



# CALCUL DE REACTEURS HOMOGENES

- Pr DAOUD KAMEL  
Cadet\_daoud@yahoo.fr
  - Directeur de Recherche (USTHB)
- Consultant



## PROGRAMME D'ENSEIGNEMENT DU MODULE : CALCUL DE REACTEURS

- **Chapitre 1 : Introduction générale**
  - les relations stœchiométriques
  - avancement de la réaction
  - conversion du réactif
  - avancement généralisé
  - cas des systèmes ouverts
  - variation du volume de la phase réactionnelle en fonction de l'avancement généralisé
    - phase réactionnelle gazeuse
    - phase réactionnelle liquide
  - Cinétique chimique

suite

- **Chapitre 2 : les réacteurs idéaux**
  - 2.1 Classification
  - 2.2 Réacteur fermé parfaitement agité
  - 2.3 Réacteur piston
  - 2.4 Réacteur continu parfaitement agité
- **Chapitre 3 : Bilan énergétique dans les réacteurs idéaux**
  - 3.1 Le réacteur fermé
  - 3.2 Le réacteur continu parfaitement agité
  - 3.3 Le réacteur piston

suite

- **Chapitre 4 : Ecoulement dans les réacteur réels**
- 5.1 Introduction
- 5.2 Détermination expérimentale de la DTS
  - 5.2.1 Réponse à une injection échelon
  - 5.2.2 Réponse à une injection impulsion
- 5.3 Relations mathématiques
- 5.4 Application dans les réacteurs idéaux
  - 5.4.1 Réacteur piston
  - 5.4.2 Réacteur continu parfaitement agité
- 5.5 Interprétation de la DTS

Suite

- **Chapitre 5: Modélisation des écoulements dans les réacteurs réels**
- 6.1 Introduction
- 6.2 Modèle piston dispersif
- 6.3 Modèle de cascade de réacteurs parfaitement agités
- 6.5 Prédiction de la conversion dans les réacteurs réels

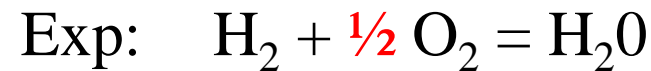
# Réacteurs



## RAPPELS

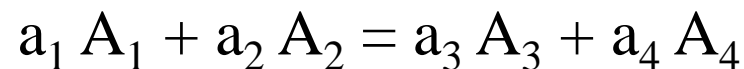
### Relation stœchiométrique

Le principe de conservation de masse est implicitement énoncé dans une réaction chimique.

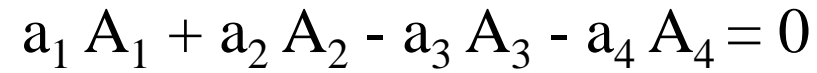


Sans s'intéresser à la faisabilité de la réaction (**thermodynamique**) encore moins à sa vitesse (**cinétique de réaction**).

D'une manière générale, on a:



Ou encore:



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

Nombre de  
substances participant  
à la réaction

Constituant de rang  $i$

Coefficient stœchiométrique  
de l'espèce  $A_i$   
 $v_i$  négatif pour les réactifs  
 $v_i$  positif pour les produits



Avancement de la réaction

$$\xi = \frac{n_i - n_{i0}}{\nu_i}$$

Conversion du réactif

$$X_i = \frac{n_{i0} - n_i}{n_{i0}}$$

Avancement généralisé

$$n_i = n_{i0} + \nu_i n_0 X$$

On démontre facilement les relations suivantes

$$n_{i0} X_i = (-v_i) \xi$$

$$v_i n_0 X = - n_{i0} X_i$$

Cas d'un système ouvert

Les équations sont identiques à la condition de remplacer le nombre de moles  $n_i$  par le débit molaire  $F_i$ .

$$F_i = Q C_i$$

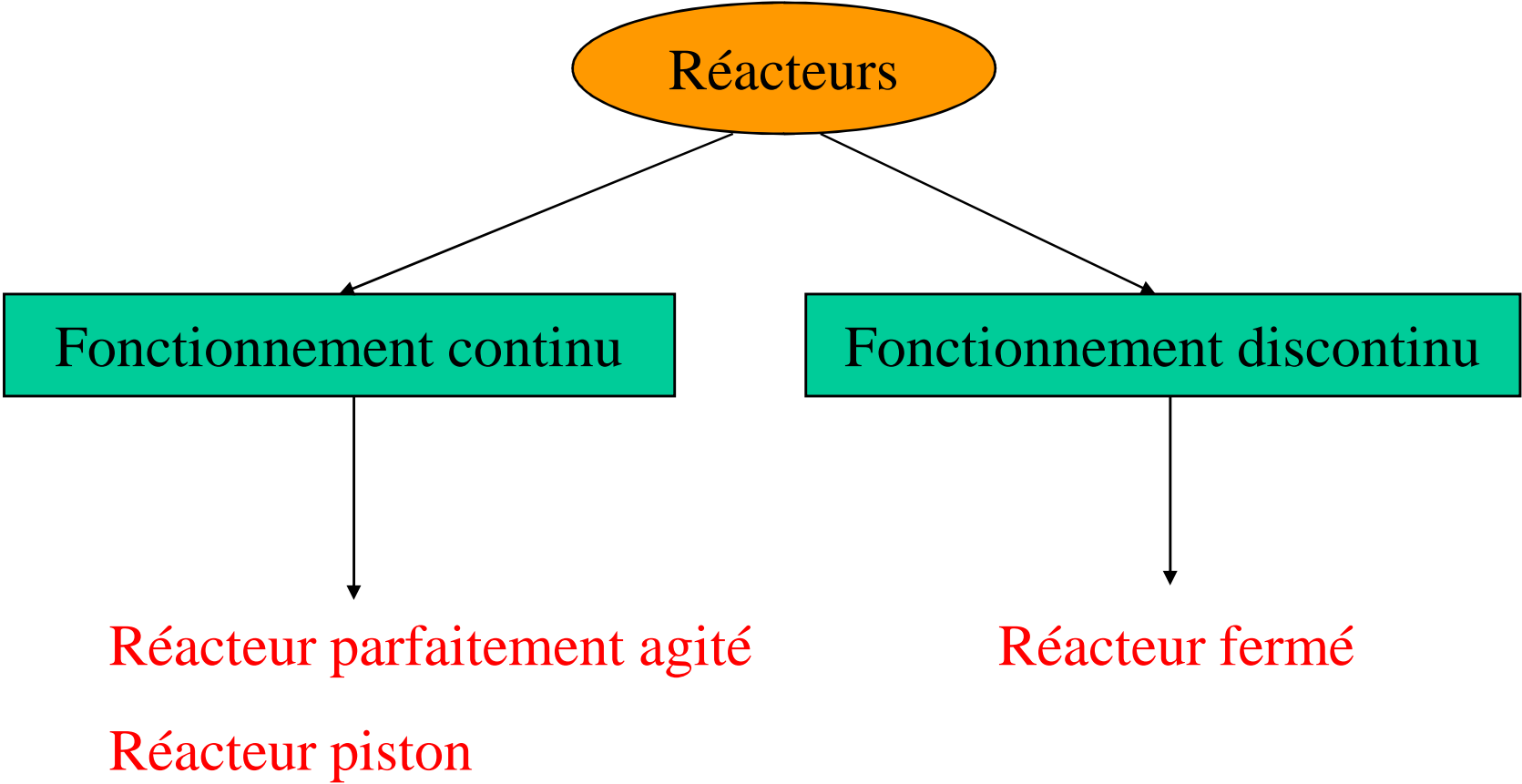
Et dans un cas général:  $F_{is} = F_{ie} + v_i F_0 (X_s - X_e)$

# LES REACTEURS CHIMIQUES MONOPHASIQUES

## DEFINITION

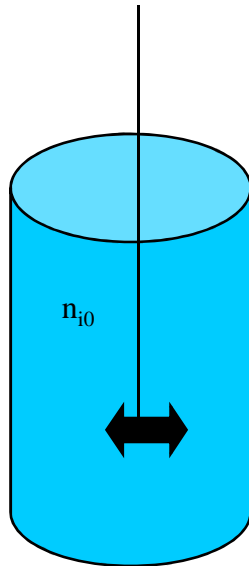
On appelle **REACTEUR**, tout appareillage dans lequel a lieu la transformation chimique, c'est à dire la **transformation** d'espèces moléculaires en d'**autres** espèces moléculaires.

CLASSIFICATION



## Réacteur fermé

C'est un appareil dans lequel on introduit les réactifs et on **laisse** la réaction se dérouler au cours du temps



Le bilan de matière sur un constituant  $A_i$ :

$$v_i rV = \frac{dn_i}{dt}$$

$$\int_0^{t_s} dt = \int_{n_{i0}}^{n_i} \frac{dn_i}{v_i r V}$$

Ou encore:

$$t_s = \int_{n_{i0}}^{n_i} \frac{dn_i}{v_i r V}$$

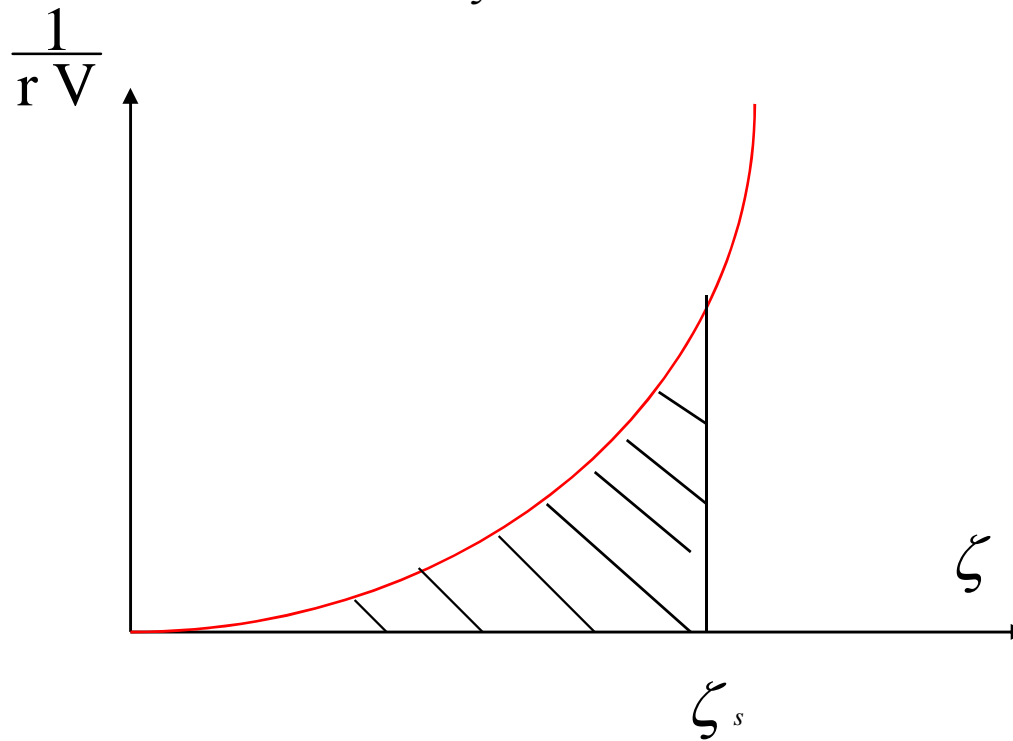
C'est l'équation caractéristique d'un réacteur fermé et qui peut prendre plusieurs formes

En fonction de l'avancement généralisé

$$t_s = \int_{X_e}^{X_s} n_0 \frac{dX}{r V}$$

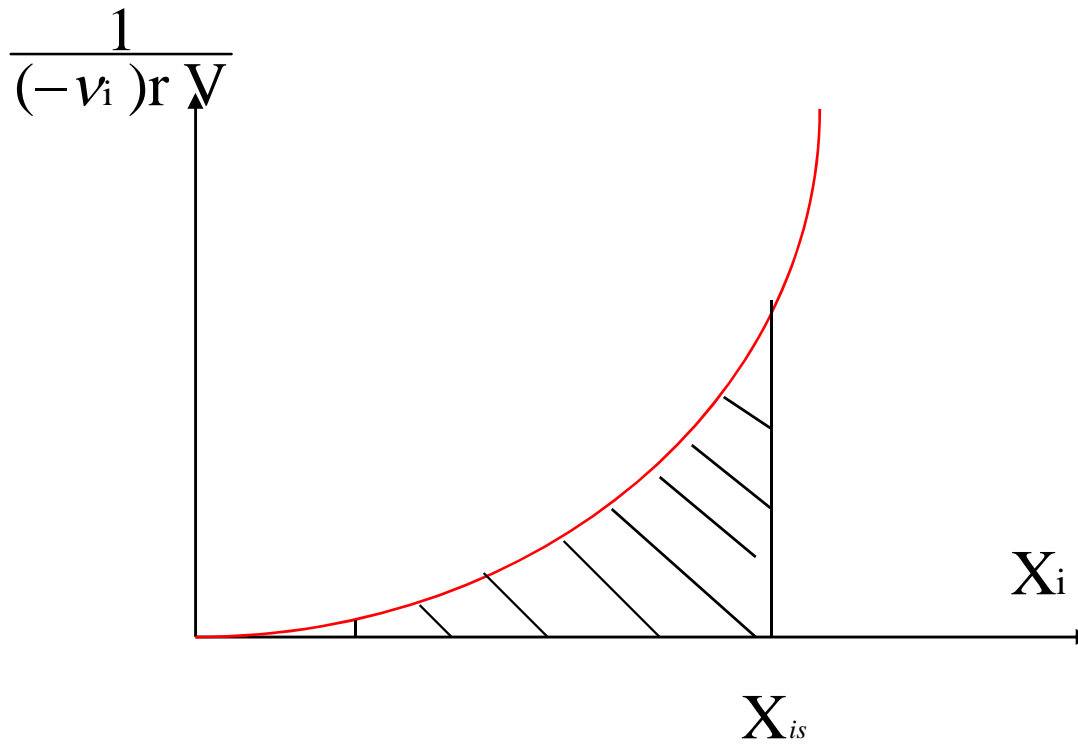
En fonction de l'avancement de la réaction

$$t_s = \int_{\zeta_e}^{\zeta_s} \frac{d\zeta}{r V}$$



En fonction de la conversion du réactif

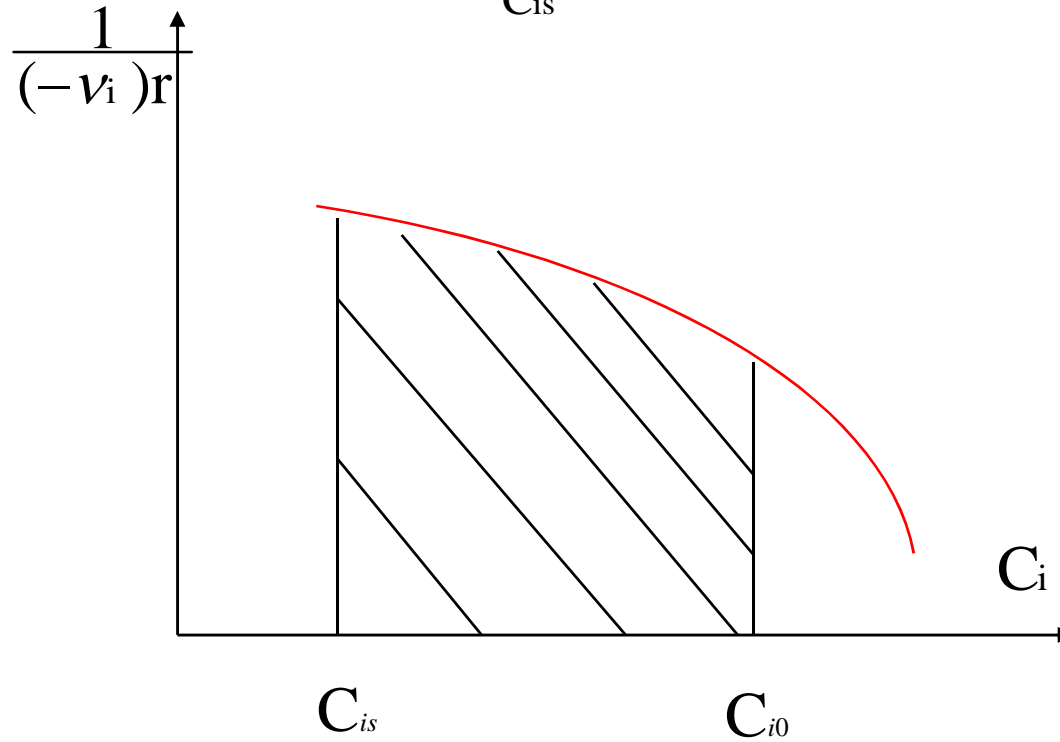
$$t_s = \int_0^{X_{is}} n_{i0} \frac{dX_i}{(-v_i)rV}$$





En fonction de la concentration en réactif pour un fluide isochore

$$t_s = \int_{C_{is}}^{C_{io}} \frac{dC_i}{(-v_i)r}$$



Le volume de la phase réactionnelle:  $V$

Dans le cas d'un gaz parfait:

$$P V = n R T$$

Avec

$$P V = \sum (n_i + n_I) R T = \sum ((n_{i0} + \nu_i n_0 X) + n_I) R T$$

D'autre part:

$$P V_0 = (n_0 + n_I) R T_0$$

Par conséquent:

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

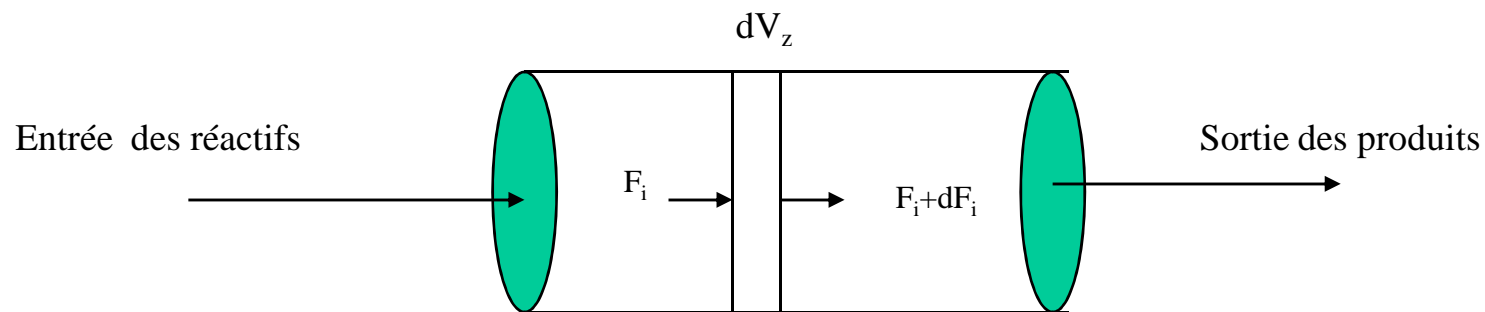
Dans le liquide, en général le volume de la phase réactionnelle ne varie pas de manière significative:

**FLUIDE INCOMPRESSIBLE**

On considère que  $V = V_0$

## Réacteur Piston

C'est un appareil dans lequel a lieu simultanément une introduction et une soustraction de matière. L'écoulement du fluide est à très vitesse ce qui lui requiert un régime turbulent (nombre de Reynolds supérieur à 10 000)



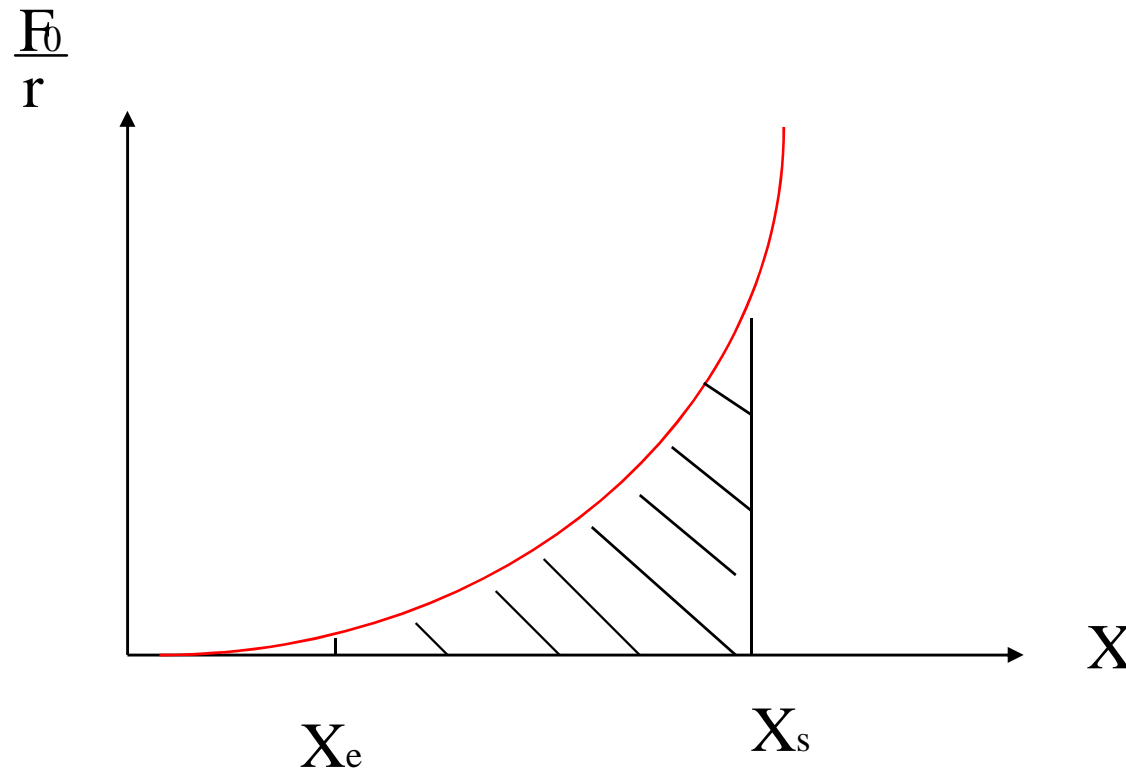
En régime stationnaire, on a :  $F_i + v_i r dV_z = F_i + dF_i$

Comme  $F_i = F_{ie} + v_i F_0 X$

On obtient:

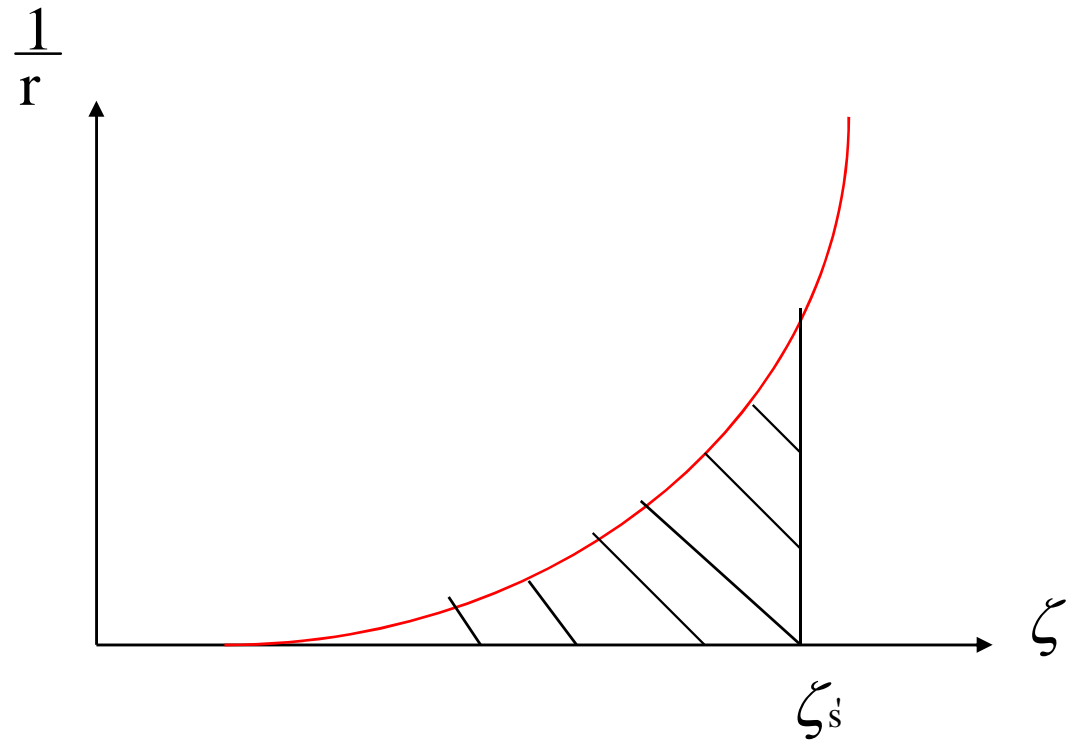
$$V_r = \int_{X_e}^{X_s} F_0 \frac{dX}{r}$$

C'est l'équation caractéristique d'un réacteur piston et qui peut prendre plusieurs formes.



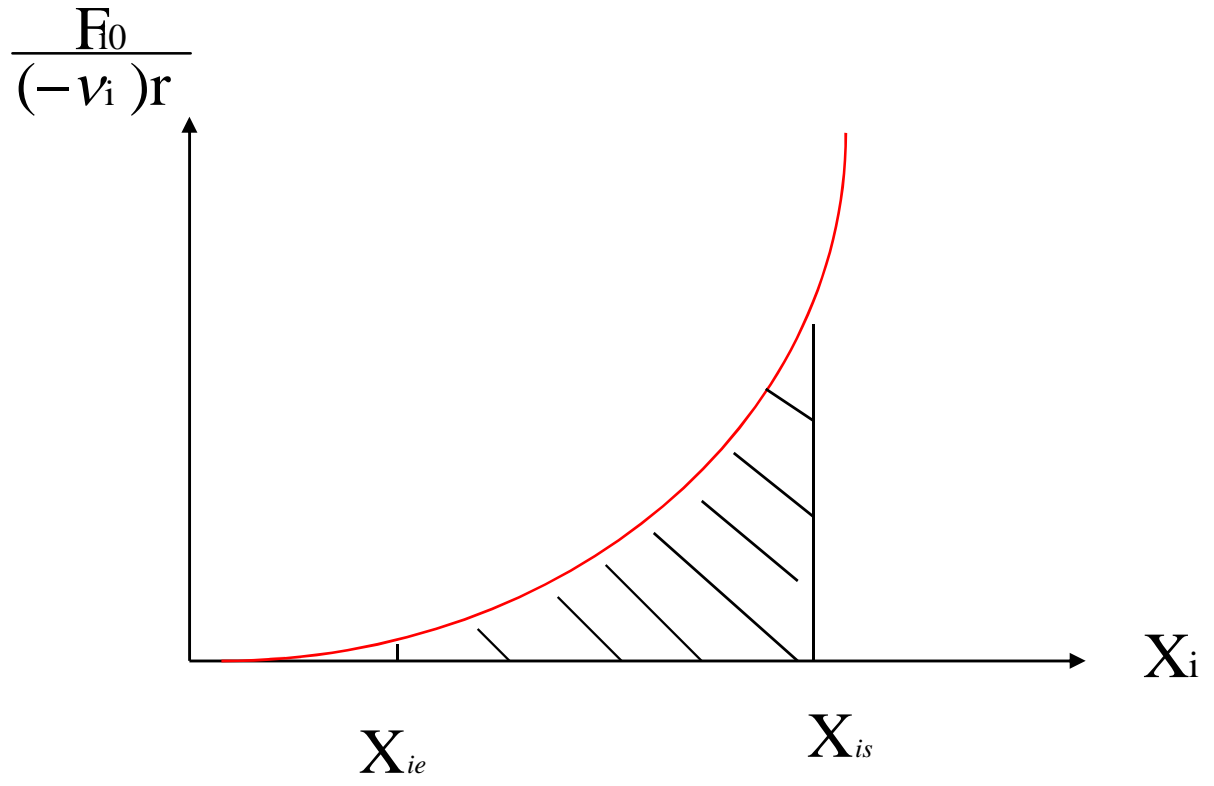
En fonction de l'avancement de la réaction:

$$V_r = \int_{\zeta^e}^{\zeta^s} \frac{d\zeta'}{r}$$



Ou encore en fonction de la conversion du réactif:

$$V_r = \int_{X_{ie}}^{X_{is}} F_{i0} \frac{dX_i}{(-v_i) r}$$



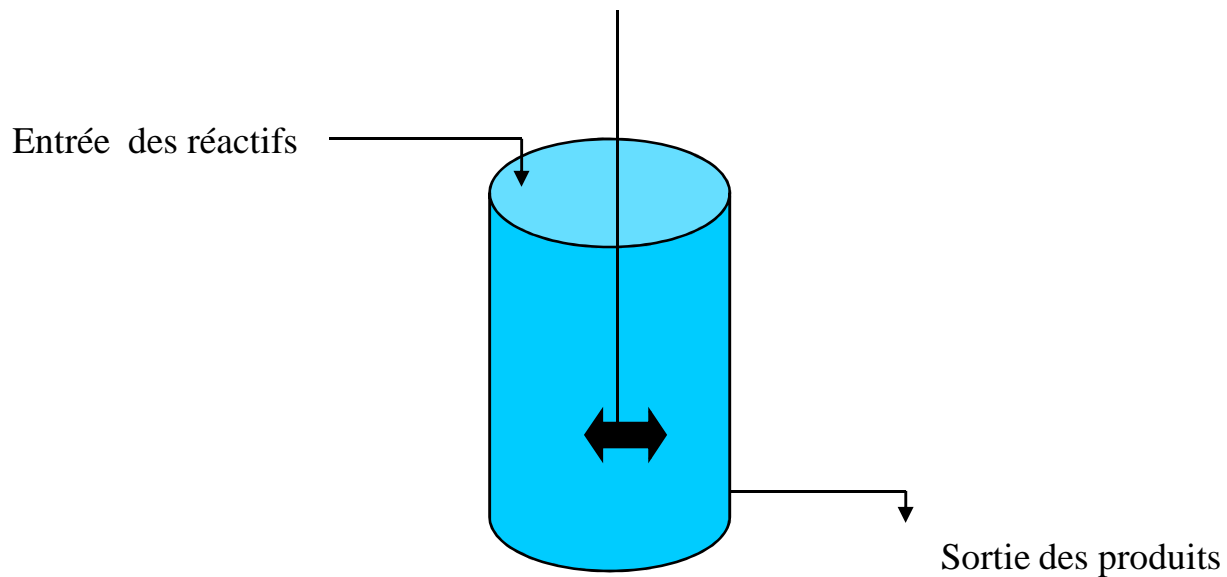
A débit volumique constant, on peut exprimer cette équation en fonction de la concentration en réactif:

$$V_r = Q_0 \int_{C_{is}}^{C_{io}} \frac{dC_i}{(-v_i)r}$$



## Réacteur parfaitement agité

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

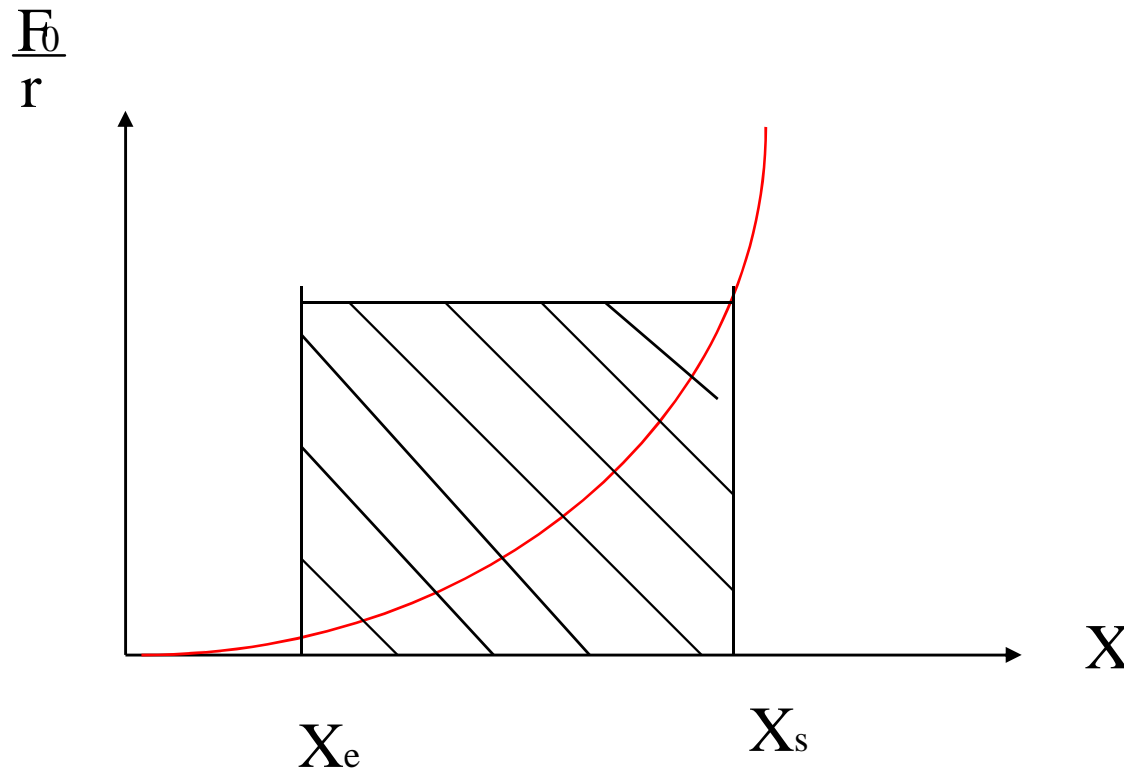


En régime stationnaire, on peut établir le bilan de matière sur un constituant  $A_i$ :

$$F_{ie} + v_i r_s V_r = F_{is}$$

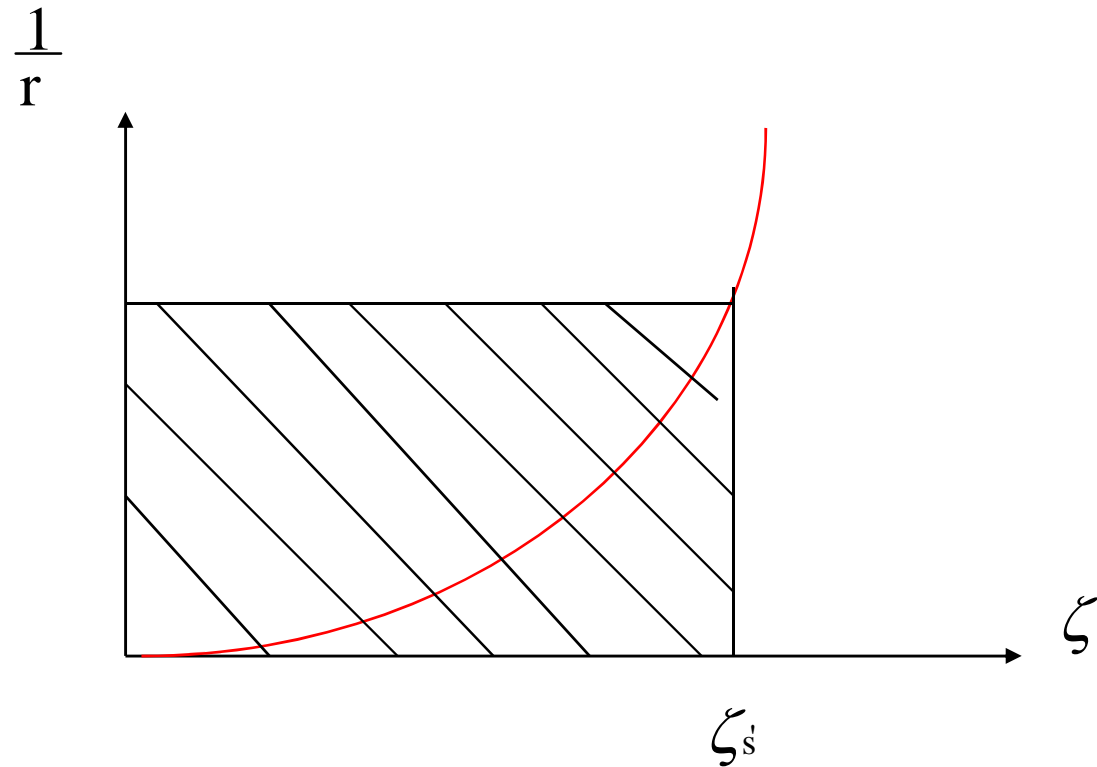
Or: 
$$F_{is} = F_{ie} + v_i F_0 (X_s - X_e)$$

D'où l'on déduit: 
$$V_r = F_0 \frac{(X_s - X_e)}{r_s}$$



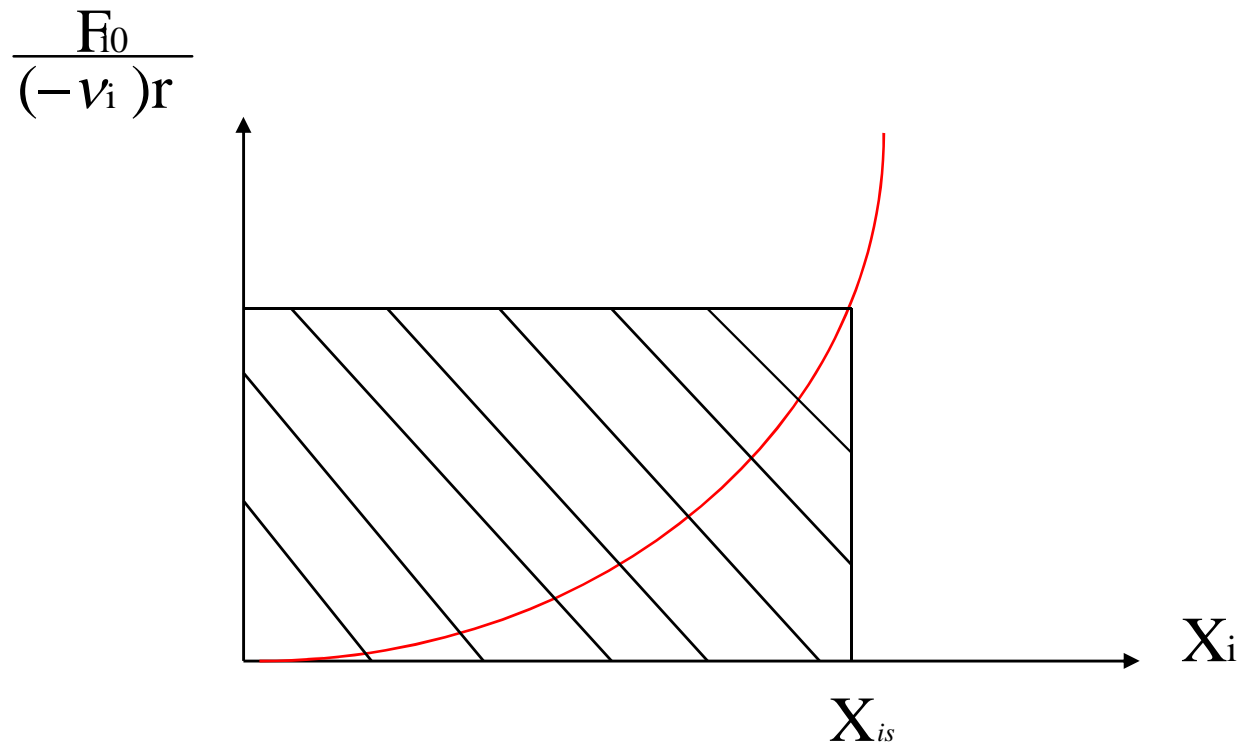
C'est l'équation caractéristique d'un réacteur parfaitement agité et qui peut prendre plusieurs formes.

En fonction de l'avancement de la réaction:  $V_r = \frac{\zeta'_s}{\mathbf{I}_s}$



En fonction de la conversion du réactif:

$$V_r = F_{i0} \frac{X_{is}}{(-v_i)r_s}$$

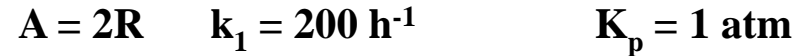


**Exercice 1 : Un liquide A se décompose dans un réacteur fermé ; on observe une conversion de 50% après 5 minutes. Combien de temps faudra t-il encore pour que la conversion soit égale à 75% :**

- dans le cas d'une réaction du 1<sup>er</sup> ordre
- dans le cas d'une réaction du second ordre

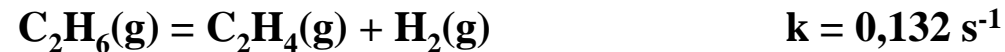
**Exercice 2 : Refaire l'exercice précédent dans le cas d'une réaction :  $A(g) = 2R(g)$**

**Exercice 3**: Un réactif A entre dans un réacteur piston avec un débit molaire  $F_{A0}$  de 1 kmol/h sous 1 atmosphère et 1219 °K.



- on demande la taille du réacteur pour  $X_{As} = 40\%$
- La conversion à l'équilibre

**Exercice 4** : vers 1000 °K, la pyrolyse de l'éthane est pratiquement irréversible et du premier ordre

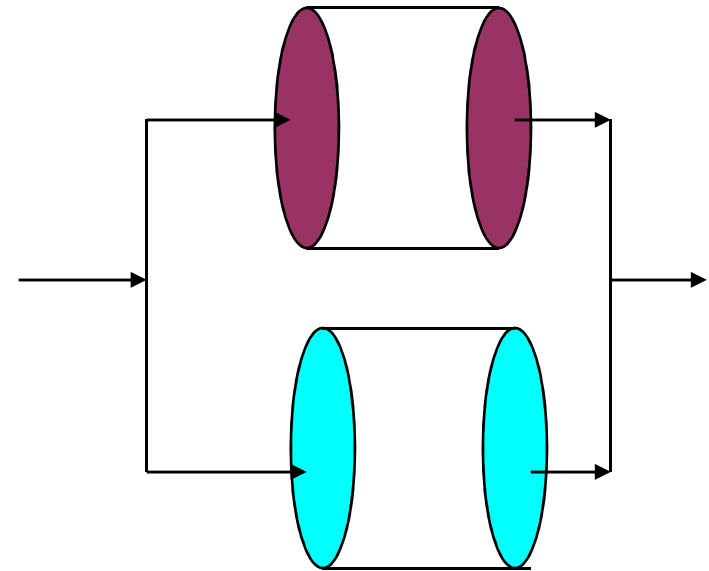
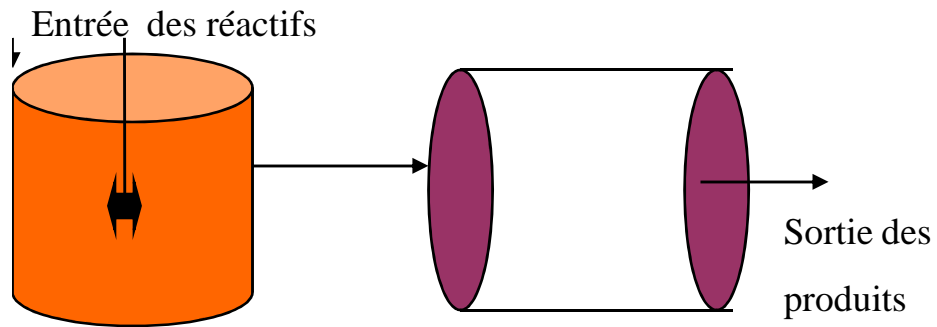


Calculer la conversion du réactif à la sortie du réacteur continu parfaitement agité de 120 cm<sup>3</sup> alimenté sous une atmosphère par de l'éthane pur dont le débit est mesuré à 27 °C sous une atmosphère , est de 1 cm<sup>3</sup>/s.

# Association de réacteurs idéaux

SERIE

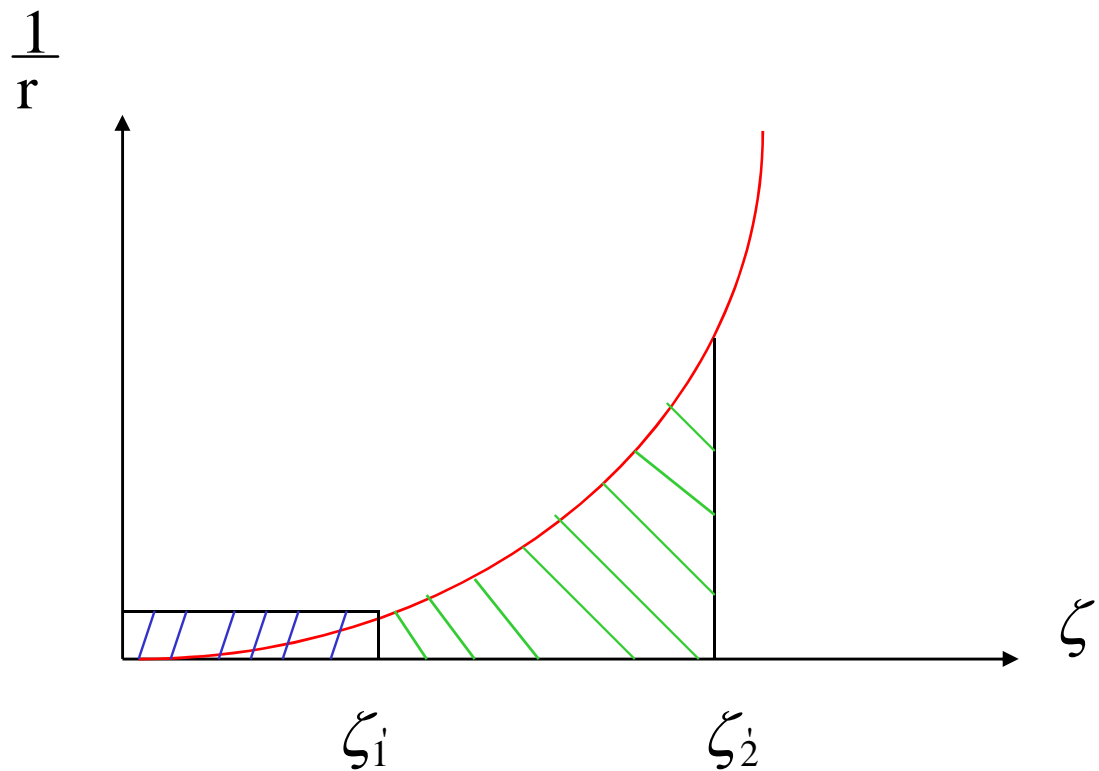
PARALLELE



## Disposition en série

$$V_{r1} = \frac{\zeta_i}{r_1}$$

$$V_{r2} = \int_{\zeta_i}^{\zeta_2} \frac{d\zeta'}{r}$$





Dans une association en série, la réaction avance dans chacun des réacteurs.

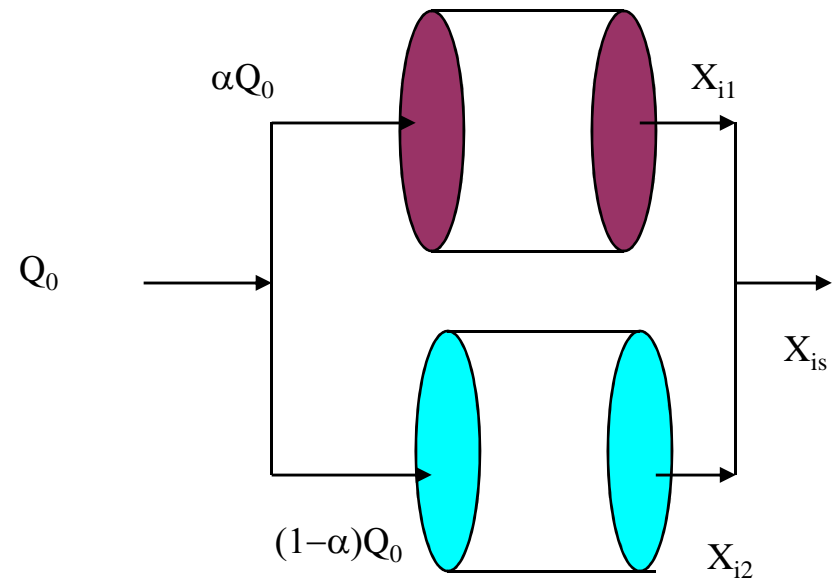
## Disposition en parallèle

On démontre que dans une association en parallèle, la conversion à la sortie du système est maximale si les temps de passage sont égaux dans chacune des branches.

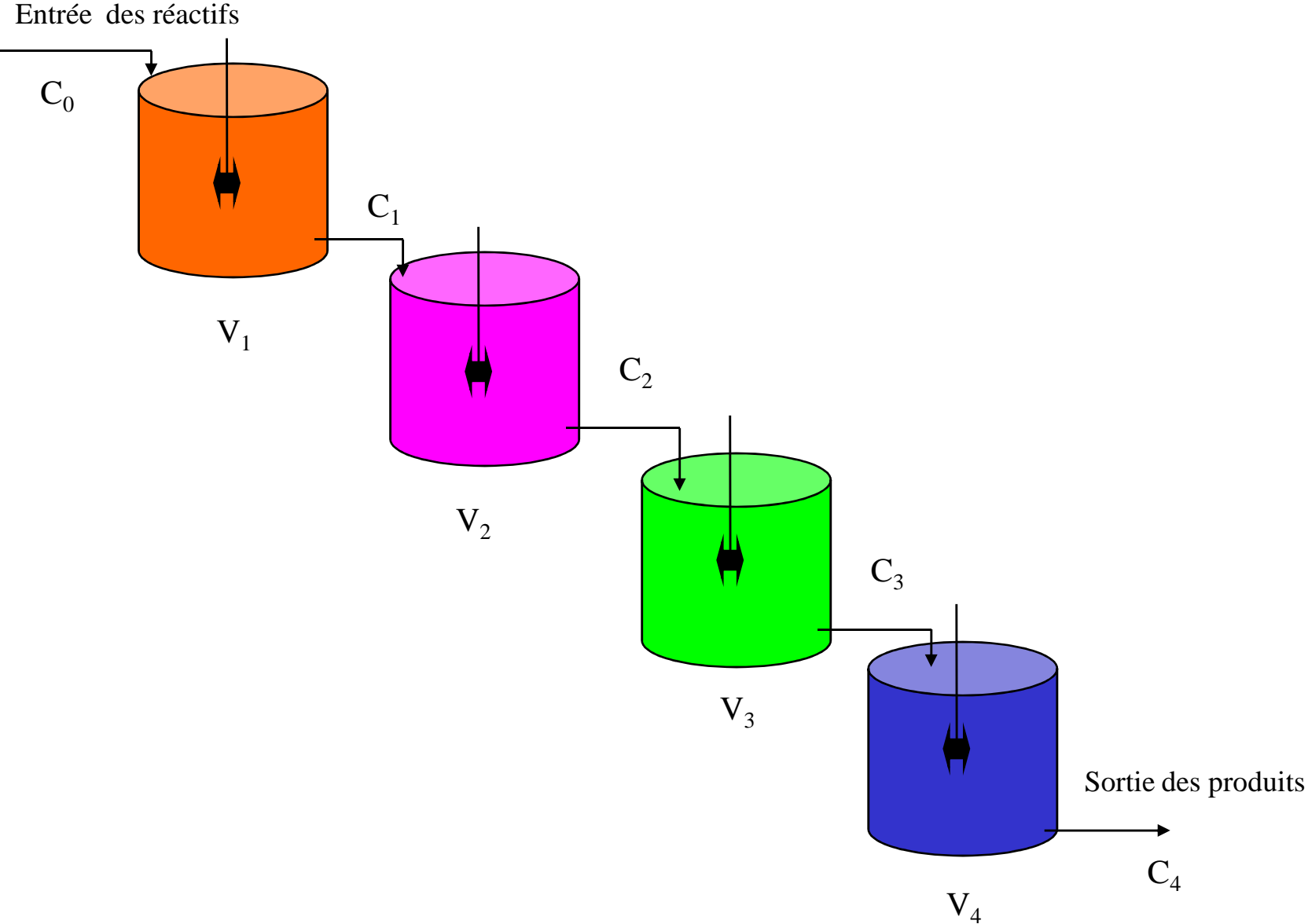
$$\tau_1 = \tau_2$$

$$\frac{V_{r1}}{\alpha Q_0} = \frac{V_{r2}}{(1-\alpha) Q_0}$$

$$X_{is} = \alpha X_{i1} + (1-\alpha)X_{i2}$$



# Cascade de réacteurs parfaitement agités



Soit N réacteurs

- Hypothèses:
- \* fluide isochore
  - \* réaction du premier ordre
  - \* un seul réactif
  - \*  $v_A = -1$

Le bilan de matière sur le  $k^{\text{ième}}$  réacteur

$$F_{k-1} - r_k V_k = F_k$$

D'ou

$$C_{k-1} = C_k (1 + k \tau_k)$$



Constante de vitesse

On obtient la série:

$$C_{N-1} = C_N (1 + k \tau_N)$$

$$C_{N-2} = C_{N-1} (1 + k \tau_{N-1})$$

..... = .....

$$C_1 = C_2 (1 + k \tau_2)$$

$$C_0 = C_1 (1 + k \tau_1)$$

Supposons des réacteurs identiques et en faisant le produit, on obtient:

$$\frac{C_N}{C_0} = (1 - X_N) = \left(1 + k \frac{\tau_t}{N}\right)^{-N}$$

Lorsque  $N \rightarrow \infty$   $(1 - X_N) \rightarrow \exp(-k\tau_t)$

Donc Réacteur piston



Soit N réacteurs

- Hypothèses:
- \* fluide isochore
  - \* réaction d'ordre n
  - \* un seul réactif
  - \*  $v_A = -1$

Le bilan de matière sur le k<sup>ième</sup> réacteur

$$F_{k-1} - r_k V_k = F_k$$

or

$$F_k = F_{k-1} - F_0 (X_k - X_{k-1})$$

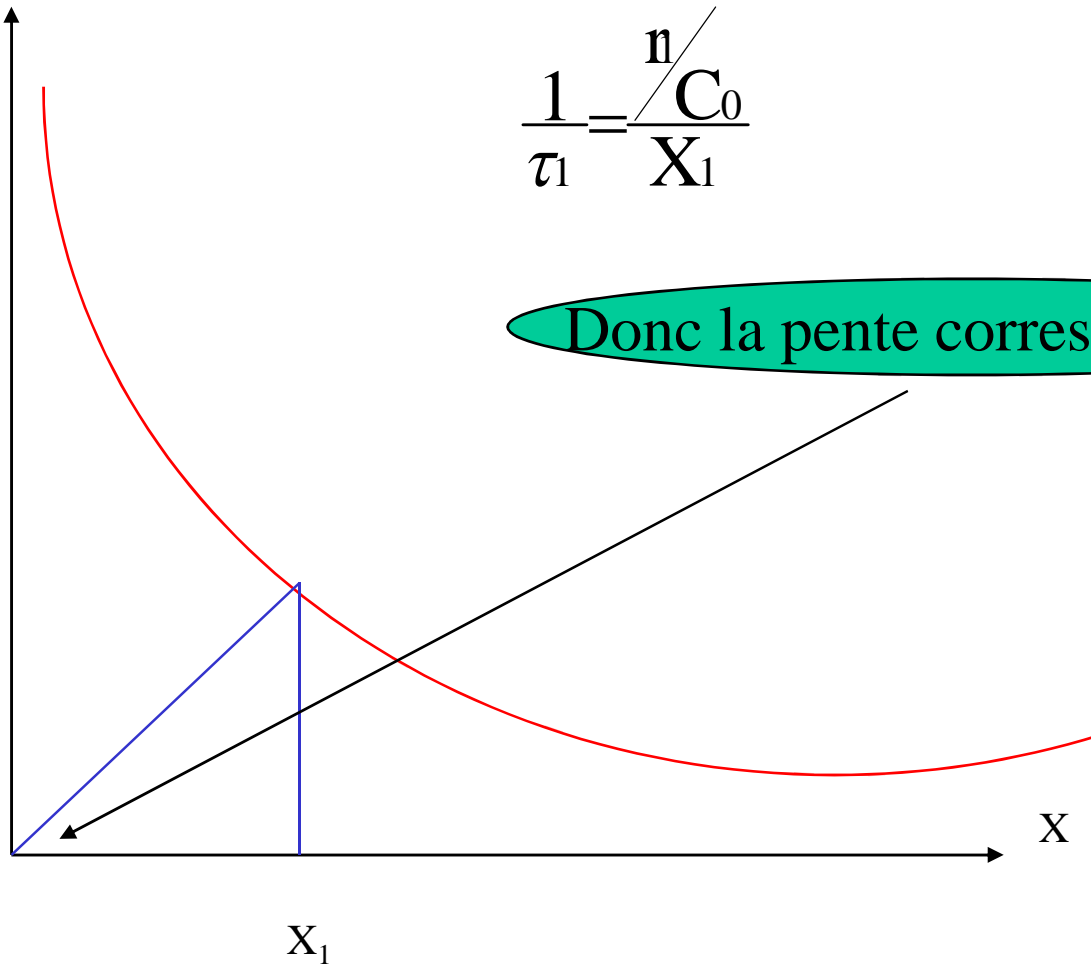
D'ou

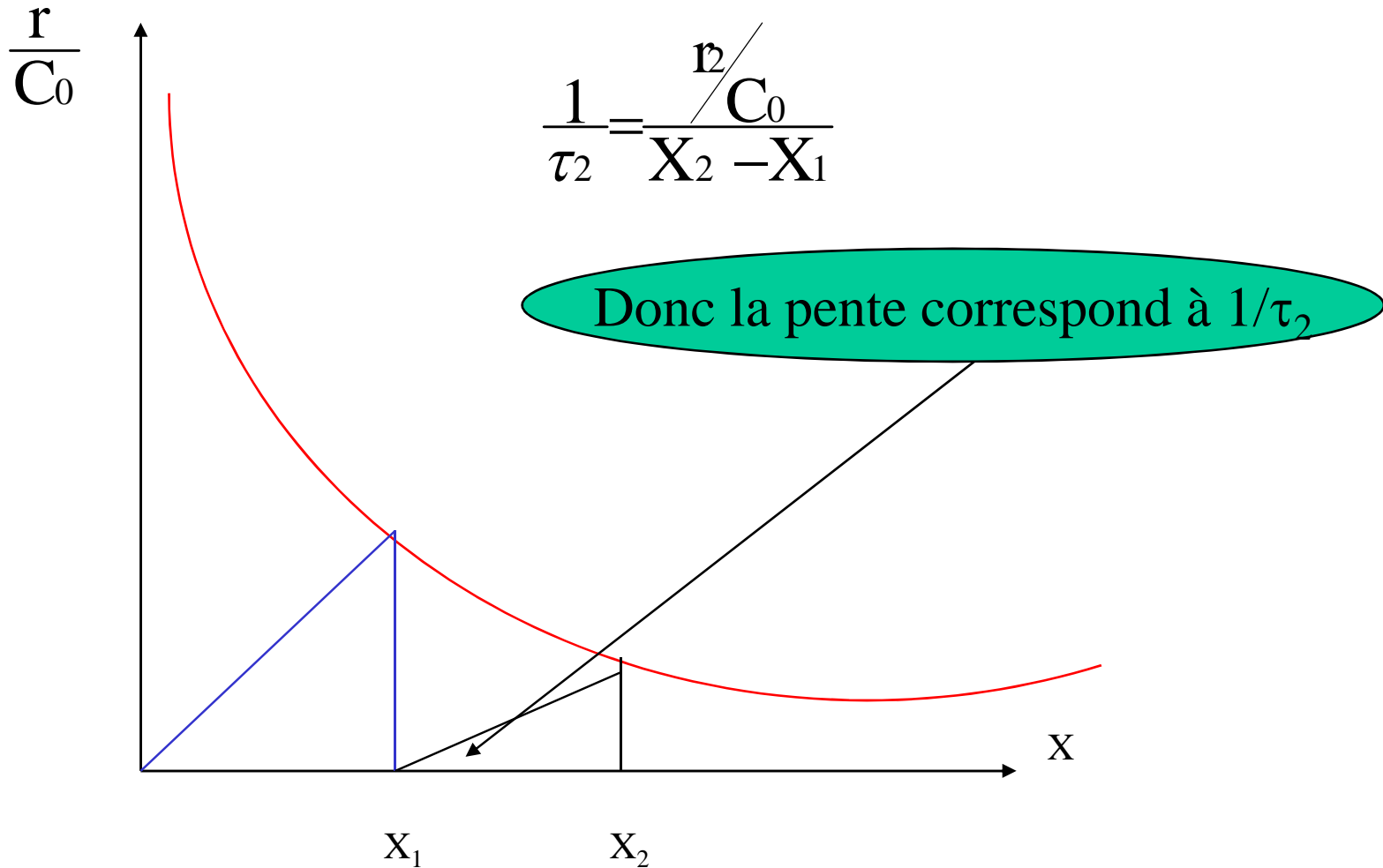
$$\frac{1}{\tau_k} = \frac{r_k / C_0}{X_k - X_{k-1}}$$

$\frac{r}{C_0}$ 

$$\frac{1}{\tau_1} = \frac{n/C_0}{X_1}$$

Donc la pente correspond à  $1/\tau_1$





Ainsi, de proche en proche, on peut déterminer les capacités des réacteurs à concevoir.

## Le bilan énergétique

### Le réacteur Fermé

On applique au système le 1er Principe de la thermodynamique

$$U = Q + W$$

$$\text{d'ou } d(U+PV) = dQ + VdP$$

A pression constante, on a:  $\frac{dH}{dt} = \frac{dQ}{dt} = P$

H représente l'enthalpie du système et P la puissance échangée avec l'extérieur



$$H = \sum_{i+I} n_i h_i + H_{\text{réacteur}}$$

D'ou

$$P = \sum_{i+I} n_i \frac{dh_i}{dt} + \sum_i h_i \frac{dn_i}{dt} + \frac{dH_{\text{réacteur}}}{dt}$$

Enthalpie molaire partielle

Ou encore

$$P = \sum_{i+I} n_i \frac{dh_i}{dT} \frac{dT}{dt} + \sum_i h_i \frac{dn_i}{dt} + \frac{dH_{\text{réacteur}}}{dt}$$


$C_{pi}$  chaleur spécifique molaire


Avec  $M_R$  masse de la carcasse et  
 $C_R$  capacité massique, on a

$$M_R C_R \frac{dT}{dt}$$

D'ou l'on obtient:

$$P = \sum_{i+I} n_i C_{pi} \frac{dT}{dt} + \sum_i h_i v_i r V + M_R C_R \frac{dT}{dt}$$

$C_p$ 


$\Delta H_R$ 


Et comme on a à partir de l'équation caractéristique:

$$t_s = \int_{X_e}^{X_s} n_0 \frac{dX}{r V}$$

Donc :  $r V = n_0 \frac{dX}{dt}$

Finalemment, on obtient:

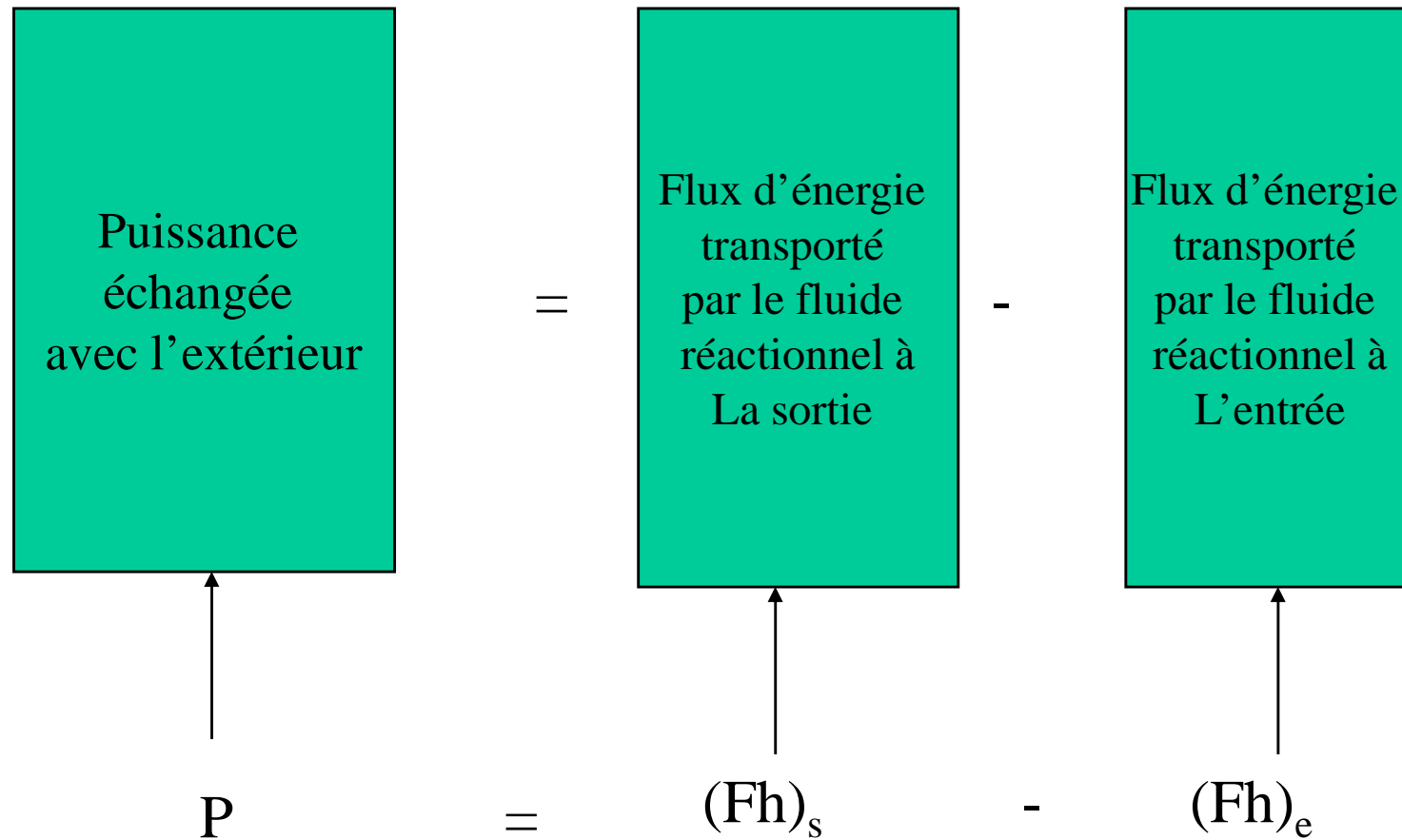
$$P = \sum_{i+I} (C_p + M_R C_R) \frac{dT}{dt} + \sum_i \Delta H_R n_0 \frac{dX}{dt}$$

C'est une équation différentielle du premier ordre à 2 variables et qui doit être résolue simultanément avec l'équation caractéristique, en considérant la condition initiale  $t = 0$ ,  $X = X_0$  et  $T = T_0$

Réacteur adiabatique  
 $P = 0$

Réacteur isotherme  
 $dT/dt = 0$

## Le Réacteur parfaitement agité



Avec  $(Fh) =$

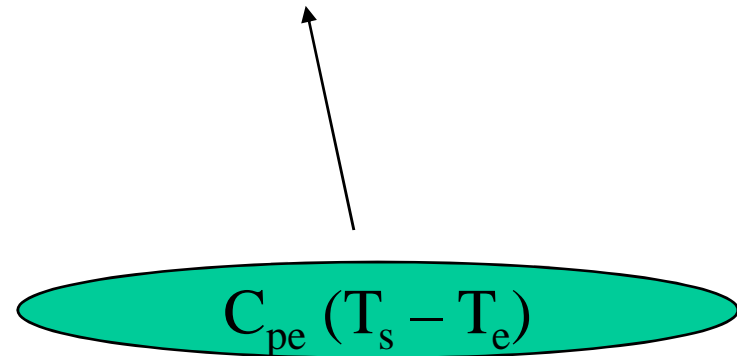
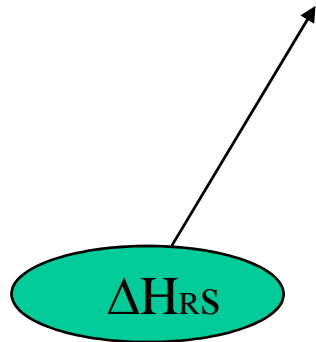
$$\text{Donc } P = \sum F_s h_{is} + F_i h_{Is} - \sum F_e h_{ie} - F_i h_{Ie} + \left( \sum F_e h_{is} - \sum F_e h_{is} \right)$$

Par conséquent:

$$P = \sum h_{is} (F_s - F_e) + \sum F_e (h_{is} - h_{ie}) + F_i (h_{Is} - h_{Ie})$$

$$\text{Or: } F_{is} = F_{ie} + v_i F_0 (X_s - X_e)$$

$$\text{D'ou } P = \sum h_{is} v_i F_0 (X_s - X_e) + \sum F_e C_{pi} (T_s - T_e) + F_i C_{pi} (T_s - T_e)$$



Finalemment, on a:

$$P = \Delta H_{Rs} F_0 (X_s - X_e) + C_{pe} (T_s - T_e)$$

Réacteur adiabatique  
 $P = 0$

Si le réacteur est  
Isotherme  $T_e = T_s$

## Le Réacteur Piston

Dans ce cas, on fait un bilan d'enthalpie sur un élément de volume de la phase réactionnelle:

$$\frac{dP}{dV_R} = \frac{d(Fh)}{dV_R}$$

$$\text{Avec } Fh = \sum_{I+i} F_i h_i$$

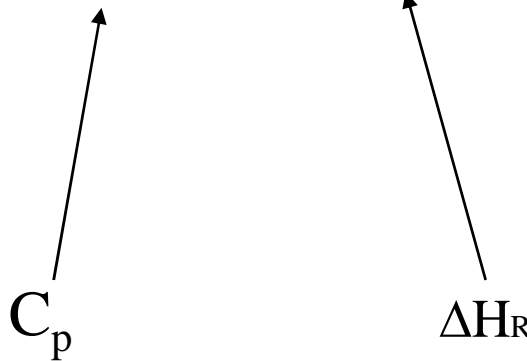
D'où l'on obtient:

$$\frac{dP}{dV_R} = \frac{d(\sum F_i h_i)}{dV_R}$$

Par conséquent:

$$\frac{dP}{dV_R} = \sum F_i \frac{dh_i}{dV_R} + \sum h_i \frac{dF_i}{dV_R}$$

Ou encore:  $\frac{dP}{dV_R} = \sum F_i C_{pi} \frac{dT}{dV_R} + \sum h_i v_i F_0 \frac{dX}{dV_R}$



Finalement, en utilisant l'équation caractéristiques, on a:

$$V_r = \int_{X_e}^{X_s} F_0 \frac{dX}{r}$$



$$\frac{dP}{dV_R} = C_p \frac{dT}{dV_R} + \Delta H_R \frac{dX}{dV_R}$$

Réacteur adiabatique  
 $dP/dV_R = 0$

Réacteur isotherme  
 $dT/dt = 0$

## Exercice

- **Exercice 5** : On désire produire 9 mol/s d'un produit C selon la réaction :
- $$A + B = 2C \quad \quad \quad \Delta H = - 25 \text{ kcal/mol à } 20 \text{ }^\circ\text{C}$$
- La réaction qui es du premier ordre par rapport à A et à B a lieu en phase gazeuse dans un réacteur continu parfaitement agité ; la constante de vitesse s'écrit sous la forme :
- $$k = A \exp(-E/RT) \quad \quad \quad A = 9,8 \cdot 10^6 \text{ m}^3/\text{mol}\cdot\text{s}$$
- $$E = 10 \text{ kcal/mol}^\circ\text{C}$$
- 
- Le courant d'alimentation est constitué par 10 mol/s de A, 5 mol/s de B et de 50 mol/s d'inertes; A l'entrée du réacteur, la température du mélange est de 20 °C et la pression de 50 bars. On supposera que le débit volumique reste constant entre l'entrée et la sortie du réacteur ; La température à l'intérieur du réacteur est maintenue constante et égale à 60°C.
- Calculer la puissance énergétique échangée avec le milieu extérieur
- Quelle serait la température du mélange réactionnel si le réacteur est adiabatique
- On utilise maintenant un réacteur piston adiabatique ; quelle serait la température du mélange à la sortie du réacteur nécessaire pour obtenir le même taux de conversion de A
- $C_{pA} = C_{pB} = 40 \text{ cal/mol}^\circ\text{C}$
- $C_{pC} = 50 \text{ cal/mol}^\circ\text{C}$
- $C_{pI} = 7 \text{ cal/mol}^\circ\text{C}$

## Les réacteurs réels

La théorie des réacteurs idéaux fait appel à deux types d'écoulement en régime permanent

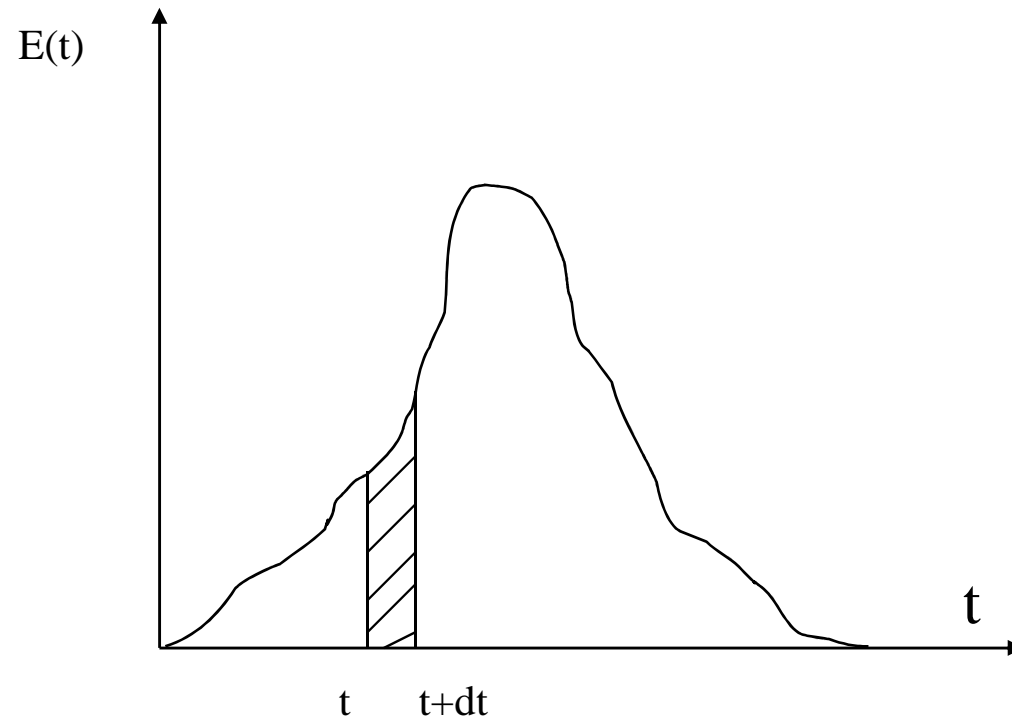
- \* Écoulement d'un mélange parfait
- \* Écoulement piston

Or, dans la réalité chacune des molécules dans le réacteur est caractérisée par un temps de séjour dépendant de l'hydrodynamique de l'écoulement et de la géométrie de l'installation.

La conversion globale sera fonction de cette distribution des temps de séjour.

On définit alors des fonctions de distribution tel que la distribution des temps de séjour DTS ou en anglais RTD (residence time distribution)

$E(t) dt$  représente la fraction des molécules en sortie du réacteur ayant séjourné entre deux instants  $t$  et  $t + dt$



$$\int_t^{\infty} E(t) dt$$

Représente la fraction des molécules ayant séjourné plus longtemps que t

$$\int_0^{\infty} E(t) dt$$

Représente la fraction des molécules ayant séjourné tout le temps dans le réacteur = 1

On définit des paramètres associés à la distribution tel que:

Moyenne

$$\bar{t} = \int_0^{\infty} t E(t) dt$$

variance

$$\delta^2 = \int_0^{\infty} (t - \bar{t})^2 E(t) dt =$$

## Détermination expérimentale de la DTS

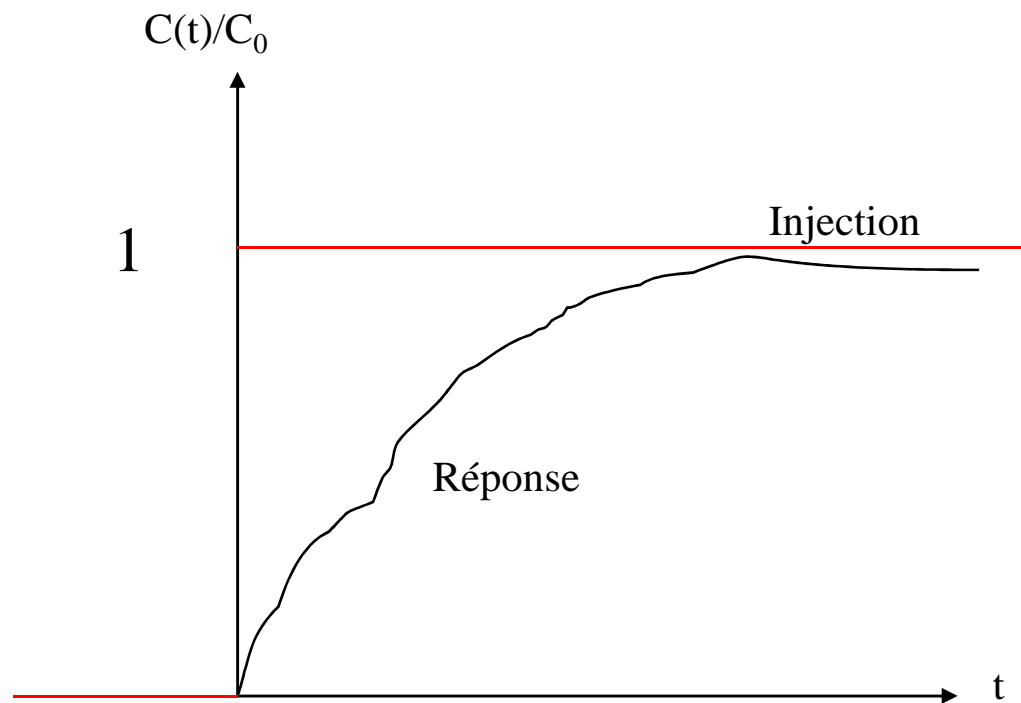
On utilise des traceurs: un colorant, un acide, un gaz, etc...

\*il doit pas perturber l'écoulement et les propriétés physico-chimique des molécules

- détectable en sortie par des appareils de mesure: conductimètre, pH mètre, chromatographie, etc...
- Injection du traceur à l'entrée du réacteur (en zone de turbulence) et détection en sortie (en zone de turbulence)
- Utilisation de signaux faciles (impulsion, échelon,...)
- Pas de réaction durant cette étude

## Réponse à une injection échelon

On injecte dans le réacteur une concentration de traceur initialement et que l'on maintiendra constant au cours du temps



$C(t)/C_0$  est appelée fonction  $F(t)$

## Relations mathématiques

$C(t)/C_0$  représente la fraction des molécules en sortie ayant séjournées moins longtemps que  $t$ , donc

$$\frac{C(t)}{C_0} = \int_0^t E(t) dt$$

Donc:

$$\frac{dF}{dt} = E(t)$$

Considérons l'injection impulsionnelle et établissons un bilan de matière sur le traceur entre deux instants:



$$dn = Q C(t) dt$$

D'ou:

$$n_0 = \int_0^{\infty} Q C(t) dt$$

Par conséquent: 
$$\frac{dn}{n_0} = \frac{Q C(t) dt}{\int_0^{\infty} Q C(t) dt}$$

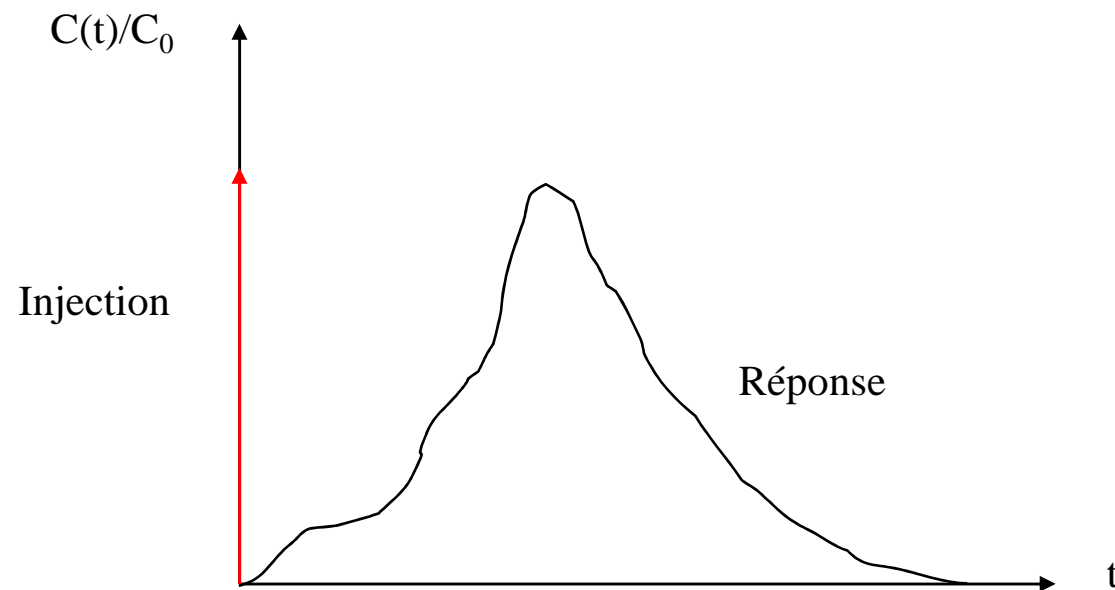
$dn/n_0$  représente la fraction des molécules ayant séjournées entre deux instants,  $dn/n_0 = E(t) dt$

Finalement, on a:

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

## Réponse à une injection impulsion

Le traceur est injecté dans le réacteur pendant un laps de temps très court à l'instant initial.



$C(t)/C_0$  est appelée fonction C

A débit constant, on a:

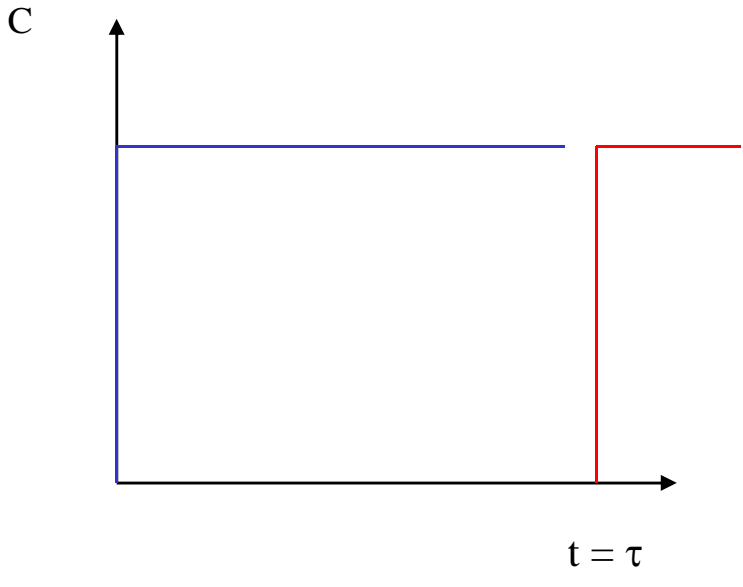
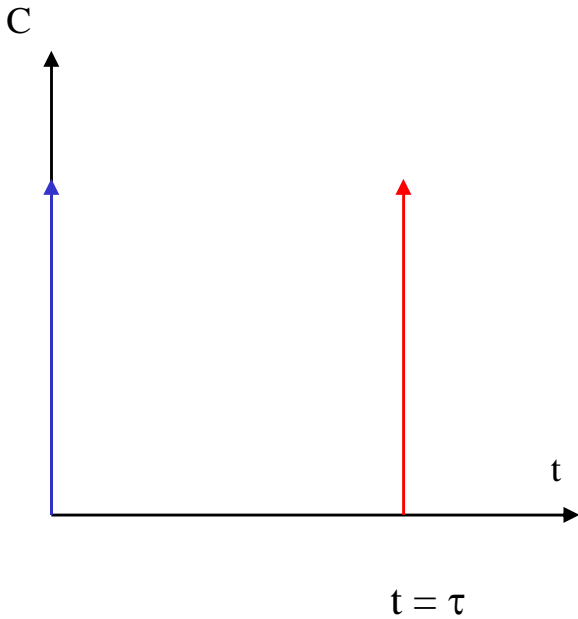
$$E(t) = \frac{C(t)}{\int_0^{\infty} C(t) dt}$$

Application aux réacteurs idéaux

Réacteur piston

Injection impulsion

Injection échelon



## Réacteur parfaitement agité

Considérons une injection de type échelon dans un RPA; le bilan de matière sur le traceur donne:

$$Q C_0 = Q C(t) + V_R \frac{dC}{dt}$$

C'est une équation différentielle du premier ordre avec second membre constant et dont la solution est égale à la solution particulière plus la solution générale.

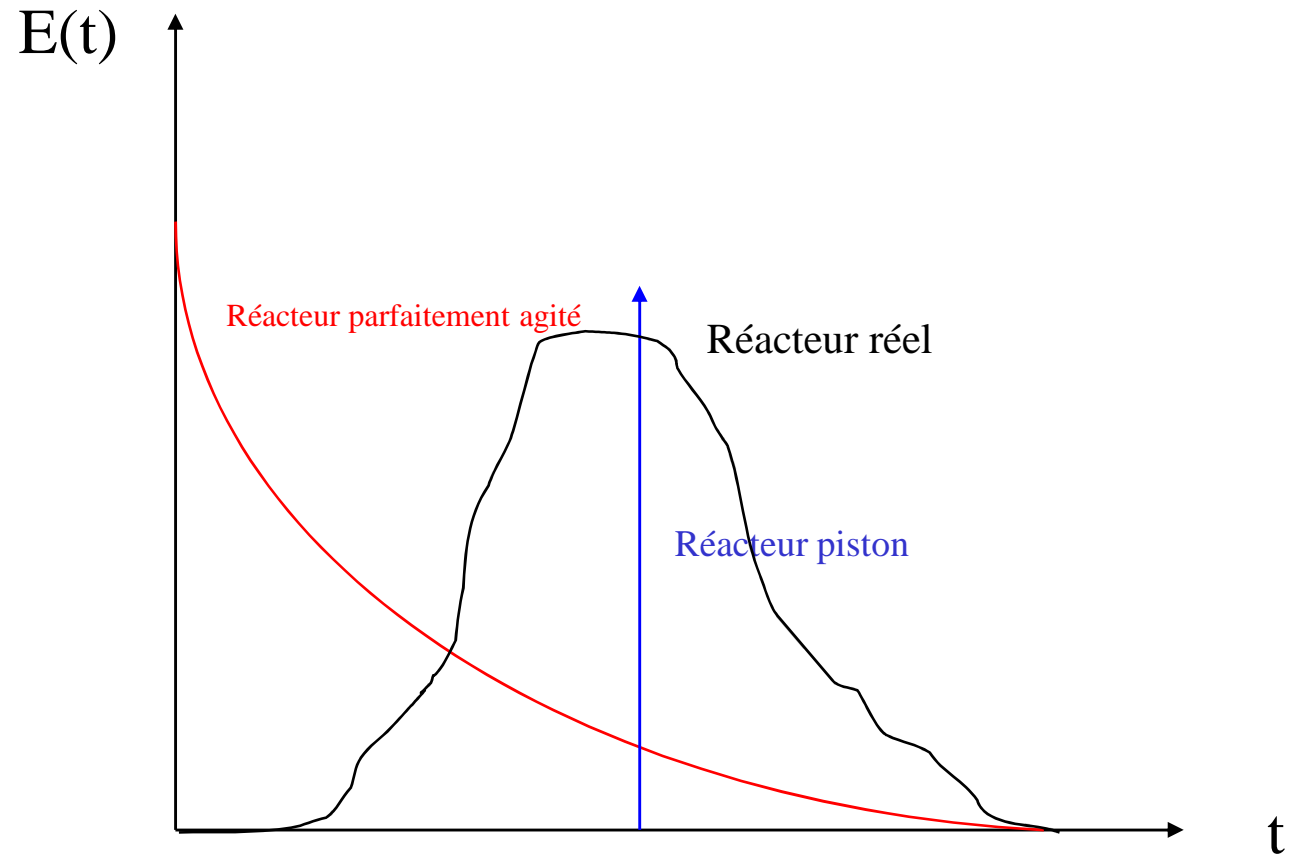
$$t = 0, \quad C = 0$$

$$\text{d'ou } C(t) = C_0 (1 - \exp(-t/\tau))$$

Par conséquent:

$$E(t) = \frac{dF}{dt} = \frac{1}{\tau} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$$

# conséquence

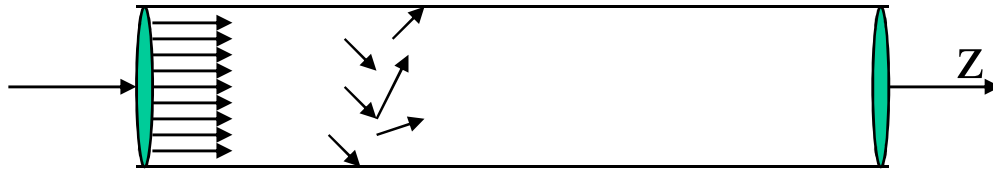


## Modélisation de l'écoulement dans les réacteurs réels

L'objectif de la modélisation de l'écoulement dans les réacteurs réels est d'obtenir une fonction globale de la distribution des temps de séjour des molécules ; cette fonction couplée à la vitesse de la réaction nous permettra lors des extrapolations de prévoir l'avancement de la réaction en sortie du réacteur:

$$X_A = f (E(t), r)$$

## Modèle N°1: écoulement piston dispersif



Ce modèle repose sur la superposition d'un écoulement piston et d'une dispersion aléatoire obéissant formellement à la loi de Fick:

$$\phi = u C - D \frac{dC}{dz}$$

Ou  $D$  est le coefficient de dispersion

$U$  la vitesse moyenne de l'écoulement

$C$  la concentration du traceur



En faisant un bilan de matière entre deux instants, on obtient une équation différentielle:

$$\frac{dC}{dt} = u \frac{dC}{dz} - D \frac{d^2C}{dz^2}$$

C'est une équation différentielle du second ordre qui présente trois solutions différentes selon les conditions aux limites; on ne sait résoudre cette équation analytiquement que dans un seul cas.

Mais, par contre, il est possible par des transformées de Fourier de trouver les moyennes ainsi que les variances de la fonction de transfert

## Modèle piston dispersif

réacteur	$\frac{\bar{t}_s}{\tau}$	$\frac{\delta^2}{\bar{t}_s^2}$	
Réacteur ouvert à la dispersion	$1 + \frac{2}{Pe}$	$\frac{2}{Pe} + \frac{8}{Pe^2}$	
Réacteur fermé à la dispersion	1	$\frac{2}{Pe} - 2(1 - \exp(-Pe)) \frac{1}{Pe^2}$	
Réacteur semi ouvert à la dispersion	$1 + \frac{1}{Pe}$	$\frac{2}{Pe} + \frac{3}{Pe^2}$	

Le nombre de Peclet  $Pe = uL/D$

Lorsque  $D$  tend vers zéro, l'écoulement devient similaire à celui d'un réacteur piston

Lorsque  $D$  tend vers l'infini, l'écoulement devient similaire à celui d'un réacteur parfaitement agité.

## Modèle N°2: de cascade de réacteurs parfaitement agités

Comme un réacteur réel a une DTS comprise entre celle d'un réacteur piston et d'un réacteur parfaitement agité, on est tenté d'établir un modèle basé sur la cascade de RPA.

Soit 1 RPA, lors de la purge échelon, on a:

$$0 = Q_0 C(t) + V_R \frac{dC}{dt}$$

Et l'on aboutit à:

$$E(t) = \frac{\exp(-t/\tau)}{\tau}$$

Soit 2 RPA soumis à une purge échelon; le bilan de matière sur chacun d'entre eux s'écrit:

Premier réacteur:

$$0 = Q_0 C_1(t) + V_{R1} \frac{dC_1}{dt}$$

Second réacteur:  $Q_0 C_1(t) = Q_0 C_2(t) + V_{R2} \frac{dC_2}{dt}$

De la première équation, on déduit:  $C_1(t) = C_{10} \exp(-t/\tau_1)$

D'ou  $E(t) = \frac{\exp(-t/\tau_1)}{\tau_1}$

De la seconde équation, on démontre dans le cas où les deux réacteurs sont identiques  $\tau = 2 \tau_1$ :

$$C_2(t) = \frac{2 C_{10}}{\tau} \exp(-2t/\tau)$$

Et donc, finalement on a:

$$E(t) = \frac{4 t \exp(-2t/\tau)}{\tau^2}$$

Ou bien encore dans un cas général:

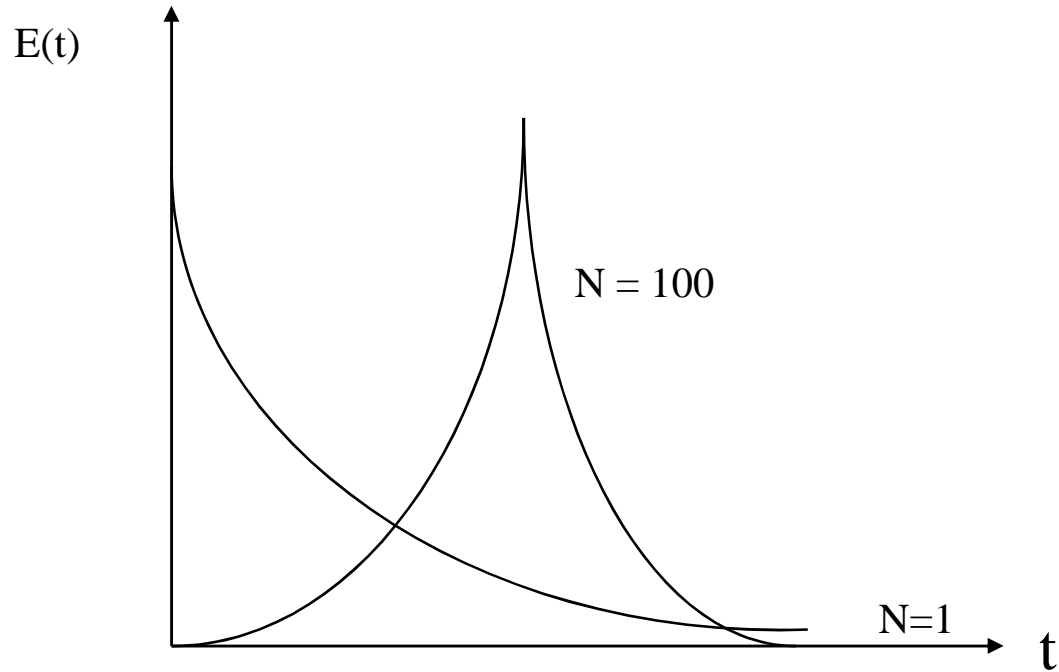
$$E(t) = \left(\frac{N}{\tau}\right)^N \frac{t^{N-1} \exp(-Nt/\tau)}{(N-1)!}$$

On démontre que:

$$\bar{t} = \tau$$

Et que :

$$\delta^2 = \frac{t^2}{N}$$



## Prédiction de la conversion dans un réacteur réel

### Réaction du premier ordre

On démontre dans ce cas que:

$$\bar{C}_A = \int_0^{\infty} C_A(t) E(t) dt$$

cinétique

DTS



Pour une réaction du premier ordre:

$$\frac{-dC_A}{dt} = k C_A \quad \text{D'où } C_A = C_{A0} \exp(-kt)$$

Par conséquent:

$$\frac{\bar{C}_A}{C_{A0}} = \int_0^{\infty} e^{-kt} E(t) dt$$

Finalement:

$$\bar{X}_A = 1 - \int_0^{\infty} \exp(-kt) E(t) dt$$

## confirmation

Considérons un réacteur parfaitement agité et la mise en œuvre d'une réaction en phase aqueuse du premier ordre, A = produit

Réacteur idéal, on a déjà démontré que:

$$V_r = F_{i0} \frac{X_{i_s}}{(-v_i)_{i_s}}$$

Dans ce cas:

$$V_r = F_{A0} \frac{X_{As}}{kC_{A0}(1-X_{As})}$$

D'ou

$$X_{As} = \frac{k\tau}{1+k\tau}$$

En utilisant cette fois la DTS, on a:

$$\bar{X}_A = 1 - \int_0^{\infty} \exp(-kt) E(t) dt$$

Avec:

$$E(t) = \frac{\exp(-t/\tau)}{\tau}$$

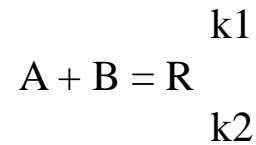
Par conséquent:

$$\bar{X}_A = 1 - \frac{1}{\tau} \int_0^{\infty} e^{-(k + \frac{1}{\tau})t} dt$$

D'où

$$\bar{X}_A = \frac{k\tau}{1 + k\tau}$$

Soit la réaction réversible élémentaire suivante en phase gazeuse



1. Ecrire l'expression de la vitesse en fonction de  $X_A$ ,  $M$  et  $M'$  avec  $M = C_{B0}/C_{A0}$  et  $M' = C_{R0}/C_{A0}$
2. en supposant un mélange équimolaire de A et B et en absence de produit et d'inerte au départ de la réaction, trouver l'expression de la capacité du réacteur piston à concevoir.

## Exercice

- **Exercice 6** : on injecte rapidement dans un réacteur réel 4 grammes de colorant ; on observe la concentration en sortie :
- |         |    |    |    |    |    |    |    |
|---------|----|----|----|----|----|----|----|
| t (mn)  |    | 0  | 1  | 2  | 3  | 4  | 5  |
|         | 6  | 7  | 8  | 9  | 10 | 11 |    |
| C(mg/l) | 0  | 15 | 55 | 84 | 89 | 78 | 61 |
|         | 43 | 29 | 19 | 11 | 7  |    |    |
|         |    | 12 | 13 | 14 |    |    |    |
|         |    | 4  | 2  | 0  |    |    |    |
- trouver le temps de séjour moyen, le débit de circulation et le volume accessible
- tracer la fonction de distribution de temps de séjour
- on veut modéliser l'écoulement par le modèle de cascade de réacteurs continus parfaitement agité, trouver le nombre de réacteurs J
- En assimilant  $J = 5$ , écrire  $E(t)$  du modèle

Réaction d'ordre différent de 1

## REACTEURS HETEROGENES: REACTEURS METTANT EN JEU DES CATALYSEURS SOLIDES

### GENERALITES:

En général, dans les réactions hétérogènes la constante de vitesse de la réaction [moles/temps.surface catalytique]

$$k_s$$

Souvent, on préfère une vitesse en [moles/temps.masse catalytique]

$$k_m$$

Donc:

$$k_s \cdot S_p = k_m$$

$S_p$  est la surface spécifique [surface/masse]

**Vitesse de réaction** importante implique **surface spécifique** grande

On est donc contraint à fabriquer un milieu poreux

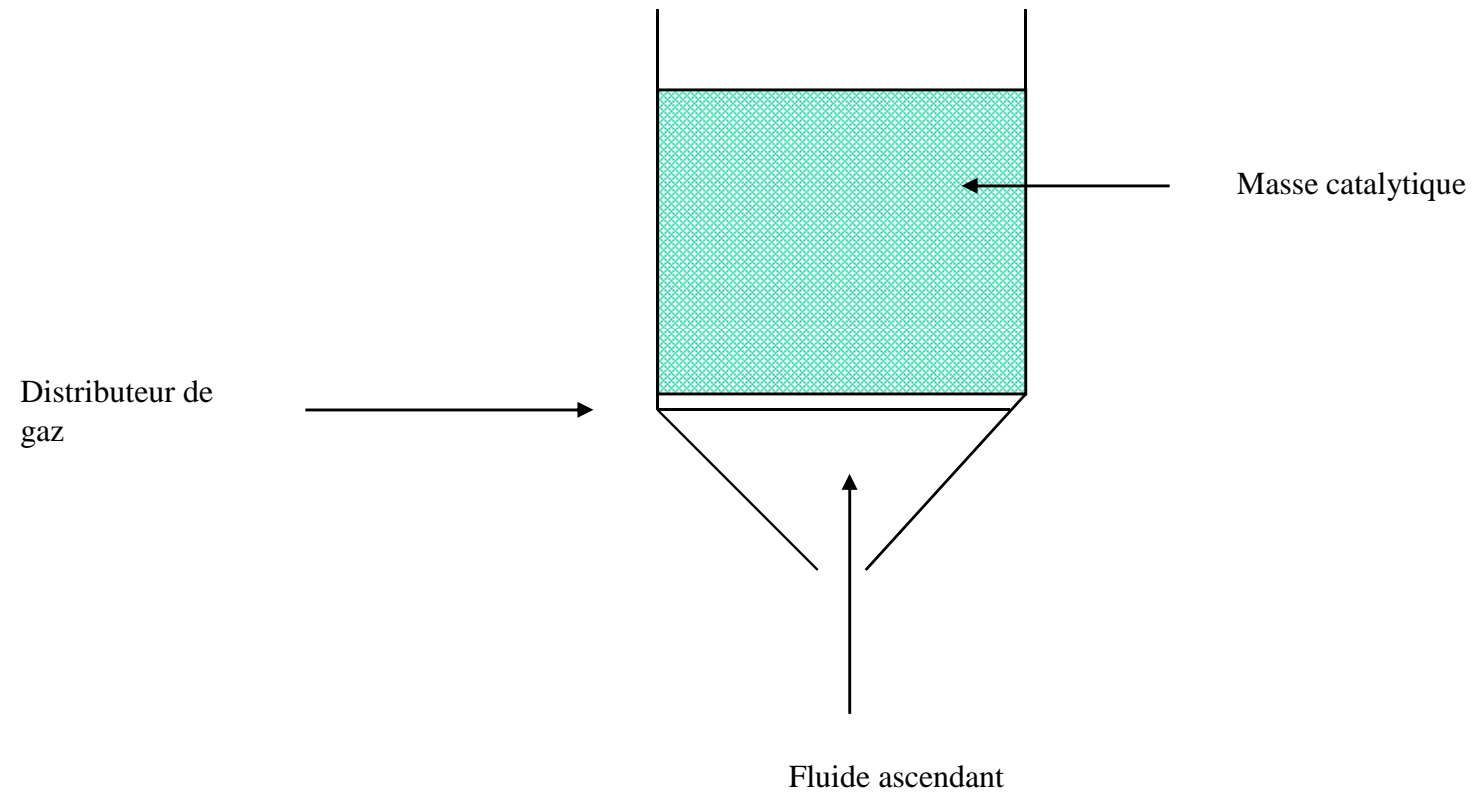
Les pores doivent être accessibles et donc il faut réduire le trajet pour le réactif.

On distingue 3 types de réacteurs:

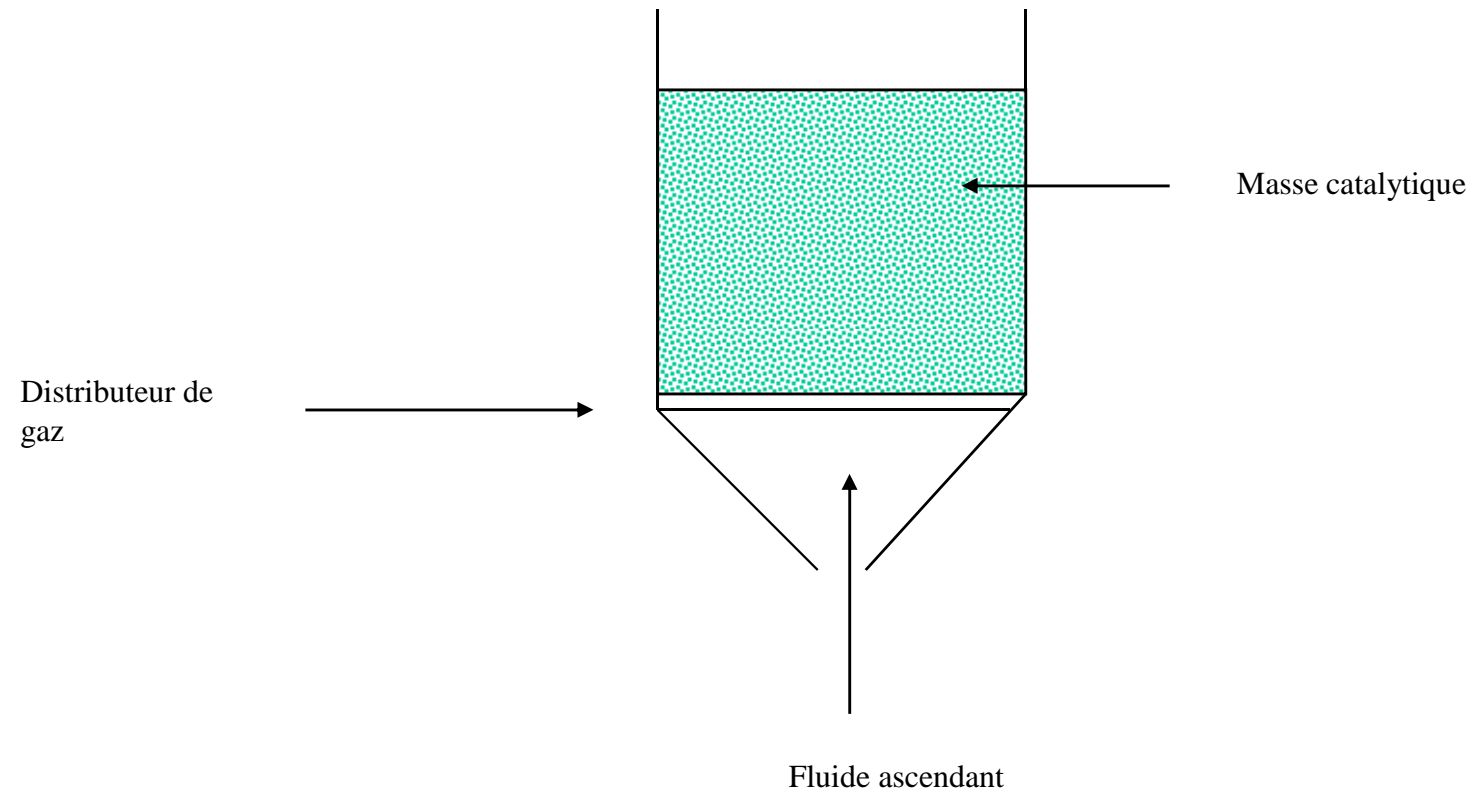
- \* Réacteur à lit fixe
- \* Réacteur à lit fluidisé
- \* Réacteur à lit transporté



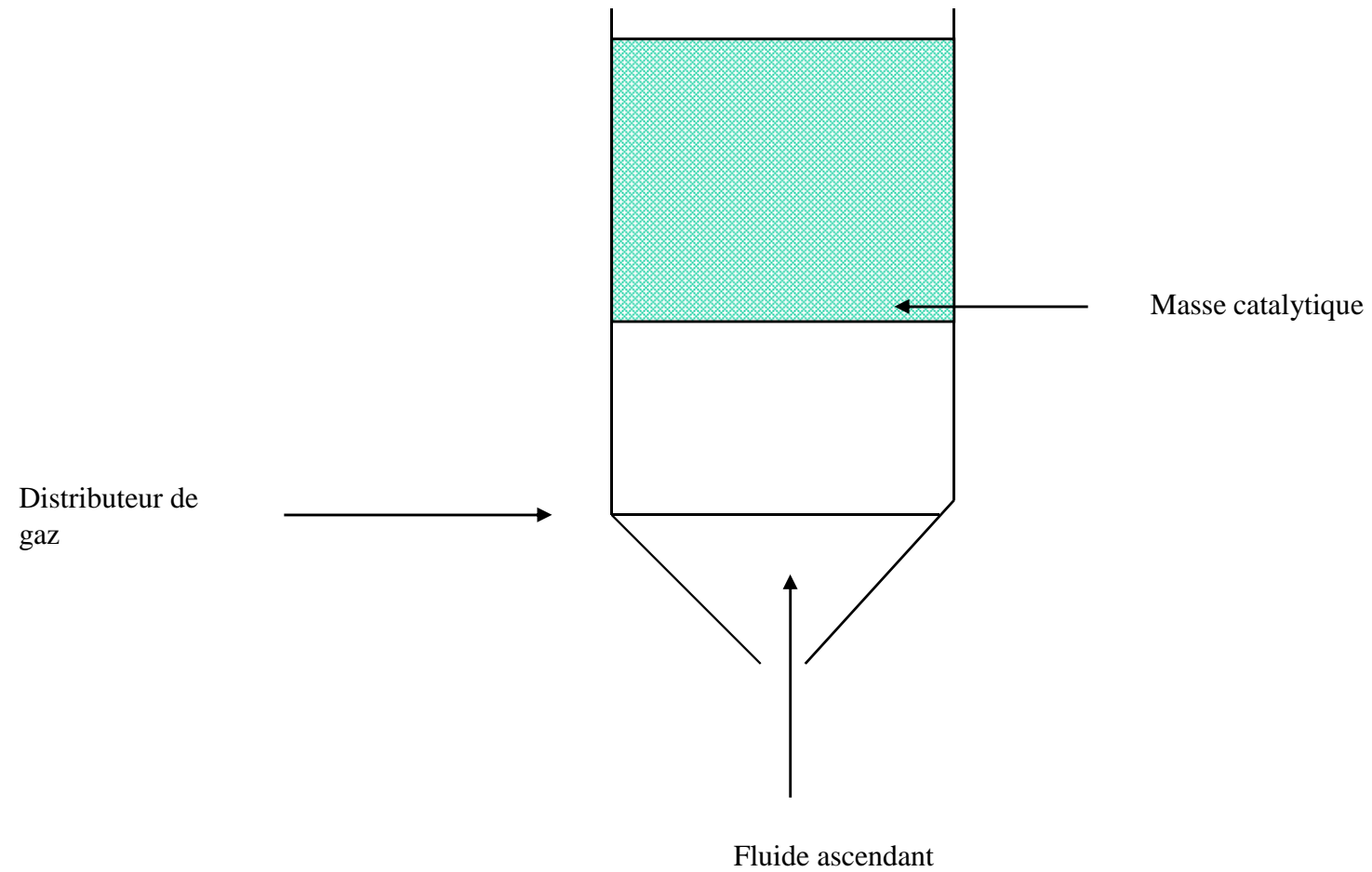
# Réacteur à lit fixe:



# Réacteur à lit fluidisé:



# Réacteur à lit transporté:



## Caractérisation du grain de catalyseur:

\*Dimension:

$$d = 6 \frac{\text{volume total des particules d'un échantillon}}{\text{surface extérieure totale}}$$

Le diamètre est obtenu par :

- tamisage
- granulométrie laser

Dans le cas d'une pastille par exemple:

$$d = \frac{3 D H}{2H+D}$$



\* surface spécifique:

$S_p$  (m<sup>2</sup>/kg): la présence des pores permet d'augmenter  $S_p$

La porosité intra granulaire est définie par:

$$\theta = 1 - \frac{\rho_p}{\rho_s}$$

Masse volumique du grain

Masse volumique du solide

Le volume poreux par unité de masse:

$$V_p = p \pi r^2 l = 2 p \pi r l \frac{r}{2} = S_p \frac{r}{2}$$

On démontre que:

$$V_p = \frac{1}{\rho_p} - \frac{1}{\rho_s} = \frac{\theta}{\rho_p}$$

Soit un amas de grains dans un réacteur,

$\rho_c$ : masse de catalyseur par unité de volume du réacteur  
(kg/m<sup>3</sup>)

$1 - \varepsilon_p$ : la porosité du lit

$A_s$ : aire de surface extérieure des grains/ unité de vol du réacteur (m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>)

On a:

$$d = 6 \frac{\sum V}{\sum S}$$

Avec:  $\sum V = \varepsilon_p$

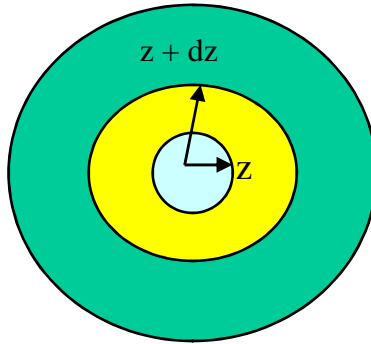
$$\sum S = A_s$$

Par conséquent:

$$A_s = \frac{6\rho_c}{d \rho_p}$$

## LA DIFFUSION INTRAPARTICULAIRE:

Soit un grain de catalyseur de rayon R



Et une réaction chimique  $v_1 A_1 = v_2 A_2$

Du premier ordre  $r' = k_m C_1$  [mol/s.kg]



## Le bilan de matière:

La quantité de matière entrant par unité de temps au rayon  $z$  + La quantité qui apparaît dans la couronne par unité de temps =

La quantité de matière sortant par unité de temps au rayon  $z+dz$  + la

La quantité de matière qui s'accumule dans le réacteur par unité

L'entrée et la sortie de matière se fait par **diffusion moléculaire**

loi de Fick 
$$\varphi = - D A \frac{dC}{dz}$$

Régime stationnaire: accumulation =0

Apparition:

$$\frac{dn_1}{dt} = v_1 r V$$

Au niveau de la couronne, on a:

$$\frac{dn_1}{dt} = v_1 r_m' (4\pi z^2) dz \rho_p$$

Par conséquent, on obtient:

$$-4\pi z^2 D_{1e} \left( \frac{dC_{1z}}{dz} \right)_z + v_1 4\pi z^2 dz \rho_p r_m' = -4\pi (z+dz)^2 D_{1e} \left( \frac{dC_{1z}}{dz} \right)_{z+dz}$$

En développant cette équation:

$$\frac{d^2 C_{1z}}{dz^2} + \frac{2}{z} \frac{dC_{1z}}{dz} + \frac{\rho_p v_1}{D_{1e}} r_m' = 0$$