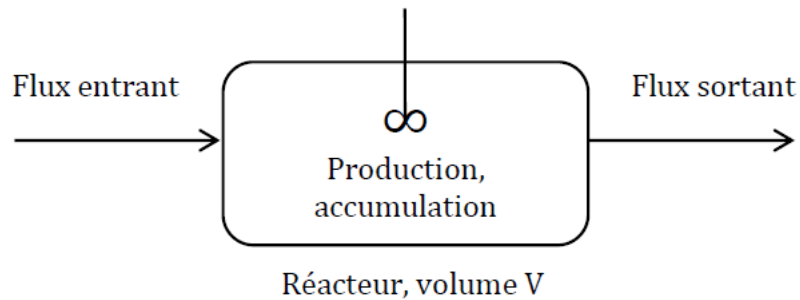


Chapitre II : Bilans de matière dans les réacteurs idéaux.

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

Formulation générale



La loi de conservation de la matière :

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

Bilan sur un constituant chimique A :

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

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

II.1. Réacteur fermé (batch reactor)

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

Ce type de réacteur est beaucoup utilisé en laboratoire pour générer des données cinétiques et en industrie pour la production de faibles tonnages (industrie pharmaceutique).

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

Le bilan se réduit à :

[Production] = [Accumulation]

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

Avec :

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

II.2.1. Cas de réaction unique

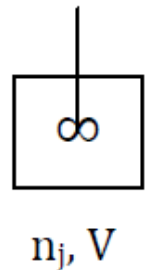
Soit une réaction simple : $A \rightarrow \text{produits}$

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

$$\alpha_A r V = \frac{dn_A}{dt} \quad \text{ou} \quad r_A V = \frac{dn_A}{dt}$$

$$\frac{dn_A}{r_A V} = dt$$

Par intégration, on peut calculer le temps de séjour t_s permettant d'obtenir une quantité



finale nAf :

II.2.1.1. Temps de séjour en f $t_s = \int_{n_{A0}}^{n_{Af}} \frac{dn_A}{r_A V}$ **inversion XA :**

A partir de l'expression du taux de conversion :

$$n_A = n_{A0}(1 - X_A)$$

L'équation de bilan matière peut s'écrire :

$$r_A V = \frac{dn_{A0}(1 - X_A)}{dt}$$

$$r_A V = -\frac{n_{A0}dX_A}{dt}$$

à t = 0, X_A = 0

Remarque : r_A = α_Ar = -r (avec α_A = -1), l'équation devient :

$$t_s = n_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{rV}$$

- Si le volume V est constant

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

- Si V n'est pas constant

$$t_s = C_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{\beta(1 + \epsilon_A X_A)(-r_A)} = C_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{\beta(1 + \epsilon_A X_A)r}$$

Avec : V = V_t = V₀β(1 + ε_AX_A) et C_{A0} = n_{A0}/V₀

II.2.1.2. Représentation graphique de ts en fonction de XA, χ et CA

A partir des équations précédentes

$$t_s = C_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A} = C_0 \int_0^{\chi} \frac{d\chi}{r}$$

- t_s peut être déterminé graphiquement en traçant C_{A0}/(-r_A) ou C₀/r en fonction de X_A ou χ respectivement (Figure II.1).

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

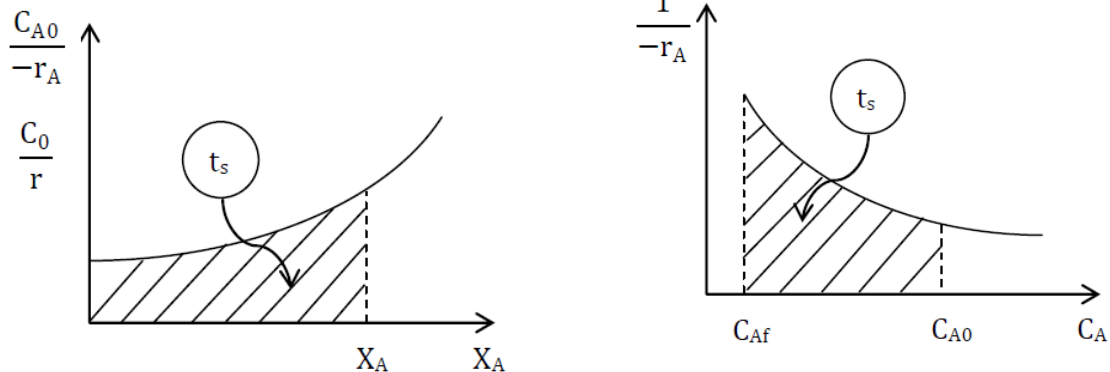


Figure II.1 : Représentation graphique de ts en fonction de χ, XA et CA pour un RF

II.2.1.3. Exemple d'application

Soit la réaction isotherme : $A \rightarrow \text{produits}$, d'ordre 1 ($r = kC_A$) qui se déroule en milieu indilatable (V constant) dans un réacteur parfaitement agité fermé (RF). Déterminer les expressions de X_A et C_A .

Solution

- Expression de X_A

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

$$\alpha_A rV = \frac{dn_A}{dt}$$

$$\alpha_A = -1, r = kC_A \text{ et } n_A = n_{A0}(1 - X_A)$$

$$-kC_A V = \frac{dn_{A0}(1 - X_A)}{dt}$$

$$C_A V = n_A = n_{A0}(1 - X_A)$$

$$\Rightarrow \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(1 - X_A)} = k \int_0^t dt$$

Soit :

$$X_A = 1 - e^{-kt}$$

D'où :

$$C_A = C_{A0}e^{-kt}$$

II.2.2. Réacteur agité continu (RAC)

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

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

- Temps de passage τ

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

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

De manière similaire au t_s , dans le cas du réacteur batch, τ représente une mesure des

performances d'un réacteur en écoulement.

Lorsque le débit volumique à l'état de référence Q_0 coïncide avec le débit volumique à l'entrée Q_e (voir la figure ci-dessous) dans ce cas, τ apparaît comme le temps nécessaire pour faire passer dans le réacteur un volume de réactifs égal à son propre volume. Par exemple, $\tau = 2$ min signifie que toutes les 2 min, le réacteur traite un volume d'alimentation équivalent au volume de réacteur.

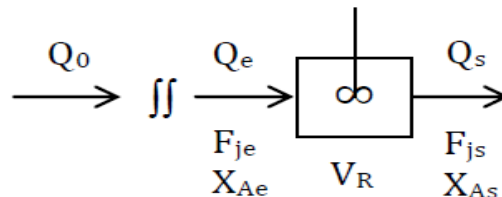
- Temps de séjour moyen \bar{t}_s

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

$$\bar{t}_s = \frac{V_R}{Q}$$

Lorsque l'écoulement à l'entrée et à la sortie du réacteur est purement convectif et que le mélange réactionnel est indilatable dans ce cas, $\tau = \bar{t}_s$.

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



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

II.2.2.1. Cas de réaction unique

II.2.2.1.1. Temps de passage en fonction de C_A

Soit la réaction : $A \rightarrow$ produits

En régime permanent, le bilan de matière sur le constituant A dans tout le réacteur s'écrit :

$$F_{Ae} + r_A V_R = F_{As}$$

$$Q_e C_{Ae} + r_A V_R = Q_s C_{As}$$

En présence des constituants inertes : $F_{Ie} = F_{Is}$

- Si la masse volume $\rho \neq \text{Constante} \Rightarrow Q_{Ae} \neq Q_{As} \neq Q_0$ (cas d'une phase gazeuse)

D'où :

$$V_R = \frac{Q_e C_{Ae} - Q_s C_{As}}{-r_A}$$

- Si $\rho = \text{Constante} \Rightarrow Q_{Ae} = Q_{As} = Q_0$ (cas d'une phase liquide)

$$V_R = \frac{Q_0 (C_{Ae} - C_{As})}{-r_A}$$

D'où :

$$\tau = \frac{C_{Ae} - C_{As}}{-r_A}$$

II.2.2.1.2. Temps de passage en fonction de l'avancement généralisé χ

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

A l'entrée du réacteur : $F_{Ae} = F_{A0} + \alpha_A F_0 \chi_e$

A la sortie du réacteur : $F_{As} = F_{A0} + \alpha_A F_0 \chi_s$

Le flux molaire total des constituants actifs dans l'état de référence : $F_0 = \sum F_{j0}$

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

$$F_{A0} + \alpha_A F_0 \chi_e + \alpha_A r V_R = F_{A0} + \alpha_A F_0 \chi_s$$

L'expression de V_R s'écrit alors :

$$V_R = \frac{F_0 (\chi_s - \chi_e)}{r} \quad \text{et celle de } \tau \quad \tau = \frac{V_R}{Q_0}$$

Tels que :

II.2.2.1.3. Temps de passage en fonction du taux de conversion X_A

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

A l'entrée du réacteur : $F_{Ae} = F_{A0}(1 - X_{Ae})$

A la sortie du réacteur : $F_{As} = F_{A0}(1 - X_{As})$

En remplaçant les expressions de F_{Ae} et F_{As} dans l'équation de bilan de matière sur le

constituant A, V_R et τ s'écrivent :

$$V_R = \frac{F_{A0} (X_{As} - X_{Ae})}{-r_A}$$

$$\tau = \frac{C_{A0} (X_{As} - X_{Ae})}{-r_A}$$

II.2.2.1.4. Représentation graphique de τ en fonction de C_A et X_A

Le temps de passage τ nécessaire pour atteindre une concentration C_A (ou X_A) donnée est représenté graphiquement sur la Figure II.2 en tenant compte des conditions de sortie, qui sont celles qui règnent à l'intérieur de le réacteur :

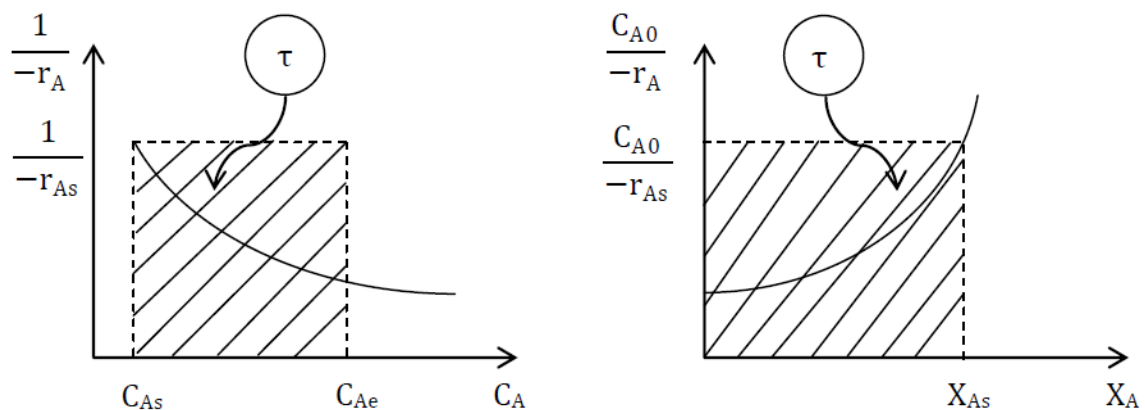


Figure II.2 : Représentation graphique de τ en fonction de χ , X_A et C_A pour un RAC

II.2.2.1.5. Exemple d'application

Soit à réaliser une réaction de 1^{er} ordre : $A \rightarrow$ produits ($-r_A = kC_A$), dans un réacteur agité continu (RAC) avec un débit uniforme et $X_{Ae} = 0$. Déterminer : τ en fonction de C_A et X_A puis, C_A et X_A en fonction de τ .

Solution

- Expression de τ en fonction de C_A et X_A

Notation : A l'entrée du réacteur : $C_{Ae} = C_{A0}$

A la sortie du réacteur : $X_{As} = X_A$, $C_{As} = C_A$

Le bilan de matière du constituant A sur tout le réacteur RAC (voir équation (II.13)) :

$$Q_0 C_{A0} + r_A V_R = Q_0 C_A$$

Avec : $Q_e = Q_s = Q_0$ ($\rho =$ constante)

$$V_R = \frac{Q_0 (C_{A0} - C_A)}{-r_A} = \frac{F_{A0} X_A}{-r_A}$$

Avec : $C_A = C_{A0} (1 - X_A)$ et $F_{A0} = Q_0 C_{A0}$

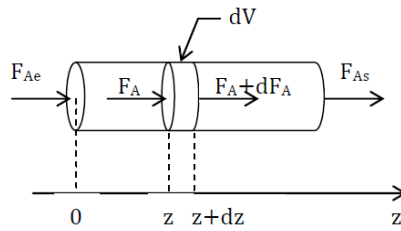
$$\tau = \frac{V_R}{Q_0} = \frac{C_{A0} - C_A}{-r_A} = \frac{C_{A0} X_A}{-r_A}$$

$-r_A = kC_A$ D'où :

$$\tau = \frac{C_{A0} - C_A}{kC_A} = \frac{X_A}{k(1 - X_A)} \quad \text{donc} \quad C_A = \frac{C_{A0}}{1 + k\tau} \quad \text{et} \quad X_A = \frac{k\tau}{1 + k\tau}$$

II.2.3. Réacteur Piston (RP)

Contrairement au RAC, le RP est un réacteur non mélangé. La composition du fluide varie le long du réacteur. Le mélange progresse dans l'appareil par tranches qui n'échangent pas de la matière entre elles. Le modèle du réacteur piston est celui d'un réacteur tubulaire, { l'intérieur duquel le fluide s'écoule comme poussé par un piston. Ce réacteur est caractérisé par la non-uniformité des concentrations, lesquelles varient avec la composition longitudinale z le long de l'écoulement. Puisque la composition du fluide est uniforme sur une section de réacteur, mais varie axialement entre l'entrée et la sortie du réacteur, le bilan de matière doit être effectué sur un élément de volume différentiel.



II.2.3.1. Cas de réaction unique

En régime permanent, le bilan de matière sur le constituant A dans la tranche dV s'écrit :

$$F_A + \alpha_A r dV_R = F_A + dF_A$$

F_A et $F_A + dF_A$ sont les flux en entrée et sortie de la tranche dV_R

Soit :

$$\frac{dF_A}{dV} = \alpha_A r$$

II.2.3.1.1. Temps de passage en fonction de CA

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

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

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

$$\tau = \frac{V_R}{Q_0} = \int_{C_{As}}^{C_{Ae}} \frac{dC_A}{-r_A}$$

Même expression qu'en réacteur fermé

Remarque : Dans le cas d'un débit uniforme $Q = Q_0$

II.2.3.1.2. Temps de passage en fonction de l'avancement généralisé χ

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

$$F_A = F_{A0} + \alpha_A F_0 \chi$$

L'équation de bilan s'écrit :

$$\frac{F_0 d\chi}{dV} = r$$

D'ou

$$V_R = \int_0^{V_R} dV = F_0 \int_{\chi_e}^{\chi_s} \frac{d\chi}{r}$$

$$\tau = \frac{V_R}{Q_0} = C_0 \int_{\chi_e}^{\chi_s} \frac{d\chi}{r}$$

II.2.3.1.3. Représentation graphique de τ en fonction de X_A , χ et C_A

Le temps de passage τ pour un RP nécessaire pour atteindre une concentration X_A (χ ou C_A) donnée est représenté graphiquement sur la Figure II.3.

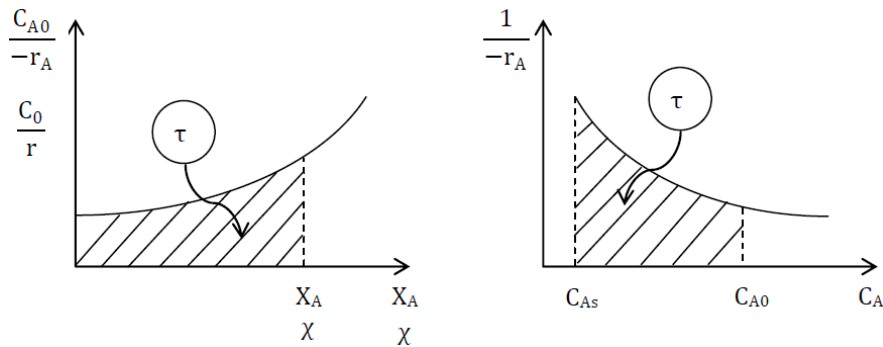


Figure II.3 : Représentation graphique de τ en fonction de χ , X_A et C_A pour un RP

Conclusion : pour une cinétique d'ordre positif, comme sur ces figures, à conversion donnée, le temps de passage d'un RP est inférieur à celui du RAC (rectangle de hauteur $1/r_{As}$). Le RP est donc plus performant que le RAC.

II.2.3.1.4. Exemple d'application

Soit à réaliser une réaction isotherme de 1^{er} ordre : $A \rightarrow \text{produits}$ ($-r_A = kC_A$) dans un réacteur piston (RP) avec un débit uniforme et $X_{Ae} = 0$. Déterminer les expressions de C_A et X_A en fonction de τ .

Solution

- Expression de C_A en fonction de τ

A partir de l'équation de bilan sur le réactif-clé A : $\tau = \frac{V_R}{Q_0} = \int_{C_A}^{C_{A0}} \frac{dC_A}{-r_A}$

En remplaçant $-r_A = kC_A$ D'où :

$$\tau = \int_{C_A}^{C_{A0}} \frac{dC_A}{kC_A}$$

par intégration :

$$\tau = \frac{1}{k} \ln \frac{C_{A0}}{C_A}$$

Soit :

$C_A = C_{A0}e^{-k\tau}$ (même expression de C qu'en réacteur fermé)

Travaux dirigés

Exercice01 :

Une réaction homogène en phase gazeuse $A \longrightarrow 3R$ suit une loi du second ordre . Pour un débit d'alimentation de $1\text{m}^3/\text{heure}$ de A pur sous 5atm à 350°C , un réacteur expérimental constitué par un tuyau de 2.5cm de diamètre et 2m de long donne une conversion de 60% . Une installation industrielle doit traiter $30\text{m}^3/\text{heure}$ d'un réactif contenant 50% de A et 50% d'inertes sous 25atm à 350°C , et fournir une conversion de 80%

a) Combien faut-il de longueur de tuyau de 2.5cm de diamètre et 2m de long pour constituer le réacteur ?

b) Faut-il les placer en parallèle ou en série ?

On fait l'hypothèse de l'écoulement piston , on néglige la perte de charge et on suppose les gaz parfaits .

Exercice 02

Soit la réaction : $\text{PH}_3 \longrightarrow 1/4 \text{P}_4 + 3/2 \text{H}_2$. Cette réaction se déroule dans un réacteur agité continu alimenté par un gaz contenant 60% de N_2 et 40% de PH_3 avec un débit de 50 m³/h dans les conditions normales de température et de pression. A la sortie du réacteur, le taux de conversion de PH_3 est de 70%, la pression totale est de 5 atm et $T = 650^\circ\text{C}$. Calculer à la sortie du réacteur : Le débit volumique Q , les flux molaires F_j et F_1 , les titres molaires x_j , les pressions partielles P_j et les concentrations des espèces C_j .
Réponses : $Q = 40,9 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ et $F_{\text{PH}_3} = 268 \text{ mol} \cdot \text{h}^{-1}$

Solution

$$C_A = \frac{C_{A0}(1-x_A)}{\beta(1+\alpha x)}$$

$$\beta = 1 \text{ et } \alpha = \frac{D_2}{1 + \frac{n_2}{n}} = \frac{2}{1 + \frac{1}{2}} = \frac{4}{3}$$

1^{er} Réacteur

$$P_a = 5 \text{ atm}$$

$$T_{01} = 350^\circ\text{C}$$

$$V_{R1} = \frac{\pi d^2 L}{4}$$

$$x_{A1} = 0,6$$

$$V_R = C_{A0} C_{A0} \int_0^{x_A} \frac{dx}{r} \text{ et } r = k C_A^2$$

EXO N° 1



or

$$r = -\frac{dC_A}{dt} = k C_A^2$$

$$\Leftrightarrow -\frac{dC_A}{C_A^2} = k dt \Rightarrow \frac{1}{C_A} \Big|_{C_{A0}}^{C_A} = kt$$

$$\left(\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} \right) = kt$$

$$I_1 = \int_0^{0,6} \left[\frac{(1+2x)}{(1-x)} \right]^2 dx$$

$$= 4(1-x)_0^{0,6} + 12 \ln(1-x)_0^{0,6} + 9 \left(\frac{1}{1-x} \right)_0^{0,6}$$

$$\Rightarrow I_1 = 4,9$$

$$I_2 = \int_0^{0,7} \left(\frac{1+x}{1-x} \right)^2 dx$$

$$= x \Big|_0^{0,7} + 4 \ln(1-x)_0^{0,7} + 4 \left(\frac{1}{1-x} \right)_0^{0,7}$$

$$\Rightarrow I_2 = 10,36$$

$$\boxed{V_{R2} = N V_{R1}}$$

$N = \text{nbre de tuyau}$

$$\Rightarrow N = \frac{V_{R2}}{V_{R1}}$$

$$C_{O1} = \frac{P_{O1}}{R T_{O1}} \text{ et } C_{O2} = \frac{P_{O2}}{R T_{O2}}$$

$$\Rightarrow \frac{C_{O1}}{C_{O2}} = \frac{P_{O1}}{P_{O2}} = \frac{5 \times 2}{25} = 0,4$$

$$C_A = \frac{C_{A0}(1-X_A)}{\beta(1+\alpha X)}$$

$$\beta = 1 \text{ et } \alpha = \frac{D_A}{1 + \frac{D_A}{n}} = \frac{2}{1 + \frac{1}{2}} = \frac{4}{3}$$

1^{er} Réacteur

$$P_0 = 5 \text{ atm}$$

$$T_0 = 350^\circ\text{C}$$

$$V_{R1} = \frac{\pi d^2 L}{4}$$

$$X_{A1} = 0,6$$

$$V_{R1} = Q_{V0} C_{A0} \int_0^{X_{A1}} \frac{dx}{r} \text{ et } r = k C_A^2$$

$$r = k C_{A1}^2 \left[\frac{1-X}{\beta(1+\alpha X)} \right]^2$$

$$S = \frac{T_0 P_0}{T_01 P_1} = 1 \text{ et } \alpha = \frac{D_A}{1 + \frac{D_A}{n_0}} = \frac{2}{1 + 0} = 2$$

$$V_{R1} = \frac{Q_{V0} C_{A0}}{k C_{A0}^2} \int_0^{0,6} \frac{(1+2x)^2}{(1-x)^2} dx$$

$$V_{R1} = \frac{Q_{V0}}{k C_{A0}} \cdot I_1$$

$$I_1 = \int_0^{0,6} \left[\frac{(1+2x)}{(1-x)} \right]^2 dx$$

$$= 4 \left(\frac{1-x}{1-x} \right)_0^{0,6} + 12 \ln(1-x)_0^{0,6} + 9 \left(\frac{1}{1-x} \right)_0^{0,6}$$

$$\Rightarrow I_1 = 4,9$$

$$I_2 = \int_0^{0,3} \left(\frac{1+x}{1-x} \right)^2 dx$$

$$= x \Big|_0^{0,3} + 4 \ln(1-x)_0^{0,3} + 4 \left(\frac{1}{1-x} \right)_0^{0,3}$$

$$\Rightarrow N = \frac{Q_{02} \cdot C_{01} \cdot I_2}{Q_{01} \cdot C_{02} \cdot I_1} = \frac{30 \times 0,4 \times 1,36}{1 \times 4,9}$$

$$N = 26 \text{ tubes}$$

b) On place en parallèle, car on s'écoule ça prend du place, et lorsqu'un tombe en panne toute la série tomber en panne.