



TECHNIQUES
DE L'INGÉNIEUR

Réf. : **J4010A V1**

Date de publication :
10 septembre 1996

Réacteurs chimiques. Principes

Cet article est issu de : **Archives**

par **Jacques VILLERMAUX**

Pour toute question :
Service Relation clientèle
Techniques de l'Ingénieur
Immeuble Pleyad 1
39, boulevard Ornano
93288 Saint-Denis Cedex

Par mail :
infos.clients@teching.com
Par téléphone :
00 33 (0)1 53 35 20 20

Document téléchargé le : **02/07/2018**

Pour le compte : **7200048087 - ecole normale superieure de lyon // 140.77.2.118**

© Techniques de l'Ingénieur | tous droits réservés

Réacteurs chimiques

I. Principes

par **Jacques VILLERMAUX**

Membre de l'Institut universitaire de France

Professeur à l'École nationale supérieure des industries chimiques, Laboratoire des sciences du génie chimique (CNRS - ENSIC) (Institut national polytechnique de Lorraine)

Principales notations	J 4 010 a - 3
1. Classification des réactions et des réacteurs chimiques	J 4 010 - 1
2. Stœchiométrie. Bilans de matière dans les réacteurs idéaux	- 3
2.1 Composition d'un milieu en évolution	- 3
2.2 Stœchiométrie et avancement des réactions	- 3
2.21 Transformations à stœchiométrie unique, ou réactions simples ..	- 3
2.22 Transformations à stœchiométrie multiple	- 5
2.23 Volume réactionnel. Débit volumique. Concentrations et pressions partielles	- 6
2.3 Vitesses des réactions chimiques	- 8
2.31 Définition et dimension	- 8
2.32 Résumé des propriétés des vitesses de réaction	- 8
2.33 Débit de production ou de consommation chimique des constituants	- 9
2.4 Bilans de matière dans les réacteurs idéaux	- 9
2.41 Réacteur fermé agité	- 9
2.42 Réacteur semi-fermé agité	- 11
2.43 Réacteur agité ouvert (ou continu)	- 11
2.44 Réacteur en écoulement piston	- 12
2.45 Remarque finale et récapitulation	- 14
3. Optimisation de la conversion et du rendement	J 4 011 - 1
3.1 Comparaison des performances des réacteurs idéaux dans la mise en œuvre d'une réaction simple	- 1
3.2 Association de réacteurs. Cascade de réacteurs parfaitement agités continus	- 3
3.3 Réacteur piston à recyclage	- 4
3.4 Rendement et sélectivité d'une transformation à stœchiométrie multiple	- 5
3.5 Distribution optimale des produits de réactions compétitives	- 7
3.6 Distribution optimale des produits de réactions consécutives	- 8
3.7 Transformations mixtes	- 9
3.8 Conclusion générale sur l'optimisation des rendements. Fonctionnements non isothermes	- 10
4. Description des écoulements non idéaux	- 11
4.1 Description des écoulements réels : concepts d'âge, d'espérance de vie et de temps de séjour	- 11
4.2 Distribution des temps de séjours (<i>DTS</i>)	- 12
4.3 Détermination expérimentale de la <i>DTS</i> au moyen de traceurs	- 12
4.4 Visualisation des <i>DTS</i> par le modèle des filets en parallèle	- 14
4.5 <i>DTS</i> dans les réacteurs idéaux (fluide incompressible)	- 14
4.6 Interprétation des mesures de <i>DTS</i> . Accès à des paramètres hydro-dynamiques et diagnostics de mauvais fonctionnement	- 15
4.7 Modélisation des écoulements non idéaux	- 15
4.71 Modèle à dispersion axiale	- 15
4.72 Modèle des mélangeurs en cascade	- 16
4.73 Modèles à plusieurs paramètres	- 17
4.74 Ajustement des modèles aux résultats expérimentaux	- 18

4.8	Influence de la non-idéalité de l'écoulement sur les performances ...	J 4 011 - 19
4.81	Processus cinétiques linéaires	- 19
4.82	Utilisation des modèles d'écoulement	- 19
4.83	Phénomènes de micromélange : ségrégation et mise en contact imparfaite des réactifs	- 20
5.	Réglage de la température. Bilans thermiques	- 21
5.1	Influence de la température, de la pression et de l'état de dilution sur l'avancement à l'équilibre	- 21
5.2	Réglage optimal de la température d'un réacteur	- 21
5.21	Marche isotherme	- 21
5.22	Progression optimale de température	- 22
5.3	Bilans énergétiques dans les réacteurs chimiques	- 23
5.31	Formulation générale des bilans	- 23
5.32	Réacteur fermé agité	- 23
5.33	Réacteur ouvert en régime quelconque	- 23
5.34	Réacteur piston en régime permanent	- 24
5.4	Marche adiabatique	- 24
5.41	Réacteur agité continu adiabatique	- 25
5.42	Réacteur piston adiabatique	- 26
5.43	Réactions composites	- 26
5.5	Stabilité des réacteurs refroidis de l'extérieur	- 27
5.51	Réacteur fermé	- 27
5.52	Réacteur agité continu	- 27
5.53	Réacteur piston refroidi à la paroi	- 28
5.54	Réacteur piston refroidi par échange avec le courant d'alimentation	- 28
6.	Rôle des transferts de matière et de chaleur dans les réacteurs polyphasés : réactions fluide-solide et fluide-fluide ...	J 4 013 - 1
6,1	Réactions catalytiques fluide-solide	- 1
6,11	Transport externe et interne	- 1
6,12	Diffusion de matière et de chaleur à l'extérieur et à l'intérieur d'un grain de catalyseur	- 2
6,13	Influence des limitations diffusionnelles sur la sélectivité	- 4
6,2	Réactions fluide-solide non catalytiques	- 4
6,21	Produits de la réaction éliminés dans le fluide	- 5
6,22	Particules enrobées par une couche de produits solides	- 5
6,3	Modèles de réacteurs catalytiques à lit fixe et à lit fluidisé	- 6
6,4	Réactions fluide-fluide : cas particulier des réacteurs gaz-liquide	- 8
6,41	Absorption sans réaction chimique	- 8
6,42	Absorption avec réaction chimique	- 8
6,43	Conséquences sur le choix des réacteurs gaz-liquide	- 9
	Index bibliographique	- 10

Principales notations

Symbole	Désignation	Para- graphe	Symbole	Désignation	Para- graphe
a	aire interfaciale spécifique	6.41	L	longueur de réacteur	4.5
a_p	surface intragranulaire par unité de masse de catalyseur	2.31	$L = V_p/A_p$	dimension caractéristique d'un grain	6.31
A	facteur préexponentiel ou facteur de fréquence (constantes de vitesse)	2.32	m_j	masse du constituant j	2.11
A	surface d'échange	5.32	$M = C_{B0}/C_{A0}$	excès stœchiométrique	3.12
A_j	constituant	2.11	M_j	masse molaire du constituant j	2.11
A_p	surface externe (grain)	6.122	n_j, n_I	nombre de moles du constituant j , d'inertes	2.11
$Bi_M = k_D L/D_e$ $Bi_T = hL/\lambda_e$	critères de Biot	6.12	n_0	nombre de moles total des constituants actifs dans l'état de référence	2.11
Bo	nombre de Bodenstein	4.71	n	ordre de réaction	2.32
c_p	capacité thermique massique à pression constante de l'unité de masse du mélange	5.32	$N = UA/(F_0 \Gamma_p)$	nombre d'unités de transfert thermique	5.33
C_j	concentration molaire volumique du constituant j	2.11	N_D, N_w	densité de flux de matière, de chaleur	6.11
d_t	diamètre de réacteur vide	4.71	$Nu = hd_p/\lambda$	nombre de Nusselt	6.11
$Da = k_n C_{A0}^{-1} \tau$	nombre de Damköhler	3.11	NUT_p	Nombre d'unités de transfert thermique	5.33
D	coefficient de dispersion (différents indices)	4.71	p	pression totale	2.231
$\mathfrak{D}$	diffusivité moléculaire	4.71	p_j, p_I	pression partielle du constituant j , d'inertes	2.231
D_e	diffusivité effective	6.11	$P = uL/D$	nombre de Péclet	4.71
$E(t_s)$	distribution des temps de séjour (fonction de fréquence)	4.2	$Pr = \eta c_p/\lambda$	nombre de Prandtl	6.11
E	énergie d'activation	2.32	$q, q_p(1)$	débit volumique, massique	2.12
E_A	facteur d'accélération	6.42	$Q(1)$	flux de chaleur (puissance) reçu de l'extérieur	5.31
f_e	fraction de résistance externe	6.124	r	vitesse de réaction (différents indices suivant les références)	2.31
$f_A = C_A/C_{A0}$	fraction résiduelle	3.11	r	distance radiale (réacteur cylindrique)	4.5
F_j, F_I	débit molaire du constituant j , d'inertes	2.12	$\mathfrak{R}_j$	débit spécifique de production chimique nette du constituant j	2.33
$F(t)$	réponse à une injection-échelon, DTS cumulée	4.31	R	nombre de réactions indépendantes	2.22
$G(s)$	fonction de transfert de l'écoulement	4.33	R	rayon d'une particule	6.211
h	coefficient (ou conductance) de transfert de chaleur local (externe)	6.11	R	constante molaire des gaz	2.231
$H(t)$	échelon de Heaviside	4.5	R	taux de recyclage	3.3
ΔH	enthalpie de réaction	5.1	$R(X, T)$	vitesse de réaction réduite	5.51
H	enthalpie	5.31	$Re = ud_p/\nu$	nombre de Reynolds	6.11
H	constante d'équilibre de Henry	6.41	$s = 1/\tau$	vitesse spatiale	2.431
$Ha = \sqrt{k_2 C_{BL} \mathfrak{D}_A/k_L}$	critère de Hatta	6.42	S	nombre de constituants	2.22
$I = n_I/n_0$	rapport inertes/actifs dans l'état de référence	2.11	S_{12}	sélectivité globale (intégrale)	3.42
J	nombre de réacteurs agités en série	3.21	S'_{12}	sélectivité instantanée (ponctuelle, différentielle)	3.42
J	élévation de température adiabatique	5.32	$Sh = k_D d_p/\mathfrak{D}$	nombre de Sherwood	6.11
k	constante de vitesse (différents indices)	2.32	$Sc = \nu/\mathfrak{D}$	nombre de Schmidt	6.11
k_D	coefficient (ou conductance) de transfert de matière externe	6.11	t	temps	
k_G, k_L	coefficient de transfert dans le film gazeux (G), liquide (L)	6.41	t_s	temps de séjour	2.41
k_{GL}	coefficient de transfert global	6.41	t_R	temps caractéristique de réaction	4.832
K_p	constante d'équilibre thermodynamique (pressions partielles)	5.1	t_m	temps de micromélange	4.831
ℓ_K	microéchelle de Kolmogorov	4.83	T	température (en kelvins) (différents indices)	
			T	nombre de réactions	2.22
			u	vitesse linéaire axiale	2.44
			U	énergie interne	5.31
			U	coefficient de transfert de chaleur global avec l'extérieur	5.32
			v_j	volume molaire du constituant j	2.233
			V	volume (phase, mélange)	2.11
			V_R	volume (réacteur)	2.431

(1) Afin de rester conforme à la normalisation française,

on a utilisé les notations :

 q pour les débits,

 Q pour les flux de chaleur,

 η pour la viscosité dynamique,

 contrairement aux recommandations du groupe de travail *Génie de la Réaction chimique* de la Fédération Européenne du Génie Chimique (respectivement Q, q, μ), auxquelles le reste du texte s'efforce d'être fidèle.

Principales notations (suite et fin)

Symbole	Désignation	Para- graphe	Symbole	Désignation	Para- graphe
V_p	volume (grain)	6.122	λ	conductivité thermique (différents indices) ..	6.11
w_j	titre massique du constituant j	2.11	μ_n, μ'_n	moment d'ordre n autour de l'origine, de la moyenne	4.2
W	masse du catalyseur	2.431	v_{ij}	coefficient stœchiométrique du constituant j dans la réaction i	2.21
x_j	titre molaire du constituant j	2.11	ν	coefficient stœchiométrique maximal du pro- duit recherché	3.4
X_i	avancement normalisé de la réaction i	2.211	ξ	avancement	2.211
X_j	taux de conversion du réactif j	2.211	Π	taux de produits parasites	3.42
X_S	indice de ségrégation	2.211	ρ_j	masse volumique partielle du constituant j ..	2.11
y_j	pseudo-titre molaire partiel du constituant j taux de produit utile P obtenu à partir de A ou rendement opératoire global	2.11 3.42	ρ	masse volumique du mélange réactionnel ..	2.31
$Y_{P/A}$			ρ_p	masse volumique apparente des grains de catalyseur	2.31
z	abscisse axiale	2.44	σ^2	variance	4.2
a	facteur de dilatation chimique	2.231	τ	temps de passage (différents indices)	2.431
a_i	âge interne	4.1	τ_c	temps de transfert thermique	5.51
a_j	facteur de dilatation chimique de la réaction i	2.231	τ_p	tortuosité (grain poreux)	6.11
a_p	coefficient de transfert de chaleur à la paroi (interne)	6.31	$\Phi_{P/A}, \Phi'_{P/A}$	rendement relatif global (intégral, différen- tiel)	3.42
β	facteur de dilatation physique	2.231	$\varphi_s^2, \varphi_e^2, \varphi'_s, \varphi'_e$	modules de Thiele, de Weisz	6.12
β_s	critère de thermicité	6.12	$\psi(a, x, y, z, t)$	distribution locale des âges internes	4.1
Γ_R	capacité thermique du réacteur	5.32	Ω_R	section droite du réacteur	2.44
Γ_p	capacité thermique	5.4	ω	pulsation	4.33
$\gamma = Q/(q_0 C_0 \Gamma_p)$	flux de chaleur réduit	5.52	Indices		
γ_s	critère d'activation	6.12			
$\delta(t)$	impulsion de Dirac	4.33	O	état de référence	
δ	épaisseur du film liquide	6.42	e	équilibre, fluide externe	
$\delta_s = \beta_s \gamma_s$	paramètre thermique (diffusion-réaction)	6.124	E	entrée	
ε	porosité intergranulaire	2.31	i	réaction, interface	
ε	taux de dissipation d'énergie par unité de masse	4.83	j	constituant	
ε_p	porosité intragranulaire	6.12	k	réacteur d'une cascade	
ε_L	rétenion liquide	6.43	p	paroi	
$\eta(1)$	viscosité dynamique	4.83	R	réacteur	
η_s, η_e	critères d'efficacité	6.12	S	sortie	
$\theta = t/\tau$	temps réduit	4.72	s	surface du solide poreux	
λ	espérance de vie	4.1			

(1) Afin de rester conforme à la normalisation française,
on a utilisé les notations :
 q pour les débits,
 Q pour les flux de chaleur,
 η pour la viscosité dynamique,

contrairement aux recommandations du groupe de travail *Génie de la Réaction chimique* de la Fédération Européenne du Génie Chimique (respectivement Q, q, μ), auxquelles le reste du texte s'efforce d'être fidèle.

Réacteurs chimiques

I Principes

par **Jacques VILLERMAUX**

Professeur à l'École Nationale Supérieure des Industries Chimiques (Institut National Polytechnique de Lorraine)

Directeur du Laboratoire des Sciences du Génie Chimique (CNRS - ENSIC)

Introduction	J 4 010 - 5
1. Classification des réactions et des réacteurs chimiques	— 6
2. Évolution des systèmes réactionnels. Bilans de matière dans les réacteurs idéaux	— 8
2,1 Description de la composition d'un milieu en évolution	— 8
2,2 Stœchiométrie et avancement des réactions	— 8
2,21 Transformations à stœchiométrie unique, ou réactions simples	— 9
2,22 Transformations à stœchiométries multiples	— 10
2,23 Volume réactionnel, Débit volumique, Concentrations et pressions partielles	— 11
2,3 Vitesses des réactions chimiques	— 13
2,31 Définition et dimension	— 13
2,32 Résumé des propriétés des vitesses de réaction	— 13
2,33 Débit de production ou de consommation chimique des constituants	— 14
2,4 Bilans de matière dans les réacteurs idéaux	— 14
2,41 Réacteur fermé agité	— 15
2,42 Réacteur semi-fermé agité	— 16
2,43 Réacteur agité ouvert (ou continu)	— 16
2,44 Réacteur en écoulement piston	— 18
2,45 Remarque finale et récapitulation	— 19
3. Optimisation de la conversion et du rendement	J 4 011 - 1
3,1 Comparaison des performances des réacteurs idéaux dans la mise en œuvre d'une réaction simple	— 1
3,2 Association de réacteurs. Cascade de réacteurs parfaitement agités continus	— 3
3,3 Réacteur piston à recyclage	— 4
3,4 Rendement et sélectivité d'une transformation à stœchiométrie multiple	— 5
3,5 Distribution optimale des produits de réactions compétitives	— 7
3,6 Distribution optimale des produits de réactions consécutives	— 8
3,7 Transformations mixtes	— 10
3,8 Conclusion générale sur l'optimisation des rendements. Fonctionnements non isothermes	— 10
4. Modélisation de la circulation et de la mise au contact du mélange réactionnel dans les réacteurs réels	J 4 012 - 1
4,1 Description des écoulements réels : concepts d'âge, d'espérance de vie et de temps de séjour	— 1
4,2 Principales fonctions de distribution, Distribution des temps de séjour (DTS)	— 1
4,3 Détermination expérimentale de la DTS au moyen de traceurs	— 2
4,4 Visualisation des DTS par le modèle des filets en parallèle	— 4
4,5 DTS dans les réacteurs idéaux (fluide incompressible)	— 4
4,6 Interprétation des mesures de DTS. Accès à des paramètres hydrodynamiques et diagnostics de mauvais fonctionnement	— 5

4,7	Modélisation des écoulements non idéaux	J 4 012 - 5
4,71	Modèle à dispersion axiale	— 6
4,72	Modèle des mélangeurs en cascade	— 6
4,73	Modèles à plusieurs paramètres	— 7
4,74	Ajustement des modèles aux résultats expérimentaux	— 8
4,8	Influence de la non-idéalité de l'écoulement sur les performances	— 9
4,81	Processus cinétiques linéaires	— 9
4,82	Utilisation des modèles d'écoulement	— 10
4,83	Phénomènes de micromélange : ségrégation et précocité du mélange	— 10
5.	Influence des facteurs physiques. Réglage de la température. Bilans thermiques et énergétiques	— 12
5,1	Influence de la température, la pression et l'état de dilution sur l'avancement à l'équilibre	— 12
5,2	Réglage optimal de la température d'un réacteur	— 12
5,21	Marche isotherme	— 12
5,22	Progression optimale de température	— 13
5,3	Bilans énergétiques dans les réacteurs chimiques	— 13
5,31	Formulation générale des bilans	— 13
5,32	Réacteur fermé	— 14
5,33	Réacteur ouvert en régime permanent. Bilan global	— 14
5,34	Réacteur piston en régime permanent. Bilan local	— 15
5,35	Réacteur ouvert en régime transitoire	— 15
5,4	Marche adiabatique	— 15
5,41	Réacteur agité continu adiabatique	— 16
5,42	Réacteur piston adiabatique	— 17
5,43	Stoechiométries multiples	— 17
5,5	Stabilité des réacteurs refroidis de l'extérieur	— 17
5,51	Réacteur agité continu	— 18
5,52	Réacteur piston refroidi à la paroi	— 18
5,53	Réacteur piston refroidi par échange avec le courant d'alimentation	— 19
6.	Rôle des transferts de matière et de chaleur dans les réacteurs polyphasés: réactions fluide-solide et fluide-fluide	J 4 013 - 1
6,1	Réactions catalytiques fluide-solide	— 1
6,11	Transport externe et interne	— 1
6,12	Diffusion de matière et de chaleur à l'extérieur et à l'intérieur d'un grain de catalyseur	— 2
6,13	Influence des limitations diffusionnelles sur la sélectivité	— 4
6,2	Réactions fluide-solide non catalytiques	— 4
6,21	Produits de la réaction éliminés dans le fluide	— 5
6,22	Particules enrobées par une couche de produits solides	— 5
6,3	Modèles de réacteurs catalytiques à lit fixe et à lit fluidisé	— 6
6,4	Réactions fluide-fluide: cas particulier des réacteurs gaz-liquide	— 8
6,41	Absorption sans réaction chimique	— 8
6,42	Absorption avec réaction chimique	— 8
6,43	Conséquences sur le choix des réacteurs gaz-liquide	— 9
	Index bibliographique	— 10

PRINCIPALES NOTATIONS

Symbole	Désignation	Para- graphe	Symbole	Désignation	Para- graphe
a	aire interfaciale spécifique	6,41	L	longueur de réacteur	4,5
a_p	surface intragranulaire par unité de masse de catalyseur	2,31	$L = V_p/A_p$	dimension caractéristique d'un grain	6,31
A	facteur préexponentiel (constantes de vitesse)	2,32	m_j	masse du constituant j	2,11
A_i	constituant	2,11	m_R	masse du réacteur	5,32
A_p	surface externe (grain)	6,122	$M = C_{B0}/C_{A0}$	excès stœchiométrique	3,12
$b = \tau/t_m$	paramètre de micromélange (modèle IEM)	4,833	M_j	masse molaire du constituant j	2,11
$Bi_M = k_p L/D_e$	critères de Biot	6,12	n_j, n_I	nombre de moles du constituant j , d'inertes	2,11
$Bi_T = hL/\lambda_w$			n_0	nombre de moles total des constituants actifs dans l'état de référence	2,11
Bo	nombre de Bodenstein	4,71	n	ordre de réaction	2,32
c_R	capacité thermique massique du réacteur	5,32	$N =$		
c_p	capacité thermique massique à pression constante	6,31	$UA/(F_0 T_p)$	nombre d'unités de transfert thermiques	5,52
C_j, c	concentration molaire volumique du constituant j	2,11	N_D, N_w	densité de flux de matière, de chaleur	6,11
C_p	capacité thermique molaire à pression constante (différents indices)	5,32	$Nu = hd_p/\lambda$	nombre de Nusselt	6,11
d_c	diamètre de réacteur vide	4,71	p	pression totale	2,231
$Da = k_p C_{A0} \tau$	nombre de Damköhler	3,11	p_j, p_I	pression partielle du constituant j , d'inertes	2,231
D	coefficient de dispersion (différents indices)	4,71	$P = uL/D$	nombre de Péclet	4,71
$\mathcal{D}$	diffusivité moléculaire	4,71	$Pr = \eta c_p/\lambda$	nombre de Prandtl	6,11
D_e	diffusivité effective	6,11	$q, q_p^{(1)}$	débit volumique, massique	2,12
$E(t_s)$	distribution des temps de séjour (fonction de fréquence)	4,2	$Q^{(1)}$	flux de chaleur (puissance) reçu de l'extérieur	5,31
E	énergie d'activation	2,32	r	vitesse de réaction (différents indices suivant les références)	2,31
E_A	facteur d'accélération	6,42	r	distance radiale (réacteur cylindrique)	4,5
f_e	fraction de résistance externe	6,124	$\mathcal{R}_j$	débit spécifique de production chimique du constituant j	2,33
$f_A = C_A/C_{A0}$	fraction résiduelle	3,11	R	nombre de réactions	2,33
F_j, F_I	flux (débit) molaire du constituant j , d'inertes	2,12	R	rayon d'une particule	6,211
$F(t)$	réponse à une injection-échelon, DTS cumulée	4,31	R	constante des gaz parfaits	2,231
$G(s)$	fonction de transfert de l'écoulement	4,33	R	taux de recyclage	3,3
h, H_j	enthalpies molaires partielles (différents indices)	5,32	$R(X,T)$	vitesse de réaction réduite	5,51
h	coefficient (ou conductance) de transfert de chaleur local (externe)	6,11	$Re = ud_p/\nu$	nombre de Reynolds	6,11
$H(t)$	échelon de Heaviside	4,5	$s = 1/\tau$	vitesse spatiale	2,431
ΔH	enthalpie de réaction	5,1	S	nombre de constituants	2,442
H	enthalpie	5,31	S_{12}	sélectivité globale (intégrale)	3,42
H	constante d'équilibre de Henry	6,41	S'_{12}	sélectivité instantanée (ponctuelle, différentielle)	3,42
$Ha =$			$Sh = k_p d_p/\mathcal{D}$	nombre de Sherwood	6,11
$\sqrt{k_2 C_{BL} \mathcal{D}_A/k_L}$	critère de Hatta	6,42	$Sc = \nu/\mathcal{D}$	nombre de Schmidt	6,11
$I = n_I/n_0$	rapport inertes/actifs dans l'état de référence	2,11	t	temps	
$I(\alpha)$	distribution des âges internes	4,2	t_s, t_z	temps de séjour, temps de séjour moyen	2,41
J	nombre de réacteurs agités en série	3,21	t_m	temps de micromélange	4,833
J	élévation de température adiabatique	5,4	T	température (Kelvin) (différents indices)	
k	constante de vitesse (différents indices)	2,23	u	vitesse linéaire axiale	2,440
k_D	coefficient (ou conductance) de transfert de matière externe	6,11	U	énergie interne	5,31
k_G, k_L	coefficient de transfert dans le film gazeux (G), liquide (L)	6,41	U	coefficient de transfert de chaleur global avec l'extérieur	5,35
k_{GL}	coefficient de transfert global	6,41	v_j	volume molaire du constituant j	2,233
K_p	constante d'équilibre thermodynamique (pressions partielles)	2,23	V	volume (phase, mélange)	2,11
			V_R	volume (réacteur)	2,4
			V_p	volume (grain)	6,122
			w_j	titre massique du constituant j	2,11
			W	masse de catalyseur	2,431

(1) Afin de rester conforme à la normalisation française, on a utilisé les notations :

q pour les débits,
 Q pour les flux de chaleur,
 η pour la viscosité dynamique.

 contrairement aux recommandations de la Fédération Européenne du Génie Chimique (respectivement Q, q, μ), auxquelles le reste du texte s'efforce d'être fidèle.

PRINCIPALES NOTATIONS (suite et fin)

Symbole	Désignation	Para- graphe	Symbole	Désignation	Para- graphe
X_j	titre molaire du constituant j	2,11	v_{ij}	coefficient stœchiométrique du constituant j dans la réaction i	2,210
X_i	avancement de la réaction i	2,211	v	coefficient stœchiométrique maximal du produit recherché	3,4
X_j	taux de conversion du réactif j	2,211	ξ	variable chimique	2,211
Y_j	pseudo-titre molaire partiel du constituant j	2,11	Π	taux de produits parasites	3,42
z	abscisse axiale	4,7	ρ_j	masse volumique partielle du constituant j	2,11
α_i	facteur d'expansion chimique de la réaction i	2,231	ρ	masse volumique du mélange réactionnel	2,31
α	âge, paramètre	4,1	ρ_p	masse volumique apparente des grains de catalyseur	2,31
α_p	coefficient de transfert de chaleur à la paroi (interne)	6,31	σ^2	variance	4,2
β	facteur d'expansion physique, paramètre	2,231	τ	temps de passage (différents indices)	2,431
β_s	critère de thermicité	6,12	τ_p	tortuosité (grain poreux)	6,11
Γ_p	capacité thermique molaire	5,32	$\Phi_{P/A}, \Phi_{P/A}'$	rendement relatif global (intégral, diffé- rentiel)	3,42
Γ_p'	capacité thermique volumique	5,35	$\varphi_s^2, \varphi_e^2, \varphi_s', \varphi_e'$	modules de Thiele, de Weisz	6,12
$\gamma = Q/(q_0 C_0 \Gamma_p)$	flux de chaleur réduit, paramètre	5,51	$\Psi(\alpha, x, y, z, t)$	distribution locale des âges internes	4,1
γ_s	critère d'activation	6,12	Ω_R	section droite du réacteur	2,44
$\delta(t)$	impulsion de Dirac	4,33	ω	pulsation	4,33
δ	épaisseur du film liquide	6,42			
$\delta_s = \beta_s \gamma_s$	paramètre thermique (diffusion-réaction) ..	6,124			
$\varepsilon, \varepsilon_p$	porosité intergranulaire, intragranulaire	2,31			
ε_L	rétenion liquide	6,43			
$\eta(^1)$	viscosité dynamique	6,11			
η_s, η_e	critères d'efficacité	6,12			
$\Theta_{P/A}$	taux de produit utile P obtenu à partir de A ou rendement opératoire global	3,42			
$\theta = t/\tau$	temps réduit	4,72			
λ	espérance de vie	4,1			
λ	conductivité thermique (différents indices) ..	6,11			
$\Lambda(t)$	fonction intensité	4,2			
μ_n, μ_n'	moment d'ordre n autour de l'origine, de la moyenne	4,2			

(1) Afin de rester conforme à la normalisation française, on a utilisé les notations :
 q pour les débits,
 Q pour les flux de chaleur,
 η pour la viscosité dynamique.

contrairement aux recommandations de la Fédération Européenne du
Génie Chimique (respectivement Q, q, μ), auxquelles le reste du texte
s'efforce d'être fidèle.

Introduction

Le génie chimique peut être défini comme la science pour l'ingénieur dont l'objet est la mise en œuvre optimale des procédés de transformation physico-chimique et/ou biologique des matières premières en produits fonctionnels. L'une des branches importantes du génie chimique est le *génie de la réaction chimique*, qui s'intéresse aux méthodes de mise en œuvre rationnelle des transformations chimiques et en particulier aux appareils dans lesquels sont conduites les réactions : les réacteurs chimiques. Même si le réacteur ne représente qu'une part modeste de l'investissement dans un procédé industriel, son fonctionnement conditionne en grande partie les installations placées en amont (préparation des charges de réactif, choix des conditions de température et de pression) et les installations situées en aval (dispositifs de 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 des consommations de matière et d'énergie. En ce sens, on peut dire que le réacteur est véritablement le *cœur du procédé*, qui requiert toute l'attention de l'ingénieur.

La figure 1 indique, sous forme d'un schéma *systémique*, les principaux facteurs gouvernant le fonctionnement d'un réacteur chimique. Elle est suffisamment explicite pour qu'un long commentaire soit inutile. L'objet du génie de la réaction chimique est d'étudier les interactions entre ces facteurs.

Différents problèmes peuvent se poser à l'ingénieur :

- concevoir un réacteur assurant une production industrielle de spécifications données, à partir d'une transformation chimique reconnue possible au laboratoire,
- transposer une opération discontinue en opération continue,

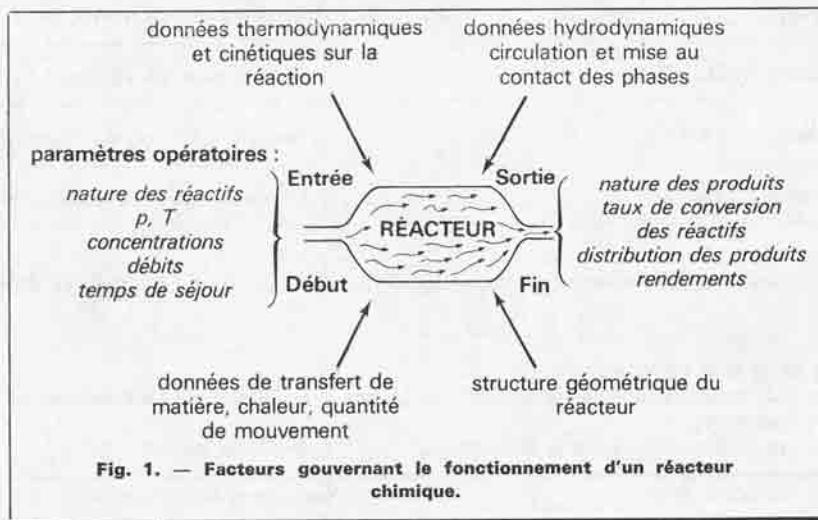
— définir des critères d'extrapolation permettant le changement d'échelle,

— optimiser un réacteur existant, porter un diagnostic sur son fonctionnement.

Cette liste n'est évidemment pas limitative. Dans chaque cas se posent les questions : de quelles données a-t-on besoin ? quelles expériences de laboratoire, quels essais industriels faut-il faire ? Réciproquement, le chercheur qui s'intéresse à la connaissance fondamentale d'une réaction doit s'interroger sur le choix du réacteur et des conditions expérimentales propres à fournir l'information désirée : par exemple, comment mesurer une vitesse de réaction sans être gêné par les phénomènes de transfert de matière et de chaleur concomitants ?

Telles sont quelques-unes des questions auxquelles se propose de répondre le génie de la réaction chimique. La plupart d'entre elles nécessitent l'établissement d'un modèle mathématique du réacteur chimique, bien adapté à l'objectif visé. Dans le présent article, nous nous proposons de passer en revue les principes de base qui président au fonctionnement des réacteurs et à l'établissement de tels modèles. Notre but est essentiellement de comprendre et d'analyser les phénomènes. Comme nous le verrons, cette démarche est déjà suffisante pour résoudre un grand nombre de problèmes rencontrés dans la pratique industrielle. L'application des principes de base à la réalisation technique des réacteurs industriels est traitée dans l'article *Réacteurs chimiques : II Technologie*.

Signalons, pour terminer cette introduction, que le génie de la réaction chimique ne s'applique pas seulement dans les industries de transformation, mais partout où la matière se transforme par exemple dans les écosystèmes ou les systèmes vivants : une feuille, un lac, un organe sont des réacteurs chimiques.



Pour les notations et symboles, se reporter en début d'article.

1 Classification des réactions et des réacteurs chimiques

Le tableau I résume les principaux critères de classification des transformations chimiques.

Parmi les critères énumérés, celui qui domine imprime le plus souvent sa marque à la conception et au fonctionnement du réacteur : dans une réaction gaz/solide, des facteurs déterminants sont les transferts de matière et de chaleur entre phases ; dans une réaction à stœchiométrie unique, on se préoccupe en général d'obtenir le taux de conversion maximal au moindre coût dans le réacteur le

plus petit possible, ou dans le plus court temps possible alors que dans une réaction à stœchiométrie multiple, l'obtention d'une sélectivité élevée prime sur le taux de conversion si le recyclage des substances non converties n'est pas trop coûteux ; dans une réaction exothermique équilibrée, le réglage de la température est capital ; enfin, lorsque l'efficacité de la transformation repose entièrement sur le choix d'un bon catalyseur, le génie de la réaction chimique passe au second plan derrière la chimie pure.

Tableau I. — Classification des transformations chimiques, d'après [1. b. 1].

Critère	Type de réactions	Exemples industriels ⁽¹⁾
Phases en présence	Homogènes (1 phase)	Chloration de l'éthylène Vapocraquage
	Hétérogènes	
	2 phases	Absorption de CO ₂ dans les éthanolamines (G/L) Nitrification des aromatiques (L/L) Grillage des pyrites (G/S)
	3 phases 4 phases	Synthèse de NH ₃ (G/S catalytique) Hydrodésulfuration d'une coupe pétrolière (G/L/S catalytique) Biosynthèse de protéines à partir de pétrole (G/L ₁ /L ₂ /S)
Stœchiométrie	A stœchiométrie unique	Synthèse de SO ₃ , de NH ₃
	A stœchiométries multiples (existence de réactions secondaires)	Chloration du benzène
Équilibre	Irréversibles ⁽²⁾	Polymérisation du styrène
	Équilibrées ⁽²⁾	Synthèse du méthanol, de l'urée
Thermicité	Athermiques ($\Delta H \approx 0$)	Estérification de l'éthanol
	Endothermiques ($\Delta H > 0$)	Deshydrogénation de l'éthylbenzène en styrène
	Exothermiques ($\Delta H < 0$)	Oxydation de l'orthoxylène en anhydride phtalique
Sensibilité aux conditions physiques	Facteurs chimiques déterminants (microcinétique)	Alkylation du benzène en éthylbenzène
	Facteurs physiques déterminants : transferts de matière et de chaleur intra et inter-phases (macrocinétique) ; réglage de la pression et de la température	Oxydation de l'orthoxylène en anhydride phtalique Synthèse de NH ₃ , SO ₃

(1) Phase gazeuse (G), liquide (L) ou solide (S).

(2) Dans les conditions opératoires.

Le tableau II rassemble des éléments de classification des réacteurs chimiques.

La combinaison des divers régimes, des modes de mise au contact des phases en présence, ainsi que l'association de zones à régime

d'écoulement défini permettent de classer la plupart des réacteurs industriels. Nous ne développerons pas plus avant cette étude, en priant le lecteur de se reporter à l'article *Réacteurs chimiques : II Technologie*.

Tableau II. — Classification des réacteurs chimiques.

Critère	Type de réacteur	Exemples industriels
Circulation du mélange réactionnel	Réacteur <i>fermé</i> (pas d'échange de matière avec l'extérieur)	Polymérisation en discontinu, chimie fine
	Réacteur <i>semi-fermé</i> (une partie de la charge est ajoutée ou extraite en cours d'opération)	Chlorations organiques de <i>petits produits</i>
	Réacteur <i>ouvert</i> (la charge circule dans le réacteur)	Synthèse et traitement des intermédiaires pétrochimiques de gros tonnage
Évolution dans le temps	Fonctionnement en <i>régime transitoire</i>	Opérations discontinues Démarrage des réacteurs continus
	Fonctionnement en <i>régime permanent</i>	Marche continue des réacteurs ouverts
Degré de mélange des substances en réaction (cas extrêmes)	Réacteur <i>parfaitement agité</i> (composition uniforme, mélange parfait)	Sulfonations, nitrations, polymérisations
	Réacteur <i>en écoulement piston</i> (progression de la charge en bloc sans mélange entre tranches successives)	Réacteurs catalytiques tubulaires à lit fixe Réacteurs tubulaires homogènes en régime turbulent
Mise au contact des phases	co-courant	Hydrodésulfuration catalytique
	contre-courant	Absorption réactive d'un gaz dans un réacteur à ruissellement
	courants croisés	Combustion du charbon sur sole à bande transporteuse

Évolution des systèmes réactionnels. Bilans de matière dans les réacteurs idéaux

2,1 DESCRIPTION DE LA COMPOSITION D'UN MILIEU EN ÉVOLUTION

Considérons une phase dans laquelle a lieu une transformation chimique. L'état de cette phase est défini lorsqu'on connaît la pression p , la température T et la composition chimique en tous points. Nous désignerons par $A_1, A_2, \dots, A_i, \dots, A_s$ les constituants chimiques (dits *actifs*) qui participent aux réactions. Il peut aussi y avoir des *inertes*, qui n'y participent pas (indice I).

2,11 Système fermé

Dans un tel système, c'est-à-dire dans une masse donnée de matière qui ne subit aucun échange avec l'extérieur, la composition peut être repérée par :

- le nombre n_i de moles des constituants A_i , ou leur masse $m_i = n_i M_i$;
- la concentration molaire volumique $C_i = n_i/V$ des constituants A_i , V étant le volume instantané de la phase (qui peut varier) ;
- le titre molaire vrai $x_i = n_i/n$ des constituants, n étant le nombre total de moles présentes dans la phase (actifs et inertes compris).

D'autres grandeurs peuvent être définies, telles que :

- les concentrations molaires massiques (nombre de moles par unité de masse),
- les masses volumiques partielles $\rho_i = m_i/V$,
- les titres massiques $w_i = m_i/m$ (m étant la masse totale de la phase).

En génie chimique, on raisonne essentiellement en termes de grandeurs molaires, étant donné que les réactions chimiques sont des phénomènes qui mettent en jeu des échanges et des transformations de molécules. Par contre, dans les problèmes de mécanique des fluides ou d'hydrodynamique, où la réaction chimique se superpose à l'écoulement (aérothermochimie, combustion), il est d'usage de raisonner sur des grandeurs massiques. Le passage d'un système à l'autre se fait sans difficulté à partir des définitions.

Il est commode de rapporter l'évolution de la phase réactionnelle à un **état de référence** (indice zéro), choisi arbitrairement, sous la pression p_0 , à la température T_0 , et où les nombres de moles sont n_{j0} (actifs) et n_I (inertes, invariables par définition). Le nombre de moles total des actifs $n_0 = \sum_j n_{j0}$ jouera un rôle particulier dans la suite. L'état de référence peut être l'état *initial* de la phase, mais ceci n'est pas obligatoire et il peut être choisi, comme en thermodynamique, dans des conditions physiques où la phase ne se trouvera effectivement jamais (par exemple, conditions de Température et Pression Normales, dites *TPN*). On peut alors introduire des **pseudo-titres molaires partiels** $y_i = n_i/n_0$ ne tenant pas compte de la

variation du nombre total de moles $\sum_j n_j$ dû aux réactions et de la présence des inertes. L'intérêt de ces pseudo-titres apparaîtra plus loin (§ 2,23). Une autre grandeur intéressante en phase gazeuse est le rapport $I = n_I/n_0$ des inertes aux actifs dans l'état de référence.

2,12 Système ouvert en écoulement convectif

Dans un système ouvert en écoulement convectif traversant un réacteur fixe, on peut toujours parler du nombre de moles absolu n_j et du volume de phase réactive V présents à un instant donné dans le réacteur, mais ces notions sont insuffisantes puisque la phase défile continuellement à travers l'appareil (à moins, bien sûr, de suivre par la pensée une masse donnée de matière lors de sa traversée). Il faut y adjoindre de nouveaux concepts :

- les **flux** ou **débits molaires** F_i , F_I c'est-à-dire le nombre de moles de A_i ou d'inertes traversant une surface fixe donnée par unité de temps ;
- le **débit volumique** q , volume de phase traversant une surface fixe par unité de temps.

Là encore, on peut faire intervenir des grandeurs massiques :

- le **débit massique total** de la phase q_p , qui a l'avantage d'être conservatif en régime permanent ;
- le **débit massique de chaque constituant** $q_{p,i}$, etc.

On introduit aussi quelquefois le **débit massique spécifique par unité de section droite du réacteur** (G pour une phase gazeuse, L pour une phase liquide).

Par contre, que la phase réactive soit fermée ou en écoulement convectif, sa composition peut toujours être caractérisée par les mêmes grandeurs intrinsèques que sont les concentrations C_i et titres x_i ou pseudo-titres y_i , qui sont liées à la composition locale et instantanée du milieu.

Comme dans le cas des systèmes fermés, il est commode de repérer l'évolution du système réactif en écoulement à partir d'un état de référence où les conditions physiques (p_0 , T_0) et les flux et débits F_{j0} , F_I , q_0 ... sont spécifiés.

2,2 STœCHIOMÉTRIE ET AVANCEMENT DES RÉACTIONS

2,20 La stœchiométrie permet de déterminer les proportions suivant lesquelles les éléments ou les composés réagissent les uns sur les autres. Elle se traduit par l'écriture d'équations de réactions chimiques qui indiquent combien de moles de réactifs disparaissent lorsqu'un nombre donné de moles de produits sont formées. Ces équations ne traduisent donc en principe que des bilans de matière et non pas des mécanismes réactionnels.

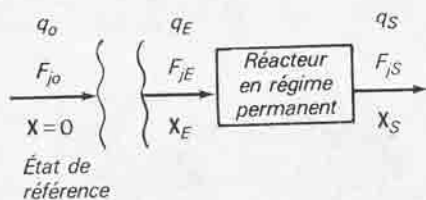


Fig. 2. — Avancement d'une réaction dans un réacteur en régime permanent.

2,21 Transformations à stœchiométrie unique, ou réactions simples

2,210 Les A_j étant les constituants actifs de la réaction, nous conviendrons de noter l'équation stœchiométrique :

$$\sum_j \nu_j A_j = 0 \quad (1)$$

Les ν_j sont les coefficients stœchiométriques, positifs pour les produits et négatifs pour les réactifs.

Exemple : soit la réaction de Deacon, écrite en notation classique :



et numérotions les constituants : $\text{HCl } j=1$, $\text{O}_2 j=2$, $\text{Cl}_2 j=3$, $\text{H}_2\text{O } j=4$.

La réaction (2) s'écrit, avec la convention (1) :

$$-4A_1 - A_2 + 2A_3 + 2A_4 = 0 \quad (3)$$

Comment mesurer l'avancement de la réaction ?

2,211 Système fermé. — La stœchiométrie impose des relations entre les nombres de moles qui ont disparu et celles qui ont apparu du fait de la réaction chimique. En prenant pour origine l'état de référence, on introduit la variable chimique ξ telle que le nombre de moles n_j à un moment donné de l'évolution du système est relié au nombre n_{j0} dans l'état de référence par :

$$n_j = n_{j0} + \nu_j \xi \quad (4)$$

Les relations impliquées par l'équation (1) sont ainsi automatiquement satisfaites. Dans l'exemple de la réaction de Deacon, on écrira :

$$\begin{aligned} n_1 &= n_{10} - 4\xi & n_2 &= n_{20} - \xi \\ n_3 &= n_{30} + 2\xi & n_4 &= n_{40} + 2\xi \end{aligned}$$

L'inconvénient de cette notation, pour l'ingénieur, est que ξ a une dimension qui dépend de la quantité initiale de réactifs. Suivant les cas, il est commode de normer ξ de différentes manières.

• Par le nombre initial de moles de constituants actifs dans l'état de référence $n_0 = \sum_j n_{j0}$: on définit ainsi un avancement généralisé $X = \xi/n_0$ tel que :

$$n_j = n_{j0} + \nu_j n_0 X \quad (5)$$

On obtient des équations très symétriques. L'avancement généralisé X est un nombre sans dimension (généralement compris entre 0 et 1) qui n'est attaché à aucun constituant particulier. Cette notation est conseillée lorsqu'on traite des problèmes avec de nombreux constituants. De plus, elle se généralise facilement au cas des stœchiométries multiples (§ 2,22).

• En se rapportant à un constituant-clé : il est fréquent, dans la pratique, que l'un des constituants joue un rôle particulier, par exem-

ple s'il s'agit d'un réactif cher dont on désire suivre le **taux de conversion**. On choisit alors ce taux de conversion comme mesure de l'avancement. Dans l'équation (3), si nous choisissons A_1 (HCl) comme réactif-clé :

$$\begin{aligned} n_1 &= n_{10} (1 - X_1) & n_2 &= n_{20} - (n_{10} X_1 / 4) \\ n_3 &= n_{30} + (n_{10} X_1 / 2) & n_4 &= n_{40} + (n_{10} X_1 / 2) \end{aligned}$$

Remarquons que, si la réaction se fait à partir d'un réactif unique $A \rightarrow \text{produits}$, le taux de conversion X_A tel que

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

se confond avec l'avancement généralisé X puisque $n_0 = n_{A0}$. C'est un autre avantage de cette dernière grandeur.

• En se rapportant éventuellement à une autre norme, par exemple la masse totale de la phase réactionnelle m :

$$n_j = n_{j0} + \nu_j m X' \quad (6)$$

X' se trouve ici avoir une dimension (moles/unité de masse).

Le choix des normes est laissé à l'utilisateur en fonction de la commodité de la nature du problème. Toutes ces mesures de l'avancement sont évidemment proportionnelles :

$$\xi = n_0 X = m X' = \frac{n_{10} X_1}{(-\nu_1)} \quad (7)$$

2,212 Système ouvert en régime permanent. — Étant donné qu'il ne s'accumule pas de matière dans le système, les contraintes stœchiométriques s'appliquent aux flux molaires des constituants à l'entrée (indice E) et à la sortie (indice S). Partant d'un état de référence en amont, on peut écrire en tout point de l'écoulement permanent (fig. 2) :

$$F_j = F_{j0} + \nu_j F_0 X \quad (8)$$

En particulier, si à l'entrée du réacteur $X = X_E$ et à la sortie $X = X_S$:

$$F_{jS} = F_{jE} + \nu_j F_0 (X_S - X_E) \quad (9)$$

avec $F_0 = \sum_j F_{j0}$ (état de référence).

On voit que les définitions du paragraphe 2,211, applicables aux systèmes fermés, sont transposables aux systèmes ouverts en régime permanent à condition de substituer les flux molaires F_j aux nombres de moles n_j .

Exemple d'application : une installation d'oxydation d'acide chlorhydrique par la réaction de Deacon (2) est alimentée par un débit gazeux de $100 \text{ m}^3/\text{h}$ (TPN) contenant de l'air et 10% d' HCl . A la sortie d'un réacteur situé en aval, on mesure un débit de chlore de $0,014 \text{ mol/s}$. Calculer, en ce point, les débits des divers constituants et la valeur des paramètres d'avancement.

$100 \text{ m}^3/\text{h}$ (TPN) représentent $1,24 \text{ mol/s}$. Avec les indices de constituants mentionnés (§ 2,21), et compte tenu de la composition du gaz initial, on trouve :

$$\begin{aligned} F_{10} &= 0,124 \text{ mol/s (HCl)}, & F_{20} &= 0,223 \text{ mol/s (O}_2) \\ F_{30} &= F_{40} = 0 \text{ (Cl}_2, \text{H}_2\text{O)} \\ \text{soit } F_0 &= 0,347 \text{ mol/s et } F_1 &= 0,893 \text{ mol/s (N}_2). \end{aligned}$$

Les relations d'avancement s'écrivent :

$$F_1 = 0,124 - 4\xi = 0,124 - 4 \times 0,347 X = 0,124 (1 - X_1)$$

$$F_2 = 0,223 - \xi = 0,223 - 0,347 X = 0,223 - 0,031 X_1$$

$$F_3 = F_4 = 2\xi = 2 \times 0,347 X = 0,062 X_1$$

Lorsque $F_3 = 0,014$ mol/s, on en déduit :

$$\xi = 0,007 \text{ mol/s, } X = 0,02 \text{ et } X_1 = 0,225$$

ce qui signifie que 22,5 % du gaz chlorhydrique initial a réagi. On en déduit

$$F_1 = 0,096 \text{ mol/s et } F_2 = 0,216 \text{ mol/s.}$$

On peut remarquer que la conversion totale de HCl ($X_1 = 1$) correspondrait à un avancement limite $X_L = 0,089$, l'oxygène restant en excès. HCl est dit le *réactif limitant*. En fait, dans cet exemple, la réaction est équilibrée de sorte que X serait limité à une valeur à l'équilibre thermodynamique $X_e < X_L$ dépendant des conditions de température et de pression de la réaction (§ 5).

2,213 Système ouvert en régime transitoire. — On ne peut plus relier les flux d'entrée et de sortie des divers constituants au moyen d'un paramètre d'avancement. En effet, l'écart entre les deux flux peut être attribué, a priori, à deux causes indépendantes : la consommation/production par la réaction chimique et l'accumulation de matière dans le réacteur. Il n'y a donc pas de contrainte stœchiométrique obligatoire entre les valeurs de ces écarts. Sauf exception, où l'on peut effectivement suivre par la pensée l'évolution d'une masse donnée de matière, il est donc impossible de recourir ici à la notion d'avancement et les bilans de matière doivent être écrits pour chaque constituant (§ 2,45).

2,22 Transformations à stœchiométries multiples

La transformation est décrite par un ensemble de relations stœchiométriques, ou *équations de réactions chimiques* simultanées, repérées par l'indice i . Chaque constituant A_j peut, éventuellement, figurer dans plusieurs réactions, tantôt comme réactif, tantôt comme produit. Ce système de réactions, est noté :

$$\sum_i v_{ij} A_j = 0 \quad (10)$$

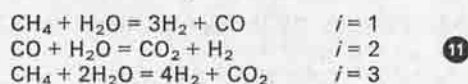
v_{ij} est le **coefficient stœchiométrique** du constituant j dans la réaction i .

Exemple. — Considérons le *réformage du méthane à la vapeur d'eau*.

Retenons 5 constituants :

CH ₄	H ₂ O	H ₂	CO	CO ₂
$j=1$	2	3	4	5

Plusieurs équations de réaction chimique peuvent être écrites entre ces constituants. Par exemple, en notation traditionnelle :



Nous sommes donc en présence de T réactions écrites entre S constituants. Un premier problème est de savoir si les réactions sont indépendantes. Pour cela, considérons la matrice de T lignes (indice i) et S colonnes (indice j) des coefficients stœchiométriques. Dans notre exemple :

$$[v_{ij}] = \begin{bmatrix} -1 & -1 & 3 & 1 & 0 \\ 0 & -1 & 1 & -1 & 1 \\ -1 & -2 & 4 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Les réactions sont indépendantes si aucune ligne n'est combinaison linéaire des autres. Le nombre R de réactions indépendantes est donné par le *rang* de la matrice des v_{ij} (ordre du plus grand déterminant non nul qu'on peut extraire de la matrice). Le lecteur trouvera dans l'article *Calcul matriciel* (rubrique Mathématiques du traité Généralités) les méthodes de détermination du rang d'une matrice. Dans l'exemple du méthane, on trouve que le rang est $R=2$. Il est clair que la réaction $i=3$ n'est autre que la somme des deux autres. Nous supposons désormais que le système de réactions est constitué de R réactions indépendantes. Par exemple, nous ne conservons que les deux premières réactions du système (11).

Considérons d'abord le cas d'un système fermé dans lequel a lieu une transformation à stœchiométrie multiple entre $j=1, 2, \dots, S$ constituants engagés dans $i=1, 2, \dots, R$ réactions indépendantes. Une variation élémentaire dn_j du nombre de moles de A_j provient de l'action simultanée de toutes les réactions. Isolons par la pensée la contribution dn_{ij} de la réaction i . Nous écrivons, par définition de la variable chimique ξ_i :

$$dn_{ij} = v_{ij} d\xi_i \quad (12)$$

Au total, toutes les réactions ayant lieu simultanément :

$$dn_j = \sum_i dn_{ij} = \sum_{i=1}^R v_{ij} d\xi_i \quad (13)$$

Et, pour une transformation finie, en se rapportant toujours à un état de référence :

$$n_j = n_{j0} + \sum_i v_{ij} \xi_i \quad (14)$$

Cette relation est la généralisation de la relation (4). Suivant une démarche analogue à celle du paragraphe 2,211, il est possible de *normer* les ξ_i pour les rendre adimensionnels. Par exemple, on peut introduire les composantes X_i de l'avancement généralisé $X_i = \xi_i/n_0$,

où l'on a toujours $n_0 = \sum_{j=1}^S n_{j0}$. Le progrès de la transformation est repéré par l'ensemble des R composantes X_i de l'avancement.

Revenons à l'exemple du réformage du méthane. Nous écrivons, d'après le système (11), en supposant que $n_{30} = n_{40} = n_{50} = 0$:

$$\begin{array}{ll} n_1 = n_{10} - n_0 X_1 & \\ n_2 = n_{20} - n_0 X_1 - n_0 X_2 & \\ n_3 = 3n_0 X_1 + n_0 X_2 & (15) \\ n_4 = n_0 X_1 - n_0 X_2 & \\ n_5 = n_0 X_2 & \end{array}$$

On voit qu'il n'est plus possible d'exprimer tous les nombres de moles en fonction du taux de conversion d'un constituant-clé. Par

contre, d'autres normes des ξ_i sont possibles, par exemple, comme dans la relation (6), la masse totale du système réactionnel $X_i' = \xi_i/m$, etc.

Le lecteur développera lui-même les relations utiles dans un système ouvert en régime permanent, en analogie complète avec le paragraphe 2,212. Il suffit de substituer les F_i aux n_i pour trouver :

$$F_i = F_{j0} + \sum_j v_{ij} \xi_j \quad (16)$$

$$F_i = F_{j0} + F_0 \sum_j v_{ij} X_j \quad (17)$$

$$F_{iS} = F_{iE} + F_0 \sum_j v_{ij} (X_{jS} - X_{jE}) \quad (18)$$

Les mêmes restrictions à l'emploi de la notion d'avancement s'appliquent lorsqu'on s'intéresse à un système ouvert en régime transitoire. Il faut alors suivre séparément l'évolution de chaque constituant.

2,23 Volume réactionnel. Débit volumique. Concentrations et pressions partielles

2,230 La connaissance des nombres de moles (système fermé) ou des flux molaires (système ouvert en régime permanent), jointe à l'équation d'état qui relie pression, volume, température et composition chimique permet de calculer concentrations, pressions partielles, volume ou débit volumique à tout stade de l'évolution de la phase réactionnelle. Cependant, lorsque cette évolution est repérable au moyen de paramètres d'avancement, toutes ces grandeurs ont des expressions intéressantes en fonction des avancements. Nous raisonnerons dorénavant avec les avancements généralisés X mais le lecteur établira sans peine des relations analogues avec les autres paramètres d'avancement.

2,231 Phase gazeuse fermée.

• Traitons d'abord le cas d'une *réaction simple* dans un mélange gazeux parfait comportant n_I moles d'inertes.

A un instant donné où la pression est p et la température T , le volume du gaz est :

$$V = \frac{RT}{p} \left[n_I + n_0 + n_0 X \sum_j v_j \right] \quad (19)$$

que nous noterons, en posant $\sum_j v_j = \Delta v$, différence entre le nombre de moles de produits et le nombre de moles de réactifs :

$$V = \frac{RT}{p} [n_I + n_0 (1 + X \Delta v)] \quad (20)$$

Dans l'état de référence, le volume est V_0 tel que :

$$V_0 = \frac{RT_0}{p_0} (n_I + n_0) \quad (21)$$

$$\text{Posons } \beta = \frac{p_0 T}{p T_0} \quad \text{facteur de dilatation physique,}$$

$$I = \frac{n_I}{n_0} \quad \text{rapport d'inertes,}$$

$$\alpha = \frac{\Delta v}{1 + I} \quad \text{facteur d'expansion chimique.}$$

En faisant le rapport des expressions (20) et (21), nous obtenons :

$$V = \beta V_0 (1 + \alpha X) \quad (22)$$

Le volume varie sous l'influence des conditions physiques (β) et de l'avancement de la réaction (X) d'autant plus que la réaction absorbe ou émet des molécules gazeuses et qu'il y a moins d'inertes (α). A partir des relations (5) et (22), il est facile d'obtenir l'expression des **concentrations** :

$$C_j = \frac{n_j}{V} = C_0 \frac{y_{j0} + v_j X}{\beta (1 + \alpha X)} \quad (23)$$

Remarque : attention à la signification de C_0 et y_{j0} : $C_0 = n_0/V_0$ est la concentration partielle des constituants *actifs* (à l'exclusion des inertes) dans l'état de référence. De même $y_{j0} = n_{j0}/n_0$ est le titre partiel de j dans les *actifs*.

L'expression des **pressions partielles** s'obtient à partir de la pression totale en écrivant qu'elles sont dans le rapport des nombres de moles :

$$p_i = p \frac{n_{i0} + v_i n_0 X}{n_I + n_0 (1 + X \Delta v)} = p \frac{y_{i0} + v_i X}{1 + I + X \Delta v} = \frac{p}{1 + I} \cdot \frac{y_{i0} + v_i X}{1 + \alpha X} \quad (24)$$

La pression partielle des inertes est :

$$p_I = p \frac{I}{(1 + I) (1 + \alpha X)} \quad (25)$$

Les facteurs multiplicatifs de p dans les équations (24) et (25) sont les titres molaires vrais x_i et x_I .

• Considérons maintenant une transformation à *stœchiométries multiples*.

Le lecteur retrouvera de lui-même les relations générales à partir des définitions en suivant un raisonnement analogue à celui que nous venons d'exposer. Bornons-nous à indiquer les résultats.

Volume réactionnel :

$$V = \beta V_0 (1 + \sum_i \alpha_i X_i) \quad (26)$$

où α_i est le facteur d'expansion chimique de la réaction i :

$$\alpha_i = \frac{\sum_j v_{ij}}{1 + I} = \frac{\Delta v_i}{1 + I} \quad (27)$$

Concentrations :

$$C_i = C_0 \frac{y_{i0} + \sum_j v_{ij} X_j}{\beta (1 + \sum_i \alpha_i X_i)} \quad (28)$$

Pressions partielles (les facteurs multiplicatifs de p sont les titres molaires vrais x_i et X_i) :

$$p_i = \frac{p}{1+I} \cdot \frac{y_{i0} + \sum_i v_{ij} X_i}{1 + \sum_i a_i X_i} \quad (29)$$

$$p_i = p \frac{I}{(1+I) \left(1 + \sum_i a_i X_i\right)}$$

Remarquons aussi que p_i et C_i sont liées simplement par l'équation des gaz parfaits :

$$p_i = C_i RT \quad (30)$$

Exemple d'application : revenons au cas du vaporéformage du méthane (§ 2.22). Ici, $\Delta v_1 = 2$ et $\Delta v_2 = 0$. S'il n'y a pas d'inertes, $x_{10} = y_{10}$ et $x_{20} = y_{20}$. On déduit du système (15) l'expression des titres molaires vrais :

$$x_1 = \frac{x_{10} - X_1}{1 + 2 X_1}, \quad x_2 = \frac{x_{20} - X_1 - X_2}{1 + 2 X_1}, \quad x_3 = \frac{3 X_1 + X_2}{1 + 2 X_1}$$

$$x_4 = \frac{X_1 - X_2}{1 + 2 X_1}, \quad x_5 = \frac{X_2}{1 + 2 X_1}$$

d'où les pressions partielles $p_i = p x_i$ et les concentrations :

$$C_i = p_i / (RT) = x_i [p / (RT)]$$

2,232 Phase gazeuse en écoulement permanent.

Du fait du changement des conditions physiques (T et p) et du progrès de la réaction, le débit volumique de la phase gazeuse varie. Nous pouvons calquer mot à mot le raisonnement du paragraphe précédent [équations (19) à (22)] en observant que l'équation d'état du gaz parfait s'écrit $pV = nRT$ en système fermé, mais aussi $pq = FRT$ en système ouvert permanent, de sorte qu'il suffit de remplacer V par q , n_i par F_i et n_I par F_I dans le traitement pour parvenir à des résultats absolument analogues. Par exemple, le débit volumique q varie de point en point selon :

$$q = \beta q_0 (1 + \alpha X) \quad (31)$$

pour une réaction simple et

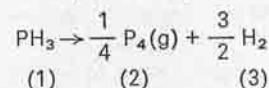
$$q = \beta q_0 \left(1 + \sum_i a_i X_i\right) \quad (32)$$

pour une transformation multiple.

Les expressions des titres, concentrations et pressions partielles sont évidemment inchangées.

Exemple d'application : un réacteur est alimenté par un gaz contenant 60 % d'azote et 40 % d'hydrogène phosphoré PH_3 à un débit de $50 \text{ m}^3/\text{h}$ mesurés sous 1 bar (10^5 Pa) à 0°C . PH_3 subit une décomposition en phase gazeuse en phosphore (gaz) et hydrogène. A la sortie du réacteur, PH_3 est converti à 70 %, la pression totale est de 5 bar ($5 \times 10^5 \text{ Pa}$) et la température de 650°C . Calculer le débit volumique, les titres molaires des espèces en présence, leurs pressions partielles et leurs concentrations en supposant les gaz parfaits.

La réaction de décomposition a pour stœchiométrie :



L'avancement se confond avec le taux de conversion de PH_3 soit $X_1 = 0,7$.

$$\Delta v = 1,5 + 0,25 - 1 = 0,75$$

$$I = 60/40 = 1,5$$

$$\alpha = \frac{\Delta v}{1 + I} = \frac{0,75}{2,5} = 0,3$$

$$\beta = \frac{923}{5 \times 273} = 0,676$$

d'où le débit :

$$q = 50 \times 0,676 [1 + (0,3 \times 0,7)] = 40,9 \text{ m}^3/\text{h}$$

mesuré sous 5 bar ($5 \times 10^5 \text{ Pa}$) à 650°C .

Nous calculons les titres à partir des relations :

$$x_i = \frac{y_{i0} + v_i X}{1 + I + X \Delta v} \quad \text{et} \quad x_I = \frac{I}{1 + I + X \Delta v}$$

D'où :

$$x_1 = \frac{1 - 0,7}{2,5 + 0,75 \times 0,7} = \frac{0,3}{3,025} = 0,099$$

$$x_2 = \frac{0,25 \times 0,7}{3,025} = 0,058$$

$$x_3 = \frac{1,5 \times 0,7}{3,025} = 0,347$$

$$x_I = \frac{1,5}{3,025} = 0,496$$

Les pressions partielles et les concentrations s'en déduisent immédiatement par $p_i = p x_i$ et $C_i = [p / (RT)] x_i$. On trouve :

$$p_1 = 0,495 \text{ bar } (= 0,495 \times 10^5 \text{ Pa})$$

$$p_2 = 0,29 \text{ bar } (= 0,29 \times 10^5 \text{ Pa})$$

$$p_3 = 1,735 \text{ bar } (= 1,735 \times 10^5 \text{ Pa})$$

$$p_I = 2,48 \text{ bar } (= 2,48 \times 10^5 \text{ Pa})$$

$$C_1 = 6,45 \text{ mol/m}^3, \quad C_2 = 3,78 \text{ mol/m}^3$$

$$C_3 = 22,6 \text{ mol/m}^3, \quad C_I = 32,3 \text{ mol/m}^3$$

2,233 Phase liquide ou phase condensée.

Lorsqu'on peut négliger les variations de densité de la phase en cours de réaction sous l'influence des variations de pression, de température, ou de composition chimique, le volume V (ou le débit volumique q) restent constants et la situation décrite dans les paragraphes précédents se simplifie. En particulier, les relations telles que (5), (8), (9) ou (14) s'appliquent aussi aux concentrations :

$$C = C_0 + v_i C_0 X \quad (33)$$

$$C_i = C_{i0} + C_0 \sum v_{ij} X \quad (34)$$

C'est souvent le cas en phase liquide, tout au moins en première approximation.

Si l'on veut néanmoins tenir compte des variations de densité dans un calcul précis, on peut continuer à utiliser les relations (23) ou (28), mais β et les α_i n'ont plus la même signification. β renferme les facteurs de compressibilité et de dilatation physiques et α_i fait intervenir les variations de volumes spécifiques :

$$\alpha_i = C_0 \sum_j v_{ij} v_{j0} \quad (35)$$

où les v_{j0} sont les volumes spécifiques molaires dans l'état de référence (ceci suppose les solutions idéales). Le lecteur vérifiera que la relation (27) n'est qu'un cas particulier de la relation (35).

2,3 VITESSES DES RÉACTIONS CHIMIQUES

2,31 Définition et dimension

Les ouvrages de cinétique chimique élémentaire, qui ne considèrent le plus souvent que des réactions en système fermé, relient la notion de vitesse de réaction à une variation de composition du milieu en fonction du temps. Ce point de vue doit **absolument être abandonné** en génie de la réaction chimique, où l'on traite aussi de systèmes ouverts en régime permanent, donc de composition invariable dans le temps, et où, néanmoins, des transformations chimiques peuvent fort bien avoir lieu. Le terme français *vitesse* est particulièrement mal choisi pour désigner ce qui est en fait un débit spécifique de transformation. Le terme anglais *rate of reaction* est peut-être moins ambigu.

Définition. — Nous dirons que la *vitesse* d'une réaction chimique mesure le *débit spécifique de transformation chimique*, c'est-à-dire la quantité de matière transformée dans l'unité de temps, quantité rapportée à une unité d'extensité qui dépend du problème traité : volume, masse, surface, etc.

La quantité de matière transformée est mesurée le plus souvent en *nombre de moles* par unité de temps, ou en *masse* par unité de temps. Dans cet article, nous adopterons la première convention : mesure par un *débit molaire*.

Dans le cas des réactions homogènes, ce débit est rapporté au *volume* de matière en cours de réaction. On désigne ainsi par la lettre *r* (comme *rate of reaction*) le nombre de moles transformées par unité de volume de mélange réactionnel et de temps.

Par **exemple**, dans le cas d'une réaction $A \rightarrow \text{produits}$, la *vitesse* de la transformation est mesurée par le nombre de moles de *A* qui disparaissent du volume unité de mélange par unité de temps.

Rapportée à l'unité de masse du mélange réactionnel, la *vitesse* s'exprime par r/ρ , où ρ est la masse volumique instantanée du mélange. Si la phase réactionnelle n'occupe qu'une fraction ε du volume du réacteur, on peut rapporter la vitesse au volume total et définir ainsi la vitesse égale à $r\varepsilon$.

Par **exemple**, considérons une réaction catalytique fluide/solide et précisons les diverses définitions possibles de la vitesse par un indice :

- r_V rapportée au volume interstitiel,
- r_W rapportée à la masse de catalyseur,
- r_p rapportée au volume des grains de catalyseur,
- r_A rapportée à la surface du catalyseur,
- r_R rapportée au volume total du lit catalytique,
- r_M rapportée à la masse de fluide interstitiel.

En exprimant la valeur commune de la quantité de matière transformée dans l'unité de temps, on obtient les relations qui permettent de passer d'une définition à l'autre :

$$r_R = r_V \varepsilon = r_W \rho_p (1 - \varepsilon) = r_A a_p \rho_p (1 - \varepsilon) = r_p (1 - \varepsilon) = r_M \rho \varepsilon \quad (36)$$

- avec ε porosité intergranulaire,
- ρ_p masse volumique apparente des grains de catalyseur,
- a_p surface intragranulaire par unité de masse du catalyseur,
- ρ masse volumique du fluide.

Nous ne détaillons pas ici les propriétés des vitesses de réaction, ni leurs expressions en fonction de la composition instantanée du système et des variables d'état T et p des phases réactionnelles. Ceci relève de la *cinétique chimique*, qui fait l'objet d'autres articles de ce traité.

Signalons simplement que le calcul des réacteurs chimiques nécessite la connaissance de telles expressions, qui peuvent provenir de considérations mécanistiques, de résultats expérimentaux, ou de régressions semi-empiriques. Nous renvoyons le lecteur aux articles sur la cinétique chimique pour l'établissement des lois de vitesse.

2,32 Résumé des propriétés des vitesses de réaction

Boudart [1, b 2] a rassemblé les propriétés les plus importantes des vitesses en 5 propositions simples, valables dans la majorité des cas :

a) à température constante et pour une réaction irréversible, la vitesse est généralement une fonction décroissante de l'avancement X ;

b) pour une réaction irréversible, on peut souvent mettre r sous la forme : $r = kF(C_i)$ où k est une constante indépendante de la composition et F une fonction des concentrations ou pressions partielles ;

c) k varie en fonction de T suivant la relation empirique d'Arrhénius $k = A \exp [-E/(RT)]$, où E est l'énergie d'activation de la réaction et A le facteur de fréquence ;

d) en général, la fonction F peut s'écrire :

$$F = \prod_j C_j^{n_j}$$

Les ordres partiels n_j sont des nombres petits, souvent entiers, positifs ou négatifs, indépendants de T et de la composition dans un certain domaine ;

e) si la réaction est réversible (équilibrée)

$$r = r_1 - r_2$$

où $r_1 = k_1 F_1(C_j)$ et $r_2 = k_2 F_2(C_j)$;

la constante d'équilibre est liée à k_1 et k_2 . La compatibilité avec la loi d'action de masse exige que :

$$k_1/k_2 = K^N$$

(N est un nombre qui tient compte du fait que l'équation stœchiométrique est écrite à un facteur multiplicatif près).

La dimension des constantes de vitesse dépend évidemment de celle de la vitesse r . Par exemple, dans les relations (36), si la vitesse est exprimée en fonction de la concentration C d'un réactif en phase fluide, on aura diverses constantes k_R, k_V, k_W , etc., telles que $r_R = k_R C^n$, $r_V = k_V C^n$, $r_W = k_W C^n$, etc.

Dans ce qui suit, nous supposons qu'il existe une fonction r calculable à partir de l'état instantané et local du mélange réactionnel. Lorsqu'il existe des phénomènes de transfert de matière dans un milieu à plusieurs phases, un tel calcul peut s'avérer délicat voire inadéquat (pour certaines réactions fluide/fluide et fluide/solide notamment). Nous réserverons un traitement spécial à ces problèmes (§ 6).

2,33 Débit de production ou de consommation chimique des constituants

Considérons une transformation chimique décrite par un système de réactions $\sum_i \nu_{ij} A_j = 0$. Chaque réaction fonctionne avec sa propre vitesse r_i . Par définition, le débit de production chimique du constituant A_j du fait de la réaction i est $\nu_{ij} r_i$. Si $\nu_{ij} < 0$, ce débit est négatif et traduit en fait une consommation. Au total, toutes les réactions ayant lieu simultanément, le **débit net de production** de A_j est

$$\mathcal{R}_j = \sum_{i=1}^R \nu_{ij} r_i \quad (37)$$

Remarque : en aucun cas, ce débit ne doit être noté dn_j/dt . Cette notation est strictement réservée au débit d'accumulation de A_j : dans un écoulement réactif en régime permanent, $dn_j/dt = 0$ dans tout élément de volume fixe alors que $\mathcal{R}_j$ peut être différent de zéro.

Exemple : considérons le système de réactions consécutives-concurrentes du second ordre :

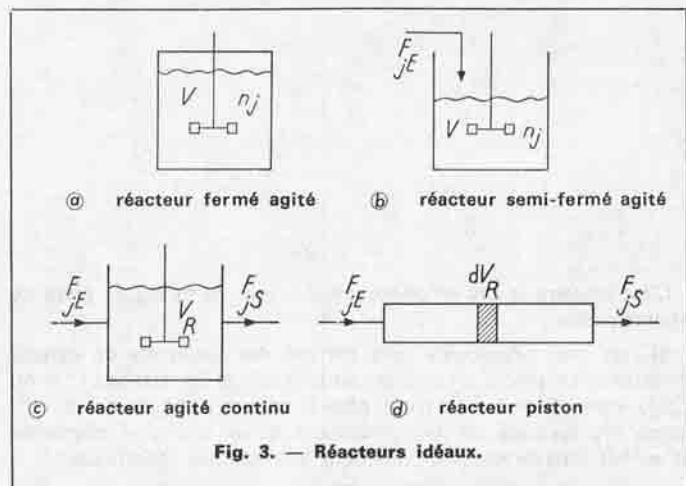
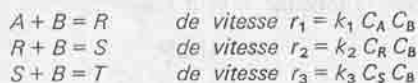


Fig. 3. — Réacteurs idéaux.

Les débits de production chimique des constituants sont :

$$\begin{aligned} \mathcal{R}_A &= -k_1 C_A C_B \\ \mathcal{R}_B &= -(k_1 C_A + k_2 C_R + k_3 C_S) C_B \\ \mathcal{R}_R &= (k_1 C_A - k_2 C_R) C_B \\ \mathcal{R}_S &= (k_2 C_R - k_3 C_S) C_B \\ \mathcal{R}_T &= k_3 C_S C_B \end{aligned}$$

2,4 BILANS DE MATIÈRE DANS LES RÉACTEURS IDÉAUX

2,40 Nous possédons maintenant tous les concepts nécessaires à l'écriture des bilans de matière dans les réacteurs chimiques. Faisons le choix d'un volume ou d'un élément de volume déterminé, siège d'une transformation chimique, et considérons un constituant A_j . La conservation de la matière exige qu'à chaque instant existe la relation :

$$\left[\begin{array}{c} \text{flux} \\ \text{de } A_j \\ \text{entrant} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{débit de} \\ \text{production} \\ \text{de } A_j \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} \text{flux} \\ \text{de } A_j \\ \text{sortant} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{débit d'ac-} \\ \text{cumulation} \\ \text{de } A_j \end{array} \right] \quad (38)$$

Nous ne développons pas le formalisme mathématique traduisant ce bilan dans le cas général. Les équations en ont été écrites pour la première fois de manière systématique par Damköhler en 1936 [I. b. 3]. Elles sont nécessaires notamment dans les problèmes d'aérothermochimie mais sortent du cadre de cet article. Le lecteur pourra se reporter par exemple à l'ouvrage de Barrère et Prud'homme [I. b. 4].

Par contre, nous allons exploiter l'équation (38) dans des configurations particulièrement simples qui permettent d'approcher le fonctionnement de la majorité des réacteurs industriels, ou constituent des briques élémentaires pour en construire des modèles, comme nous le verrons (§ 3 et 4). Ces configurations simples sont celles des **réacteurs idéaux** (fig. 3) :

- le réacteur fermé agité,
- le réacteur semi-fermé agité,
- le réacteur agité ouvert (ou continu),
- le réacteur piston.

Remarque : le qualificatif *agité* signifie, en fait, *de composition, pression et température uniformes dans tout le volume*. L'uniformité peut provenir effectivement d'une agitation extérieure, ou de processus spontanés (diffusion, recirculations) dans le réac-

teur. Nous employons le terme *agité*, faute de mieux, et par souci de brièveté. D'autres auteurs disent *mélangé* ou *homogène* (mais il y a alors ambiguïté avec la notion de présence de plusieurs phases : un réacteur peut être polyphasé et de type *agité*). Le même problème existe en anglais (*stirred*, *mixed*).

2,41 Réacteur fermé agité

Il n'y a ni flux d'entrée ni flux de sortie (fig. 3 a). Le bilan de la relation (38) se réduit à :

production = accumulation dans le volume V , soit :

$$V \frac{dn_i}{dt} \quad (39)$$

2,411 Réaction simple. — L'équation (39) s'écrit :

$$v_i r V = \frac{dn_i}{dt} \quad (40)$$

En termes d'avancement, d'après les relations (4) et (5), l'équation (40) se traduit par :

$$r V = \frac{d\xi}{dt} = n_0 \frac{dX}{dt} \quad (41)$$

En tenant compte de la variation de volume en fonction de l'avancement (relation (22)), le temps de séjour t_s nécessaire pour faire passer le mélange d'un avancement X_E à un avancement X_S s'obtient à partir des relations (41) :

$$t_s = C_0 \int_{X_E}^{X_S} \frac{dX}{\beta (1 + \alpha X) r} \quad (42)$$

Le calcul de cette intégrale nécessite la connaissance des conditions physiques (p et T) et de la loi de vitesse que l'on peut exprimer sous la forme $r(X, p, T)$ en remplaçant les concentrations ou les pressions partielles par leur valeur.

Exemple 1 : une substance A de concentration initiale C_{A0} se détruit en phase liquide isotherme suivant une loi du second ordre. Calculer la conversion en fonction du temps.

D'après l'équation (40) :

$$-k_2 C_A^2 V = \frac{dn_A}{dt}$$

supposons le volume V constant :

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_2 C_A^2$$

L'intégration de cette équation donne :

$$f = \frac{C_A}{C_{A0}} = \frac{1}{1 + k_2 C_{A0} t} = 1 - X_A$$

Le temps au bout duquel la moitié de A a disparu est

$$t_{1/2} = 1/(k_2 C_{A0})$$

L'équation (42) s'écrit :

$$t = C_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX}{k_2 C_{A0}^2 (1 - X)^2}$$

En effet, la masse volumique du mélange reste constante. Par intégration, on trouve

$$k_2 C_{A0} t = X_A / (1 - X_A)$$

qui est identique au résultat précédent.

Dans cet exemple, très simple, on aurait pu utiliser le formalisme des ouvrages de cinétique élémentaire parce que le volume est constant. Donnons un autre exemple où ce n'est pas le cas.

Exemple 2 : 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. Calculer la conversion en fonction du temps.

La vitesse $r = k_0$ ne dépend que de la température, mais le volume gazeux varie en cours de réaction :

$$V = V_0 (1 + X_A)$$

En appliquant la relation (42), on trouve ($\alpha = 1$, $\beta = 1$) :

$$\frac{k_0 t}{C_0} = \log_e (1 + X_A)$$

soit

$$X_A = \exp(k_0 t C_0) - 1$$

La concentration de A est donnée, à chaque instant, par :

$$C_A = \frac{C_0 (1 - X_A)}{1 + X_A}$$

A a complètement disparu au bout d'un temps fini :

$$t = (C_0 \log_e 2) / k_0$$

Il aurait été absolument **incorrect** d'écrire, dans ce cas, $-(dC_A/dt) = k_0$, comme le lecteur pourra le vérifier.

2,412 Réactions simultanées. — Le bilan (39) fait intervenir plusieurs vitesses de réaction :

$$V \sum_i v_i r_i = \frac{dn_i}{dt} \quad (43)$$

Introduisons les avancements :

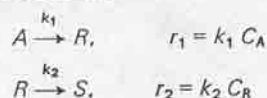
$$n_i = n_{i0} + \sum_j v_{ij} \xi_j = n_{i0} + n_0 \sum_j v_{ij} X_j$$

Chaque réaction étant indépendante, le système d'équations (43), écrites pour chaque constituant, donne naissance à un système d'équations permettant de calculer l'avancement de chaque réaction :

$$r_i V = \frac{d\xi_i}{dt} = n_0 \frac{dX_i}{dt} \quad (44)$$

Ces équations ne peuvent pas être résolues indépendamment, car les vitesses r_i sont, a priori, fonction des diverses concentrations C_j , donc de l'ensemble des avancements X_j .

Exemple : considérons le système de réactions du premier ordre, en phase liquide isotherme :



Les bilans des constituants s'écrivent, d'après le système (43) :

$$\begin{aligned} -V k_1 C_A &= \frac{dn_A}{dt} \\ V(k_1 C_A - k_2 C_R) &= \frac{dn_R}{dt} \\ V k_2 C_R &= \frac{dn_S}{dt} \end{aligned}$$

Au départ de A pur (concentration C_0). V étant sensiblement constant, on en déduit facilement :

$$\begin{aligned} C_A &= C_0 \exp(-k_1 t) \\ C_R &= \frac{k_1 C_0}{k_2 - k_1} [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)] \\ C_S &= C_0 \left[1 - \frac{k_2 \exp(-k_1 t) - k_1 \exp(-k_2 t)}{k_2 - k_1} \right] \end{aligned}$$

On peut aussi introduire les avancements X_1 et X_2 des deux réactions, tels que :

$$\begin{aligned} C_A &= C_0 (1 - X_1) \\ C_R &= C_0 (X_1 - X_2) \\ C_S &= C_0 X_2 \end{aligned}$$

D'après les équations (44) :

$$\frac{dX_1}{dt} = k_1 (1 - X_1) \quad \text{et} \quad \frac{dX_2}{dt} = k_2 (X_1 - X_2)$$

et pour $t = 0$, $X_1 = X_2 = 0$

D'où, par intégration :

$$\begin{aligned} X_1 &= 1 - \exp(-k_1 t) \\ X_2 &= 1 - \frac{k_2 \exp(-k_1 t) - k_1 \exp(-k_2 t)}{k_2 - k_1} \end{aligned}$$

ce qui conduit évidemment aux mêmes expressions que ci-dessus pour C_A , C_R et C_S .

2,42 Réacteur semi-fermé agité

Le bilan (38) fait intervenir, outre les termes de production chimique, des flux d'entrée ou de sortie pour certains constituants (fig. 3 b). Par exemple, si un constituant A_j est ajouté en cours de réaction avec le flux molaire F_{jE} :

$$F_{jE} + V \mathcal{R}_j = \frac{dn_j}{dt} \quad (45)$$

Si un constituant A_k est extrait du mélange avec un flux molaire de sortie F_{kS} :

$$V \mathcal{R}_k = F_{kS} + \frac{dn_k}{dt} \quad (45 \text{ bis})$$

Exemple : un réacteur semi-fermé contient initialement n_{B0} moles d'un liquide B. On y verse progressivement avec un débit q_E un liquide A de concentration C_{A0} . A et B réagissent selon une loi cinétique du second ordre. Calculer la composition du mélange en fonction du temps.

Les équations de bilan s'écrivent :

$$\begin{aligned} q_E C_{A0} - k C_A C_B V &= \frac{d}{dt} (C_A V) \\ -k C_A C_B V &= \frac{d}{dt} (C_B V) \\ V &= V_{B0} + \int_0^t q_E dt \\ t=0, C_A &= 0 \quad C_B = n_{B0}/V_{B0} \end{aligned}$$

Le calcul des concentrations nécessite une intégration numérique.

2,43 Réacteur agité ouvert (ou continu)

2,430 Ce réacteur (fig. 3 c) se caractérise par une composition et un état instantanés du mélange réactionnel parfaitement uniformes dans tout le volume qui lui est offert. Cette condition est remplie si les réactifs ajoutés sont mélangés dans un temps infiniment court et si la recirculation interne est telle que le temps mis par une molécule pour aller d'un point quelconque du réacteur à un autre est infiniment petit devant le temps de passage. **Le courant de produits extrait du réacteur a donc la même composition instantanée que le mélange réactionnel.** Tous les temps de séjour sont a priori possibles, depuis le court-circuit instantané de l'entrée à la sortie jusqu'au tournoisement indéfini dans la cuve. Ces points seront précisés (§ 4,5). La présence du court-circuit est un avantage du point de vue régulation, car la réponse à une perturbation est immédiate dans le courant de sortie. Elle est, par contre, préjudiciable à l'obtention de conversions élevées, ce qui rend intuitive la nécessité presque générale de disposer plusieurs réacteurs agités en cascade, comme nous le verrons (§ 3,2). Le mélange parfait est approché de très près en pratique, davantage que ne peut l'être l'hypothèse de l'écoulement piston. Il résulte tantôt d'une action mécanique, tantôt d'une turbulence ou d'une diffusion spontanées.

Par suite de l'uniformité de composition et de température, le débit de production chimique $\mathcal{R}_j$ est le même en tous points du volume réactionnel V_R et le bilan (38) s'écrit :

$$F_{jE} + V_R \mathcal{R}_j = F_{jS} + \frac{dn_j}{dt} \quad (46)$$

2,431 Réaction simple.

Un cas particulier très important en pratique est celui du réacteur parfaitement agité continu en **régime permanent** (en anglais *continuous stirred tank reactor CSTR*).

Supposons la vitesse r rapportée à l'unité de volume de réacteur (volume total V_R). Le bilan du constituant j s'écrit :

$$F_{jE} + v_j r V_R = F_{jS} \quad (47)$$

Introduisons les avancements X_E à l'entrée et X_S à la sortie. Compte tenu de l'équation (9), l'équation caractéristique du réacteur s'écrit :

$$\frac{X_S - X_E}{V_R} = \frac{r}{F_0} = \frac{r}{q_0 C_0} \quad (48)$$

Dans cette équation, il faut bien noter que r est calculée sur les **conditions de sortie** du réacteur, qui sont aussi celles qui règnent dans le réacteur. C_0 est, comme d'habitude, la concentration totale des constituants actifs dans l'état de référence et q_0 le débit volumique total de tous les constituants (actifs et inerts) dans cette même référence.

C'est l'occasion d'introduire ici une grandeur opératoire importante, le **temps de passage** τ défini par :

$$\tau = V_R / q_0 \quad (49)$$

Ce temps n'a pas de signification physique intrinsèque. C'est simplement le rapport du volume du réacteur à un débit de mélange réactionnel mesuré dans des conditions spécifiées. On introduit aussi quelquefois son inverse, la **vitesse spatiale** $s = q_0 / V_R$.

Ces définitions ne sont pas particulières au réacteur agité continu, et servent en fait à caractériser **tous les réacteurs ouverts en régime permanent**. Nous utiliserons fréquemment le concept de temps de passage par la suite. L'équation (48) s'écrit alors :

$$\tau = \frac{C_0 (X_S - X_E)}{r} \quad (50)$$

D'autres formes de l'équation caractéristique (50) sont possibles, si l'on utilise des conventions différentes pour mesurer la vitesse et l'avancement. Par exemple, dans le cas de réactions catalytiques gaz-solide, on utilise fréquemment la vitesse r_W rapportée à l'unité de masse de catalyseur. Dans un réacteur agité contenant une masse W de catalyseur, le bilan de A_j s'écrit :

$$F_{jE} + v_j r_W W = F_{jS} \quad (51)$$

Rapportons les avancements au débit massique (conservatif) de mélange réactionnel $q_0 \rho_0$, en analogie avec l'équation (9) :

$$F_{jS} = F_{jE} + q_0 \rho_0 (X'_S - X'_E) \quad (52)$$

Notons qu'ici, X' n'est plus un nombre sans dimension et s'exprime en moles par kilogramme. L'équation (50) prend la forme :

$$\tau' = \frac{X'_S - X'_E}{r_W} \quad (53)$$

$\tau' = W / (q_0 \rho_0)$ = masse de catalyseur/débit massique du fluide est un temps opératoire qui n'a, lui non plus, aucune signification physique intrinsèque. En combinant différentes mesures de la vitesse (équations (36)) et de l'avancement, il est possible de définir d'autres temps opératoires.

Remarquons que les temps de séjour du mélange réactionnel dans le réacteur sont compris entre zéro et l'infini. On peut définir une valeur moyenne $\bar{t}_S$, d'ailleurs sans intérêt pour le calcul du réacteur, en se rapportant aux conditions de sortie :

$$\bar{t}_S = V_R / q_S = \frac{\tau}{\beta (1 + \alpha X_S)} \quad (54)$$

Revenons à l'équation (50). Elle est particulièrement simple et montre que le temps de passage, l'avancement et la vitesse sont reliés par une simple relation algébrique. On peut, en particulier, calculer la vitesse de la réaction par une mesure de débit et de consommation sans aucune intégration. Cette remarque explique que le réacteur agité continu est un dispositif très utilisé en cinétique chimique pour déterminer des vitesses de réaction.

Exemple 1 : un réacteur agité continu est parcouru par un débit q de solvant pur à température constante. A l'instant initial, on introduit dans le débit d'entrée une concentration C_{A0} d'un réactif A qui se détruit dans le réacteur selon une loi cinétique du premier ordre. Calculer la concentration de sortie C_A en fonction du temps. Quel sera le taux de conversion en régime permanent ?

Le bilan en régime transitoire s'écrit :

$$\frac{C_{A0} - C_A}{\tau} = k C_A + \frac{dC_A}{dt}$$

avec la condition initiale $C_A = 0$ pour $t = 0$. La solution est :

$$C_A = \frac{C_{A0}}{1 + k\tau} \left[1 - \exp \left(- \frac{t(1 + k\tau)}{\tau} \right) \right]$$

$$\text{En régime permanent, } X_A = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}} = \frac{k\tau}{1 + k\tau}$$

Exemple 2 : vers 1 000 K, la pyrolyse de l'éthane est quasiment irréversible :



La vitesse suit approximativement une loi du premier ordre, de constante à 1 000 K : $k = 0,132 \text{ s}^{-1}$. Un réacteur agité continu de volume $V_R = 120 \text{ cm}^3$ est alimenté sous 1 bar (10^5 Pa) par de l'éthane pur avec un débit $q_0 = 1 \text{ cm}^3/\text{s}$ mesuré sous 1 bar (10^5 Pa) à 27 °C. Calculer le taux de conversion X de l'éthane en sortie.

La concentration de l'éthane est :

$$C = C_0 \frac{(1 - X) T_0}{(1 + X) T}$$

et la vitesse $r = kC$. D'après l'équation caractéristique (50) :

$$\tau = \frac{V_R}{q_0} = \frac{C_0 X}{r} = \frac{X(1 + X) T}{k(1 - X) T_0}$$

Avec $\tau = 120 \text{ s}$, $T = 1 000 \text{ K}$, $T_0 = 300 \text{ K}$, $k = 0,132 \text{ s}^{-1}$, on trouve : $X = 0,73$.

2,432 Réactions simultanées.

L'équation de bilan (46) s'applique, avec $\mathcal{R}_i = \sum_j v_{ij} r_j$.

Pour chaque constituant, on a :

$$\frac{F_{iS} - F_{iE}}{V_R} = \sum_j v_{ij} r_j \quad (55)$$

En termes d'avancement, il faut écrire autant d'équations caractéristiques, semblables à (48) ou à (50), qu'il y a de réactions simultanées, soit :

$$\frac{X_{iS} - X_{iE}}{V_R} = \frac{r_i}{F_0} = \frac{r}{q_0 C_0} \quad (56)$$

ou

$$\tau = \frac{C_0 (X_{iS} - X_{iE})}{r_i} \quad (57)$$

avec $i = 1, 2, 3, \dots, R$.

2,44 Réacteur en écoulement piston

2,440 Le mélange réactionnel est en écoulement piston lorsqu'il progresse dans le réacteur par tranches parallèles et indépendantes n'échangeant pas de matière (diffusion axiale négligeable), à la manière d'un piston dans un cylindre. Les variables d'état sont constantes dans toute section droite normale à l'écoulement. Elles ne dépendent que d'un seul paramètre d'espace, mesuré normalement au sens de l'écoulement. Toutes les particules entrées ensemble ont le même temps de séjour dans le réacteur (fig. 3 d).

En pratique, cette hypothèse s'applique à des réacteurs tubulaires où l'écoulement est très turbulent, ou à des réacteurs contenant un garnissage qui rend les profils de vitesse et de température sensiblement plats, tout au moins lorsque la réaction n'est pas très exothermique. En présence d'une forte thermicité, la température sur l'axe peut être très différente de la température à la paroi. L'utilisation du modèle d'écoulement piston à un seul paramètre d'espace est encore possible à condition de raisonner sur des grandeurs moyennes dans une section droite. En présence de gradients de température, la forte non-linéarité de l'équation d'Arrhénius limite la portée de cette simplification et oblige à recourir à un modèle bidimensionnel. L'hypothèse de l'écoulement piston peut également s'appliquer à des formes de réacteurs apparemment différents du tube : par exemple à la traversée successive des lits de catalyseur d'un réacteur à lits fixes, ou à l'écoulement radial dans un lit annulaire de catalyseur à partir d'une tubulure placée sur l'axe.

Nous choisirons comme variable d'espace le long de l'écoulement le volume V_R déjà balayé par la tranche de mélange, considérée depuis son entrée dans le réacteur, ce qui permet de traiter le cas d'une section droite Ω_R variable. Si celle-ci est constante, on peut utiliser l'abscisse axiale z telle que $V_R = \Omega_R z$.

Le bilan d'un constituant A_i doit s'écrire localement, dans une tranche de volume dV_R , fixe par rapport au réacteur. En régime transitoire, le flux F_i est fonction de la position (V_R) et du temps (t).

D'où le bilan :

$$\underbrace{F_i}_{\text{entrée}} + \underbrace{\mathcal{R}_i dV_R}_{\text{production}} = \underbrace{F_i + \left[\frac{\partial F_i}{\partial V_R} \right] dV_R}_{\text{sortie}} + \underbrace{\left[\frac{\partial C_i}{\partial t} \right] dV_R}_{\text{accumulation}} \quad (58)$$

$$\text{soit} \quad \frac{\partial F_i}{\partial V_R} + \frac{\partial C_i}{\partial t} = \mathcal{R}_i \quad (59)$$

$$\text{ou encore} \quad \frac{\partial (q C_i)}{\partial V_R} + \frac{\partial C_i}{\partial t} = \mathcal{R}_i \quad (60)$$

Si la section droite est constante, et posant $q = u \Omega_R$ (u = vitesse axiale du mélange), on obtient une forme plus classique :

$$\frac{\partial (u C_i)}{\partial z} + \frac{\partial C_i}{\partial t} = \mathcal{R}_i \quad (61)$$

2,441 Réaction simple en régime permanent. — L'équation (59) devient :

$$\frac{dF_i}{dV_R} = v_i r \quad (62)$$

Quel que soit le constituant considéré, la relation (62) donne naissance à une seule équation pour l'avancement, l'équation caractéristique du réacteur :

$$\frac{dX}{dV_R} = \frac{r}{F_0} = \frac{r}{q_0 C_0} \quad (63)$$

Le volume de réacteur V_R nécessaire à l'obtention d'un avancement donné s'obtient par intégration :

$$V_R = F_0 \int_{X_E}^{X_S} \frac{dX}{r} \quad (64)$$

ce qui correspond à un temps de passage (équation (49)) :

$$\tau = C_0 \int_{X_E}^{X_S} \frac{dX}{r} \quad (65)$$

Là encore, d'autres formes équivalentes de ces équations sont possibles lorsqu'on utilise d'autres conventions pour la mesure de la vitesse ou de l'avancement. Par exemple :

$$\frac{dF_i}{dW} = v_i r_W \quad (66)$$

qui donne naissance à :

$$\tau' = \int_{X'_E}^{X'_S} \frac{dX'}{r_W} \quad (67)$$

On remarquera le parallèle entre les équations (48), (50) d'une part, et (64), (65) d'autre part.

Dans le **cas particulier** d'une réaction se déroulant **sans expansion de volume** (exemple : en phase liquide), le débit volumique q_0 est constant tout le long du réacteur. Posons $d\tau = dV_R/q_0$ et introduisons les concentrations $C_i = F_i/q_0$, l'équation (62) s'écrit simplement :

$$\frac{dC_i}{d\tau} = v_i r \quad (68)$$

On peut rapprocher l'équation (68) de celle relative à un réacteur fermé. Le temps de passage τ joue ici le rôle d'un temps de séjour t_s . Cette remarque est à la base de la transposition discontinu $\rightarrow$ continu. Il suffit d'égaliser le temps de passage τ (défini sur les conditions d'entrée) au temps t nécessaire pour obtenir le résultat recherché en réacteur fermé. Ceci n'est plus vrai lorsque le mélange subit une expansion ou une contraction (pour des raisons physiques ou chimiques) en cours de réaction. Le temps de séjour t_s du mélange dans le réacteur est toujours donné par l'équation (42), mais il est différent du temps de passage τ donné par l'équation (65) car $\beta \neq 1$ et $\alpha \neq 0$. Seule la notion de temps de passage a véritablement de l'intérêt dans les calculs de conception et de dimensionnement du réacteur.

2,442 Réactions simultanées en régime permanent. — On obtient facilement, à partir des équations (59), des équations de bilan parallèles à (55), (56) et (57) : pour chaque constituant ($j = 1, 2, \dots, S$) :

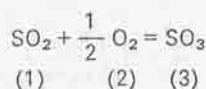
$$\frac{dF_j}{dV_R} = \sum_i v_{ij} r_i \quad (69)$$

pour chaque réaction ($i = 1, 2, \dots, R$) :

$$\frac{dX_i}{dV_R} = \frac{r_i}{F_0} = \frac{r_i}{q_0 C_0} \quad (70)$$

ou
$$\tau = C_0 \int_{X_{iE}}^{X_{iS}} \frac{dX_i}{r_i} \quad (71)$$

Exemple d'application : en 1953, Calderbank [l. b. 5] a étudié la vitesse de la réaction



sur un catalyseur à base de V_2O_5 . Il a trouvé la loi de vitesse suivante :

$$r_W = k_1 p_1^{1/2} p_2 - k_2 p_1^{-1/2} p_3^{1/2} p_3$$

où r_W est exprimée en moles de SO_3 formées par seconde et par gramme de catalyseur et les pressions partielles en atmosphères (1 atm = $1,01325 \times 10^5$ Pa), avec :

$$\log_e k_1 = 12,07 - (15\,600/T)$$

$$\log_e k_2 = 22,75 - (27\,000/T)$$

On part d'un mélange contenant 7,8 % de SO_2 , 10,8 % de O_2 , 81,4 % de N_2 et pas de SO_3 . Calculer le poids de catalyseur nécessaire par mole de SO_3 produite dans un réacteur piston en régime permanent.

Utilisons l'avancement généralisé X . Les titres partiels initiaux sont :

$$y_{10} = 7,8/18,6 = 0,42$$

$$y_{20} = 10,8/18,6 = 0,58$$

et le rapport d'inertes :

$$I = 81,4/18,6 = 4,37$$

D'où les pressions partielles, d'après les équations (24) :

$$p_1 = p \frac{0,42 - X}{5,37 - 0,5 X}$$

$$p_2 = p \frac{0,58 - 0,5 X}{5,37 - 0,5 X}$$

$$p_3 = p \frac{X}{5,37 - 0,5 X}$$

Les flux initiaux sont $F_{10} = y_{10} F_0$ et $F_{20} = y_{20} F_0$. Le flux de SO_3 en sortie est $F_3 = F_0 X_S$. Compte tenu de la définition choisie pour la vitesse et l'avancement, la masse W de catalyseur, rapportée au débit molaire de SO_3 en sortie, s'écrit :

$$\frac{W}{F_3} = \frac{W}{F_0 X_S} = \frac{1}{X_S} \int_0^{X_S} \left[k_1 p^{3/2} \frac{(0,42 - X)^{1/2} (0,58 - 0,5 X)}{(5,37 - 0,5 X)^{3/2}} - k_2 p \frac{(0,58 - 0,5 X)^{1/2} X}{(0,42 - X)^{1/2} (5,37 - 0,5 X)} \right]^{-1} dX$$

Dans cette expression, p est la pression totale en atmosphères (1 atm = $1,01325 \times 10^5$ Pa), k_1 et k_2 sont données en fonction de T par les expressions ci-dessus. W/F_3 sera donnée en grammes par mole. Le résultat dépend du choix de l'avancement X_S , lié au taux de conversion X_{1S} du SO_2 par $X_S = y_{10} X_{1S}$. X_S ne peut être choisi supérieur à l'avancement à l'équilibre thermodynamique, X_{Se} , tel que $r_W = 0$. Pour calculer numériquement l'intégrale précédente, il faut, de plus, une hypothèse sur l'évolution de la température T . Ceci fera l'objet du paragraphe 5.

2,45 Remarque finale et récapitulation

Dans tous les bilans qui précèdent, nous avons constamment rencontré deux possibilités :

a) écrire un ensemble de S équations de bilan, autant que de constituants A_j présents dans le système.

Par exemple, en réacteur fermé, équations (43) :

$$V \sum_i v_{ij} r_i = dn_j/dt \quad j = 1, 2, \dots, S$$

b) écrire un ensemble de R équations caractéristiques, autant que de réactions se déroulant simultanément. Il faut alors qu'on puisse définir des avancements de réaction X_i (système fermé ou ouvert en régime permanent).

Par exemple, équations (44) :

$$V r_i = n_0 dX_i/dt \quad i = 1, 2, \dots, R$$

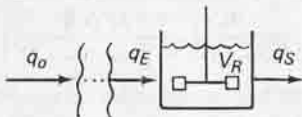
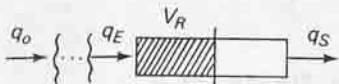
Les concentrations des A_j se déduisent de la connaissance des X_i . Il y a équivalence mathématique entre les systèmes (43) et (44). L'ingénieur choisira la méthode qui lui semblera la plus commode en fonction du problème à résoudre. La mise en équation par cons-

tituant est souvent préférable lorsqu'il y a peu de constituants. Elle est nécessaire en système ouvert transitoire. La mise en équation par réaction, plus systématique, est bien adaptée au traitement des

ensembles de réactions multiples complexes sur ordinateur.

Le tableau III récapitule les principales équations de bilan et caractéristiques.

Tableau III. — Réacteurs idéaux : équations de bilan, équations caractéristiques (1).

Type de réacteur idéal	Bilan des constituants	Équations caractéristiques (aux avancements)	Temps de passage	Volumes. Débits
 Réacteur fermé	$V \sum_i v_{ij} r_i = \frac{dn_i}{dt}$ 43	$\frac{r_i}{n_0} = \frac{1}{V} \cdot \frac{dX_i}{dt}$ 44		$V = \beta V_0 (1 + \sum_i \alpha_i X_i)$ 26
 C_0 C_{jE} C_{jS} C_{j0} C_{jE} C_{jS} F_{j0} F_{jE} F_{jS} $X_i = 0$ X_{iE} X_{iS} Réacteur agité continu (régime permanent)	$\sum_i v_{ij} r_{iS} = \frac{F_{jS} - F_{jE}}{V_R}$ 55 (2)	$\frac{r_{iS}}{F_0} = \frac{X_{iS} - X_{iE}}{V_R}$ 56 (2)	$\tau = \frac{V_R}{q_0} = C_0 \frac{X_{iS} - X_{iE}}{r_{iS}}$ 57 (2)	$q = \beta q_0 (1 + \sum_i \alpha_i X_i)$ 32
 C_0 C_{jE} C_j C_{jS} C_{j0} C_{jE} C_j C_{jS} F_{j0} F_{jE} F_j F_{jS} $X_i = 0$ X_{iE} X_i X_{iS} Réacteur piston (régime permanent)	$\sum_i v_{ij} r_i = \frac{dF_j}{dV_R}$ 69	$\frac{r_i}{F_0} = \frac{dX_i}{dV_R}$ 70	$\tau = \frac{V_R}{q_0} = C_0 \int_{X_{iE}}^{X_{iS}} \frac{dX_i}{r_i}$ 71	

(1) Conventions : vitesses r_i rapportées à l'unité de volume de réacteur, avancements molaires généralisés X_i . Réactions $\sum_j v_{ij} A_j = 0$ de vitesse r_i .

(2) La notation r_{iS} indique que la vitesse de réaction est calculée dans les conditions de sortie.

3 Optimisation de la conversion et du rendement

3,1 Comparaison des performances des réacteurs idéaux dans la mise en œuvre d'une réaction simple

3,10 Nous avons vu que, aux termes de dilatation près, il y avait une certaine analogie de fonctionnement entre le réacteur fermé (§ 2,41) et le réacteur piston en régime permanent (§ 2,44). L'évolution en fonction du temps, dans le premier, se trouve simplement remplacée par une évolution dans l'espace le long de l'axe du réacteur, dans le second. Nous allons donc nous borner à comparer, dans ce qui suit, les performances du réacteur piston à celles du réacteur agité continu en régime permanent. Les équations caractéristiques (50) et (65) ont une traduction graphique simple (fig. 4). La cinétique de la réaction étant connue, on trace la courbe représentant C_0/r en fonction de X et les deux verticales X_E et X_S . Le temps de passage τ_A nécessaire pour passer de X_E à X_S , dans un réacteur agité, est représenté par la surface rectangulaire ACDE, tandis que le temps de passage τ_P correspondant, dans un réacteur piston, est représenté par la surface comprise sous la courbe ABDE.

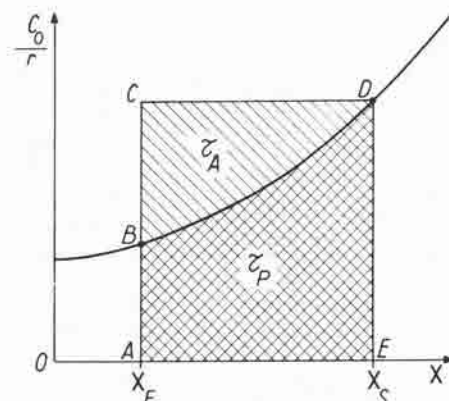


Fig. 4. — Comparaison entre les temps de passage dans un réacteur agité continu (τ_A) et dans un réacteur piston (τ_P).

3,11 Influence de l'ordre de la réaction.

Traisons le cas d'une réaction $A \rightarrow$ produits d'ordre n dans un milieu indilatable à température constante. Soit X_A le taux de conversion de A.

Dans un réacteur agité continu :

$$\tau_A = \frac{C_{A0} X_A}{k_n C_{A0}^n (1 - X_A)^n} \quad (72)$$

et dans un réacteur piston :

$$\tau_P = C_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX}{k_n C_{A0}^n (1 - X)^n} \quad (73)$$

Ici, $X = X_A$. D'après la figure 4, nous voyons que :

- si l'ordre $n \geq 0$, la concavité de la courbe C_{A0}/r en fonction de X_A est tournée vers le haut de sorte que, pour X_A donné, $\tau_A > \tau_P$;
- si $n = 0$, $\tau_A = \tau_P$;
- si $n < 0$ (ce qui est beaucoup plus rare en pratique), $\tau_A < \tau_P$.

Ceci signifie que, dans la majorité des cas (ordres $n \geq 0$), et en marche isotherme, le réacteur agité continu est moins performant que le réacteur piston : pour obtenir une conversion donnée, il faut un volume de réacteur agité plus grand que le volume de réacteur piston, ou réciproquement, dans un volume donné, la conversion en mélange parfait est moins poussée qu'en écoulement piston. La différence est d'autant plus accusée que la conversion est plus élevée. Ces conclusions sont inversées pour les ordres négatifs.

D'une manière plus quantitative, les relations (72) et (73) font apparaître le nombre de Damköhler $Da = k_n C_{A0}^{n-1} \tau$. Posons $f_A = 1 - X_A$, fraction résiduelle de A à la sortie du réacteur. Les rela-

tions (72) et (73) deviennent,

$$\text{en réacteur agité : } Da_A = \frac{1 - f_A}{f_A^n}$$

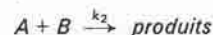
$$\text{en réacteur piston : } Da_P = \int_{f_A}^1 \frac{df}{f^n}$$

Les figures 5 et 6 (p. 2) représentent la fraction résiduelle f_A en fonction de Da_A , Da_P et Da_A/Da_P pour différents ordres de réaction. On voit, par exemple, que, pour obtenir une fraction résiduelle $f_A = 0,01$ avec une réaction d'ordre 2, il faut un réacteur agité 100 fois plus gros que le réacteur piston, toutes choses égales par ailleurs. Ceci se comprend car le réacteur agité travaille sur la concentration de sortie, très petite à conversion poussée. La vitesse est donc très faible et il faut un volume réactionnel très grand pour obtenir cette conversion.

3,12 Influence des proportions de réactifs.

Une méthode pour améliorer la conversion (ou pour réduire le temps de passage) est d'augmenter la vitesse de réaction en agissant sur les concentrations en réactifs.

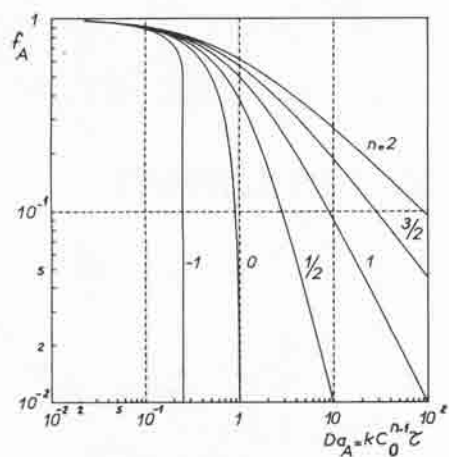
Considérons, par exemple, la réaction d'ordre deux



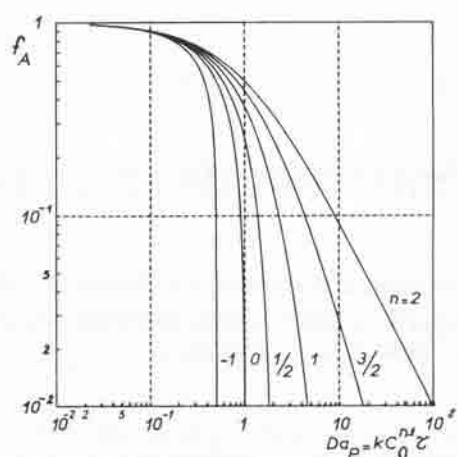
à température constante, en milieu indilatable et supposons que A soit le réactif-clé et cher, B étant un coréactif bon marché, que l'on peut utiliser en excès. Le taux de conversion X_A est lié au nombre de Damköhler $Da = k_2 C_{A0} \tau$ et à l'excès stœchiométrique $M = C_{B0}/C_{A0}$ par les relations

$$\text{en réacteur agité continu : } Da_A = \frac{X_A}{(1 - X_A)(M - X_A)} \quad (73 \text{ bis})$$

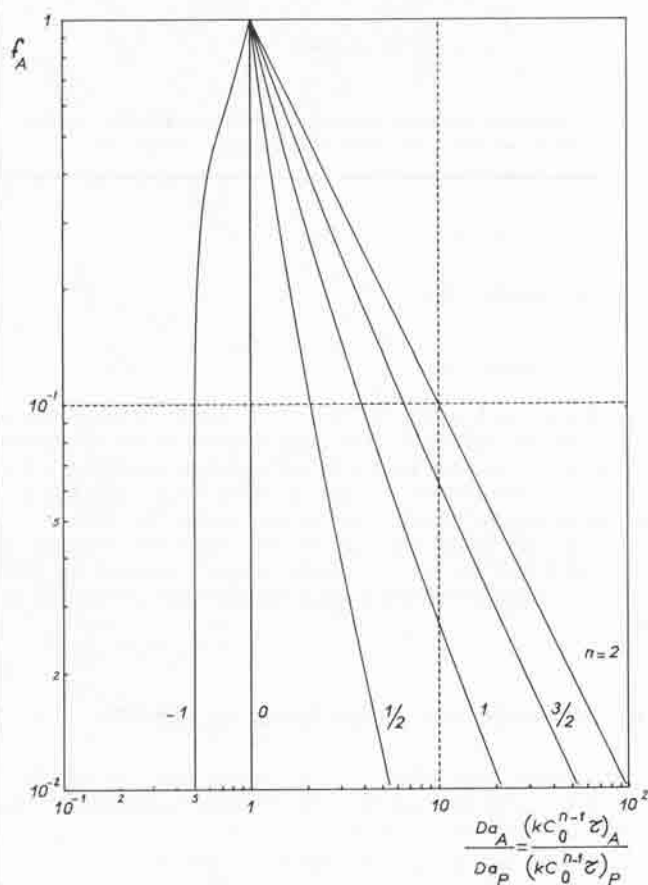
$$\text{en réacteur piston : } Da_P = \int_0^{X_A} \frac{dX}{(1 - X)(M - X)} \quad (73 \text{ ter})$$



a) réacteur agité continu

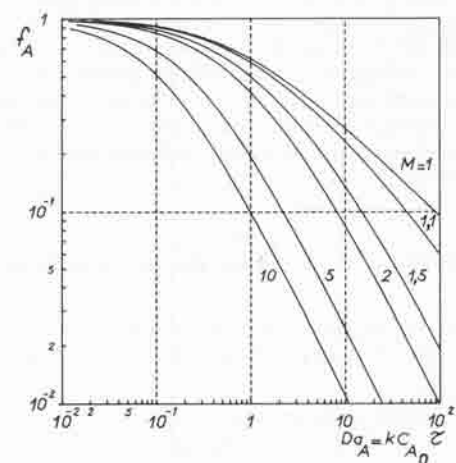


b) réacteur piston (ou réacteur fermé)

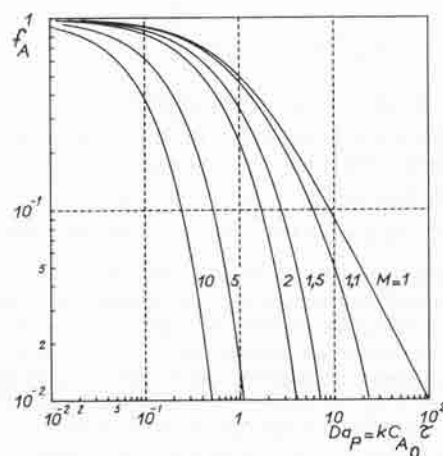
Fig. 5. — Fraction résiduelle à la sortie d'un réacteur (réaction d'ordre n).Fig. 6. — Comparaison des performances d'un réacteur agité continu et d'un réacteur piston. Fraction résiduelle en fonction du rapport des nombres de Damköhler (réaction d'ordre n).

La figure 7 représente $f_A = 1 - X_A$ en fonction de Da pour différentes valeurs de M . On constate que l'utilisation d'un excès de B améliore notablement les performances.

Exemple : on dispose d'un effluent liquide contenant une concentration $C_{A0} = 0,1 \text{ mol/l}$ et de débit $q_0 = 10 \text{ l/min}$. On le

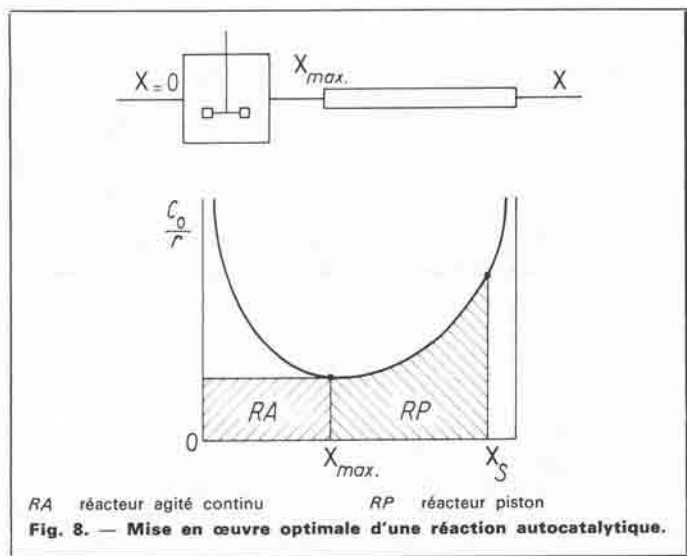


a) réacteur agité continu



b) réacteur piston

Fig. 7. — Réaction du second ordre $A + B \rightarrow \text{produits}$. Influence de l'excès stœchiométrique $M = C_{B0}/C_{A0}$.



traite dans un réacteur piston de volume $V_R = 50 \text{ l}$ par une quantité stœchiométrique de B, dissous à l'entrée du réacteur sans augmentation de débit. La constante de vitesse est $k_2 = 10 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$. Quelle conversion obtient-on ? Quel excès stœchiométrique faut-il utiliser pour passer à une conversion de 97 % ?

Le nombre de Damköhler est

$$Da_p = 10 \times 0,1 \times 5 = 5$$

D'après l'abaque de la figure 7 b, ou la formule (73) ter, on trouve $X_A = 0,83$. Pour passer à $X_A = 0,97$ ($f_A = 0,03$), il faut que $M = 1,5$ soit $C_{B0} = 0,15 \text{ mol/l}$.

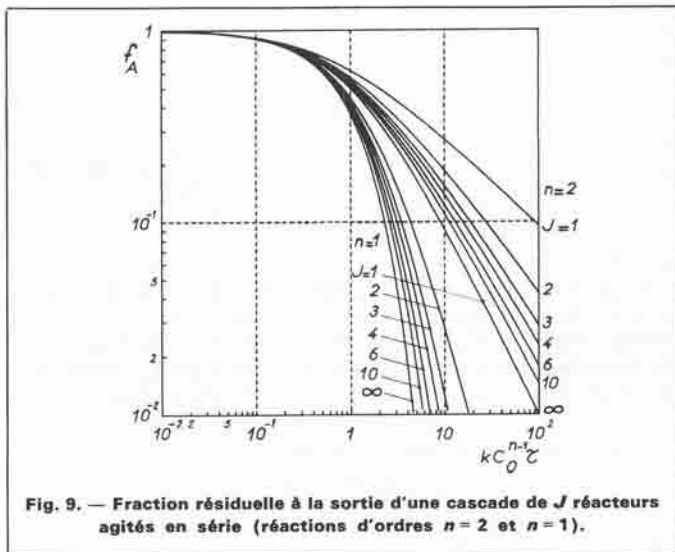
3,2 Association de réacteurs. Cascade de réacteurs parfaitement agités continus

3,20 Il est possible d'associer des réacteurs continus en série — on augmente alors la conversion — ou en parallèle (à conversion donnée) — on augmente alors la capacité de l'installation.

Pour certaines réactions particulières, la forme de la relation vitesse-concentration conduit à proposer une association de réacteurs en série pour obtenir une conversion donnée avec un temps de passage minimal. C'est le cas des réactions autocatalytiques, dont la vitesse est accrue par la présence des produits. En fonction de l'avancement, la vitesse est d'abord faible lorsqu'il y a peu de produits, puis elle passe par un maximum, pour décroître à nouveau par épuisement des réactifs. Il en résulte que la courbe C_0/r en fonction de X passe par un minimum. En appliquant la construction de la figure 4, le lecteur verra facilement que la formule optimale minimisant le temps de passage consiste à associer en série un réacteur agité continu fonctionnant au maximum de la vitesse, puis un réacteur piston pour passer de cette composition à la composition finale souhaitée (fig. 8). Un réacteur agité unique ou un réacteur piston unique seraient nécessairement plus gros.

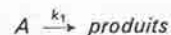
3,21 Réacteurs agités continus en série.

Nous avons vu que le réacteur agité continu unique était peu performant (§ 3,11). Cependant, la nature de la réaction peut imposer,



pour des raisons techniques, l'utilisation d'une cuve agitée (catalyseur en suspension, dispersion de bulles de gaz, addition d'un constituant très réactif, évacuation de la chaleur, etc.). Pour obtenir une conversion élevée dans un volume acceptable, la solution est de répartir le volume réactionnel en plusieurs zones agitées placées en série. Montrons, à l'aide d'un exemple, qu'il en est bien ainsi.

Soit à mettre en œuvre en continu une réaction isotherme du premier ordre



dans un milieu indilatable. Nous constituons une cascade en plaçant en série J réacteurs agités identiques. Soit q_0 le débit à traiter et supposons le volume V_R total de la cascade donné. Chaque réacteur a le volume V_R/J et un temps de passage τ/J , avec $\tau = V_R/q_0$. Soit C_k la concentration de A dans le réacteur de rang k ($k = 1, 2, \dots, J$). L'équation caractéristique s'écrit :

$$\frac{\tau}{J} = \frac{C_{k-1} - C_k}{k_1 C_k}$$

d'où

$$C_k = \frac{C_{k-1}}{1 + (k_1 \tau/J)}$$

De proche en proche, on trouve la fraction résiduelle de sortie

$$f_J = \frac{C_J}{C_0} = \left(1 + \frac{k_1 \tau}{J}\right)^{-J}$$

Lorsque le nombre de réacteurs de la cascade est très grand, f_J tend vers $f_\infty = \exp(-k_1 \tau)$ qui n'est autre que la fraction résiduelle en réacteur piston.

Exemple : prenons un nombre de Damköhler $Da = k_1 \tau = 4$. La conversion $X = 1 - f$ est de 0,8 avec $J = 1$, de 0,89 avec $J = 2$, de 0,94 avec $J = 4$ et de 0,98 avec $J = \infty$.

Cet exemple montre que la conversion augmente rapidement lorsqu'on fragmente un volume réactionnel donné en quelques zones agitées en série, puis plus lentement ensuite pour tendre vers celle du réacteur piston lorsque $J \rightarrow \infty$, ce qui se conçoit bien intuitivement. Nous disposons ainsi d'un modèle qui nous permet de représenter un comportement intermédiaire entre celui du réacteur agité unique ($J = 1$) et celui du réacteur piston ($J = \infty$).

La figure 9 représente f_A en fonction de $Da = k_1 \tau$ ou $Da = k_2 C_{A0} \tau$ pour des réactions isothermes sans dilatation respectivement d'ordres 1 et 2.

Le traitement précédent est généralisable à une association en série de réacteurs agités continus de volumes inégaux pour une réaction simple quelconque (fig. 10). Il suffit de résoudre de proche en proche les équations caractéristiques. Si les volumes des réacteurs successifs sont $V_1, V_2, \dots, V_k, \dots, V_j$, les temps de passage $\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_k, \dots, \tau_j$, et les avancements $X_1, X_2, \dots, X_k, \dots, X_j$ dans chaque réacteur, ces équations s'écrivent :

$$\tau_k = \frac{C_0 (X_k - X_{k-1})}{r_k} \quad (74)$$

En l'absence de dilution, et pour une réaction $A \rightarrow \text{produits}$, C_k étant la concentration de A dans le réacteur de rang k :

$$\tau_k = \frac{C_{k-1} - C_k}{r_k} \quad (75)$$

3.22 Méthodes graphiques de résolution.

Il existe plusieurs représentations graphiques permettant de résoudre les équations (74) ou (75). Toutes reposent sur l'exploitation de proche en proche de ces relations. Le lecteur justifiera facilement les constructions ci-après :

• Méthode 1 (fig. 11 a).

Connaissant la cinétique de la réaction, on trace la courbe $r(X)/C_0$ en fonction de X . Si $X = 0$ à l'entrée de la cascade, on trace une droite issue de l'origine et de pente $1/\tau_1$. On projette le point d'intersection avec la courbe cinétique sur l'axe des X et on obtient X_1 . Puis on met en place à partir de ce point un nouveau segment de pente $1/\tau_2$, etc. de proche en proche. On obtient ainsi l'échelonnement des X_k .

• Variante de la méthode 1 : lorsque les conditions de validité de l'équation (75) s'appliquent (fig. 11 b).

On trace la courbe $r(C_k)$ et on part cette fois de C_0 . Puis on obtient les points $C_1, C_2, \dots, C_k, \dots$ en traçant des segments de pente $-1/\tau_1, -1/\tau_2, \dots, -1/\tau_k$, etc.

• Méthode 2 (fig. 11 c).

Elle s'applique lorsque les réacteurs de la cascade ont le même volume. L'équation (74) peut s'écrire :

$$X_{k-1} = X_k - \frac{\tau_k r_k}{C_0} = X_k - f(X_k) \quad (76)$$

τ_k est ici une constante indépendante de k .

Dans un diagramme X_{k-1} en fonction de X_k , on trace la courbe représentative de la relation (76). La cascade est représentée par une suite de marches d'escaliers qui marquent l'échelonnement des X_k .

• Méthode 3 (fig. 11 d).

Cette méthode est adaptée au cas où l'on dispose d'une courbe $X(t)$ obtenue en réacteur fermé dans un milieu indilatable. Cette courbe peut être *purement expérimentale*. La méthode fournit les τ_k lorsqu'on se donne les X_k . Il suffit de tracer les tangentes à la

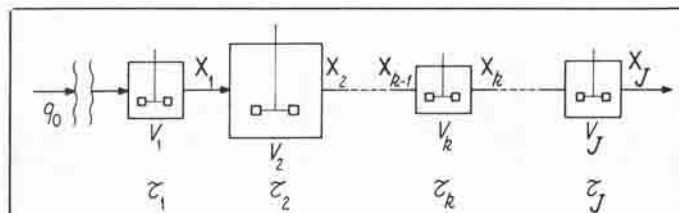


Fig. 10. — Cascade de réacteurs agités continus.

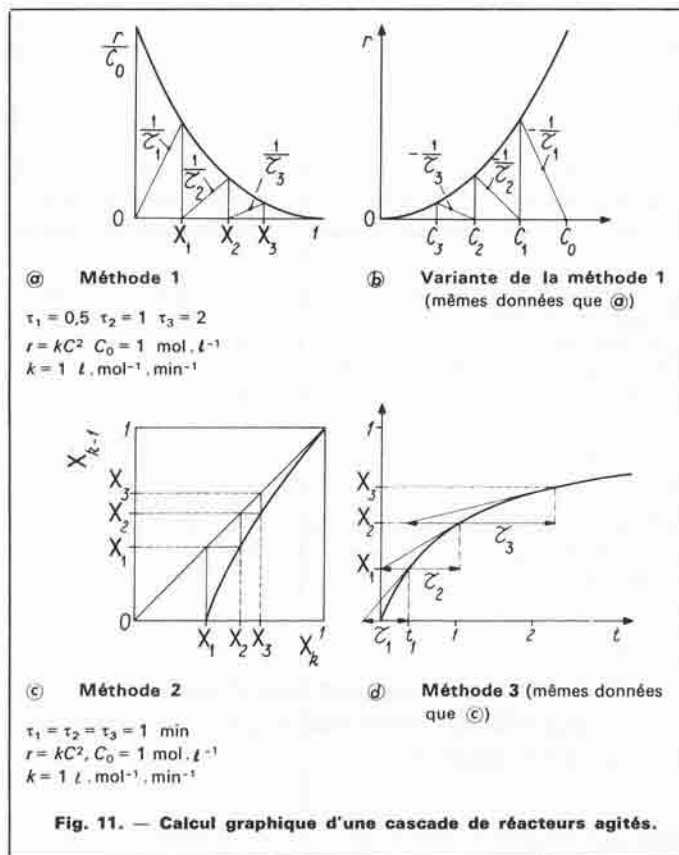


Fig. 11. — Calcul graphique d'une cascade de réacteurs agités.

courbe aux points d'ordonnées $X_1, X_2, \dots, X_k, \dots$ les sous-tangentes ont pour longueur $\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_k$ comme l'indique la figure. La méthode repose sur le fait que $C_0 (dX/dt)_k = r_k$ en réacteur fermé. On voit bien, sur cette construction, que si la courbe $X(t)$ a la concavité tournée vers le bas (ordre positif), τ_1 est supérieur à t_1 en réacteur fermé pour obtenir le même avancement X_1 .

3.3 Réacteur piston à recyclage

Dans certaines applications (réactions du type autocatalytiques, par exemple), il est intéressant de renvoyer une partie du débit sortant d'un réacteur piston à l'entrée de celui-ci (fig. 12). Le **taux de recyclage** R est le rapport du débit de matière recyclée au débit quittant le système. En particulier $R = F_{j3}/F_{j5}$. Prenons la référence à l'entrée. Les bilans à l'entrée et à la sortie de la boucle s'écrivent (fig. 12) :

$$F_{i2} = F_{j5} + F_{j3} \quad \text{et} \quad F_{j1} = F_{j3} + F_{j0} \quad (77)$$

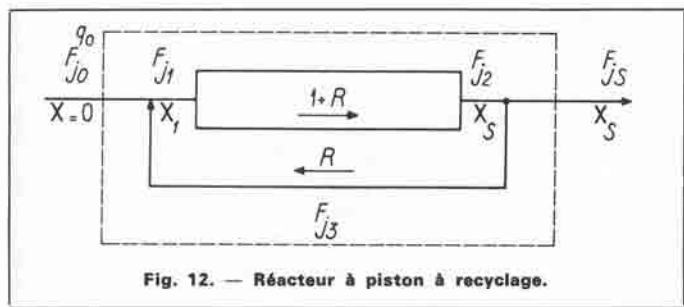
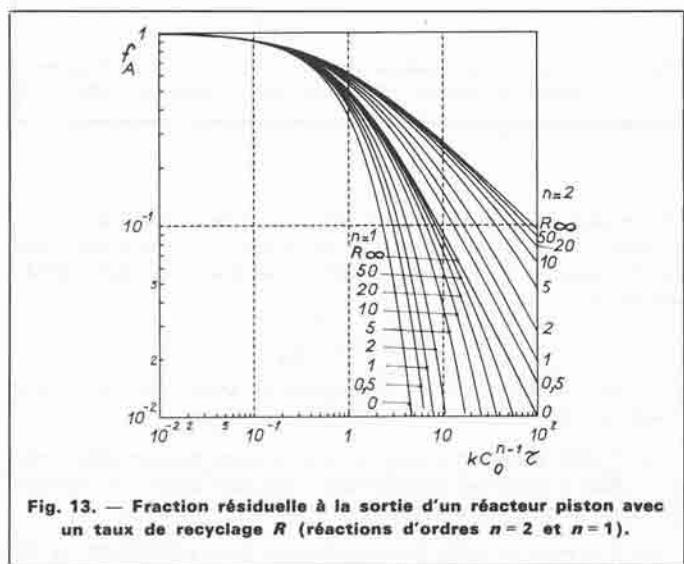


Fig. 12. — Réacteur à piston à recyclage.


 Fig. 13. — Fraction résiduelle à la sortie d'un réacteur piston avec un taux de recyclage R (réactions d'ordres $n=2$ et $n=1$).

Le débit de référence dans le réacteur piston est $q_0 (1 + R)$, de sorte que son équation caractéristique s'écrit :

$$\frac{V_R}{q_0 (1 + R)} = \int_{X_f}^{X_S} \frac{dX}{r}$$

On déduit des équations (77) et de la définition des avancements (équation (8), § 2,212) que

$$X_f = \frac{R}{1 + R} X_S$$

D'où l'équation caractéristique du réacteur piston à recyclage, considéré comme un tout (boucle comprise) :

$$\tau = \frac{V_R}{q_0} = C_0 (1 + R) \int_{\frac{R}{1+R} X_S}^{X_S} \frac{dX}{\frac{R}{1+R} X_S} \quad (78)$$

Lorsque R est faible, le comportement est proche de celui d'un réacteur piston simple. Par contre, lorsque $R \rightarrow \infty$, l'équation (78) est équivalente à $\tau = C_0 X_S / r$, ce qui signifie que le réacteur à recyclage est globalement équivalent à un réacteur agité continu. Cette propriété est mise à profit pour réaliser des réacteurs de mesures cinétiques (réacteur de Temkin). Le réacteur piston à recyclage permet aussi de traiter des réactions autocatalytiques. Il existe alors un taux de recyclage R optimal minimisant le temps de passage. La figure 13 représente les fractions résiduelles $f_A = 1 - X_A$ en fonction des nombres de Damköhler $Da = k_1 \tau$ et $Da = k_2 C_{A0} \tau$ pour les réactions $A \rightarrow$ produits du premier et second ordres isothermes dans un milieu sans dilution dans un réacteur piston à recyclage. En faisant varier R entre zéro et l'infini nous disposons d'un second modèle intermédiaire entre le réacteur piston et le réacteur agité continu.

Exemple d'application : un réacteur piston est le siège d'une réaction du 2^e ordre en phase liquide. Il est muni d'une boucle de recyclage. Le débit de recyclage étant nul, on observe un taux de conversion de 99 %. On règle le taux de recyclage à la valeur $R = 10$. Que devient la conversion ?

D'après la figure 13, $X = 0,99$ et $R = 0$ correspond à $Da = 100$.

Lorsqu'on change le taux de recyclage sans modifier le débit d'entrée/sortie, on ne modifie pas la valeur de $Da = k C_{A0} \tau$. On lit sur la figure 13 que lorsque $R = 10$ et $Da = 100$, $f = 0,062$ d'où $X = 0,938$.

3,4 Rendement et sélectivité d'une transformation à stœchiométrie multiple

3,40. Nous abordons maintenant le cas où plusieurs réactions ont lieu simultanément. L'objectif n'est plus seulement d'obtenir un taux de conversion élevé des réactifs, mais aussi d'atteindre une **distribution optimale des produits**. Cette distribution dépend de facteurs purement chimiques (stœchiométrie, vitesses de réaction, catalyseur), mais aussi de la manière dont est conduite la réaction et du type de réacteur choisi. Avant de dégager des règles d'optimisation, il faut d'abord définir des critères permettant de mesurer quantitativement l'efficacité de la production des substances recherchées.

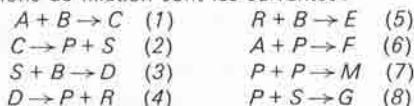
3,41 Graphe représentatif d'un système de réactions.

Le graphe d'un système de réactions est un schéma sur lequel figurent les constituants (dans une position quelconque) et des flèches indiquant les relations topologiques de transformation des constituants les uns dans les autres par les diverses réactions.

Exemple : on a essayé de réaliser, à l'échelle pilote, la synthèse du thiirane (épisulfure d'éthylène) à partir du disulfure de carbone et de l'oxyde d'éthylène. Une étude de laboratoire a permis d'identifier les principales réactions de filiation. En se bornant à 11 constituants principaux

$A =$ disulfure de carbone	} réactifs de départ,
$B =$ oxyde d'éthylène	
$C =$ oxathiolane1,3-2thione,	
$D =$ oxathiolane1,3-2one,	
$E =$ dioxolane1,3-2one,	
$F =$ dithiolane1,3-2thione,	
$G =$ dithiolane1,3-2one,	
$P =$ thiirane, produit recherché,	
$M =$ dimère de P ,	
$R =$ dioxyde de carbone,	
$S =$ oxysulfure de carbone.	

Les réactions de filiation sont les suivantes :



La figure 14 représente le graphe réactionnel correspondant. Le numéro des réactions est indiqué sur chaque flèche.

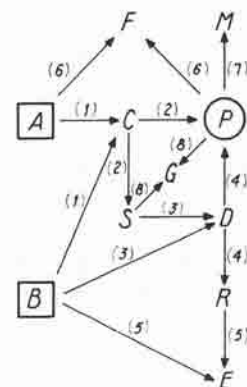


Fig. 14. — Graphe réactionnel de la synthèse du thiirane (P) à partir du disulfure de carbone (A) et de l'oxyde d'éthylène (B).

Revenons au cas général et partons, dans le graphe réactionnel, d'une **matière première clé** A pour aboutir à un **produit recherché** P. Il s'agit de savoir combien de moles de P on peut obtenir **au maximum** en partant d'une mole de A, compte tenu des contraintes stœchiométriques. Pour cela, il faut effectuer une réduction du graphe qui revient à bloquer par la pensée toutes les réactions parasites, à éliminer tous les intermédiaires situés entre A et P et à sommer les processus en parallèle restants. On obtient ainsi le **coefficient stœchiométrique maximal** v tel que :



Lorsque le système de réactions n'est pas trop complexe, ce coefficient v se détermine à vue.

Exemple (fig. 14) : la réduction du graphe s'effectue en bloquant les réactions (5) (6) (7) (8) et en ajoutant les réactions (1) (2) (3) (4). Il vient ainsi :



Pour le couple P/A, $v = 2$, tandis que pour le couple P/B, $v = 1$.

3.42 Définition des rendements et sélectivités.

Considérons une transformation quelconque et faisons le choix d'un couple P/A lié, après réduction du graphe, par la relation (79). Partons de n_{A0} moles de A et supposons que, à un certain degré d'avancement des réactions, l'analyse du mélange donne le résultat suivant : il reste n_A moles de A n'ayant pas réagi, n_P moles de P ont été produites, ainsi qu'une certaine quantité de produits parasites. Introduisons les grandeurs suivantes :

$$\text{taux de conversion de A} \quad X_A = \frac{n_{A0} - n_A}{n_{A0}}$$

$$\text{taux de produit utile P} \quad \Theta_{P/A} = \frac{n_P}{v n_{A0}} \quad (80)$$

$$\text{taux de produits parasites} \quad \Pi = \frac{v [n_{A0} - n_A] - n_P}{v n_{A0}}$$

Il est évident que $X_A = \Theta_{P/A} + \Pi$.

Par définition, $\Theta_{P/A}$ représente le **rendement opératoire global** de la transformation de A en P. Cependant, cette grandeur ne tient pas compte du fait que tout le produit A initial n'a pas réagi. Nous définissons donc le **rendement relatif global** (ou intégral)

$$\Phi_{P/A} = \frac{n_P}{v (n_{A0} - n_A)} = \frac{\Theta_{P/A}}{X_A} \quad (81)$$

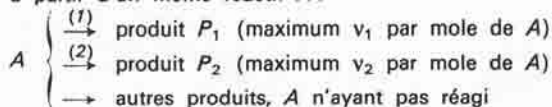
Ce rendement est toujours plus petit que un et caractérise le résultat global de la transformation. Il est intéressant d'introduire une grandeur instantanée (ou ponctuelle) : le **rendement relatif différentiel** $\Phi'_{P/A}$:

$$\Phi'_{P/A} = \frac{\mathcal{R}_P}{-v \mathcal{R}_A}$$

où $\mathcal{R}_P$ et $\mathcal{R}_A$ sont les débits instantanés de production de P et A (équation (37), § 2.33).

Ces divers rendements caractérisent la **distribution des produits**. Pour caractériser la **spécificité des réactions**, on introduit une autre notion : la **sélectivité**.

Soit une transformation pouvant donner deux produits P_1 et P_2 à partir d'un même réactif A :



On définit la **sélectivité globale** (ou intégrale) par :

$$S_{12} = \frac{n_{P1}}{n_{P2}} \cdot \frac{v_2}{v_1}$$

et la **sélectivité instantanée**, ou **ponctuelle**, ou **différentielle** par :

$$S'_{12} = \frac{\mathcal{R}_{P1}}{\mathcal{R}_{P2}} \cdot \frac{v_2}{v_1}$$

Toutes les définitions intégrales précédentes sont évidemment applicables aux réacteurs ouverts en régime permanent, à condition de remplacer les nombres de moles $n_A, n_P, \dots$ par les flux molaires $F_A, F_P, \dots$.

Exemple d'application : reprenons l'exemple de la synthèse du thiirane (fig. 14). Partant de 60 mol de A et 240 mol de B, une expérience a donné les résultats suivants en fin de transformation (en mol) :

$$n_A = 0; \quad n_B = 100; \quad n_P = 85; \quad n_E = 35; \quad n_D = 12; \\ n_M = 3,4; \quad n_G = 4; \quad n_C = 8,7.$$

Par application des définitions (80) et (81), on trouve :

$$\Theta_{P/A} = \Phi_{P/A} = \frac{85}{2 \times 60} = 0,71$$

$$\Theta_{P/B} = \frac{85}{240} = 0,35$$

$$\Phi_{P/B} = \frac{85}{140} = 0,61$$

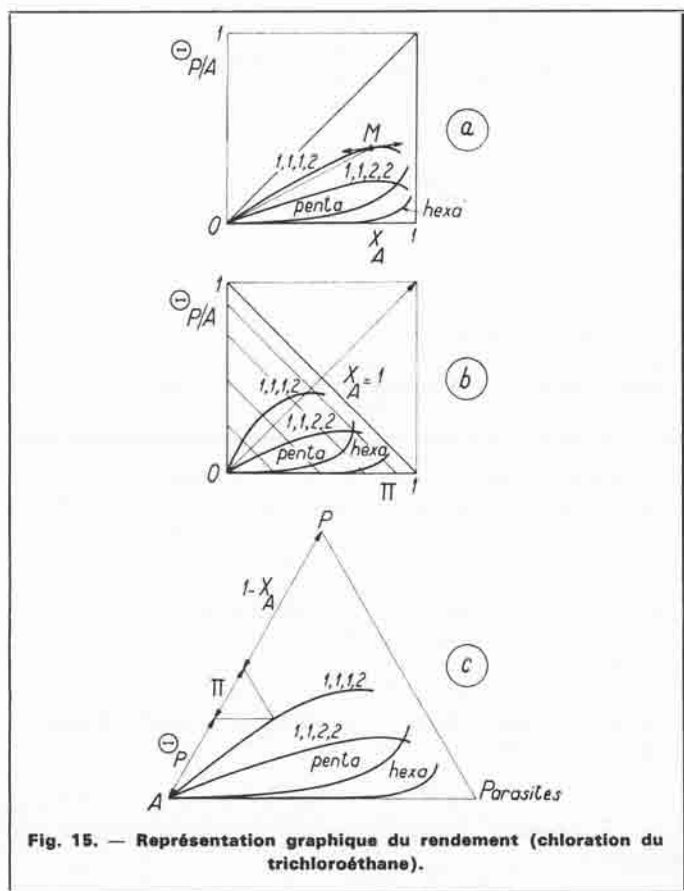


Fig. 15. — Représentation graphique du rendement (chloration du trichloroéthane).

3.43 Représentations graphiques des rendements.

Trois représentations triangulaires des rendements sont couramment utilisées (fig. 15) :

- Ⓐ on porte $\Theta_{P/A}$ en fonction de X_A ;
- Ⓑ on porte $\Theta_{P/A}$ en fonction de Π ;
- Ⓒ on utilise des coordonnées triangulaires équilatérales pour porter $1 - X_A$, Θ_P et Π .

Exemple : une étude expérimentale de la chloration du 1,1,2-trichloroéthane à 60 °C dans un réacteur agité a donné les compositions suivantes à divers avancements :

1,1,2-trichloro	1,1,1,2-tétrachloro	1,1,2,2-tétrachloro	pentachloro
75 %	16 %	8 %	1 %
50 %	30 %	16 %	4 %
25 %	40 %	21 %	12 %
10 %	41 %	21 %	22 %

Représenter les rendements en dérivés tétra, penta et hexachlorés dans les trois diagrammes triangulaires.

Les courbes d'évolution du mélange sont tracées sur la figure 15. L'hexachloroéthane se déduit par différence.

Dans la représentation Ⓐ, le rendement intégral $\Phi_{P/A}$ est la pente de la droite joignant l'origine au point courant M ; le rendement différentiel $\Phi'_{P/A}$ est la pente de la tangente en ce point.

Dans la représentation Ⓑ, les points iso-conversion sont situés sur des parallèles à l'hypoténuse. On peut donc graduer la première bissectrice selon X_A ($X_A = 1$ sur l'hypoténuse).

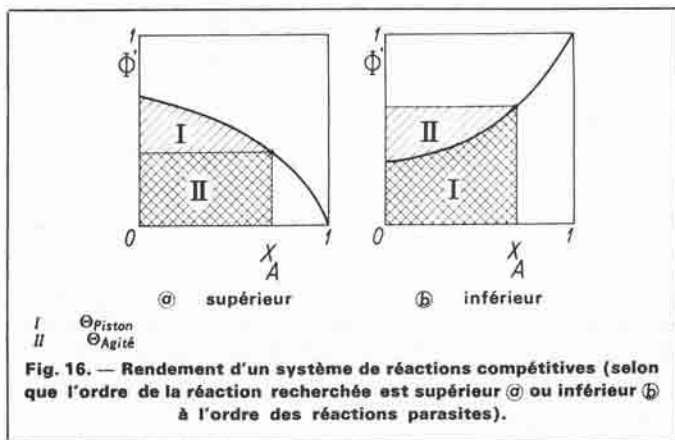


Fig. 16. — Rendement d'un système de réactions compétitives (selon que l'ordre de la réaction recherchée est supérieur Ⓐ ou inférieur Ⓑ à l'ordre des réactions parasites).

3.5 Distribution optimale des produits de réactions compétitives

Tout graphe réactionnel est une combinaison de deux types de processus fondamentaux :

- les processus **parallèles** de réactions **compétitives** :



- des processus **séries** de réactions **consécutives**.

Il est donc intéressant d'étudier le problème de la distribution des produits pour ces processus simples. Commençons par les réactions compétitives.

Un **exemple** est donné par les deux modes de décomposition thermique d'un alcool qui peut donner soit un aldéhyde et de l'hydrogène, soit une oléfine et de l'eau.

D'une manière générale, considérons le schéma :



$$\Phi'_{P/A} = \frac{v_P}{-v_A}$$

(que nous écrirons Φ' pour simplifier) est fonction de X_A seul, puisque tous les produits sont issus de A.

Dans un **réacteur fermé ou piston**, v_P et $-v_A$ sont proportionnels aux accroissements de nombres de moles de P et de A, donc :

$$\Phi' = \frac{dn_P}{-v dn_A} = \frac{d\Theta_P}{dX_A}$$

Il en résulte que :

$$\Theta_P = \int_0^{X_A} \Phi' dX_A \quad \text{et} \quad \Phi_P = \frac{1}{X_A} \int_0^{X_A} \Phi' dX_A$$

Dans un **réacteur agité continu**, v_P et v_A , donc Φ' , sont constants dans tout le volume. Il en résulte que :

$$\Theta_P = \Phi' \cdot X_A \quad \text{et} \quad \Phi_P = \Phi'$$

Ces relations sont traduites graphiquement sur la figure 16 où l'on a porté Φ' en fonction de X_A dans les deux cas où Φ' est fonction décroissante (fig. 16 a) ou croissante (fig. 16 b) de X_A . On voit que dans le premier cas le rendement est meilleur dans un réacteur piston que dans un réacteur agité. Ceci correspond à un ordre réactionnel supérieur, pour la réaction recherchée, à celui des réactions parasites. Les conclusions sont inversées dans le second cas

où les réactions parasites sont d'ordre plus élevé. On représente facilement sur ces figures le rendement dans une cascade de réacteurs agités, qui a un comportement intermédiaire.

Exemple : soient les deux réactions compétitives dans un milieu indilatable



R est le produit recherché. Quelles règles d'optimisation peut-on énoncer en marche isotherme ?

Le rendement relatif différentiel s'écrit :

$$\Phi' = \frac{r_1}{r_1 + r_2} = \frac{k_1}{k_1 + k_2 [C_{A0} (1 - X_A)]^{n_2 - n_1}}$$

En appliquant les critères généraux qui précèdent, on en déduit les recommandations suivantes :

a) les ordres sont différents et $n_1 > n_2$: il faut maintenir C_A élevée en utilisant un réacteur fermé ou un réacteur piston à faible conversion (avantage d'un faible volume) et éliminer les inertes ou opérer sous forte pression en phase gazeuse ; le réactif A non converti doit être séparé puis recyclé à l'entrée ;

b) les ordres sont différents et $n_1 < n_2$: il faut maintenir C_A basse en utilisant un réacteur agité à forte conversion et une alimentation diluée (inconvenient : le volume du réacteur est important) ; il faut résoudre l'équation d'optimisation entre le prix du réacteur et le prix du produit à fabriquer ; on peut également diluer l'alimentation par un important courant de recyclage de produits convertis, et augmenter la proportion d'inertes ou abaisser la pression en phase gazeuse ;

c) les ordres sont égaux $n_1 = n_2$: la distribution des produits est, en principe, indépendante de la concentration ou du type de réacteur.

Si les énergies d'activation sont différentes, on peut modifier le rapport k_1/k_2 en jouant sur la température.

Enfin, on peut chercher un catalyseur spécifique de la réaction (1) mais ceci n'est plus strictement du ressort du génie de la réaction chimique.

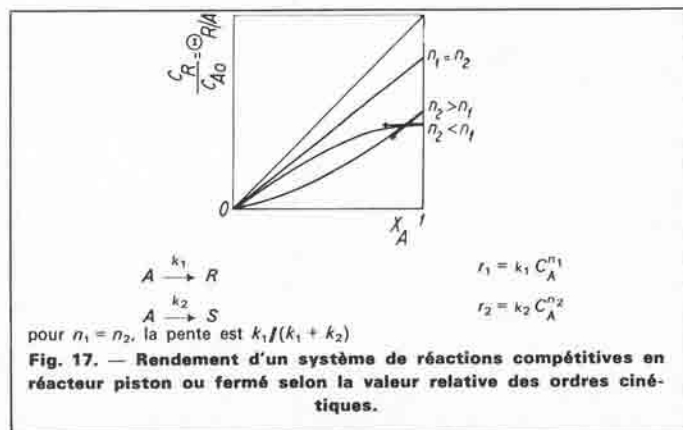
La figure 17 représente qualitativement l'évolution du rendement en réacteur fermé ou en réacteur piston.

En conclusion, le facteur essentiel à considérer dans les réactions compétitives est l'ordre cinétique de la réaction recherchée devant ceux des réactions parasites.

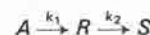
3,6 Distribution optimale des produits de réactions consécutives

3,60 Les réactions consécutives se rencontrent fréquemment et ont une grande importance industrielle.

Citons, par exemple, les substitutions successives en série grasse ou aromatique, certains processus d'oxydation comme $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{HCHO} \rightarrow \text{CO}_2$, les réactions de polymérisation, etc.



Comme pour les réactions parallèles, nous allons dégager les caractéristiques essentielles des processus en série sur un exemple très simple :



On suppose qu'on part de A pur (concentration C_0) et que les réactions sont du premier ordre et sans changement de volume, de vitesses

$$r_1 = k_1 C_A \text{ et } r_2 = k_2 C_R$$

Les résultats qualitatifs que nous énoncerons resteraient valables dans des cas plus compliqués.

3,61 Évolution isotherme en réacteur fermé ou piston.

Soit t le temps de séjour (dans le réacteur fermé ou piston). Comme nous l'avons vu (§ 2,412), on peut établir l'expression des concentrations C_A , C_R , C_S en fonction de t soit par un bilan direct sur les constituants, soit à partir des avancements X_1 et X_2 . Nous ne reviendrons pas sur ce calcul. Les résultats sont les suivants :

$$C_A/C_0 = 1 - X_1 = \exp(-k_1 t)$$

$$C_R/C_0 = X_1 - X_2 = \frac{k_1}{k_2 - k_1} [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)]$$

$$C_S/C_0 = X_2 = 1 - \frac{k_2 \exp(-k_1 t) - k_1 \exp(-k_2 t)}{k_2 - k_1}$$

Le rendement relatif différentiel est :

$$\Phi'_{R/A} = \frac{r_1 - r_2}{r_1} = \frac{k_2 \exp[(k_1 - k_2)t] - k_1}{k_2 - k_1}$$

Et le rendement relatif global :

$$\Phi_{R/A} = \frac{C_R}{C_0 - C_A} = \frac{k_1 [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)]}{(k_2 - k_1) [1 - \exp(-k_1 t)]}$$

Ce rendement est constamment décroissant au cours de la réaction.

Le rendement opératoire $\Theta_{R/A}$, donc la concentration C_R , est maximal lorsque $\Phi'_{R/A} = 0$, c'est-à-dire au temps :

$$t_{\max} = \frac{1}{k_2 - k_1} \log_e \frac{k_2}{k_1}$$

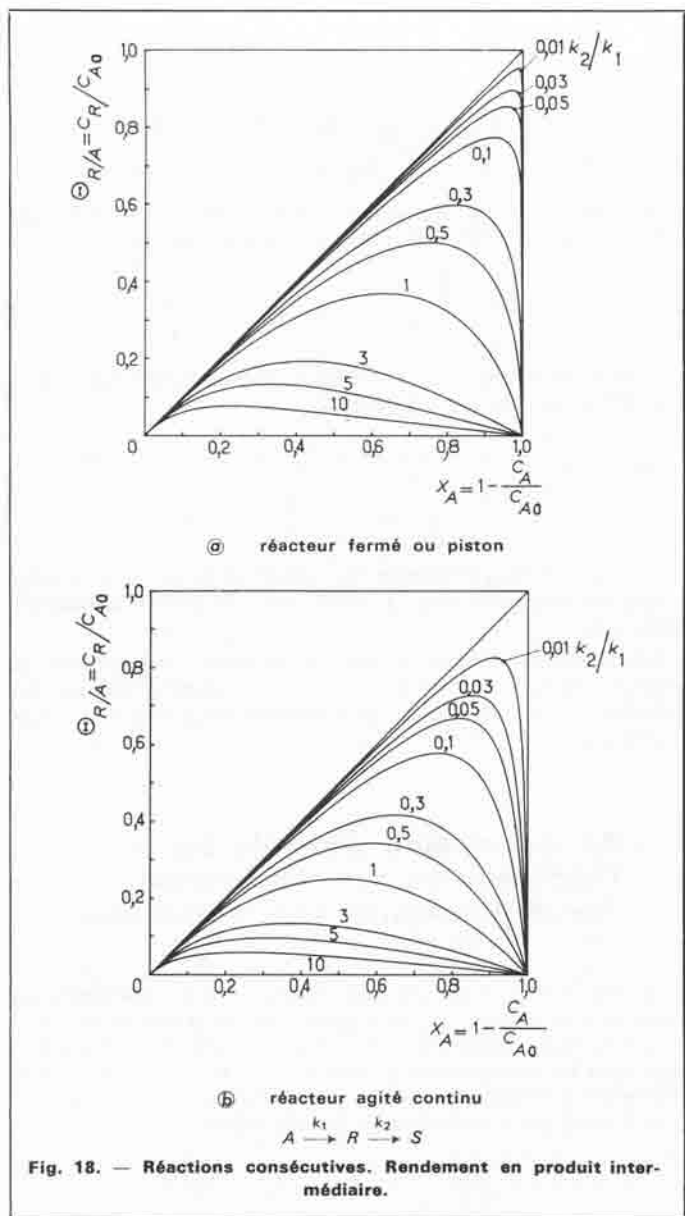
Ce rendement vaut alors :

$$\Theta_{\max} = (C_R/C_0)_{\max} = (k_2/k_1)^{k_2/(k_1 - k_2)} \quad (82)$$

correspondant au taux de conversion de A :

$$X_{A,\max} = 1 - (k_2/k_1)^{k_1/(k_1 - k_2)}$$

La figure 18 a représente $\Theta_{R/A} = C_R/C_0$ en fonction de $X_A = X_1$ pour diverses valeurs du rapport k_2/k_1 . On voit que la production



maximale d'intermédiaire R est d'autant plus importante que ce rapport est plus petit.

Exemple: $k_1 = k_2$.

Le taux de conversion optimal est $X_{A,max} = 0,632$ au temps $t_{max} = 1/k_1$ et le rendement maximal est $\Theta_{max} = 0,368$.

3,62 Évolution isotherme en réacteur agité continu.

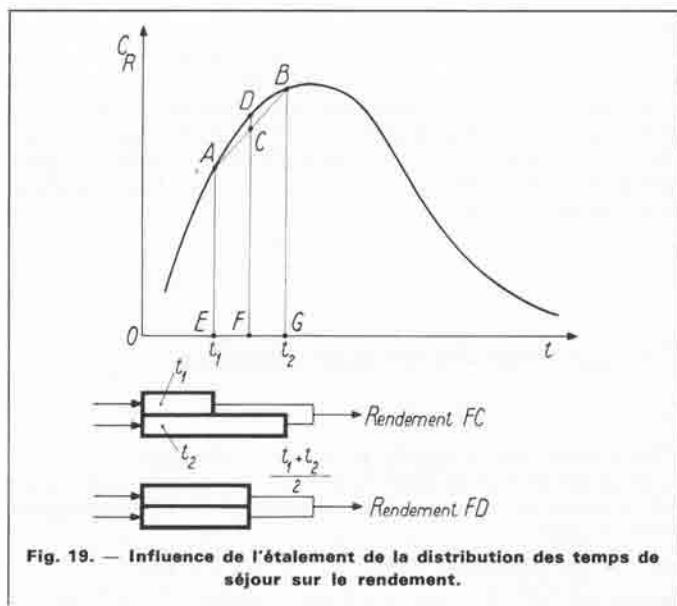
Des bilans de matière très simples ou la résolution des équations caractéristiques permettent d'établir facilement les expressions des concentrations et/ou des avancements en fonction du temps de passage τ (équation (49), § 2,43).

$$C_A/C_0 = 1 - X_1 = \frac{1}{1 + k_1 \tau}$$

$$\Theta_{R/A} = C_R/C_0 = X_1 - X_2 = \frac{k_1 \tau}{(1 + k_1 \tau)(1 + k_2 \tau)}$$

$$C_S/C_0 = X_2 = \frac{k_1 k_2 \tau^2}{(1 + k_1 \tau)(1 + k_2 \tau)}$$

Vérifier qu'une fiche placée en tête de cet article ne modifie pas le présent texte.



Ici, rendements intégraux et différentiels sont confondus :

$$\Phi_{R/A} = \Phi_{R/A}^* = \frac{X_1 - X_2}{X_1} = \frac{1}{1 + k_2 \tau}$$

$\Theta_{R/A}$ est maximal pour la valeur du temps de passage :

$$\tau_{max} = (k_1 k_2)^{-1/2}$$

et vaut :

$$\Theta_{max} = \frac{k_1}{(\sqrt{k_1} + \sqrt{k_2})^2} \quad (83)$$

ce qui correspond au taux de conversion :

$$X_{A,max} = \frac{\sqrt{k_1}}{\sqrt{k_1} + \sqrt{k_2}}$$

La figure 18 b représente $\Theta_{R/A} = C_R/C_0$ en fonction de $X_A = X_1$ pour différentes valeurs de k_2/k_1 .

Exemple: $k_1 = k_2$.

Le maximum de produit R est obtenu avec un temps de passage $\tau_{max} = 1/k_1$ soit une conversion $X_{A,max} = 0,5$, ce qui donne $\Theta_{max} = 0,25$.

La comparaison des figures 18 a et b montre clairement que le rendement maximal en R est moins élevé dans un réacteur agité continu que dans un réacteur fermé ou piston. La différence est d'autant plus accusée que le rapport k_2/k_1 est plus petit.

Exemple: $k_2/k_1 = 0,1$.

Les formules (82) et (83) donnent un rendement opératoire global maximal de 77,4% en réacteur fermé ou piston contre 57,7% seulement en réacteur agité continu.

Ce résultat, obtenu dans un cas particulier simple, est général. Nous énoncerons le théorème suivant :

En marche isotherme, la production optimale d'intermédiaire est obtenue lorsque le mélange évolue d'une manière homogène. Tout mélange de portions de fluide ayant subi des conversions différentes abaisse le rendement en intermédiaire. A la limite, celui-ci peut être nul.

On peut donner une justification de ce théorème en s'appuyant sur la notion de distribution de temps de séjour (§ 4,1 et 4,4).

Soit C_R en fonction du temps dans un réacteur fermé (fig. 19). Considérons deux filets de fluide de même débit correspondant à des temps de séjour t_1 et t_2 voisins dans un réacteur continu. Les concentrations en R à la sortie sont respectivement EA et GB . Le

mélange des effluents de ces deux filets donne une concentration moyenne FC . Si les deux filets avaient eu le même temps de séjour $(t_1 + t_2)/2$, on aurait obtenu une concentration FD . Vu la concavité de la courbe, $FD > FC$. On peut répéter ce raisonnement de proche en proche. Les régions à concavité vers le bas étant largement majoritaires dans la pondération, on démontre ainsi que le maximum de R sera obtenu lorsque tous les filets de fluide auront le même temps de séjour dans le réacteur.

3,7 Transformations mixtes

Ces transformations mettent en jeu une combinaison simple de réactions en série et en parallèle. Un cas particulier intéressant est celui des réactions **consécutives-concurrentes** ou **séries-parallèles** du type :



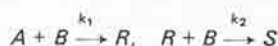
qui sont en série du point de vue de la filiation $A \rightarrow R \rightarrow S \rightarrow T$ et en parallèle du point de vue de la consommation de B .

Les exemples de réactions consécutives que nous avons cités (§ 3,6) sont en fait, dans le cas général, des réactions consécutives-concurrentes (il n'y aurait guère comme réactions consécutives pures que les transformations radioactives).

Citons, **par exemple**, la chloration, la nitration du benzène, la chloration des alcanes, les réactions d'addition d'oxydes éthyléniques sur les donneurs de protons, et les polymérisations, mettant en œuvre des centaines de milliers des réactions en série à partir d'un même monomère.

On comprend ici que la proportion en produits intermédiaires, et donc la distribution des masses moléculaires, puisse dépendre fortement du degré de mélange de l'amorceur et du monomère.

A titre d'exemple, considérons les réactions consécutives-concurrentes du second ordre, isothermes et sans dilution :



de vitesses $r_1 = k_1 C_A C_B$ et $r_2 = k_2 C_R C_B$

$$\text{Posons } x = \frac{C_A}{C_{A0}}, \quad y = \frac{C_B}{C_{A0}}, \quad z = \frac{C_R}{C_{A0}},$$

$$M = \frac{C_{B0}}{C_{A0}}, \quad K = \frac{k_2}{k_1}$$

en réacteur fermé (ou piston avec $t = \tau$), les équations de bilan s'écrivent :

$$\begin{aligned} -\frac{dx}{dt} &= k_1 C_{A0} xy \\ \frac{dz}{dt} &= k_1 C_{A0} xy - k_2 C_{A0} yz \\ y &= M - 2 + 2x + z \end{aligned}$$

avec, pour $t = 0$, $x = 1$, $y = M$, $z = 0$.

On obtient facilement z en fonction de x en divisant membre à membre les deux premières équations :

$$z = \frac{x^K - x}{1 - K}$$

z passe par un maximum en fonction de x , dont les coordonnées sont $x_{\max}$ et $z_{\max}$ tels que :

$$\log_e x_{\max} = \frac{1}{K-1} \log_e (1/K)$$

$$\log_e z_{\max} = \frac{K}{K-1} \log_e (1/K)$$

d'où :

$$x_{\max}/z_{\max} = K$$

Ceci permet la détermination expérimentale de K . L'évolution de x en fonction de t s'en déduit de manière implicite :

$$k_1 C_{A0} t = \int_x^1 \frac{dx'}{x' \left[M - 2 + 2x' + \frac{x'^K - x'}{1 - K} \right]}$$

On peut ensuite trouver y en fonction de t par résolution d'une équation différentielle du second ordre :

$$y \frac{d^2 y}{dt^2} - \left[\frac{dy}{dt} \right]^2 + (k_1 + k_2) C_{A0} y^2 \frac{dy}{dt} + k_1 k_2 y^3 C_{A0}^2 [y - M + 2] = 0$$

$$t = 0 \quad y = M \quad \frac{dy}{dt} = -k_1 M C_{A0}$$

Le lecteur établira facilement les équations de bilan de matière dans le cas du réacteur agité. On obtient alors un système d'équations algébriques.

Dans le cas de réactions mixtes plus complexes, la résolution des systèmes d'équations cinétiques se fait avantageusement par des méthodes de simulation. C'est là un domaine de choix pour le calcul analogique.

3,8 Conclusion générale sur l'optimisation des rendements. Fonctionnements non isothermes

En marche isotherme, on peut résumer l'étude précédente en disant que le mélange en retour défavorise les intermédiaires dans les processus consécutifs $A \rightarrow R \rightarrow S$ et les réactions d'ordre le plus élevé dans les processus compétitifs $A \rightarrow R, A \rightarrow S$. Il est toutefois des systèmes où un certain degré de mélange en retour est souhaitable comme dans le schéma de Van de Vusse :



où R est le produit souhaité et où la réaction (2) est d'ordre *plus élevé* que la réaction (1).

C'est également le cas des réactions autocatalytiques du type :



Le mélange en retour accélère la réaction (3) par un apport de R .

Considérons maintenant le cas d'une réaction exothermique en marche non isotherme. Si l'on assimile la chaleur à un produit de la réaction, il peut se faire que le mélange en retour apporte de la chaleur et accélère la réaction (réaction autothermique). Dans certains cas, même pour une réaction unique $A \rightarrow B$, un réacteur agité adiabatique peut s'avérer plus efficace qu'un réacteur piston. De même, les règles de sélectivité que nous avons énoncées pour une marche isotherme (§ 3,6) se trouvent complètement modifiées. Par exemple, pour les processus $A \xrightarrow{(1)} R \xrightarrow{(2)} S$, suivant les valeurs des chaleurs de réaction et des énergies d'activation, un réacteur agité adiabatique peut se révéler plus sélectif qu'un réacteur piston dans la production de R . Il est toutefois impossible de dégager des règles générales et tous les cas d'espèce doivent être examinés. Le lecteur trouvera des exemples intéressants de ces comportements dans l'ouvrage de J. J. Carberry [I. b. 6].

4 Modélisation de la circulation et de la mise au contact du mélange réactionnel dans les réacteur réels

4.1 DESCRIPTION DES ÉCOULEMENTS RÉELS : concepts d'âge, d'espérance de vie et de temps de séjour

Nous avons vu (§ 2) que l'approche théorique du fonctionnement des réacteurs chimiques utilisant le concept de *réacteur idéal* fait appel à deux types d'écoulement simples dans les réacteurs en régime permanent :

- l'écoulement *piston* caractérisé par un temps de séjour unique pour toutes les molécules,

- l'écoulement en *mélange parfait* où les temps de séjour sont a priori quelconques et où l'on suppose la composition uniforme en tout point.

L'association de telles zones au moyen de courants convenables permet de décrire des dispositifs plus complexes : mélangeurs en cascade, réacteur piston à recyclage, qui laissent prévoir une méthode de construction de modèles d'écoulement.

Toutefois, dans un réacteur réel, les molécules séjournent dans le volume réactionnel pendant des temps t_s qui dépendent notamment du profil hydrodynamique et de la géométrie du réacteur. Ces temps peuvent s'écarter notablement du temps de séjour moyen $\bar{t}_s$. De même, dans un milieu hétérogène, les temps de contact entre phases peuvent être variables lors de la traversée du réacteur.

Il existe donc une **distribution des temps de séjour**, ou des temps de contact, et cette dispersion a une influence sur les performances chimiques du réacteur.

Le but de ce paragraphe est d'abord d'étudier les distributions de temps de séjour 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 de temps de séjour au moyen de modèles représentatifs adaptés en particulier à l'extrapolation. Puis nous utiliserons ces informations, conjointement à la connaissance de la cinétique chimique, pour prévoir les performances du réacteur. Le sujet est traité d'une manière très claire dans plusieurs ouvrages de synthèse [1. b. 7, 8, 9].

Dans tout ce qui suit, la notion de *réacteur* est prise dans un sens très large. Les méthodes que nous allons décrire s'appliquent en effet à toute portion d'espace traversée par des éléments mobiles qui y séjournent pendant des durées variables : appareils industriels, bassins fluviaux, organes d'un être vivant, autoroute la veille d'un week-end, etc. C'est le mérite de Danckwerts en 1953 [1. b. 10] d'avoir proposé une approche systématique de ce problème en définissant des fonctions de distribution aisément accessibles à l'expérience. Ces mesures fournissent, sur la circulation du fluide dans le réacteur, une information beaucoup plus globale que celle que fournit l'approche analytique de la mécanique des fluides.

Considérons une molécule à l'intérieur d'un réacteur ouvert de section d'entrée E et de section de sortie S (fig. 20). On définit l'**âge interne** α de la molécule comme le temps qui s'est écoulé depuis qu'elle a franchi la surface d'entrée E du réacteur, son **espérance de vie** λ comme le temps qui lui reste à passer dans le réacteur avant de franchir la surface de sortie S et son **temps de séjour** t_s ,

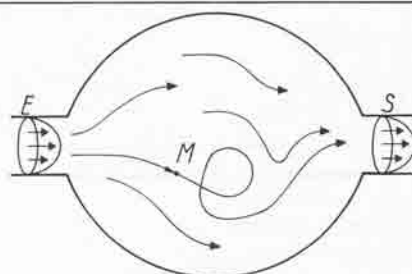


Fig. 20. — Age, espérance de vie et temps de séjour d'un élément de fluide dans un réacteur ouvert.

comme le temps qu'elle aura passé au total dans le réacteur. Ce temps n'est autre que l'**âge dans le courant de sortie** et l'on a d'une manière générale :

$$t_s = \alpha + \lambda$$

Ce langage est emprunté en partie à la description des populations d'êtres vivants.

Il existe une fonction de distribution des âges internes locale $\psi(\alpha, x, y, z, t)$ telle que $\psi(\alpha, x, y, z, t) d\alpha dx dy dz$ est la fraction des molécules internes présentes à l'instant t dans le volume $dV_R = dx dy dz$ avec un âge compris entre α et $\alpha + d\alpha$.

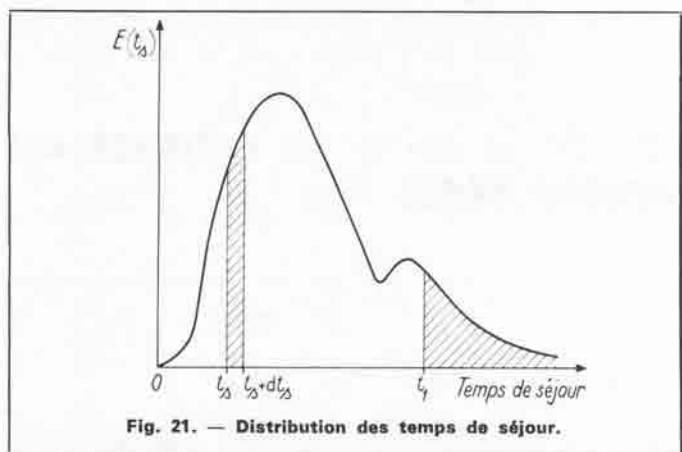
On s'intéresse en pratique à des systèmes pour lesquels s'appliquent une ou plusieurs des hypothèses restrictives suivantes :

- l'écoulement est en régime permanent ;
- l'écoulement est *déterministe*, c'est-à-dire qu'il ne fait pas intervenir de processus aléatoires macroscopiques comme des basculements de filets, des créations de tourbillons, du moins à grande échelle de temps et d'espace car il est clair qu'un processus aléatoire stationnaire rapide semblable à la turbulence sera perçu comme quasi-déterministe à l'échelle de l'expérimentateur ;
- le fluide est incompressible ;
- l'écoulement à travers les sections d'entrée E et de sortie S se fait uniquement par convection forcée, à l'exclusion de toute diffusion et de tout mélange en retour ;
- les conduites d'entrée/sortie sont de petit diamètre devant les dimensions du réacteur et l'écoulement y est de type piston.

4.2 PRINCIPALES FONCTIONS DE DISTRIBUTION

Distribution des temps de séjour (DTS)

Plaçons-nous dans les hypothèses a) b) d) (§ 4.1). La fonction la plus importante est la **distribution des temps de séjour** $E(t_s)$ (en abrégé **DTS**), telle que $E(t_s) dt_s$ est la fraction du débit de sortie contenant des molécules d'âge compris entre t_s et $t_s + dt_s$ (fig. 21 p. 2).



On voit, d'après cette définition, que :

$$E(t_s) = \frac{\iint_S u \psi dS}{\int_S u dS}$$

où u est la vitesse du fluide en différents points de S .

Les conditions de *normation* impliquent que :

$$\int_0^\infty E(t_s) dt_s = 1$$

La quantité $\int_{t_1}^\infty E(t_s) dt_s$ représente la fraction de fluide ayant séjourné plus longtemps que t_1 dans le réacteur. $E(t_s)$ peut aussi être assimilée à la densité de probabilité du temps de séjour t_s dans le débit de sortie.

Une autre fonction de distribution concerne globalement tout le volume interne. La **distribution des âges internes** $I(\alpha)$ est telle que $I(\alpha) d\alpha$ est la *fraction du volume interne* contenant des molécules d'âge compris entre α et $\alpha + d\alpha$. Dans les mêmes hypothèses que précédemment :

$$I(\alpha) = \frac{1}{V_R} \iiint_{V_R} \psi dV_R$$

$I(\alpha)$, qui a également la dimension d'une densité de probabilité, est en général une fonction décroissante de α .

En 1963, Naor et Shinnar [I. b. 19] ont introduit une fonction plus subtile : la **fonction intensité** $\Lambda(\alpha)$ ou $\Lambda(t_s)$ telle que $\Lambda(\alpha) d\alpha$ représente la fraction de la population d'âge α qui sortira dans l'intervalle de temps $d\alpha$ immédiatement postérieur. On peut dire aussi que Λ représente, dans chaque classe d'âge, la fraction de population d'espérance de vie nulle ($\alpha = t_s$).

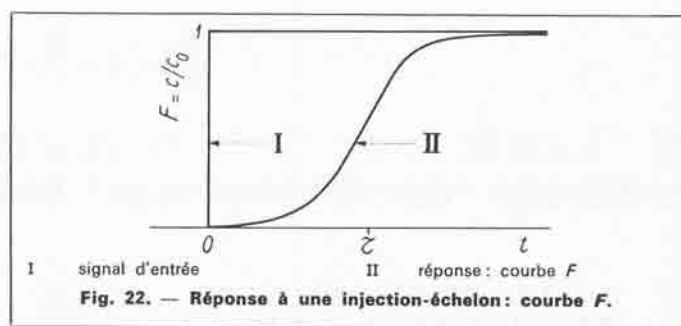
A partir d'une distribution caractéristique, on peut définir des **moments**. Par exemple, à partir de la DTS, on définit le moment d'ordre n autour de l'origine par :

$$\mu_n = \int_0^\infty t_s^n E(t_s) dt_s \quad (84)$$

En particulier $\mu_1 = \bar{t}_s$ est la **moyenne**, ou **temps de séjour moyen** des molécules dans le réacteur. Le moment d'ordre n autour de la moyenne, ou **moment centré** est défini par :

$$\mu'_n = \int_0^\infty (t_s - \bar{t}_s)^n E(t_s) dt_s$$

En particulier, $\mu'_2 = \sigma^2 = \mu_2 - \mu_1^2$ est la **variance** de la distribution, qui caractérise son étalement, autour de la moyenne. μ'_3 marque l'asymétrie de la distribution.



4,3 DÉTERMINATION EXPÉRIMENTALE DE LA DTS AU MOYEN DE TRACEURS

4,30 La méthode des traceurs consiste à *marquer* les molécules entrant dans le réacteur, et à suivre leur histoire jusqu'à la sortie, en particulier en les dénombrant dans le courant de sortie en fonction du temps. Pour cela, on utilise un traceur qui peut être un traceur radioactif, un colorant, ou toute substance de mêmes propriétés hydrodynamiques que le fluide, mais décelable par une propriété physique caractéristique telle que conductivité électrique, thermique, etc.

On applique, à l'aide du traceur, un certain *signal* à l'entrée du réacteur, de manière à ne pas perturber le régime d'écoulement, et on examine sa *réponse* à la sortie. On en déduit des renseignements sur le comportement interne du fluide. Dans les systèmes où l'entrée et la sortie n'ont pas une section négligeable, le marquage aussi bien que la détection doivent prendre en compte la pondération en flux : injection homocinétiq. dans toute la section droite avec la vitesse locale du fluide, détection représentative de la moyenne sur les débits (concentration de mélange). Lorsque cela est possible, il est préférable d'injecter et de détecter le traceur dans des zones rétrécies où la valeur du nombre de Reynolds est élevée et où règne donc une turbulence spontanée assurant la condition de mélange. Des mesures qui ne respecteraient pas ces précautions seraient dépourvues de signification.

4,31 Injection-échelon ou purge-échelon : courbe F

Dans une *injection-échelon*, la concentration du traceur passe brusquement de 0 à c_0 dans l'alimentation à l'instant $t = 0$. Dans une *purge-échelon*, l'injection permanente et établie de traceur est brusquement interrompue à l'instant initial.

Soit c la concentration du traceur à la sortie après une injection-échelon. La courbe donnant la fraction $F = c/c_0$ de fluide marqué en fonction du temps est, par définition, la **courbe F** (Danckwerts) [I. b. 10] (fig. 22).

Supposons le fluide incompressible (hypothèse c) § 4,1) et plaçons-nous à un instant t après une injection-échelon. La fraction de volume interne occupée par du fluide marqué est celle qui est plus *jeune* que t , soit $\int_0^t I(\alpha) d\alpha$. De même, dans le courant de sortie, la fraction de débit marquée est celle qui a un temps de séjour plus

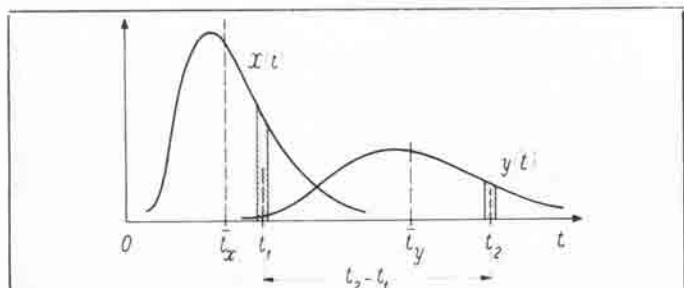


Fig. 23. — Réponse à une impulsion quelconque: convolution.

petit que t , soit $\int_0^t E(t_s) dt_s$. Le bilan du traceur s'écrit donc :

$$qc_0 = qc + \frac{d}{dt} \left[V_R c_0 \int_0^t I(\alpha) d\alpha \right]$$

d'où les relations :

$$1 = F + \tau I(t) \quad (85)$$

$$\text{et} \quad F = \int_0^t E(t_s) dt_s \quad (86)$$

Une expérience d'injection-échelon donne donc accès à la fonction $I = (1 - F)/\tau$ et à la fonction $E = dF/dt$. La réponse à une purge-échelon dessine directement la forme de I . Nous voyons aussi que I et E sont liées et représentent la même information.

4,32 Injection-impulsion

Elle consiste à injecter une quantité donnée de traceur (disons n moles) à l'entrée du réacteur, pendant un temps très court devant le temps de passage τ ($< 0,01 \tau$). Soit $c(t)$ la concentration de traceur relevée à la sortie. A l'instant t , la quantité de traceur qui est sortie du réacteur depuis le début de l'expérience est celle qui a un temps de séjour inférieur à t :

$$\int_0^t qc dt = n \int_0^t E(t_s) dt_s$$

On en déduit $E(t) = (q/n) c(t)$. Posons $c_0 = n/V_R$, concentration qu'aurait le traceur uniformément réparti dans tout le volume, et introduisons, avec Danckwerts, la fonction $C(t) = c/c_0$. Nous obtenons la DTS :

$$E(t) = (1/\tau) C(t) \quad (87)$$

Les expressions (85), (86), (87) résument les relations qui existent entre les diverses distributions et les réponses à des injections typiques. On démontre que la fonction intensité est également liée à E et I :

$$\Lambda(t) = (1/\tau) E(t)/I(t)$$

4,33 Injection de forme quelconque. Le réacteur en tant que système linéaire

Les notions mathématiques utilisées ici sont étudiées dans les articles *Analyse harmonique* et *Calcul symbolique* (rubrique Mathématiques du traité Généralités).

Lorsque deux filets de fluide véhiculant des flux F_1 et F_2 d'un constituant non réactif se mélangent, ils donnent naissance à un filet véhiculant le flux $F_1 + F_2$. Le processus de mélange à l'intérieur d'un réacteur est donc un processus linéaire. Le signal de concentration de traceur à la sortie du réacteur, suite à une injection de

forme quelconque, peut donc être considéré comme la réponse d'un système linéaire à une perturbation du signal d'entrée.

Soient un signal de concentration $x(t)$ à l'entrée et la réponse correspondante $y(t)$ en sortie. Nous supposons ces signaux normés par n/q , de sorte que

$$\int_0^\infty x(t) dt = \int_0^\infty y(t) dt = 1$$

$E(t)$ est la **réponse impulsionnelle** du réacteur à une injection impulsion-unité $x(t) = \delta(t)$. Si $x(t)$ est de forme quelconque, on obtient la réponse $y(t)$ en sommant les contributions de toutes les composantes de $x(t)$ (fig. 23) :

$$y(t_2) = \int_0^{t_2} x(t_1) E(t_2 - t_1) dt_1 \quad (88)$$

ce qui exprime que y est le **produit de convolution** de x par E : $y = x * E$. Introduisons les transformées de Laplace :

$$X(s) = \int_0^\infty \exp(-st) x(t) dt, \quad Y(s) = \int_0^\infty \exp(-st) y(t) dt$$

$$\text{et} \quad G(s) = \int_0^\infty \exp(-st) E(t) dt \quad (89)$$

La relation (88) se traduit par :

$$Y(s) = X(s) \cdot G(s) \quad (90)$$

$G(s)$ est la **fonction de transfert** du réacteur. Une relation absolue analogue existe entre les **transformées de Fourier** de ces grandeurs ($s = i\omega$).

En comparant la définition des moments (84) et celle de la fonction de transfert (89), il est facile d'établir la **relation de Van der Laan** :

$$\mu_n = (-1)^n \lim_{s \rightarrow 0} \frac{\partial^n G}{\partial s^n} \quad (91)$$

Soient $\bar{t}_x$, $\bar{t}_y$, σ_x^2 et σ_y^2 les moyennes et variances des signaux d'entrée et de sortie (fig. 23). En appliquant la relation de Van der Laan à l'équation (90), on établit les résultats suivants :

$$\begin{aligned} \bar{t}_y &= \bar{t}_x + \bar{t}_R \\ \sigma_y^2 &= \sigma_x^2 + \sigma_R^2 \end{aligned} \quad (92)$$

Ceci signifie que le temps de séjour moyen $\bar{t}_y$ et la variance σ_y^2 de la distribution des temps de séjour s'obtiennent par différence entre les expressions correspondantes relatives aux signaux de sortie et d'entrée. On peut donc exploiter des mesures avec des formes d'injection quelconques, ou bien relever les deux réponses $x(t)$ et $y(t)$ à une même injection effectuée en amont du réacteur : c'est la **méthode des deux mesures** proposée pour la première fois par Aris [l. b. 32]. L'opération qui consiste à tirer $E(t)$ d'un couple x, y à partir des relations (88) ou (90) s'appelle une **déconvolution**. Elle n'est nécessaire que si l'on veut effectivement disposer de la réponse impulsionnelle mais nous verrons plus loin (§ 4,74) que l'ajustement d'un modèle mathématique d'écoulement peut se faire à partir d'un couple x, y sans déconvolution. Une propriété très importante, en pratique, des équations (88), (90) ou (92) est que si les signaux x et y sont enregistrés avec des appareils identiques ayant eux-mêmes des propriétés de systèmes linéaires, la déformation introduite par les appareils de mesure s'élimine dans l'opération qui fournit $G(s)$, $E(t)$ ou ses moments.

Plus généralement, on est ramené au problème de l'identification d'un système linéaire et de sa fonction de transfert. On a reconnu la technique de la **réponse impulsionnelle** (courbe C), de la **réponse**

indicielle (courbe F) et de l'impulsion imparfaite (couple x, y). On peut aussi utiliser la **réponse en fréquence** (mesure du gain et du déphasage de la réponse à une sinusoïde permanente), ou les **méthodes de corrélation** entre signaux d'entrée/sortie aléatoires.

Nous renvoyons à ce sujet le lecteur aux traités spécialisés de dynamique des systèmes, dont toutes les techniques sont transposables aux mesures de temps de séjour [I. b. 11].

4,4 VISUALISATION DES DTS PAR LE MODÈLE DES FILETS EN PARALLÈLE

On peut se représenter le fluide en écoulement dans le volume libre V_R avec un débit q comme formé d'une multitude de filets en écoulement piston caractérisés chacun par un temps de parcours (ou temps de séjour) t . Classons par la pensée ces filets par **temps de séjour croissants** et empilons-les en parallèle de façon que le fluide entre simultanément dans tous les filets et ressorte progressivement à des temps croissants de bas en haut. Supposons, de plus, que le fluide circule dans les filets empilés avec la même vitesse u . La longueur de chaque filet est alors proportionnelle au temps de séjour t_s . Dans le filet de temps de séjour compris entre t_s et $t_s + dt_s$, on injecte la fraction de débit $dq/q = E(t_s) dt_s$. Nous obtenons la figure 24 a où l'on a porté en abscisse t_s et en ordonnée la fraction de débit ayant un temps de séjour plus petit que t_s . L'extrémité des filets dessine alors la courbe $F(t_s)$. Cette représentation est un support très utile au raisonnement. Elle permet de retrouver concrètement toutes les relations entre fonctions de distribution au moyen de considérations géométriques élémentaires. Nous l'utiliserons dans la suite de ce paragraphe.

4,5 DTS DANS LES RÉACTEURS IDÉAUX (FLUIDE INCOMPRESSIBLE)

Un réacteur piston se comporte comme un retard pur. Toutes les molécules ont le même temps de séjour $t_s = \tau = V_R/q$. La distribution des temps de séjour (DTS) est un pic aigu et très étroit situé au temps τ , $E(t) = \delta(t - \tau)$. La réponse à un échelon est un échelon décalé de τ , $F(t) = H(t - \tau)$ où H est la fonction échelon unité de Heaviside.

Examinons le cas du réacteur parfaitement agité continu. Introduisons une bouffée de traceur dans le réacteur. La concentration passe instantanément à c_0 , puis évolue suivant l'équation :

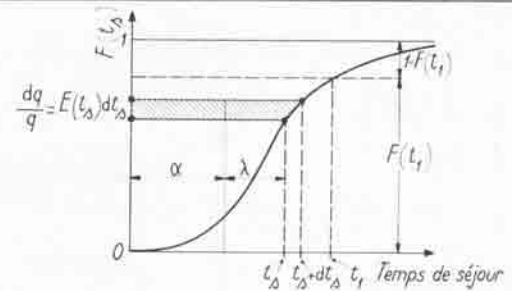
$$0 = V_R \frac{dc}{dt} + qc$$

On en déduit facilement $E(t) = (1/\tau) c/c_0$:

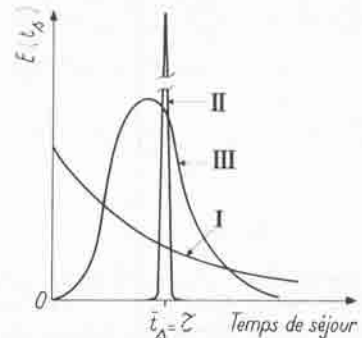
$$E(t) = (1/\tau) \exp(-t/\tau)$$

et

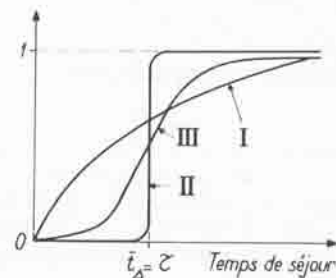
$$F(t) = 1 - \exp(-t/\tau)$$



(a) modèle des filets en parallèle



(b) fonction de fréquence



(c) répartition intégrale

mélangeur parfait
II réacteur piston
III réacteur quelconque

Fig. 24. — Distribution des temps de séjour (DTS).

Ces relations sont typiques d'un système dynamique du premier ordre.

C'est le mélangeur parfait qui a la DTS la plus étalée. Le temps de séjour le plus probable est $t_s = 0$. Toutes les molécules présentes dans le secteur ont une égale probabilité de sortie. Au bout d'un temps égal à 3τ , il reste encore 5% des molécules initialement présentes et il faut monter à 5τ pour que cette fraction soit inférieure à 1%.

Dans un réacteur réel, on observe en général des courbes intermédiaires entre les deux comportements limites (fig. 24 b et c).

Exemple d'application : on considère un réacteur tubulaire de rayon R parcouru par un fluide en écoulement laminaire établi, en l'absence de toute diffusion. Quelle est la DTS dans ce réacteur ?

Soit $y = r/R$ la distance radiale réduite à l'axe du tube. Le profil de vitesse laminaire est parabolique $u = u_0 (1 - y^2)$ et la vitesse moyenne est $\bar{u} = u_0/2$. Soit L la longueur du tube. Le temps de passage est, par définition, $\tau = L/\bar{u}$. Le fluide situé à une dis-

tance relative y de l'axe a un temps de séjour

$$t = L/u = \tau / [2(1 - y^2)].$$

Par définition de la DTS (§ 4.2) :

$$E(t) dt = \frac{dq}{q} = \frac{u \cdot 2\pi r dr}{u \cdot \pi R^2} = 4y(1 - y^2) dy$$

En observant que le plus petit temps de séjour possible est $t = \tau/2$ correspondant au filet central, on obtient ainsi :

$$E(t) = \frac{\tau^2}{2t^3} H\left(t - \frac{\tau}{2}\right)$$

La DTS est constituée par un front raide à $t = \tau/2$ suivi d'une décroissance en t^{-3} . En réalité, la raideur des fronts est arrondie par la diffusion radiale, mais on observe effectivement les pics à fronts raides et pointus suivis d'une queue en chromatographie en colonnes capillaires. Ceci suppose que le détecteur est sensible au flux de traceur. Le lecteur vérifiera que si le détecteur est sensible à la concentration moyenne dans une section droite ou le long d'un diamètre du tube, la réponse impulsionnelle n'est plus égale à l'expression $E(t)$ précédente.

4,6 INTERPRÉTATION DES MESURES DE DTS

Accès à des paramètres hydrodynamiques et diagnostics de mauvais fonctionnement

Supposons que les 5 hypothèses énoncées (§ 4,1) soient vérifiées. Si tout le volume interne V_R est accessible au fluide, le temps de passage $\tau = V_R/q$ est égal au temps de séjour moyen $\bar{t}_s$. En effet, le long d'un filet (fig. 24 a), $dV_R/dq = t_s$ et comme $dq/q = E(t_s) dt_s$, il en résulte que

$$dV_R/q = t_s E(t_s) dt_s$$

ce qui conduit bien à l'égalité $\tau = \bar{t}_s$ en sommant sur tous les temps de séjour.

Considérons maintenant une injection-impulsion dans un réacteur fermé à la diffusion et parcouru en régime permanent par un fluide incompressible. Soit $y(t)$ le relevé expérimental de la courbe $C(t)$ en unités arbitraires, par exemple sur une bande d'enregistrement. Plusieurs renseignements peuvent être obtenus à partir d'une telle mesure, suivant la richesse des informations dont on dispose.

a) On ne connaît ni la quantité de traceur injectée, ni la concentration absolue à la sortie. On ne dispose que de $y(t)$. Soit $S = \int_0^\infty y(t) dt$ la surface sous la courbe. La DTS est obtenue par *normalisation* :

$$E(t) = y(t)/S$$

On peut seulement en déduire le temps de séjour moyen

$$\bar{t}_s = \frac{1}{S} \int_0^\infty t y(t) dt \quad (93)$$

b) On connaît, de plus, la quantité n de traceur injectée et le détecteur de sortie est étalonné en concentrations absolues $y(t) = c(t)$.

Du bilan de traceur $n = \int_0^\infty q c dt$, on déduit le débit volumique :

$$q = n/S$$

On calcule ensuite le volume accessible au fluide V_a à partir du temps de séjour moyen déterminé comme précédemment (équation (93)) :

$$V_a = q \bar{t}_s$$

c) On connaît, en outre, le volume géométrique V_R du réacteur et le débit q_0 par des mesures directes. On peut ainsi calculer $\tau = V_R/q_0$ et le comparer à $\bar{t}_s$. Si $\bar{t}_s < \tau$, ceci peut être l'indice de l'existence d'un volume mort ou stagnant V_m tel que $V_R = V_a + V_m$:

$$\frac{V_m}{V_R} = 1 - \frac{\bar{t}_s}{\tau}$$

S'il y a un lent échange de fluide entre le volume accessible et le volume stagnant, la courbe $y(t)$ présente une trainée, et la coupure entre V_a et V_m n'est pas franche : $\bar{t}_s$ dépend de l'erreur de troncature commise en négligeant, dans l'équation (93), la portion finale de la trainée. A la limite, on devrait trouver $\bar{t}_s = \tau$ si toute la trainée était parfaitement prise en compte.

Si $\bar{t}_s > \tau$, ceci peut signifier qu'il existe un court-circuit, et que le pic initial correspondant au débit de court-circuit q_c a échappé à l'enregistrement : $q_0 = q + q_c$ et

$$\frac{q_c}{q_0} = 1 - \frac{\tau}{\bar{t}_s}$$

Il faut alors refaire l'injection en portant son attention sur les tout premiers instants de la réponse. S'il s'agit d'une injection-impulsion, on observe un pic de court-circuit sortant immédiatement. La surface rapportée à la surface totale sous la courbe donne q_c/q_0 . S'il s'agit d'une injection-échelon, ou d'une purge-échelon, on observe un décrochement immédiat, dont la hauteur rapportée à celle de l'échelon total est égale à ce même rapport.

Ces quelques indications montrent que les mesures de distributions de temps de séjour à l'aide de traceurs constituent un outil de diagnostic très précieux, qui donne accès à des paramètres difficiles à mesurer par des méthodes directes. Industriellement, lorsque l'état du mélange réactionnel interdit les mesures physico-chimiques in situ (suspensions, bouillies agressives, etc.), on a recours à des traceurs radioactifs (à des doses compatibles avec les normes de sécurité). Les émetteurs γ se prêtent, en particulier, à une détection à travers les parois du réacteur ou des canalisations.

4,7 MODÉLISATION DES ÉCOULEMENTS NON IDÉAUX

4,70 Ayant obtenu, par la méthode des traceurs, une courbe expérimentale de distribution des temps de séjour (DTS), on se pose en général le problème de rendre compte de l'allure observée au moyen

d'un modèle hydrodynamique simple, utilisable commodément par la suite pour prédire la conversion et pour servir de base à l'extrapolation du réacteur.

4,71 Modèle à dispersion axiale

Ce modèle, qui s'applique dans le cas d'un faible écart à l'écoulement piston, repose sur la superposition d'un écoulement piston convectif de vitesse u et d'une dispersion aléatoire obéissant formellement à la loi de Fick. Le flux axial est donné par :

$$F = uc - D \frac{\partial c}{\partial z}$$

D est un coefficient de dispersion phénoménologique qui dépend à la fois du fluide, du régime d'écoulement et de la structure géométrique du réacteur.

Par exemple, dans un lit de garnissage constitué de particules de diamètre équivalent d_p , la succession des séparations et réunions des filets de fluide interstitiels produit une dispersion aléatoire caractérisée par une dispersion axiale D_A et une dispersion radiale D_R . Les corrélations classiques du génie chimique [I. b. 12] donnent ces dispersions sous forme de nombres de Bodenstein $Bo_A = ud_p/D_A$ et $Bo_R = ud_p/D_R$.

Bo_R est de l'ordre de 10 à 11 et Bo_A varie entre 0,5 et 2 suivant les valeurs des nombres de Reynolds et de Schmidt. Dans un tube vide en régime laminaire, Taylor [I. b. 33] puis Aris [I. b. 34] ont montré que :

$$D = \mathfrak{D} + \frac{u^2 d_t^2}{192 \mathfrak{D}}$$

où $\mathfrak{D}$ est la diffusivité moléculaire et d_t le diamètre du tube. Le lecteur trouvera des corrélations relatives à d'autres situations [I. b. 8].

Il faut maintenant établir l'expression de la distribution des temps de séjour en fonction de D . La conservation du traceur s'exprime par l'équation de la diffusion :

$$D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} = u \frac{\partial c}{\partial z} + \frac{\partial c}{\partial t} \quad (94)$$

On effectue une injection-impulsion de traceur à l'entrée en $z = 0$. On cherche la réponse $c(t)$ en $z = L$, à la sortie du réacteur. La DTS est donnée par $E(t) = (1/\tau) c/c_0$ où $\tau = L/u$, c_0 étant, comme nous l'avons vu (§ 4,32), la concentration du traceur supposé réparti dans tout le volume. La solution de l'équation (94) dépend des conditions aux limites, c'est-à-dire des hypothèses sur la dispersion qui règne en $z = 0$ et $z = L$. On distingue ainsi :

- a) le réacteur illimité, ou ouvert à la dispersion : il n'y a aucune discontinuité du flux de dispersion à l'entrée et à la sortie ;
- b) le réacteur clos, ou fermé à la dispersion : en amont et en aval, le fluide n'est transporté que par convection pure ;
- c) le réacteur semi-illimité, ou semi-ouvert à la dispersion soit vers l'amont, soit vers l'aval.

La résolution mathématique du problème sort du cadre de cet article. Le lecteur intéressé se reportera aux références [notamment

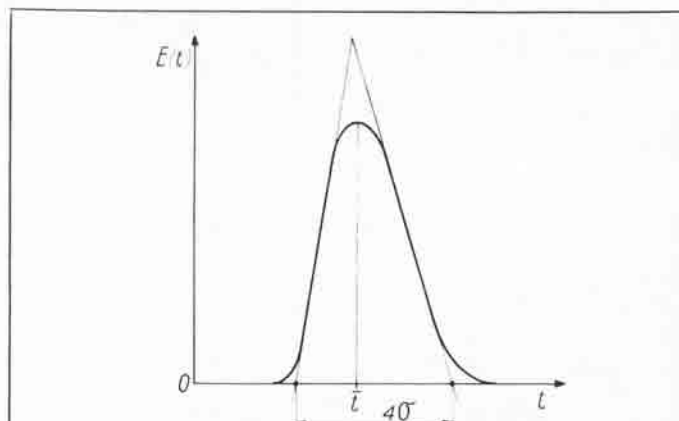


Fig. 25. — Détermination approximative de la variance à partir des tangentes d'inflexion dans le cas d'une faible dispersion axiale.

I. b. 8 et 9]. Les expressions obtenues sont souvent compliquées. La plus simple correspond à l'hypothèse a) (réacteur illimité) :

$$E(t) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{P}{\pi \tau t}} \exp \left[-\frac{P(\tau - t)^2}{4\tau t} \right] \quad (95)$$

A côté du temps de passage τ , on voit apparaître le paramètre adimensionnel caractéristique P , ou nombre de Péclet $P = uL/D$. En écoulement piston pur, $D = 0$ et $P = \infty$. Lorsque l'écart à l'écoulement piston est faible (disons pour $P > 100$), les DTS correspondant aux différentes conditions aux limites citées sont quasiment indiscernables. La distribution (95) ressemble alors beaucoup à une gaussienne. La moyenne $\bar{t}$ est très voisine de τ et la variance vaut sensiblement :

$$\sigma^2 = \frac{2\tau^2}{P} \quad (96)$$

L'écart relatif entre ces valeurs approchées et les valeurs rigoureuses est de l'ordre de $1/P$. Il est alors très facile de déterminer le paramètre P à partir de la réponse à une injection-impulsion : les deux tangentes d'inflexion au pic déterminent à la base une durée qui est très voisine de 4σ (fig. 25). La position du maximum est voisine de $\bar{t}$ d'où P par application de la relation (96) qui ne nécessite même pas un étalonnage en temps (le rapport $\sigma/\bar{t}$ suffit).

Lorsque P est nettement inférieur à 100 (disons vers $P = 10$), les conditions aux limites commencent à intervenir fortement, et il faut se reporter aux expressions exactes. Mais l'utilisation du modèle à dispersion axiale n'est pas toujours justifiée physiquement aux très petites valeurs de P . A noter que, dans les conditions du réacteur fermé à la dispersion, $P = 0$ correspond au mélangeur parfait ($D = \infty$). Ce modèle permet donc une interpolation continue entre les deux régimes extrêmes d'écoulement, ce qui est aussi le cas du modèle suivant.

4,72 Modèle des mélangeurs en cascade

Nous avons vu (§ 3,2) que la cascade de réacteurs agités permettait de réaliser la transition entre les performances du réacteur agité unique et celles du réacteur piston. On peut tenter de représenter l'écoulement du fluide dans un réacteur réel en assimilant celui-ci à une cascade de J réacteurs agités en série de même volume. Ce modèle a une base physique simple : on peut, par exemple, assimiler les espaces vides entre les grains d'un lit de garnissage à une série de petits

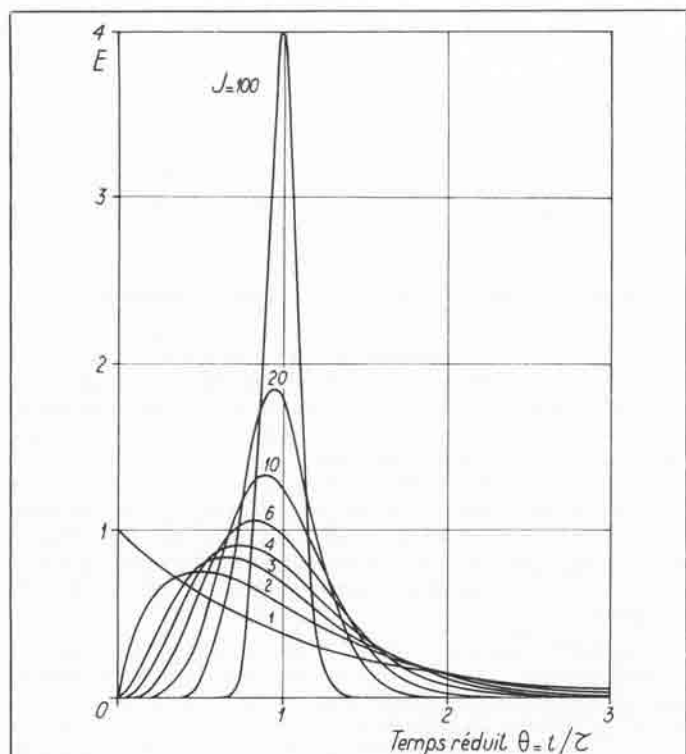


Fig. 26. — Courbes de distribution des temps de séjour. Modèle des mélangeurs en cascade.

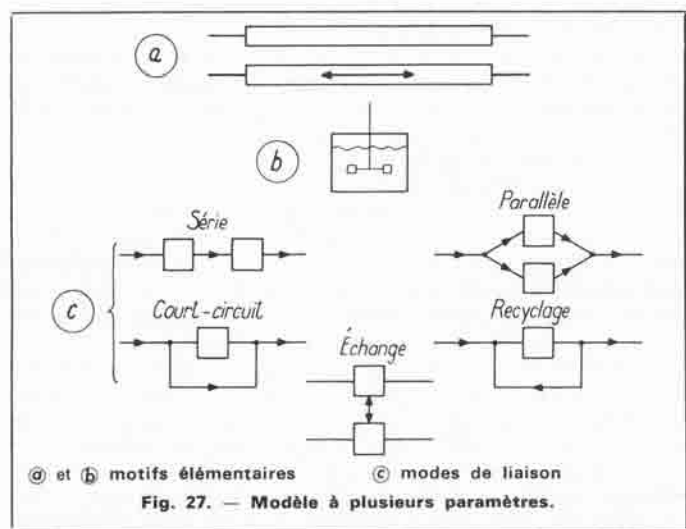


Fig. 27. — Modèle à plusieurs paramètres.

réacteurs successifs où la turbulence réalise un mélange uniforme.

Le bilan transitoire dans un mélangeur de rang k de la cascade s'écrit :

$$qc_{k-1} = qc_k + \frac{V_R}{J} \frac{dc_k}{dt}$$

ce qui correspond à la fonction de transfert :

$$\bar{c}_k / \bar{c}_{k-1} = g(s) = [(1 + \tau s)/J]^{-1}$$

De proche en proche, pour toute la cascade :

$$G(s) = [(1 + \tau s)/J]^{-J}$$

dont l'original dans le domaine du temps réel est la distribution des

temps de séjour. C'est une distribution gamma (ou de Poisson) :

$$E(t) = \left(\frac{J}{\tau}\right)^J \frac{t^{J-1} \exp(-Jt/\tau)}{(J-1)!} \quad (97)$$

$J = 1$ correspond, bien entendu, au réacteur agité continu unique. Lorsque $J \rightarrow \infty$, on se rapproche de l'écoulement piston et les courbes de DTS sont voisines de gaussiennes symétriques (fig. 26).

La formule (97) peut servir de base à la représentation empirique des DTS expérimentales à l'aide d'un seul paramètre. Oubliant la signification physique initiale, il est possible de généraliser cette formule au cas d'un paramètre J non entier. Il faut alors remplacer la factorielle $(J-1)!$ par la fonction gamma

$$\Gamma(J) = \int_0^\infty e^{-x} x^{J-1} dx$$

La moyenne et la variance sont ici rigoureusement :

$$\bar{t} = \tau \quad \text{et} \quad \sigma^2 = \tau^2/J \quad (98)$$

Le maximum a lieu à l'abscisse $t_{\max} = \tau[1 - (1/J)]$.

Le modèle à dispersion axiale et le modèle des mélangeurs en cascade sont d'essence différente. En particulier, la matière peut remonter le courant par diffusion dans le premier alors qu'elle ne le peut pas dans le second. Néanmoins, surtout à J et P élevés, il est possible de faire coïncider partiellement les réponses et d'établir une équivalence entre les paramètres. En comparant les équations (98) et (96) et en observant que $P=0$ lorsque $J=1$ dans le cas d'un réacteur fermé à la dispersion, on aboutit à une équivalence approximative entre les 2 modèles :

$$P = 2(J-1)$$

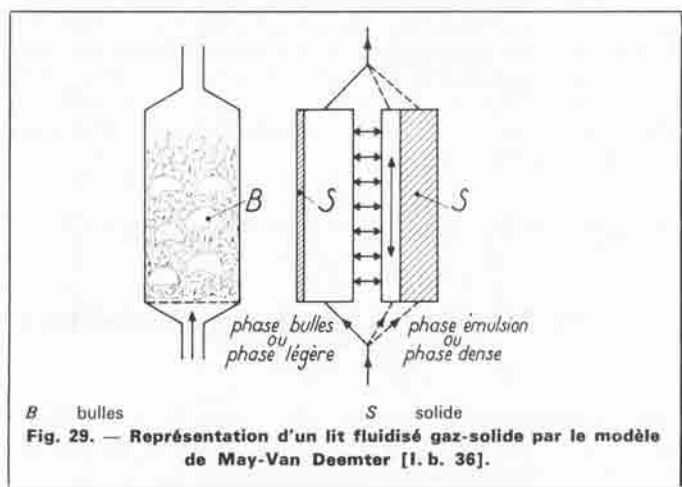
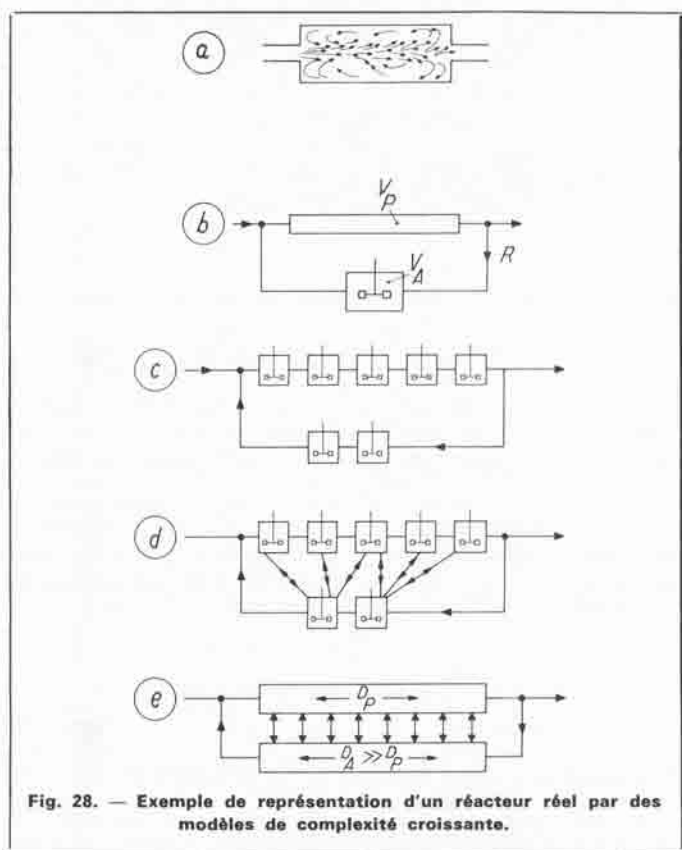
Cette équivalence donne de très bon résultats pour $J > 100$.

4,73 Modèles à plusieurs paramètres

Pour rendre compte du comportement de réacteurs réels où l'écoulement est complexe, on a été amené à compliquer les modèles élémentaires en associant (fig. 27) :

- a) des zones où l'écoulement est supposé de type simple ;
 - écoulement piston pur ou avec dispersion axiale (fig. 27 a),
 - zones stagnantes où le fluide ne circule pratiquement pas et s'échange lentement avec les zones voisines (fig. 27 b) ; ces zones stagnantes occupent du volume sans presque participer aux distributions, où elles se manifestent souvent par la présence d'une queue ;
- b) des modes de liaison entre ces zones (fig. 27 c) :
 - associations en série, en parallèle ;
 - courants de court-circuit, d'échange, de recyclage.

En associant ces éléments, on obtient un graphe dépendant de plusieurs paramètres, qui permet d'approcher le comportement réel et de rendre compte des courbes C expérimentales. Imaginons qu'on ait, par exemple, à rendre compte de la distribution des temps de séjour dans le réacteur schématisé sur la figure 28 a (p. 8). Un jet de



fluide issu de la tubulure d'entrée atteint l'ajutage de sortie tout en se dispersant partiellement dans le volume du réacteur. La description détaillée du profil hydrodynamique est extrêmement compliquée. Le premier modèle qu'on peut proposer est celui d'un écoulement piston (le jet) rebouclé sur un mélangeur en recyclage (le fluide qui s'écrase et se mélange en retour).

Ce modèle (fig. 28 b) est à deux paramètres : le rapport des volumes et le taux de recyclage R . Mais on peut être tenté d'affiner la description et de tenir compte d'une certaine dispersion axiale dans le courant direct et dans le recyclage. Il faut alors ajouter deux paramètres de dispersion, par exemple les nombres de mélangeurs J_A et J_P (fig. 28 c).

Une description encore plus réaliste ferait en outre intervenir des courants d'échange de matière entre les deux courants (fig. 28 d) [Clegg et Coates, I. b. 35], et il serait sans doute plus commode de

revenir dans ce cas à des écoulements piston à dispersion axiale (fig. 28 e).

On obtient alors un modèle à 5 paramètres, ce qui constitue un nombre de degrés de liberté bien trop élevé au regard de la seule information contenue dans une courbe de *DTS*, à moins qu'on ait des renseignements annexes sur la structure du système (par exemple le rapport des volumes) : on arrivera toujours à ajuster une courbe expérimentale avec 5 paramètres libres, sans que le résultat ait une signification autre que mathématique. On voit, sur cet exemple, que la construction et l'identification de modèles d'écoulement reposent sur des compromis entre la finesse de représentation que l'on recherche et les informations dont on dispose ou le but que l'on recherche.

De nombreux auteurs ont proposé des modèles de ce type. Par exemple, on s'est préoccupé de modéliser les réacteurs à lits fluidisés gaz-solide. Ce problème a fait l'objet d'innombrables travaux, étant donné la difficulté d'extrapolation de ces réacteurs. On sait que le gaz s'élève dans le lit sous forme de grosses bulles qui se renouvellent et viennent crever à la surface bouillonnante. Deux familles de modèles ont été proposées :

— des modèles hydrodynamiques [Davidson et Harrison I. b. 26] ;

— des modèles phénoménologiques dont le prototype est celui de May-Van Deemter [I. b. 36]. L'écoulement du gaz est décrit de la manière suivante (fig. 29) : le gaz de la phase légère est supposé en écoulement piston et s'échange avec le gaz de la phase dense, en écoulement très lent, soumis à une dispersion axiale. Le modèle est à 3 paramètres : importance relative des deux phases, coefficient de transfert entre phases et critère de dispersion axiale dans la phase dense. L'expansion du lit donne le volume de gaz total. La suppression brusque du débit de gaz se traduit d'abord par un effondrement des bulles dont la mesure donne le volume de la phase légère. Des expériences faites avec des traceurs permettent de déterminer les deux autres paramètres : on constate en fait, qu'il faut considérer deux hypothèses limites où le rôle essentiel est joué soit par le transfert de matière entre phases, soit par la dispersion axiale. Les paramètres ainsi déterminés ne se relient pas facilement aux caractéristiques physiques du système. La méthode d'extrapolation consiste à construire des *maquettes froides* de tailles différentes (diamètres, hauteurs), avec des grains de nature différente, et à établir dans chaque cas des corrélations semi-empiriques entre les paramètres du modèle et les dimensions de l'installation. On trouvera un excellent exemple d'application réussie de cette méthode à un réacteur d'oxychloration dans les comptes rendus du 2^e Symposium International de Génie de la Réaction Chimique (Amsterdam, 1972, Elsevier).

4,74 Ajustement des modèles aux résultats expérimentaux

Ayant imaginé un modèle d'écoulement en se fondant sur l'observation du réacteur réel (§ 4.73), on écrit les équations de bilan en régime transitoire. On en déduit la fonction de transfert $G^*(s, p_i)$ dépendant des paramètres inconnus p_i du modèle. Grâce à la relation (91) de Van der Laan, on calcule aussi les moments $\mu_n^*(p_i)$ en fonction

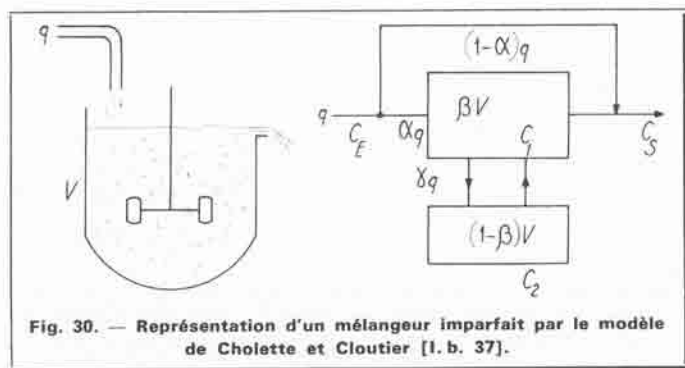


Fig. 30. — Représentation d'un mélangeur imparfait par le modèle de Cholette et Cloutier [I. b. 37].

des paramètres. Dans les cas simples, on peut obtenir l'expression analytique de la DTS (réponse impulsionnelle) $E^*(t, p_i)$, qui est l'original de la transformée $G^*(s, p_i)$. Dans les cas plus complexes, il existe des algorithmes permettant l'inversion numérique de $G^*(s, p_i)$ (transformée de Fourier rapide par exemple).

Les expressions théoriques sont confrontées aux valeurs déterminées expérimentalement. On recherche les meilleures valeurs des p_i conduisant à l'écart minimal (par exemple au sens des moindres carrés) entre les valeurs expérimentales et celles du modèle :

- dans le **domaine de Laplace** : on calcule $G(s)$ expérimentale d'après la relation (89) ou (90) en donnant à s une suite de valeurs réelles ; mais la coïncidence dans le domaine de Laplace n'assure pas forcément une coïncidence dans le domaine réel ;
- dans le **domaine de Fourier** : on cherche à faire coïncider les parties réelles et imaginaires de $G(i\omega)$ expérimentale et de $G^*(i\omega, p_i)$; la coïncidence est alors assurée dans le domaine réel ;
- dans le **domaine réel**, par ajustement de $E^*(t, p_i)$ à $E(t)$ si l'on dispose de la réponse impulsionnelle ; sinon, on utilise l'intégrale de convolution (88) et on ajuste les p_i de manière à retrouver $y(t)$ à partir de l'entrée $x(t)$ expérimentale.
- à partir de l'expression des moments, en résolvant les équations $\mu_n = \mu_n^*(p_i)$.

Toutes ces méthodes, surtout la dernière, ne sont applicables en toute sécurité que si le modèle comporte 2 ou 3 paramètres p_i inconnus. Au-delà, il est toujours possible de parvenir à un ajustement mathématique sans aucune garantie.

Nous ne détaillons pas plus avant ces méthodes d'ajustement optimal, que le lecteur trouvera exposées dans des ouvrages de dynamique des systèmes et d'optimisation [I. b. 13].

Exemple d'application : Cholette et Cloutier [I. b. 37] ont proposé de représenter un réacteur agité continu réel par un modèle comprenant une zone en mélange parfait, une zone stagnante et un courant de court-circuit (fig. 30).

Dans une cuve agitée de 300 dm³, parcourue par un débit de 5 dm³/min, on effectue une expérience de purge-échelon avec un traceur coloré. On obtient les résultats suivants (c = concentration en sortie, c_0 = concentration initiale) :

t (min)	c/c_0	t (min)	c/c_0
5	0,64	35	0,25
10	0,55	40	0,22
15	0,47	45	0,18
20	0,40	50	0,16
25	0,34	55	0,135
30	0,29	60	0,115

Peut-on en déduire la fraction stagnante et le débit de court-circuit ?

Supposons, a priori, négligeable le courant de recyclage dans la zone stagnante, qui apparaît comme réellement morte ($\gamma \approx 0$).

Établissons d'abord l'expression de la fonction de transfert $G(s)$. Soient X et Y les transformées de Laplace des signaux d'entrée et de sortie et soit $G_1(s)$ la fonction de transfert de la zone bien agitée. Il vient :

$$Y = (1 - \alpha) X + \alpha G_1(s)$$

$$G_1(s) = \left(\frac{\beta}{\alpha} \tau s + 1 \right)^{-1}$$

$$G(s) = 1 - \alpha + \beta \left(\frac{\beta}{\alpha} \tau s + 1 \right)^{-1}$$

On en déduit la réponse à une purge-échelon (symétrique de la réponse à une injection-échelon) :

$$P = c/c_0 = \alpha \exp \left[- \frac{\alpha}{\beta} \frac{t}{\tau} \right]$$

ici,

$$\tau = 300/5 = 60 \text{ min}$$

En portant le logarithme de P en fonction de t , on trouve une droite dont l'ordonnée à l'origine permet de calculer $\alpha = 0,75$. La pente est $-\alpha/(\beta\tau) = -0,03125$ d'où $\beta = 0,4$. Il y a donc 60 % de zone morte et 25 % du débit en court-circuit.

4,8 INFLUENCE DE LA NON-IDÉALITÉ DE L'ÉCOULEMENT SUR LES PERFORMANCES

4,81 Processus cinétiques linéaires

Si la vitesse de la réaction est une fonction linéaire de la concentration, les résultats des expériences avec traceurs suffisent à prédire la conversion à la sortie du réacteur, la loi cinétique étant connue par ailleurs. En effet, l'avancement de la réaction ne dépend, dans ce cas, que du temps pendant lequel la réaction s'est poursuivie. On peut donc recourir, pour le calculer, à la seule connaissance de la distribution des temps de séjour, représentée par exemple par le modèle des filets en parallèle (§ 4,4).

Si nous connaissons l'évolution de la concentration en fonction du temps $C(t_s)$ (obtenue, par exemple, en intégrant l'équation cinétique en réacteur fermé, équation (68), § 2,441), la réunion de tous les courants issus des filets donnera une concentration de sortie $\bar{C}$ telle que :

$$q\bar{C} = \int_{\text{filets}} C(t_s) dq$$

soit, puisque

$$dq = qE(t_s) dt_s$$

$$\bar{C} = \int_0^\infty C(t_s) E(t_s) dt_s$$

On montre facilement que cette pondération par la DTS s'étend aux avancements :

$$X = \int_0^\infty X_{RF}(t) E(t) dt \quad (99)$$

L'indice RF indique que $X_{RF}(t)$ est solution de l'équation caractéristique (41) du réacteur fermé (notons que nous nous plaçons toujours dans l'hypothèse d'un fluide incompressible).

Exemple : réaction du 1^{er} ordre. Un groupe de molécules qui séjourne pendant un temps t est converti avec un avancement

$$X_{RF} = 1 - \exp(-kt)$$

Dans un réacteur piston $E(t) = \delta(t - \tau)$ d'où, en appliquant la relation (99) :

$$X_{RP} = 1 - \exp(-k\tau)$$

Dans un réacteur agité $E(t) = (1/\tau) \exp(-t/\tau)$ d'où, en appliquant la même relation :

$$X_{RA} = k\tau / (1 + k\tau)$$

On retrouve bien les résultats obtenus par des bilans directs.

Si $G(s)$ désigne la fonction de transfert de l'écoulement, on montre, à partir de l'équation (99), que, pour une réaction d'ordre un de constante k :

$$X = 1 - G(k)$$

Par contre, lorsque la loi de vitesse n'est pas linéaire en concentration, la relation entre l'avancement et le temps fait intervenir des concentrations. Pour un temps de séjour donné, l'avancement peut être plus ou moins grand, suivant l'état de dilution dans lequel s'est trouvé le mélange réactionnel au cours de son histoire. En d'autres termes, à une même loi de distribution des temps de séjour, peuvent correspondre des avancements différents. Danckwerts l'a montré dans un exemple classique où l'écoulement est représenté par une zone en écoulement piston en série avec une zone en mélange parfait : selon que le piston est placé avant ou après le mélangeur, la conversion est plus élevée ou plus basse pour des réactions d'ordre $n > 1$ (et inversement) bien que la DTS soit inchangée.

4,82 Utilisation des modèles d'écoulement

La représentation de l'écoulement non idéal par un modèle reposant sur des bases physiques sérieuses ne fournit pas seulement une bonne image de la distribution des temps de séjour. Le modèle postule, en outre, un certain schéma hydrodynamique qui s'approche, en le simplifiant, de l'écoulement réel. Il y a donc toutes chances, en calculant la conversion chimique prévue par le modèle, d'obtenir un résultat proche de la réalité. Ce calcul n'offre pas de difficulté car nous avons vu que les motifs composant les modèles sont en général des réacteurs idéaux.

Considérons, par exemple, le modèle de Cholette et Cloutier d'un mélangeur réel (fig. 30). Soit $r(C)$ la vitesse de décomposition d'un réactif A en produits. Les paramètres α , β , et γ ayant la signification indiquée sur la figure, le calcul de la concentration de sortie C_S résulte des trois équations de bilan :

$$\alpha q C_E - \beta V r(C_1) = \alpha q C_1 + \gamma q (C_1 - C_2)$$

$$\gamma q (C_1 - C_2) - (1 - \beta) V r(C_2) = 0$$

$$C_S = (1 - \alpha) C_E + \alpha C_1$$

Un autre exemple est celui de l'écoulement piston à dispersion axiale (§ 4,71). En présence d'une réaction de consommation de vitesse r , l'équation de bilan s'écrit :

$$D \frac{d^2 C}{dz^2} = u \frac{dC}{dz} + r$$

La concentration C à la sortie s'en déduit moyennant des conditions aux limites convenables. Par exemple, avec une réaction du 1^{er} ordre $r = kC$ et un réacteur fermé à la dispersion, on obtient, en posant :

$$a = [(1 + 4k\tau)/P]^{1/2}$$

P étant le nombre de Péclet axial :

$$f = C/C_0 = \frac{4a \exp(P/2)}{(1+a)^2 \exp(aP/2) - (1-a)^2 \exp(-aP/2)}$$

Le lecteur vérifiera que la fraction résiduelle f est intermédiaire entre celle du réacteur piston pur ($P = \infty$) $f_p = \exp(-k\tau)$ et celle du réacteur agité ($P = 0$) $f_A = (1 + k\tau)^{-1}$.

4,83 Phénomènes de micromélange : ségrégation et précocité du mélange

4,830 On convient d'appeler **macromélange** l'ensemble des phénomènes qui conduisent à l'existence d'une distribution de temps de séjour, tandis qu'on réserve le terme de **micromélange** aux phénomènes qui caractérisent la texture fine du mélange.

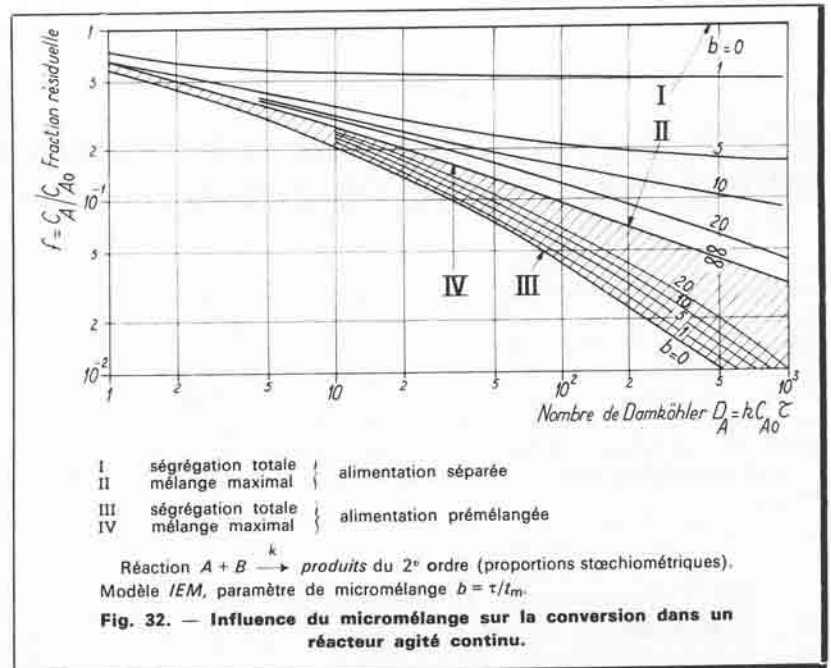
4,831 État de ségrégation. — Un mélange réactionnel macroscopiquement homogène peut présenter une structure microscopique variable :

— ou bien le *fluide est intimement brassé à l'échelle moléculaire* : deux molécules quelconques peuvent venir en contact l'une de l'autre ; on dit qu'on a un **microfluide**, ou un mélange à l'échelle moléculaire ; c'est le cas de presque tous les fluides peu visqueux ;

— ou bien les *molécules restent groupées par paquets dont la dimension est très petite à l'échelle macroscopique*, mais qui contiennent encore un grand nombre de molécules (disons 10^{12}) ; ces paquets, qui ne se défont pas lors de la traversée du réacteur, sont appelés *domaines de ségrégation* (Danckwerts) ; le brassage intéresse les domaines entre eux mais les molécules d'un domaine restent liées et ont même âge ; on dit qu'on a un **macrofluide**, ou que la **ségrégation est totale**.

Un fluide réel peut présenter une ségrégation partielle. On le considère comme un mélange de micro et de macrofluide.

4,832 Précocité du mélange. — La notion de ségrégation que nous venons de définir repose sur une analyse de la texture physique du mélange. Des concepts plus subtils ont été développés, notamment par Zwietering [I. b. 14]. L'analyse repose cette fois sur la distribution des âges et des espérances de vie dans le réacteur. Soit une distribution de temps de séjour donnée. Nous avons vu (§ 4,1) que, pour chaque molécule, $t_s = \alpha + \lambda$. Près de l'entrée, toutes les molécules ont des âges α faibles et voisins ; près de la sortie, elles ont des espérances de vie λ faibles et voisines. Comme elles ont des temps de séjour différents, il a fallu qu'elles changent de voisines en cours de traversée. Elles ont pu le faire dès leur entrée, on dit que le mélange se fait **au plus tôt** ou est **maximal**. Au contraire, elles



Le micromélange est à prendre en considération dans le cas de réactions très rapides en milieu visqueux, ou pour certaines classes de réactions comme les combustions, les précipitations, les polymérisations. Il peut affecter considérablement la sélectivité d'un système de réactions (rendements modifié de 100 % dans certaines cas).

5 Influence des facteurs physiques. Réglage de la température. Bilans thermiques et énergétiques

5.0 Dans les paragraphes précédents, nous nous sommes essentiellement intéressés aux bilans de matière dans les réacteurs. Nous avons reconnu la nécessité d'avoir des informations supplémentaires sur l'état physique du mélange réactionnel (température, pression, état de dilution). L'objet de ce paragraphe est de préciser l'influence des conditions physiques, principalement la température, sur la marche du réacteur, et d'établir les bilans thermiques qui règlent le profil de température, conjointement avec les échanges avec l'extérieur.

5.1 Influence de la température, la pression et l'état de dilution sur l'avancement à l'équilibre

Prenons l'exemple d'une **réaction en phase gazeuse** $\sum_i \nu_i A_i = 0$ en présence d'inertes et supposons cette réaction **équilibrée**. Quelle est la valeur de l'avancement X_e à l'équilibre? La loi d'action de masse relative aux pressions partielles s'écrit :

$$\prod_i p_{i,e}^{\nu_i} = K_p$$

Exprimant les pressions partielles en fonction des avancements (équation (24), § 2.231), on obtient, tous calculs faits :

$$\prod_i \left[\frac{y_{i0} + \nu_i X_e}{1 + \alpha X_e} \right]^{\nu_i} = K_p \left[\frac{1 + I}{p} \right]^{\Delta \nu}$$

Le premier membre est fonction croissante de l'avancement X_e . Pour que celui-ci soit élevé, il faut donc maximiser le second membre. Rappelant que K_p varie en fonction de la température avec l'équation de Van't Hoff :

$$\frac{d(\log_e K_p)}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

où ΔH est l'enthalpie de réaction, on en déduit les conditions maximisant X_e :

- à **température donnée**, si $\Delta \nu > 0$: taux d'inertes I élevé et basse pression p (conclusions opposées si $\Delta \nu < 0$) ;
- à **pression et taux d'inertes donnés** : T élevée si la réaction est endothermique ($\Delta H > 0$), T basse si la réaction est exothermique ($\Delta H < 0$).

On retrouve les lois de Le Châtelier bien connues.

5.2 Réglage optimal de la température d'un réacteur

5.21 Marche isotherme.

Traisons le cas simple de la **conversion d'un réactif unique en milieu indilatable** et soit X le taux de conversion. Les résultats que nous obtiendrons sont généraux et s'appliquent qualitativement à l'avancement X d'une réaction quelconque.

Supposons d'abord la réaction **irréversible** et du **premier ordre**. Compte tenu de la loi d'Arrhénius, la vitesse est fonction de l'avancement et de la température :

$$r(X, T) = A \exp(-E/RT) C_0 (1 - X)$$

où E est l'énergie d'activation de la réaction.

Dans un **réacteur piston continu** et dans un **réacteur agité continu** isothermes de temps de passage τ fixé, on observe les taux de conversion respectifs :

$$X_p = 1 - \exp[-A \tau \exp(-E/RT)] \quad (102)$$

$$X_A = \frac{A \tau \exp(-E/RT)}{1 + A \tau \exp(-E/RT)} \quad (103)$$

L'allure qualitative des courbes $X(T)$ iso-temps de passage (ou iso- τ) est la même dans les deux cas (fig. 33 a) : le réacteur piston est simplement plus efficace que le réacteur agité. On observe une courbe en S qui traduit le **démarrage** de la réaction quand on élève progressivement la température. Les courbes iso- τ se décalent vers les basses températures lorsque τ augmente.

Considérons maintenant une **réaction équilibrée** $A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B$ de vitesse

$$r(X, T) = k_1 C_0 (1 - X) - k_2 C_0 X$$

Désignant par :

$$X_e(T) = k_1 / (k_1 + k_2) = \frac{K(T)}{1 + K(T)}$$

le taux de conversion à l'équilibre, on obtient cette fois, à la place des équations (102) et (103) :

$$X_p = X_e [1 - \exp(-k_1 \tau / X_e)]$$

$$X_A = X_e \frac{k_1 \tau}{k_1 \tau + X_e}$$

où k_1 suit également une loi d'Arrhénius. Il faut ici distinguer suivant la thermicité de la réaction.

— Pour une **réaction endothermique** ($\Delta H > 0$, fig. 33 b), la limite thermodynamique $X_e(T)$ est croissante (elle correspond à $\tau = \infty$) et le réseau des iso- τ , toujours croissantes, est situé à droite de cette limite dans le plan (X, T) . L'élévation de température est favorable, à la fois pour des raisons thermodynamiques et cinétiques.

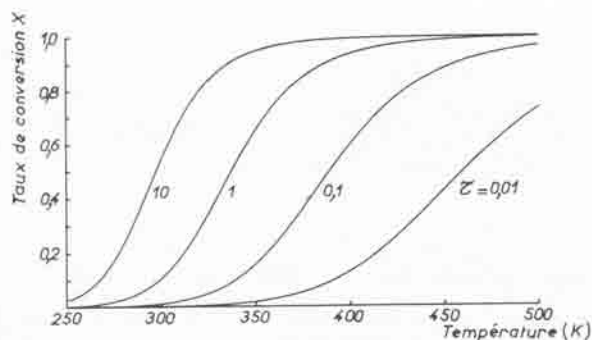
— Pour une **réaction exothermique** ($\Delta H < 0$, fig. 33 c), la limite thermodynamique $X_e(T)$ (qui correspond toujours à $\tau = \infty$) est décroissante. Les courbes iso- τ , situées à gauche de la limite, présentent un maximum en fonction de la température.

En résumé :

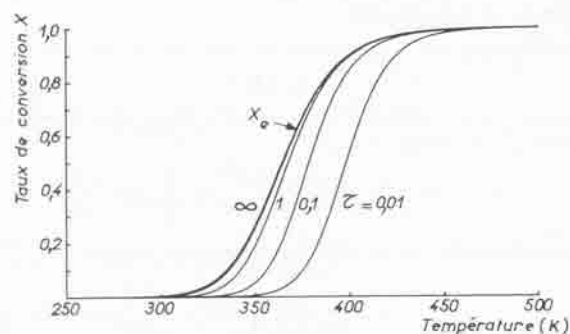
a) Dans le cas d'une **réaction irréversible**, la conversion s'élève avec la température en raison de l'existence d'une énergie d'activation. On a donc intérêt à travailler à la température la plus élevée compatible avec le bon fonctionnement de l'installation.

b) Dans le cas d'une **réaction équilibrée**

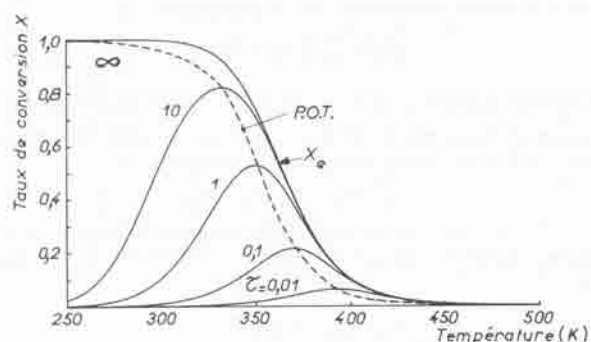
— **endothermique** : même conclusion que précédemment, mais il se peut que la conversion soit bornée par la limite thermodynamique X_e si la température est trop basse :



a) réaction irréversible: $k = \exp\left(17,2 - \frac{11\,600}{RT}\right)$



b) réaction endothermique équilibrée: $k_1 = \exp\left(41,9 - \frac{29\,600}{RT}\right)$
 $k_2 = \exp\left(17,2 - \frac{11\,600}{RT}\right)$



c) réaction exothermique équilibrée: $k_1 = \exp\left(17,2 - \frac{11\,600}{RT}\right)$
 $k_2 = \exp\left(41,9 - \frac{29\,600}{RT}\right)$

Fig. 33. — Courbes iso-temps de passage (ou iso- τ).

— *exothermique*: il existe une température de fonctionnement optimale T_0 correspondant au maximum de la courbe $X(T)$ à τ donné. Si $T > T_0$, la conversion baisse car l'équilibre thermodynamique devient défavorable; si $T < T_0$, c'est la cinétique qui devient trop lente.

5,22 Progression optimale de température.

Dans le cas d'une réaction exothermique équilibrée, nous venons de voir qu'il existe une température optimale en marche isotherme. Il est possible d'augmenter encore les performances du réacteur réglant la température en fonction de la conversion de façon que la vitesse de la réaction soit constamment maximale. Raison-

nons sur le cas de la réaction du premier ordre étudiée ci-dessus:

$$\frac{r(X, T)}{C_0} = k_1(T) \left[1 - \frac{X}{X_e(T)}\right]$$

Au début de la réaction (X petit), il faut rendre $k_1(T)$ le plus grand possible et travailler à très haute température (loi d'Arrhénius). Au contraire, en fin de réaction, X tend vers X_e qu'il faut maximiser en abaissant la température (loi de Le Châtelier). Il existe donc un trajet $X_{opt}(T)$ dans le plan (X, T) tel que la vitesse r reste constamment sur un maximum relatif. La traduction mathématique de cette condition est $(\partial r / \partial T)_X = 0$. Ce trajet s'appelle la **progression optimale de température (P.O.T.)**, en pointillé sur la figure 33 c). Quel que soit le type de réacteur (fermé, semi-fermé, ouvert), on obtiendra la conversion maximale dans le volume minimal en réglant T en fonction de X suivant cette progression. Étant donnée l'importance industrielle des réactions exothermiques équilibrées (synthèse de NH_3 , de SO_3 , conversion $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$), cette remarque est particulièrement intéressante.

La température du mélange réactionnel résulte de la chaleur dégagée ou absorbée par les réactions chimiques et des échanges avec l'extérieur comme nous allons le voir ci-après.

5,3 Bilans énergétiques dans les réacteurs chimiques

Dans ce qui suit, nous négligeons les termes d'énergie cinétique, gravifique et de frottement interne du mélange réactionnel.

5,31 Formulation générale des bilans.

Considérons un réacteur ouvert en régime quelconque. En application du premier principe de la thermodynamique, le bilan exprime que la **quantité d'énergie interne entrant dans le réacteur** (énergie transportée par le mélange, travail des forces de pression, énergie transférée de l'extérieur) **est égale à la quantité d'énergie sortant augmentée de la quantité d'énergie interne s'accumulant dans le réacteur**. Dans les flux d'entrée/sortie, le flux d'énergie interne se regroupe avec celui qui résulte du travail des forces de pression pour donner les **flux d'enthalpie** transportés par le mélange à l'entrée ($F_E h_E$) et à la sortie ($F_S h_S$). Désignons par Q la **puissance reçue** par le réacteur de la part du milieu extérieur, soit sous forme thermique (échange de chaleur), soit sous forme mécanique (agitation) électrique, rayonnante, etc. U et H désignent respectivement l'énergie interne et l'enthalpie instantanée du réacteur et de son contenu.

Distinguons deux cas :

a) le réacteur offre au mélange réactionnel un **volume invariable**: le bilan énoncé se traduit par la relation :

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

b) le mélange réactionnel contenu dans le réacteur a un **volume**

V variable, la pression interne p est uniforme : dans ces conditions, $H = U + pV$ et le bilan s'écrit :

$$Q + F_E h_E = F_S h_S + \frac{dH}{dt} - V \frac{dp}{dt} \quad (105)$$

Trois cas particuliers sont intéressants en pratique :

— réacteur fermé à volume constant : $Q = dU/dt$

— réacteur fermé à pression constante : $Q = dH/dt$ (106)

— réacteur ouvert en régime permanent : $Q = F_S h_S - F_E h_E$ (107)

Ces relations s'appliquent à un volume fini V_R .

Dans tout ce qui suit, nous utilisons le symbole V , ou V_R pour indiquer le volume offert au mélange réactionnel. Dans le cas des réacteurs ouverts, l'indice R indique simplement que ce volume est fixe par rapport au réacteur. La définition de la vitesse r_i est prise en conséquence.

Les bilans (104), (105) et (107) peuvent également être écrits à l'échelle d'un élément différentiel dV_R , comme nous le verrons pour le réacteur piston (§ 5,34).

5,32 Réacteur fermé.

Supposons la pression constante. Un raisonnement analogue serait développé à volume constant. L'enthalpie du réacteur et de son contenu est

$$H = H_R + \sum_j n_j H_j + n_I H_I \quad (108)$$

H_R est l'enthalpie du réacteur et éventuellement du garnissage (masse m_R), H_j , H_I les enthalpies molaires (partielles) des constituants.

Introduisons les capacités thermiques molaires C_{pj} , C_{pI} et massiques c_R telles que (hypothèse d'idéalité)

$$dH_j = C_{pj} dT, \quad dH_I = C_{pI} dT \quad \text{et} \quad dH_R = m_R c_R dT$$

Rappelons que

$$dn_j/dt = V \sum_i v_{ij} r_i$$

et introduisons les enthalpies molaires de réaction ΔH_i telles que $\Delta H_i = \sum_j v_{ij} H_j$. Posons de plus, par définition de Γ_p

$$n_0 \Gamma_p = \sum_j n_j C_{pj} + n_I C_{pI} \quad (109)$$

Γ_p jouera un rôle important par la suite : c'est la **capacité thermique d'une masse de mélange réactionnel** provenant de la transformation d'une mole de constituants actifs dans l'état de référence. Par exemple, si un mélange liquide de départ contient 0,1 mol/l de réactifs, Γ_p est la capacité calorifique de 10 l de solution.

Moyennant toutes ces définitions, les relations (106) et (108) conduisent à :

$$Q = (n_0 \Gamma_p + m_R c_R) \frac{dT}{dt} + V \sum_i r_i \Delta H_i \quad (110)$$

Nous avons explicité, dans cette écriture, la contribution des termes de capacité thermique et des termes de chaleur de réaction dans la variation d'enthalpie globale du système. Notons bien qu'il ne faut pas introduire les chaleurs de réaction dans une écriture du

type (106) : ils y sont déjà inclus. L'équation (110) se lit :

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

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

En introduisant les avancements de réaction X_i tels que

$$r_i V = n_0 dX_i/dt$$

et la puissance Q_m reçue par mole d'actifs dans l'état de référence, l'équation (110) prend la forme :

$$Q_m = Q/n_0 = \left[\Gamma_p + \frac{m_R}{n_0} c_R \right] \frac{dT}{dt} + \sum_i \Delta H_i \frac{dX_i}{dt}$$

Le sens physique de ce bilan est également évident.

5,33 Réacteur ouvert en régime permanent. Bilan global.

Le bilan s'écrit comme dans l'équation (107), mais il faut expliciter le flux d'enthalpie transporté par le mélange :

$$Fh = \sum_j F_j H_j + F_I H_I$$

Cette relation s'applique avec l'indice E (entrée) ou S (sortie).

En supposant les capacités thermiques constantes, les enthalpies molaires varient en fonction de la température selon :

$$H_{jS} = H_{jE} + C_{pj} (T_S - T_E)$$

où T_S et T_E sont respectivement les températures de sortie et d'entrée du réacteur. Enfin, l'analogie de l'équation (109) en régime permanent est :

$$F_0 \Gamma_p = \sum_j F_j C_{pj} + F_I C_{pI}$$

Tenant compte de toutes ces expressions, le bilan (107) s'écrit, après quelques manipulations algébriques :

$$Q = F_0 \Gamma_{pE} (T_S - T_E) + \sum_i (F_{jS} - F_{jE}) H_{jS} \quad (111)$$

Introduisons les avancements :

$$F_{jS} - F_{jE} = F_0 \sum_i v_{ij} (X_{iS} - X_{iE})$$

L'équation (111) s'écrit alors :

$$Q = F_0 \Gamma_{pE} (T_S - T_E) + F_0 \sum_i (X_{iS} - X_{iE}) \Delta H_{iS} \quad (112)$$

Ce bilan s'applique à n'importe quel type de réacteur ouvert en régime permanent. Les indices E et S peuvent être commutés entre Γ_{pE} et ΔH_{iS} . La signification physique de l'équation (112) est très voisine de celle de l'équation (110) :

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

Si, de plus, le réacteur est parfaitement agité, alors :

$$F_{IS} - F_{IE} = V_R \sum_i v_{ij} r_i$$

l'équation (112) peut aussi s'écrire :

$$Q = F_0 \Gamma_{pE} (T_S - T_E) + V_R \sum_i r_{IS} \Delta H_{iS} \quad (113)$$

5,34 Réacteur piston en régime permanent. Bilan local.

Il suffit d'appliquer l'équation (113) à une tranche infinitésimale de réacteur dV_R pour obtenir immédiatement la puissance reçue localement par unité de volume :

$$\frac{dQ}{dV_R} = F_0 \Gamma_p \frac{dT}{dV_R} + \sum_i r_i \Delta H_i \quad (114)$$

Ou encore, en introduisant les avancements :

$$\frac{dQ}{dV_R} = F_0 \Gamma_p \frac{dT}{dV_R} + F_0 \sum_i \frac{dX_i}{dV_R} \Delta H_i$$

à rapprocher de l'équation (112).

5,35 Réacteur ouvert en régime transitoire.

Nous ne développons pas les calculs, qui résultent de l'application de l'équation (104) ou (105). Il est commode d'introduire ici la **capacité thermique de l'unité de volume de mélange réactionnel** :

$$\Gamma_p' = \sum_i C_i C_{pi} + C_l C_{pl}$$

Pour une masse donnée de mélange occupant le volume V , $V \Gamma_p' = n_0 \Gamma_p$.

Tous calculs faits, on obtient, pour un réacteur agité :

$$Q = q_E \Gamma_{pE}' (T_S - T_E) + V_R \sum_i r_{IS} \Delta H_{iS} + (m_R C_R + V_R \Gamma_{pS}') \frac{dT_S}{dt}$$

et pour un réacteur piston :

$$\frac{dQ}{dV_R} = q \Gamma_p' \frac{\partial T}{\partial V_R} + \sum_i r_i \Delta H_i + \left[\frac{dm_R}{dV_R} c_R + \Gamma_p' \right] \frac{\partial T}{\partial t}$$

Les indices ont leur signification habituelle. V_R désigne le volume de réacteur offert au mélange, q est le débit volumique. On vérifie que ces deux dernières équations redonnent, en régime permanent, les équations (113) et (114).

Exemple d'application : on met en œuvre une réaction exothermique $A \rightarrow \text{produits}$ ($\Delta H = -250$ kJ/mol) en phase aqueuse dans un réacteur agité continu. La solution d'entrée contient une concentration $C_0 = 0,5$ mol/l à une température de 20°C . Son débit est de $0,1$ l/s. A la sortie, le taux de conversion de A est de 80% . Le coefficient de transfert de chaleur entre le réacteur et le milieu extérieur, également à 20°C , est $U = 0,5$ kW $\text{K}^{-1} \text{m}^{-2}$, et la surface d'échange est $A = 0,5$ m².

Calculer la température de la solution à la sortie.

Le bilan s'écrit :

$$Q = UA (T_p - T_S) = F_0 \Gamma_p (T_S - T_E) + F_0 X \Delta H$$

avec $T_p = T_E$, $F_0 = q_0 C_0 = 0,1 \times 0,5 = 0,05$ mol/s

ρ et c_p étant respectivement la masse volumique et la capacité thermique massique de l'eau, on a :

$$\Gamma_p \approx \rho c_p / C_0 = 4,18 / 0,5 = 8,36 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\text{d'où } T_S - T_E = \frac{F_0 (-\Delta H) X}{UA + F_0 \Gamma_p} = \frac{0,05 \times 250 \times 0,8}{(0,5 \times 0,5) + (0,05 \times 8,36)} = 15 \text{ K}$$

La solution ressort à 35°C .

5,4 Marche adiabatique

5,40 Un réacteur fonctionne en marche adiabatique lorsqu'il n'échange pas de chaleur avec le milieu extérieur. Dans tous les bilans du paragraphe 5,3, les termes d'échange sont nuls : $Q = 0$. Il en résulte que la chaleur absorbée ou dégagée par les réactions est prise ou cédée au milieu réactionnel lui-même, qui se refroidit ou s'échauffe proportionnellement à l'avancement des réactions. Par exemple, dans le cas d'une réaction simple :

$$\Gamma_p dT + \Delta H dX = 0 \quad (115)$$

ou encore :

$$dT = J dX$$

où

$$J = (-\Delta H) / \Gamma_p \quad (116)$$

J est l'élévation de température fictive qu'on observerait si toute la chaleur de réaction (exothermique) restait dans le milieu, la réaction étant poursuivie jusqu'à son terme. ΔH dépend un peu de la température :

$$\Delta H \approx \Delta H_0 + \Delta C_p (T - T_0)$$

et, d'après l'équation (109), Γ_p dépend un peu de la composition

$$\Gamma_p = \Gamma_{p0} + X \Delta C_p$$

où

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

Mais si l'on considère les valeurs moyennes sur l'intervalle de fonctionnement du réacteur, J est approximativement constant et l'équation (116) peut être intégrée :

$$T_S - T_E = J (X_S - X_E)$$

ou encore

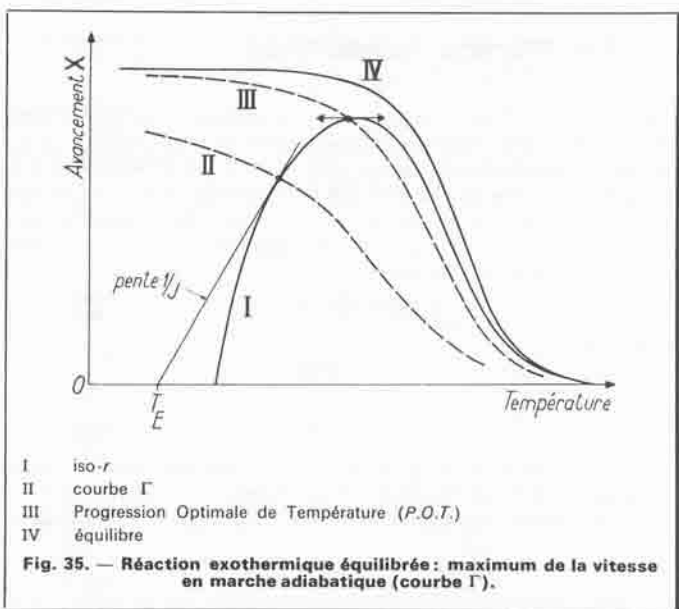
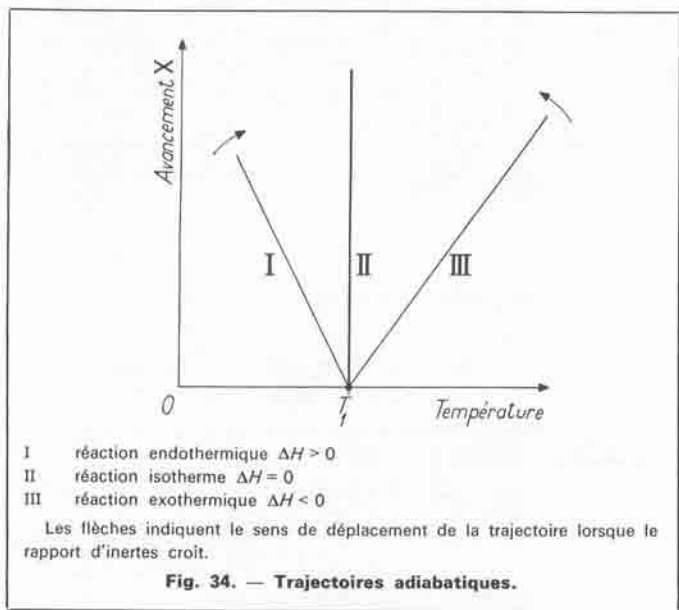
$$T = T_1 + J X \quad (117)$$

T_1 étant la température du mélange non converti.

Cette relation est représentée dans le plan (X, T) par une **trajectoire adiabatique** qui est le lieu des états possibles du mélange en sortie du réacteur. Les trajectoires adiabatiques sont sensiblement rectilignes. Elles possèdent, en fait, une légère courbure due aux variations de ΔH et Γ_p . D'après l'équation (109) :

$$\Gamma_p = \sum_i v_i C_{pi} + l C_{pl}$$

Dans le plan (X, T) , la trajectoire adiabatique a la pente



$1/J = \Gamma_p / (-\Delta H)$. Elle est d'autant plus raide que le rapport d'inertes I est plus élevé (fig. 34).

Si l'on substitue l'expression (117) dans la loi de vitesse de la réaction, on obtient une fonction qui ne dépend plus que d'une seule variable (X ou T) et de la température de base T_1 :

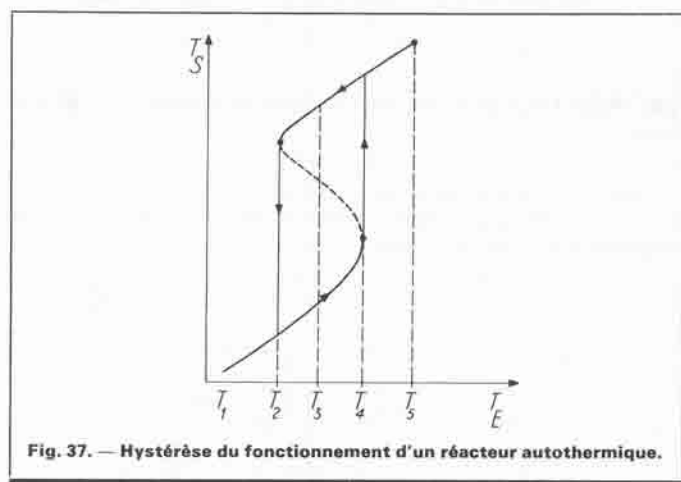
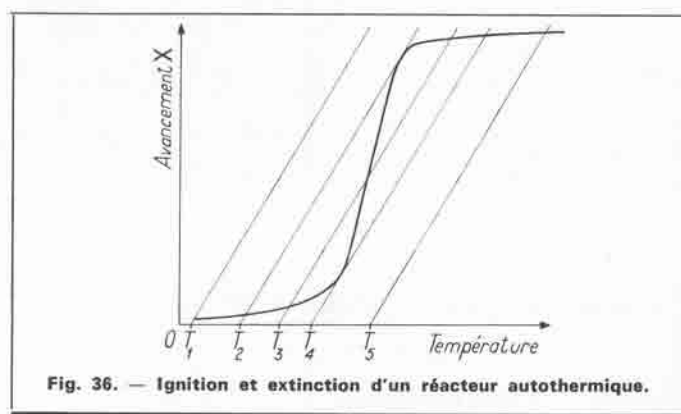
$$r(X, T) = r(X, T_1 + JX) = r_a(X, T_1)$$

r_a est la **vitesse en marche adiabatique**.

Dans le cas, important en pratique, d'une **réaction exothermique équilibrée**, le maximum de la vitesse, compte tenu de la contrainte adiabatique, n'est plus le même que précédemment. Il correspond à la condition :

$$\left[\frac{\partial r_a}{\partial X} \right]_{T_1} = \left[\frac{\partial r}{\partial X} \right]_T + J \left[\frac{\partial r}{\partial T} \right]_X = 0$$

c'est-à-dire au point où la courbe $r(X, T) = Cte$ à la pente $1/J$. Le lieu de ces points lorsque T_1 varie (courbe Γ), distinct de la Progression Optimale de Température (§ 5.22), joue un rôle important dans les calculs de conception des réacteurs adiabatiques (fig. 35).



5.41 Réacteur agité continu adiabatique.

Dans un tel réacteur, la chaleur dégagée (absorbée) par la réaction est exactement égale à la chaleur emportée (apportée) par le flux convectif du mélange réactionnel. En supposant l'avancement nul à l'entrée ($T_E = T_1$) :

$$r V_R (-\Delta H) = F_0 T_p (T - T_E) = F_0 X (-\Delta H)$$

Graphiquement, la résolution simultanée des deux bilans se traduit par l'intersection de la courbe, iso- τ , $X(T)$, et de la trajectoire adiabatique $X = (T - T_E)/J$. Plusieurs situations peuvent se présenter (fig. 36). Dans le cas d'une réaction endothermique irréversible ($1/J < 0$), il y a toujours un point d'intersection et un seul. Il en est de même pour une réaction exothermique irréversible si la pente de la trajectoire adiabatique est plus élevée que celle de la tangente d'inflexion à la courbe iso- τ ($1/J > 0$ et grand, exemple : beaucoup d'inertes). Dans le cas contraire, il peut exister trois points d'intersection, donc trois points de fonctionnement pour les mêmes conditions d'alimentation. Van Heerden a montré que le point intermédiaire correspondait à un fonctionnement instable, les deux autres (chaud et froid) sont stables. Élevons progressivement la température d'entrée T_E : le réacteur fonctionne d'abord sur la branche froide puis, au-delà de la **température d'ignition**, on observe un brusque accrochage du réacteur accompagné d'un saut de température. Le réacteur fonctionne sur la branche chaude (fig. 37). Abaissons alors T_E , le réacteur reste accroché dans la zone chaude, puis s'éteint brusquement lorsque T_E passe en dessous de la **température d'extinction**. Au total, on observe un cycle d'hystérèse, avec un comportement bistable dans la zone intermédiaire. Ce phénomène d'accrochage peut avoir des conséquences graves sur la stabilité des réacteurs autothermiques.

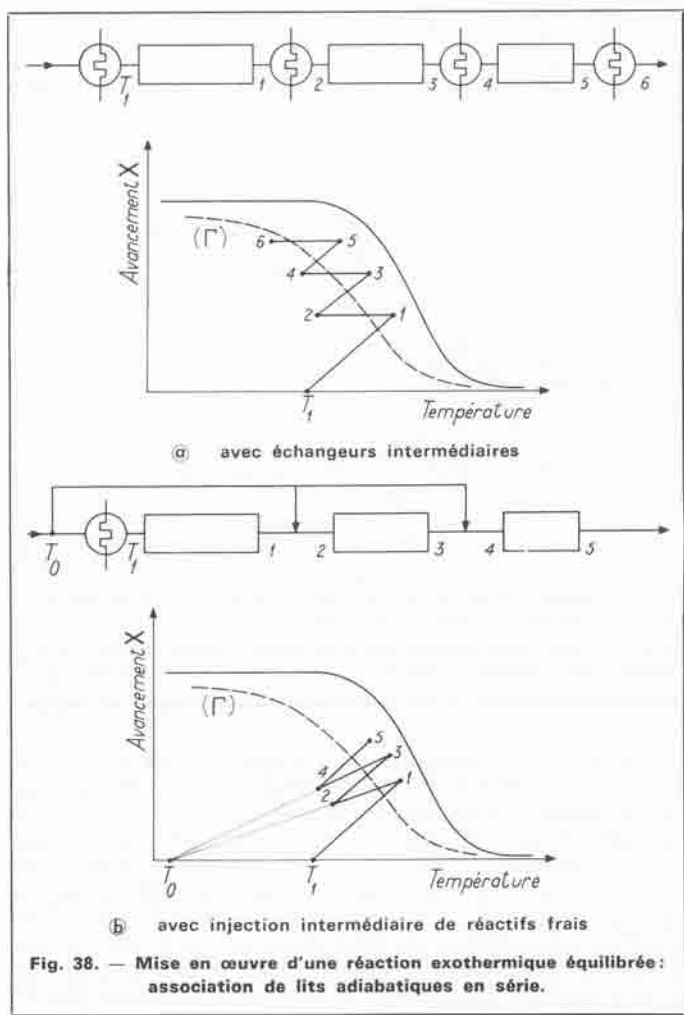


Fig. 38. — Mise en œuvre d'une réaction exothermique équilibrée: association de lits adiabatiques en série.

5.42 Réacteur piston adiabatique.

Ce type de réacteur est surtout utilisé en pratique dans la mise en œuvre des réactions exothermiques équilibrées. Le temps de passage se calcule à partir d'une expression du type (65) ou (67), compte tenu de la contrainte adiabatique :

$$\tau = C_0 \int_{X_E}^{X_S} \frac{dX}{r_a(X, T_1)}$$

On se heurte toutefois à une contradiction : l'évolution optimale dans le plan (X, T) devrait se faire le long de la courbe (Γ) car r_a serait alors maximale et τ (proportionnel à la masse de catalyseur) serait minimal. Malheureusement, l'évolution spontanée se fait le long d'une trajectoire adiabatique, à contre sens de la courbe (Γ) . On a donc imaginé d'associer des lits adiabatiques de manière à rester au voisinage de (Γ) .

- La première configuration consiste à placer les lits en série avec refroidissement intermédiaire (fig. 38 a). Le mélange est d'abord préchauffé à la température T_1 . Des échangeurs abaissent la température du mélange entre chaque lit en conservant la composition. On voit sur la figure que cette méthode permet en principe d'atteindre une conversion élevée.

- La seconde configuration consiste à réaliser le refroidissement intermédiaire entre les lits par injection de réactifs frais et froids (fig. 38 b). La température est abaissée, mais la conversion

également. L'état du mélange après l'injection s'obtient graphiquement par la règle des moments (composition linéaire barycentrique), à condition que le fluide frais (température T_0) soit le même que celui qui a donné naissance au mélange réactionnel. On voit sur la figure que la conversion ne peut dépasser une certaine limite. Par contre, on a fait l'économie des échangeurs.

Ces problèmes ont donné lieu à de nombreuses recherches visant à définir la configuration optimale : choix de T_1 , étagement des volumes des lits, quantité à injecter entre chaque lit (ou écart de température à réaliser), de manière à minimiser le prix de revient compte tenu des données économiques [I. b. 16].

5.43 Stœchiométries multiples.

Lorsqu'il existe plusieurs réactions simultanées, l'équation de marche adiabatique (115) se généralise :

$$\Gamma_p dT + \sum_i \Delta H_i dX_i = 0$$

On définit, pour chaque réaction, une élévation de température adiabatique $J_i = (-\Delta H_i)/\Gamma_p$, de sorte que

$$dT = \sum_i J_i dX_i$$

Si les J_i peuvent être considérés comme approximativement constants, la température du mélange est une combinaison linéaire de tous les avancements :

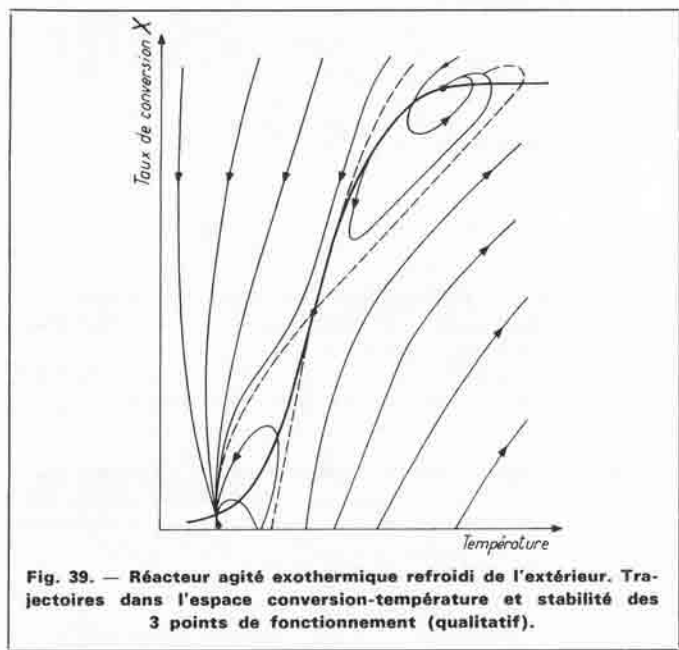
$$T = T_1 + \sum_i J_i X_i$$

En substituant T dans les expressions de vitesse, on obtient les vitesses en marche adiabatique $r_{oi}(X_1, X_2, \dots, X_R)$ qu'il faut utiliser pour le calcul des différents réacteurs.

5.5 Stabilité des réacteurs refroidis de l'extérieur

5.50 Lorsqu'on étudie un réacteur où est mise en œuvre une réaction exothermique, avec un refroidissement du mélange soit à la paroi, soit par un serpentin de refroidissement, soit par échange avec le mélange d'alimentation, plusieurs questions se posent : y-a-t-il un ou plusieurs régimes de fonctionnement stationnaires ? Ces régimes sont-ils stables ? Sont-ils sensibles au réglage des conditions opératoires ? Quel est le comportement du réacteur en régime transitoire avec ou sans régulation ?

Nous ne pouvons répondre à toutes ces questions dans le cadre de cet article. Des recherches actives se poursuivent par des simulations mathématiques et l'application des méthodes de la dynamique des systèmes non linéaires [I. b. 18]. Nous donnons seulement trois exemples qui montrent la complexité du fonctionnement des réacteurs exothermiques.



5,51 Réacteur agité continu.

Considérons une réaction exothermique de conversion d'un produit A dans un fluide indilatable. La réaction, de vitesse r , est mise en œuvre dans un réacteur agité continu de volume V_R constant. Les paramètres d'entrée sont fixés : débit q , concentration C_0 , température T_0 , mais l'état initial du mélange contenu dans la cuve est variable. A chaque instant, l'état du mélange est repéré par le taux de conversion X et la température T . L'échange thermique avec l'extérieur est fonction de T . Par exemple, en présence d'un refroidissement spontané, $Q = UA(T_p - T)$, mais la relation entre Q et T peut être plus compliquée si le réacteur est muni d'une régulation de température. X et T évoluent ainsi en régime transitoire vers un état stationnaire. Les bilans simultanés de matière et de chaleur s'écrivent :

$$q C_0 - r V_R = q C_0 (1 - X) + V_R C_0 \frac{d}{dt} (1 - X)$$

$$Q = q C_0 \Gamma_p (T - T_0) + r V_R \Delta H + \Gamma_p \frac{dT}{dt}$$

Effectuons une réduction des variables :

$R(X, T) = \tau r / C_0$ dépend de la cinétique, $\theta = t / \tau$, $J = (-\Delta H) / \Gamma_p$, $\gamma(T) = Q / (q C_0 \Gamma_p)$ dépend de la loi de refroidissement. Nous obtenons le système différentiel :

$$\frac{dX}{d\theta} = -X + R(X, T)$$

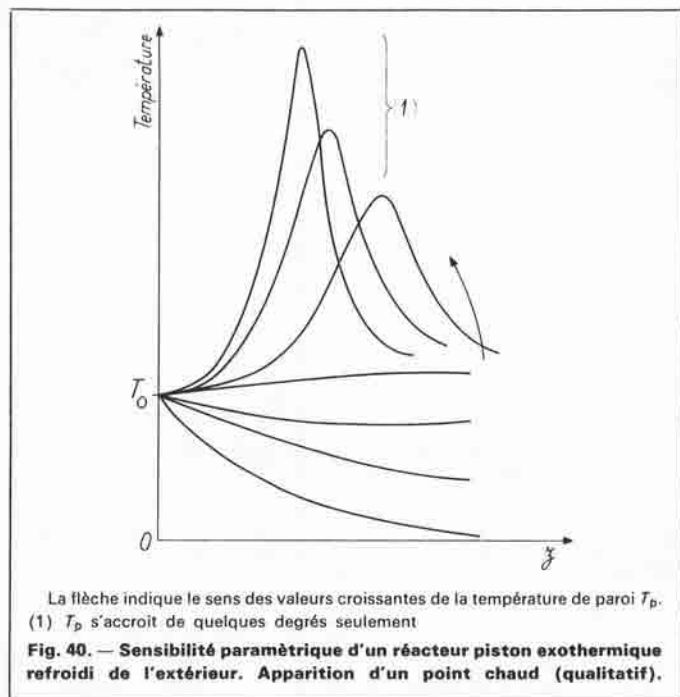
$$\frac{dT}{d\theta} = T_0 - T + J R(X, T) + \gamma(T)$$

118

Connaissant l'état initial du réacteur $X = X(0)$, $T = T(0)$, l'intégration de ce système différentiel fournit la trajectoire représentative de l'évolution du mélange dans le plan (X, T) . Les états stationnaires (X_{st}, T_{st}) sont tels que $(dX/d\theta)_{st} = (dT/d\theta)_{st} = 0$. Nous avons vu qu'il peut exister jusqu'à trois points de fonctionnement stationnaires. Une étude mathématique détaillée conduit à la condition nécessaire et suffisante de stabilité du point stationnaire considéré :

$$\left(\frac{\partial R}{\partial X} \right)_{st} + J \left(\frac{\partial R}{\partial T} \right)_{st} + \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_{st} < 2$$

$$\left[1 - \left(\frac{\partial R}{\partial X} \right)_{st} \right] \left[1 - \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_{st} \right] > J \left(\frac{\partial R}{\partial T} \right)_{st}$$



Avec une loi de refroidissement spontané $Q = UA(T_p - T)$, on retrouve que, lorsqu'il y a 3 points stationnaires, le point intermédiaire est instable tandis que les points de fonctionnement chaud et froid sont stables. Toutefois, l'implantation d'une boucle de régulation par rétroaction agissant sur le flux de refroidissement permet de stabiliser le point intermédiaire. Le système (118) a été très étudié par simulation. Suivant l'état du mélange initial dans la cuve, le réacteur va s'accrocher au point chaud, au point froid, ou bien diverge (fig. 39). De telles études par simulation sont donc très utiles pour prévoir le comportement du réacteur au démarrage [l. b. 17 et 18].

5,52 Réacteur piston refroidi à la paroi.

Considérons maintenant une réaction exothermique en régime permanent dans un réacteur piston à paroi refroidie à la température T_p . Les bilans s'écrivent (§ 5,34) :

$$\frac{dX}{dV_R} = \frac{r}{F_0}$$

$$U \left(\frac{dA}{dV_R} \right) (T_p - T) = F_0 \Gamma_p \frac{dT}{dV_R} + F_0 \Delta H \frac{dX}{dV_R}$$

Soit, après réduction des variables (§ 5,51) :

$$\frac{dX}{dz} = R(X, T)$$

$$\frac{dT}{dz} = J R(X, T) - N(T - T_p)$$

z est la fraction de volume déjà parcourue V_R/V_{RS} et N est un nombre d'unités de transfert thermiques $N = UA / (F_0 \Gamma_p)$.

A l'entrée du réacteur, $X = 0$ et $T = T_0$. Si la réaction est suffisamment exothermique devant les possibilités de refroidissement à la paroi, il existe dans le réacteur un *point chaud* (X_c, T_c) qui correspond à un maximum de la température, et dont les coordonnées vérifient :

$$J R(X_c, T_c) = N [T_c - T_p]$$

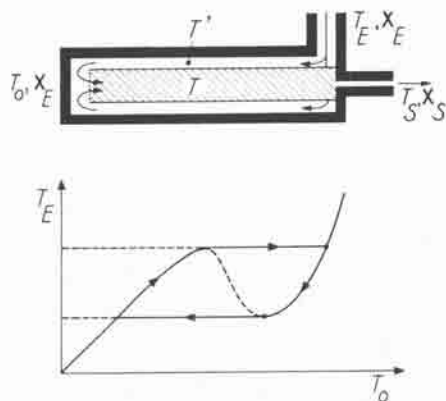


Fig. 41. — Réacteur piston refroidi par le mélange d'alimentation à contre-courant. Existence d'un phénomène d'ignition.

On observe, dans certains cas, un phénomène d'instabilité particulier. T_p et T_0 étant fixées, supposons que N diminue progressivement, par exemple par suite d'un encrassement. Il existe une valeur critique en dessous de laquelle la température T_c subit une brutale augmentation. De même, N et T_0 étant fixés, augmentons graduellement la température de paroi T_p . Il existe une valeur critique de T_p au-delà de laquelle T_c augmente très rapidement. Ceci se traduit par un brutal emballement thermique du réacteur pouvant conduire à sa destruction (fig. 40). Ce phénomène est connu sous le nom de **sensibilité paramétrique** car il marque une sensibilité particulière du comportement du réacteur à de petites variations des paramètres opératoires (N , T_p , T_0).

5.53 Réacteur piston refroidi par échange avec le courant d'alimentation.

Nous envisageons la même réaction qu'au paragraphe précédent, mais nous supposons que la paroi est refroidie à contre-courant par le mélange d'alimentation (température T'), qui est supposé ne subir aucune conversion avant d'entrer dans le réacteur (tempéra-

ture T_0) (fig. 41). L'ensemble de l'installation est globalement adiabatique, de sorte que

$$T_S - T_E = J (X_S - X_E)$$

La mise en équation conduit aux bilans réduits suivants :

$$\frac{dX}{dz} = R(X, T)$$

$$\frac{dT}{dz} = JR(X, T) - N(X - X_E)$$

$$\frac{dT'}{dz} = -NJ(X - X_E)$$

Avec les conditions aux limites

$$z = 0, \quad X = X_E, \quad T = T' = T_0$$

$$z = 1, \quad T' = T_E$$

Ce qui est donné, c'est T_E , X_E , mais T_0 est inconnue. La résolution est possible en postulant une suite de valeurs de T_0 et en calculant T_E et T_S a posteriori. Il suffit ensuite de lire le calcul à l'envers. Lorsqu'on augmente graduellement T_E , on observe un phénomène d'accrochage du réacteur et d'hystérèse (fig. 41) qui est très semblable à celui que nous avons décrit à propos du réacteur agité continu adiabatique (§ 5.41). Ce type de réacteur peut donc présenter des phénomènes d'instabilité qui doivent être examinés sérieusement.

Dans les trois exemples que nous venons de traiter (§ 5.51 à 5.53), il est difficile de dégager des **critères d'instabilité généraux** car ceux-ci dépendent des propriétés particulières de chaque réacteur et de chaque système réactionnel. Nous avons seulement voulu signaler la possibilité de comportements difficiles à prévoir intuitivement. C'est pourquoi nous conseillons au lecteur d'effectuer, dans chaque cas particulier, une **étude par simulation numérique** qui révélera les zones critiques des paramètres de fonctionnement.

6 Rôle des transferts de matière et de chaleur dans les réacteurs polyphasés: réactions fluide-solide et fluide-fluide

6,0 Dans ce dernier paragraphe, nous examinons l'influence de la cinétique physique (transfert de matière et de chaleur) sur le fonctionnement des réacteurs comportant plusieurs phases. Étant donnée l'importance industrielle de ce type de réacteurs, chacun d'eux mériterait un traitement détaillé. Les principes généraux exposés dans les paragraphes précédents restent bien entendu applicables. Nous voulons seulement mettre en évidence ci-après le couplage entre réaction chimique et phénomènes de transport. Celui-ci intervient notamment pour modifier l'expression de la vitesse apparente de la réaction qui figure dans les équations caractéristiques des réacteurs.

6,1 RÉACTIONS CATALYTIQUES FLUIDE-SOLIDE

6,10 Dans la mise en œuvre des réactions de catalyse hétérogène, les réactifs présents dans un fluide vont réagir à la surface active d'un catalyseur solide poreux. Les produits de la réaction repartent de la surface catalytique vers le sein du fluide. L'accomplissement de la réaction implique plusieurs étapes placées en série: diffusion à travers la couche limite entourant les grains de solide (transfert externe), diffusion au sein du solide poreux (transfert interne), adsorption/désorption à la surface, et réaction chimique proprement dite, en phase adsorbée. La chaleur de réaction diffuse simultanément à l'extérieur et à l'intérieur du solide. C'est la plus difficile de ces étapes en série qui impose sa vitesse (cf article *Diffusion de matière et de chaleur dans les solides réactifs poreux* dans le présent traité). Nous en rappelons ci-après les résultats essentiels. Les notations sont voisines de celles de ces auteurs, quoique les indices soient un peu différents, compte tenu des nécessités de cohérence interne de l'exposé.

6,11 Transport externe et interne

Considérons un grain de catalyseur dans un lit fixe parcouru par un courant convectif de fluide. Les densités de flux de matière N_D et de chaleur N_w entre le fluide et la surface, à travers la couche limite entourant le grain peuvent se mettre sous la forme:

$$N_D = k_D (c_e - c_s) \quad (119)$$

$$N_w = h (T_e - T_s) \quad (120)$$

L'indice e caractérise le fluide extérieur baignant le grain et l'indice s caractérise les valeurs à la surface. Les ouvrages de cinétique physique proposent des corrélations adaptées à chaque cas pour prévoir les conductances de transfert de matière k_D et de chaleur h , par exemple, des formules de type Ranz et Levenspiel [1. b. 38]:

$$\frac{k_D d_p}{D} = Sh = 2,0 + 1,8 Re^{1/2} Sc^{1/3} \quad (\text{nombre de Sherwood}) \quad (121)$$

$$\frac{h d_p}{\lambda} = Nu = 2,0 + 1,8 Re^{1/2} Pr^{1/3} \quad (\text{nombre de Nusselt})$$

$$\text{où } Re = \frac{\rho u d_p}{\eta}, \quad Sc = \frac{\eta}{\rho D} \quad \text{et } Pr = \frac{\eta c_p}{\lambda}$$

sont respectivement les nombres de Reynolds, Schmidt et Prandtl, u la vitesse en fût vide, d_p le diamètre équivalent du grain, ρ , η , D , λ , c_p respectivement les masse volumique, viscosité dynamique, diffusivité moléculaire, conductivité thermique, capacité thermique massique du fluide.

D'après l'équation (119), le flux maximal capable de traverser la couche limite externe est $N_{D,max} = k_D c_e$, en présence d'une consommation élevée au sein de la particule.

Exemple d'application: un lit de catalyseur de $0,5 \text{ m}^3$ et de porosité externe $\varepsilon = 0,4$ est traversé par un fluide à la vitesse en fût vide de $0,8 \text{ m/s}$. Les particules sont sphériques de 6 mm de diamètre. Le liquide a une masse volumique de 1 g/cm^3 et une viscosité dynamique de $5 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$. Il contient un constituant réactif de concentration $0,2 \text{ mol/l}$ et de diffusivité $7 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, qui subit à la surface des grains une réaction de décomposition très rapide. Quel est le débit maximal de transformation du réactif en présence de limitation par le transfert externe?

La surface extérieure des grains est

$$\frac{6}{d_p} V(1 - \varepsilon) = \frac{6 \times 0,5 \times 0,6}{6 \times 10^{-3}} = 300 \text{ m}^2$$

Pour estimer k_D , on calcule

$$Sc = \frac{5 \times 10^{-3}}{10^3 \times 7 \times 10^{-10}} = 7140,$$

$$\text{puis } Re = \frac{0,8 \times 0,006 \times 10^3}{5 \times 10^{-3}} = 960$$

$$\text{d'où } Sh = 1076 \text{ et } k_D = \frac{1076 \times 7 \times 10^{-10}}{0,006} = 1,25 \times 10^{-4} \text{ m/s}$$

Le débit maximal de transformation dans le lit est donc:

$$1,25 \times 10^{-4} \times 0,2 \times 10^3 \times 300 = 7,5 \text{ mol/s}$$

Examinons maintenant le transfert interne. Le solide poreux est assimilé à un milieu pseudo-homogène dans lequel le transfert se fait par diffusion selon la loi de Fick, caractérisée par une diffusivité effective D_e :

$$\vec{N}_D = -D_e \vec{\text{grad}} c$$

N_D est la densité de flux rapportée à l'unité de surface de solide poreux et c est la concentration qui règne localement dans le fluide des pores. D_e doit être déterminée expérimentalement. Lorsque la distribution des diamètres de pores est resserrée, D_e s'exprime en fonction de la diffusivité D dans le fluide des pores et de la porosité interne ε_p :

$$D_e = \varepsilon_p D / \tau_p$$

τ_p est la tortuosité des pores, généralement comprise entre 2 et 7.

De même, le transfert de chaleur interne se fait par conduction avec une conductivité effective λ_e telle que:

$$\vec{N}_w = -\lambda_e \vec{\text{grad}} T$$

Pour les estimations et les ordres de grandeur de D_e et λ_e , cf article *Diffusion de matière et de chaleur dans les solides réactifs poreux* dans le présent traité.

6,12 Diffusion de matière et de chaleur à l'extérieur et à l'intérieur d'un grain de catalyseur

6,120 Traitons, à titre d'exemple, le cas d'une réaction de décomposition catalytique d'un constituant A à la surface d'un catalyseur. Nous supposons la **réaction exothermique, sans changement de volume**, et le **catalyseur uniformément réparti** dans tout le volume du grain poreux. Pour ne pas trop compliquer les calculs, nous présentons le problème dans le cas d'un grain en forme de feuillet plan d'épaisseur $2L$. Les résultats sont qualitativement analogues pour d'autres formes (bâtonnet, cylindre, sphère...). Le réactif A se décompose à mesure qu'il pénètre par diffusion dans le grain poreux. Les équations de bilan de matière et de chaleur s'écrivent :

$$D_e \frac{d^2 c}{dz^2} = r$$

$$\lambda_e \frac{d^2 T}{dz^2} = r \Delta H$$

Les conditions aux limites sont, à la surface ($z = 0$) :

$$-D_e \frac{dc}{dz} = k_D (c_e - c_s), \quad c = c_s$$

$$-\lambda_e \frac{dT}{dz} = h (T_e - T_s), \quad T = T_s$$

Ces relations traduisent la continuité des flux externe et interne.

Au centre de la plaquette ($z = L$), par raison de symétrie :

$$\frac{dc}{dz} = \frac{dT}{dz} = 0$$

Supposons la réaction d'ordre n :

$$r = A \exp(-E/RT) c^n$$

et réduisons les variables en posant :

$$C = c/c_s, \quad \theta = T/T_s, \quad x = z/L,$$

nous obtenons le système :

$$\left. \begin{aligned} \frac{d^2 C}{dx^2} &= \varphi_s^2 \exp\left[-\gamma_s \frac{1-\theta}{\theta}\right] C^n \\ \frac{d^2 \theta}{dx^2} &= -\beta_s \varphi_s^2 \exp\left[-\gamma_s \frac{1-\theta}{\theta}\right] C^n \\ x=0, \quad \frac{dC}{dx} &= Bi_M (1-C_e), \quad C=1 \\ x=0, \quad \frac{d\theta}{dx} &= Bi_T (1-\theta_e), \quad \theta=1 \\ x=1, \quad \frac{dC}{dx} &= \frac{d\theta}{dx} = 0 \end{aligned} \right\} \quad (122)$$

La réduction a fait apparaître 5 groupements adimensionnels :

- le **module de Thiele** $\varphi_s^2 = \frac{r_s L^2}{D_e c_s}$

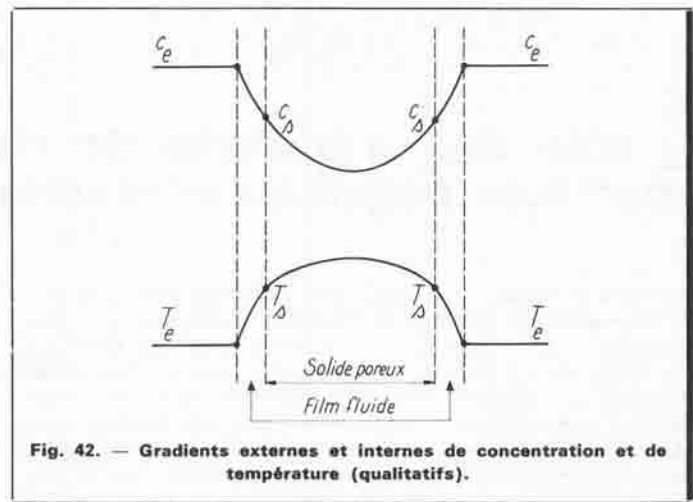


Fig. 42. — Gradients externes et internes de concentration et de température (qualitatifs).

- le **critère de thermicité** (Prater) $\beta_s = \frac{D_e c_s (-\Delta H)}{\lambda_e T_s}$
- le **critère d'activation** $\gamma_s = E/RT_s$
- le **nombre de Biot matériel** $Bi_M = \frac{k_D L}{D_e}$
- le **nombre de Biot thermique** $Bi_T = \frac{h L}{\lambda_e}$

Les valeurs de ces critères déterminent le régime de fonctionnement du grain de catalyseur et l'allure des profils de concentration et de température (fig. 42).

Soient $\bar{r}$ la vitesse moyenne apparente de la réaction rapportée à l'unité de volume du grain, r_s la vitesse calculée dans les conditions de surface (c_s, T_s) et r_e dans les conditions du fluide externe (c_e, T_e). $\bar{r}$ est observable expérimentalement et c_e, T_e sont mesurables dans le fluide. Nous définissons les **facteurs d'efficacité** η_s et η_e par les relations :

$$\bar{r} = r_s \eta_s = r_e \eta_e$$

Voyons quelques cas particuliers intéressants.

6,121 Réaction isotherme du 1^{er} ordre limitée par la diffusion interne seule. — L'étude du système (122) où $\beta_s = 0, \theta = 1, Bi_M = \infty$ conduit à distinguer deux régimes limites :

- $\varphi_s^2 \ll 1$, **régime chimique**, non perturbé par la diffusion : $C = 1$ (soit $c = c_s$) et $\eta_s = 1$; toute la particule est facilement accessible au réactif ;

- $\varphi_s^2 \gg 1$, **régime diffusionnel**, entièrement limité par la diffusion :

$$C = \exp(-\varphi_s x) \quad (123)$$

et

$$\eta_s = 1/\varphi_s$$

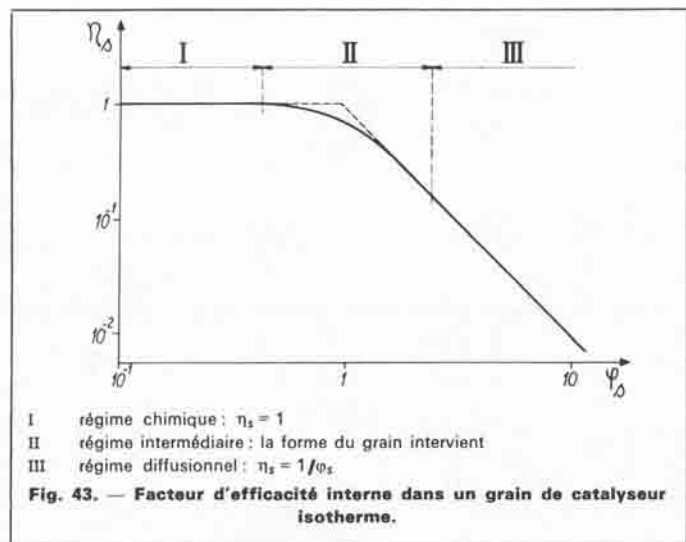
Dans le cas général, on trouve

$$\eta_s = \text{th } \varphi_s / \varphi_s \quad (124)$$

La courbe donnant η_s en fonction de φ_s est représentée sur la figure 43.

6,122 Réaction isotherme d'ordre n limitée par la diffusion interne seule. — Même conclusion que précédemment (§ 6,121) concernant l'existence des deux régimes limites. Toutefois, en régime diffusionnel, l'expression de C n'est plus donnée par l'équation (123) et on trouve, pour l'efficacité limite :

$$\eta_s = \frac{1}{\varphi_s} \left(\frac{2}{n+1} \right)^{1/2} \quad (125)$$



Il faut remarquer que le facteur correctif $\left(\frac{2}{n+1}\right)^{1/2}$ est voisin de 1. Afin d'obtenir toujours la même expression pour $\eta_s = 1/\varphi_s$, il suffit de modifier la définition du module de Thiele, et d'écrire :

$$\varphi_s^2 = \frac{n+1}{2} \frac{r_s L^2}{D_e c_s} \quad (126)$$

A condition de définir la dimension caractéristique L comme le rapport V_p/A_p du volume à la surface externe du grain, le traitement ci-après est valable quelle que soit la forme du grain. Les expressions rigoureuses de η_s pour d'autres formes sont, certes, différentes de l'expression (124) mais elles admettent les mêmes limites $\eta_s = 1$ pour $\varphi_s^2 \ll 1$ et $\eta_s = 1/\varphi_s$ pour $\varphi_s^2 \gg 1$. La différence apparaît seulement dans la zone de raccordement de la figure 43 au voisinage de $\varphi_s = 1$. Comme on utilise surtout ces critères, en pratique, pour savoir si le grain fonctionne franchement en régime chimique ou en régime diffusionnel, la distinction est un peu académique.

Une conséquence pratique importante de l'équation (125) est que, en régime diffusionnel, la vitesse apparente a pour expression :

$$\bar{r} = \left(\frac{2}{n+1} \frac{k D_e}{L^2} \right)^{1/2} c_s^{(n+1)/2}$$

l'ordre apparent est donc $n_{app} = (n+1)/2$ et l'énergie d'activation apparente :

$$E_{app} = \frac{E}{2} + \frac{E_D}{2}$$

où E_D est une éventuelle énergie d'activation de diffusion (cas des tamis moléculaires). Les paramètres cinétiques apparents sont donc faussés par la limitation diffusionnelle.

Si l'on rappelle que, en limitation par le transfert externe, la vitesse apparente est de la forme $\bar{r} = k_D A_p c_e$, on obtient le tableau IV, qui permet de se rendre compte expérimentalement de la présence d'une limitation par le transfert de matière et de la perturbation qu'elle entraîne.

L'inconvénient du module de Thiele défini par l'équation (126) est que son calcul fait appel à la vitesse vraie r_s qu'on ne connaît pas avec certitude si l'on soupçonne précisément une falsification de la cinétique par la diffusion. Weisz [I. b. 39] a proposé un critère modifié entièrement fondé sur des grandeurs observables :

$$\varphi'_s = \eta_s \varphi_s^2 = \frac{\bar{r} L^2}{D_e c_s}$$

En régime chimique, $\eta_s = 1$ et $\varphi_s^2 \ll 1$, donc $\varphi'_s = \varphi_s^2 \ll 1$, tandis que, en régime diffusionnel, $\eta_s \varphi_s = 1$, donc $\varphi'_s = \varphi_s \gg 1$. Le régime est, là encore, déterminé par la position de φ'_s par rapport à 1.

Tableau IV. — Vitesse apparente de la réaction en régime chimique et en régime de transfert.

Régime limitant	Variation de $\bar{r}$ en fonction de		Ordre apparent	Énergie d'activation apparente
	$d_p^{(1)}$	$u^{(2)}$		
chimique	néant	néant	n	E
diffusion externe	$(1/L)^{\alpha(3)}$	$u^{\beta(3)}$	1	≈ 0
diffusion interne	$1/L$	néant	$\frac{n+1}{2}$	$\frac{E}{2} \left(+ \frac{E_D}{2} \right)$

(1) d_p dimension des particules ;
 (2) u vitesse du fluide ;
 (3) $\alpha, \beta < 1$.

Exemple d'application : un réactif gazeux se décompose à raison de 8 mol/s dans un lit catalytique de 0,5 m³ (porosité externe 0,4) à 600 K sous une pression de 1 bar (10⁵ Pa). Le lit est constitué de grains sphériques de diamètre $d_p = 15$ mm. La diffusivité effective dans les grains est $D_e = 2 \times 10^{-6}$ m²/s. Y-a-t-il une limitation par la diffusion interne ?

Calculons le module de Thiele modifié. Pour des sphères :

$$\varphi'_s = \frac{\bar{r} L^2}{D_e c_s} = \frac{8 \times 225 \times 10^{-6} \times 8,32 \times 600}{0,5 \times 0,6 \times 36 \times 2 \times 10^{-6} \times 10^5} = 4,16$$

Le réacteur fonctionne donc en régime de diffusion interne. Pour s'en affranchir, il faudrait utiliser des grains de diamètre nettement inférieur à 7 mm.

6,123 Gradients de température internes et externes. — En comparant les deux premières équations du système (122), on obtient :

$$\beta_s \frac{d^2 C}{dx^2} + \frac{d^2 \theta}{dx^2} = 0$$

qui s'intègre en présence de diffusion interne seule pour donner $\theta = 1 + \beta_s(1 - C)$. En limitation diffusionnelle interne sévère, $C = 0$ au centre du grain de sorte que l'écart de température maximal est :

$$\left(\frac{T - T_s}{T_s} \right)_{\max} = \beta_s = \frac{D_e c_s (-\Delta H)}{\lambda_e T_s}$$

ceci donne une signification physique au critère β_s . De même, en comparant les équations (119) et (120), on trouve, compte tenu de la thermicité de la réaction

$$h(T_e - T_s) = k_D(c_e - c_s) \Delta H$$

En limitation par la diffusion externe, $c_s = 0$ à la surface, de sorte que l'écart de température maximal est :

$$\left(\frac{T_s - T_e}{T_e} \right)_{\max} = \frac{k_D c_e (-\Delta H)}{h T_e}$$

Comparons les valeurs des deux écarts maximaux :

$$\frac{(T_s - T_e)_{\max}}{(T - T_s)_{\max}} = \frac{k_D \lambda_e}{D_e h} \cdot \frac{c_e - c_s}{c_s} = \frac{Bi_M}{Bi_T} \cdot \frac{c_e - c_s}{c_s}$$

En utilisant des corrélations de type $Sh \sim Re^{1/2} Sc^{1/3}$ ou $Nu \sim Re^{1/2} Pr^{1/3}$ pour exprimer k_D et h , on obtient :

$$\frac{Bi_M}{Bi_T} = \frac{\lambda_e}{\rho c_p D_e} \left(\frac{Pr}{Sc} \right)^{2/3}$$

Compte tenu des ordres de grandeur de ces critères, on trouve pour les systèmes gaz-solide $Bi_M/Bi_T \approx 10$ à 10^4 . En conséquence, dans les situations pratiques usuelles, le gradient thermique est plutôt localisé dans la couche limite externe :

$$T_s - T_e \gg T - T_s$$

Il n'en reste pas moins que, par le jeu de l'énergie d'activation, le fait que $T > T_s$ peut entraîner $r > r_s$ malgré l'appauvrissement en réactif au centre. On observe alors un facteur d'efficacité $\eta_s > 1$. Cette situation est rare en pratique.

6,124 Cas général. Modèles simplissimes. — Généralisant les définitions précédentes, on introduit les deux modules de Thiele :

$$\varphi_s^2 = \frac{r_s L^2}{D_e c_s} \quad \varphi_e^2 = \frac{r_e L^2}{D_e c_e}$$

et les deux critères modifiés :

$$\varphi_s' = \frac{\bar{r} L^2}{D_e c_s} \quad \varphi_e' = \frac{\bar{r} L^2}{D_e c_e}$$

En outre, il est commode de définir la **fraction de résistance externe**

$$f_e = \frac{\bar{r} L}{k_D c_e} = 1 - \frac{c_s}{c_e}$$

Rappelons que

$$\bar{r} = r_s \eta_s = r_e \eta_e$$

Entre toutes ces quantités existent les relations suivantes :

$$\begin{aligned} \varphi_e' &= \varphi_s' (1 - f_e) = f_e Bi_M \\ \frac{1}{\varphi_e'} &= \frac{1}{\varphi_s'} + \frac{1}{Bi_M} = \underbrace{\frac{1 - f_e}{\varphi_s'}}_{\text{fraction interne}} + \underbrace{\frac{f_e}{\varphi_s'}}_{\text{fraction externe}} \\ \eta_e \varphi_e^2 &= f_e Bi_M \end{aligned}$$

Le Goff et Zoulalian ont montré qu'on pouvait obtenir des solutions approchées du problème général en le représentant par des modèles simplissimes [l. b. 20]. Ils ont obtenu les expressions suivantes :

• pour la **diffusion interne** :

$$\varphi_s' \leq 2 \quad \eta_s = \left(1 - \frac{\varphi_s'}{4} \right) \exp \left(\frac{\varphi_s'}{4} \right)$$

$$\varphi_s' \geq 2 \quad \eta_s = \frac{\exp(\delta_s/2)}{\varphi_s'}$$

$$\text{avec } \delta_s = \beta_s \gamma_s = \frac{D_e c_s (-\Delta H) E}{\lambda_e R T_s^2}$$

• pour la **diffusion externe et interne**, dans le cas isotherme :

$$f_e \geq \frac{2}{2 + Bi_M} \quad \eta_e = \frac{(1 - f_e)^2}{f_e Bi_M} \exp \left(\frac{\gamma_e \theta_e f_e}{1 + \theta_e f_e} \right) \quad (127)$$

$$f_e \leq \frac{2}{2 + Bi_M} \quad \eta_e = \left(1 - f_e - \frac{f_e Bi_M}{4} \right) \exp \left(\frac{\gamma_e \theta_e f_e}{1 + \theta_e f_e} \right) \quad (128)$$

$$\text{avec } \theta_e = \frac{k_D c_e (-\Delta H)}{h T_e} \quad \text{et } \gamma_e = \frac{E}{R T_e}$$

Il existe des traitements mathématiques très complets de ces problèmes de couplage entre réaction et diffusion dans les catalyseurs [l. b. 21 et 22].

6,13 Influence des limitations diffusionnelles sur la sélectivité

Étant donnée la falsification des cinétiques apparentes par la diffusion interne, qui affecte les réactions d'une manière différente suivant leur ordre et les propriétés des constituants, la sélectivité d'une transformation chimique est perturbée en régime diffusionnel. Nous ne pouvons exposer ici le traitement mathématique de ce problème complexe. Des résultats relatifs à des réactions typiques sont rassemblés dans le tableau V.

Pour ce qui concerne les **réactions indépendantes** on constate que la limitation diffusionnelle n'est favorable que lorsque le sous-produit est fabriqué avec un ordre supérieur à celui du produit recherché.

Pour ce qui concerne les **réactions consécutives**, le freinage par diffusion est toujours préjudiciable à la sélectivité. En gros, le rapport k_1/k_2 du régime chimique est remplacé par $\sqrt{k_1/k_2}$, ce qui peut entraîner des chutes de rendement de 50 %.

Exemple d'application : $k_1/k_2 = 4$.

On trouve, en *régime chimique*, un rendement opératoire maximal $\Theta_{R/A}$ de 0,630 en réacteur piston et 0,444 en réacteur agité.

Ces valeurs tombent respectivement à 0,333 et 0,229 en *régime diffusionnel*.

Un traitement détaillé du problème a été donné par Wheeler [l. b. 23].

6,2 RÉACTIONS FLUIDE-SOLIDE NON CATALYTIQUES

6,20 De nombreuses opérations industrielles mettent en jeu des réactions entre un fluide et un solide consommable : grillage des minerais, combustion du charbon, haut fourneau, four à chaux, lavage et dissolution de cristaux, etc. Nous donnons ci-après quelques indications relatives au cas où le transfert de chaleur n'affecte

Tableau V. — Influence de la diffusion interne sur la sélectivité.

Réactions	Régime chimique	Régime diffusionnel
parallèles indépendantes : $A \xrightarrow{k_1} R \quad r_1 = k_1 C_A^{n_1}$ $B \xrightarrow{k_2} S \quad r_2 = k_2 C_B^{n_2}$	$S_{RS} = \frac{\dot{S}_R}{\dot{S}_S} = \frac{k_1 C_A^{n_1}}{k_2 C_B^{n_2}}$	$S_{RS} = \frac{\dot{S}_R}{\dot{S}_S} = \left[\frac{1 + n_2}{1 + n_1} \cdot \frac{k_1 D_{Ae} C_A^{(1+n_2)}}{k_2 D_{Be} C_B^{(1+n_1)}} \right]^{1/2}$
compétitives : $A \xrightarrow[k_2]{k_1} R \quad r_1 = k_1 C_A^{n_1}$ $A \xrightarrow[k_2]{k_1} S \quad r_2 = k_2 C_A^{n_2}$	$S_{RS} = \frac{\dot{S}_R}{\dot{S}_S} = \frac{k_1}{k_2} C_A^{(n_1-n_2)}$	$S_{RS} = \frac{\dot{S}_R}{\dot{S}_S} \approx \frac{k_1}{k_2} C_A^{(n_1-n_2)/2}$
consécutives : $A \xrightarrow{k_1} R \xrightarrow{k_2} S$ (1 ^{er} ordre iso - T) $\alpha = \sqrt{k_2/k_1}$ hypothèse : $D_{Ae} = D_{Re}$	$\Phi_{R/A} = \frac{\dot{S}_R}{-\dot{S}_A} = 1 - \alpha^2 \frac{C_R}{C_A}$	$\Phi_{R/A} = \frac{\dot{S}_R}{-\dot{S}_A} = \frac{1}{1 + \alpha} - \alpha \frac{C_R}{C_A}$
	Réacteur agité continu	
	$\Theta_{R/A} = \frac{C_R}{C_{A0}} = \frac{X_A(1 - X_A)}{1 - X_A + \alpha^2 X_A}$ $\Theta_{max} = (1 + \alpha)^{-2}$	$\Theta_{R/A} = \frac{1}{1 + \alpha} \cdot \frac{X_A(1 - X_A)}{1 - X_A + \alpha X_A}$ $\Theta_{max} = \frac{1}{(1 + \alpha)(1 + \alpha^{1/2})^2}$
	Réacteur piston	
	$\Theta_{R/A} = \frac{C_R}{C_{A0}} = \frac{(1 - X_A)^{\alpha^2} - (1 - X_A)}{1 - \alpha^2}$ $\Theta_{max} = \alpha^{2\alpha^2} / (1 - \alpha^2)$	$\Theta_{R/A} = \frac{(1 - X_A)^{\alpha} - (1 - X_A)}{1 - \alpha^2}$ $\Theta_{max} = \frac{\alpha^{\alpha/(1-\alpha)}}{1 + \alpha}$

pas la vitesse. Le lecteur trouvera des traitements plus complets dans les références [1, b. 7 et 24].

Considérons la réaction :



et supposons qu'une concentration constante c de A baigne un grain sphérique de B . Cherchons à décrire l'évolution de ce grain en fonction du temps.

6,21 Produits de la réaction éliminés dans le fluide

Supposons que la vitesse de la réaction, rapportée à l'unité de surface, soit $r_s = k_s c_s^n$.

6,211 Réaction chimique étape déterminante : $c = c_s$. — Le bilan de matière s'écrit :

$$-\frac{\rho_B}{\nu M_B} \cdot \frac{dV_p}{dt} = A_p r_s = 4 \pi R^2 k_s c^n$$

Ceci conduit à une diminution linéaire du rayon R de la particule en fonction du temps :

$$t/t_0 = 1 - R/R_0 = 1 - (1 - X_B)^{1/3}$$

X_B est le taux de conversion du solide (§ 2,211) et R_0 le rayon initial. La particule a disparu au bout du temps t_0 tel que :

$$t_0 = R_0 \rho_B / (\nu M_B k_s c^n) \quad (129)$$

ρ_B est la masse volumique du solide et M_B sa masse molaire.

6,212 Vitesse limitée par le transfert de matière dans le film entourant la particule $c_s \approx 0$. — Le bilan de matière s'écrit :

$$-\frac{\rho_B}{\nu M_B} \cdot \frac{dV_p}{dt} = 4 \pi R^2 k_D c \quad (130)$$

mais le coefficient de transfert de matière k_D dépend de R . Par exemple, la première des corrélations (121) montre qu'il varie sensiblement comme $R^{-1/2}$. L'intégration de l'équation (130) conduit au résultat suivant :

$$t/t_0 = 1 - (R/R_0)^{3/2} = 1 - (1 - X_B)^{1/2}$$

$$t_0 = Cte \cdot R_0^{3/2} \rho_B / (\nu M_B c) \quad (131)$$

6,22 Particules enrobées par une couche de produits solides

Dans le modèle à *front de réaction*, on suppose que la réaction progresse suivant un front sphérique qui laisse des produits derrière lui, en direction du cœur intact qui se rétrécit. Si c'est la réaction qui règle la vitesse, on retrouve le cas du paragraphe 6,211. Par contre, il arrive que le processus soit limité par la diffusion du réactif fluide à travers la couche de produits solides, que nous supposons avoir la même densité que le solide initial (sinon, il y a craquellement ou détachement des produits). Le flux de matière à distance R' du centre est

$$F = 4 \pi R'^2 D_e \frac{dc}{dR'} \quad (132)$$

Le flux est conservatif entre $R' = R$, position du front, où $c \approx 0$,

et $R' = R_0$, où $c = c_s$. Par intégration de l'équation (132), on obtient :

$$F = 4 \pi D_e c_s \frac{R_0 R}{R_0 - R}$$

D'autre part, le bilan du cœur solide s'écrit :

$$-\frac{\rho_B}{v M_B} 4 \pi R^2 \frac{dR}{dt} = F$$

Ceci conduit aux résultats suivants :

$$\begin{aligned} t/t_0 &= 1 - 3 (R/R_0)^2 + 2 (R/R_0)^3 \\ &= 1 - 3 (1 - X_B)^{2/3} + 2 (1 - X_B) \\ t_0 &= R_0^2 \rho_B / (6 v M_B D_e c_s) \end{aligned}$$

En comparant cette équation avec les équations (129) et (131), on voit que le temps de consommation des particules dépend du mécanisme qui règle la vitesse. Dans un réacteur continu, on obtiendrait le taux de conversion du solide en pondérant par la distribution des temps de séjour des particules, en tenant compte éventuellement de la variation de la concentration c dans le fluide :

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

6,3 MODÈLES DE RÉACTEURS CATALYTIQUES A LIT FIXE ET A LIT FLUIDISÉ

6,31 Réacteurs à lit fixe

Froment [I. b. 25] a proposé une classification des modèles fondée sur trois critères (tableau VI).

- **Uniformité** de composition et de température.

Les modèles *pseudo-homogènes* sont tels qu'on peut supposer que localement $c = c_e = c_s$ et $T = T_e = T_s$. Ceci correspond aux conditions $f_e < 0,05$, $\varphi'_s < 0,1$. Lorsqu'elles ne sont pas vérifiées, on doit recourir aux modèles dits *hétérogènes* où les gradients de composition et de température locaux entre fluide et solide sont pris en compte : $c \neq c_e \neq c_s$ et $T \neq T_e \neq T_s$.

- Prise en compte des **gradients radiaux**.

Dans les modèles *unidimensionnels*, la composition et la température sont supposées ne varier que selon l'abscisse axiale z . Dans les modèles *bidimensionnels*, on tient compte, de plus, des gradients macroscopiques le long de la dimension radiale r .

- Prise en compte de la **dispersion axiale et radiale**.

Les critères de choix dépendent des valeurs de f_e et φ'_s . Si $f_e < 0,05$, la résistance externe est négligeable. Si $\varphi'_s < 0,1$, la résistance interne est négligeable. Lorsqu'on connaît la vitesse apparente, les calculs

de f_e et $\varphi'_s = \frac{\bar{r} L^2}{D_e c_s} = \frac{f_e B i_M}{1 - f_e}$ sont immédiats. Lorsqu'on connaît l'expres-

sion analytique de la vitesse, on calcule $\varphi'_e = \frac{r_e L^2}{D_e c_e}$ puis f_e grâce au système d'équations $\eta_e \varphi'_e = f_e B i_M$ et $\eta_e = \eta_e(f_e, B i_M, \gamma_e, \theta_e)$ des modèles simplissimes (équations (127) et (128)). On est alors ramené au cas précédent.

Le tableau VII rassemble les équations des principaux modèles.

6,32 Réacteurs à lit fluidisé

Les relations (121) montrent que, pour réduire les résistances externes, il faut assurer un niveau de turbulence élevé autour des grains (accroître le nombre de Reynolds).

D'autre part, pour réduire les résistances internes, il faut utiliser des grains aussi fins que possible. Ces deux conditions sont difficiles à remplir en lit fixe à moins de consentir des pertes de charge considérables. D'où l'idée de mettre en suspension le solide sur une grille dans un écoulement ascendant de façon que le frottement du fluide sur les grains équilibre leur poids : on obtient un **lit fluidisé**. Selon les cas, la fluidisation est relativement homogène (cas d'un solide dans un liquide) ou hétérogène (cas d'un solide dans un gaz). Il apparaît alors un bouillonnement intense de bulles moins riches en solide, entourées d'une phase plus dense. La fluidisation permet d'utiliser des catalyseurs de fine granulométrie (moins de 100 μm), avec tous les problèmes d'envolement et d'attrition que cela implique. Le lit fluidisé est remarquablement isotherme (excellent transfert de chaleur). Ses inconvénients majeurs sont le mélange intense des réactifs, qui le rend peu performant et peu sélectif (il est plus proche d'un réacteur agité que d'un réacteur piston), et les difficultés d'extrapolation à l'échelle industrielle. Les réacteurs à lit fluidisé sont connus depuis plus de quarante ans et ont donné lieu à quelques réalisations industrielles marquantes : craquage catalytique du pétrole, grillage de minerais, synthèse de l'acrylonitrile, oxychloration, combustions. Ils ont fait l'objet d'innombrables travaux académiques. Deux grandes familles de modèles se disputent la faveur des spécialistes :

- les modèles du **type Davidson et Harrison** [I. b. 26], qui reposent sur l'analyse du mouvement d'une bulle, et du transfert entre celle-ci et la phase dense, où a lieu la réaction ; il n'est toutefois pas toujours facile de transposer les paramètres du laboratoire aux conditions industrielles ;

- les modèles du **type Van Deemter**, décrits par Kunii et Levenspiel [I. b. 27] qui représentent le lit comme formé de deux zones (fig. 29) : une zone *bulles*, contenant beaucoup de gaz, et une zone *émulsion* ou dense, contenant beaucoup de solide ; chaque zone peut présenter une dispersion axiale variable, suivant les modèles ; un transfert de matière a lieu entre les zones ; la réaction chimique se produit essentiellement dans la phase dense.

Ces modèles phénoménologiques se prêtent bien à l'établissement de corrélations empiriques permettant l'extrapolation. Nous renvoyons le lecteur aux ouvrages spécialisés pour un traitement quantitatif [I. b. 27 et 28].

Tableau VI. — Classification des modèles de réacteurs catalytiques à lit fixe.

	Pseudo-homogènes (PH)	Hétérogènes (HT)
Unidimensionnels	PH1 = écoulement piston idéal PH2 = PH1 + dispersion axiale	HT1 = PH1 + résistance externe HT2 = HT1 + résistance interne
Bidimensionnels	PH3 = PH1 + gradients radiaux	HT3 = HT2 + gradients radiaux

Tableau VII. — Modèles de réacteurs catalytiques à lit fixe (réaction $A \rightarrow$ produits).

Type	Pseudo-homogènes $f_e < 0,05$; $\varphi_s^* < 0,1$	Type	Hétérogènes $f_e > 0,05$
			Fluide
PH1	$\frac{d(u C_e)}{dz} + \rho_a r_w = 0$ $\rho u c_p \frac{dT_e}{dz} + \rho_a r_w \Delta H + \frac{4U}{d_t} (T_e - T_p) = 0$ $z = 0$: $C_e = C_0$, $T_e = T_0$, $u = u_0$	HT1 $\varphi_s^* < 0,1$	$\frac{d(u C_e)}{dz} + a k_D (C_e - C_s) = 0$ $\rho c_p u \frac{dT_e}{dz} = a h (T_s - T_e) - \frac{4U}{d_t} (T_e - T_p)$ $z = 0$: $C_e = C_0$, $T_e = T_0$
PH2	$\frac{d(u C_e)}{dz} + \rho_a r_w = \varepsilon D_A \frac{d^2 C_e}{dz^2}$ $\rho u c_p \frac{dT_e}{dz} + \rho_a r_w \Delta H + \frac{4U}{d_t} (T_e - T_p) = \lambda_A \frac{d^2 T_e}{dz^2}$ $z = 0$: $u (C_0 - C_e) = -\varepsilon D_A \frac{dC_e}{dz}$ $z = L$: $\frac{dC_e}{dz} = \frac{dT_e}{dz} = 0$	HT2 $\varphi_s^* > 0,1$	$\frac{d(u C_e)}{dz} + a k_D (C_e - C_s) = 0$ $\rho c_p u \frac{dT_e}{dz} = a h (T_s - T_e) - \frac{4U}{d_t} (T_e - T_p)$ $x = 0$: $k_D (C_s - C_e) = D_e \frac{dC}{dx}$ $h (T_s - T_e) = \lambda_e \frac{dT}{dx}$ $x = L$: $\frac{dC}{dx} = \frac{dT}{dx} = 0$ (modèle du feuillet plan)
PH3	$\frac{\partial(u C_e)}{\partial z} + \rho_a r_w = \varepsilon D_R \left(\frac{\partial^2 C_e}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_e}{\partial r} \right)$ $\rho u c_p \frac{\partial T_e}{\partial z} + \rho_a r_w \Delta H = \lambda_R \left(\frac{\partial^2 T_e}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T_e}{\partial r} \right)$ $z = 0$: $C_e = C_0$, $T_e = T_0$ $r = 0$: $\frac{\partial C_e}{\partial r} = \frac{\partial T_e}{\partial r} = 0$ $r = \frac{d_t}{2}$: $\frac{\partial C_e}{\partial r} = 0$ $\frac{\partial T_e}{\partial r} = -\frac{u_p}{\lambda_R} (T_e - T_p)$ $\frac{1}{U} = \frac{1}{\alpha_p} + \frac{d_t}{8 \lambda_R}$	HT3 $\varphi_s^* > 0,1$	$\frac{\partial(u C_e)}{\partial z} = \varepsilon D_R \left[\frac{\partial^2 C_e}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_e}{\partial r} \right] - a k_D (C_e - C_s)$ $\rho c_p u \frac{\partial T_e}{\partial z} = \lambda_R \left[\frac{\partial^2 T_e}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T_e}{\partial r} \right] + a h (T_s - T_e)$ $z = 0$: $C_e = C_0$, $T_e = T_0$ quel que soit z: $r = 0: \frac{\partial C_e}{\partial r} = \frac{\partial T_e}{\partial r} = \frac{\partial T_s}{\partial r} = 0$ $r = \frac{d_t}{2}: \frac{\partial C_e}{\partial r} = 0, \frac{\partial T_e}{\partial r} = -\frac{u_p^F}{\lambda_R^F} (T_e - T_p), \frac{\partial T_s}{\partial r} = -\frac{u_p^S}{\lambda_R^S} (T_s - T_p)$
	a surface externe des grains/volume total du lit C_e, C_s concentrations du réactif au sein du fluide, du solide c_p capacité thermique massique du fluide d_t diamètre du tube D_A, D_R coefficient de dispersion axiale, radiale h, k_D coefficients de transfert de chaleur, de matière externes $L = V_p/A_p$ dimension caractéristique du grain r distance radiale r_w vitesse de réaction rapportée à l'unité de masse de solide T_e, T_p, T_s températures du fluide, de la paroi, du solide u vitesse du fluide en fût vide		U coefficient de transfert de chaleur global fluide-paroi $\alpha_p, \alpha_p^F, \alpha_p^S$ coefficients de transfert de chaleur local à la paroi, entre la paroi et le fluide, entre la paroi et le solide ε porosité externe du garnissage η_e efficacité externe $\lambda_A, \lambda_R, \lambda_R^F, \lambda_R^S$ conductivités thermiques, axiale, radiale, radiale dans le fluide, radiale dans le solide ρ masse volumique du fluide $\rho_a = \rho_p(1 - \varepsilon)$ masse volumique apparente du garnissage

Pour les notations et symboles, se reporter en début d'article.

6,4 RÉACTIONS FLUIDE-FLUIDE : cas particulier des réacteurs gaz-liquide

6,40 Les réacteurs gaz-liquide sont des dispositifs très utilisés dans des industries variées : hydrogénations, oxydations, chlorations, fermentations, lutte contre la pollution, etc. Ils font l'objet de nombreuses recherches, et mériteraient un traitement particulier, puisque des ouvrages entiers leur sont consacrés [I. b. 29]. Nous nous bornons ici à quelques indications générales et simplifiées.

6,41 Absorption sans réaction chimique

Supposons qu'un constituant présent dans la phase gazeuse s'absorbe dans le liquide, et représentons les profils de concentration dans les deux phases au voisinage de l'interface (fig. 44).

Dans la théorie des deux films (Whitman [I. b. 40]), on suppose que le transfert est réglé par la résistance dans un film gazeux et dans un film liquide placés en série de part et d'autre de l'interface, où l'on postule l'équilibre thermodynamique. La densité de flux de transfert s'écrit :

$$N = \frac{C_G - C_{Gi}}{1/k_G} = \frac{C_{Li} - C_L}{1/k_L} = \frac{HC_{Li} - HC_L}{H/k_L} = \frac{C_G - HC_L}{1/k_{GL}}$$

les indices ayant la signification suivante : G = gaz, L = liquide, i = interface, GL = global et H étant la constante d'équilibre de Henry.

D'après ces équations, la conductance de transfert globale k_{GL} s'exprime, en fonction des conductances des films gazeux et liquide, par l'additivité des résistances :

$$1/k_{GL} = 1/k_G + H/k_L$$

Si a désigne l'aire interfaciale par unité de volume de dispersion gaz-liquide, le flux absorbé par unité de volume est :

$$aN = a k_{GL} (C_G - HC_L)$$

Lorsque H est élevé (faible solubilité, exemple O_2 /eau), la résistance est localisée dans le film liquide. Au contraire, lorsque H est faible (forte solubilité, exemple NH_3 /eau), la résistance peut être localisée dans le film gazeux.

Une revue très complète sur les aires interfaciales et les coefficients de transfert gaz-liquide a été donnée par Laurent et Charpentier [I. b. 30 et 31].

6,42 Absorption avec réaction chimique

Supposons maintenant que le constituant gazeux absorbable A soit susceptible de réagir chimiquement après dissolution sur un constituant B présent dans le liquide :

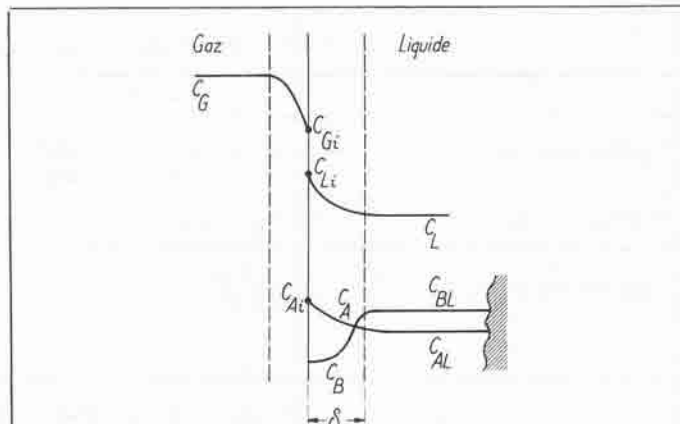


Fig. 44. — Absorption et réaction chimique. Modèle des deux films.

Plaçons-nous dans le cadre de la théorie des deux films (fig. 44) et supposons la réaction du second ordre. L'évolution des concentrations dans le liquide près de l'interface est solution du système :

$$\mathcal{D}_A \frac{d^2 C_A}{dx^2} = k_2 C_A C_B$$

$$\mathcal{D}_B \frac{d^2 C_B}{dx^2} = \nu k_2 C_A C_B$$

avec les conditions aux limites :

$$x = 0 : C_A = C_{Ai}, \quad \frac{dC_B}{dx} = 0$$

$$x = \delta : C_B = C_{BL}, \quad -a \mathcal{D}_A \frac{dC_A}{dx} = k_2 C_{AL} C_{BL} (\varepsilon_L - a\delta)$$

avec $\mathcal{D}_A, \mathcal{D}_B$ diffusivités de A et B dans le film, C_{AL}, C_{BL} concentrations au sein du liquide, ε_L rétention liquide (volume de liquide/ volume de réacteur), δ épaisseur du film.

Rappelons que le coefficient de transfert est tel que $k_L = \mathcal{D}_A/\delta$.

Il n'existe pas de solution analytique générale au système (133). Deux cas particuliers limites sont intéressants :

a) le transfert de A à travers le film liquide est déterminant et $C_{AL} \approx 0$; la densité de flux à l'interface est alors :

$$N_T = k_L C_{Ai}$$

b) le phénomène limitatif est la compétition réaction-diffusion au sein du liquide. Supposons de plus que $C_B \approx C_{BL}$ (réaction du pseudo-premier ordre $k_1 = k_2 C_{BL}$)

$$\mathcal{D}_A \frac{d^2 C_A}{dx^2} = k_1 C_A \text{ s'intègre pour donner}$$

$$C_A = C_{Ai} \exp(-\sqrt{k_1/\mathcal{D}_A} x)$$

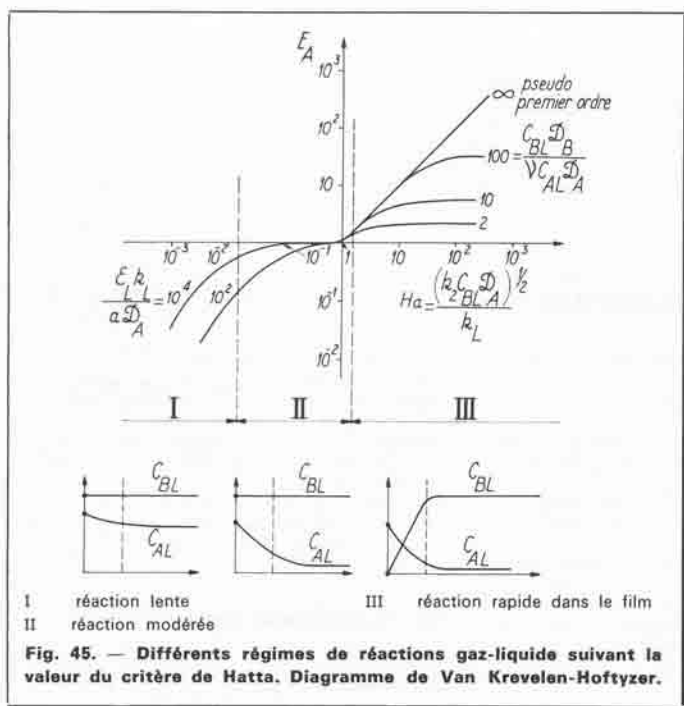
et la densité de flux à l'interface est :

$$N_D = \sqrt{k_1 \mathcal{D}_A} C_{Ai}$$

Faisons le rapport de ces deux flux, nous obtenons le critère de Hatta :

$$Ha = \frac{N_D}{N_T} = \frac{\sqrt{k_1 \mathcal{D}_A}}{k_L} = \frac{\sqrt{k_2 C_{BL} \mathcal{D}_A}}{k_L}$$

Lorsque Ha est petit, cela signifie que les possibilités de transfert du film sont grandes devant la consommation chimique et il n'y a pratiquement pas de gradient de concentration à l'interface. On est en régime chimique. Au contraire, lorsque Ha est grand, le débit de consommation peut être beaucoup plus grand que ce que peut transférer le film : on est en régime de transfert et la réaction a lieu uniquement dans le film.



A la limite, lorsque $Ha \rightarrow \infty$, la réaction se fait dans une zone extrêmement mince parallèle à la surface.

Tableau VIII. — Aires spécifiques d'interface et taux de rétention du liquide dans quelques types de réacteurs gaz-liquide.

	a (m ² /m ³)	ε_L	$\varepsilon_L / (a \delta)$
Colonne à gouttes	60	0,05	2 à 10
Colonne à garnissage	220	0,08	10 à 100
Colonne à bulles	20	0,98	4 000 à 10 000
Colonne à plateaux	150	0,15	40 à 100
Cuve agitée	200	0,90	150 à 800

6,43 Conséquences sur le choix des réacteurs gaz-liquide

De nombreux dispositifs sont utilisés pour promouvoir le contact gaz-liquide. Citons la colonne à gouttes (pulvérisation de gouttelettes dans le gaz), la colonne à film tombant, la colonne à garnissage, inerte ou catalytique (réacteur à ruissellement), la colonne à bulles (dispersion de bulles à contre-courant du liquide), la colonne à plateaux perforés, la cuve agitée mécaniquement avec dispersion de bulles à la base, le jet immergé, le laveur Venturi, etc. [I. b. 30 et 31]. Tous ces dispositifs ne présentent pas les mêmes valeurs de a et ε_L (tableau VIII).

En vertu de la discussion du paragraphe précédent, il est clair que la colonne à bulles est bien adaptée au type I (réaction lente), la cuve agitée au type II (régime intermédiaire) et la colonne à garnissage au type III (réaction rapide).

Exemple d'application : on veut absorber un gaz réactif A dans un liquide contenant un excès de réactif B (concentration 2 mol/l). La réaction en solution est bimoléculaire de constante $k_2 = 0,8 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. La diffusivité de A dissous est estimée à $\mathcal{D}_A = 8 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$. Sachant que les coefficients de transfert k_L dans les réacteurs usuels sont compris dans la gamme 5×10^{-5} à $5 \times 10^{-4} \text{ m/s}$ (corrélations), quel type de contacteur faut-il recommander ?

Calculons le critère de Hatta

$$\sqrt{k_2 C_{BL} \mathcal{D}_A} = \sqrt{0,8 \times 2 \times 10^3 \times 8 \times 10^{-10}} = 1,13 \times 10^{-3}$$

d'où

$$2,26 < Ha < 22,6$$

On est en régime de type III, on peut donc recommander une colonne à garnissage.

Dans le cas général, on écrit la solution du système (133) sous la forme d'une vitesse de réaction apparente par unité de volume de réacteur :

$$r_R = a N = k_L a C_{Ai} E_A$$

On garde le formalisme (134) du régime de transfert et on le corrige par un **facteur d'accélération** E_A qui traduit en quelque sorte l'effet de pompage de la réaction chimique derrière le film. E_A est essentiellement fonction du critère de Hatta. La figure 45 représente graphiquement cette fonction (diagramme de Van Krevelen-Hoftyzer).

On distingue principalement trois régimes de fonctionnement.

• **Type I :** $Ha < 0,02$, $0 < E_A < 1$. Réaction lente.

L'aire interfaciale a n'est pas un paramètre critique. Par contre, le réacteur doit présenter une rétention liquide ε_L importante car la réaction a lieu dans tout le volume liquide :

$$r_R \approx \varepsilon_L k_2 C_{Ai} C_{BL}$$

• **Type II :** $0,02 < Ha < 2$, $E_A \approx 1$. Réaction et transfert sont compétitifs.

a et ε_L doivent être grands tous les deux. Dans cette zone, la mesure de $r_R = k_L a C_{Ai}$ donne accès au groupement $k_L a$.

• **Type III :** $Ha > 2$, $E_A > 1$. Réaction très rapide.

ε_L n'est pas un paramètre important ; par contre, il faut une aire interfaciale a très élevée. En régime de réaction de pseudo-premier ordre $E_A \approx Ha$, de sorte que la mesure de

$$r_R = a C_{Ai} \sqrt{k_2 C_{BL} \mathcal{D}_A}$$

donne accès à l'aire interfaciale à condition de connaître k_2 et $\mathcal{D}_A$. (méthode chimique). Remarquons que le régime hydrodynamique n'intervient pas, de sorte que $\sqrt{k_2 \mathcal{D}_A}$ peut être mesuré indépendamment dans un réacteur de laboratoire.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

1. JOTTRAND (R.). — *Introduction à la théorie des réacteurs chimiques*. Ind. Chim. Belge, 30 1965 p. 119.
2. BOUDART (M.). — *Kinetics of chemical processes*. 1968 Prentice Hall.
3. DAMKÖHLER (G.). — *Einflüsse der Strömung Diffusion und des Wärmeüberganges auf die Leistung von Reaktionsöfen I. Allgemeines Gesichtspunkte für die Übertragung eines chemischen Prozesses aus dem Kleinen ins Grosse*. Z. Elektrochem. (D) 42 1936 p. 846.
4. BARRERE (M.) et PRUD'HOMME (R.). — *Équations fondamentales de l'aérothermochimie*. 1973 Masson.
5. CALDERBANK (P. H.). — *Contact process converter design*. Chem. Eng. Prog. (USA) 49 1953 p. 585.
6. CARBERRY (J. J.). — *Chemical and catalytic reaction engineering*. 1976 McGraw-Hill.
7. LEVENSPIEL (O.). — *Chemical reaction engineering*. 1972 Wiley.
8. WEN (C. Y.) et FAN (L. T.). — *Models for flow systems and chemical reactors*. 1975 Dekker.
9. HIMMELBLAU (D. M.) et BISCHOFF (K. B.). — *Process analysis and simulation*. 1968 Wiley.
10. DANCKWERTS (P. V.). — *Continuous flow systems. Distribution of residence times*. Chem. Eng. Sci. (GB) 2 1953 p. 1.
11. DOUGLAS (J. M.). — *Process dynamics and control*. Vol. 1 1972 Prentice Hall.
12. FRIEDLY (J. C.). — *Dynamic behavior of processes*. 1972 Prentice Hall.
13. BEVERIDGE (G. S. G.) et SCHECHTER (R. S.). — *Optimization: theory and practice* 1970 McGraw-Hill.
14. ZWIETERING (T. N.). — *The degree of mixing in continuous flow systems*. Chem. Eng. Sci. (GB) 11 1959 p. 1.
15. VILLERMAUX (J.) et DEVILLON (J. C.). — *Représentation de la coalescence et de la redispersion des domaines de ségrégation dans un fluide par un modèle d'interaction phénoménologique*. Proceed. Fifth. Europ. Second Int. Symp. on Chem. React. Engin. Amsterdam 2-3 mai 1972 - B-13 Elsevier Publ. Co.
16. AUBRY (C.) et VILLERMAUX (J.). — *Représentation du mélange imparfait de deux courants de réactifs dans un réacteur agité continu*. Chem. Eng. Sci. (GB) 30 1975 p. 457.
17. MALENGÉ (J. P.) et VINCENT (L. M.). — *Optimal design of a sequence of adiabatic reactors with cold shot cooling*. Ind. Eng. Chem. Process. Des. Develop. (USA) 11 1972.
18. ARIS (R.). — *Elementary chemical reactor analysis*. 1969 Prentice Hall.
19. PERLMUTTER (D. D.). — *Stability of chemical reactors*. 1971 Prentice Hall.
20. NAOR (P.) et SHINNAR (R.). — *Representation and evaluation of residence time distributions*. Ind. Eng. Chem. Fundamentals (USA) 2 1963 p. 278.
21. LE GOFF (P.) et ZOULALIAN (A.). — *Un modèle simple de réaction diffusion-conduction dans et autour d'une particule poreuse I Diffusion interne II Diffusion externe*. Chem. Eng. J. (CH) 12 1976 p. 33-46 et 47-57.
22. ARIS (R.). — *The mathematical theory of diffusion and reaction in permeable catalysts*. Vol. I et II, 1975 Oxford Univ. Press.
23. JACKSON (R.). — *Transport in porous catalysts*. Chem. Eng. Monographs, 4 1977 Elsevier.
24. WHEELER (A.). — *Reaction rates and selectivity in catalyst pores*. Advances in Catalysis. (USA) 3 1951 p. 249 A.I. New York.
25. CATALYSIS. (Emmet Ed.) 2 1955 p. 105 Reinhold New York.
26. SZEKELLY (J.), EVANS (J. W.) et SOHN (H. Y.). — *Gas solid reactions*. 1976 Academic Press.
27. FROMENT (G.). — *Proceed. Fifth Europ. Second Int. Symp. Chem. React. Eng., Amsterdam 1972 A-5-1 Elsevier Publ. Co.*
28. DAVIDSON (J. F.) et HARRISON (D.). — *Fluidised particles*. 1963 Cambridge Univ. Press.
29. KUNII (D.) et LEVENSPIEL (O.). — *Fluidization engineering*. 1969 Wiley.
30. DAVIDSON (J. F.) et KEAIRNS (D. L.). — *Fluidization*. Proceedings of the Second Engineering Foundation Conference 1978 Cambridge Univ. Press.
31. DANCKWERTS (P. V.). — *Gas-liquid reactions*. 1970 McGraw Hill.
32. LAURENT (A.) et CHARPENTIER (J. C.). — *Aires interfaciales et coefficients de transfert de matière dans les divers types d'absorbants et de réacteurs gaz-liquide*. Chem. Eng. J. (CH) 8 1974 p. 85.
33. CHARPENTIER (J. C.). — *Chemical reaction engineering Reviews*. Houston ACS Symposium Series 72 1978 p. 223 Am. Chem. Soc.
34. ARIS (R.). — *Notes on the diffusion-type model for longitudinal mixing in flow (Levenspiel, Smith, Van der Laan)*. Chem. Eng. Sci. (GB) 9 1959 p. 266.
35. TAYLOR (R.). — *Dispersion of soluble matter in solvent flowing slowly through a tube*. Proc. Roy. Soc. (GB) A 219 1953 p. 186.
36. ARIS (R.). — *On the dispersion of a solute in a fluid flowing through a tube*. Proc. Roy. Soc. (GB) A 235 1956 p. 67.
37. CLEGG (G. T.) et COATES (R.). — *A flow model for a filled cylindrical vessel*. Chem. Eng. Sci. (GB) 22 1967 p. 1177.
38. VAN DEEMTER (J. J.). — *Mixing and contacting in gas-solid fluidised beds*. Chem. Eng. Sci. (GB) 13 1961 p. 143.
39. CHOLETTE (A.) et CLOUTIER (L.). — *Mixing efficiency determinations for continuous flow systems*. Can. Journ. Chem. Eng., 37 1959 p. 105.
40. RANZ (W. E.). — *Friction and transfer coefficients for single particles and packed beds*. Chem. Eng. Prog. (USA) 48 1952 p. 247.
41. WEISZ (P. B.) et HICKS (J. S.). — *The behaviour of porous catalyst particles in view of internal mass and heat diffusion effects*. Chem. Eng. Sci. (GB) 17 1962 p. 265.
42. LEWIS (W. K.) et WHITMAN (W. G.). — *Principles of gas absorption*. Ind. Eng. Chem. (USA) 16 1924 p. 1215.

On consultera également :

Généralités

- CARBERRY I.b. 6 ; LEVENSPIEL I.b. 7 ; ARIS I.b. 17.
 SMITH (J. M.). — *Chemical engineering kinetics*. 1970 McGraw Hill.
 DENBIGH (K. G.) et TURNER (J. C. R.). — *Chemical reactor theory. An introduction*. 1971 Cambridge Univ. Press.
 LAPIDUS (L.) et AMUNDSON (N. R.). — *Chemical reactor theory. A review*. 1977 Prentice Hall.
 LEE (L. C.) et THOMAS (W. J.). dans RICHARDSON (J. F.) et PEACOCK (D. G.). — *Chemical engineering*. Vol. III chap. 1 et 2 1971 Pergamon.
 HILL (C. G. Jr.). — *Chemical engineering kinetics and reactor design*. 1977 Wiley.
 RASE (H. F.). — *Chemical reactor design for process plants*. Vol. I : Principles and techniques. Vol. II : Case studies and design data. 1977 Wiley.
 FROMENT (G. F.) et BISCHOFF (K. B.). — *Chemical reactor analysis and design*. 1979, Wiley N.Y.
 HOLLAND (C. D.) et ANTONY (R. G.). — *Fundamentals of chemical reaction engineering*. 1979, Prentice Hall, Englewood Cliffs, USA.

Catalyse hétérogène

- THOMAS (J. M.) et THOMAS (W. J.). — *Introduction to the principles of heterogeneous catalysis*. 1967 Academic Press.
 PETERSEN (E. E.). — *Chemical reaction analysis*. 1965 Prentice Hall.
 SATTERFIELD (C. N.). — *Mass transfer in heterogeneous catalysis*. 1970 M.I.T. Press.

Réacteurs polyphasés

- gaz-liquide : DANCKWERTS (P. V.). cf I.b. 29.
 fluidisés : KUNII (D.). cf I.b. 27.
 gaz-liquide-solide : SHAH (Y. T.). — *Gas-solid-liquid reactor design* 1979 Mac Graw Hill N.Y.

GAGNEZ DU TEMPS ET SÉCURISEZ VOS PROJETS EN UTILISANT UNE SOURCE ACTUALISÉE ET FIABLE

Techniques de l'Ingénieur propose la plus importante collection documentaire technique et scientifique en français !

Grâce à vos droits d'accès, retrouvez l'ensemble des **articles et fiches pratiques de votre offre**, **leurs compléments et mises à jour**, et bénéficiez des **services inclus**.



RÉDIGÉE ET VALIDÉE
PAR DES EXPERTS



MISE À JOUR
PERMANENTE



100 % COMPATIBLE
SUR TOUS SUPPORTS
NUMÉRIQUES



SERVICES INCLUS
DANS CHAQUE OFFRE

- + de 350 000 utilisateurs
- + de 10 000 articles de référence
- + de 80 offres
- 15 domaines d'expertise

- ☐ Automatique - Robotique
- ☐ Biomédical - Pharma
- ☐ Construction et travaux publics
- ☐ Électronique - Photonique
- ☐ Énergies
- ☐ Environnement - Sécurité
- ☐ Génie industriel
- ☐ Ingénierie des transports
- ☐ Innovation
- ☐ Matériaux
- ☐ Mécanique
- ☐ Mesures - Analyses
- ☐ Procédés chimie - Bio - Agro
- ☐ Sciences fondamentales
- ☐ Technologies de l'information

**Pour des offres toujours plus adaptées à votre métier,
découvrez les offres dédiées à votre secteur d'activité**

Depuis plus de 70 ans, Techniques de l'Ingénieur est la source d'informations de référence des bureaux d'études, de la R&D et de l'innovation.

www.techniques-ingenieur.fr

CONTACT : Tél. : + 33 (0)1 53 35 20 20 - Fax : +33 (0)1 53 26 79 18 - E-mail : infos.clients@teching.com

LES AVANTAGES ET SERVICES compris dans les offres Techniques de l'Ingénieur

ACCÈS



Accès illimité aux articles en HTML

Enrichis et mis à jour pendant toute la durée de la souscription



Téléchargement des articles au format PDF

Pour un usage en toute liberté



Consultation sur tous les supports numériques

Des contenus optimisés pour ordinateurs, tablettes et mobiles

SERVICES ET OUTILS PRATIQUES



Questions aux experts*

Les meilleurs experts techniques et scientifiques vous répondent



Articles Découverte

La possibilité de consulter des articles en dehors de votre offre



Dictionnaire technique multilingue

45 000 termes en français, anglais, espagnol et allemand



Archives

Technologies anciennes et versions antérieures des articles



Impression à la demande

Commandez les éditions papier de vos ressources documentaires



Alertes actualisations

Recevez par email toutes les nouveautés de vos ressources documentaires

*Questions aux experts est un service réservé aux entreprises, non proposé dans les offres écoles, universités ou pour tout autre organisme de formation.

ILS NOUS FONT CONFIANCE



www.techniques-ingenieur.fr

CONTACT : Tél. : + 33 (0)1 53 35 20 20 - Fax : +33 (0)1 53 26 79 18 - E-mail : infos.clients@teching.com