriétés de la fonction de distribution	43
3.2.1. réponse à une impulsion : la fonction de distribution E	44
3.2.2. réponse à un échelon : la fonction F	44
3.2.3. méthode à 2 points de mesure	44
3.3. exploitation qualitative : diagnostic des écoulements	45
3.3.1. les réacteurs idéaux	45
3.3.1.1. réacteur piston	45
3.3.1.2. RPA	45
3.3.2. défauts d'écoulement typiques	46
3.4. exploitation quantitative : modélisation	47
3.4.1. modèle à dispersion axiale	47
3.4.2. modèle de cascade de RPA	48
3.4.3. lien entre les deux modèles	49
3.4.4. représentation d'un réacteur réel	49
3.5. conclusions	50

Chapitre 4 : effets thermiques dans les réacteurs	55
4.1. bilans énergétiques	55
4.1.1. du premier principe de la thermodynamique au bilan énergétique	55
4.1.2. cas d'un réacteur ouvert en régime permanent	56
4.1.3. cas d'un réacteur fermé	64
4.2. Progression Optimale de Température	65
4.3. emballement thermique	70
annexes	77
formulaire mathématique	77
principes de quelques méthodes numériques	78
nomenclature	83
glossaire	85
références bibliographiques	86
ce qu'il faut retenir	87

liste des exercices

 exercice 1-1 : Reformage du méthane à la vapeur d'eau	7
 exercice 1-2 : Coefficient stœchiométrique	8
 exercice 1-3 : Oxydation complète du méthane	9
 exercice 1-4 : Oxydation partielle du méthane en gaz de synthèse	10
 exercice 1-5 : Avancements	11
 exercice 2-1 : Réaction d'ordre 1 dans un réacteur fermé uniforme	17
 exercice 2-2 : Fabrication de l'acétate de n-butyle	18
 exercice 2-3 : Fabrication de l'acétate d'éthyle	18
 exercice 2-4 : Réacteur fermé en phase gazeuse	20
 exercice 2-5 : Réacteur agité continu en phase gazeuse	21
 exercice 2-6 : Réacteur agité continu en phase gazeuse	22
 exercice 2-7 : Réacteur piston en phase gazeuse	23
 exercice 2-8 : Décomposition de l'acétaldéhyde dans un réacteur tubulaire	24
 exercice 2-9 : Dimensionnement d'un réacteur en phase liquide	26
 exercice 2-10 : Réacteur piston en phase gazeuse ; comparaison avec un RPA	27
 exercice 2-11 : Réaction autocatalytique : optimisation de la conversion	30
 exercice 2-12 : Réacteur piston avec recyclage optimal	32
 exercice 2-13 : Optimisation technico-économique d'un réacteur	35
 exercice 2-14 : Optimisation de rendement	37
 exercice 2-15 : Réactions consécutives	39
 exercice 3-1 : DTS et conversion chimique	51
 exercice 4-1 : Ordres de grandeur des variations d'énergie potentielle et d'énergie cinétique	55
 exercice 4-2 : Réactions exothermiques consécutives dans un réacteur piston	57
 exercice 4-3 : Bilan thermique dans un réacteur à recyclage avec échangeur extérieur	58
 exercice 4-4 : Saponification : estimation de la surface d'un échangeur de chaleur	59
 exercice 4-5 : Fabrication du chlorure d'allyle dans un réacteur tubulaire pseudo-isotherme	60
 exercice 4-6 : Fabrication d'huiles siccatives à partir d'huile de ricin	65
 exercice 4-7 : Réaction exothermique renversible	67
 exercice 4-8 : Stabilité thermique d'un réacteur	70

introduction

Si l'on veut définir ce qu'est le Génie de la Réaction Chimique (GRC), on peut se reporter à la définition qu'en donne le Professeur Jacques VILLERMAUX dans le premier chapitre de son ouvrage du même nom :

"C'est une branche du génie des procédés qui traite des méthodes de mise en œuvre rationnelle des transformations de la matière et des appareils dans lesquels sont conduites les réactions : les réacteurs.

En général, le réacteur ne représente pas la plus grosse part de l'investissement dans un procédé industriel. Et pourtant ses caractéristiques de fonctionnement conditionnent les installations placées en amont (préparation des charges de réactif, choix de la température et de la pression) et les dispositifs placés en aval pour la séparation des produits notamment. Une amélioration de quelques points de rendement du réacteur peut donc se traduire par un abaissement notable des coûts d'investissement et de production. En ce sens, on peut dire que le réacteur est véritablement le "cœur du procédé", qui requiert toute l'attention de l'ingénieur."

Cette position du réacteur au cœur du procédé est illustrée sur la Figure 1.

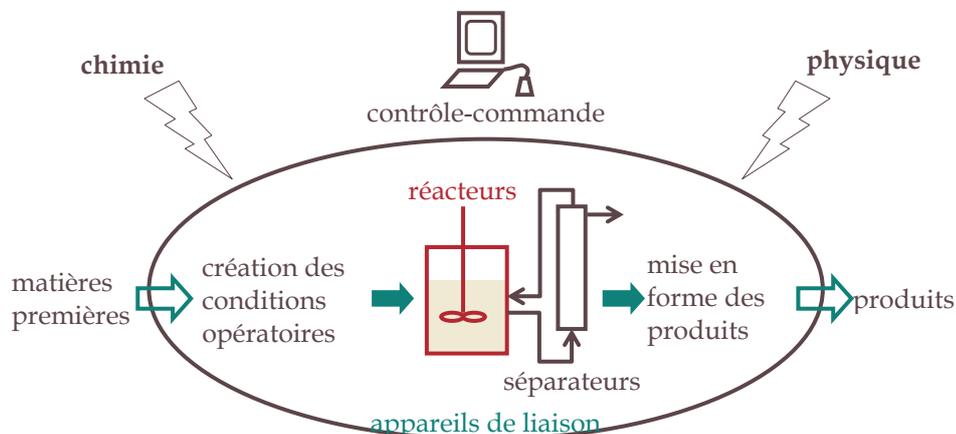


Figure 1 : Le réacteur au cœur du procédé.

Le Professeur Octave LEVENSPIEL précise dans la préface de son livre les objectifs du Génie de la Réaction Chimique :

"Chemical reaction engineering is the branch of engineering that is concerned with the exploitation of chemical reactions on a commercial scale for purposes other than the production of power. Here the goal is the successful design of chemical reactors, and this is achieved by knowing what a reactor can produce and by knowing how this product can be controlled to suit requirements. (...)

The primary problem facing the engineer in chemical reaction engineering is to decide which of the many possible design alternatives is the most favorable."

Comme l'indique Daniel SCHWEICH dans la préface de son ouvrage, le Génie de la Réaction Chimique n'est nullement un **recueil de recettes**, mais s'efforce de présenter une **méthode**. On peut retrouver cette méthode dans l'épilogue du livre du Professeur Jacques VILLERMAUX, intitulé "la voie royale".

☞ classification des réactions et des réacteurs

Puisque le Génie de la Réaction Chimique traite des appareils (les réacteurs) dans lesquels sont conduites les réactions, pour organiser la connaissance concernant les procédés de transformation chimique, on propose généralement une classification. Celle-ci se situe en fait à deux niveaux : la réaction et le réacteur.

Une classification pour les réactions peut s'appuyer sur différents critères :

- ✓ le nombre de phases en présence :
 - 1 seule phase (fluide), on parlera alors de réaction (ou réacteur) homogène,
 - plusieurs phases, on parlera alors de réaction (ou réacteur) hétérogène ou polyphasique ;
- ✓ le nombre de réactions ayant lieu :
 - 1 seule réaction,
 - plusieurs réactions : présence de réactions compétitives (parallèles), consécutives ;
- ✓ l'équilibre de la réaction (principale) :
 - réaction totale,
 - réaction réversible ;
- ✓ la thermicité de la réaction (principale) :
 - réaction endothermique,
 - réaction athermique,
 - réaction exothermique.

exemples

chloration de l'éthylène

nitration des aromatiques

synthèse de SO₃

chloration du benzène

polymérisation du styrène

synthèse du méthanol

déshydrogénation de l'éthylbenzène

estérification de l'éthanol

oxydation de l'orthoxyène en anhydride phtalique

Pour les réacteurs, les principaux critères sont les suivants :

- ✓ évolution dans le temps :
 - fonctionnement en régime transitoire (opérations discontinues),
 - fonctionnement en régime permanent/stationnaire (opérations continues) ;
- ✓ circulation du mélange réactionnel :
 - réacteur fermé,
 - réacteur semi-fermé,
 - réacteur ouvert ;
- ✓ degré de mélange :
 - réacteur parfaitement agité,
 - réacteur piston,
 - et tous les cas intermédiaires.

☞ technologie des réacteurs

La variété des technologies de réacteurs rend impossible une présentation exhaustive ; on peut toutefois donner quelques exemples de grands types de réacteurs monophasiques utilisés industriellement.

La Figure 2 montre le premier des grands types de réacteurs industriels : le réacteur agité en phase liquide.

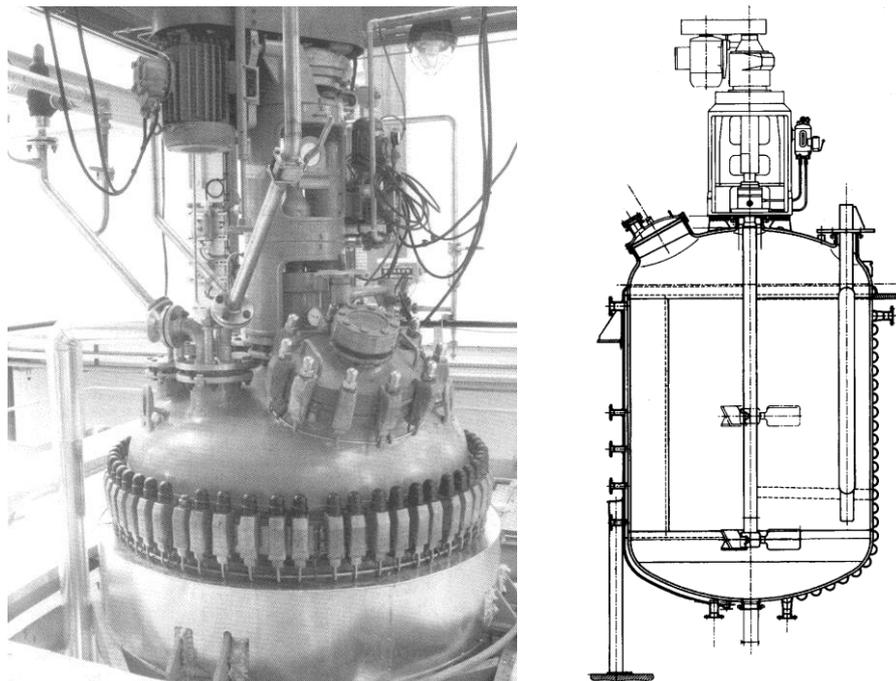
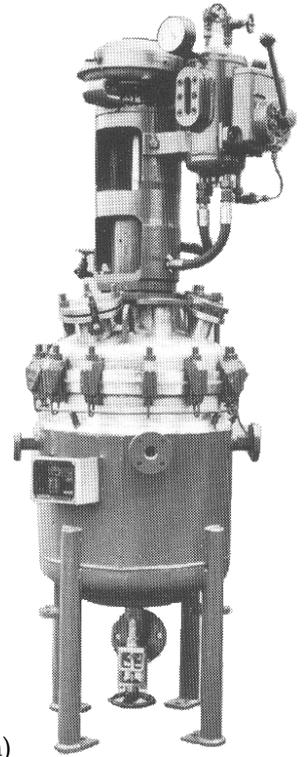


Figure 2 : Réacteur de type cuve agitée. □ TRAMBOUZE pages 74-75

Comme l'illustrent la Figure 2 et la Figure 3, un tel réacteur comporte trois éléments essentiels :

- ✓ un récipient capable de contenir le volume réactionnel : c'est généralement une cuve cylindrique, dont le fond peut avoir une forme plus ou moins arrondie ;
- ✓ un système d'agitation permettant de maintenir une composition la plus uniforme possible dans le milieu réactionnel et de faciliter les échanges thermiques : le système d'agitation¹ comprend un mobile, un arbre et un moteur ;
- ✓ une surface d'échange pour le maintien en température² du milieu réactionnel, qui peut se présenter sous divers types de forme, comme illustré sur la Figure 4 :
 - la double enveloppe est relativement simple à réaliser, mais n'offre que des surfaces d'échange limitées ($1,5$ à $2,5 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$) et le coefficient d'échange est faible (60 à $350 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$),
 - le serpentin extérieur (Figure 3-b & Figure 3-e) permet d'atteindre des coefficients d'échange plus élevés,
 - le serpentin intérieur permet d'obtenir de relativement bons coefficients d'échange (700 à $800 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$), mais sa surface est limitée et sa présence peut gêner l'agitation et générer des problèmes d'encrassement,
 - l'échangeur externe permet d'atteindre à la fois des surfaces importantes (10 à $50 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$) et des coefficients d'échange élevés (1000 à $3000 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$), mais ne peut être utilisé pour des produits sensibles du fait du fort cisaillement lors de la circulation externe, de plus le coût d'investissement est nettement plus élevé qu'avec les technologies précédentes.



(a)

Figure 3 : Réacteur agité à double enveloppe De Dietrich®.

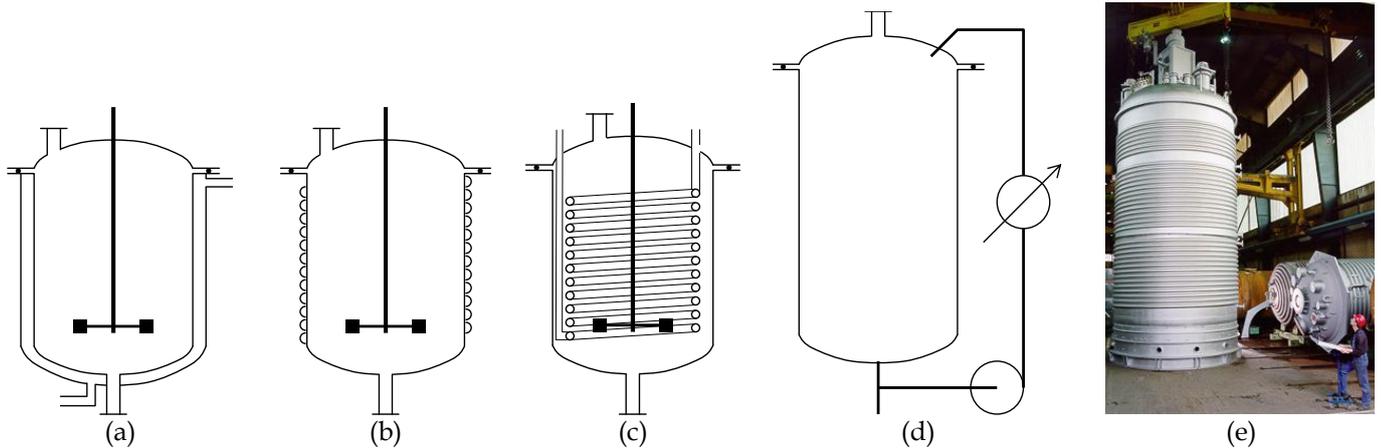


Figure 4 : Divers types de système de maintien en température des réacteurs agités.
 (a) double enveloppe ; (b) serpentin extérieur ; (c) serpentin intérieur ; (d) échangeur externe.
 (e) Cuves de réacteurs agités à serpentin extérieur De Dietrich®.

La réalisation d'un réacteur agité en phase gazeuse peut se limiter à une enceinte dans laquelle on injecte ces gaz à grande vitesse. On peut éventuellement utiliser des systèmes pour faciliter le mélange tels que le mélangeur statique illustré sur la Figure 5.

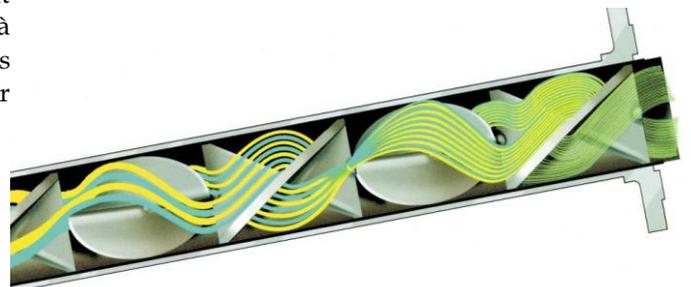


Figure 5 : mélangeur statique Axflow®.

¹ Pour plus de détails, le lecteur se reportera au cours sur l'hydrodynamique de l'unité d'enseignement CGP102, ou à tout autre document concernant l'agitation.

² Pour plus de détails, le lecteur se reportera au cours sur les échanges thermiques de l'unité d'enseignement CGP103, ou à tout autre document concernant le sujet.

Le second grand type de réacteur industriel est le réacteur tubulaire. Comme son nom l'indique, le réacteur tubulaire est un simple tube, dont la longueur est au moins **100 fois** supérieure à son diamètre. En outre, pour assurer un bon écoulement proche du piston, le nombre de Reynolds caractéristique doit être d'au moins 10^4 .

En ce qui concerne l'échange de chaleur, pour les températures modérées ($< 500^\circ\text{C}$), on utilise un système de tubes concentriques (co-axiaux) avec une circulation de fluide caloporteur (Figure 6-a) ; tandis que pour les températures élevées ($> 500^\circ\text{C}$), on placera le tube dans un four (Figure 6-b).

La Figure 7 montre un réacteur tubulaire industriel (au premier plan).

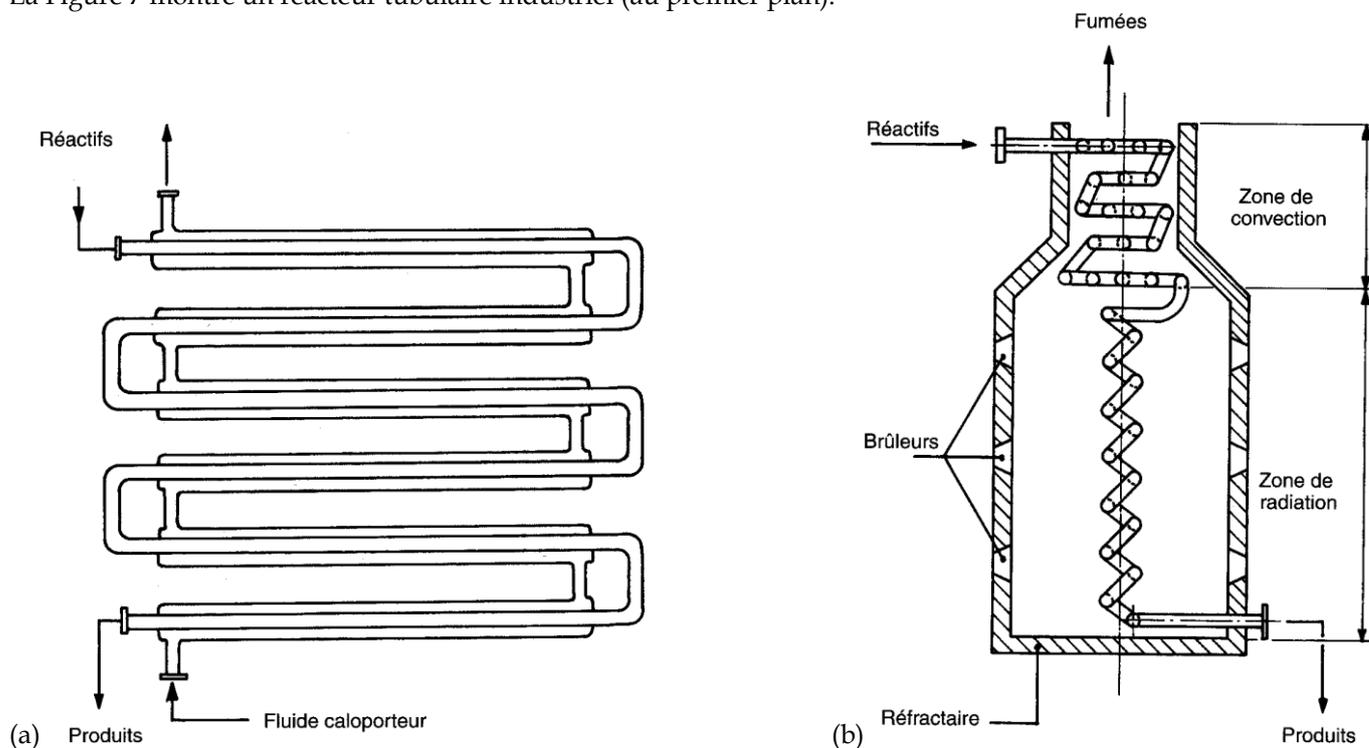


Figure 6 : Les deux types de réacteurs tubulaires.
(a) à température modérée ; (b) à température élevée. TRAMBOUZE pages 104-105

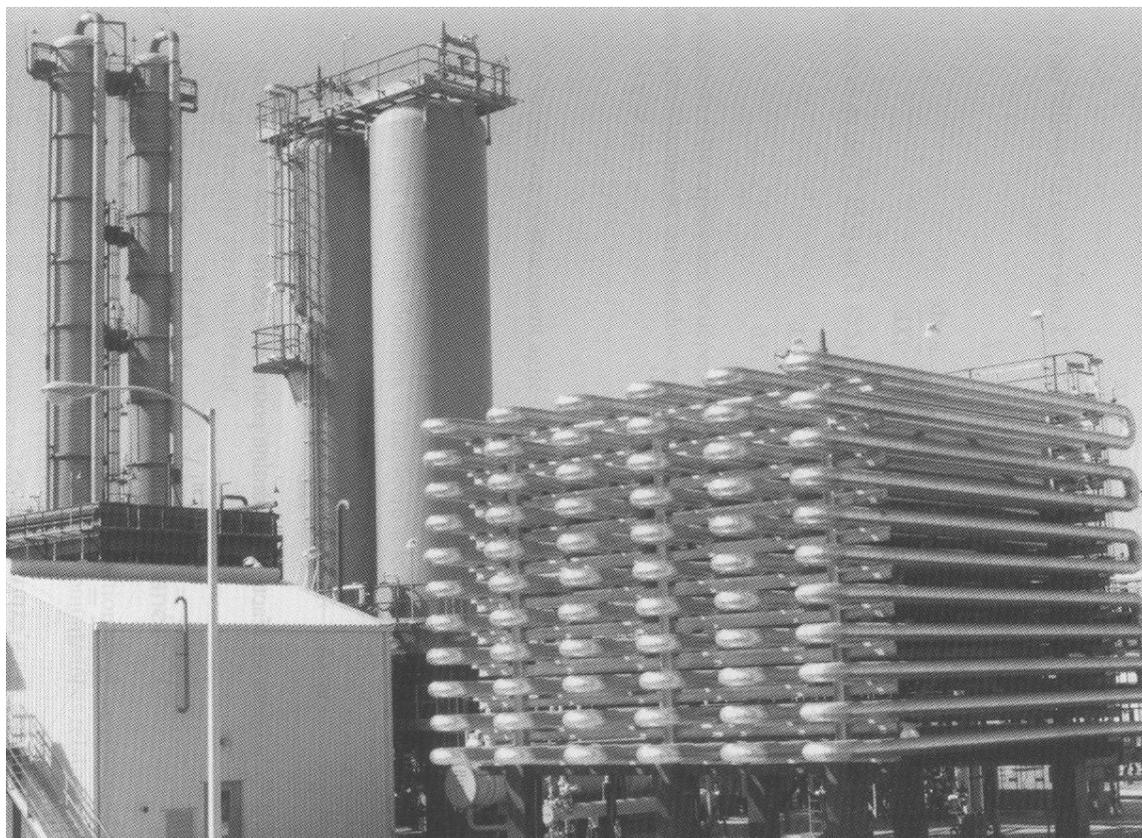


Figure 7 : Ensemble réactionnel d'un procédé de dimérisation d'oléfines (Dimersol) mettant en œuvre 2 étages de réacteurs agités (ballons verticaux avec recirculation) et un réacteur tubulaire (au premier plan à droite). TRAMBOUZE page 145

Le choix du matériau de construction d'un réacteur est un compromis entre sa résistance (chimique, mais aussi thermique, voire mécanique) et son coût. L'acier, l'inox et la fonte sont très répandus comme matériau de construction des réacteurs. Dans certains cas l'acier pourra être émaillé (Figure 8), ou encore vitrifié, le verre étant inerte vis-à-vis de tous les produits chimiques, sauf l'acide fluorhydrique et les solutions alcalines chaudes. L'acier peut également être revêtu d'un polymère si celui-ci est compatible avec les solvants utilisés ; le téflon (PTFE) est inerte vis-à-vis de tous les produits, mais son utilisation est limitée par la température et son prix.

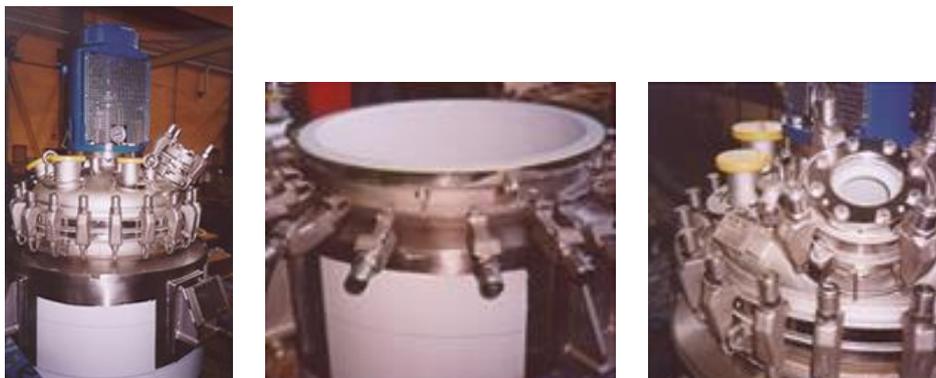


Figure 8 : Réacteur émaillé De Dietrich®.

Même si le réacteur agité et le réacteur tubulaire sont les plus utilisés à l'échelle industrielle, bien des innovations technologiques existent. Par exemple, la société Alpha-Laval et le laboratoire de recherche LGC de Toulouse ont étudié un réacteur à plaques (Figure 9), à la fois réacteur multi-fonctionnel et procédé intensifié.

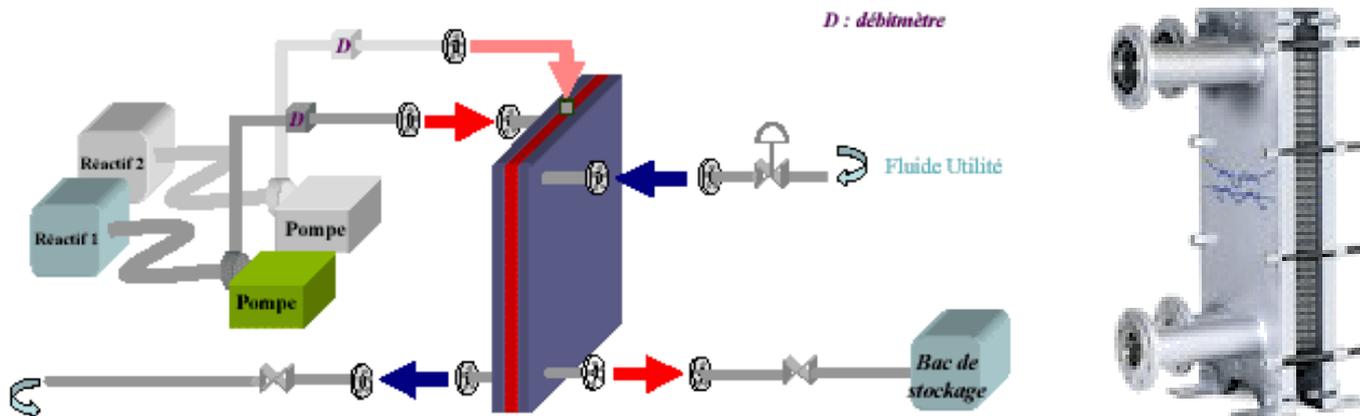


Figure 9 : Réacteur / échangeur à plaques.  BENAÏSSA³ & Alpha-Laval⁴

[plan du cours](#)

Le premier chapitre fera le point sur les notions de base du Génie de la Réaction Chimique, avec les définitions des grandeurs caractérisant une réaction chimique (coefficients stœchiométriques, taux de conversion et avancement) ; et les éléments de base de cinétique chimique (vitesse de réaction, lois usuelles, liens avec la thermodynamique).

Le deuxième chapitre sera consacré aux réacteurs idéaux isothermes. Les bilans de matière seront explicités dans plusieurs cas classiques : réacteur agité discontinu, réacteurs continus parfaitement agité ou à écoulement piston ; avant de détailler le comportement de ces réacteurs idéaux lorsqu'ils sont le siège d'une seule ou de plusieurs réactions, et d'aborder le problème de l'optimisation de la conversion ou du rendement.

Le troisième chapitre traitera de l'étude de l'écoulement dans les réacteurs réels grâce aux mesures de Distribution des Temps de Séjour (DTS) : après la description de la méthode et de la fonction de distribution associée, le diagnostic des écoulements et leur modélisation seront étudiés.

Le quatrième et dernier chapitre s'intéressera aux effets thermiques dans les réacteurs : l'écriture des bilans d'énergie sera détaillée, puis la Progression Optimale de Température (POT) et le problème de l'emballement thermique seront abordés.

Les notions abordées dans les chapitres 2 et 3 seront mises en pratique lors des séances de Travaux Pratiques expérimentaux.

Les exercices 2-3 et 4-5 feront l'objet de séances de Travaux Pratiques de simulation.

³ Wassila BENAÏSSA, Nadine GABAS, Michel CABASSUD, Michel DEMISSY, Douglas CARSON "Étude d'une réaction exothermique en vue de sa mise en œuvre dans un réacteur continu intensifié" ; 10^{ème} Congrès de la Société Française de Génie des Procédés, septembre 2005, Toulouse ; publié dans le CD-ROM "Récents Progrès en Génie des Procédés", volume 92, article C-5 (ISBN 2-910239-66-7), Ed. SFGP, Paris, France (2005)

⁴ www.alfalaval.com

Chapitre 1 : notions de base du Génie de la Réaction Chimique

Il s'agit en quelque sorte ici de définir le vocabulaire du Génie de la Réaction Chimique.

1.1. DÉFINITIONS ET NOTATIONS

Ce paragraphe fait le point sur les notations utilisées dans le présent document. Ce sont généralement celles préconisées par la Fédération Européenne de Génie Chimique (EFCE), et que l'on retrouve dans les ouvrages de Jacques VILLERMAUX, Daniel SCHWEICH et Pierre TRAMBOUZE.

1.1.1. notations générales

Dans tout ce document, l'indice j fera référence à l'espèce chimique concernée ; tandis que l'indice i précisera la réaction (s'il y en a plusieurs).

De façon générale, pour décrire la composition d'un mélange réactionnel, les grandeurs pertinentes sont les grandeurs molaires :

nombre de moles n en réacteur fermé

débit (flux) molaire F en réacteur ouvert

Le titre molaire d'un gaz j sera noté y_j et le titre molaire d'une espèce condensée x_j .

$$y_j = \frac{n_j}{n_{total}} \text{ ou } y_j = \frac{F_j}{F_{total}}$$

1.1.2. coefficient stœchiométrique

Le coefficient stœchiométrique de l'espèce j dans la réaction numéro i sera noté : ν_{ij} . C'est un nombre, il est donc sans dimension ; et c'est un nombre algébrique : négatif pour les réactifs et positif pour les produits.

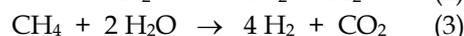


exercice 1-1 : Reformage du méthane à la vapeur d'eau

Les 5 constituants mis en jeux sont numérotés de la façon suivante :

$j = 1$ pour CH_4 $j = 2$ pour H_2O $j = 3$ pour H_2 $j = 4$ pour CO $j = 5$ pour CO_2

Les réactions sont les suivantes :



↳ Comment doit-on noter le coefficient stœchiométrique du CO_2 dans la 2^e réaction, combien vaut-il ?

↳ Que désigne ν_{33} et combien vaut-il ?

↳ Combien vaut ν_{12} ?

Ainsi, la variation du nombre de moles (parfois appelée dilatation stœchiométrique) au cours d'une réaction i sera :

$$\Delta v_i = \sum_j v_{ij}$$

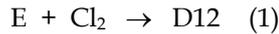
 **exercice 1-1** : Reformage du méthane à la vapeur d'eau (suite)

↳ Quelle est la dilatation stœchiométrique de la réaction (3) ?

 **exercice 1-2** : Coefficient stœchiométrique

 d'après SCHWEICH

L'oxychloration de l'éthylène (E) en chlorure de vinyle (CV) et dichloréthane symétrique (D12) s'effectue selon les réactions ci-dessous :



Les 7 constituants mis en jeu seront numérotés de la façon suivante :

$$\begin{array}{llll} j = 1 \text{ pour E} & j = 2 \text{ pour CV} & j = 3 \text{ pour D12} & j = 4 \text{ pour Cl}_2 \\ j = 5 \text{ pour HCl} & j = 6 \text{ pour O}_2 & j = 7 \text{ pour H}_2\text{O} & \end{array}$$

↳ Comment doit-on noter le coefficient stœchiométrique de CV ; combien vaut-il ?

↳ Donner la notation et la valeur du coefficient stœchiométrique de HCl dans chaque réaction.

↳ Combien vaut Δv_3 ? Dans quelles conditions la réaction correspondante est-elle favorisée ?

1.1.3. taux de conversion

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

$$n_A = n_{A0} \cdot (1 - X_A) \quad \text{en réacteur fermé}$$

$$F_A = F_{A0} \cdot (1 - X_A) \quad \text{en réacteur ouvert}$$

L'indice 0 correspond à l'état de référence. L'état de référence choisi est le plus souvent l'instant initial dans le cas d'une opération discontinue, et l'entrée du réacteur pour une opération continue en régime permanent.

 Dans le cas d'une réaction en phase gazeuse, l'état de référence retenu pourra être l'état standard (pression $P^0 = 1 \text{ bar}$) à la température de référence* ; avec la composition initiale dans le cas d'une opération discontinue, ou l'entrée du réacteur pour une opération continue en régime permanent.

On peut alors exprimer le nombre de moles ou le flux molaire de n'importe quelle espèce j :

 en réacteur fermé

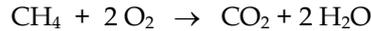
en réacteur ouvert

 Pour simplifier l'écriture, on s'arrange pour écrire la réaction de telle sorte que le coefficient stœchiométrique du réactif clé soit égal à -1.

* Dans la plupart des tables de données thermodynamiques, la température de référence est $T^0 = 298 \text{ K}$.

**exercice 1-3 : Oxydation complète du méthane**

On réalise la réaction ci-dessous dans un réacteur en régime permanent. Ce réacteur est alimenté en continu par 15 mol h⁻¹ de méthane, 35 mol h⁻¹ de dioxygène pur et 5 mol h⁻¹ d'eau.



↳ Quel est le réactif limitant dans ce cas ?

↳ Pour un taux de conversion de 80% de ce réactif limitant, calculer les flux molaires sortants du réacteur.

1.1.4. avancements

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

$$dn_{ij} = \nu_{ij} \cdot d\xi_i \quad \text{ou encore} \quad \xi_i = \frac{n_j - n_{j0}}{\nu_{ij}} \Bigg|_{\text{réaction } i}$$

Pour une transformation finie, avec plusieurs réactions ayant lieu simultanément,



en réacteur fermé

en réacteur ouvert

L'avancement présentant l'inconvénient majeur d'avoir une dimension, qui de plus n'est pas la même en réacteur fermé [ξ en mol] ou ouvert [ξ' en mol s⁻¹], on définit un avancement normalisé (parfois appelé avancement généralisé) pour chaque réaction, noté X_i :

$$X_i = \frac{\xi_i}{n_0} \quad \text{en réacteur fermé}$$

$$X_i = \frac{\xi'_i}{F_0} \quad \text{en réacteur ouvert}$$

↳ En présence d'inertes, c'est-à-dire d'espèces n'étant mise en jeu dans aucune réaction, n_0 est le nombre total de moles d'espèces présentes HORS inertes à l'état de référence ; F_0 est le flux molaire entrant total HORS inertes. On notera n_I et F_I respectivement le nombre de moles et le flux molaire d'inertes.

Finalement,

$$n_j = n_{j0} + n_0 \cdot \sum_i \nu_{ij} \cdot X_i \quad \text{en réacteur fermé}$$

$$F_j = F_{j0} + F_0 \cdot \sum_i \nu_{ij} \cdot X_i \quad \text{en réacteur ouvert}$$



L'avancement vrai ξ n'étant dans la pratique pratiquement jamais utilisé en GRC, par abus de langage, on nommera souvent l'avancement généralisé X_i de la réaction i , simplement avancement de la réaction i .



exercice 1-4 : Oxydation partielle du méthane en gaz de synthèse

Dans un réacteur ouvert fonctionnant en régime permanent, on injecte $25 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$ de méthane et $100 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$ d'air.* Les réactions qui ont lieu sont les suivantes :



↪ Déterminer les avancements normalisés des trois réactions sachant que le flux sortant du réacteur contient 2,9% de méthane, 1,8% d'oxygène, 53,4% d'azote, 1,6% de CO_2 , 9,3% d'eau, 18,6% d'hydrogène, 12,4% de CO (% molaires).

☞ Ce résultat est général :

$$n_{total} = n_I + n_0 \cdot \left(1 + \sum_i \Delta v_i \cdot X_i \right) \quad \text{en réacteur fermé}$$

$$F_{total} = F_I + F_0 \cdot \left(1 + \sum_i \Delta v_i \cdot X_i \right) \quad \text{en réacteur ouvert}$$

* Nm^3 signifie "normo mètres cubes", c'est-à-dire que le volume est mesuré dans les conditions normales, soit à la pression standard ($P^0 = 1 \text{ bar}$) et à la température de 0°C (273 K). On rappelle que le volume molaire d'un gaz parfait dans les conditions normales vaut $22,4 \text{ L mol}^{-1}$.

**exercice 1-5 : Avancements**

On s'intéresse aux réactions de l'exercice 1-2. Elles sont réalisées dans un réacteur fonctionnant en continu et alimenté par un mélange éthylène-chlore-air.

↳ Exprimer (littéralement uniquement) les flux molaires de chaque espèce en sortie de réacteur, en fonction des flux molaires entrants ($F_{E,0}$, $F_{Cl_2,0}$ et $F_{air,0}$) et des avancements normalisés des 3 réactions (X_1 , X_2 et X_3).

1.1.5. volume et débit volumique

Le dimensionnement d'un réacteur implique généralement le calcul d'un volume V ou d'un débit volumique Q_v .

Dans la mesure où l'on dispose d'une équation d'état donnant le volume molaire des différents constituants, et en l'absence d'effet de mélange sur le volume, on peut démontrer :

$$V = \beta \cdot V_0 \cdot \left(1 + \sum_i \alpha_i \cdot X_i \right) \quad \text{en réacteur fermé}$$

où V_0 est le volume du milieu réactionnel dans l'état de référence

$$Q_v = \beta \cdot Q_{v0} \cdot \left(1 + \sum_i \alpha_i \cdot X_i \right) \quad \text{en réacteur ouvert en régime permanent}$$

où Q_0 est le débit volumique dans l'état de référence

Le coefficient β est appelé facteur d'expansion physique, et les coefficients α_i sont les facteurs d'expansion chimique correspondants à chaque réaction i . Le Tableau 1 donne les valeurs de ces coefficients dans des cas simples.

Tableau 1 : Facteurs d'expansion physique et chimiques.

état	β	α_i
gaz parfait	$\frac{P^0}{P} \cdot \frac{T}{T^0}$	$\frac{\Delta v_i}{1+I}$
liquide indilatable	1	0
liquide idéal	fonction de $\frac{T}{T^0}$, mais proche de 1	$C_0 \cdot \sum_j v_{ij} \cdot v_j^0$

où v_j^0 est le volume molaire partiel de l'espèce j dans l'état de référence

et I est le rapport d'inertes : $I = \frac{n_I}{n_0}$ en réacteur fermé et $I = \frac{F_I}{F_0}$ en réacteur ouvert

☞ On verra dans les exercices du chapitre 2 qu'il est préférable de retrouver l'équation adaptée à chaque situation.

1.2. RAPPELS DE THERMODYNAMIQUE

Pour la suite de ce cours, il est nécessaire de savoir :

- ✓ calculer une enthalpie de réaction et d'une constante d'équilibre à partir de données issues de tables thermodynamiques,
- ✓ exprimer une constante d'équilibre en fonction notamment de la composition du mélange réactionnel,
- ✓ prédire les conditions opératoires susceptibles de favoriser la réaction (au sens thermodynamique).

1.3. NOTIONS UTILES DE CINÉTIQUE CHIMIQUE

Cette partie se limitera au rappel de la définition des vitesses de réaction et à une présentation des différentes formes de lois cinétiques classiquement rencontrées. Pour plus de détails, en particulier sur l'obtention de ces lois cinétiques (par expérimentation ou par modélisation à partir des processus élémentaires), le lecteur pourra se référer à la seconde partie de l'unité d'enseignement CGP107 ou bien consulter les ouvrages de références listés à la fin de ce document, ou à tout autre ouvrage de base en cinétique chimique.

1.3.1. définition des vitesses de réaction

On définit la vitesse r_i d'une réaction i comme suit :

$$r_i = \frac{1}{V} \cdot \frac{d\xi_i}{dt}$$

V étant le volume réactionnel

Cette vitesse se quantifie donc en mol m⁻³ s⁻¹.

Par conséquent la variation du nombre de moles d'espèce j due à la réaction i est :



Ainsi la variation du nombre de moles d'espèce j due à l'ensemble des réactions est :

La vitesse r_j est ainsi le nombre de moles de j transformées par unité de temps et volume de milieu réactionnel, toujours positif.

☞ Dans le cas d'une réaction mettant en jeu un catalyseur solide, la vitesse de réaction sera généralement définie comme une masse de réactif consommé par unité de temps et de masse de catalyseur.

1.3.2. formes usuelles des lois cinétiques

Dans les cas simples, la vitesse de réaction peut se mettre sous la forme :

$$r_i = k_i \cdot \prod_j C_j^{\chi_{ij}} \quad \text{en phase liquide ou gazeuse}$$

$$r_i = k_i \cdot \prod_j P_j^{\chi_{ij}} \quad \text{en phase gazeuse}$$

C_j étant la concentration en espèce j dans un liquide et P_j la pression partielle d'espèce j dans un gaz.

χ_{ij} est l'ordre par rapport à l'espèce j dans la réaction numéro i . Quelques exemples sont donnés dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Exemples d'expression des lois de vitesse dans des cas simples en phase liquide.

type de réaction	vitesse de réaction
$A \rightarrow \text{produits}$	$r = k \cdot C_A$
$2A \rightarrow \text{produits}$	$r = k \cdot C_A^2$
$A + B \rightarrow \text{produits}$	$r = k \cdot C_A \cdot C_B$
$A \rightarrow \text{produits}$	$r = k \cdot C_A^2$
$A \rightarrow \text{produits}$	$r = k$
$A \rightarrow P$	$r = k \cdot C_A \cdot C_P$



Il ne faudrait pas croire que l'expression de la vitesse d'une réaction est toujours de ce type. Par exemple pour la réaction de fabrication de l'acétone par déshydrogénation catalytique de l'isopropanol en phase gazeuse $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{H}_2$, la vitesse de réaction globale s'exprime selon :

$$r = k_1 \cdot \frac{k_2 \cdot P_i \cdot P_{\text{H}_2}^{1/2}}{\left(k_3 \cdot \sqrt{P_{\text{H}_2}} + k_4 \cdot P_{\text{H}_2} + k_5 \cdot P_i\right)^2}$$
 (où P_i est la pression partielle d'isopropanol et P_{H_2} la pression partielle de dihydrogène). Dans ce genre de cas la notion d'ordre n'existe d'ailleurs plus.

☞ constante de vitesse

k est appelée constante de vitesse, son unité dépend de la valeur des χ_{ij} et du type de phase concernée.

Par exemple si $r = k \cdot C_A$, k s'exprime en s^{-1} ; si $r = k \cdot C_A \cdot C_B$, k s'exprime en $\text{m}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$; et si $r = k \cdot P_A^2$, k s'exprime en $\text{mol Pa}^{-2} \text{m}^{-3} \text{s}^{-1}$.

En réalité la constante de vitesse dépend de la température, généralement selon la loi d'Arrhenius :

$$k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{Ea}{R \cdot T}\right)$$

Ea est appelée énergie d'activation de la réaction et k_0 est le facteur pré-exponentiel. Ce sont des grandeurs supposées constantes.

1.3.3. cas des réactions réversibles

Dans les cas simples de réactions réversibles, c'est-à-dire pouvant se produire dans le sens direct ou dans le sens inverse, la constante d'équilibre K relie les constantes de vitesse dans le sens direct k et dans le sens inverse k' selon :

$$K = \frac{k}{k'}$$

Chapitre 2 : réacteurs idéaux isothermes

Nous abordons maintenant la grammaire du Génie de la Réaction Chimique, soit pour reprendre les termes du Petit Robert*, l'ensemble des règles de cet *art*.

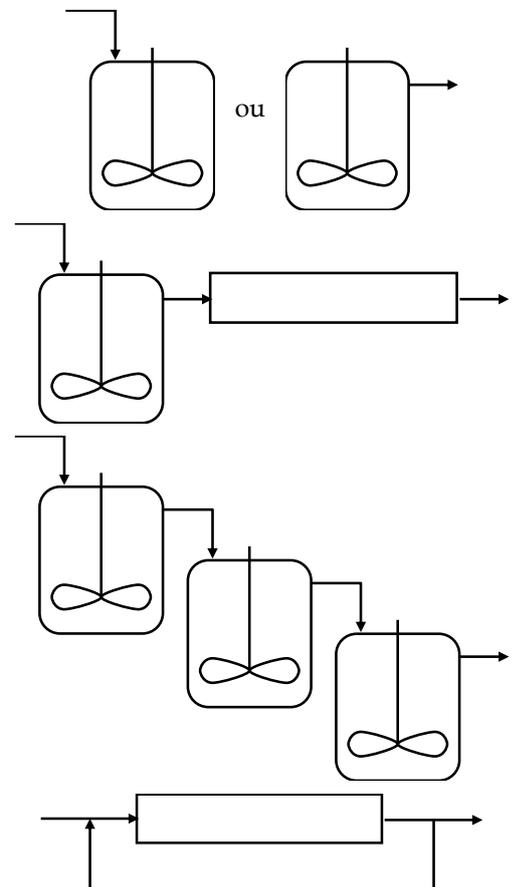
Les réacteurs dits idéaux sont au nombre de trois :



- ✓ le réacteur fermé (*batch reactor*) : Son idéalité tient dans le fait que les grandeurs qui le caractérisent (composition, température, etc.) sont **uniformes**. Il fonctionne en discontinu.
- ✓ le réacteur parfaitement agité - RPA (*constant flow stirred tank reactor - CFSTR*) : C'est la version continue du précédent. Ainsi non seulement les grandeurs qui le caractérisent sont **uniformes**, mais elles sont en outre **constantes dans le temps** (régime permanent).
- ✓ le réacteur piston (*plug flow reactor*) : Il fonctionne lui aussi en régime permanent ; mais contrairement au précédent, les tranches de fluide y entrent successivement et y progressent les unes derrière les autres sans se mélanger.

Il existe des déclinaisons classiques de ces trois réacteurs idéaux :

- ✓ le RPA semi-fermé
- ✓ l'association d'un RPA et d'un réacteur piston
- ✓ la cascade de RPA
- ✓ le réacteur piston à recyclage



* Le Nouveau Petit Robert, Ed. Le Robert, Paris, 1993

✍ écriture des bilans sur les réacteurs

Le bilan de matière global sur un système quelconque s'écrit en terme de débits (flux) massiques :

$$Q_m^e = Q_m^s + \frac{dm}{dt}$$

En régime permanent, il n'y a pas de terme d'accumulation. Pour un système fermé, il n'y a pas de termes d'entrée ni sortie.

Le bilan en espèce j sur un système réactif quelconque* s'écrit en terme de débits (flux) molaires :

$$F_j^e + F_j^{production} = F_j^s + \frac{dn_j}{dt}$$

Le mot *production* s'entend ici au sens large : il peut s'agir d'une production comme produit d'une réaction chimique, ou au contraire d'une consommation (production négative) en tant que réactif. De sorte que :

On a vu au chapitre précédent que $\left. \frac{dn_j}{dt} \right|_{réactions} = \mathcal{R}_j \cdot V$.

D'où le bilan en espèce j sur un système quelconque :

 La vitesse de réaction dépendant de la composition du mélange et de sa température, ce bilan ne peut s'écrire ainsi que **sur un volume dont la composition et la température sont uniformes**.

 Les lois de vitesse s'exprimant en fonction de concentrations, il faut relier ces dernières aux nombres de moles ou aux flux molaires :

✓ en réacteur fermé uniforme : $C_j = \frac{n_j}{V}$

✓ en réacteur ouvert en régime permanent : $C_j = \frac{F_j}{Q_v}$

Les expressions de V et Q_v ont été vues page 11.

* Le bilan comportera un terme supplémentaire en présence de dispersion axiale (cf. chapitre 3).

2.1. RÉACTEURS IDÉAUX SIÈGES D'UNE SEULE RÉACTION

Dans cette partie on suppose qu'une seule réaction a lieu au sein du réacteur.

2.1.1.1. réacteur fermé parfaitement agité

Dans un réacteur fermé parfaitement agité, il n'y a ni entrée ni sortie de matière, donc le bilan en espèce j s'écrit :

$$v_j \cdot r \cdot V = \frac{dn_j}{dt}$$

Ou encore, si le volume V du milieu réactionnel peut être considéré comme constant :



exercice 2-1 : Réaction d'ordre 1 dans un réacteur fermé uniforme

On met en œuvre la réaction en phase liquide $A \rightarrow P$ (d'ordre 1 par rapport au réactif A : $r = k \cdot C_A$, avec $k = 0,5 \text{ min}^{-1}$) dans un réacteur fermé uniforme (contenant initialement 5 m^3 d'une solution de A dans un solvant inerte, avec une concentration $C_{A0} = 3 \text{ mol L}^{-1}$).

↳ Comment évolue la concentration en réactif A en fonction du temps ?

↳ Combien de temps faut-il pour atteindre un taux de conversion de A de 90% ? de 99% ? de 99,9% ?

exercice 2-2 : Fabrication de l'acétate de n-butyle

d'après DELACROIX

On désire produire, en discontinu, de l'acétate de n-butyle par estérification de l'alcool butylique en présence d'acide sulfurique (catalyseur). Le mélange initial contient n-butanol / acide acétique, dans les proportions molaires 4,97/1. Le catalyseur est l'acide sulfurique (0,032% en masse).

La vitesse de réaction est proportionnelle au carré de la concentration en acide acétique et la constante de vitesse à la température de travail (100°C) vaut $0,0174 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$. La masse volumique du mélange est supposée constante ($\rho = 0,75 \text{ kg/L}$), ainsi que le volume de la charge. Les masses molaires sont les suivantes : $M_{\text{AcAc}} = 60 \text{ g/mol}$; $M_{\text{BuOH}} = 74 \text{ g/mol}$.

↳ Déterminer le temps nécessaire pour une conversion de 50% de l'acide acétique.

exercice 2-3 : Fabrication de l'acétate d'éthyle

d'après DELACROIX

On veut réaliser à 100°C dans des conditions isothermes, l'estérification de l'acide acétique par l'alcool éthylique en acétate d'éthyle, à partir de 1 m^3 de solution aqueuse, de masse volumique 1030 kg/m^3 contenant 250 kg d'acide acétique, 500 kg d'alcool et 40 kg d'acide chlorhydrique (catalyseur).

La vitesse nette r est la différence entre la vitesse de l'estérification r_1 et la vitesse de la réaction inverse r_2 . Ces vitesses sont exprimées par les relations suivantes :

$$r_1 = k_1 \cdot (\text{AcAc}) \cdot (\text{EtOH}) \quad k_1 = 4,8 \cdot 10^{-4} \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

$$r_2 = k_2 \cdot (\text{AcOEt}) \cdot (\text{H}_2\text{O}) \quad k_2 = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

↳ En supposant qu'il n'y ait pas d'évaporation des réactifs ni des produits et que la masse volumique reste constante pendant tout le processus, déterminer le taux de conversion à l'équilibre et en fonction du temps.



exercice 2-4 : Réacteur fermé en phase gazeuse

d'après VILLERMAUX

Un réactif gazeux A , initialement pur, subit une décomposition $A \rightarrow B + C$ à pression et température constantes suivant une loi cinétique d'ordre zéro dans un réacteur fermé.

↳ *Comment évolue la conversion en fonction du temps ?*

2.1.1.2. réacteur parfaitement agité en régime permanent

Dans un réacteur parfaitement agité en régime permanent, il n'y a pas d'accumulation, donc le bilan en espèce j s'écrira :

$$F_j^e + v_j \cdot r \cdot V = F_j^s$$

Ou encore, si le débit volumique total Q peut être considéré comme uniforme :



où τ est le temps de passage*



exercice 2-5 : Réacteur agité continu en phase gazeuse

d'après VILLERMAUX

On s'intéresse à la pyrolyse de l'éthane vers 1000 K sous 1 bar. À cette température, la réaction est quasiment irréversible, et du premier ordre par rapport à l'éthane : $\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$ $k = 0,132 \text{ s}^{-1}$ à 1000 K

↳ Déterminer le volume du réacteur agité alimenté sous 1 bar par de l'éthane pur, dont le débit mesuré sous 1 bar et à 27°C est de $1 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, permettant d'atteindre un taux de conversion de l'éthane à la sortie de 73%.

* Le temps de passage τ est le temps nécessaire pour qu'un volume V équivalent à celui du réacteur traverse celui-ci avec un débit Q_v : $\tau = \frac{V}{Q_v}$.



exercice 2-6 : Réacteur agité continu en phase gazeuse

Un courant de gaz chaud contenant le réactif A (2 L/min ; 2 atm ; 677 K ; 1/6 de A et 5/6 d'inertes (fractions molaires)) et un courant de gaz froid contenant le réactif B pur (0,5 L/min ; 1,95 atm ; 330 K) sont introduits dans un réacteur parfaitement agité continu (0,75 L ; maintenu à 440 K ; sous 1,3 atm) où A et B réagissent selon la réaction $A + 2B \rightarrow 6R$. La vitesse de réaction est $r = k.C_A.C_B$. La pression partielle de A dans le courant de sortie est de 0,02899 atm.

↳ Déterminer le taux de conversion de A et de B dans le réacteur et la constante de vitesse de la réaction.

2.1.1.3. réacteur piston en régime permanent

Dans un réacteur en régime permanent, il n'y a pas d'accumulation ; en outre, dans une tranche infinitésimale de réacteur piston, on pourra considérer que la composition et la température sont uniformes ; donc le bilan en espèce j s'écrira :



Soit,

$$v_j \cdot r = \frac{dF_j}{dV}$$

Ou encore, si le débit volumique total Q peut être considéré comme uniforme :



☞ Formellement, le bilan en espèce j sur un réacteur fermé parfaitement agité ou sur un réacteur piston en régime permanent est similaire.



exercice 2-7 : Réacteur piston en phase gazeuse

On considère la réaction en phase gazeuse : $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{NO} \rightarrow 3 \text{NO}_2$, dont la vitesse est définie par $r = k \cdot C_{\text{N}_2\text{O}_5}$

(ordre 1) avec $k = 0,345 \cdot \exp\left[7850 \cdot \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T}\right)\right]$ en h^{-1} (T en K). Cette transformation est réalisée, en présence

d'azote, dans un réacteur tubulaire à alimentation continue, maintenu à température et pression constantes (150°C ; 1 atm). Le débit d'alimentation est 10 kmol/h, à 150°C sous 1 atm ; sa composition : 12,5% N_2O_5 , 12,5% NO , 75,0% N_2 (% molaire).

☞ Calculer le volume du réacteur nécessaire pour atteindre un taux de conversion de N_2O_5 de 50%.

↳ Serait-il réaliste de mettre en œuvre un réacteur de 10 cm de diamètre ?



exercice 2-8 : Décomposition de l'acétaldéhyde dans un réacteur tubulaire

d'après DELACROIX

On étudie la décomposition à la pression atmosphérique de l'acétaldéhyde dans un réacteur tubulaire à marche isotherme ($T = 518^\circ\text{C}$) sans inerte : $\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$

Le réacteur a un diamètre de 3,3 cm et une longueur de 80 cm. La cinétique est d'ordre 2 par rapport à l'acétaldéhyde et la constante de vitesse vaut $0,33 \text{ L s}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

↳ Quel débit faut-il utiliser pour obtenir une conversion est de 35% ?

2.1.2. maîtrise de la conversion

On se propose de dégager quelques tendances dans le choix du type de réacteur. Cette partie s'appuiera essentiellement sur des exemples.

2.1.2.1. comparaison des réacteurs idéaux

On peut déduire un comparatif qualitatif entre réacteurs idéaux à partir du cas particulier des bilans à volume (ou débit volumique) constant. Pour cela reprenons les expressions des bilans de matière dans les différents cas : 

✓ réacteur parfaitement agité (continu, en régime permanent) : $v_j \cdot r = \frac{C_j^s - C_j^e}{\tau}$

✓ réacteur fermé (parfaitement agité) : $v_j \cdot r = \frac{dC_j}{dt}$

✓ réacteur piston (en régime permanent) : $v_j \cdot r = \frac{dC_j}{d\tau}$

Ces tendances sont illustrées sur la Figure 10.

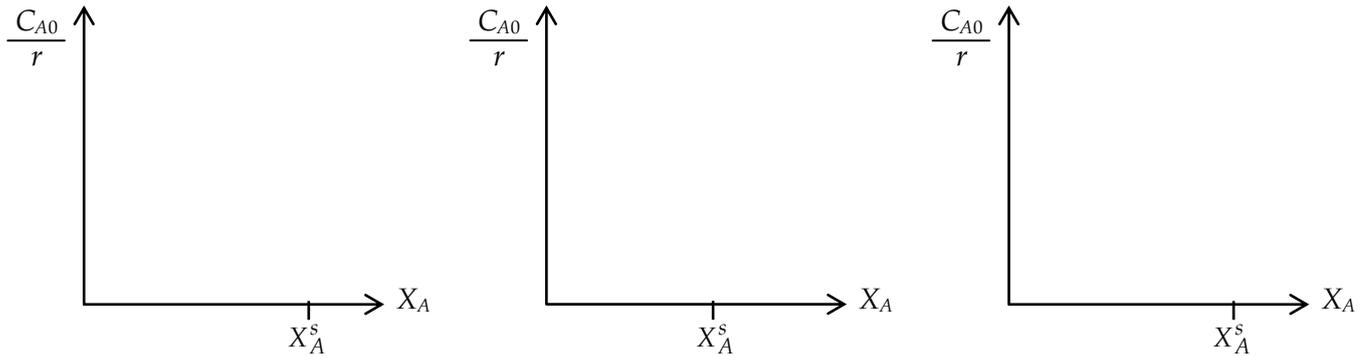


Figure 10 : Représentation graphique du temps de passage (ou durée d'opération) dans quelques cas classiques.



exercice 2-9 : Dimensionnement d'un réacteur en phase liquide

On a montré expérimentalement que la réaction $A + B \rightarrow C + D + E$ est du premier ordre par rapport à A et B , avec une constante de vitesse $k = 6 \text{ L mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$ à 80°C . On souhaite construire un réacteur pilote fonctionnant en continu pour étudier la possibilité de produire économiquement E à partir de deux solutions de A et de B dans l'eau : une solution 1 à 32,2% en masse de A & une solution 2 à 16,8% en masse de B .

On supposera que toutes les opérations se font à 80°C , température à laquelle la masse volumique du mélange réactionnel est constante et vaut 1 kg/L . Les masses molaires des différentes espèces sont : $M_A = 80,5 \text{ g/mol}$; $M_B = 84 \text{ g/mol}$; $M_E = 62 \text{ g/mol}$.

↪ On désire produire 31 kg/h de E avec un avancement de 40% pour une alimentation équimolaire en A et B . Calculer les débits molaires et volumiques d'une telle alimentation.

↪ Quel est le volume du réacteur piston qui permettrait cette production ?

↳ *Quel est le volume du réacteur parfaitement agité qui permettrait cette production ?*

↳ *Expliquer en quoi la différence était prévisible.*



exercice 2-10 : Réacteur piston en phase gazeuse ; comparaison avec un RPA

d'après HOUZELOT

Le gaz issu d'un atelier d'oxydation d'ammoniac est refroidi rapidement jusqu'à la température ambiante pour condenser la vapeur d'eau : il contient alors 10% d'oxyde nitrique NO , 1% de peroxyde d'azote NO_2 , 8% d'oxygène et 81% azote (pourcentages molaires). Avant d'envoyer le gaz dans les colonnes d'absorption pour la production d'acide nitrique, on le laisse s'oxyder jusqu'à atteindre le rapport $(NO_2)/(NO) = 8/1$ (ce rapport élevé est nécessaire car la réaction d'absorption est réversible). Le refroidissement est suffisant pour maintenir la température à 20°C. Le débit de gaz à l'entrée du réacteur est de 10 000 m³/h (mesurés à 0°C sous 1 atm) et la pression est constante et égale à 1 atm. La loi des gaz parfaits est applicable.

La réaction $NO + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow NO_2$ est pratiquement irréversible. C'est une réaction homogène de vitesse $r = k.(NO)^2.(O_2)$. À 20°C, Bodenstein et Lindner ont mesuré la constante de vitesse $k = 1,4 \cdot 10^4 \text{ mol}^{-2} \text{ L}^2 \text{ s}^{-1}$.

↳ *À quelle conversion de NO correspond le rapport de concentration $(NO_2)/(NO) = 8/1$?*

↪ Démontrer que le volume du réacteur piston pour cette production correspond à l'expression suivante :

↪ Calculer la valeur de κ . Quelle serait sa valeur si la pression utilisée était de 3 atm ? et quelles seraient les conséquences sur le dimensionnement du réacteur ?

↳ Effectuer l'intégration numérique (méthode des trapèzes) de la fonction ci-dessus. Donner la valeur du volume calculée (en indiquant la précision).

↳ Quel serait le volume du réacteur parfaitement agité permettant la même opération. Commenter la différence.

2.1.2.2. associations spécifiques de réacteurs idéaux

Dans certains cas particuliers, des associations judicieuses de réacteurs idéaux s'avèrent plus performantes que les réacteurs idéaux eux-mêmes, comme illustré sur la Figure 11. 

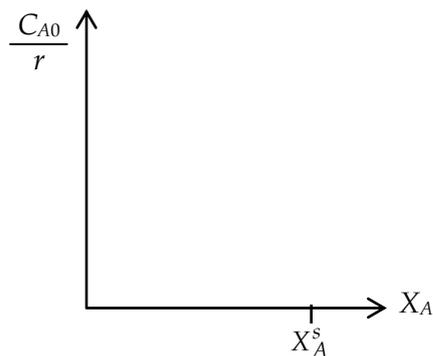
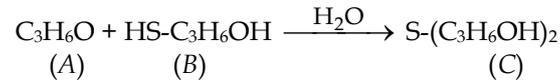


Figure 11 : Association optimale de réacteurs idéaux lorsque C_{A0}/r vs X_A présente un minimum.



exercice 2-11 : Réaction autocatalytique : optimisation de la conversion

L'étude cinétique de l'action de l'oxyde de propylène sur le thioglycol propylénique en phase aqueuse a montré que cette réaction était d'ordre 1 par rapport à l'époxyde (A), d'ordre zéro par rapport au Mercaptan (B) et qu'elle était catalysée (ordre 1) par le thiodiglycol (C) formé. À 20°C, la constante de vitesse vaut $8,17 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ kmol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.



On veut traiter un débit d'alimentation $Q_0 = 1,40 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, et obtenir un taux de conversion final de A égal à 90%. La température du mélange réactionnel est maintenue à 20°C. La composition de l'alimentation est la suivante : $C_{A0} = a = 0,99 \text{ kmol m}^{-3}$; $C_{B0} = b = 0,90 \text{ kmol m}^{-3}$; $C_{C0} = c = 0,033 \text{ kmol m}^{-3}$.

↪ Calculer le volume nécessaire pour atteindre le taux de conversion final fixé dans le cas d'un réacteur agité continu (monoétagé, agitation parfaite).

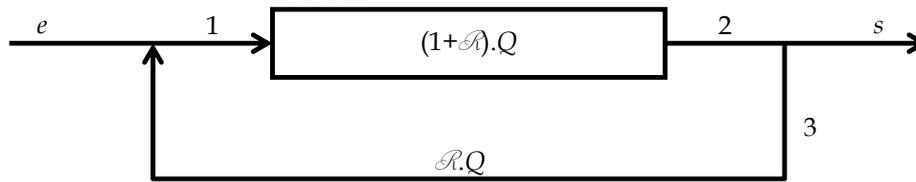
↪ Même question dans le cas d'un réacteur tubulaire (à écoulement piston).

- ↪ On envisage un montage associant un réacteur agité continu (RAC) et un réacteur tubulaire (TUB). Comment réaliser le montage afin que le volume global ($V_{\text{RAC}} + V_{\text{TUB}}$) soit le plus faible possible ? Calculer les volumes V_{RAC} et V_{TUB} correspondants.



exercice 2-12 : Réacteur piston avec recyclage optimal

Une substance A se transforme selon la réaction autocatalytique d'ordre global 2 : $A \rightarrow R$ ($\Delta_r H^\circ = -10 \text{ kJ/kg}$). La constante de vitesse k est égale à $1 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$. On veut traiter un débit d'alimentation $F_{A0} = 1 \text{ mol min}^{-1}$ contenant seulement A ($C_{A0} = 1 \text{ mol L}^{-1}$, $C_{R0} = 0$) à la température de 25°C , dans un réacteur piston avec recyclage. On veut obtenir 99% de conversion.



↳ Trouver le taux de recyclage R_{opt} qui minimise le volume du réacteur nécessaire. Calculer le volume V_{opt} correspondant.

↳ Comparer ce volume optimal avec celui qu'il faut prévoir si $\mathcal{R} = 4$.

↳ Comparer V_{opt} avec le volume à prévoir pour un réacteur agité (\mathcal{R} infini), et à celui d'un réacteur piston sans recyclage ($\mathcal{R} = 0$).

2.2. CAS DE PLUSIEURS RÉACTIONS

Un réacteur est souvent le siège de plusieurs réactions. Pourtant généralement seulement un produit présente un intérêt : les réactions n'y conduisant pas ou le dégradant sont alors appelées réactions parasites. La réaction conduisant du(des) réactif(s) au produit d'intérêt est appelée réaction principale.

Une réaction qui consomme du réactif utile sans produire le produit d'intérêt est dite concurrente ou parallèle. Une réaction qui consomme le produit d'intérêt est appelée réaction consécutives ou successive.

2.2.1. quantification du rendement

En présence de réactions parasites, la notion de taux de conversion ou d'avancement n'est plus suffisante pour mesurer l'efficacité du réacteur pour fabriquer le produit d'intérêt. On doit alors définir d'autres grandeurs.

2.2.1.1. rendements

Dans les réacteurs ouverts, on définit le rendement global (également appelé taux de produit utile) :

$$Y_{P/A} = \frac{F_P}{\nu_{P/A} \cdot F_{A0}}$$

où P est le produit désiré, A le réactif clé et $\nu_{P/A}$ le nombre maximum de moles de P que l'on peut obtenir à partir d'une mole de A

$Y_{P/A}$ est toujours inférieur à 1, car d'autres réactions peuvent consommer A , et tout A n'est pas converti.

On peut également définir un rendement relatif global :

$$\eta_{P/A} = \frac{Y_{P/A}}{1 - X_A} = \frac{F_P}{\nu_{P/A} \cdot (F_{A0} - F_A)}$$

Et un rendement relatif local :

$$\eta'_{P/A} = \frac{r_P}{\nu_{P/A} \cdot (-r_A)}$$

☞ Dans le cas d'un réacteur fermé, on remplace dans toutes ces définitions les flux molaires par des nombres de moles.

2.2.1.2. sélectivité

La sélectivité compare les productions de deux produits $P1$ et $P2$ à partir d'un même réactif clé A :

$$s_{P1/P2} = \frac{\nu_{P2/A}}{\nu_{P1/A}} \cdot \frac{n_{P1}}{n_{P2}} \quad \text{en réacteur fermé}$$

$$s_{P1/P2} = \frac{\nu_{P2/A}}{\nu_{P1/A}} \cdot \frac{F_{P1}}{F_{P2}} \quad \text{en réacteur ouvert}$$

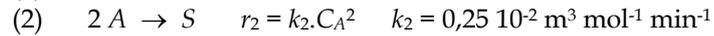
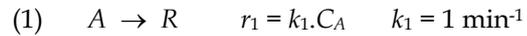
Il est délicat de dégager des règles quant au choix du meilleur réacteur dans le cas de plusieurs réactions. Nous verrons donc des exemples afin de dégager une méthode d'étude.

2.2.2. réactions parallèles



exercice 2-13 : Optimisation technico-économique d'un réacteur

Un centre de recherche et de développement est chargé d'étudier la mise en œuvre de la transformation chimique obéissant au schéma stoechiométrique ci-dessous. La réaction a lieu en phase liquide et une étude cinétique préalable a fourni les informations suivantes :



On met en œuvre cette réaction en partant d'une solution de A pur de concentration $C_{A0} = 100 \text{ mol/m}^3$.

↳ Calculer et tracer la courbe donnant la variation du rendement relatif du produit R par rapport au réactif A en fonction du taux de conversion de A.

↳ Choisir entre un réacteur parfaitement agité continu et un réacteur piston (fonctionnant chacun en régime permanent). Dans quelles conditions obtient-on le meilleur rendement global du produit R par rapport au réactif A ? Quel serait le volume du réacteur nécessaire ?

Ainsi on peut optimiser le rendement réaction graphiquement, comme illustré sur la Figure 12. 

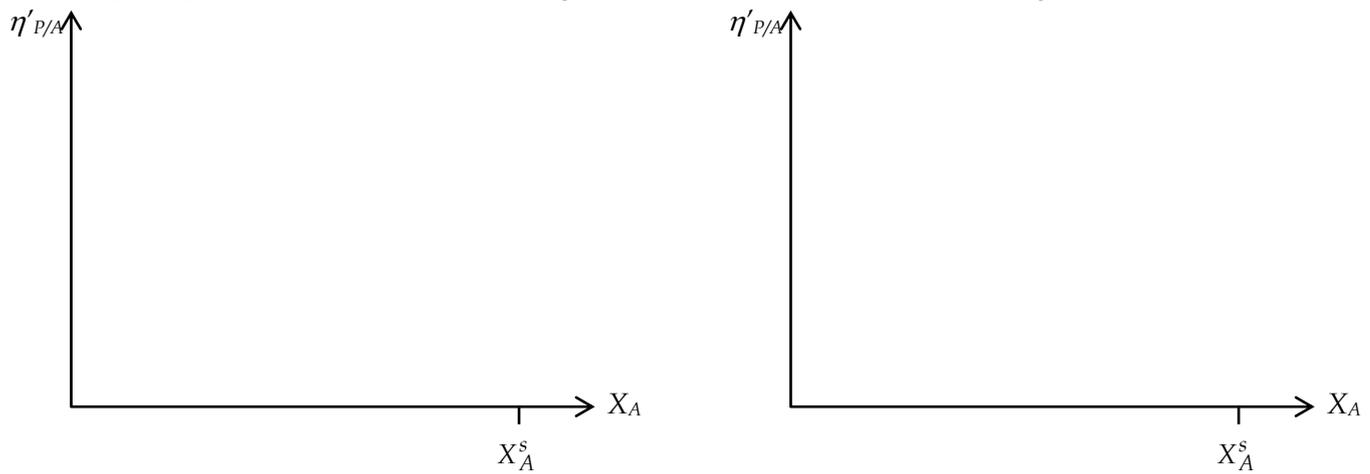


Figure 12 : Optimisation du rendement.

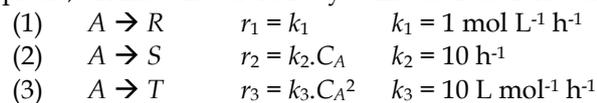


exercice 2-13 : Optimisation technico-économique d'un réacteur (suite)

↳ Une étude technico-économique fait apparaître que le coût de fonctionnement du réacteur est $\mathcal{P}_{\text{fonctionnement}} = 1,5 \text{ € m}^{-3} \text{ min}^{-1}$ et que le prix du réactif A est $\mathcal{P}_A = 0,15 \text{ € mol}^{-1}$. Déterminer le point de fonctionnement qui conduit au prix de revient de production de R \mathcal{P}_R minimal sachant que le débit molaire de A à traiter est $F_{A0} = 10 \text{ mol/min}$.

**exercice 2-14 : Optimisation de rendement**

En milieu aqueux, on met en œuvre le système de réactions suivant :



La solution à l'entrée du réacteur ne contient que de l'eau et du réactif A à la concentration $C_{A0} = 1 \text{ mol/L}$. On se propose de mettre en œuvre ces réactions de manière isotherme à 50°C. On désigne par X_A le taux de conversion de A.

↳ Établir l'expression de la vitesse r de consommation de A en fonction de X_A ; ainsi que l'expression du rendement différentiel $\eta'_{S/A}$. Représenter $\eta'_{S/A}$ vs X_A graphiquement.

↪ On désire convertir A à 95% et on utilise à cet effet un réacteur agité continu. Calculer le temps de passage nécessaire ainsi que le rendement opératoire $Y_{S/A}$ en sortie de réacteur.

↪ Mêmes questions pour un réacteur piston.

↪ Montrer qu'il existe une combinaison optimale de réacteurs idéaux permettant de maximiser le rendement. Calculer le rendement global et le temps de passage pour la combinaison choisie (toujours pour $X_A^s = 0,95$).

2.2.3. réactions successives



exercice 2-15 : Réactions consécutives

On étudie la réaction en phase liquide $A \rightarrow R \rightarrow S$. La décomposition de A en R suit une loi cinétique du premier ordre par rapport au réactif. Il en est de même pour la seconde réaction.

↪ On met en œuvre cette réaction dans un réacteur parfaitement agité continu alimenté par un réactif A . On constate en faisant varier le temps de passage, que le rendement opératoire $Y_{R/A}$ passe par un maximum pour un temps de passage de 0,577 min. Sachant que la constante de vitesse de la première réaction est de 3 min^{-1} , déterminer la constante de vitesse de la seconde réaction.

↪ On met à présent en œuvre cette réaction dans un réacteur piston. Déterminer les coordonnées (rendement opératoire & temps de passage) du maximum de production de R .

↪ Le prix d'une mole de A est de 5 euros, tandis que le coût de fonctionnement du réacteur est de 10 euros par m^3 et par minute. Dans les deux cas (RPA et piston), calculer le prix de revient du produit R, sachant que le réacteur traite 10 moles de A par minute, et que la concentration molaire de la solution alimentant le réacteur étant de 0,5 mole de A par litre. Quel est le dispositif le mieux adapté ?

Chapitre 3 : écoulement dans les réacteurs réels : Distribution des Temps de Séjour

Ce chapitre est désormais enseigné par Stéphane VITU, avec son propre support.

Ce chapitre est consacré à une méthode très efficace pour l'étude des écoulements dans les réacteurs réels : la Distribution des Temps de Séjour (DTS). Il s'agit en réalité d'une méthode d'étude applicable à bien d'autres cas que les réacteurs : des appareillages de l'industrie chimique, aux réseaux urbains d'évacuation des eaux usées, en passant par les zones portuaires. Il s'agit aussi de l'exemple le plus connu d'une méthodologie d'étude très efficace en génie des procédés (et ailleurs) : la méthode systémique, qui consiste à obtenir des informations macroscopiques utiles à partir de mesures expérimentales simples.

Une séance de Travaux Pratiques illustrera ce chapitre.

On se propose d'étudier l'écoulement de liquides, de gaz ou de solides divisés en circulation dans des installations industrielles (réacteurs, séparateurs) ou dans des milieux naturels (milieux poreux, bassins fluviaux, zones côtières...). Dans le cas des installations industrielles, il s'agit de disposer des informations nécessaires sur l'écoulement pour prévoir leur capacité de production, et détecter d'éventuels défauts. Dans le cas des milieux naturels il s'agit de prévoir les risques de pollution, de comprendre les ensablements, etc. Dans tous les cas, on souhaite obtenir une information GLOBALE sur l'écoulement dans le système considéré.

On dispose aujourd'hui de codes de calcul permettant de déterminer l'écoulement dans toutes sortes de systèmes. Mais dans de nombreuses situations rencontrées dans la pratique (systèmes polyphasiques, fluides aux propriétés mal connues, géométries très complexes), les résultats de ces simulations sont quelque peu hasardeux et nécessitent des moyens et des temps de calcul sans commune mesure avec l'objectif poursuivi. En outre, même lorsqu'il est faisable, ce calcul conduit à une description inutilement détaillée (champ de vitesse en tout point du système) au regard des besoins simples. Enfin toute approche théorique devant être confrontée à des données expérimentales, la mesure de Distribution des Temps de Séjour reste très pertinente, malgré les progrès constants et rapides en mécanique des fluides numérique.

Il est rare que tous les éléments fluides ou solides qui pénètrent au même instant dans un système (réacteur, port, etc.) sortent ensemble de ce volume. Ces éléments n'ont pas tous le même "temps de séjour" individuel : comme l'illustre la Figure 13, certains ① passent directement de l'entrée à la sortie, d'autres ② y séjournent plus ou moins longtemps ; il peut exister des zones de recirculation ③, ou encore des zones immobiles ④ (zones mortes). La distribution des temps de séjour dans un système est une caractéristique importante de celui-ci, car elle influence de façon notable les performances d'un réacteur ou l'efficacité d'une roche comme barrière contre la pollution.

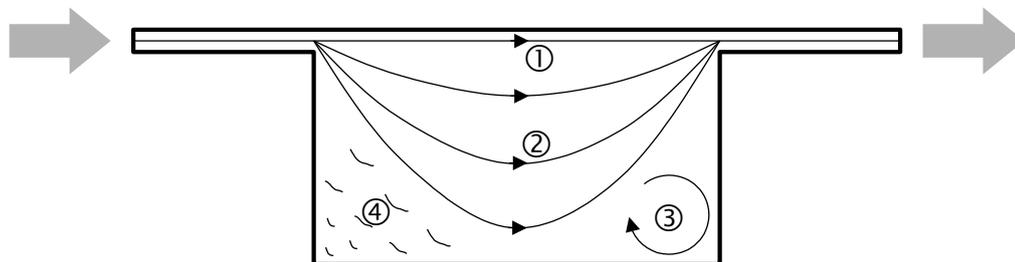


Figure 13 : Distribution des temps de séjour.

☞ fonction de distribution des temps de séjour E

C'est le mérite de DANCKWERTS d'avoir imposé dès 1953 une approche systémique à ce problème en définissant une fonction de distribution aisément accessible à l'expérience. La fonction de distribution des temps de séjour E est telle que "la fraction de fluide qui séjourne dans l'installation pendant un temps compris entre t_s et t_s+dt_s égale le produit $E(t_s).dt_s$ ", comme illustré sur la Figure 14.

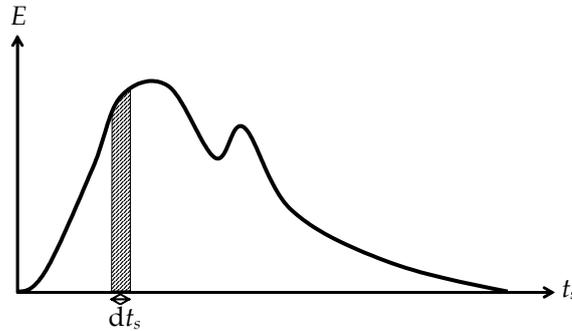


Figure 14 : Fonction de distribution des temps de séjour.

Le but de ce chapitre est d'étudier les distributions des temps de séjour (DTS) dans les systèmes en écoulement, de voir quelles informations on peut en tirer quant à leur fonctionnement hydrodynamique et de rendre compte de ces distributions à l'aide de modèles représentatifs. Dans tout ce qui suit la notion de "réacteur" est prise au sens large. Les méthodes décrites s'appliquent en effet à toute portion d'espace traversée par des éléments mobiles qui y séjournent pendant des durées variables : aussi bien les appareils industriels, que les bassins fluviaux, les organes d'un être vivant, ou une autoroute la veille d'un week-end prolongé.

3.1. MÉTHODES DE MESURE

Pour caractériser l'hydrodynamique d'un système on peut imaginer de suivre l'histoire d'un traceur introduit dans l'écoulement.

3.1.1. principe

La méthode des traceurs consiste à "marquer" des molécules entrant dans le système, et à les dénombrer dans le courant de sortie en fonction du temps. Ainsi on applique, à l'aide d'un traceur, un certain *signal à l'entrée* du système et on examine sa *réponse en sortie*, pour en déduire des renseignements sur le comportement interne du fluide sous la forme d'une *fonction de transfert* : c'est donc une méthode systémique.

L'introduction du traceur, qui ne doit pas perturber l'écoulement dans le milieu étudié, peut se faire suivant une injection de type impulsion (Figure 15-a) ou échelon (Figure 15-b).

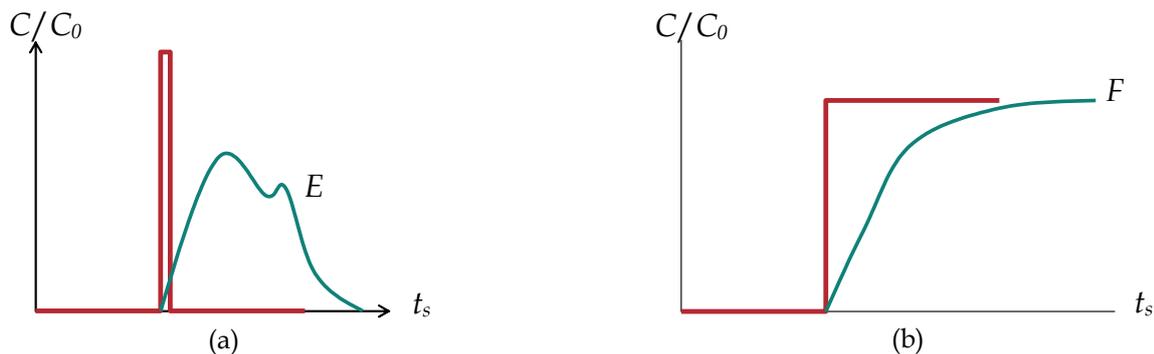


Figure 15 : Injections de type impulsion (a) ou échelon (b).

L'injection impulsion consiste à introduire N moles de traceur pendant un temps très court (au moins 100 fois inférieur au temps de passage τ). Le volume de traceur introduit doit être très faible par rapport au volume V du système afin de ne pas perturber son écoulement. On note $C_0 = N / V$, la concentration qu'aurait le traceur uniformément réparti dans tout le volume. La réponse $C(t_s)$ en sortie du système, une fois normalisée par son intégrale, est la fonction de distribution E :

$$E(t_s) = \frac{C(t_s)}{\int_0^{\infty} C(t) \cdot dt}$$

L'injection échelon consiste à faire passer brusquement la concentration en traceur dans le flux d'alimentation du système d'une concentration nulle à une concentration C_0 , sans perturber l'écoulement dans le système. La réponse normalisée est appelée "fonction F ".

3.1.2. conditions d'application de la méthode

L'application de cette méthode est soumise à 3 hypothèses principales : l'écoulement doit être en régime permanent, le fluide doit être incompressible et l'écoulement doit être déterministe, c'est à dire qu'il ne fait pas intervenir de processus aléatoires macroscopiques, du moins à grande échelle de temps et d'espace (un processus aléatoire stationnaire tel que la turbulence est quasi-déterministe à l'échelle de l'expérimentateur).

Toutefois, les résultats présentés ici peuvent être généralisés aux cas d'écoulements en régime transitoire, aux fluides compressibles ou dilatables, ou au cas d'alimentations multiples, mais ces aspects ne seront pas détaillés ici. Des conditions supplémentaires sont imposées en entrée et en sortie du système : l'écoulement dans les conduites d'entrée et de sortie doit être SANS diffusion (type piston), et le fluide doit être homogène dans la zone de mesure.

3.1.3. choix du traceur

Le traceur choisi doit respecter certaines caractéristiques : avoir les mêmes propriétés hydrodynamiques que le fluide, être décelable par une propriété physique, être stable et parfaitement neutre pour le système (mesures dans les milieux naturels, ou dans les installations de production alimentaire...). Il faut enfin être sûr de pouvoir se débarrasser de tout le traceur.

Plusieurs types de traceurs et de méthodes de détection peuvent être envisagés : les plus courantes sont listées dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Exemples de couples traceur / moyen de détection.

traceur	détection
sel	conductimétrie
colorant	colorimétrie
isotope radioactif	gammamétrie

3.2. PROPRIÉTÉS DE LA FONCTION DE DISTRIBUTION

Considérons le signal mesuré en sortie du système (Figure 16).

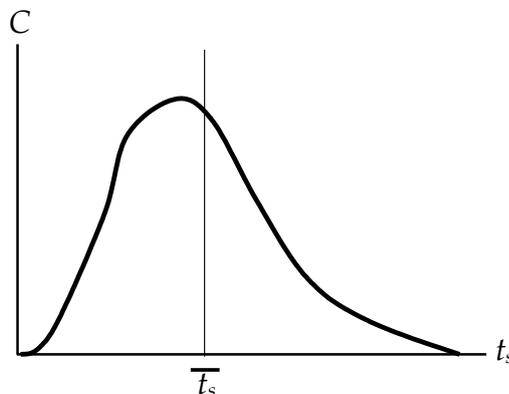


Figure 16 : Réponse à une injection.

3.2.1. réponse à une impulsion : la fonction de distribution E

La fonction de distribution des temps de séjour E possède les propriétés usuelles des distributions. En particulier on peut définir les moments de cette distribution.

moments de la distribution

Le moment d'ordre n de la fonction de distribution des temps de séjour est :

$$\mu_n = \int_0^{\infty} t_s^n \cdot E(t_s) \cdot dt_s$$

Le moment d'ordre 0, est le facteur de normation. Il est unitaire puisque $E(t_s) = \frac{C(t_s)}{\int_0^{\infty} C(t) \cdot dt}$:

$$\mu_0 = 1$$

Le moment d'ordre 1 représente la moyenne de la distribution. Il est relié au temps de séjour moyen par :

$$\bar{t}_s = \frac{\mu_1}{\mu_0} = \mu_1$$

Le moment d'ordre 2 représente l'étalement autour du temps de séjour moyen. Il est lié à la variance par :

$$\sigma = \frac{\mu_2}{\mu_0} - \left(\frac{\mu_1}{\mu_0} \right)^2 = \mu_2 - \mu_1^2$$

Le moment d'ordre 3 représente l'asymétrie de la distribution et le moment d'ordre 4 son aplatissement.

3.2.2. réponse à un échelon : la fonction F

La fonction F est simplement l'intégrale de la fonction de distribution des temps de séjour E , elle apporte donc la même information. La méthode de mesure de la DTS par injection échelon est donc dite "méthode intégrale".

$$F(t_s) = \int_0^{t_s} E(t) \cdot dt$$

Ceci se retrouve simplement en se rappelant que l'impulsion est la fonction dérivée de l'échelon.

3.2.3. méthode à 2 points de mesure

Il est souvent difficile de réaliser pratiquement l'injection "proprement", en particulier d'avoir un temps d'injection très faible. Il peut également arriver que l'entrée du système que l'on souhaite étudier ne soit pas accessible, pour des raisons de sécurité par exemple.

La méthode dite des "deux points de mesure" permet, à partir d'une injection de forme quelconque, de déduire la DTS à l'aide de 2 mesures réalisées en entrée et en sortie du système (Figure 17).

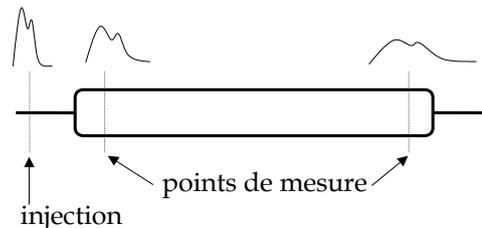


Figure 17 : Méthode à 2 points de mesure.

Le dépouillement s'effectue alors à partir des concentrations $C^e(t_s)$ et $C^s(t_s)$ mesurées en entrée et en sortie, à l'aide du **produit de convolution** :

$$C^s(t_s) = \int_0^{t_s} C^e(t) \cdot E(t_s - t) \cdot dt$$

3.3. EXPLOITATION QUALITATIVE : DIAGNOSTIC DES ÉCOULEMENTS

La simple observation de la forme de la courbe E obtenue permet d'effectuer un diagnostic de l'écoulement.

3.3.1. les réacteurs idéaux

Il existe deux situations limites d'écoulement :

- ✓ L'écoulement piston, caractérisé par le fait que tous les éléments situés dans une section droite progressent à la même vitesse, comme poussés par un piston. Le temps de séjour est identique pour tous les éléments et la composition évolue le long du réacteur : on obtient de la sorte un traitement très uniforme de la matière.
- ✓ Le mélange parfait, qui se traduit par le fait que des propriétés physico-chimiques (concentration, température, etc.) sont les mêmes en tout point du réacteur et identiques à celles de la sortie. Dans le cas d'un fonctionnement continu, le mélange parfait donne lieu à une importante distribution des temps de séjour des éléments : certains quittent le système dès l'introduction (court-circuit), d'autres séjournent très longtemps (par suite de recirculations), et les temps de séjour s'échelonnent de zéro à l'infini.

L'intérêt de ces deux concepts simples et extrêmes est que leur fonctionnement est bien connu. Par exemple on sait très bien calculer le taux de conversion chimique dans un réacteur piston ou un réacteur parfaitement agité (RPA).

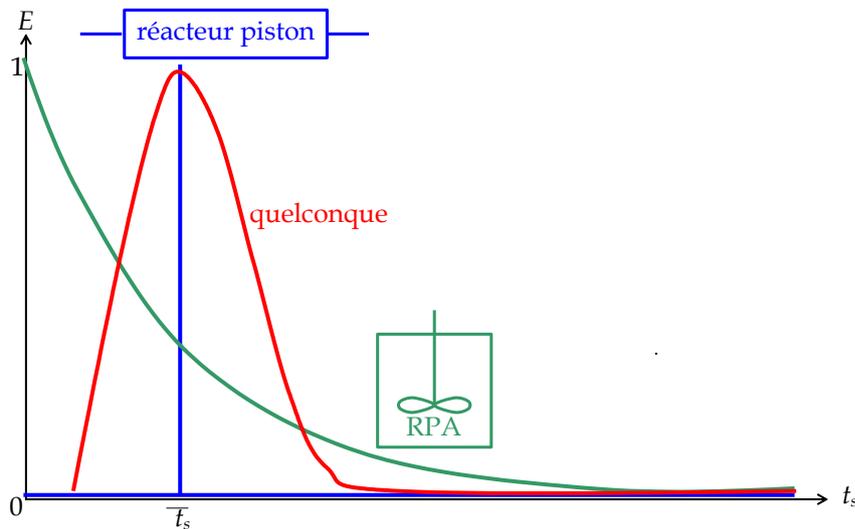


Figure 18 : Réacteur piston - réacteur quelconque - réacteur parfaitement agité.

3.3.1.1. réacteur piston

Un réacteur piston se comporte comme un retard pur. Toutes les molécules ont le même temps de séjour, c'est le temps de séjour moyen, et aussi le temps de passage. La réponse à une impulsion est donc simplement une impulsion décalée dans le temps de $\bar{t}_s = \tau$:

$$C(t_s) = C_0 \cdot \delta(t_s - \tau)^*$$

On voit que $\int_0^{\infty} C(t_s) \cdot dt_s = C_0 \cdot \tau$. Ainsi,

$$E(t_s) = \frac{\delta(t_s - \tau)}{\tau}$$

Cette [fonction distribution des temps de séjour dans un réacteur piston](#) est représentée sur la Figure 18.

3.3.1.2. RPA

Dans le cas d'une injection impulsion de N moles de traceur, le bilan en traceur sur le réacteur parfaitement

* δ est la fonction Dirac : $\delta(x) = \begin{cases} 1 & \text{pour } x = 0 \\ 0 & \text{pour } x \neq 0 \end{cases}$

agité fonctionnant en régime permanent s'écrit :

$$0 = Q \cdot C_{\text{traceur}} + V \cdot \frac{dC_{\text{traceur}}}{dt}$$

Avec comme condition initiale la concentration $C_0 = N / V$, la solution de cette équation différentielle du premier ordre sans second membre est :

$$C = C_0 \cdot \exp\left(-\frac{t_s}{\tau}\right)$$

La concentration en traceur croît donc instantanément de 0 à C_0 à l'instant d'injection du traceur, puis décroît exponentiellement. Elle ne devient inférieure à 1% de C_0 qu'au bout de $5 \cdot \tau$.

Notons que le temps de séjour moyen et le temps de passage sont ici aussi égaux : $\bar{t}_s = \tau = V / Q^*$.

Ainsi,

$$E(t_s) = \frac{1}{\tau} \cdot \exp\left(-\frac{t_s}{\tau}\right)$$

Cette **fonction distribution des temps de séjour dans un RPA** est représentée sur la Figure 18.

3.3.2. défauts d'écoulement typiques

Comme on le voit sur la Figure 18, un système réel présente un cas intermédiaire entre, d'une part la situation du mélangeur parfait, et d'autre part la situation de l'écoulement piston.

Le temps de séjour moyen \bar{t}_s et le temps de passage $\tau = V / Q$ calculé à partir du débit d'alimentation Q du système, peuvent être différents ; en outre on peut avoir $\int_0^{\infty} C(t_s) \cdot dt_s \neq C_0 \cdot \bar{t}_s$; en particulier si tout le volume interne n'est pas réellement accessible au fluide.

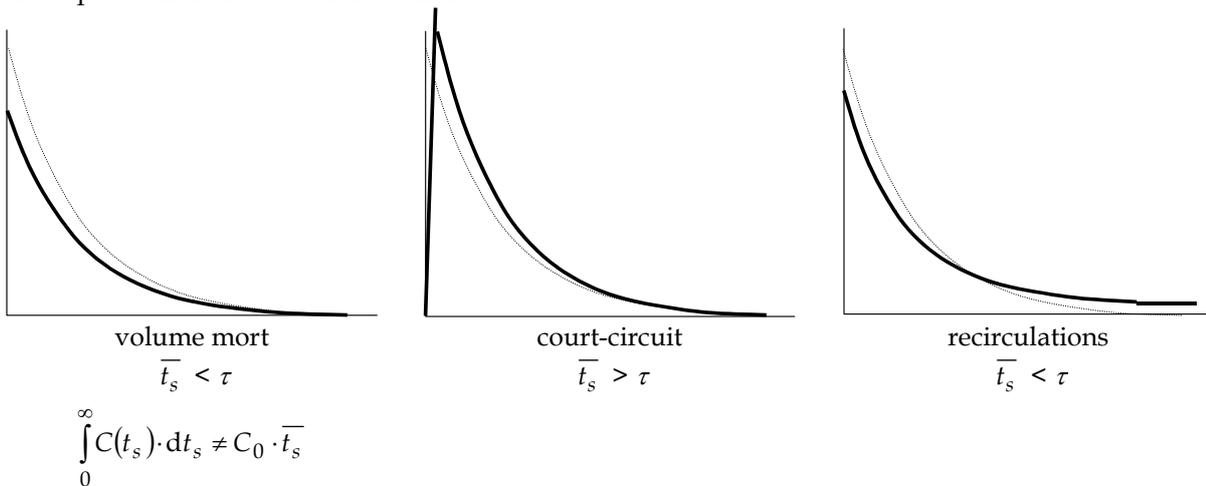


Figure 19 : Défauts d'écoulement dans un réacteur agité.

* En effet $\bar{t}_s = \mu_1 = \int_0^{\infty} t_s \cdot E(t_s) \cdot dt_s = \int_0^{\infty} t_s \cdot \frac{C(t_s)}{\int_0^{\infty} C(t) \cdot dt} \cdot dt_s = \frac{\int_0^{\infty} t_s \cdot C(t_s) \cdot dt_s}{\int_0^{\infty} C(t) \cdot dt} = \frac{\int_0^{\infty} t_s \cdot C_0 \cdot \exp\left(-\frac{t_s}{\tau}\right) \cdot dt_s}{\int_0^{\infty} C_0 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \cdot dt}$

Or $\int_0^{\infty} C_0 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \cdot dt = \left[-C_0 \cdot \tau \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)\right]_0^{\infty} = -C_0 \cdot \tau \cdot (0 - 1) = C_0 \cdot \tau$.

D'autre part $\int x \cdot \exp(-k \cdot x) \cdot dx = \frac{-1}{k} \cdot x \cdot \exp(-k \cdot x) - \frac{1}{k^2} \cdot \exp(-k \cdot x)$ [ceci s'obtient par intégration par parties].

donc $\bar{t}_s = \frac{C_0 \cdot \left[-\tau \cdot t_s \cdot \exp\left(-\frac{t_s}{\tau}\right) - \tau^2 \cdot \exp\left(-\frac{t_s}{\tau}\right)\right]_0^{\infty}}{C_0 \cdot \tau} = \left[-t_s \cdot \exp\left(-\frac{t_s}{\tau}\right) + \tau \cdot \exp\left(-\frac{t_s}{\tau}\right)\right]_0^{\infty} = -[0 - 0 + \tau \cdot (0 - 1)] = \tau$

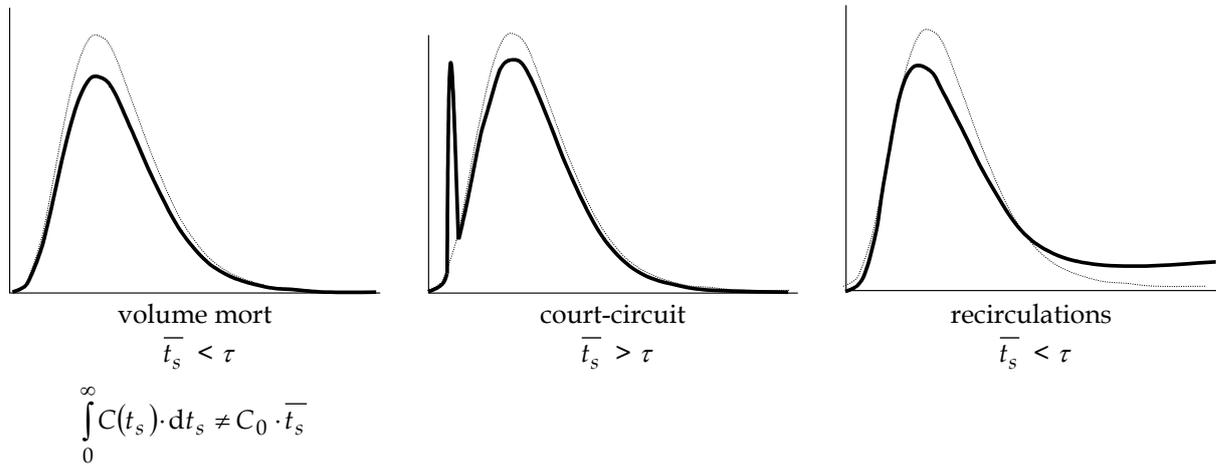


Figure 20 : Défauts d'écoulement dans un système quelconque.

En l'absence de ces défauts d'écoulement, on a $E(t_s) = \frac{C(t_s)}{C_0 \cdot \tau}$.

3.4. EXPLOITATION QUANTITATIVE : MODÉLISATION

Ayant obtenu par la méthode des traceurs une courbe expérimentale de DTS, on se propose de rendre compte de l'allure observée au moyen d'un modèle hydrodynamique simple, utilisable commodément par la suite pour prédire la conversion chimique d'un réacteur ou pour servir de base à son extrapolation.

3.4.1. modèle à dispersion axiale

Il s'agit de représenter les faibles écarts à l'écoulement piston. Le modèle superpose un écoulement piston purement convectif de vitesse u et une dispersion aléatoire obéissant formellement à une loi de Fick, dans le système de coordonnées x se déplaçant à la vitesse moyenne u du fluide :

$$D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = \frac{\partial C}{\partial t}$$

D est ici un coefficient de dispersion phénoménologique qui rend compte à la fois du fluide, du régime d'écoulement et de la géométrie du système.

Pour \tilde{N} moles de traceur par unité de surface déposées en $x = 0$, la solution de l'équation de dispersion est :

$$C(z) = \frac{\tilde{N}}{\sqrt{4\pi \cdot D \cdot t_s}} \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{4 \cdot D \cdot t_s}\right)$$

L'abscisse axiale $z (= x + u \cdot t)$ est fixe par rapport au système ; ainsi $z = 0$ en entrée et $z = L = u \cdot \bar{t}_s$ en sortie. L'observateur posté à la sortie voit la concentration en fonction du temps en écrivant :

$$x = u \cdot (\bar{t}_s - t_s)$$

Comme $C_0 = \frac{\tilde{N}}{L}$ et $E(t_s) = \frac{C(t_s)}{C_0 \cdot t_s}$, on a :

$$E(t_s) = \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{Pe}{\pi \cdot t_s \cdot \bar{t}_s}\right)^{1/2} \cdot \exp\left(-\frac{Pe \cdot (\bar{t}_s - t_s)^2}{4 \cdot t_s \cdot \bar{t}_s}\right)$$

Cette expression fait intervenir le critère de Péclet Pe (produit d'une vitesse caractéristique de l'écoulement par une distance caractéristique, divisé par un coefficient de dispersion) : $Pe = \frac{u \cdot L}{D}$.

L'écoulement piston parfait est obtenu pour $D = 0$, soit Pe infini (dans la pratique pour $Pe > 200$). Pour les faibles critères de Péclet, la DTS s'affaïsse et devient dissymétrique (cf. Figure 21). On retrouve la DTS d'un RPA pour $Pe \rightarrow 0$.

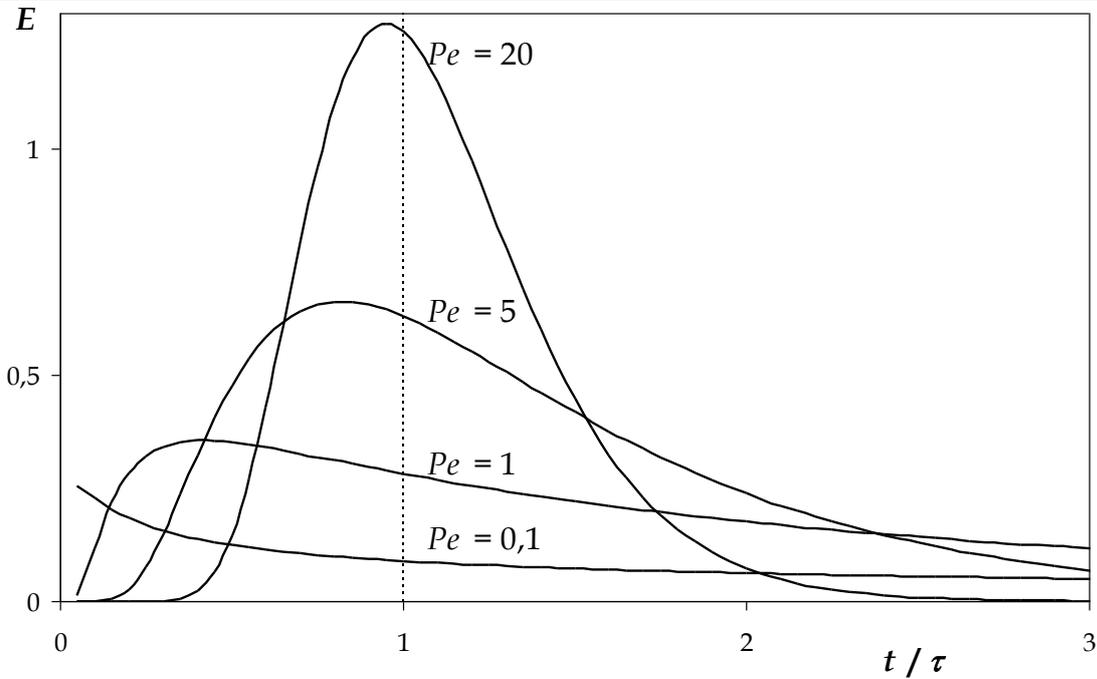


Figure 21 : Courbes de DTS en fonction du critère de Péclet.

Les moments de la DTS sont reliés au critère de Péclet, pour les grandes valeurs de celui-ci, selon :

$$Pe = 2 \cdot \left(\frac{\bar{t}_s}{\sigma} \right)^2$$

3.4.2. modèle de cascade de RPA

Lorsque J réacteurs parfaitement agités sont associés en cascade (c'est-à-dire en série), la DTS est la suivante :

$$E(t_s) = \left(\frac{J}{t_s} \right)^J \cdot \frac{t_s^{J-1} \cdot \exp\left(-J \frac{t_s}{t_s}\right)}{(J-1)!}$$

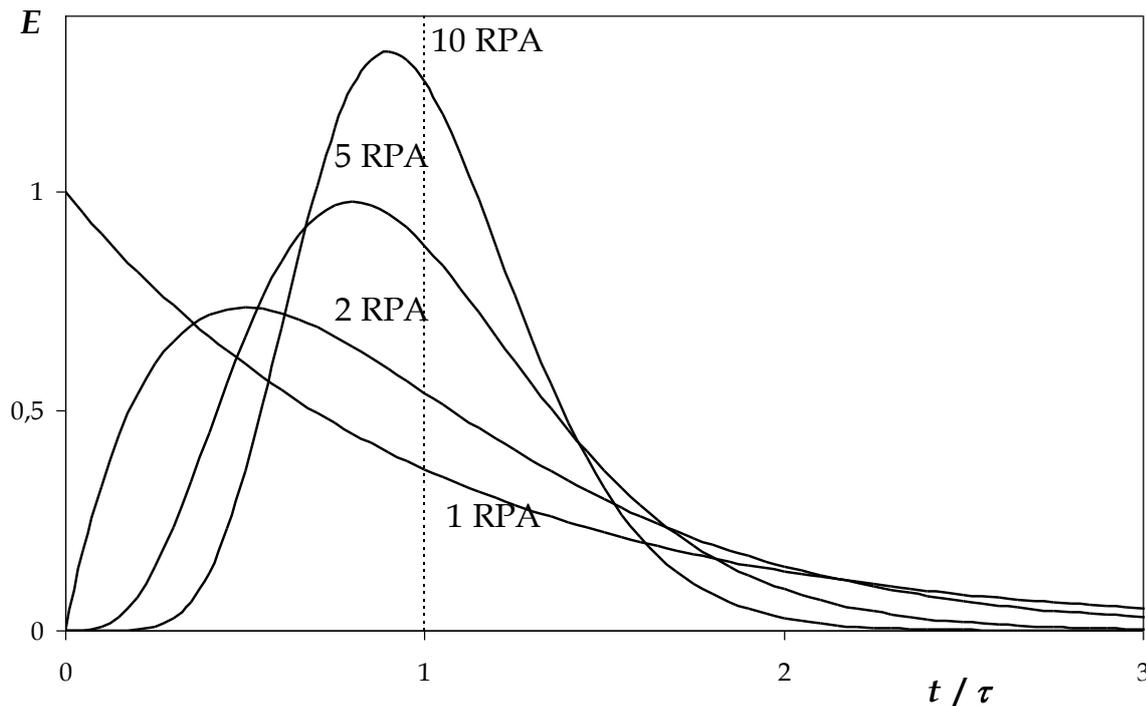


Figure 22 : Courbes de DTS en fonction du nombre de RPA en cascade.

On retrouve le cas du mélangeur parfait pour $J = 1$, et le piston parfait pour J infini (dans la pratique pour $J > 100$).

3.4.3. lien entre les deux modèles

Ces deux modèles sont de natures différentes, en particulier la matière peut remonter le courant (diffusion) dans le cas "dispersion axiale" mais pas dans le cas "cascade de RPA". Toutefois, à Pe et J élevés, ces modèles coïncident, comme on le remarque sur la Figure 23. On a alors $Pe \approx 2 \cdot J$.

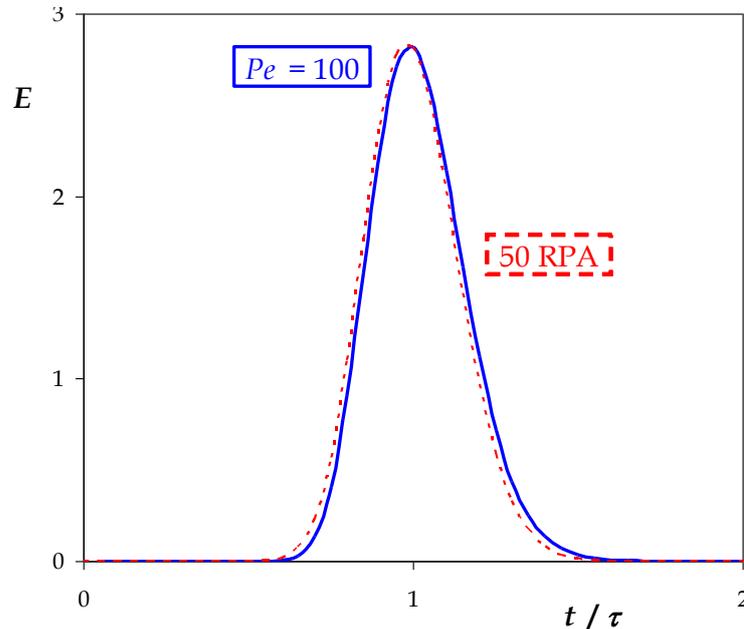


Figure 23 : Lien entre le modèle à dispersion axiale et la cascade de RPA.

Ces deux modèles permettent une interpolation continue entre les deux cas idéaux que sont le piston et le mélangeur parfaits.

3.4.4. représentation d'un réacteur réel

Pour rendre compte du comportement de réacteurs réels où l'écoulement est complexe, on est amené à compliquer les modèles élémentaires (figurés sur la Figure 24) en les associant (selon les possibilités de la Figure 25).

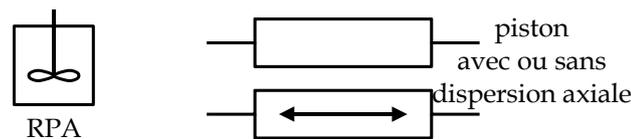


Figure 24 : Motifs élémentaires.

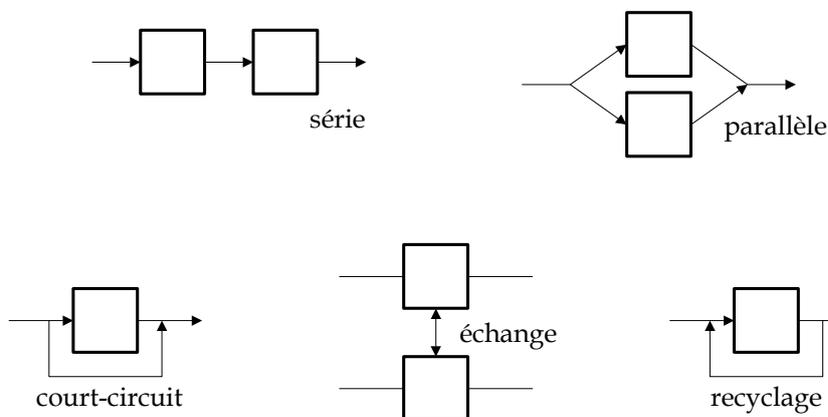


Figure 25 : Modes de liaison.

On dit qu'une association de réacteurs idéaux (par exemple celle de la Figure 26) est représentative d'un réacteur réel, et on l'appelle modèle, si les courbes de répartition des temps de séjour des molécules qui les traversent sont identiques. La courbe relative à l'association est calculée, et la courbe relative au réacteur est obtenue

expérimentalement en utilisant la technique des traceurs. Ce modèle n'est pas toujours unique, notamment pour les écoulements complexes.

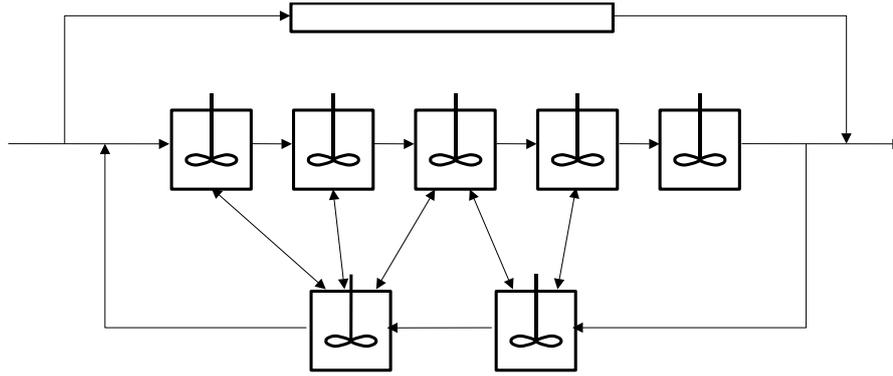


Figure 26 : Exemple de représentation d'un réacteur réel comme l'association de réacteurs idéaux.

représentation des défauts d'écoulement

La Figure 27 présente le modèle de Cholette et Cloutier. Le paramètre α permet de rendre compte des courts-circuits, et le paramètre β des zones stagnantes (recirculations).

La fonction DTS associée est :

$$E(t) = (1 - \alpha) \cdot \delta(t) + \frac{\alpha^2}{\beta \cdot t_s} \cdot \exp\left(-\frac{\alpha \cdot t}{\beta \cdot t_s}\right)$$

La Figure 28 représente la DTS pour des valeurs de α et β données.

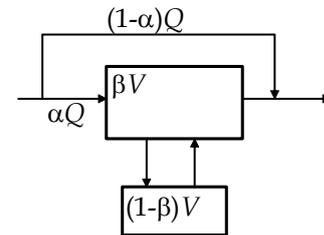


Figure 27 : Modèle de Cholette et Cloutier.

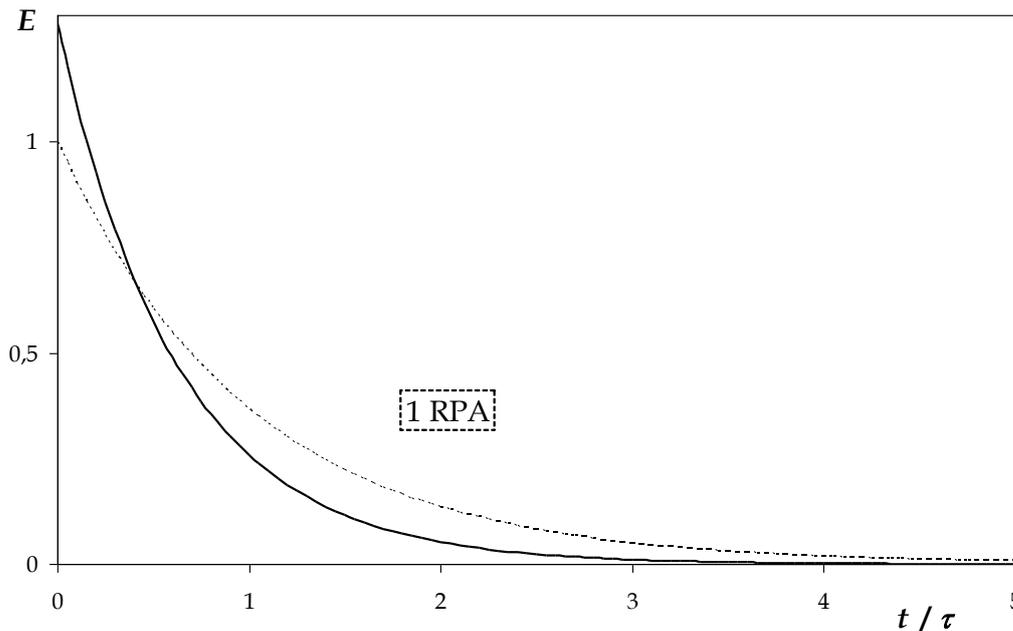


Figure 28 : Modèle de Cholette et Cloutier ($\alpha = 0,8$ et $\beta = 0,5$).

3.5. CONCLUSIONS

Les mesures de distribution des temps de séjour permettent de détecter les circulations défectueuses. Dans les installations industrielles, ces défauts peuvent apparaître lors de réutilisations d'équipements existants, ou bien lorsque la capacité de production varie, ou encore quand la conception a été imprécise. Lorsque l'on a détecté un défaut d'écoulement sur un réacteur industriel, on n'effectue pas forcément d'amélioration, car le gain de productivité escompté est parfois trop faible pour justifier une modification coûteuse de l'installation : mais il est important de connaître ces défauts et d'en tenir compte dans la marche de l'appareillage.

L'association adéquate de réacteurs idéaux avec les modes de liaison appropriés permet de modéliser l'écoulement réel dans un système. Ce modèle pouvant ensuite être utilisé par exemple pour calculer la conversion chimique dans un réacteur.

Lorsque l'on est confronté à un système trop complexe pour être immédiatement "calculé" à l'aide d'une approche analytique classique, on doit définir une approche quantitative plus globale. L'approche systémique s'appuie sur la relation entrée/sortie et sur la réponse du système à des stimuli extérieurs. Elle est complémentaire de l'approche analytique détaillée et fournit un autre type d'information : globale et souvent très efficace. La Distribution des Temps de Séjour est l'exemple le plus célèbre d'approche systémique, car elle fut extrêmement féconde.

☞ limites

Cette approche, souvent très efficace, a cependant des limites. En particulier du fait des conditions d'application (régime permanent, fluide incompressible), toutefois la généralisation est souvent possible.

La courbe de répartition des temps de séjour d'une association de réacteurs est indépendante de l'ordre dans lequel on les place, comme symbolisé sur la Figure 29. En chimie, cette indépendance est limitée au cas des réactions du premier ordre (les plus fréquentes toutefois). Pour les réactions d'un ordre différent, il convient d'étudier en outre les macro- et micromélanges.



Figure 29 : Deux configurations donnant la même DTS.



exercice 3-1 : DTS et conversion chimique

On injecte brusquement du sel à l'entrée d'un réacteur continu et on relève en fonction du temps la concentration en sel en sortie par conductimétrie :

t [min]	0	5	10	15	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	90
C [g/L]	0	0	0	0	20	12	7,5	4,5	2,7	1,5	1	0,5	0,4	0,2	0,1	0,1	0	0	0	0

☞ Calculer le temps de séjour moyen.

☞ Déterminer les paramètres du modèle associant en série un réacteur parfaitement agité et un réacteur piston. Pourquoi l'allure de la DTS, pouvait-elle faire penser à un tel modèle ?

↪ Calculer la concentration de réactif non converti en sortie de l'ensemble de ces deux réacteurs pour la réaction $A \rightarrow B$ du second ordre par rapport au réactif (constante de vitesse $k = 0,1 \text{ L g}^{-1} \text{ min}^{-1}$; concentration en A dans le flux d'entrée $C_{A0} = 100 \text{ g/L}$). Que devient cette concentration si on inverse le sens des réacteurs (piston puis RPA) ? La DTS est-elle changée pour autant ?

↪ On n'a pas pu effectuer une injection "propre" de traceur. Convoluer le signal d'entrée ci-dessous pour en déduire le signal obtenu en sortie.

t [min]	0	5	10	15	20	25
C [g/L]	0	25	15	20	0	0

Chapitre 4 : effets thermiques dans les réacteurs

Jusqu'à présent nous avons travaillé sur des réacteurs fonctionnant à température constante/uniforme, sans se préoccuper du choix de cette température. En outre on peut se demander si le fonctionnement à température constante/uniforme est le plus souhaitable pour les réacteurs industriels. Enfin pour des questions de sécurité, il est crucial de s'intéresser aux aspects thermiques dans les réacteurs pour éviter tout risque d'emballement.

4.1. BILANS ÉNERGÉTIQUES

Revoyons tout d'abord l'écriture des bilans énergétiques.

4.1.1. du premier principe de la thermodynamique au bilan énergétique

Le premier principe de la thermodynamique s'écrit : $\Delta E = W + q$. Ou encore, E étant l'énergie totale par unité de masse, Q_m le débit massique et m la masse :

$$Q_m^e \cdot E^e + \phi + \dot{W} = Q_m^s \cdot E^s + \frac{d(m \cdot E)}{dt}$$

☞ Les flux de chaleur (ϕ) et de travail (\dot{W}) reçus sont comptés positivement.

L'énergie totale E peut être décomposée : $E = U + E_p + E_c$. Ou encore, si U est l'énergie interne par unité de masse :

$$E = U + g \cdot z + \frac{u^2}{2}$$

L'enthalpie par unité de masse est : $H = U + \frac{P}{\rho}$. D'où $E = H - \frac{P}{\rho} + g \cdot z + \frac{u^2}{2}$

$$\text{On a donc : } Q_m^e \cdot \left(H^e - \frac{P^e}{\rho^e} + g \cdot z^e + \frac{(u^e)^2}{2} \right) + \phi + \dot{W} = Q_m^s \cdot \left(H^s - \frac{P^s}{\rho^s} + g \cdot z^s + \frac{(u^s)^2}{2} \right) + \frac{d \left[m \cdot \left(H - \frac{P}{\rho} + g \cdot z + \frac{u^2}{2} \right) \right]}{dt}$$

Le terme $\dot{W} + Q_m^s \cdot \frac{P^s}{\rho^s} - Q_m^e \cdot \frac{P^e}{\rho^e} = \dot{W} + Q^s \cdot P^s - Q^e \cdot P^e$ n'est autre que le flux de travail reçu de l'extérieur diminué du flux de travail des forces de pression ; il sera noté \dot{W}' .

$$\text{Soit, } Q_m^e \cdot \left(H^e + g \cdot z^e + \frac{(u^e)^2}{2} \right) + \phi + \dot{W}' = Q_m^s \cdot \left(H^s + g \cdot z^s + \frac{(u^s)^2}{2} \right) + \frac{d \left[m \cdot \left(H + g \cdot z + \frac{u^2}{2} \right) - P \cdot V \right]}{dt}$$



exercice 4-1 : Ordres de grandeur des variations d'énergie potentielle et d'énergie cinétique

En régime permanent, le bilan matière fournit : $Q_m^e = Q_m^s = Q_m$.

$$\text{Ainsi, } \phi + \dot{W}' = Q_m \cdot \left((H^s - H^e) + g \cdot (z^s - z^e) + \frac{(u^s)^2}{2} - \frac{(u^e)^2}{2} \right).$$

Supposons : une vitesse en entrée de 2 m/s et en sortie de 1 m/s
 une variation de niveau entre entrée et sortie de 1 m
 une variation de température entre entrée et sortie de 1 K

↳ Évaluer les ordres de grandeur des différents termes dans le cas de l'eau liquide vers 20°C :

$$\begin{array}{lll} H^s - H^e & g \cdot (z^s - z^e) & \frac{(u^s)^2 - (u^e)^2}{2} \\ = C_p \cdot \Delta T = 4,18 \cdot 10^3 \text{ J kg}^{-1} & 9,81 \text{ J kg}^{-1} & 3 \text{ J kg}^{-1} \end{array}$$

Dans la plupart des problèmes de génie des procédés, le bilan énergétique sur un système quelconque, pourra se faire en négligeant les énergies cinétiques et potentielles :

$$Q_m^e \cdot H^e + \phi + \dot{W}^l = Q_m^s \cdot H^s + \frac{d(m \cdot H - P \cdot V)}{dt} = Q_m^s \cdot H^s + \frac{d(m \cdot H)}{dt} - P \cdot \frac{dV}{dt} - V \cdot \frac{dP}{dt}$$

Dans la plupart des problèmes de génie des procédés, aucun travail (autre que celui des forces de pression) n'est mis en jeu. En outre les réacteurs fermés ou semi-fermés travaillent à volume constant et sont rarement le siège de grandes variations de pression ; les réacteurs ouverts fonctionnent en régime permanent (hors démarrages et arrêts). C'est pourquoi on écrira souvent le bilan "enthalpique" :

$$Q_m^e \cdot H^e + \phi = Q_m^s \cdot H^s + \frac{d(m \cdot H)}{dt}$$

4.1.2. cas d'un réacteur ouvert en régime permanent

Dans un réacteur ouvert, en régime permanent, ce bilan enthalpique devient : $Q_m^e \cdot H^e + \phi = Q_m^s \cdot H^s$

Si l'enthalpie de mélange est négligeable : $Q_m \cdot H = \sum_j Q_{m,j} \cdot H_j$

Par conséquent, $\sum_j Q_{m,j}^e \cdot H_j^e + \phi = \sum_j Q_{m,j}^s \cdot H_j^s$

Comme nous l'avons vu au premier chapitre, pour chaque constituant j : $F_j = F_{j0} + F_0 \cdot \sum_i \nu_{ij} \cdot X_i$

où F_0 est le débit molaire d'actifs en entrée

On a donc : $Q_{m,j}^s = F_j^s \cdot M_j = Q_{m,j}^e + F_0 \cdot M_j \cdot \sum_i \nu_{ij} \cdot X_i$ (où M_j est la masse molaire du constituant j)

D'où : $\sum_j Q_{m,j}^e \cdot H_j^e + \phi = \sum_j \left(Q_{m,j}^e + F_0 \cdot M_j \cdot \sum_i \nu_{ij} \cdot X_i \right) \cdot H_j^s$, soit $\phi = \sum_j Q_{m,j}^e \cdot (H_j^s - H_j^e) + F_0 \cdot \sum_i \left(\sum_j \nu_{ij} \cdot M_j \cdot H_j^s \right) \cdot X_i$

Puisque le produit de la masse molaire M par l'enthalpie massique H est l'enthalpie molaire H , le terme $\left(\sum_j \nu_{ij} \cdot M_j \cdot H_j^s \right)$ n'est autre que l'enthalpie molaire de réaction $\Delta_r H_i(T^s)$ de la réaction i à la température de

sortie du réacteur, d'où : $\phi = \sum_j Q_{m,j}^e \cdot (H_j^s - H_j^e) + F_0 \cdot \sum_i \Delta_r H_i(T^s) \cdot X_i$

En l'absence de changement d'état, et si les capacités calorifiques peuvent être considérées comme constantes dans le domaine de température étudié, on aura : $\phi = \sum_j Q_{m,j}^e \cdot C_p j \cdot (T^s - T^e) + F_0 \cdot \sum_i \Delta_r H_i(T^s) \cdot X_i$

Enfinement : $\phi = Q_m^e \cdot C_p \cdot (T^s - T^e) + F_0 \cdot \sum_i \Delta_r H_i(T^s) \cdot X_i$ appelé "bilan thermique"

Ou encore : $\phi = F_{total}^e \cdot C_p \cdot (T^s - T^e) + F_0 \cdot \sum_i \Delta_r H_i(T^s) \cdot X_i$

Pour une réaction unique consommant un réactif A , le bilan thermique devient :

$$\phi = Q_m^e \cdot C_p \cdot (T^s - T^e) + F_{A0} \cdot X_A^s \cdot \Delta_r H(T^s) = F_{A0} \cdot C_p \cdot (T^s - T^e) + F_{A0} \cdot X_A^s \cdot \Delta_r H(T^s)$$



L'enthalpie de réaction ne correspond donc en aucun cas à une création d'énergie, il s'agit d'une commodité d'écriture du bilan thermique.

☞ Pour se souvenir de ce bilan (et éviter de le redémontrer à chaque fois), on peut remarquer que le premier terme $Q_m^e \cdot Cp \cdot (T^s - T^e)$ correspond à l'échauffement (algébrique) des réactifs jusqu'à la température de sortie du réacteur ; les seconds termes $F_0 \cdot \Delta rH_i(T^s) \cdot X_i$ sont quant à eux les flux de chaleur nécessaires pour faire réagir les flux de matières transformées.

L'enthalpie étant une fonction d'état, on peut aussi effectuer ce calcul en ajoutant le terme avec l'enthalpie de réaction calculée à la température d'entrée du réacteur et un terme d'échauffement (toujours algébrique) des produits de la température d'entrée à la température de sortie du réacteur. Ou encore, si l'on dispose d'une donnée sur l'enthalpie de réaction à la température T_1 , et en l'absence de tout changement d'état des réactifs et des produits sur toute la gamme de température $[T_1, T^e, T^s]$:

$$\phi = F_{total}^e \cdot Cp \cdot (T_1 - T^e) + F_0 \cdot \sum_i \Delta rH_i(T_1) \cdot X_i + F_{total}^s \cdot Cp \cdot (T^s - T_1)$$

Cette expression pourra en particulier être très utile si T_1 est la température de référence.

☞ la marche adiabatique

La "marche adiabatique" consiste à faire fonctionner le réacteur sans échange de chaleur avec l'extérieur. Pour une réaction unique consommant un réactif A , le bilan thermique est : $\phi = F_{A0} \cdot Cp \cdot (T^s - T^e) + F_{A0} \cdot X_A^s \cdot \Delta rH(T^s) = 0$

Soit $\frac{T^s - T^e}{X_A^s} = -\frac{\Delta rH(T^s)}{Cp}$. On appelle $J = -\frac{\Delta rH}{Cp}$ l'élévation de température adiabatique. C'est l'élévation

maximum de température que peut subir un volume réactionnel suite à une conversion X_A^s . C'est enfin l'inverse de la pente de la droite X_A vs T représentant le bilan thermique.



exercice 4-2 : Réactions exothermiques consécutives dans un réacteur piston

On met en œuvre les réactions suivantes : $A \rightarrow R \rightarrow S$ en phase liquide dans un réacteur piston. Les réactions sont exothermiques à la température de travail : $\Delta rH_1 = -10 \text{ kcal mol}^{-1}$ & $\Delta rH_2 = -20 \text{ kcal mol}^{-1}$

Afin de refroidir le réacteur, on fait circuler de l'eau dans une chemise extérieure. La circulation d'eau est assurée par une pompe à fort débit, de sorte que la température de l'eau dans la chemise peut être considérée comme uniforme (T). L'ensemble du circuit de refroidissement est bien isolé de l'extérieur. La boucle de refroidissement est alimentée par un débit volumique Q_v' d'eau à la température T_0 .

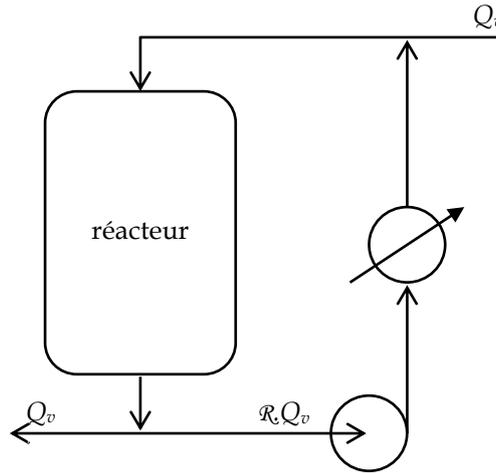
Le réacteur est alimenté par un débit volumique Q_v de solution aqueuse contenant le réactif A à la concentration $C_{A0} = 5 \text{ mol L}^{-1}$; sa température est T^e . Le liquide ressort du réacteur à la température T^s , et les concentrations des différentes espèces sont C_A , $C_R = 3,75 \text{ mol L}^{-1}$ et $C_S = 0,75 \text{ mol L}^{-1}$. Le liquide réactionnel a sensiblement les propriétés de l'eau.

L'installation a en outre les caractéristiques suivantes :

$$T_0 = T^e ; T^s \cong T ; Q_v' = 2 \cdot Q_v$$

☞ Établir le bilan thermique de cette installation. En déduire la différence de température $T - T_0$.

 **exercice 4-3 :** Bilan thermique dans un réacteur à recyclage avec échangeur extérieur
On considère le réacteur à recirculation représenté ci-dessous :

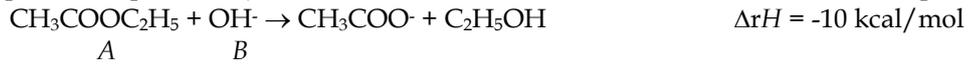


On met en œuvre une réaction exothermique ($\Delta_r H = -84 \text{ kJ mol}^{-1}$ à la température de travail) dans un liquide ayant sensiblement les propriétés de l'eau. Le taux de conversion du réactif est de 90% ; sa concentration en entrée de $10\,000 \text{ mol m}^{-3}$.

↳ Quel taux de recirculation \mathcal{R} faut-il adopter pour que l'écart de température aux bornes de l'échangeur extérieur ne dépasse pas 10°C , sachant que l'on veut que le liquide réactionnel ressorte de l'installation à la même température que celle à laquelle il est entré ?

**exercice 4-4** : Saponification : estimation de la surface d'un échangeur de chaleur

La saponification de l'acétate d'éthyle est une réaction irréversible du second ordre en phase aqueuse (ordres 1 par rapport à chaque réactif). La constante de vitesse vaut $k = 0,11 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ à la température ordinaire.



Un laboratoire d'enseignement de travaux pratiques désire mettre au point un réacteur agité continu pour l'étude de cette réaction. Dans le réacteur, un serpentin immergé maintiendra la température à 25°C ; le coefficient d'échange thermique vaut $h = 142 \text{ cal m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Le volume du réacteur est de 6 L. La solution d'acétate d'éthyle entre avec un débit de $25 \text{ cm}^3/\text{s}$, une concentration de 1 mol/L et une température de 25°C . La solution de soude entre avec un débit de $10 \text{ cm}^3/\text{s}$, une concentration de 5 mol/L et une température de 20°C .

↳ Estimer la surface d'échange nécessaire pour que l'eau de refroidissement entrant dans le serpentin à 15°C en sorte à 20°C . On négligera les pertes thermiques entre le réacteur et l'extérieur.



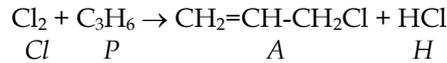
exercice 4-5 : Fabrication du chlorure d'allyle dans un réacteur tubulaire pseudo-isotherme

On désire dimensionner un réacteur tubulaire pseudo-isotherme pilote pour la fabrication du chlorure d'allyle.

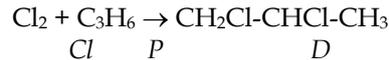
Dans ce réacteur, il entre 100 mol h^{-1} de propylène et 50 mol h^{-1} de dichlore. Ils sont préchauffés séparément à 200°C et mélangés à l'entrée du réacteur.

Le réacteur est constitué d'un tube de diamètre 30 mm dont la paroi est maintenue à 200°C par ébullition d'éthylène glycol dans une double enveloppe. La pression de marche est constante et égale à 2 atm (pression absolue). Le coefficient de transfert entre le tube et le milieu réactionnel est $h = 30 \text{ kcal h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ K}^{-1}$.

La réaction principale est la suivante (Réaction 1) :



Une étude préliminaire de laboratoire a montré qu'en plus de la réaction principale, une réaction annexe se produisait : une partie du dichlore se fixe par addition sur le propylène pour former du 1-2 dichloropropane (Réaction 2) :



Les chaleurs de réaction ont été déterminées à 273 K et 355 K :

$$\text{Réaction 1 : } \Delta_r H_1(273 \text{ K}) = -26\,800 \text{ cal mol}^{-1} \quad \Delta_r H_1(355 \text{ K}) = -26\,700 \text{ cal mol}^{-1}$$

$$\text{Réaction 2 : } \Delta_r H_2(273 \text{ K}) = -44\,000 \text{ cal mol}^{-1} \quad \Delta_r H_2(355 \text{ K}) = -44\,000 \text{ cal mol}^{-1}$$

D'après les résultats de laboratoire, les vitesses de réaction (exprimées en moles de chlore transformées par dm^3 et par heure) peuvent s'écrire :

$$\text{Réaction 1 : } r_1 = k_{0,1} \cdot \exp\left(\frac{-E_{a1}}{R \cdot T}\right) \cdot P_P \cdot P_{Cl} \quad k_{0,1} = 3,3 \cdot 10^9 \text{ mol m}^{-3} \text{ h}^{-1} \text{ atm}^{-2} \quad E_{a1} = 15100 \text{ cal mol}^{-1}$$

$$\text{Réaction 2 : } r_2 = k_{0,2} \cdot \exp\left(\frac{-E_{a2}}{R \cdot T}\right) \cdot P_P \cdot P_{Cl} \quad k_{0,2} = 1,87 \cdot 10^5 \text{ mol m}^{-3} \text{ h}^{-1} \text{ atm}^{-2} \quad E_{a2} = 3810 \text{ cal mol}^{-1}$$

avec $R = 1,9865 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, T étant en K et les pressions partielles en atm

Les chaleurs spécifiques des divers constituants peuvent être supposées constantes et ont les valeurs suivantes :

$$\text{Propylène : } C_{pP} = 25,3 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\text{Acide chlorhydrique : } C_{pH} = 7,2 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\text{Chlore : } C_{pCl} = 8,6 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\text{Chlorure d'allyle : } C_{pA} = 28,0 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\text{1-2-Dichloropropane : } C_{pD} = 35,1 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

↪ Établir les bilans de matière et d'énergie.

↳ Concevez un fichier dans votre tableur préféré, afin d'estimer les profils de taux de conversion et de température le long du réacteur (méthode d'EULER). Tracez ces courbes correspondantes et commentez la forme des profils obtenus.

↳ Comparer les profils obtenus pour différents pas d'intégration.

↪ Recalculer les profils pour un fonctionnement adiabatique ($h = 0 \text{ kcal h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ K}^{-1}$) et pour un fonctionnement pseudo-isotherme ($h = 500 \text{ kcal h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ K}^{-1}$).

↪ Proposer des améliorations de fonctionnement de ce réacteur...

4.1.3. cas d'un réacteur fermé

Dans un réacteur fermé, le bilan thermique devient : $\phi = \frac{d(m \cdot H)}{dt}$

Si l'enthalpie de mélange est négligeable : $m \cdot H = \sum_j m_j \cdot H_j$

Par conséquent, $\phi = \sum_j \frac{dm_j}{dt} \cdot H_j + \sum_j m_j \cdot \frac{dH_j}{dt}$

Comme nous l'avons vu au premier chapitre, pour chaque constituant j : $n_j = n_{j0} + n_0 \cdot \sum_i \nu_{ij} \cdot X_i$

où n_0 est le nombre de moles d'actifs initialement présents

On peut également écrire : $\frac{dn_j}{dt} = n_0 \cdot \sum_i \nu_{ij} \cdot \frac{dX_i}{dt}$

Donc : $\frac{dm_j}{dt} = n_0 \cdot \sum_i \nu_{ij} \cdot M_j \cdot \frac{dX_i}{dt}$

Ainsi, $\phi = \sum_j \left(n_0 \cdot \sum_i \nu_{ij} \cdot M_j \cdot \frac{dX_i}{dt} \right) \cdot H_j + \sum_j m_j \cdot \frac{dH_j}{dt} = n_0 \cdot \sum_i \left(\sum_j \nu_{ij} \cdot M_j \cdot H_j \right) \cdot \frac{dX_i}{dt} + \sum_j m_j \cdot \frac{dH_j}{dt}$

Le terme $\left(\sum_j \nu_{ij} \cdot M_j \cdot H_j \right)$ n'est autre que l'enthalpie de réaction $\Delta_r H_i$ de la réaction i .

D'où : $\phi = n_0 \cdot \sum_i \Delta_r H_i \cdot \frac{dX_i}{dt} + \sum_j m_j \cdot \frac{dH_j}{dt}$

Si les capacités calorifiques peuvent être considérées comme constantes dans le domaine de température étudié, on

aura donc : $\phi = n_0 \cdot \sum_i \Delta_r H_i \cdot \frac{dX_i}{dt} + \sum_j m_j \cdot C_{p_j} \cdot \frac{dT}{dt}$

Finalement :

$$\phi = n_0 \cdot \sum_i \Delta_r H_i \cdot \frac{dX_i}{dt} + m \cdot C_p \cdot \frac{dT}{dt}$$

Pour une réaction unique consommant un réactif A , le bilan thermique devient :

$$\phi = n_{A0} \cdot \frac{dX_A}{dt} \cdot \Delta_r H + m \cdot C_p \cdot \frac{dT}{dt}$$

4.2. PROGRESSION OPTIMALE DE TEMPÉRATURE

Cette partie a pour objectif de préciser comment fixer la température pour obtenir le réacteur « optimal ».

La Figure 30 montre l'allure des courbes iso-vitesse lorsque l'on représente le taux de conversion du réactif A en fonction de la température pour des réactions du premier ordre par rapport à A : Figure 30-a pour le cas d'une réaction irréversible ; Figure 30-b pour une réaction réversible endothermique ; Figure 30-c pour une réaction réversible exothermique.

On voit ainsi que pour une réaction irréversible ou une réaction réversible endothermique, il est préférable de travailler à la température constante et la plus élevée possible, compte tenu des contraintes technologiques. En revanche pour une réaction réversible exothermique, il est utile de travailler à haute température pour des taux de conversion faibles, puis de diminuer progressivement la température pour des taux de conversion de plus en plus élevés ; la "progression optimale de température" (POT) est constituée par le lieu des maxima des courbes iso-vitesse.

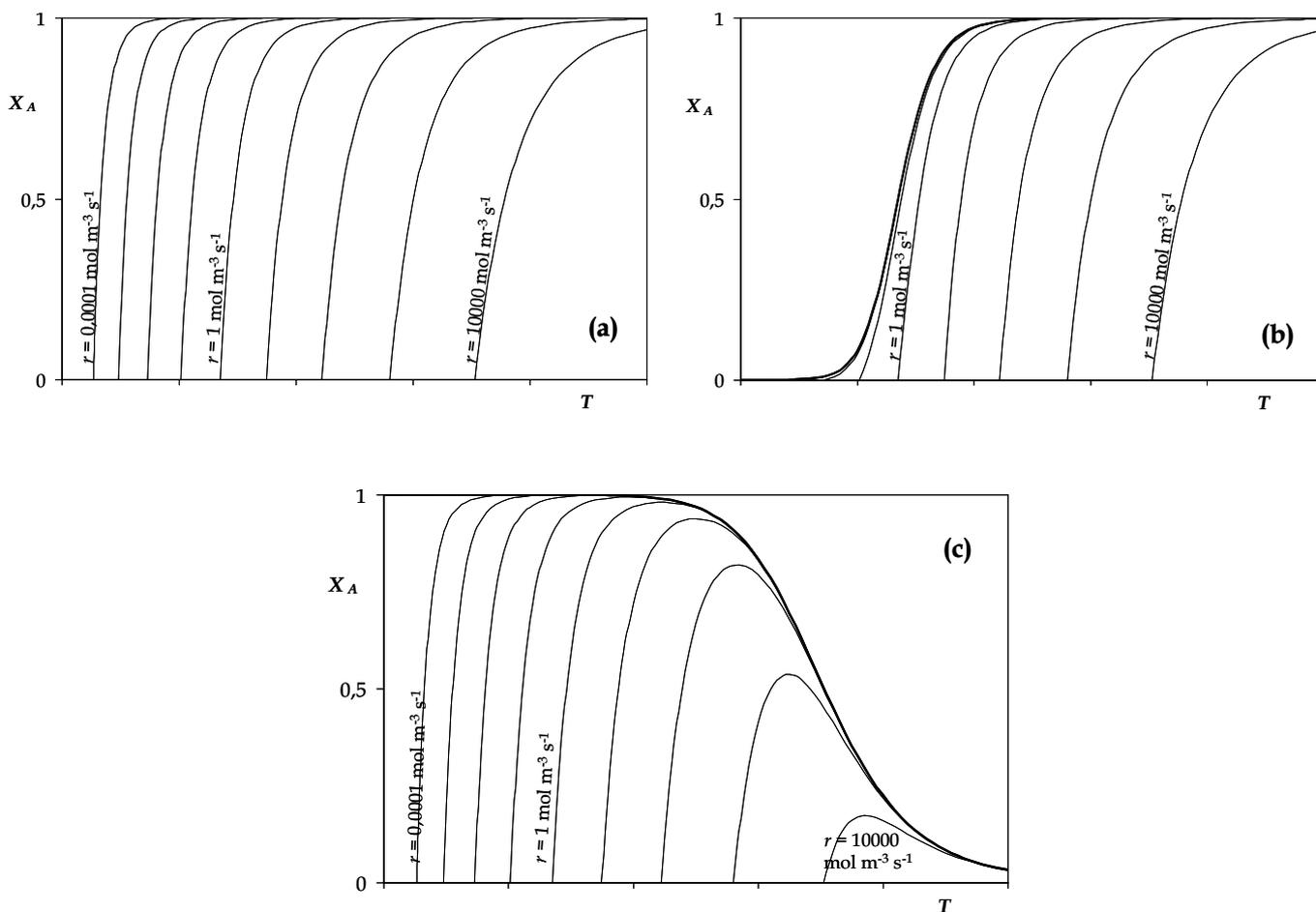


Figure 30 : Allure des courbes X_A vs T pour diverses r . (réaction d'ordre 1 par rapport au réactif A)



exercice 4-6 : Fabrication d'huiles siccatives à partir d'huile de ricin

L'huile de ricin, constituée essentiellement par un glycéride de l'acide ricinoléique, peut être acétylée. Par perte d'une molécule d'acide acétique, on obtient de l'huile de ricin déshydratée constituée par des glycérides d'acides linoléiques qui sont des acides diéniques conjugués doués de propriétés siccatives.

La réaction s'écrit :



Cette réaction est d'ordre 1 par rapport à l'huile de ricin acétylée, dont la concentration est exprimée en gramme d'acide acétique libérable par cm^3 d'huile. La constante de vitesse, exprimée en min^{-1} , est donnée,

entre 300 et 600°C, par : $k = \exp\left(35,2 - \frac{44500}{R \cdot T}\right)$, avec T en K et $R = 1,9865 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

La concentration initiale est égale à 0,156 g d'acide acétique libérable par gramme d'huile, dont la masse volumique est de 0,9 g/cm^3 .

↳ Exprimer le taux de conversion d'huile X_A en fonction de la vitesse de réaction r et de la température T . Tracer X_A vs T pour diverses valeurs de r .

La réaction est endothermique, avec $\Delta_r H = 15 \text{ kcal mol}^{-1}$ dans la même gamme de températures. La capacité calorifique du milieu réactionnel vaut $40 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

↳ Quelle conversion fournira un RPA fonctionnant en continu et adiabatique, avec un temps de passage de 1 min et pour une alimentation à 550°C ?



exercice 4-7 : Réaction exothermique renversible

On considère la réaction en phase liquide $A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B$. Elle est du premier ordre par rapport au réactif dans les deux sens. Une étude préalable de la cinétique et de la thermodynamique de cette réaction a donné les résultats suivants (où K est la constante d'équilibre :

T [K]	400	410	420	430	440	450	460	470
k_1 [s^{-1}]	0,00052	0,00129	0,00309	0,00708	0,0156	0,0334	0,0689	0,138
K [-]	22000	6510	2040	673	234	85,2	32,4	12,8

T [K]	480	490	500	510	520	530	540	550
k_1 [s^{-1}]	0,268	0,507	0,936	1,685	2,97	5,11	8,64	14,31
K [-]	5,29	2,26	1	0,456	0,215	0,104	0,0517	0,0263

↪ Déterminer l'enthalpie de réaction $\Delta_r H$ ainsi que les énergies d'activation E_{a1} et E_{a2} .

- ↪ Calculer le taux de conversion à l'équilibre ainsi que celui correspondant à la P.O.T. en fonction de la température.
- ↪ Pour une alimentation comprenant uniquement l'espèce A, calculer le taux de conversion en sortie d'un réacteur piston isotherme (de temps de passage $\tau = 20$ s) en fonction de la température de réaction. Tracer la courbe correspondante et déterminer la température optimale et l'avancement correspondant. Ce point est-il sur la P.O.T. ?

- ↳ Quelle serait la conversion optimale (pour le même τ) dans un réacteur parfaitement agité isotherme ? Ce point est-il sur la P.O.T. ?
- ↳ Quel flux de chaleur faut-il évacuer pour assurer ce fonctionnement optimal dans un RPA alimenté par 100 mol min^{-1} de réactif A à la température de 300 K, la capacité calorifique du milieu étant de $50 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$?
- ↳ Comment faire pour obtenir un taux de conversion de 95% ? (expliquer qualitativement)

Les figures suivantes illustrent la résolution couplée des bilans matière et thermique pour des réactions exothermiques : Figure 31 pour les réactions irréversibles ; Figure 32 pour les réactions réversibles

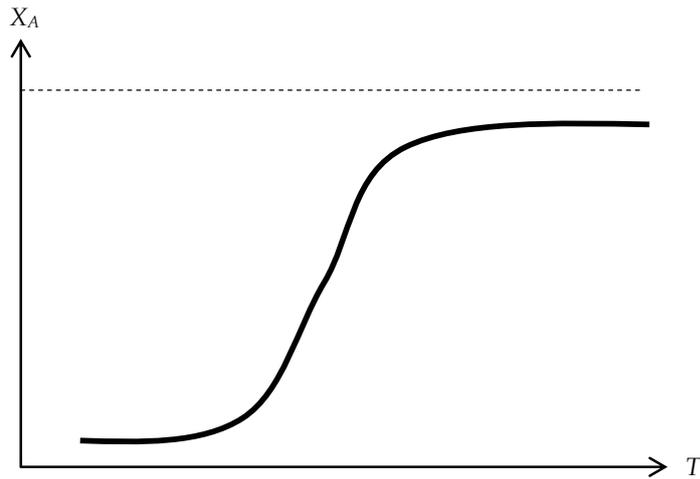


Figure 31 : Résolution couplée des bilans matière et thermique pour les réactions endo- ou exothermiques irréversibles.

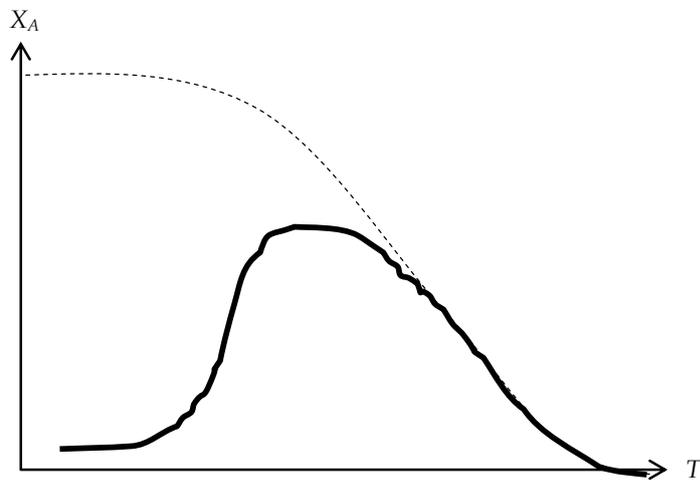


Figure 32 : Résolution couplée des bilans matière et thermique pour les réactions exothermiques réversibles.

4.3. EMBALLEMENT THERMIQUE

La première condition de sécurité d'un réacteur est que $T_0 + J \ll T_{max}$.

La seconde condition de stabilité est que le flux de chaleur évacué augmente plus vite avec la température que la chaleur dégagée par la réaction.

La problématique de l'emballement thermique sera abordée par le biais de l'exercice suivant.



exercice 4-8 : Stabilité thermique d'un réacteur

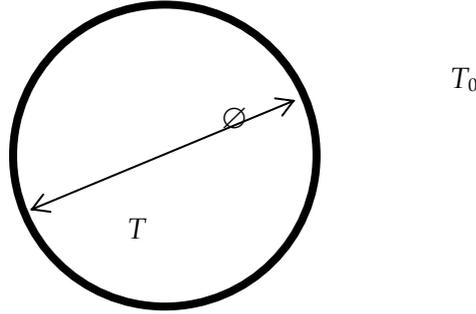
Le peroxyde de di-tertiobutyle $(CH_3)_3C-O-O-C-(CH_3)_3$ est un composé liquide susceptible de se décomposer thermiquement suivant une réaction du premier ordre, de constante $k = 10^{15} \exp(-E_a/(R.T))$ exprimée en s^{-1} , avec $E_a = 157 \text{ kJ mol}^{-1}$.

On dispose des renseignements suivants : enthalpie de réaction : $\Delta_r H = -150 \text{ kJ mol}^{-1}$

masse volumique : $\rho = 900 \text{ kg m}^{-3}$

chaleur massique : $C_p = 2,1 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$

↳ En supposant qu'un volume sphérique de ce peroxyde échange avec le milieu extérieur avec un coefficient de transfert $h = 15 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$, construire un abaque donnant, en fonction de la température T_0 (à l'extérieur de la sphère, et dans la sphère à l'instant initial), le diamètre critique \varnothing_c de la sphère au-delà duquel le mélange explose spontanément. On fera également figurer sur cet abaque le temps caractéristique t_{emb} d'emballage adiabatique, dans le domaine de température de 50 à 300°C.



Le bilan thermique sur la sphère est : $\phi = n_{A0} \cdot \frac{dX_A}{dt} \cdot \Delta rH + m \cdot C_p \cdot \frac{dT}{dt}$ (A désigne le peroxyde)

Le flux échangé avec l'extérieur est de la forme : $\phi = h \cdot S \cdot (T_0 - T)$

Note : La réaction étant exothermique, $T > T_0$, donc la sphère évacue de la chaleur vers l'extérieur ; ce qui est cohérent avec le signe négatif de ϕ dans cette expression (les flux reçus sont comptés positivement).

$$\text{Donc } h \cdot S \cdot (T_0 - T) = n_{A0} \cdot \frac{dX_A}{dt} \cdot \Delta rH + \rho \cdot V \cdot C_p \cdot \frac{dT}{dt}$$

$$\text{Le bilan matière sur ce réacteur fermé donne : } -r \cdot V = \frac{dn_A}{dt} = -n_{A0} \cdot \frac{dX_A}{dt}$$

$$\text{D'où : } h \cdot S \cdot (T_0 - T) = r \cdot V \cdot \Delta rH + \rho \cdot V \cdot C_p \cdot \frac{dT}{dt}$$

La condition de stabilité thermique de la sphère est que le flux évacué augmente plus vite avec la température que la chaleur dégagée par la réaction, soit $\frac{\partial}{\partial T} [h \cdot S \cdot (T_0 - T)] > \frac{\partial}{\partial T} [r \cdot V \cdot \Delta rH]$

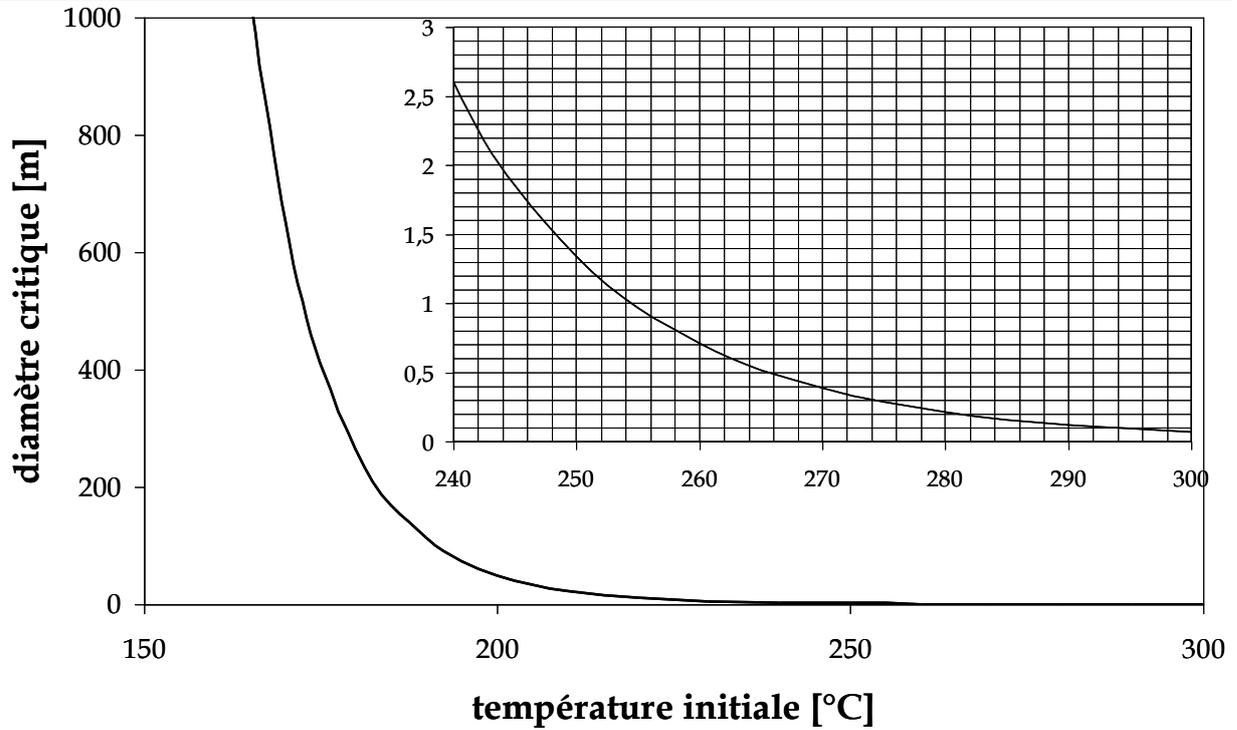
$$\frac{\partial}{\partial T} [h \cdot S \cdot (T_0 - T)] = -h \cdot S \text{ et } \frac{\partial}{\partial T} [r \cdot V \cdot \Delta rH] = V \cdot \Delta rH \cdot \frac{\partial}{\partial T} \left[k_0 \cdot \exp\left(-\frac{Ea}{R \cdot T}\right) \cdot C_A \right] = V \cdot \Delta rH \cdot \frac{Ea}{R \cdot T^2} \cdot r$$

Note : On s'intéresse aux premiers instants, la concentration en peroxyde peut donc être considérée comme constante. La masse molaire de $(\text{CH}_3)_3\text{C-O-O-C}(\text{CH}_3)_3$ étant de 146 g/mol, $C_{A0} = \frac{\rho}{M_A} = 6164 \text{ mol m}^{-3}$.

La condition de stabilité thermique se traduit donc par : $h \cdot S < V \cdot (-\Delta rH) \cdot \frac{Ea}{R \cdot T^2} \cdot r$

$$\text{Soit } \frac{S}{V} < \frac{-\Delta rH}{h} \cdot \frac{Ea}{R \cdot T^2} \cdot r. \text{ Or } \frac{V}{S} = \frac{\frac{4}{3} \pi \cdot \left(\frac{\varnothing}{2}\right)^3}{4 \pi \cdot \left(\frac{\varnothing}{2}\right)^2} = \frac{\varnothing}{6}, \text{ d'où } \frac{6}{\varnothing} < \frac{-\Delta rH}{h} \cdot \frac{Ea}{R \cdot T^2} \cdot k_0 \cdot \exp\left(-\frac{Ea}{R \cdot T}\right) \cdot C_{A0}$$

$$\text{Le diamètre critique est donc : } \varnothing_c = \frac{6 \cdot h \cdot R \cdot T^2}{-\Delta rH \cdot Ea \cdot k_0 \cdot \exp\left(-\frac{Ea}{R \cdot T}\right) \cdot C_{A0}}$$



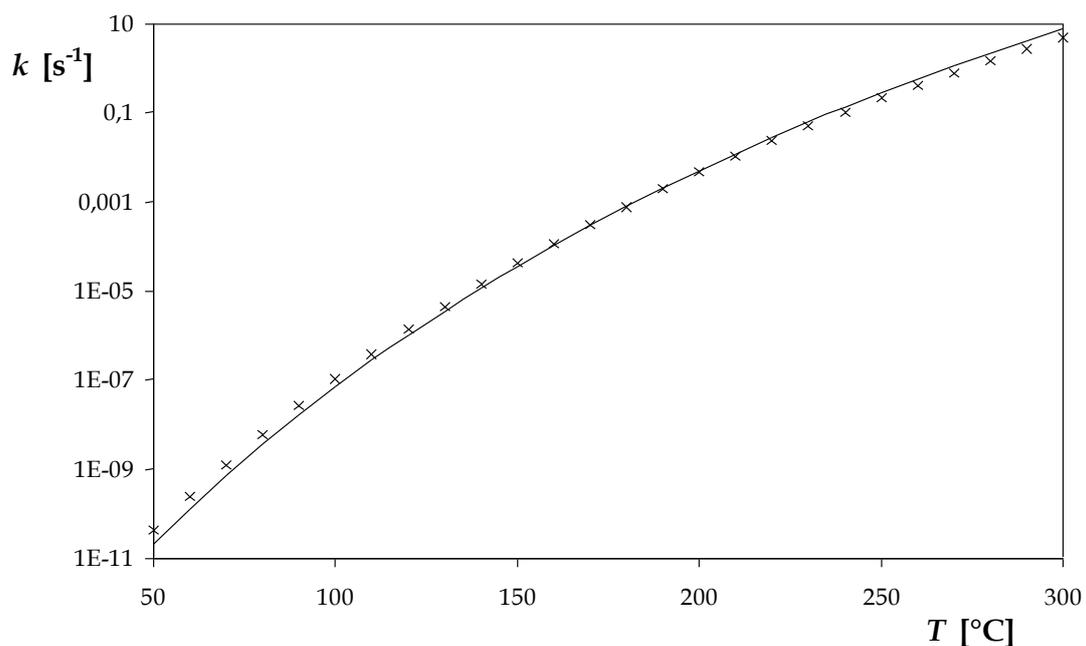
Le bilan thermique sur la sphère est : $h \cdot S \cdot (T_0 - T) = k \cdot C_A \cdot V \cdot \Delta rH + \rho \cdot V \cdot C_p \cdot \frac{dT}{dt}$

Dans les premiers instants, il se simplifie : $0 = k \cdot C_{A0} \cdot V \cdot \Delta rH + \rho \cdot V \cdot C_p \cdot \frac{dT}{dt}$

Pour que la résolution soit possible analytiquement, on se propose de mettre la constante de vitesse sous la forme : $k = k_0' \cdot T^2 \cdot \exp\left(-\frac{Ea}{R \cdot T}\right)$. Pour se convaincre que ceci est réaliste, on a ajusté

$k_0 [= 5 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}]$ pour superposer au mieux les deux courbes ci dessous : $k = k_0' \cdot T^2 \cdot \exp\left(-\frac{Ea}{R \cdot T}\right)$ (trait

plein) et $10^{15} \cdot \exp\left(-\frac{Ea}{R \cdot T}\right)$ (croix), avec $Ea = 157 \text{ kJ mol}^{-1}$, en fonction de T :



D'où le bilan thermique : $\frac{dT}{dt} + \frac{k_0' \cdot \Delta rH}{\rho \cdot C_p} \cdot T^2 \cdot \exp\left(-\frac{Ea}{R \cdot T}\right) \cdot C_A + \frac{h \cdot S}{\rho \cdot V \cdot C_p} \cdot T = \frac{h \cdot S}{\rho \cdot V \cdot C_p} \cdot T_0$

À l'instant initial, on a $\frac{dT}{dt} + \frac{k_0' \cdot \Delta r H}{\rho \cdot C_p} \cdot T^2 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \cdot C_{A0} = 0$ (équation à variables séparables)

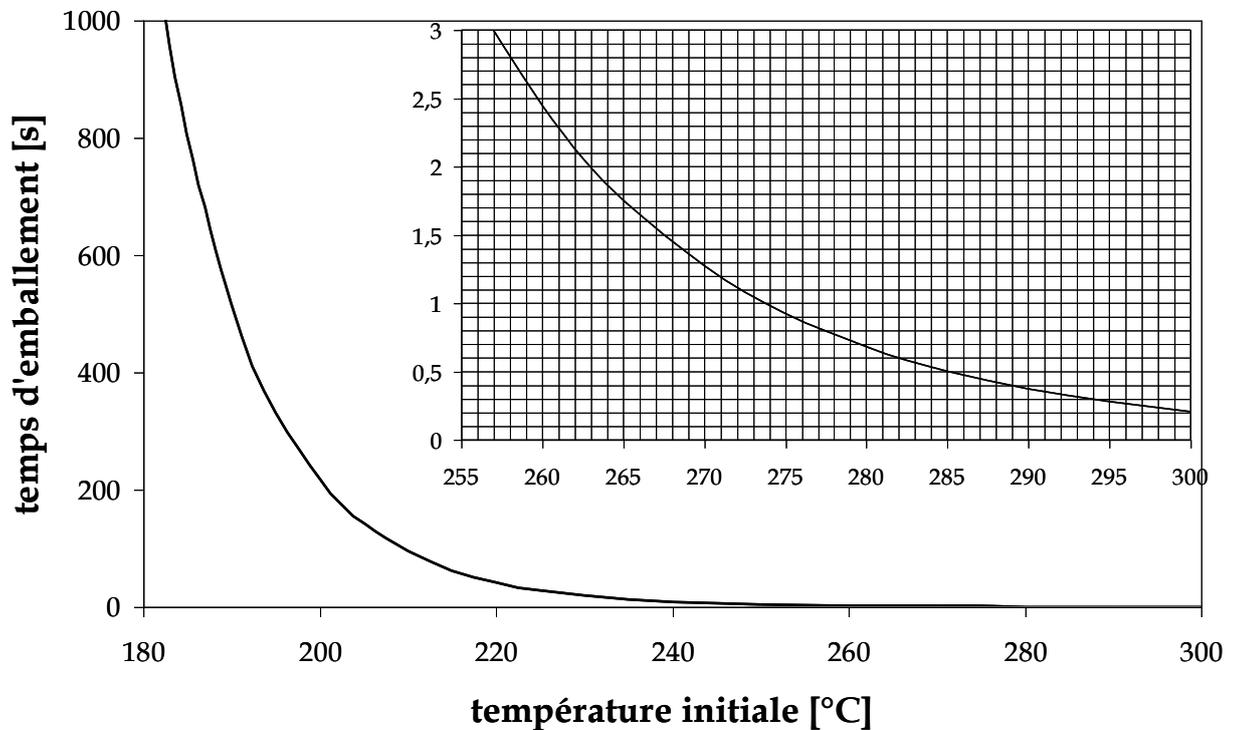
$$\frac{dT}{T^2 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right)} = \frac{\exp\left(\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \cdot dT}{T^2} = -\frac{k_0' \cdot \Delta r H}{\rho \cdot C_p} \cdot C_{A0} \cdot dt$$

$$\frac{-R}{E_a} \cdot \left[\exp\left(\frac{E_a}{R \cdot T}\right) - \exp\left(\frac{E_a}{R \cdot T_0}\right) \right] = \frac{-R}{E_a} \cdot \exp\left(\frac{T_0}{T}\right) = -\frac{k_0' \cdot \Delta r H}{\rho \cdot C_p} \cdot C_{A0} \cdot t$$

$$\exp\left(\frac{T_0}{T}\right) = \exp(T_0) + \exp(-T) = -\frac{k_0' \cdot \Delta r H \cdot E_a}{\rho \cdot C_p \cdot R} \cdot C_{A0} \cdot t$$

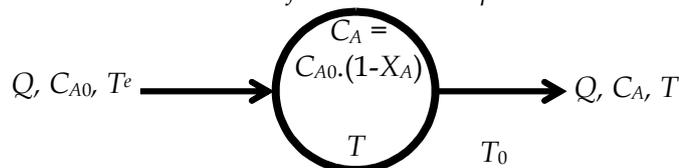
(vrai uniquement dans les premiers instants)

L'emballement correspond à de grandes valeurs de T , soit $t_{emb} = \frac{\rho \cdot C_p \cdot R \cdot \exp(T_0)}{k_0' \cdot \Delta r H \cdot E_a \cdot C_{A0}}$



Le rayon critique devient petit au-dessus de 290°C, et l'emballement est très rapide au-dessus de 270°C.

- ↳ On construit un petit réacteur agité sphérique de diamètre $\varnothing = 10$ cm, que l'on alimente en continu par du peroxyde de di-tertiobutyle liquide à la température T^e , de façon que le temps de passage soit $\tau = 600$ s. L'échange de chaleur se fait avec une double enveloppe à $T_0 = 20^\circ\text{C}$ et un coefficient de transfert global vaut $h = 80 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$. Discuter des risques d'emballement du réacteur en fonction de la température T^e .



bilan en peroxyde sur le réacteur sphérique : $Q \cdot C_{A0} - r \cdot V = Q \cdot C_A = Q \cdot C_{A0} \cdot (1 - X_A)$

Soit $k \cdot C_{A0} \cdot (1 - X_A) \cdot V = Q \cdot C_{A0} \cdot X_A$, ou encore $k \cdot (1 - X_A) \cdot \tau = X_A$

$$\text{d'où } X_A = \frac{k \cdot \tau}{1 + k \cdot \tau} = \frac{1}{1 + \frac{1}{k \cdot \tau}}, \text{ soit } X_A = \frac{\exp\left(\frac{Ea}{R \cdot T}\right)^{-1}}{1 + \frac{1}{k_0 \cdot \tau}}$$

bilan thermique :

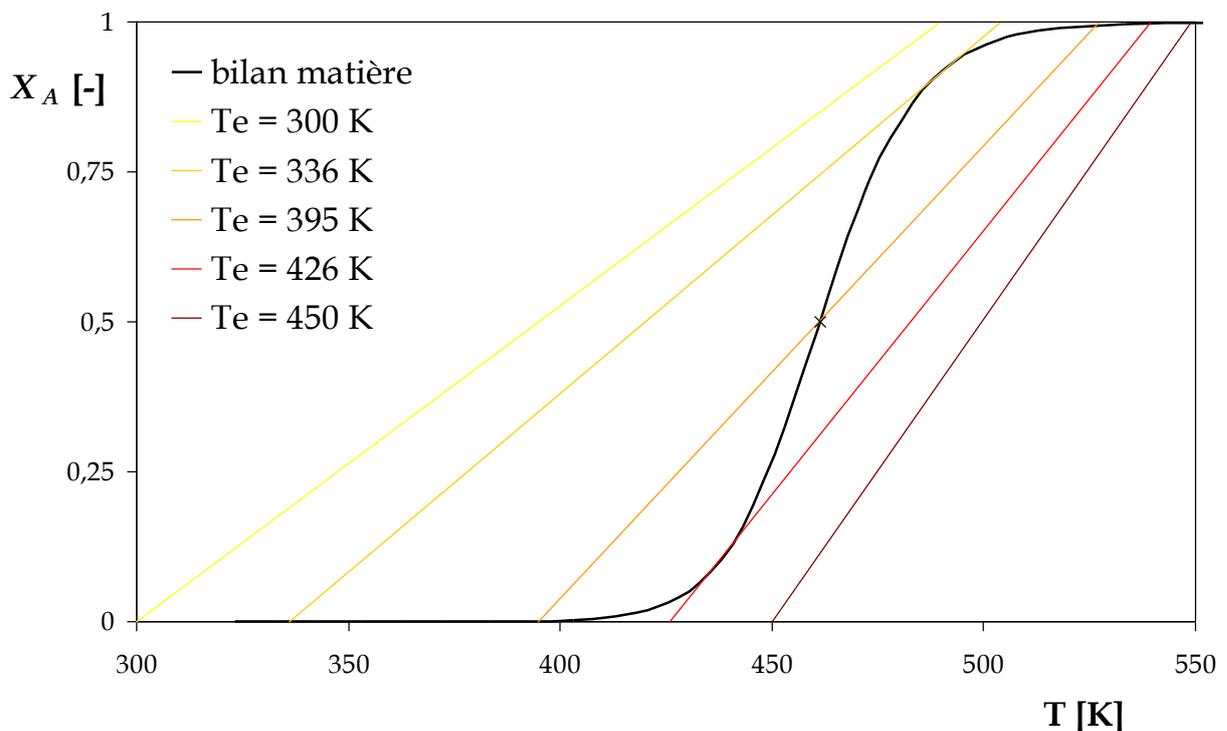
$$\phi = h \cdot S \cdot (T_0 - T^s) = Q_m^e \cdot C_p \cdot (T^s - T^e) + F_{A0} \cdot X_A^s \cdot \Delta rH = \rho \cdot Q \cdot C_p \cdot (T - T^e) + C_{A0} \cdot Q \cdot X_A^s \cdot \Delta rH$$

$$h \cdot \frac{S}{V} \cdot (T_0 - T^s) = \rho \cdot \frac{Q}{V} \cdot C_p \cdot (T^s - T^e) + C_{A0} \cdot \frac{Q}{V} \cdot X_A^s \cdot \Delta rH$$

$$\frac{6 \cdot h}{\emptyset} \cdot (T_0 - T^s) = \frac{\rho \cdot C_p}{\tau} \cdot (T^s - T^e) + \frac{C_{A0} \cdot X_A^s \cdot \Delta rH}{\tau}$$

$$\frac{6 \cdot h}{\emptyset} \cdot T_0 + \frac{\rho \cdot C_p}{\tau} \cdot T^e - \frac{C_{A0} \cdot X_A^s \cdot \Delta rH}{\tau} = \left(\frac{\rho \cdot C_p}{\tau} + \frac{6 \cdot h}{\emptyset} \right) \cdot T^s$$

$$T^s = \frac{\frac{6 \cdot h}{\emptyset} \cdot T_0 + \frac{\rho \cdot C_p}{\tau} \cdot T^e - \frac{C_{A0} \cdot X_A^s \cdot \Delta rH}{\tau}}{\frac{\rho \cdot C_p}{\tau} + \frac{6 \cdot h}{\emptyset}}$$



Le bilan de matière donne la courbe noire (indépendante de T^e). Le bilan thermique donne une droite qui coupe 1 ou 3 fois la courbe du bilan de matière, ce qui donne 1 ou 3 points de fonctionnement :

- pour $T^e < 336$ K, on a 1 point de fonctionnement possible (courbe jaune), il est stable et conduit à une conversion très faible
- pour $T^e > 426$ K, on a 1 point de fonctionnement possible (courbe marron), il est stable et conduit à une conversion très élevée
- pour 336 K $< T^e < 426$ K, on a 3 points de fonctionnement possibles : les extrêmes (T la plus faible et la plus élevée) sont stables ; celui intermédiaire est instable, il est appelé point l'allumage ou d'ignition. En effet si l'on fournit suffisamment d'énergie pour dépasser très légèrement ce point, la conversion augmentera "naturellement" jusqu'à une valeur élevée.

En guise de conclusion le lecteur pourra utilement lire la méthode de conception d'un réacteur industriel dite « la voie royale » décrite dans l'épilogue du livre du Professeur Jacques VILLERMAUX.

FORMULAIRE MATHÉMATIQUE

factoriel : $n! = n \cdot (n-1) \cdot (n-2) \cdot \dots \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1$

☞ propriétés de la fonction logarithme :

$$\ln a + \ln b = \ln (a \cdot b)$$

$a, b > 0$ et sans dimension

$$\ln a - \ln b = \ln \left(\frac{a}{b} \right)$$

$$a \cdot \ln b = \ln (b^a)$$

$$\exp (\ln a) = a$$

☞ dérivées usuelles :

$$\left(\frac{1}{f} \right)' = -\frac{f'}{f^2}$$

$$(u \cdot v)' = u' \cdot v + u \cdot v'$$

$$\left(\frac{u}{v} \right)' = \frac{u' \cdot v - u \cdot v'}{v^2}$$

☞ intégrales usuelles :

$$\int_{x_1}^{x_2} f(x) \cdot dx = F(x_2) - F(x_1)$$

où F est la primitive de la fonction f

$$\int x^n \cdot dx = \frac{x^{n+1}}{n+1} + \text{constante}$$

n étant un entier $\neq -1$

$$\int \frac{dx}{x} = \ln x + \text{constante}$$

x étant > 0

$$\int \exp (x) \cdot dx = \exp (x) + \text{constante}$$

intégration par parties : $\int u' \cdot v = u \cdot v - \int u \cdot v'$

☞ développements limités courants :

pour $x \rightarrow 0$

$$\exp (x) = 1 + x + \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3!} + \frac{x^4}{4!} \dots$$

$$\ln (x+1) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} \dots$$

$$\frac{1}{1+x} = 1 - x + x^2 - x^3 + \dots$$

☞ équations différentielles :

La solution de l'équation différentielle du premier ordre sans second membre $\frac{dy}{dx} + k \cdot y = 0$ est $y(x) = y_0 \cdot \exp(-k \cdot x)$, y_0 étant la valeur de la fonction y en $x = 0$.

La solution de l'équation différentielle du premier ordre avec second membre constant $\frac{dy}{dx} + k \cdot y = z$ (où z ne dépend pas de x), est $y(x) = \left[y_0 - \frac{z}{k} \right] \cdot \exp(-k \cdot x) + \frac{z}{k}$, y_0 étant la valeur de la fonction y en $x = 0$.

☞ solution(s) d'une équation du second degré :

L'équation $a \cdot x^2 + b \cdot x + c = 0$ admet : - 2 solutions réelles si $\Delta > 0$: $x_1 = \frac{-b - \sqrt{\Delta}}{2 \cdot a}$ et $x_2 = \frac{-b + \sqrt{\Delta}}{2 \cdot a}$

- 1 solution réelle si $\Delta = 0$: $x_0 = \frac{-b}{2 \cdot a}$

- aucune solution réelle si $\Delta < 0$

$$\text{où } \Delta = b^2 - 4 \cdot a \cdot c$$

Lorsqu'elle admet 2 solutions réelles, on a : $a \cdot x^2 + b \cdot x + c = a \cdot (x - x_1) \cdot (x - x_2)$.

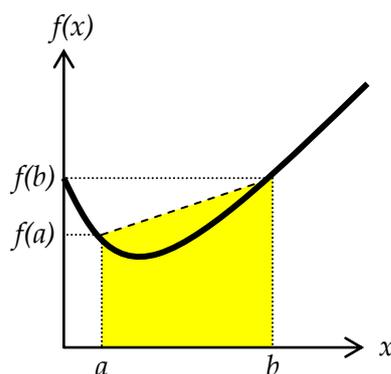
☞ identité remarquable :

$$\frac{1}{(x-a) \cdot (x-b)} = \frac{1}{a-b} \cdot \left[\frac{1}{x-a} - \frac{1}{x-b} \right]$$

PRINCIPES DE QUELQUES MÉTHODES NUMÉRIQUES

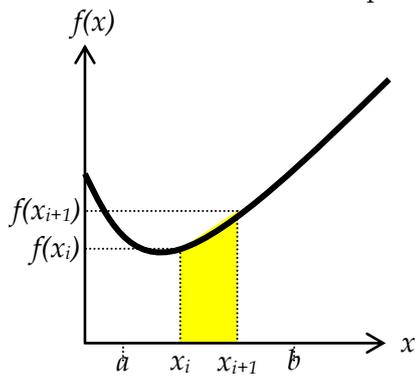
☞ intégration :✓ méthode des trapèzes

Cette méthode consiste à approximer l'aire sous-tendue à une courbe par le trapèze correspondant, comme illustré ci-dessous.



$$\text{Ainsi, } \int_a^b f(x) \cdot dx \approx \frac{(f(a) + f(b)) \cdot (b - a)}{2} \left(= \frac{(\text{grande base} + \text{petite base}) \cdot \text{hauteur}}{2} \right)$$

On aura bien sûr une meilleure précision si on "découpe" l'intervalle $[a,b]$ en petits intervalles :



$$\int_a^b f(x) \cdot dx \approx \sum_i \frac{(f(x_i) + f(x_{i+1})) \cdot (x_{i+1} - x_i)}{2}$$

Généralement on prend une valeur de $x_{i+1} - x_i$ constante, que l'on appelle le pas.

✓ autres méthodes d'intégration

Il existe des méthodes plus sophistiquées pour approximer l'aire sous la courbe :

$$\int_a^b f(x) \cdot dx \approx \sum_{i=0}^{n-1} \left(\frac{h}{s} \cdot \sum_{j=0}^m (\sigma_j \cdot f(x_i + j \cdot h)) \right) \quad \text{avec } h = \frac{\delta}{m}$$

Le pas d'intégration vaut $\delta = \frac{b-a}{n}$, où n est le nombre de pas d'intégration dans l'intervalle $[a,b]$.

Chaque valeur x_i peut être calculée comme suit : $x_i = a + i \cdot \delta$.

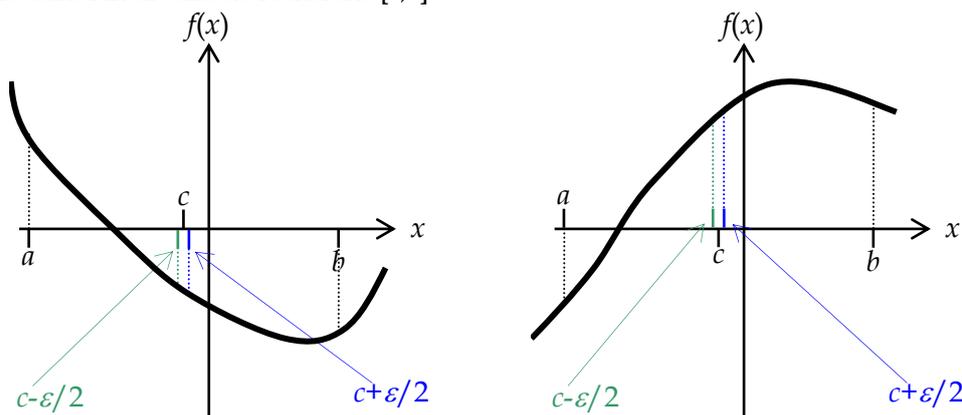
Les valeurs de m, s et des σ_j sont données dans le tableau suivant, pour chaque méthode :

méthode	m	s	σ_j ($j = 0$ à m)
trapèzes	1	2	1 1
SIMPSON	2	3	1 4 1
3/8	3	8/3	1 3 3 1
MILNE	4	45/2	7 32 12 32 7

☞ recherche d'optimum :

✓ méthode dichotomique

Cette méthode permet de déterminer l'optimum d'une fonction $f(x)$ à condition que cet optimum soit **unique** dans l'intervalle de recherche $[a,b]$.



La méthode est la suivante : on sépare l'intervalle initial $[a,b]$ en deux en plaçant $c = \frac{b-a}{2}$ puis on calcule $c - \frac{\epsilon}{2}$ et $c + \frac{\epsilon}{2}$ (ϵ étant la précision souhaitée pour la détermination de l'optimum).

- Si on cherche un minimum et si $f\left(c - \frac{\epsilon}{2}\right) > f\left(c + \frac{\epsilon}{2}\right)$ (c'est le cas de la figure de gauche), c'est que l'optimum se trouve dans l'intervalle $[c,b]$ qui devient le nouvel intervalle de recherche ; sinon le nouvel intervalle de recherche est $[a,c]$.
- Si on cherche un maximum et si $f\left(c - \frac{\epsilon}{2}\right) < f\left(c + \frac{\epsilon}{2}\right)$ (c'est le cas de la figure de droite), c'est que l'optimum se trouve dans l'intervalle $[c,b]$ qui devient le nouvel intervalle de recherche ; sinon le nouvel intervalle de recherche est $[a,c]$.

On calcule le milieu du nouvel intervalle, et ainsi de suite.

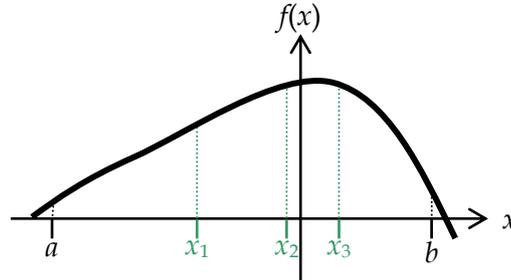
On recommence tant que la longueur de l'intervalle est supérieure à ε .

✓ méthode du nombre d'or

Cette méthode permet également de déterminer l'**unique** optimum d'une fonction $f(x)$ dans l'intervalle $[a,b]$.

Cette fois on sépare l'intervalle de recherche en trois selon le nombre d'or $\frac{\sqrt{5}-1}{2} \approx 0,618$:

$$x_1 = b - \frac{\sqrt{5}-1}{2} \cdot |b-a| \text{ et } x_2 = a + \frac{\sqrt{5}-1}{2} \cdot |b-a|.$$



- Si on cherche un maximum et si $f(x_1) < f(x_2)$, c'est que l'optimum se trouve dans l'intervalle $[x_1, b]$ qui devient le nouvel intervalle de recherche ; sinon le nouvel intervalle de recherche est $[a, x_2]$.

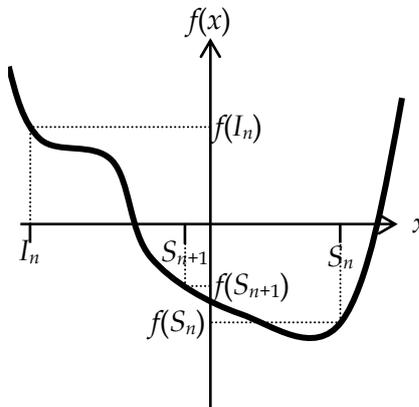
On sépare le nouvel intervalle selon le nombre d'or, la particularité étant qu'une valeur est déjà connue (x_2 pour le cas de la figure), ce qui limite le calcul de la fonction à 1 point supplémentaire au lieu de 2 avec la méthode dichotomique.

On recommence tant que la longueur de l'intervalle est supérieure à ε .

☞ résolution d'une équation algébrique :

✓ méthode dichotomique

Cette méthode permet de résoudre une équation du type $f(x)=0$ dans un intervalle $[a,b]$. Il faut qu'il existe une solution unique dans cet intervalle, la première condition est donc que $f(a) \cdot f(b) < 0$.



La méthode est la suivante : on cherche à réduire l'intervalle $[I_n, S_n]$ (initialement $[a, b]$) dans lequel se trouve la solution jusqu'à ce que $S_n - I_n$ soit inférieur à la précision ε que l'on souhaite pour la solution.

On teste si $f(I_n) \cdot f\left(\frac{I_n + S_n}{2}\right) < 0$ (c'est le cas de la figure ci-dessus), dans ce cas la solution se

trouve dans l'intervalle $\left[I_n, \frac{I_n + S_n}{2}\right]$, par conséquent $I_{n+1} = I_n$ et $S_{n+1} = \frac{I_n + S_n}{2}$; sinon $I_{n+1} = \frac{I_n + S_n}{2}$

et $S_{n+1} = S_n$. On recommence tant que $S_n - I_n > \varepsilon$.

✓ méthode de NEWTON

Cette méthode permet de résoudre une équation du type $f(x)=0$, à condition que l'on puisse calculer la dérivée f' de la fonction f .

La méthode est la suivante : on part d'une valeur initiale x_0 . La formule d'itération est :

$$x_{k+1} = x_k - \frac{f(x_k)}{f'(x_k)}. \text{ On recommence tant que la différence } |x_k - x_{k-1}| \text{ est supérieure à la précision souhaitée.}$$

☞ intégration d'une équation différentielle :✓ méthode d'EULER explicite

La méthode d'EULER permet de résoudre une équation différentielle linéaire du premier ordre du type $\frac{dy}{dz} = f(z, y)$ avec condition initiale. Ainsi, connaissant y_0 en $z = z_0$, on calcule de proche en proche* les valeurs de y sur tout le domaine d'étude $0 \leq z_k = z_0 + k \cdot \delta \leq L$ selon : $y_{k+1} = y_k + \delta \cdot f(z_k, y_k)$ pour la forme explicite de la méthode d'EULER.

où δ est le pas d'intégration : $\delta = \frac{L}{n}$ (n étant le nombre de pas d'intégration)

✓ méthode de HEUN

Cette méthode permet de résoudre le même type d'équation que la méthode d'EULER ; elle est réputée plus précise.

$$y_{k+1} = y_k + \frac{\delta}{4} \cdot (Y_1 + 3 \cdot Y_2) \quad \text{avec} \quad \begin{cases} Y_1 = f(z, y) \\ Y_2 = f\left(z + \frac{2 \cdot \delta}{3}, y + \frac{2 \cdot \delta}{3} \cdot Y_1\right) \end{cases}$$

✓ méthode de RUNGE-KUTTA

La méthode de RUNGE-KUTTA d'ordre 4 permet également de résoudre ce type d'équation.

$$y_{k+1} = y_k + \frac{\delta}{6} \cdot (Y_1 + 2 \cdot Y_2 + 2 \cdot Y_3 + Y_4) \quad \begin{cases} Y_1 = f(z, y) \\ Y_2 = f\left(z + \frac{\delta}{2}, y + \frac{\delta}{2} \cdot Y_1\right) \\ Y_3 = f\left(z + \frac{\delta}{2}, y + \frac{\delta}{2} \cdot Y_2\right) \\ Y_4 = f(z + \delta, y + \delta \cdot Y_3) \end{cases}$$

Cette méthode est habituellement plus précise que les deux précédentes.

Ces méthodes restent applicables si y et f sont des vecteurs ; elles permettent donc de résoudre un système d'équations différentielles.

* $\frac{dy}{dz} = f(z, y)$ peut se mettre sous la forme $\delta y \approx \delta z \cdot f(z, y)$

nomenclature

a	activité	-
A	surface d'échange	m^2
\mathcal{A}	affinité	$J \text{ mol}^{-1}$
C_0	concentration totale de référence (en entrée d'un système continu ou à l'instant initial pour un système discontinu)	mol m^{-3}
C_j	concentration de l'espèce j	mol m^{-3}
C_p	capacité calorifique massique	$J \text{ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$
C_p	capacité calorifique molaire	$J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
ex	excès molaire de réactif non limitant	-
E	énergie totale	J
E	énergie totale massique	$J \text{ kg}^{-1}$
E_a	énergie d'activation de la réaction	$J \text{ mol}^{-1}$
E_c	énergie cinétique	J
E_p	énergie potentielle	J
f	fugacité	Pa
F	débit (flux) molaire	mol s^{-1}
g	accélération de la pesanteur	$9,81 \text{ m s}^{-2}$
G	enthalpie libre (énergie de Gibbs)	J
G	enthalpie libre molaire	$J \text{ mol}^{-1}$
h	coefficient d'échange thermique	$\text{W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$
H	enthalpie	J
H	enthalpie massique	$J \text{ kg}^{-1}$
H	enthalpie molaire	$J \text{ mol}^{-1}$
$H_{f,j}^0(T)$	enthalpie molaire standard de formation de l'espèce j à la température T	$J \text{ mol}^{-1}$
J	élévation de température adiabatique	K
k	constante de vitesse	<i>dépend de la loi de vitesse</i>
k_0	facteur pré-exponentiel	
K	constante d'équilibre	-
L	longueur	m
m	masse	kg
M	masse molaire	$kg \text{ mol}^{-1}$
n	nombre de moles	mol
n_0	nombre de moles d'espèces actives à l'état de référence	mol
P	pression	Pa
p^0	pression standard	1 bar
q	quantité de chaleur	J
Q	débit (flux) volumique	$\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$
Q_m	débit (flux) massique	$kg \text{ s}^{-1}$
r	vitesse de réaction	$\text{mol m}^{-3} \text{ s}^{-1}$
R	constante des gaz parfaits	$8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
\mathcal{R}_j	vitesse globale pour l'espèce j dans le cas de plusieurs réactions	$\text{mol m}^{-3} \text{ s}^{-1}$
s	sélectivité	-
S	entropie	$J \text{ K}^{-1}$
S	entropie molaire	$J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
t	temps	s
T	température	K
T^0	température de référence	K
u	vitesse d'écoulement	m s^{-1}
U	énergie interne	J
U	énergie interne molaire	$J \text{ mol}^{-1}$
v	volume molaire	$\text{m}^3 \text{ mol}^{-1}$

V	volume	m^3
w	titre massique	-
W	quantité de travail	J
\dot{W}	flux de travail	J s^{-1}
x_j	titre molaire d'une espèce condensée j	-
X_A	taux de conversion de l'espèce A	-
X_i	avancement normalisé (généralisé) pour la réaction numéro i	-
y_j	titre molaire d'une espèce gazeuse j	-
$Y_{P/A}$	rendement global de produit désiré P par rapport au réactif clé A	-
z	altitude	m

symboles grecs

α_i	facteur d'expansion chimique correspondant à chaque réaction i	-
β	facteur d'expansion physique	-
χ_{ij}	ordre de l'espèce j dans la réaction i	-
$\Delta H_{sj}^0(T_1; T_2)$	enthalpie molaire sensible standard de l'espèce j entre les températures T_1 et T_2	J mol^{-1}
$\Delta rH_i^0(T)$	enthalpie molaire standard de la réaction i à la température T	J mol^{-1}
ϕ	flux de chaleur	J s^{-1}
γ	coefficient de fugacité	-
$\eta_{P/A}$	rendement relatif de produit désiré P par rapport au réactif clé A	-
$\eta'_{P/A}$	rendement relatif local de produit désiré P par rapport au réactif clé A	-
ν_{ij}	coefficient stœchiométrique de l'espèce j dans la réaction i	-
ξ	avancement (en réacteur fermé)	mol
ξ'	avancement (en réacteur ouvert)	mol s^{-1}
ρ	masse volumique	kg m^{-3}
τ	temps de passage	s
\emptyset	diamètre	m

indices et exposants

e	entrée
eq	à l'équilibre
i	numéro de la réaction
j	numéro de l'espèce
s	sortie
0	référence

gaz parfait : gaz dont les molécules, assimilées à des masses ponctuelles, n'ont aucune interaction entre elles
transformation : passage d'un état initial à un état final

constant : se rapporte au temps

uniforme : se rapporte à l'espace

espèce active : Une espèce est dite active si elle intervient dans l'une des réactions mise en œuvre dans le réacteur. Dans le cas contraire elle sera qualifiée d'inerte.

espèce inerte : Une espèce est dite inerte si elle n'intervient dans aucune des réactions mise en œuvre dans le réacteur. Dans le cas contraire elle sera qualifiée d'active.

variable extensive : dépend de la quantité de matière mise en jeu (exemples de variables extensives : masse, volume, ...)

variable intensive : ne dépend pas de la quantité de matière mise en jeu (exemples de variables intensives : température, pression, masse volumique, concentration, ...)

corps simples : molécules constituées d'un seul type d'atome : par exemple Cu, O₂

état standard : pression $P^0 = 1$ bar

température de référence : Dans la plupart des tables de données thermodynamiques, la température de référence est $T^0 = 298$ K.

conditions normales : pression standard ($P^0 = 1$ bar) et température de 0°C (273 K)

état de référence : Dans le cas d'une réaction en phase liquide, l'état de référence choisi est le plus souvent l'instant initial dans le cas d'une opération discontinue, et l'entrée du réacteur pour une opération continue en régime permanent. Dans le cas d'une réaction en phase gazeuse, l'état de référence retenu pourra être l'état standard (pression $P^0 = 1$ bar) à la température de référence.

isotherme : à température constante

isobare : à pression constante

isochore : à volume constant

adiabatique : sans échange de chaleur avec le milieu extérieur



références bibliographiques

François CCEURET, "L'ingénieur chimiste et les bases de l'ingénierie des procédés", Ed. Ouest Edition, Nantes, 1994

P.V. DANCKWERTS, "Continuous flow systems, Distribution of Residence Times", Chemical Engineering Science, vol. 2, n° 1, 1953

Henri FAUDUET, "Principes fondamentaux du génie des procédés et de la technologie chimique : aspects théoriques et pratiques", Ed. Tec&Doc - Lavoisier, Paris, 1997

Jean-Léon HOUZELOT, "Réacteurs chimiques polyphasés - Couplage réaction/diffusion", Techniques de l'Ingénieur J4012, décembre 2000

Octave LEVENSPIEL, "Chemical reaction engineering", 3th edition, Ed. Wiley, New-York, 1999

Joseph LIETO, "Le génie chimique à l'usage des chimistes", Ed. Tec&Doc - Lavoisier, Paris, 1998

PERRY's "Chemical Engineers' Handbook", 7th edition, Ed. McGraw-Hill, New-York, 1998

Louis SCHUFFENECKER, Gérard SCACCHI, et al., "Thermodynamique et cinétique chimiques", Ed. Tec&Doc - Lavoisier, Paris, 1991

Daniel SCHWEICH, "Génie de la réaction chimique", Ed. Tec&Doc - Lavoisier, Paris, 2001

Pierre TRAMBOUZE et Jean-Paul EUZEN, "Les réacteurs chimiques", Ed. Technip, Paris, 2002

Jacques VILLERMAUX, "Génie de la réaction chimique", Ed. Tec&Doc - Lavoisier, Paris, 1993

Jean-Pierre WAUQUIER, Jean-Paul EUZEN et Pierre TRAMBOUZE, "Les réacteurs chimiques - recueil d'exercices", Ed. Technip, Paris, 1987

ce qu'il faut retenir...

savoirs

- 👉 les différents types de réacteurs (monophasiques et gaz/liquide)
- 👉 les différentes technologies de réacteurs (monophasiques et gaz/liquide)
- 👉 les notations génériques (indices, coefficient stœchiométrique, etc.)
- 👉 les notions de taux de conversion et d'avancement normalisé, et lien entre les deux
- 👉 les vitesses de réaction (rapportées à une réaction ou à un réactif)
- 👉 le vocabulaire se rapportant aux lois de vitesse
- 👉 les rendements en cas de réactions multiples
- 👉 la méthode de mesure de la DTS, y compris ses conditions d'application
- 👉 les modèles d'écoulement : réacteur piston, RPA, réacteur piston dispersif, cascade de RPA
- 👉 les allures des courbes iso-vitesse et POT
- 👉 la notion d'emballement thermique et les critères d'évaluation

savoir-faire

- 👉 expliciter les nombres de moles / flux molaires en fonction de leurs valeurs initiales / en entrée et du taux de conversion ou des avancements normalisés
- 👉 prendre en compte les variations de volume / débit volumique
- 👉 écrire les bilans de matière sur tous les types de réacteurs idéaux, sièges d'une ou plusieurs réactions ; et en déduire un temps de réaction, un volume de réacteur, un débit, une constante de vitesse, une composition
- 👉 après avoir calculé le volume d'un réacteur tubulaire, évaluer si son dimensionnement est réaliste
- 👉 déterminer graphiquement le réacteur optimal / l'association de réacteurs optimale pour une conversion donnée dans le cas d'une seule ou de plusieurs réactions
- 👉 calculer le temps de séjour et la variance réduite à partir de mesures expérimentales
- 👉 écrire le bilan énergétique / enthalpique / thermique sur un réacteur ; et en déduire une surface d'échangeur nécessaire, une température, un débit optimal
- 👉 tracer une POT à partir de données thermodynamiques et cinétiques