



**TECHNIQUES
DE L'INGÉNIEUR**

Réf. : **J4010 V1**

Réacteurs chimiques - Principes

Date de publication :
10 mars 1994

Cet article est issu de : **Procédés chimie - bio - agro | Opérations unitaires. Génie de la réaction chimique**

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 : **11/05/2020**

Pour le compte : **7200048087 - ecole normale superieure de lyon // 140.77.168.36**

© Techniques de l'Ingénieur | tous droits réservés

Réacteurs chimiques

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)

1. Classification des réactions et des réacteurs chimiques	J 4 010 - 3
2. Stœchiométrie. Bilans de matière dans les réacteurs idéaux	— 4
2.1 Composition d'un milieu en évolution	— 4
2.2 Stœchiométrie et avancement des réactions.....	— 5
2.3 Vitesses des réactions chimiques	— 9
2.4 Bilans de matière dans les réacteurs idéaux.....	— 10
3. Optimisation de la conversion et du rendement	— 16
3.1 Comparaison des performances des réacteurs idéaux dans la mise en œuvre d'une réaction simple.....	— 16
3.2 Association de réacteurs. Cascade de réacteurs parfaitement agités continus.....	— 17
3.3 Réacteur piston à recyclage.....	— 19
3.4 Rendement et sélectivité d'une transformation à stœchiométrie multiple.....	— 20
3.5 Distribution optimale des produits de réactions compétitives.....	— 22
3.6 Distribution optimale des produits de réactions consécutives.....	— 23
3.7 Transformations mixtes	— 25
3.8 Conclusion générale sur l'optimisation de la sélectivité.....	— 26
4. Écoulements non idéaux. Distribution des temps de séjour, macromélange et micromélange	— 26
4.1 Description des écoulements réels : concepts d'âge, d'espérance de vie et de temps de séjour	— 26
4.2 Distribution des temps de séjour (<i>DTS</i>)	— 27
4.3 Détermination expérimentale de la <i>DTS</i> au moyen de traceurs	— 28
4.4 Visualisation des <i>DTS</i> par le modèle des filets en parallèle	— 29
4.5 <i>DTS</i> dans les réacteurs idéaux (fluide incompressible)	— 29
4.6 Accès à des paramètres hydrodynamiques et diagnostics de mauvais fonctionnement.....	— 30
4.7 Modélisation des écoulements non idéaux.....	— 31
4.8 Influence de la non-idéalité de l'écoulement sur les performances des réacteurs.....	— 34
5. Réglage de la température. Bilans thermiques	— 37
5.1 Influence de la température, la pression et l'état de dilution sur l'avancement à l'équilibre.....	— 37
5.2 Réglage optimal de la température d'un réacteur.....	— 37
5.3 Bilans énergétiques dans les réacteurs chimiques.....	— 38
5.4 Marche adiabatique.....	— 40
5.5 Stabilité des réacteurs refroidis de l'extérieur	— 42
Pour en savoir plus.....	Doc. J 4 013

Le génie des procédés 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 des procédés 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 du rendement du réacteur de quelques unités 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 A 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 ;
- conduire de manière optimale une opération discontinue ;
- 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, l'automatiser ;
- assurer prioritairement la protection de l'environnement et la sûreté de fonctionnement par une maîtrise des conditions de réaction.

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 est traitée dans l'article **Réacteurs chimiques. Technologie** [J 4 020].

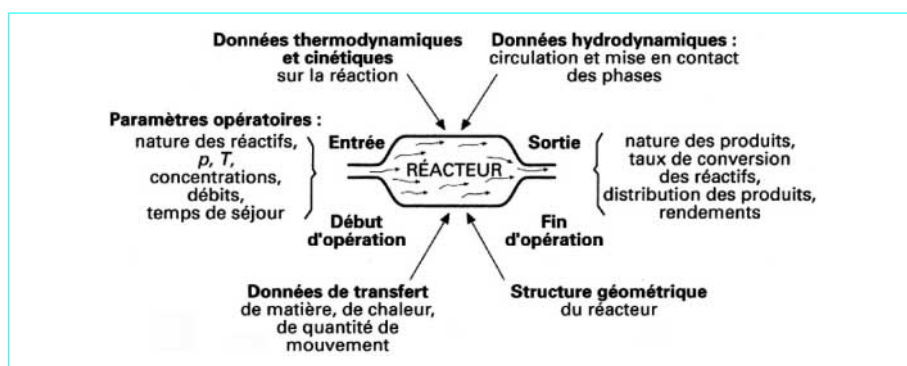


Figure A – Facteurs gouvernant le fonctionnement d'un réacteur chimique

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 : l'atmosphère, un lac, une cellule, un sol contaminé sont des réacteurs chimiques.

Les méthodes générales présentées dans cet article sont donc également applicables aux **bioréacteurs** , moyennant la prise en compte des spécificités des transformations biologiques.

1. Classification des réactions et des réacteurs chimiques

Le tableau 1 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 se tourne à nouveau vers les facteurs chimiques.

Le tableau 2 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. Technologie* [J 4 020].

Tableau 1 – Classification des transformations chimiques (d'après [1])

Critère	Type de réactions	Exemples industriels Phases gazeuse (G), liquide (L) ou solide (S)
Phases en présence	Homogènes (1 phase)	Chloration de l'éthylène Vapocraquage
	Hétérogènes	
	2 phases.....	Absorption de CO ₂ dans les éthanolamines (G/L) Nitration des aromatiques (L/L) Grillage des pyrites (G/S) Synthèse de NH ₃ (G/S catalytique)
	3 phases.....	Hydrodésulfuration d'une coupe pétrolière (G/L/S catalytique)
Stœchiométrie	4 phases.....	Biosynthèse de protéines à partir d'un substrat organique (G/L ₁ /L ₂ /S)
	À stœchiométrie unique	Synthèses de SO ₃ , de NH ₃
Équilibre	À stœchiométrie multiple (existence de réactions secondaires)	Chloration du benzène
	Irréversibles dans les conditions opératoires	Polymérisation du styrène
Thermicité	Équilibrées dans les conditions opératoires	Synthèses du méthanol, de l'urée
	Athermiques ($\Delta H \approx 0$)	Estérification de l'éthanol
	Endothermiques ($\Delta H > 0$)	Déshydrogénation de l'éthylbenzène en styrène
Sensibilité aux conditions physiques	Exothermiques ($\Delta H < 0$)	Oxydation de l'orthoxylène en anhydride phtalique
	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 Synthèses de NH ₃ , SO ₃

Tableau 2 – 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)	Polymérisations 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 produits en faible tonnage Chimie de spécialité. Formulations.
	Réacteur <i>ouvert</i> (la charge circule dans le réacteur)	Synthèses et traitements des intermédiaires pétrochimiques de gros tonnage
Évolution dans le temps	Fonctionnement <i>en régime transitoire</i>	Opérations discontinues Démarrage des réacteurs continus
	Fonctionnement <i>en régime permanent</i>	Marche continue des réacteurs <i>ouverts</i>
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	à cocourant	Hydrodésulfuration catalytique
	à contre-courant	Absorption réactive d'un gaz dans un réacteur à ruissellement. Dépollution
	à courants croisés	Combustion du charbon sur sole à bande transporteuse

2. Stœchiométrie. Bilans de matière dans les réacteurs idéaux

2.1 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 $A_1, A_2, \dots, A_j, \dots, A_s$ les constituants chimiques (dits *actifs*) qui participent aux réactions. Il peut aussi y avoir des *inertes*, qui n'y participent pas (indice I).

2.1.1 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_j de moles des constituants A_j** , ou leur masse $m_j = n_j M_j$, M_j étant la masse molaire du constituant A_j ;
- la **concentration molaire volumique $C_j = n_j/V$** des constituants A_j , V étant le volume instantané de la phase (qui peut varier) ;
- le **titre molaire vrai $x_j = n_j/n$** 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 $\rho_j = m_j/V$** ;
- les **titres massiques $w_j = m_j/m$** (m étant la masse totale de la phase).

En génie de la réaction 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 cela 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** $y_j = n_j/n_0$ ne tenant pas compte de la variation du nombre total de moles $\sum_j n_j$ due aux réactions et

de la présence des inertes. L'intérêt de ces pseudo-titres apparaîtra plus loin (§ 2.2.3). Une autre grandeur intéressante en phase gazeuse est le rapport $I = n_I/n_0$ des inertes aux actifs dans l'état de référence.

2.1.2 Système ouvert en écoulement convectif

Dans un système ouvert en écoulement convectif traversant un réacteur fixe, on peut toujours parler du nombre de moles 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_j ou F_I** , c'est-à-dire le nombre de moles de A_j 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 $q_m = \rho q$ (avec ρ masse volumique), qui a l'avantage d'être conservatif en régime permanent ;
- le **débit massique de chaque constituant $q_{mj} = \rho_j q$** , 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_j et titres x_j ou pseudo-titres y_j , 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 débits $F_{j0}, F_1, q_0 \dots$ sont spécifiés.

2.2 Stœchiométrie et avancement des réactions

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 est formé. Ces équations ne traduisent donc en principe que des bilans de matière et non pas des mécanismes réactionnels.

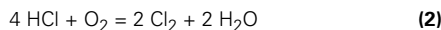
2.2.1 Transformations à stœchiométrie unique, ou réactions simples

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

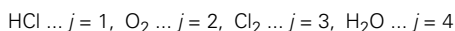
$$\sum_j \nu_j A_j = 0 \tag{1}$$

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 qui ne préjuge pas du mécanisme cinétique :



En numérotant les constituants :



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

$$-4 A_1 - A_2 + 2 A_3 + 2 A_4 = 0 \tag{3}$$

Comment mesurer l'avancement de la réaction ?

2.2.1.1 Système fermé

La stœchiométrie impose des relations entre les nombres de moles qui ont disparu et de celles qui sont apparues du fait de la réaction chimique. En prenant pour origine l'état de référence, on introduit l'**avancement** ξ tel 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 :

$$n_j = n_{j0} + \nu_j \xi \tag{4}$$

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 normalisé** $\mathbf{X} = \xi/n_0$ tel que :

$$n_j = n_{j0} + \nu_j n_0 \mathbf{X} \tag{5}$$

On obtient des équations très symétriques. L'avancement normalisé \mathbf{X} est un nombre sans dimension (généralement compris entre 0 et 1) qui n'est attaché à aucun constituant particulier. Cette notation est conseillée lorsque l'on traite des problèmes avec de nombreux constituants. De plus, elle se généralise facilement au cas de la stœchiométrie multiple (§ 2.2.2).

■ En se rapportant à un **constituant-clé** : il est fréquent, dans la pratique, que l'un des constituants A_j joue un rôle particulier, par exemple s'il s'agit d'un réactif cher dont on désire suivre le **taux de conversion** X_j . 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, il vient :

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

Remarque : 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 normalisé \mathbf{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 :

$$n_j = n_{j0} + \nu_j m \mathbf{X}' \tag{6}$$

\mathbf{X}' se trouve ici avoir une dimension (mol par unité de masse).

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

$$\xi = n_0 \mathbf{X} = m \mathbf{X}' = \frac{n_{10} X_1}{- \nu_1} \tag{7}$$

2.2.1.2 Système ouvert en régime permanent

Étant donné qu'il ne s'accumule pas de matière dans le système, les contraintes stœchiométriques s'appliquent aux débits 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 (figure 1) :

$$F_j = F_{j0} + \nu_j F_0 \mathbf{X} \tag{8}$$

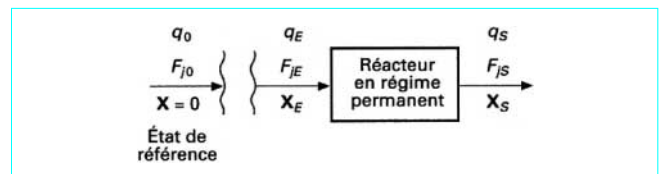


Figure 1 – Avancement d'une réaction dans un réacteur en régime permanent

Parution : mars 1994 - Ce document a été délivré pour le compte de 7200048087 - école normale supérieure de Lyon // 140.77.168.36

En particulier, si à l'entrée du réacteur $\mathbf{X} = \mathbf{X}_E$ et à la sortie $\mathbf{X} = \mathbf{X}_S$:

$$F_{jS} = F_{jE} + v_j F_0 (\mathbf{X}_S - \mathbf{X}_E) \quad (9)$$

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

On voit que les définitions du paragraphe 2.2.1.1, applicables aux systèmes fermés, sont transposables aux systèmes ouverts en régime permanent à condition de substituer les débits 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 m³/h (TPN) contenant de l'air et 10 % d'HCl. À la sortie d'un réacteur situé en aval, on mesure un débit de chlore de 0,014 mol/s. Calculer, en ce point, les débits des divers constituants et la valeur des paramètres d'avancement.

100 m³/h (TPN) représentent 1,24 mol/s. Avec les indices de constituants déjà mentionnés et compte tenu de la composition du gaz initial, on trouve :

$$F_{10} = 0,124 \text{ mol/s (HCl) ;}$$

$$F_{20} = 0,223 \text{ mol/s (O}_2\text{) ;}$$

$$F_{30} = F_{40} = 0 \text{ (Cl}_2\text{, H}_2\text{O) ;}$$

soit $F_{00} = 0,347$ mol/s et $F_1 = 0,893$ mol/s (N₂).

Les relations d'avancement s'écrivent :

$$F_1 = 0,124 - 4\xi = 0,124 - 4 \times 0,347 \mathbf{X} = 0,124 (1 - \mathbf{X}_1)$$

$$F_2 = 0,223 - \xi = 0,223 - 0,347 \mathbf{X} = 0,223 - 0,031 \mathbf{X}_1$$

$$F_3 = F_4 = 2\xi = 2 \times 0,347 \mathbf{X} = 0,062 \mathbf{X}_1$$

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

$$\xi = 0,007 \text{ mol/s, } \mathbf{X} = 0,02 \text{ et } \mathbf{X}_1 = 0,225$$

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 ($\mathbf{X}_1 = 1$) correspondrait à un avancement limite $\mathbf{X}_L = 0,089$, l'oxygène restant en excès. HCl est dit *réactif limitant*. En fait, dans cet exemple, la réaction est équilibrée de sorte que \mathbf{X} serait limité à une valeur à l'équilibre thermodynamique $\mathbf{X}_e < \mathbf{X}_L$ dépendant des conditions de température et de pression de la réaction (§ 5).

2.2.1.3 Système ouvert en régime transitoire

On ne peut plus relier les débits d'entrée et de sortie des divers constituants au moyen d'un paramètre d'avancement. En effet, l'écart entre les deux débits 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 (§ 2.4.5).

2.2.2 Transformations à stœchiométrie multiple

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 :

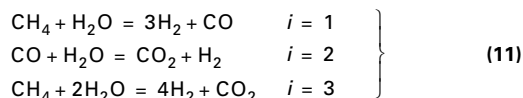
$$\sum_j v_{ij} A_j = 0 \quad (10)$$

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

Par exemple dans le cas du **reformage du méthane à la vapeur d'eau**, 5 constituants seront retenus :

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* [AF 86] (du traité Sciences fondamentales) les méthodes de détermination du rang d'une matrice.

Dans l'exemple du reformage 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 $j = 1, 2, \dots, \mathbf{S}$ constituants engagés dans $i = 1, 2, \dots, \mathbf{R}$ 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 l'avancement ξ_i :

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

Au total, toutes les réactions ayant lieu simultanément :

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

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 2.2.1.1, il est possible de *normer* les ξ_i pour les rendre adimensionnels. Par exemple, on peut introduire les composantes \mathbf{X}_i de l'avancement normalisé $\mathbf{X}_i = \xi_i/n_0$, où l'on a toujours $n_0 = \sum_{j=1}^{\mathbf{S}} n_{j0}$. Le progrès de la transformation est repéré par l'ensemble des **R** composantes \mathbf{X}_i de l'avancement.

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

$$\begin{aligned} n_1 &= n_{10} - n_0 \mathbf{X}_1 \\ n_2 &= n_{20} - n_0 \mathbf{X}_1 - n_0 \mathbf{X}_2 \\ n_3 &= 3n_0 \mathbf{X}_1 + n_0 \mathbf{X}_2 \\ n_4 &= n_0 \mathbf{X}_1 - n_0 \mathbf{X}_2 \\ n_5 &= n_0 \mathbf{X}_2 \end{aligned} \quad (15)$$

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. En revanche, d'autres normes de ξ_j sont possibles, par exemple, comme dans la relation (6), la masse totale du système réactionnel $\mathbf{X}'_i = \xi_i / m$, etc.

Il est facile d'établir les relations s'appliquant à un système ouvert en régime permanent, en analogie complète avec le paragraphe 2.2.1.2. Il suffit de substituer les F_j aux n_j pour trouver :

$$F_j = F_{j0} + \sum_i v_{ij} \xi_i \quad (16)$$

$$F_j = F_{j0} + F_0 \sum_i v_{ij} \mathbf{X}_i \quad (17)$$

$$F_{jS} = F_{jE} + F_0 \sum_i v_{ij} (\mathbf{X}_{iS} - \mathbf{X}_{iE}) \quad (18)$$

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.

2.2.3 Volume réactionnel. Débit volumique. Concentrations et pressions partielles

La connaissance des nombres de moles (système fermé) ou des débits 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 normalisés \mathbf{X} mais le lecteur établira sans peine des relations analogues avec les autres paramètres d'avancement.

2.2.3.1 Phase gazeuse fermée

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

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

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

avec R constante molaire des gaz,

volume 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 :

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

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

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

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

$I = \frac{n_I}{n_0}$ rapport d'inertes ;

$\alpha = \frac{\Delta v}{1 + I}$ facteur de dilatation chimique.

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

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

Le volume varie sous l'influence des conditions physiques (β) et de l'avancement de la réaction (\mathbf{X}) d'autant plus que la réaction consomme ou produit des molécules gazeuses et qu'il y a moins d'inertes (α).

À partir des relations (5) et (22), il est facile d'obtenir l'expression des concentrations :

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

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 :

$$\begin{aligned} p_j &= p \frac{n_{j0} + v_j n_0 \mathbf{X}}{n_I + n_0 (1 + \mathbf{X} \Delta v)} = p \frac{y_{j0} + v_j \mathbf{X}}{1 + I + \mathbf{X} \Delta v} \\ &= \frac{p}{1 + I} \cdot \frac{y_{j0} + v_j \mathbf{X}}{1 + \alpha \mathbf{X}} \end{aligned} \quad (24)$$

La pression partielle des inertes est :

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

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

■ Considérons maintenant une transformation à stœchiométrie multiple

Il est facile de retrouver les relations générales à partir des définitions en suivant un raisonnement analogue à celui que nous venons d'exposer.

Les résultats sont les suivants :

— volume réactionnel :

$$V = \beta V_0 \left(1 + \sum_i \alpha_i \mathbf{X}_i \right) \quad (26)$$

où α_i est le facteur de dilatation chimique de la réaction i :

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

— concentrations :

$$C_j = C_0 \frac{y_{j0} + \sum_i v_{ij} X_i}{\beta \left(1 + \sum_i \alpha_i X_i \right)} \quad (28)$$

— pressions partielles (les facteurs multiplicatifs de p sont les titres molaires vrais x_j et x_i) :

$$\left. \begin{aligned} p_j &= \frac{p}{1+I} \cdot \frac{y_{j0} + \sum_i v_{ij} X_i}{1 + \sum_i \alpha_i X_i} \\ p_I &= p \frac{I}{(1+I) \left(1 + \sum_i \alpha_i X_i \right)} \end{aligned} \right\} \quad (29)$$

Remarquons aussi que p_j et C_j sont liées simplement par l'équation des gaz parfaits :

$$p_j = C_j RT \quad (30)$$

Exemple d'application : revenons au cas du **vaporeformage du méthane** (§ 2.2.2). 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 :

$$\begin{aligned} x_1 &= \frac{x_{10} - X_1}{1 + 2 X_1}, & x_2 &= \frac{x_{20} - X_1 - X_2}{1 + 2 X_1}, & x_3 &= \frac{3 X_1 + X_2}{1 + 2 X_1} \\ x_4 &= \frac{X_1 - X_2}{1 + 2 X_1}, & x_5 &= \frac{X_2}{1 + 2 X_1} \end{aligned}$$

d'où les pressions partielles $p_j = p x_j$ et les concentrations :

$$C_j = p_j / (RT) = x_j [p / (RT)]$$

2.2.3.2 Phase gazeuse en écoulement permanent

Du fait du changement des conditions physiques (T et p) et de la progression de la réaction, le débit volumique de la phase gazeuse varie. Nous pouvons calquer mot à mot le raisonnement du paragraphe précédent [équations (19) (20) (21) et (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_j par F_j 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 :

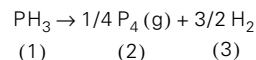
$$\text{et} \quad q = \beta q_0 \left(1 + \sum_i \alpha_i X_i \right) \quad (32)$$

pour une transformation à stœchiométrie 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 % de phosphore d'hydrogène PH_3 à un débit de $50 \text{ m}^3/\text{h}$ mesurés sous $0,1 \text{ MPa}$ (soit 1 bar) à 0°C . PH_3 subit une décomposition en phase gazeuse en phosphore (gazeux) et hydrogène. À la sortie du réacteur, PH_3 est converti à 70 %, la pression totale est de $0,5 \text{ MPa}$ 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 X se confond avec le taux de conversion de PH_3 soit $X_1 = 0,7$:

$$\begin{aligned} \Delta v &= 1,5 + 0,25 - 1 = 0,75 \\ I &= 60/40 = 1,5 \\ \alpha &= \frac{\Delta v}{1+I} = \frac{0,75}{2,5} = 0,3 \\ \beta &= \frac{923}{5 \times 273} = 0,676 \end{aligned}$$

d'où le **débit** :

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

mesuré sous $0,5 \text{ MPa}$ (soit 5 bar) à 650°C .

Nous calculons les **titres** à partir des relations :

$$x_j = \frac{y_{j0} + v_j X}{1 + I + X \Delta v} \quad \text{et} \quad x_I = \frac{I}{1 + I + X \Delta v}$$

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 $p_j = p x_j$ et $C_j = [p / (RT)] x_j$. On trouve :

$$p_1 = 0,0495 \text{ MPa}$$

$$p_2 = 0,029 \text{ MPa}$$

$$p_3 = 0,1735 \text{ MPa}$$

$$p_I = 0,248 \text{ MPa}$$

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

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

2.2.3.3 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) reste constant 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 :

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

$$C_j = C_{j0} + C_0 \sum_i v_{ij} X_i \quad (34)$$

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 physiques de compressibilité et de dilatation et α_i fait intervenir les volumes molaires :

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

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

taux ou d'ajustements de modèles cinétiques. Nous renvoyons le lecteur à l'article sur la cinétique chimique pour l'établissement des lois de vitesse.

2.3 Vitesses des réactions chimiques

2.3.2 Résumé des propriétés des vitesses de réaction

2.3.1 Définition et dimension

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

Les ouvrages de cinétique chimique élémentaire, qui ne considèrent le plus souvent que les 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, où la composition est 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.

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 : $r = kF(C_j)$ 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'Arrhenius $k = A \exp[-E/(RT)]$, 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

$$r_1 = k_1 F_1(C_j) \text{ et } r_2 = k_2 F_2(C_j)$$

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 inadapté (pour certaines réactions fluide/fluide et fluide/solide notamment). Nous réserverons un traitement spécial à ces problèmes [J 4 012].

2.3.3 Débit de production ou de consommation chimique des constituants

Considérons une transformation chimique décrite par un système de réactions $\sum_j v_{ij} A_j = 0$. 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 $v_{ij} r_i$. Si $v_{ij} < 0$, 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 :

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

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 du catalyseur ;
- r_p rapportée au volume du grain 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 du 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.

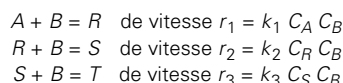
Nous ne détaillons pas ici les propriétés des vitesses de réaction, ni leurs expressions en fonction de la composition instantanée du système et des variables d'état T et p des phases réactionnelles. Cela relève de la *cinétique chimique*, qui fait l'objet d'un article de ce traité.

Signalons simplement que le calcul des réacteurs chimiques nécessite la connaissance de telles expressions, qui peuvent provenir de considérations mécanistiques, de résultats expérimentaux

C'est, en fait, un débit spécifique rapporté à la même extensité (volume, masse...) que les r_j .

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 :



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

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 :

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

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 [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 [4].

Par contre, nous allons exploiter l'équation (38) dans des configurations particulièrement simple, 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** (figure 2) :

- 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 réacteur. 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*).

2.4.1 Réacteur fermé agité

Il n'y a ni flux d'entrée ni flux de sortie (figure 2a). Le bilan de la relation (38) se réduit à :

$$\text{production} = \text{accumulation dans le volume } V$$

$$\text{soit} \quad V \mathcal{R}_j = \frac{dn_j}{dt} \quad (39)$$

2.4.1.1 Réaction simple

L'équation (39) s'écrit :

$$v_j rV = dn_j/dt \quad (40)$$

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

$$rV = d\xi/dt = n_0 d\mathbf{X}/dt \quad (41)$$

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 \mathbf{X}_E à un avancement \mathbf{X}_S s'obtient à partir des relations (41) :

$$t_s = C_0 \int_{\mathbf{X}_E}^{\mathbf{X}_S} \frac{d\mathbf{X}}{\beta(1 + \alpha\mathbf{X})r} \quad (42)$$

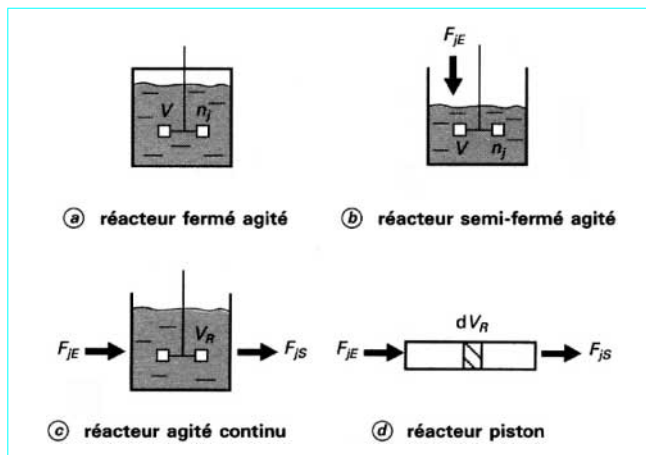


Figure 2 – Réacteurs idéaux

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 $r(\mathbf{X}, p, T)$ en remplaçant les concentrations ou les pressions partielles par leur valeur. L'expression (42) s'applique donc essentiellement en marche isotherme. Sinon, il faut intégrer (41) simultanément avec une équation de bilan thermique faisant intervenir la température (§ 5).

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) :

$$-k_2 C_A^2 V = dn_A/dt$$

supposons le volume V constant :

$$dC_A/dt = -k_2 C_A^2$$

L'intégration de cette équation donne :

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

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 :

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

ce qui est identique au résultat déjà obtenu pour l'expression de f .

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 ($\alpha = 1, \beta = 1$) :

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

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 :

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

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

2.4.1.2 Réactions simultanées

Le bilan (39) fait intervenir plusieurs vitesses de réaction :

$$V \sum_i v_{ij} r_i = dn_j/dt \tag{43}$$

Introduisons les avancements :

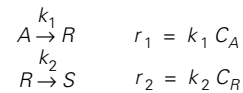
$$n_j = n_{j0} + \sum_i v_{ij} \xi_i = n_{j0} + n_0 \sum_i v_{ij} \mathbf{X}_i$$

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 :

$$r_i V = d\xi_i/dt = n_0 d\mathbf{X}_i/dt \tag{44}$$

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 \mathbf{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) :

$$\begin{aligned} -Vk_1 C_A &= \frac{dn_A}{dt} \\ V(k_1 C_A - k_2 C_R) &= \frac{dn_R}{dt} \\ Vk_2 C_R &= \frac{dn_S}{dt} \end{aligned}$$

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

$$C_A = C_0 \exp(-k_1 t)$$

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

$$C_S = C_0 \left[1 - \frac{k_2 \exp(-k_1 t) - k_1 \exp(-k_2 t)}{k_2 - k_1} \right]$$

On peut aussi introduire les avancements \mathbf{X}_1 et \mathbf{X}_2 des deux réactions, tels que :

$$\begin{aligned} C_A &= C_0 (1 - \mathbf{X}_1) \\ C_R &= C_0 (\mathbf{X}_1 - \mathbf{X}_2) \\ C_S &= C_0 \mathbf{X}_2 \end{aligned}$$

D'après les équations (44) :

$$\frac{d\mathbf{X}_1}{dt} = k_1 (1 - \mathbf{X}_1) \text{ et } \frac{d\mathbf{X}_2}{dt} = k_2 (\mathbf{X}_1 - \mathbf{X}_2)$$

et pour $t = 0, \mathbf{X}_1 = \mathbf{X}_2 = 0$.

D'où, par intégration :

$$\mathbf{X}_1 = 1 - \exp(-k_1 t)$$

$$\mathbf{X}_2 = 1 - \frac{k_2 \exp(-k_1 t) - k_1 \exp(-k_2 t)}{k_2 - k_1}$$

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

Parution : mars 1994 - Ce document a été délivré pour le compte de 7200048087 - école normale supérieure de lyon // 140.77.168.36

2.4.2 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 (figure 2b). Par exemple, si un constituant A_j est ajouté en cours de réaction avec le débit 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 débit molaire de sortie F_{kS} :

$$V\mathcal{R}_k = F_{kS} + \frac{dn_k}{dt} \quad (46)$$

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 :

$$q_E C_{A0} - k C_A C_B V = \frac{d}{dt} (C_A V)$$

$$-k C_A C_B V = \frac{d}{dt} (C_B V)$$

$$V = V_{B0} + \int_0^t q_E dt$$

$$t = 0, \quad C_A = 0 \quad C_B = n_{B0}/V_{B0}$$

Le calcul des concentrations nécessite une intégration numérique. Lorsque la température varie, il faut intégrer simultanément l'équation de bilan thermique (§ 5).

2.4.3 Réacteur agité ouvert (ou continu)

Ce réacteur (figure 2c) 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 qui se poursuit indéfiniment dans la cuve. Ces points seront précisés plus loin (§ 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 pour des réactions assez lentes. 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 :

$$F_{jE} + V_R \mathcal{R}_j = F_{jS} + \frac{dn_j}{dt} \quad (47)$$

2.4.3.1 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 :

$$F_{jE} + v_j r V_R = F_{jS} \quad (48)$$

Introduisons les avancements \mathbf{X}_E à l'entrée et \mathbf{X}_S à la sortie. Compte tenu de l'équation (9), l'équation caractéristique du réacteur s'écrit :

$$\frac{\mathbf{X}_S - \mathbf{X}_E}{V_R} = \frac{r}{F_0} = \frac{r}{q_0 C_0} \quad (49)$$

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 inertes) dans cette même référence.

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

$$\tau = V_R / q_0 \quad (50)$$

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 $s = q_0 / V_R$.

Dans la pratique, on rencontre diverses expressions de s , en particulier le *VVH* : volume de charge entrant par volume de réacteur et par heure : attention aux diverses conventions, volume mesuré en phase gazeuse ou en phase liquide. Dans ce dernier cas, la littérature anglo-saxonne utilise la *LHSV*, *liquid hourly space velocity*.

Remarque : 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 :

$$\tau = \frac{C_0 (\mathbf{X}_S - \mathbf{X}_E)}{r} \quad (51)$$

D'autres formes de l'équation caractéristique (51) 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 :

$$F_{jE} + v_j r_W W = F_{jS} \quad (52)$$

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

$$F_{jS} = F_{jE} + q_0 \rho_0 (\mathbf{X}'_S - \mathbf{X}'_E) \quad (53)$$

Notons qu'ici \mathbf{X}' n'est plus un nombre sans dimension et s'exprime en moles par kilogramme. L'équation (51) prend la forme :

$$\tau' = \frac{\mathbf{X}'_S - \mathbf{X}'_E}{r_W} \quad (54)$$

$\tau' = W / (q_0 \rho_0)$ = masse de catalyseur/débit massique du fluide, τ' 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.

Remarque : 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 :

$$\bar{t}_s = V_R / q_S = \frac{\tau}{\beta(1 + \alpha X_S)} \quad (55)$$

Revenons à l'équation (51). 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. À 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 :

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

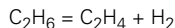
avec la condition initiale $C_A = 0$ pour $t = 0$. La solution est :

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

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 quasi 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 0,1 MPa (1 bar) par de l'éthane pur avec un débit $q_0 = 1 \text{ cm}^3/\text{s}$ mesuré sous 0,1 MPa (1 bar) 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 (51) :

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

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

2.4.3.2 Réactions simultanées

L'équation de bilan (46) s'applique, avec $\mathcal{R}_j = \sum_i \nu_{ij} r_i$.

Pour chaque constituant, on a :

$$\frac{F_{jS} - F_{jE}}{V_R} = \sum_i \nu_{ij} r_i \quad (56)$$

En termes d'avancement, il faut écrire autant d'équations caractéristiques, semblables à (49) ou à (51), qu'il y a des réactions simultanées, soit :

$$\frac{X_{iS} - X_{iE}}{V_R} = \frac{r_i}{F_0} = \frac{r}{q_0 C_0} \quad (57)$$

$$\text{ou} \quad \tau = \frac{C_0 (X_{iS} - X_{iE})}{r_i} \quad (58)$$

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

2.4.4 Réacteur en écoulement piston

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 parallèlement au sens de l'écoulement. Toutes les particules entrées ensemble ont le même temps de séjour dans le réacteur (figure 2d).

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 radiaux 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'Arrhenius 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 différentes de celles 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_j doit s'écrire localement dans une tranche de volume dV_R fixe par rapport au réacteur. En régime transitoire, le débit F_j est fonction de la position (V_R) et du temps (t).

D'où le bilan :

$$F_j + \underbrace{\mathcal{R}_j dV_R}_{\text{production}} = \underbrace{F_j + \left[\frac{\partial F_j}{\partial V_R} \right] dV_R}_{\text{sortie}} + \underbrace{\left[\frac{\partial C_j}{\partial t} \right] dV_R}_{\text{accumulation}} \quad (59)$$

$$\text{soit} \quad \frac{\partial F_j}{\partial V_R} + \frac{\partial C_j}{\partial t} = \mathcal{R}_j \quad (60)$$

$$\text{ou encore} \quad \frac{\partial (qC_j)}{\partial V_R} + \frac{\partial C_j}{\partial t} = \mathcal{R}_j \quad (61)$$

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

$$\frac{\partial (uC_j)}{\partial z} + \frac{\partial C_j}{\partial t} = \mathcal{R}_j \quad (62)$$

Parution : mars 1994 - Ce document a été délivré pour le compte de 7200048087 - école normale supérieure de lyon // 140.77.168.36

2.4.4.1 Réaction simple en régime permanent

L'équation (60) devient :

$$\frac{dF_j}{dV_R} = v_j r \tag{63}$$

Quel que soit le constituant considéré, la relation (63) donne naissance à une seule équation pour l'avancement, l'équation caractéristique du réacteur :

$$\frac{d\mathbf{X}}{dV_R} = \frac{r}{F_0} = \frac{r}{q_0 C_0} \tag{64}$$

À condition que r ne dépende que de \mathbf{X} , le volume de réacteur V_R nécessaire à l'obtention d'un avancement donné s'obtient par intégration :

$$V_R = F_0 \int_{\mathbf{X}_E}^{\mathbf{X}_S} \frac{d\mathbf{X}}{r} \tag{65}$$

ce qui correspond à un temps de passage [équation (50)] :

$$\tau = C_0 \int_{\mathbf{X}_E}^{\mathbf{X}_S} \frac{d\mathbf{X}}{r} \tag{66}$$

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

$$\frac{dF_j}{dW} = v_j r_W \tag{67}$$

qui donne naissance à :

$$\tau' = \int_{\mathbf{X}'_E}^{\mathbf{X}'_S} \frac{d\mathbf{X}'}{r_W} \tag{68}$$

On remarquera le parallèle entre les équations (49), (51) d'une part, et (65), (66) d'autre part.

Lorsque la température varie le long de l'axe, il faut intégrer simultanément l'équation de bilan thermique (§ 5).

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 $C_j = F_j/q_0$, l'équation (63) s'écrit simplement :

$$\frac{dC_j}{d\tau} = v_j r \tag{69}$$

On peut rapprocher l'équation (69) 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 → 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. Cela 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 (66) car on a $\beta \neq 1$ 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.

2.4.4.2 Réactions simultanées en régime permanent

On obtient facilement, à partir des équations (60), des équations de bilan semblables à (56), (57) et (58).

Ainsi pour chaque constituant ($j = 1, 2, \dots, \mathbf{S}$) :

$$\frac{dF_j}{dV_R} = \sum_i v_{ij} r_i \tag{70}$$

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

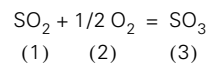
$$\frac{d\mathbf{X}_i}{dV_R} = \frac{r_i}{F_0} = \frac{r_i}{q_0 C_0} \tag{71}$$

ou

$$\tau = C_0 \int_{\mathbf{X}_E}^{\mathbf{X}_S} \frac{d\mathbf{X}_i}{r_i} \tag{72}$$

Mais attention, cette écriture reste formelle car, de fait, r_i peut dépendre de tous les \mathbf{X}_j et il vaut mieux utiliser la forme différentielle (71), sachant que $\tau = V_R/q_0$.

Exemple d'application : en 1953, Calderbank [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 :

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

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 = 1,013 25 × 10⁵ Pa), avec :

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

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

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 la masse de catalyseur nécessaire par mole de SO_3 produite dans un réacteur piston isotherme en régime permanent.

Utilisons l'avancement normalisé \mathbf{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) :

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

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

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

Les débits initiaux sont $F_{10} = y_{10} F_0$ et $F_{20} = y_{20} F_0$. Le débit de SO_3 en sortie est $F_3 = F_0 \mathbf{X}_S$. 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 :

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

Dans cette expression, p est la pression totale en atmosphères (1 atm = 1,013 25 × 10⁵ 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 \mathbf{X}_S , lié au taux de conversion X_{1S} du SO_2 par $\mathbf{X}_S = y_{10} X_{1S}$.

\mathbf{X}_S ne peut être choisi supérieur à l'avancement à l'équilibre thermodynamique, \mathbf{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 . Cela fera l'objet du paragraphe 5.

Parution : mars 1994 - Ce document a été délivré pour le compte de 7200048087 - école normale supérieure de lyon // 140.77.168.36

2.4.5 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).

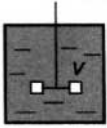
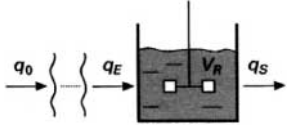
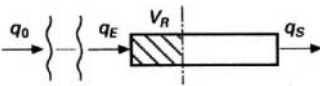
Par exemple, équations (44) :

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

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 constituant 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 3 récapitule les principales équations de bilan et équations caractéristiques.

Tableau 3 – Réacteurs idéaux : équations de bilan, équations caractéristiques (1)

Type de réacteur idéal	Bilan des constituants	Équations caractéristiques (aux avancements)	Temps de passage	Volumes. Débits volumiques
 Réacteur fermé	$V \sum_i v_{ij} r_i = \frac{dn_j}{dt}$ (43)	$\frac{r_i}{n_0} = \frac{1}{V} \cdot \frac{dX_i}{dt}$ (44)		$V = \beta V_0 \left(1 + \sum_i \alpha_i X_i \right)$ (26)
 Réacteur agité continu (régime permanent)	$\sum_i v_{ij} r_{iS} = \frac{F_{jS} - F_{jE}}{V_R}$ (56) (2)	$\frac{r_{iS}}{F_0} = \frac{X_{iS} - X_{iE}}{V_R}$ (57) (2)	$\tau = \frac{V_R}{q_0} = C_0 \frac{X_{iS} - X_{iE}}{r_{iS}}$ (58) (2)	$q = \beta q_0 \left(1 + \sum_i \alpha_i X_i \right)$ (32)
 Réacteur piston (régime permanent)	$\sum_i v_{ij} r_i = \frac{dF_j}{dV_R}$ (70)	$\frac{r_i}{F_0} = \frac{dX_i}{dV_R}$ (71)	$\tau = V_R / q_0$ $dV_R = q_0 C_0 \frac{dX_i}{r_i}$ (72)	

(1) **Conventions** : vitesses r_i rapportées à l'unité de volume de réacteur, avancements molaires normalisés 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.

Parution : mars 1994 - Ce document a été délivré pour le compte de 7200048087 - école normale supérieure de lyon // 140.77.168.36

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

Aux termes de dilatation près, il existe une analogie de fonctionnement entre le réacteur fermé (§ 2.4.1) et le réacteur piston en régime permanent (§ 2.4.4). 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.

Le choix entre un réacteur discontinu et un réacteur continu fait appel à d'autres critères. Par exemple, il est impossible de réaliser un réacteur piston avec un temps de séjour très long. Nous plaçant du seul point de vue de la productivité, nous comparons dans ce qui suit les performances du réacteur piston à celles du réacteur agité continu en régime permanent. Les équations caractéristiques (51) et (66) ont une traduction graphique simple (figure 3). 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.

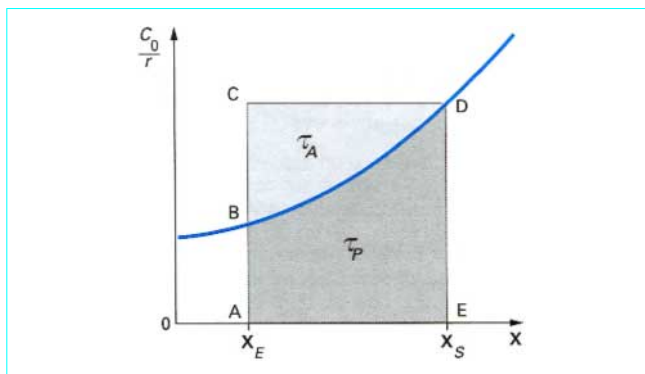


Figure 3 – Comparaison entre les temps de passage dans un réacteur agité continu (τ_A) et dans un réacteur piston (τ_P)

— en réacteur agité :

$$Da_A = \frac{1 - f_A}{f_A^n}$$

— en réacteur piston :

$$Da_P = \int_{f_A}^1 \frac{df}{f^n}$$

Les figures 4 et 5 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.

3.1.1 Influence de l'ordre de la réaction

Traitons 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 :

$$\tau_A = \frac{C_{A0} X_A}{k_n C_{A0}^n (1 - X_A)^n} \quad (73)$$

et dans un réacteur piston :

$$\tau_P = C_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX}{k_n C_{A0}^n (1 - X)^n} \quad (74)$$

Ici, $X = X_A$. D'après la figure 3, nous voyons que :

— si l'ordre n est supérieur ou égal à 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, on a $\tau_A > \tau_P$;

— si $n = 0$, $\tau_A = \tau_P$;

— si $n < 0$ (ce qui est beaucoup plus rare en pratique), $\tau_A < \tau_P$.

Cela 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 (73) et (74) font apparaître le nombre de Damköhler $Da = k_n C_{A0}^{n-1} \tau$.

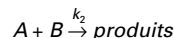
Posons $f_A = 1 - X_A$, fraction résiduelle de A à la sortie du réacteur.

Les relations (73) et (74) deviennent :

3.1.2 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 :

— en réacteur agité continu :

$$Da_A = \frac{X_A}{(1 - X_A)(M - X_A)} \quad (75)$$

— en réaction piston :

$$Da_P = \int_0^{X_A} \frac{dX}{(1 - X)(M - X)} \quad (76)$$

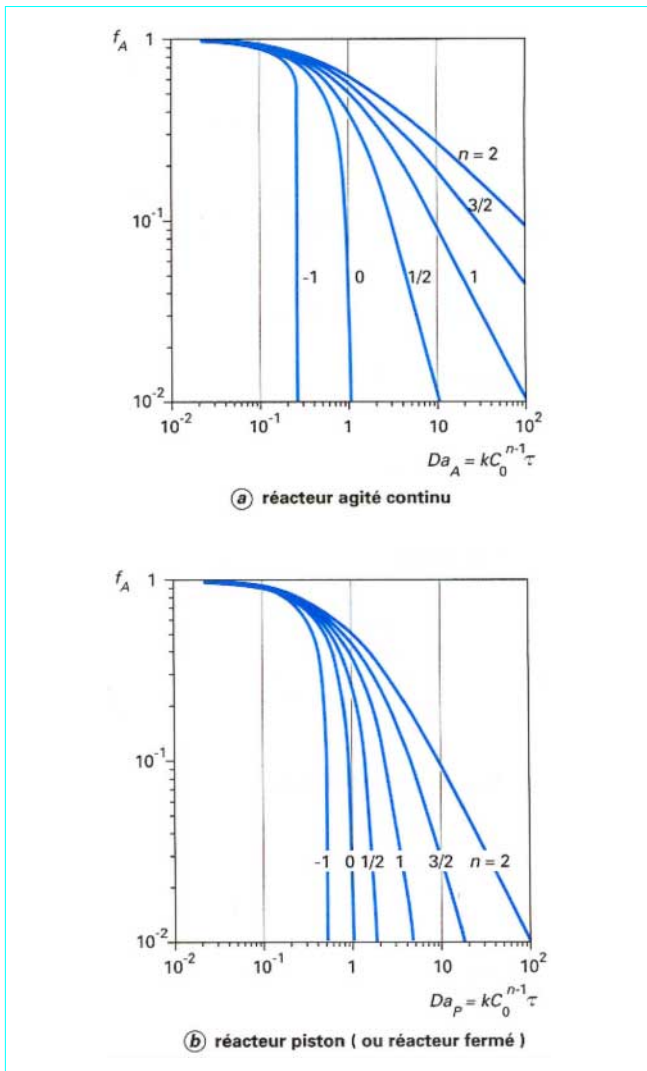


Figure 4 – Fraction résiduelle à la sortie d'un réacteur (réaction d'ordre n)

La figure 6 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 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 6b, ou la formule (76), on trouve $X_A = 0,83$. Pour passer à $X_A = 0,97$ ($f_A = 0,03$), il faut que $M = 1,5$ soit $C_{B0} = 0,15 \text{ mol/L}$.

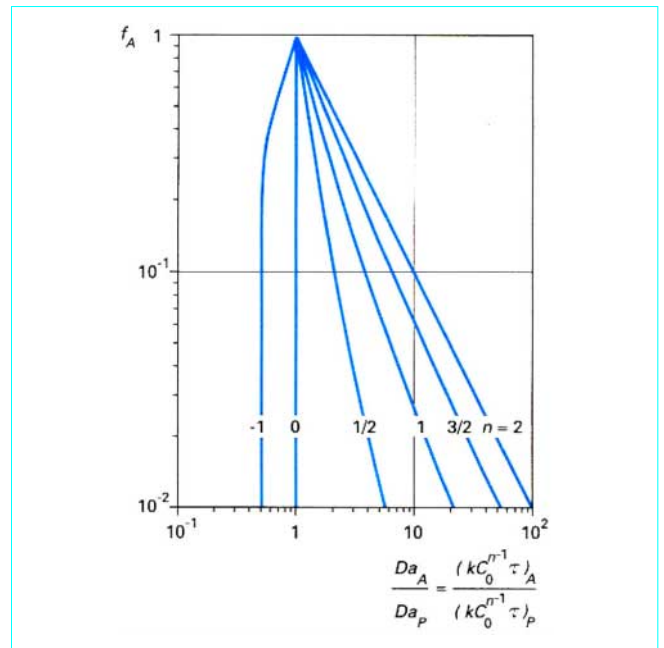


Figure 5 – Comparaison des performances d'un réacteur agité continu et d'un réacteur piston. Fraction résiduelle en fonction du rapport des nombres de Damköhler (réaction d'ordre n)

3.2 Association de réacteurs. Cascade de réacteurs parfaitement agités continus

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 3, 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 (figure 7). Un réacteur agité unique ou un réacteur piston unique seraient nécessairement plus gros.

3.2.1 Réacteurs agités continus en série

Nous avons vu que le réacteur agité continu unique était peu performant (§ 3.1.1). 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 réactionnel en plusieurs zones agitées placées en série. Montrons, à l'aide d'un exemple, qu'il en est bien ainsi.

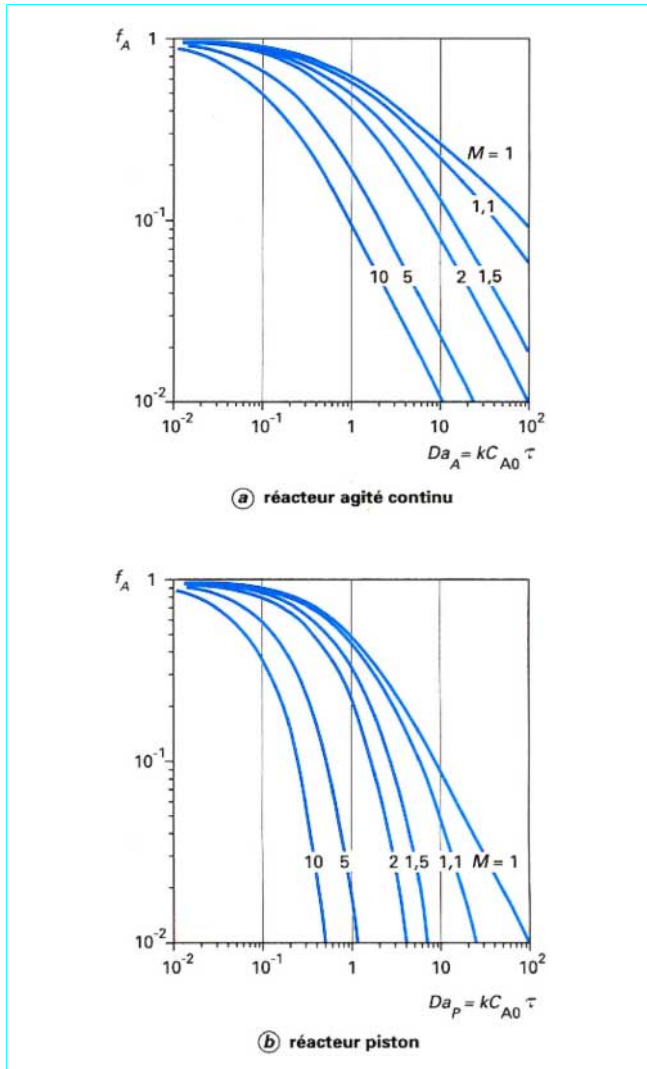
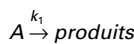


Figure 6 – Réaction du second ordre $A + B \rightarrow \text{produits}$. Influence de l'excès stœchiométrique $M = C_{B0}/C_{A0}$

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

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

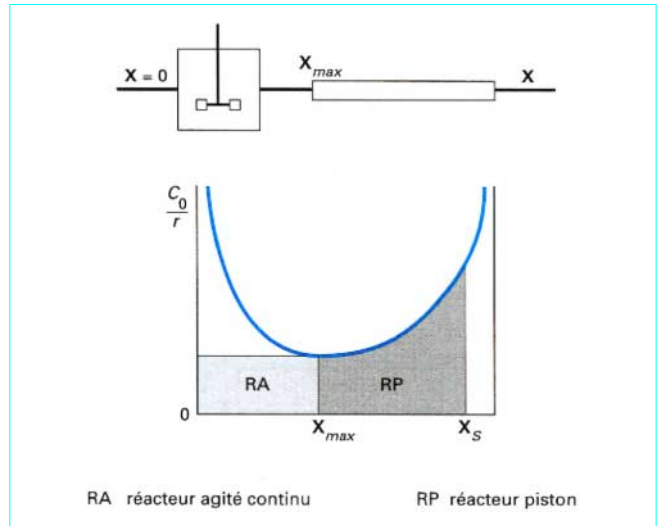


Figure 7 – Mise en œuvre optimale d'une réaction autocatalytique

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 ($J = \infty$).

En pratique, on trouve souvent des cascades de **3 ou 4 réacteurs agités en série**, qui constituent un bon compromis entre performance et investissement.

La figure 8 représente f_A en fonction de $Da = k_1 \tau$ ou $Da = k_2 C_{A0} \tau$ pour des réactions isothermes sans dilution 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 (figure 9). 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_J dans chaque réacteur, ces équations s'écrivent :

$$\tau_k = \frac{C_0 (X_k - X_{k-1})}{r_k} \tag{77}$$

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 :

$$\tau_k = \frac{C_{k-1} - C_k}{r_k} \tag{78}$$

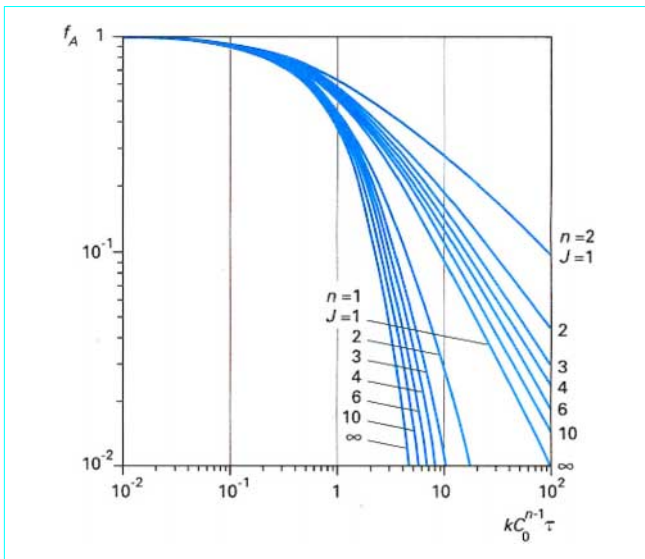


Figure 8 – Fraction résiduelle à la sortie d’une cascade de J réacteurs agités en série (réactions d’ordres $n = 2$ et $n = 1$)

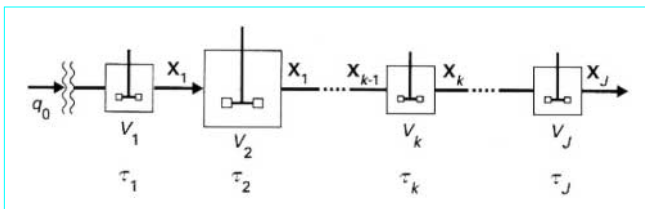


Figure 9 – Cascade de réacteurs agités continus

3.2.2 Méthodes graphiques de résolution

Il existe plusieurs représentations graphiques permettant de résoudre les équations (77) ou (78). Toutes reposent sur l’exploitation de proche en proche de ces relations. Le lecteur justifiera facilement les constructions ci-après.

■ **Méthode 1** (figure 10a).

Connaissant la cinétique de la réaction, on trace la courbe $r(\mathbf{X})/C_0$ en fonction de \mathbf{X} . Si $\mathbf{X} = 0$ 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 \mathbf{X} et on obtient \mathbf{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 \mathbf{X}_k .

■ **Variante de la méthode 1** : lorsque les conditions de validité de l’équation (78) s’appliquent (figure 10b).

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** (figure 10c).

Elle s’applique lorsque les réacteurs de la cascade ont le même volume. L’équation (77) peut s’écrire :

$$\mathbf{X}_{k-1} = \mathbf{X}_k - \frac{\tau_k r_k}{C_0} = \mathbf{X}_k - f(\mathbf{X}_k) \tag{79}$$

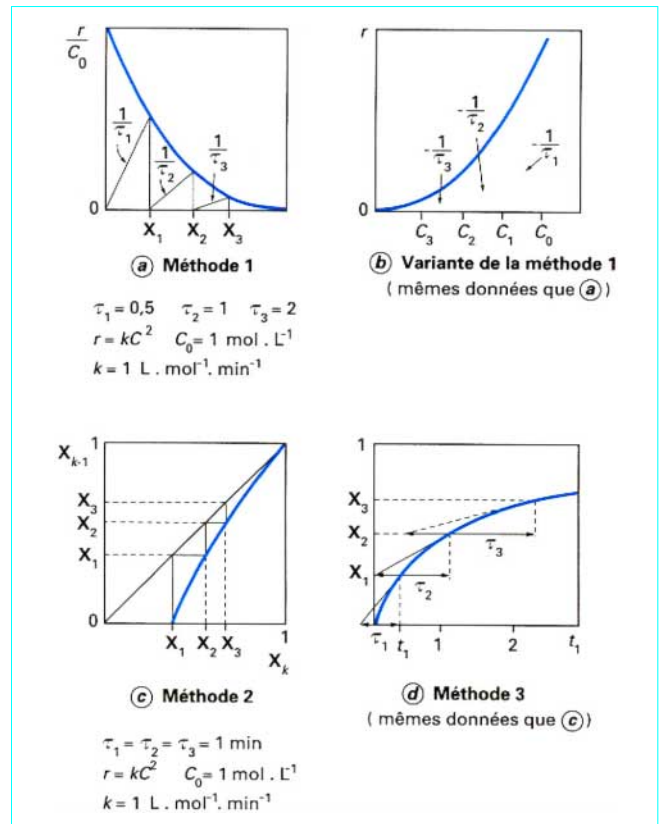


Figure 10 – Calcul graphique d’une cascade de réacteurs agités

τ_k est ici une constante indépendante de k .

Dans un diagramme \mathbf{X}_{k-1} en fonction de \mathbf{X}_k , on trace la courbe représentative de la relation (79). La cascade est représentée par une suite de marches d’escaliers qui marquent l’échelonnement des \mathbf{X}_k .

■ **Méthode 3** (figure 10d).

Cette méthode est adaptée au cas où l’on dispose d’une courbe $\mathbf{X}(t)$ 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 \mathbf{X}_k . Il suffit de tracer les tangentes à la courbe aux points d’ordonnées $\mathbf{X}_1, \mathbf{X}_2, \dots, \mathbf{X}_k, \dots$ 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 $C_0 (d\mathbf{X}/dt)_k = r_k$ en réacteur fermé. On voit bien, sur cette construction, que si la courbe $\mathbf{X}(t)$ a la concavité tournée vers le bas (ordre positif), τ_1 est supérieur à t_1 en réacteur fermé pour obtenir la même avancement \mathbf{X}_1 .

Ces constructions permettent en particulier de transposer une réaction d’un réacteur, fermé [courbe $\mathbf{X}(t)$] à un réacteur agité continu (relation entre conversion et temps de passage).

Malgré le développement des moyens de calcul numérique, ces méthodes simples sont utiles pour juger rapidement de la faisabilité d’un procédé continu d’après des données de laboratoire.

3.3 Réacteur piston à recyclage

Dans certaines applications (réactions de type autocatalytique, par exemple), il est intéressant de renvoyer une partie du débit sortant d’un réacteur piston à l’entrée de celui-ci (figure 11). Le **taux de recyclage** R est le rapport du débit de matière recyclée au débit

Parution : mars 1994 - Ce document a été délivré pour le compte de 7200048087 - école normale supérieure de lyon // 140.77.168.36

quittant le système. En particulier $R = F_{j3}/F_{jS}$. Prenons la référence à l'entrée. Les bilans à l'entrée et à la sortie de la boucle s'écrivent (figure 11) :

$$F_{j2} = F_{jS} + F_{j3} \text{ et } F_{j1} = F_{j3} + F_{j0} \quad (80)$$

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

$$\frac{V_R}{q_0(1+R)} = \int_{\mathbf{x}_1}^{\mathbf{x}_S} \frac{d\mathbf{X}}{r}$$

On déduit des équations (80) et de la définition des avancements [équation (8), § 2.2.1.2] que :

$$\mathbf{x}_1 = \frac{R}{1+R} \mathbf{x}_S$$

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

$$\tau = \frac{V_R}{q_0} = C_0(1+R) \int_{\frac{R}{1+R} \mathbf{x}_S}^{\mathbf{x}_S} \frac{d\mathbf{X}}{r} \quad (81)$$

Lorsque R est faible, le comportement est proche de celui d'un réacteur piston simple. Par contre, lorsque $R \rightarrow \infty$, l'équation (81) est équivalente à $\tau = C_0 \mathbf{x}_S/r$, 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 milieu sans dilution dans un réacteur piston à recyclage. La figure 12 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 12, $X = 0,99$ 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 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

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.

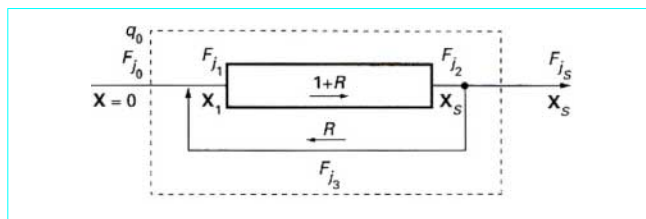


Figure 11 – Réacteur piston à recyclage

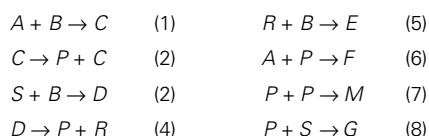
3.4.1 Graphe représentatif d'un système de réactions composites

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 | oxathiolane 1,3-2thione ; | |
| D | oxathiolane 1,3-2one ; | |
| E | dioxolane 1,3-2one ; | |
| F | dithiolane 1,3-2thione ; | |
| G | dithiolane 1,3-2one ; | |
| 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 13 représente le graphe réactionnel correspondant. Le numéro des réactions est indiqué sur chaque flèche.

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 :

$$A + \dots \rightarrow vP + \dots \quad (82)$$

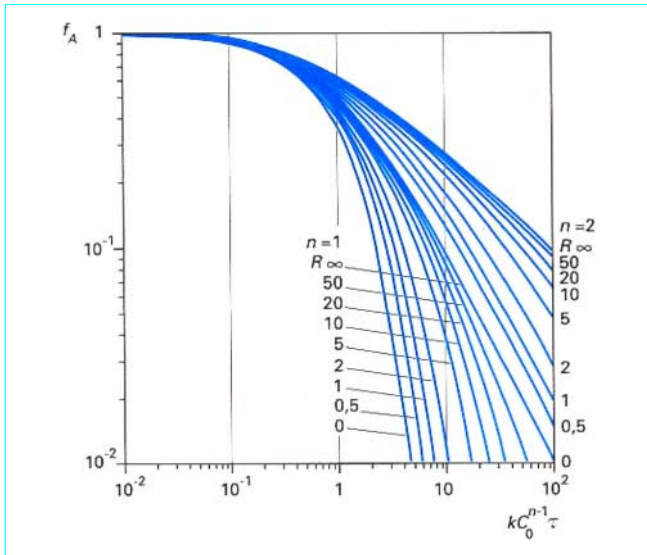


Figure 12 - Fraction résiduelle à la sortie d'un réacteur piston avec un taux de recyclage R (réactions d'ordres $n = 2$ et $n = 1$)

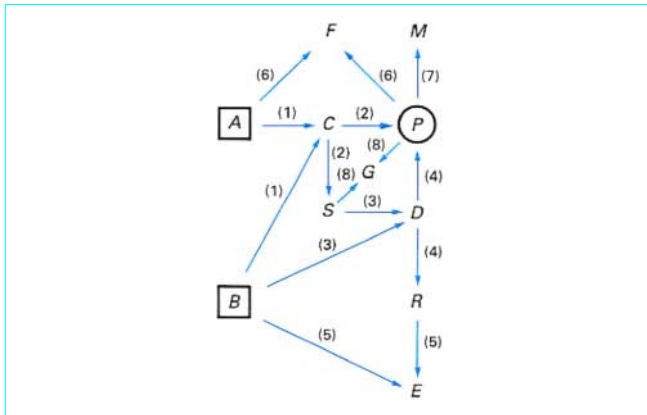
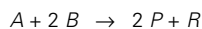


Figure 13 - Graphe réactionnel de la synthèse du thiirane (P) à partir du disulfure de carbone (A) et de l'oxyde d'éthylène (B)

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

Exemple (figure 13) : la réduction du graphe s'effectue en bloquant les réactions (5), (6), (7) et (8) et en ajoutant les réactions (1), (2), (3) et (4). Il vient ainsi :



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

3.4.2 Rendements et sélectivités : définitions

Considérons une transformation quelconque et faisons le choix d'un couple P/A lié, après réduction du graphe, par la relation (82). 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 :

— **taux de conversion de A** :

$$X_A = \frac{n_{A0} - n_A}{n_{A0}}$$

— **taux de produit utile P** :

$$Y_{P/A} = \frac{n_P}{v n_{A0}}$$

— **taux de produits parasites** :

$$\Pi = \frac{v(n_{A0} - n_A) - n_P}{v n_{A0}}$$

(83)

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

Par définition, $Y_{P/A}$ 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**) :

$$\Phi_{P/A} = \frac{n_P}{v(n_{A0} - n_A)} = \frac{Y_{P/A}}{X_A} \quad (84)$$

Ce rendement est toujours plus petit que 1 et caractérise le résultat global de la transformation. Il est intéressant d'introduire une grandeur instantanée (ou ponctuelle) : le **rendement relatif différentiel** $\Phi'_{P/A}$:

$$\Phi'_{P/A} = \frac{R_P}{-v R_A}$$

où R_P et R_A sont les débits instantanés de production de P et A [équation (37), § 2.3.3].

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 :

$$A \begin{cases} (1) \rightarrow \text{produit } P_1 \text{ (maximum } v_1 \text{ par mole de A)} \\ (2) \rightarrow \text{produit } P_2 \text{ (maximum } v_2 \text{ par mole de A)} \\ \rightarrow \text{autres produits, A n'ayant pas réagi} \end{cases}$$

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 :

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

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

Dans la pratique industrielle, on désigne souvent aussi le **rendement** $\Phi_{P/A}$ sous le nom de **sélectivité** : c'est la fraction de réactif converti en produit recherché. Il convient donc de bien vérifier la convention adoptée lorsque l'on utilise une donnée de sélectivité.

Parution : mars 1994 - Ce document a été délivré pour le compte de 7200048087 - école normale supérieure de Lyon // 140.77.168.36

Exemple d'application : reprenons l'exemple de la synthèse du thiirane (figure 13). Partant de 60 mol de A et 240 mol de B, une expérience a donné les résultats suivants en fin de transformation (en moles) :

$$n_A = 0; n_B = 100; n_P = 85; n_E = 35; n_D = 12;$$

$$n_M = 3,4; n_G = 4; n_C = 8,7$$

Par application des définitions (83) et (84), on trouve :

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

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

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

3.4.3 Représentations graphiques des rendements

Trois représentations triangulaires des rendements sont concurremment utilisées (figure 14) :

(a) on porte $Y_{P/A}$ en fonction de X_A ;

(b) on porte $Y_{P/A}$ en fonction de Π ;

(c) on utilise des coordonnées triangulaires équilatérales pour porter $1 - X_A$, Y_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 %	22 %	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 14. L'hexachloroéthane se déduit par différence.

Dans la représentation (a), le rendement intégral $\Phi_{P/A}$ est la pente de la droite joignant l'origine au point courant % ;

le rendement différentiel $\Phi'_{P/A}$ est la pente de la tangente en ce point.

Dans la représentation (b), 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).

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** :



— les 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.

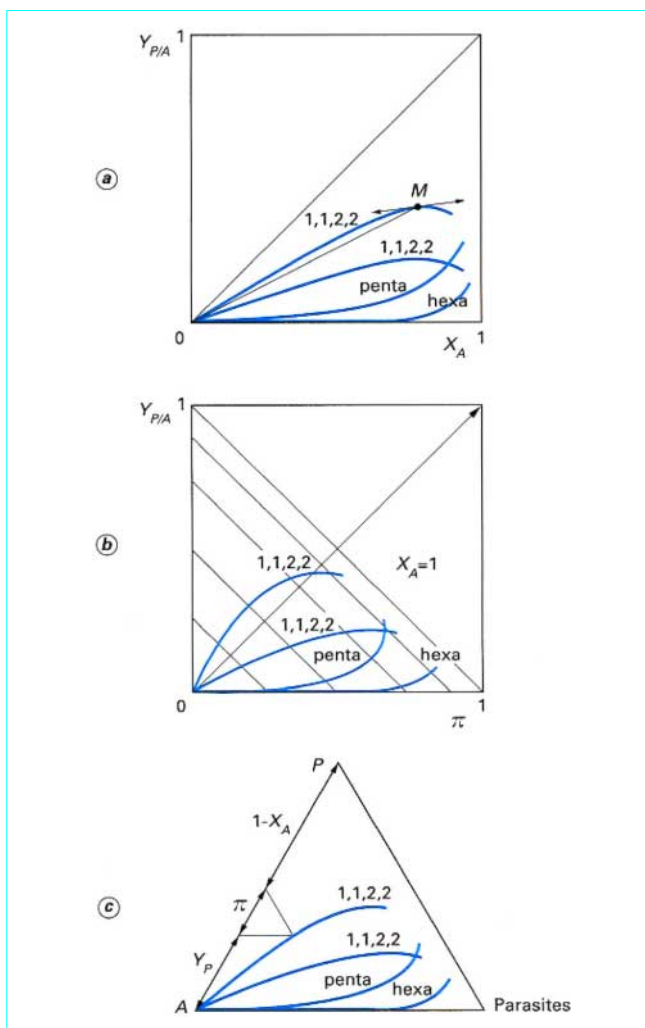
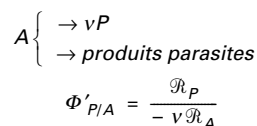


Figure 14 – Représentation graphique du rendement (chloration du trichloroéthane)

D'une manière générale, considérons le schéma :



(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, \mathcal{R}_P et $-v\mathcal{R}_A$ sont proportionnels aux accroissements de nombres de moles de P et A, donc :

$$\Phi' = \frac{dn_P}{v dn_A} = \frac{dY_P}{dX_A}$$

Il en résulte que :

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

Dans un réacteur agité continu, \mathcal{R}_P et \mathcal{R}_A , donc Φ' , sont constants dans tout le volume. Il en résulte que :

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

Ces relations sont traduites graphiquement sur la figure 15 où l'on a porté Φ' en fonction de X_A dans les deux cas où Φ' est fonction décroissante (figure 15a) ou croissante (figure 15b) de X_A . On voit que, dans le premier cas, le rendement est meilleur dans un réacteur piston que dans un réacteur agité. Cela 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.

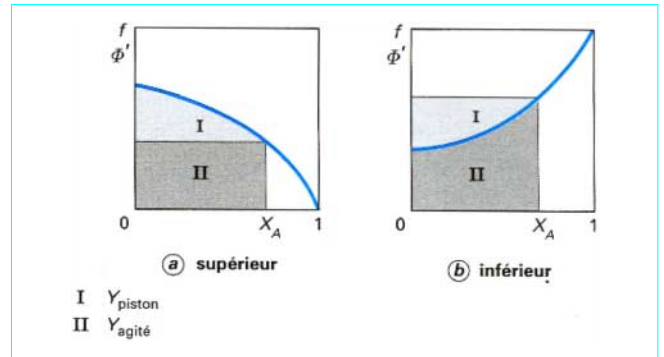
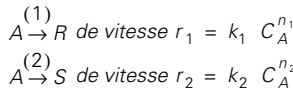


Figure 15 – Rendement d'un système de réactions compétitives [selon que l'ordre de la réaction recherchée est supérieur (a) ou inférieur (b) à l'ordre des réactions parasites]

Exemple : soit 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 16 représente qualitativement l'évolution du rendement en réacteur fermé ou en réacteur piston.

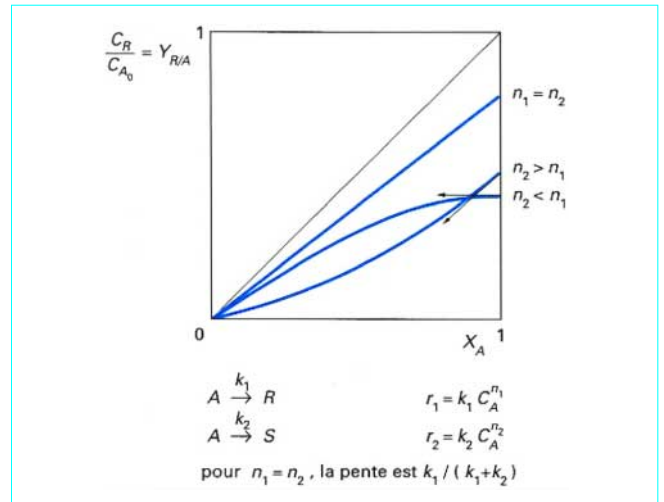
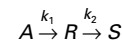


Figure 16 – Rendement d'un système de réactions compétitives en réacteur piston ou fermé selon la valeur relative des ordres cinétiques

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



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

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

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

3.6.1 Évolution isotherme en réacteur fermé ou piston

Soit t le temps de séjour (dans le réacteur fermé ou piston). Comme nous l'avons vu (§ 2.4.1.2), on peut établir l'expression des concentrations C_A , C_R , C_S en fonction de t soit par un bilan direct

3.6 Distribution optimale des produits de réactions consécutives

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.

Parution : mars 1994 - Ce document a été délivré pour le compte de 7200048087 - école normale supérieure de Lyon // 140.77.168.36

sur les constituants, soit à partir des avancements \mathbf{X}_1 et \mathbf{X}_2 . Nous ne reviendrons pas sur ce calcul. Les résultats sont les suivants :

$$C_A/C_0 = 1 - \mathbf{X}_1 = \exp(-k_1 t)$$

$$C_R/C_0 = \mathbf{X}_1 - \mathbf{X}_2 = \frac{k_1}{k_2 - k_1} [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)]$$

$$C_S/C_0 = \mathbf{X}_2 = 1 - \frac{k_2 \exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)}{k_2 - k_1}$$

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 $Y_{R/A}$, donc la concentration C_R , sont maximaux lorsque $\Phi'_{R/A} = 0$, c'est-à-dire au temps :

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

Ce rendement vaut alors :

$$Y_{max} = (C_R/C_0)_{max} = (k_2/k_1)^{k_2/(k_1 - k_2)} \quad (85)$$

correspondant au taux de conversion de A :

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

La figure 17a représente $Y_{R/A} = C_R/C_0$ en fonction de $X_A = \mathbf{X}_1$ 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 $Y_{max} = 0,368$.

3.6.2 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 (50), § 2.4.3].

$$C_A/C_0 = 1 - \mathbf{X}_1 = \frac{1}{1 + k_1 \tau}$$

$$Y_{R/A} = C_R/C_0 = \mathbf{X}_1 - \mathbf{X}_2 = \frac{k_1 \tau}{(1 + k_1 \tau)(1 + k_2 \tau)}$$

$$C_S/C_0 = \mathbf{X}_2 = \frac{k_1 k_2 \tau^2}{(1 + k_1 \tau)(1 + k_2 \tau)}$$

Ici, rendements intégraux et différentiels sont confondus :

$$\Phi_{R/A} = \Phi'_{R/A} = \frac{\mathbf{X}_1 - \mathbf{X}_2}{\mathbf{X}_1} = \frac{1}{1 + k_2 \tau}$$

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

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

et vaut :

$$Y_{max} = \frac{k_1}{(\sqrt{k_1} + \sqrt{k_2})^2} \quad (86)$$

ce qui correspond au taux de conversion :

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

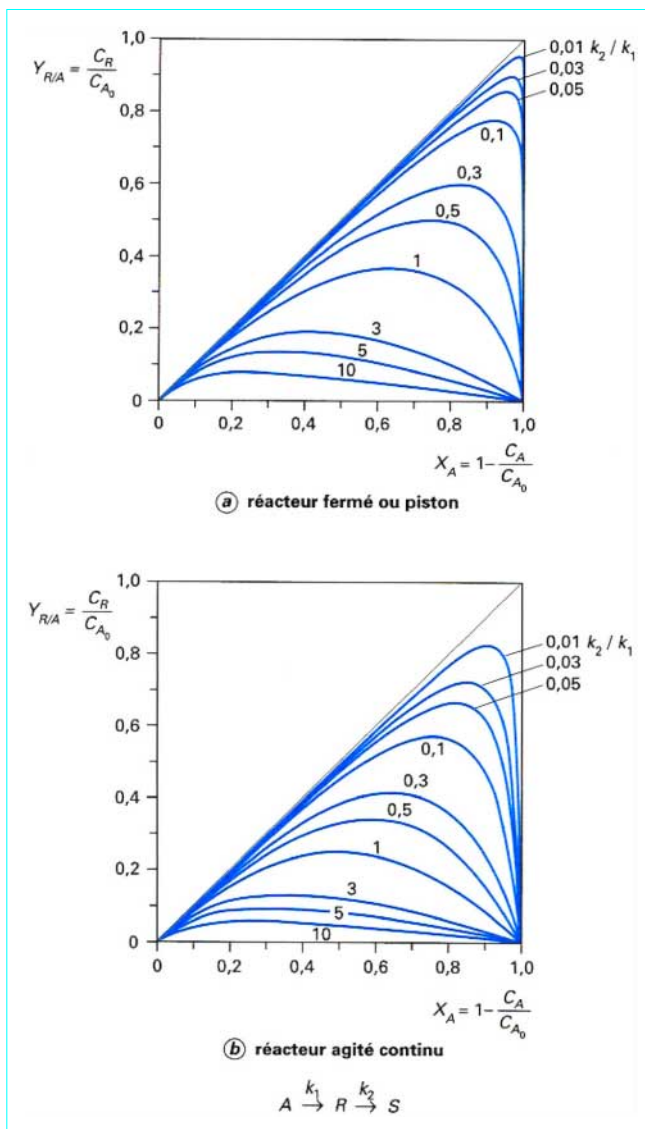


Figure 17 - Réactions consécutives. Rendement en produit intermédiaire

La figure 17b représente $Y_{R/A} = C_R/C_0$ en fonction de $X_A = \mathbf{X}_1$ 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 $Y_{max} = 0,25$.

La comparaison des figures 17a 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 (85) et (86) 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 énonçons 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. À 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 (figure 18). 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, on a $FD > FC$. 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.

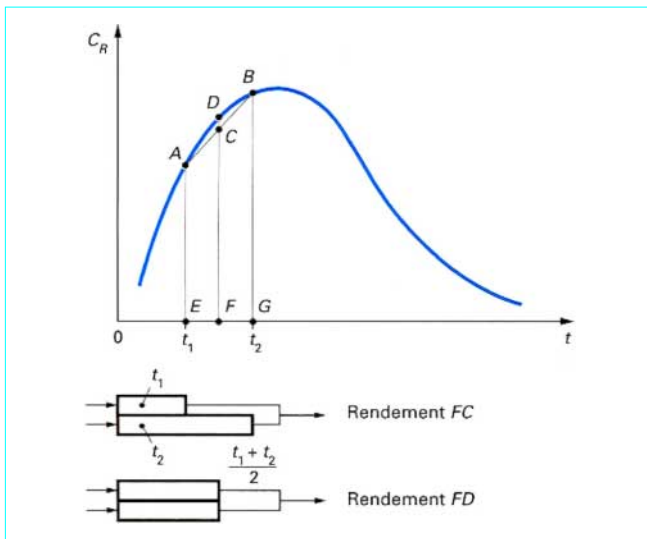
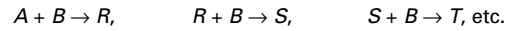


Figure 18 - Influence de l'étalement de la distribution des temps de séjour sur le rendement

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 citées (§ 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 éthyliques 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.

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



de vitesses

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

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 :

$$-\frac{dx}{dt} = k_1 C_{A0} xy$$

$$\frac{dz}{dt} = k_1 C_{A0} xy - k_2 C_{A0} yz$$

$$y = M - 2 + 2x + z$$

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} telles que :

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

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

d'où

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

Parution : mars 1994 - Ce document a été délivré pour le compte de 7200048087 - école normale supérieure de lyon // 140.77.168.36

Cela 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 numériques pour lesquelles il existe maintenant des logiciels commerciaux.

3.8 Conclusion générale sur l'optimisation de la sélectivité

On peut tirer de l'étude précédente un certain nombre de règles.

- Le fonctionnement d'un réacteur à haute température favorise les réactions possédant les énergies d'activation les plus élevées, et réciproquement.

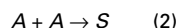
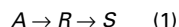
- Le fonctionnement à forte concentration d'un réactif favorise les réactions d'ordre le plus élevé par rapport à ce réactif.

On obtient ce résultat en réacteur fermé, en réacteur piston, ou avec une cascade d'un assez grand nombre de réacteurs agités. Inversement, la marche en réacteur semi-fermé avec addition lente de réactifs ou la marche en réacteur agité continu à forte conversion est optimale lorsque l'on cherche à maintenir une faible concentration de réactifs. Pour avoir par exemple simultanément C_A forte et C_B faible, on utilisera soit un réacteur semi-fermé où B est ajouté lentement à A concentré, ou un réacteur à alimentation étagée où B est ajouté progressivement à un courant de A concentré.

- Pour des réactions consécutives en marche isotherme, la quantité maximale de produit intermédiaire est obtenue par une évolution homogène sans mélange de fractions différemment converties.

- Dans le cas de réactives mixtes consécutives concurrentes, l'optimum s'obtient par combinaison des règles ci-dessus.

- Il peut arriver que ces règles entrent en conflit comme dans le schéma de Van de Vusse :



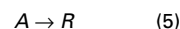
où R est le produit recherché et la réaction (2) est d'ordre plus élevé que (1). L'optimum nécessite un certain degré de mélange (cascade, recyclage).

Dans le cas de réactions compétitives :



Si l'on considère les énergies d'activation E , si $E_3 < E_4$, il faudrait théoriquement travailler à température très basse, ce qui conduirait à des temps de réaction prohibitifs : la solution est dans une montée progressive de la température à mesure que A est consommé.

Dans le cas de réactions consécutives de même ordre :



si $E_5 < E_6$, on aboutit également à des temps de réaction trop longs si l'on cherche à travailler à basse température. L'optimum de rendement à temps de séjour imposé est cette fois une décroissance graduelle de la température à mesure que la réaction progresse.

Tout cela nécessite une modélisation et une simulation numérique appropriées.

- Il n'y a pas d'amélioration de rendement à attendre d'une marche cyclique par rapport au régime permanent dans le cas des réactions homogènes.

- Tout procédé discontinu (réacteur fermé ou semi-fermé) possède un analogue continu fournissant la même distribution de produits. On peut donc reproduire en continu un rendement obtenu au laboratoire ou à petite échelle en discontinu.

- Pour ce qui concerne les réactions catalytiques hétérogènes, la sélectivité attendue en régime chimique peut se trouver fortement affectée par les phénomènes de diffusion. Ce point sera examiné à l'article [J 4 012].

Le lecteur intéressé trouvera des développements et des illustrations de ces règles dans les ouvrages de O. Levenspiel [7] et J.-J. Carberry [6]. Ce dernier s'intéresse en particulier aux systèmes (3) (4) et (5) (6) ci-dessus où les ordres de réaction, les énergies d'activation et les enthalpies de réaction sont différents. Il montre en particulier qu'en marche non isotherme (par exemple adiabatique), un réacteur agité continu peut se montrer plus sélectif qu'un réacteur piston là où la conclusion serait opposée en marche isotherme. Il est conseillé au lecteur de ne considérer les règles énoncées dans ce paragraphe que comme un guide qualitatif, et de procéder lui-même à des simulations numériques simples pour orienter les choix de configurations réactionnelles et de procédures opératoires optimales.

4. Écoulements non idéaux. Distribution des temps de séjour, macromélange et micromélange

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 \bar{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 [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 [10] d'avoir proposé une approche systémique 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 (figure 19). 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 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 locales $\psi(\alpha, x, y, z, t)$ telle que $\psi(\alpha, x, y, z, t) d\alpha dx dy dz$ est le nombre de molécules 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 :

- a) l'écoulement est *en régime permanent* ;
- b) 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 ;
- c) le fluide est incompressible ;
- d) l'écoulement à travers les sections d'entrée E et S se fait uniquement par convection forcée, à l'exclusion de toute diffusion et de tout mélange en retour ;
- e) les conduites d'entrée/sortie sont de petit diamètre devant les dimensions du réacteur et l'écoulement y est de type piston.

Les conditions d) et e) sont plus restrictives. Certains des résultats ci-dessous s'appliquent néanmoins si elles ne sont pas respectées.

4.2 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 $t_s + dt_s$ (figure 20).

On voit, d'après cette définition, que :

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

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 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.

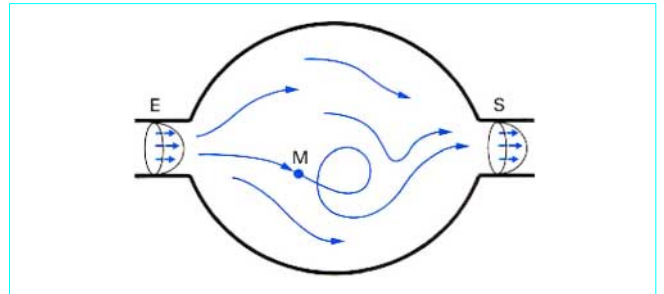


Figure 19 - Âge, espérance de vie et temps de séjour d'un élément de fluide dans un réacteur ouvert

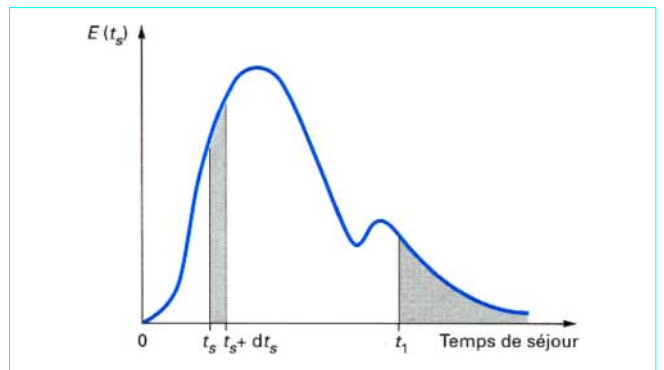


Figure 20 - Distribution des temps de séjour

On définit le **moment d'ordre n de la DTS** autour de l'origine par :

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

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

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, un sel 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 homocinétique 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 du mélange. Des mesures qui ne respecteraient pas ces précautions seraient dépourvues de signification.

4.3.1 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) [10] (figure 21).

Supposons le fluide incompressible [(hypothèse c) § 4.1] et plaçons-nous à un instant t après une injection-échelon. Dans le courant de sortie, la fraction de débit marquée est celle qui a un

temps de séjour plus petit que t , soit $\int_0^t E(t_s) dt_s$, d'où la relation :

$$E = \frac{dF}{dt_s} \tag{87}$$

avec

$$F = \int_0^t E(t_s) dt_s$$

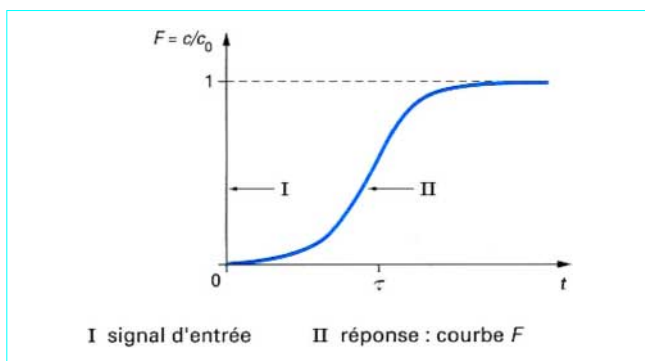


Figure 21 – Réponse à une injection-échelon : courbe F

Une expérience d'injection-échelon donne donc accès à la fonction $E = dF/dt$. La réponse à une purge-échelon dessine une courbe symétrique de la courbe F.

4.3.2 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 $\tau (< 0,01 \tau)$. Soit $c(t)$ la concentration de traceur relevée à la sortie. À 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, comme Danckwerts l'a proposé, la fonction $C(t) = c/C_0$. Nous obtenons la DTS :

$$E(t) = (1/\tau) C(t) \tag{88}$$

Les expressions (87) et (88) montrent les relations qui existent entre les réponses à des injections typiques.

4.3.3 Injection de forme quelconque. Le réacteur en tant que système linéaire

Nota : les notions mathématiques utilisées ici sont étudiées dans les articles spécialisés de la rubrique Mathématiques du traité Sciences fondamentales.

Lorsque deux filets de fluide véhiculant des débits F_1 et F_2 d'un constituant non réactif se mélangent, ils donnent naissance à un filet véhiculant le débit $F_1 + F_2$. 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 $x(t)$ (figure 22) :

$$y(t_2) = \int_0^{t_2} x(t_1) E(t_2 - t_1) dt_1 \tag{89}$$

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

$$\begin{aligned} X(s) &= \int_0^\infty \exp(-st) x(t) dt \\ Y(s) &= \int_0^\infty \exp(-st) y(t) dt \\ \text{et} \quad G(s) &= \int_0^\infty \exp(-st) E(t) dt \end{aligned} \tag{90}$$

La relation (89) se traduit par :

$$Y(s) = X(s) \cdot G(s) \tag{91}$$

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

En comparant la définition des moments (§ 4.2) et celle de la fonction de transfert (90), il est facile d'établir la *relation de Van der Laan* :

$$\mu_n = (-1)^n \lim_{s \rightarrow 0} \frac{\partial^n G}{\partial s^n} \tag{92}$$

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 (figure 22). En appliquant la relation de Van der Laan à l'équation (91), on établit les résultats suivants :

$$\begin{aligned} \bar{t}_s &= \bar{t}_y - \bar{t}_x \\ \sigma^2 &= \sigma_y^2 - \sigma_x^2 \end{aligned} \tag{93}$$

Ceci signifie que le temps de séjour moyen \bar{t}_s et la variance σ^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 [32]. L'opération qui consiste à tirer $E(t)$ d'un couple x, y à partir des relations (89) ou (91) s'appelle une **déconvolution**. Elle n'est nécessaire que si l'on veut effectivement disposer de la réponse impulsionnelle mais nous verrons plus loin (§ 4.7.4) 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 (89), (91) ou (93) 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.

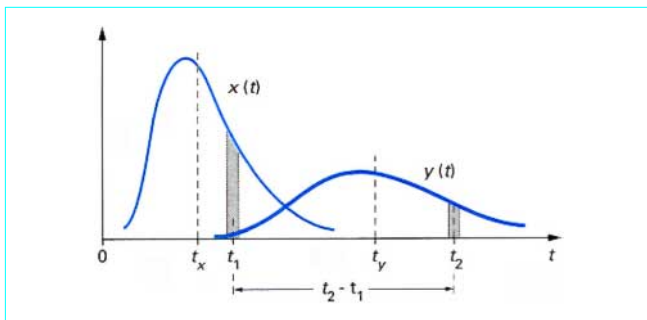


Figure 22 - Réponse à une impulsion quelconque : convolution

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 indicelle** (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 [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_s . 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 23a 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 $\bar{t}_s = \tau = V_R/q$. 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

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

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%.

Parution : mars 1994 - Ce document a été délivré pour le compte de 7200048087 - école normale supérieure de lyon // 140.77.168.36

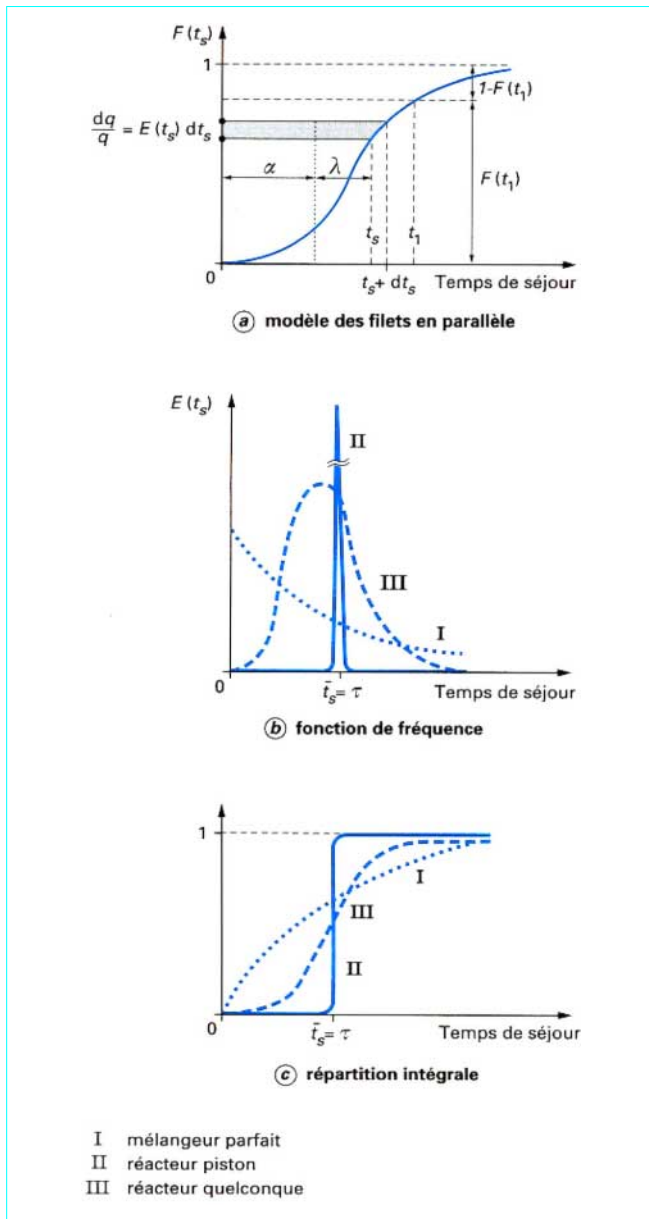


Figure 23 - Distribution des temps de séjour (DTS)

Dans un réacteur réel, on observe en général des courbes intermédiaires entre les deux comportements limites (figures 23b 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 distance 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), on a :

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

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 Accès à des paramètres hydrodynamiques et diagnostics de mauvais fonctionnement

Supposons que les cinq hypothèses précédemment 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 (figure 23a), $dV_R/dq = t_s$ 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 dans un fichier d'acquisition de données. 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

$$\bar{t}_s = \frac{1}{S} \int_0^\infty t y(t) dt \tag{94}$$

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 $n = \int_0^\infty qc dt$, 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 (94)] :

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

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 pour 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 traînée, 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 (94), la portion finale de la traînée. À la limite, on devrait trouver $\bar{t}_s = \tau$ si toute la traînée 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 de ce pic 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 distribution de temps de séjour à l'aide de traceurs constituent un outil de diagnostic très précieux, qui donne accès à des paramètres difficile 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

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.

4.7.1 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 des coefficients de dispersion axiale D_A et radiale D_R . Les corrélations classiques du génie chimique [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 [33] puis Aris [34] ont montré que :

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

où \mathcal{D} est la diffusivité moléculaire et d_t le diamètre du tube. Le lecteur trouvera des corrélations relatives à d'autres situations [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 :

$$D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} = u \frac{\partial c}{\partial z} + \frac{\partial c}{\partial t} \quad (95)$$

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 (§ 4.3.2), la concentration du traceur supposé réparti dans tout le volume. La solution de l'équation (95) 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 [8] [9] en [Doc. J 4 010]. Les expressions obtenues sont souvent compliquées. La plus simple correspond à l'hypothèse a) (réacteur illimité) :

$$E(t) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{P}{\pi \tau t}} \exp \left[-\frac{P(\tau-t)^2}{4 \tau t} \right] \quad (96)$$

À 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 (96) ressemble alors beaucoup à une gaussienne. La moyenne \bar{t} est très voisine de τ et la variance vaut sensiblement :

$$\sigma^2 = \frac{2(\bar{t})^2}{P} \quad (97)$$

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 (figure 24). La position du maximum est voisine de \bar{t} d'où P par application de la relation (97) qui ne nécessite même pas un étalonnage en temps (le rapport σ/\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

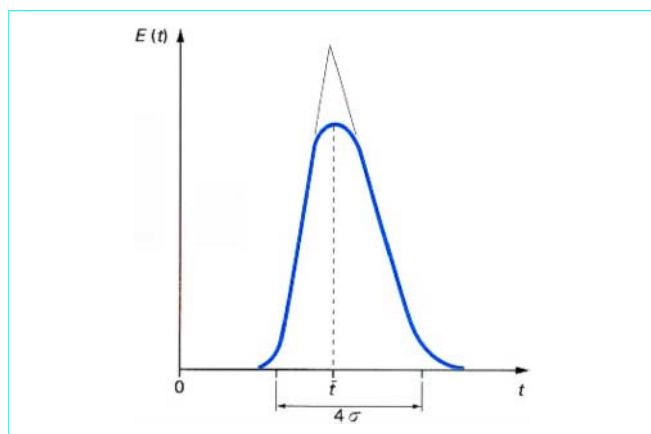


Figure 24 – Détermination approximative de la variance à partir des tangentes d'inflexion dans le cas d'une faible dispersion axiale

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 . À 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.

4.7.2 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 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 :

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

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) :

$$E(t) = \left(\frac{J}{\tau}\right)^J \frac{t^{J-1} \exp(-Jt/\tau)}{(J-1)!} \quad (98)$$

$J = 1$ 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 (figure 25).

La formule (98) 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

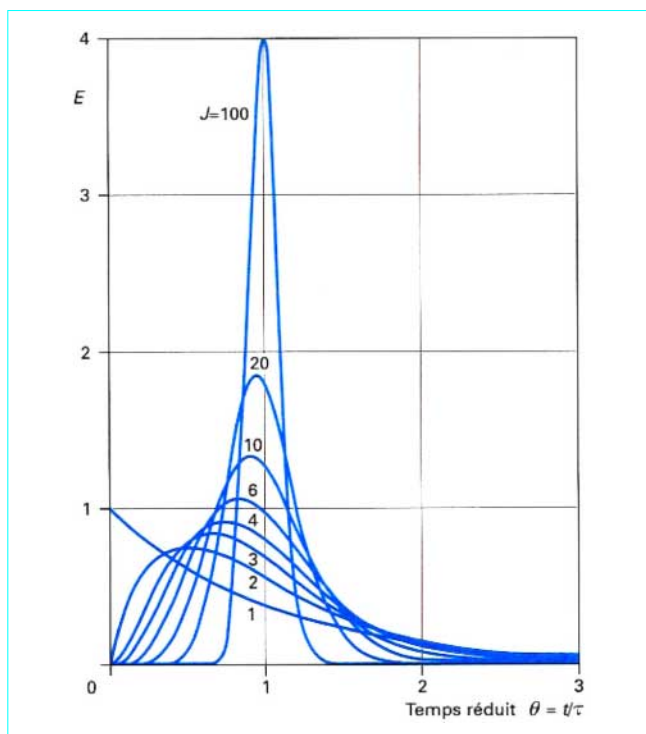


Figure 25 – Courbes de distribution des temps de séjour. Modèle des mélangeurs en cascade

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 :

$$\bar{t} = \tau \text{ et } \sigma^2 = (\bar{t})^2/J \quad (99)$$

Le maximum correspond 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 (99) et (97) 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 deux modèles :

$$J \approx 2(J-1)$$

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

4.7.3 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 (figure 26) :

- a) des zones où l'écoulement est supposé de type simple :
 - écoulement piston pur ou avec dispersion axiale (figure 26a),

— zones stagnantes où le fluide ne circule pratiquement pas et s'échange lentement avec les zones voisines (figure 26b) ; 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 (figure 26c) :

- 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. Nous avons mis au point à l'ENSIC un logiciel qui permet de construire très facilement ces modèles représentatifs (le logiciel « DTS ») et d'en ajuster les paramètres sur des données expérimentales. Imaginons qu'on ait, par exemple, à rendre compte de la distribution des temps de séjour dans le réacteur schématisé sur la figure 27a. 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 compliquée. Le premier modèle que l'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 (figure 27b) 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 (figure 27c).

Une description encore plus réaliste ferait en outre intervenir des courants d'échange de matière entre les deux courants (figure 27d) (Clegg et Coates [35]), et il serait sans doute plus commode de revenir dans ce cas à des écoulements piston à dispersion axiale (figure 27e).

On obtient alors un modèle à cinq 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 que l'on ait des renseignements annexes sur la structure du système (par exemple le rapport des volumes) ou des mesures effectuées en des points bien choisis à l'intérieur du réacteur : on arrivera toujours à ajuster une courbe expérimentale avec cinq 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 [26]) ;
- des *modèles phénoménologiques* dont le prototype est celui de May-Van Deemter [36]. L'écoulement du gaz est décrit de la manière suivante (figure 28) : 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 trois paramètres : importance relative des deux phases, coefficient de transfert entre phase 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 [41].

On commence aujourd'hui à disposer de **logiciels** permettant une simulation numérique locale plus détaillée de ce type de réacteur.

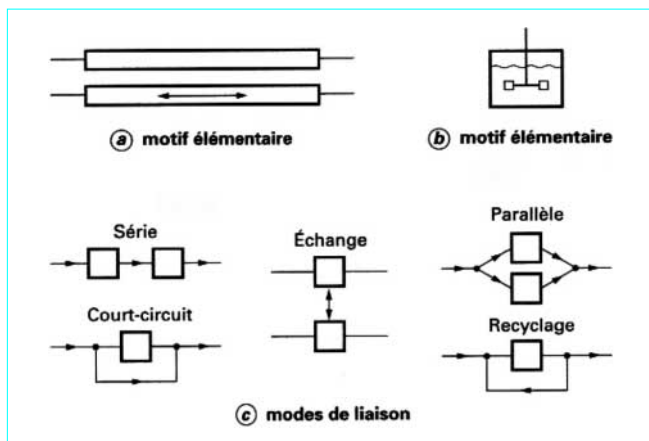


Figure 26 - Modèle à plusieurs paramètres

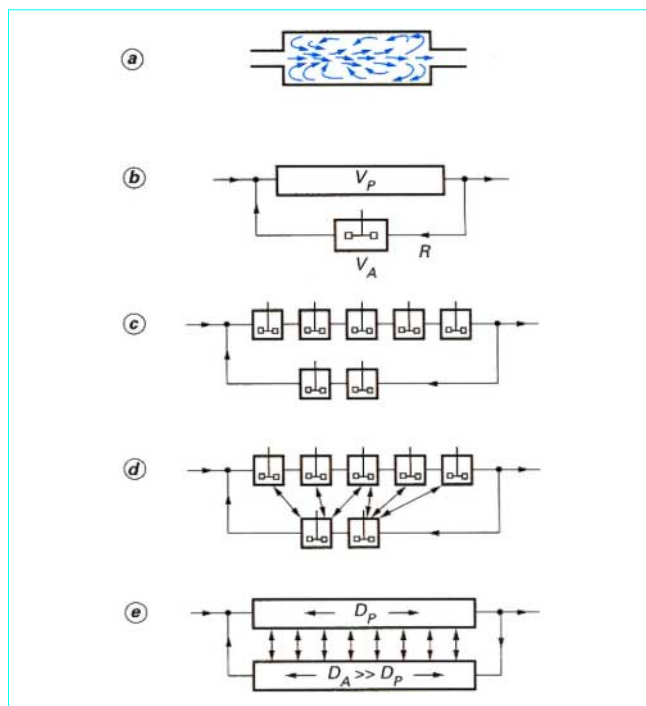


Figure 27 - Exemple de représentation d'un réacteur réel par des modèles de complexité croissante

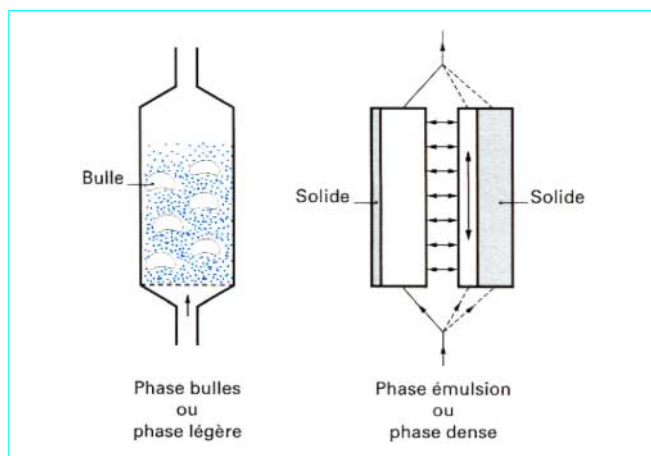


Figure 28 - Représentation d'un lit fluidisé gaz-solide par le modèle de May-Van Deemter (d'après [36])

4.7.4 Ajustement des modèles aux résultats expérimentaux

Ayant imaginé un modèle d'écoulement en se fondant sur l'observation du réacteur réel (§ 4.7.3), 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 (92) de Van der Laan, on calcule aussi les moments $\mu_n^*(p_i)$ en fonction 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 (90) ou (91) 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 (89) 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 [13].

Exemple d'application : Cholette et Cloutier [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 (figure 29).

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

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 des réacteurs

4.8.1 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 (69), § 2.4.4.1], la réunion de tous les courants issus des filets donnera une concentration de sortie \bar{C} telle que :

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

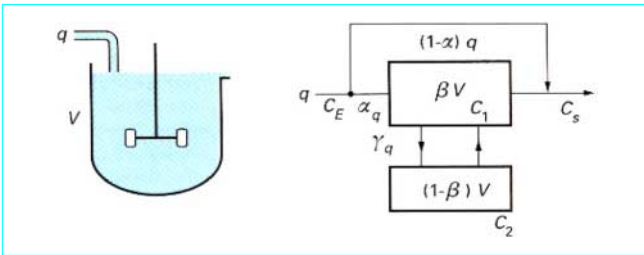


Figure 29 – Représentation d'un mélangeur imparfait par le modèle de Cholette et Cloutier (d'après [37])

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 :

$$\mathbf{X} = \int_0^\infty \mathbf{X}_{RF}(t) E(t) dt \quad (100)$$

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

Exemple d'une réaction du 1^{er} ordre

Un groupe de molécules qui séjourne pendant un temps t est converti avec un avancement :

$$\mathbf{X}_{RF} = 1 - \exp(-kt)$$

Dans un réacteur piston $E(t) = \delta(t - \tau)$ d'où, en appliquant la relation (100) :

$$\mathbf{X}_{RP} = 1 - \exp(-k\tau)$$

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

$$\mathbf{X}_{RA} = k\tau / (1 + k\tau)$$

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 (100), que, pour une réaction d'ordre 1 de constante k :

$$\mathbf{X} = 1 - G(k)$$

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. Mais les différences sont faibles et la relation (100) donne une première approximation de l'avancement.

4.8.2 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** (figure 29). 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** (§ 4.7.1). 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 :

$$a = [(1 + 6 k\tau)/P]^{1/2}$$

P étant le nombre de Péclet axial :

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

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 ($P = 0$) $f_A = (1 + k\tau)^{-1}$.

4.8.3 Phénomènes de micromélange : ségrégation et mise en contact imparfaite des réactifs

On convient d'appeler **macromélange** l'ensemble des phénomènes qui assurent une uniformisation de composition du mélange réactionnel à l'échelle macroscopique. Ceci se traduit dans les réacteurs continus par l'existence d'une distribution des temps de séjour. On réserve le terme de **micromélange** aux processus qui assurent l'homogénéité à l'échelle microscopique et moléculaire, et qui caractérisent la texture fine du mélange.

4.8.3.1 Ségrégation

Un mélange macroscopiquement homogène peut présenter une structure microscopique variable :

— ou bien le fluide est intimement mélangé à l'échelle moléculaire : deux molécules quelconques peuvent venir au contact l'une de l'autre : on dit que l'on a un **microfluide**, 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 gardent une certaine cohérence. Ces paquets sont appelés **domaines de ségrégation** (Danckwerts).

Si ceux-ci ne se défont pas lors de la traversée du réacteur (c'est un cas limite), on dit que l'on a un **macrofluide** ou que la **ségrégation est totale**.

Un fluide réel présente en général une ségrégation partielle. On peut le considérer comme un mélange de microfluide et de macrofluide. On appelle **indice de ségrégation** X_S la fraction équivalente de macrofluide.

L'**échelle de ségrégation** mesure la taille des domaines de ségrégation. Dans un milieu très visqueux, c'est l'épaisseur des stries correspondant aux filets de fluide mal mélangé, dans un milieu turbulent ; c'est par exemple la dimension des petits tourbillons où

Parution : mars 1994 - Ce document a été délivré pour le compte de 7200048087 - école normale supérieure de lyon // 140.77.168.36

la matière ne pénètre plus que par diffusion. Ceci correspond à la **microéchelle de Kolmogorov** (équivalente à une longueur) :

$$\ell_K = (\nu^3/\varepsilon)^{1/4} \quad (101)$$

avec ν (en m²/s) viscosité cinématique,

$$\left(\nu = \frac{\text{viscosité dynamique } \mu}{\text{masse volumique } \rho} \right)$$

ε (en W/kg) taux de dissipation d'énergie dans le milieu par unité de masse.

Dans des conditions courantes, ℓ_K vaut quelques 10⁻⁵ m (ou dizaines de micromètres).

Une autre grandeur importante est le **temps caractéristique de décroissance de la ségrégation** sous l'influence de la diffusion, de la turbulence ou de l'agitation mécanique.

Dans la plupart des cas, on montre que ce **temps de micromélange** t_m s'exprime par :

$$t_m = K (\nu/\varepsilon)^{1/2} \quad (102)$$

où K est une constante qui vaut environ 17 dans les milieux turbulents. Typiquement, t_m vaut de quelques millisecondes à une seconde.

4.8.3.2 Ségrégation et réaction chimique

La réaction est limitée par le phénomène de ségrégation lorsque le **temps caractéristique de réaction** t_R (échelle de temps sur laquelle se déroule le processus cinétique qui contrôle la réaction) est plus court que le temps de micromélange t_m . On voit donc que la notion de ségrégation, considérée du point de vue de la chimie, est toute relative. Si l'on a $t_m \ll t_R$, le milieu apparaît comme un microfluide, au contraire si l'on a $t_m \gg t_R$, le milieu apparaît comme fortement ségrégué. En fait, on constate empiriquement que les quantités :

$$\frac{1 - X_s}{X_s} = \frac{\% \text{ microfluide}}{\% \text{ macrofluide}}$$

et

$$\frac{t_R}{t_m} = \frac{\text{temps de réaction}}{\text{temps de micromélange}}$$

varient dans le même sens et sont souvent du même ordre de grandeur. D'un point de vue pratique, pour savoir si la ségrégation (le micromélange imparfait) risque de perturber le déroulement de la réaction, il suffit donc d'estimer t_R et t_m et d'évaluer leur rapport. Si l'on a $t_R/t_m \gg 1$, on pourra considérer le fluide comme *bien micromélangé* et appliquer au réacteur les équations classiques exposées ci-dessus.

La relation (102) donne aussi la clé de l'extrapolation des réacteurs où existent des effets de micromélange : il suffit de maintenir constant le taux de dissipation d'énergie ε par unité de masse (turbulence, frottement visqueux). Ceci n'est qu'une première approximation, applicable surtout aux réactions rapides se déroulant près des points d'alimentation. Il est donc important de connaître la *carte* de ε dans le volume du réacteur. Dans une cuve agitée par exemple, ε n'est pas uniforme. Si $\bar{\varepsilon}$ est la valeur moyenne déduite de la puissance consommée sur l'axe, on a :

$$\varepsilon_{\text{local}} = \Phi \bar{\varepsilon}$$

et le coefficient Φ peut valoir de 10 à 100 dans le courant de décharge de l'agitateur, et seulement 0,1 près de la surface.

4.8.3.3 Modélisation de la décroissance de la ségrégation

Il existe de nombreux modèles pour rendre compte de l'égalisation progressive des concentrations, et des températures entre les zones ségréguées et le milieu environnant. On peut citer :

— le **modèle d'incorporation** où les agrégats de fluide « engouffrent » progressivement du fluide extérieur suivant une loi dont l'échelle de temps est t_m ;

— le **modèle d'interaction par échange avec la moyenne (IEM)** où l'on suppose que les agrégats échangent de la matière avec leur environnement moyen. α étant l'âge de l'agrégat, l'évolution des concentrations se fait selon la relation :

$$\frac{dC_j}{d\alpha} = \frac{\langle C_j \rangle - C_j}{t_m} + \mathcal{R}_j \quad (103)$$

avec C_j concentration dans l'agrégat,

\mathcal{R}_j taux de production chimique,

$\langle C_j \rangle$ concentration dans l'environnement moyen.

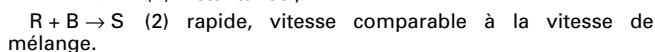
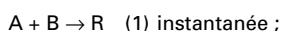
En suivant l'évolution de l'agrégat dans le réacteur en fonction de son âge, on peut ainsi calculer sa composition, connaissant \mathcal{R}_j . Le lecteur trouvera plus de détails dans [Doc. J 4 013] à la référence [42].

4.8.3.4 Mesure de l'état de ségrégation

Pour estimer X_s , on met précisément à profit l'influence d'un micromélange imparfait sur l'avancement et la sélectivité des réactions.

On peut utiliser pour cela plusieurs types de réactions :

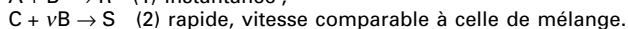
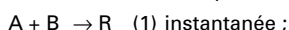
a) des réactions consécutives concurrentes :



A est, par exemple, du 1-naphtol et B de l'acide sulfanilique diazoté. B est ajouté en défaut dans A au point où l'on veut estimer X_s , dans un milieu tamponné. Après consommation totale de B, il s'est formé deux colorants R et S dont les proportions relatives (déterminées par spectrophotométrie) donnent accès à X_s :

$$X_s = \frac{2C_s}{2C_s + C_R} \quad (104)$$

b) des réactions compétitives concurrentes :



Dans ce cas, on injecte B en défaut dans le mélange A + C. A est par exemple une solution d'acide borique et C un mélange iode-iodate. Le pH est tel que l'iode ne se forme pas. B est un acide fort. Si le micromélange est imparfait, l'iode S se forme dans les régions ségréguées où règne une surconcentration d'acide. X_s peut aussi être relié à la quantité de S formé (déterminée par spectrophotométrie) [43].

4.8.3.5 Importance des effets de micromélange

Le micromélange n'est un facteur à considérer que pour des réactions rapides se déroulant sur la même échelle de temps que le mélange, notamment lors de mise au contact des réactifs. Il en est notamment ainsi pour les réactions suivantes :

— **synthèses organiques** mettant en jeu des réactions rapides ;

— **précipitations** (le micromélange peut contrôler les sursaturations) ;

— **polymérisations** (mélange de l'amorceur ou de monomères réactifs, milieux visqueux) ;

— **fermentations** dans des fermenteurs de grande taille où l'apport d'oxygène dissous à des micro-organismes très actifs est critique pour la production de métabolites.

4.8.4 Conclusion sur les écoulements non idéaux dans les réacteurs réels

Malgré l'augmentation de la puissance de calcul des ordinateurs, laquelle permet la résolution numérique des équations de mécanique des fluides, la méthodologie exposée ci-dessus garde son intérêt.

S'il est vrai que, dans les configurations les plus simples, les champs d'écoulement moyens sont calculables avec des **logiciels commerciaux** (FLUENT, PHENICS, FIDAP, etc.), l'approche systématique décrite ici reste un outil précieux dans les milieux complexes (polyphasiques) où l'on est loin de pouvoir faire des calculs *a priori*. De plus, elle conduit à des informations globalisées et synthétiques intéressantes pour l'ingénieur, au prix d'une remarquable économie de moyens. Associées aux techniques de visualisation, les méthodes fondées sur les distributions de temps de séjour et les modèles de mélange lagrangiens doivent donc être considérées comme complémentaires des méthodes de simulation numérique détaillée.

5. Réglage de la température. Bilans thermiques

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** :

$$\sum_j \nu_j A_j = 0$$

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 :

$$\prod_j p_{je}^{\nu_j} = K_p$$

Exprimant les pressions partielles en fonction des avancements [équation (24), § 2.2.3.1], on obtient, tous calculs faits :

$$\prod_j \left[\frac{y_{j0} + \nu_j X_e}{1 + \alpha X_e} \right]^{\nu_j} = K_p \left[\frac{1 + I}{p} \right]^{\Delta \nu}$$

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 :

$$\frac{d(\ln K_p)}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

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 données** : 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

5.2.1 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'Arrhenius, 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 :

$$X_p = 1 - \exp[-A \tau \exp(-E/RT)] \tag{105}$$

$$X_A = \frac{A \tau \exp(-E/RT)}{1 + A \tau \exp(-E/RT)} \tag{106}$$

L'allure qualitative des courbes $X(T)$ iso-temps de passage (ou iso- τ) est la même dans les deux cas (figure 30a) : 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 (105) et (106) :

$$X_p = X_e [1 - \exp(-k_1 \tau / X_e)]$$

$$X_A = X_e \frac{k_1 \tau}{k_1 \tau + X_e}$$

où k_1 suit également une loi d'Arrhenius. Il faut ici distinguer suivant la thermicité de la réaction.

Parution : mars 1994 - Ce document a été délivré pour le compte de 7200048087 - école normale supérieure de Lyon // 140.77.168.36

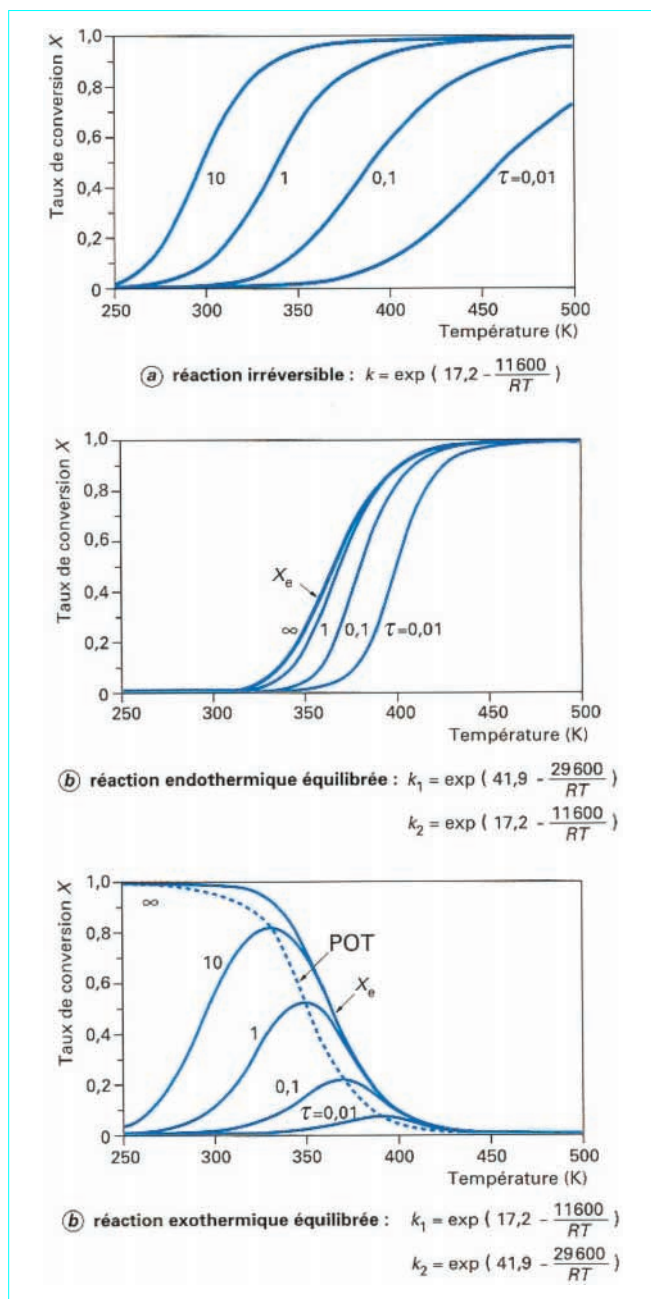


Figure 30 – Courbes iso-temps de passage (ou iso- τ)

— Pour une *réaction endothermique* ($\Delta H > 0$, figure 30b), 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* ($\Delta H < 0$, figure 30c), 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 ;

— *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.

5.2.2 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**. Raisonons 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'Arrhenius). 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 (POT)**, en pointillé sur la figure 30c). 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 $CO + H_2O$), 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.

5.3.1 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 :

$$Q + F_E h_E = F_S h_S + \frac{dU}{dt} \quad (107)$$

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 :

$$Q + F_E h_E = F_S h_S + \frac{dH}{dt} - V \frac{dp}{dt} \quad (108)$$

Trois cas particuliers sont intéressants en pratique :

— réacteur fermé à volume constant : $Q = dU/dt$

— réacteur fermé à pression constante : $Q = dH/dt$ (109)

— réacteur ouvert en régime permanent :

$$Q = F_S h_S - F_E h_E \quad (110)$$

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 (107), (108) et (110) peuvent également être écrits à l'échelle d'un élément différentiel dV_R , comme nous le verrons pour le réacteur piston (§ 5.3.4).

Suivant le problème à traiter, les bilans peuvent être écrits sous différentes formes équivalentes, toutes conséquences des équations (107) et (108) après avoir fait apparaître dans les enthalpies les termes propres aux constituants et les termes de capacité thermique.

On obtient ainsi trois types d'expressions utiles :

— forme 1 :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Puissance reçue} \\ \text{en provenance} \\ \text{de l'extérieur} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Échauffement} \\ \text{du réacteur et} \\ \text{de son contenu} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{Chaleur absorbée} \\ \text{par les réactions} \\ \text{chimiques} \end{array} \right\}$$

— forme 2 :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Vitesse} \\ \text{d'échauffement du} \\ \text{mélange réactionnel} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Vitesse de production} \\ \text{de chaleur par} \\ \text{réaction chimique} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{Vitesse d'évacuation} \\ \text{de chaleur} \\ \text{vers l'extérieur} \end{array} \right\}$$

— forme 3 :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Accroissement de} \\ \text{température du} \\ \text{mélange réactionnel} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Accroissement} \\ \text{dû aux} \\ \text{réactions chimiques} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{Chute de température} \\ \text{due au} \\ \text{refroidissement extérieur} \end{array} \right\}$$

Nous donnons ci-dessous la traduction de ces relations en termes de grandeurs opératoires. Le lecteur intéressé trouvera plus de détails sur la façon de les obtenir dans [Doc. J 4 013] à la référence [44].

5.3.2 Réacteur fermé agité

■ La forme 1 conduit à :

$$Q = UA(T_p - T) = (\rho c_p V + \Gamma_R) \frac{dT}{dt} + V \sum_i r_i \Delta H_i \quad (111)$$

avec T_p température du fluide extérieur,

A surface d'échange,

U coefficient de transfert de chaleur global entre le fluide extérieur et le mélange réactionnel.

c_p est la capacité thermique de l'unité de masse de mélange et ρ sa densité.

Γ_R est la capacité thermique du réacteur (cuve, agitateur, équipements).

■ La forme 3 donne :

$$\left(1 + \frac{\Gamma_R}{\rho c_p V} \right) \frac{dT}{dt} = \sum_i \frac{J_i}{t_{Ri}} - \frac{T - T_p}{\tau_c} \quad (112)$$

Ici l'on a fait apparaître :

— l'élevation de température adiabatique de la réaction de rang i , que l'on observerait si toute la chaleur de la réaction i restait dans le milieu sans échange extérieur :

$$J_i = \frac{(-\Delta H_i) C_0}{\rho c_p} \quad (113)$$

— le temps de réaction chimique :

$$t_{Ri} = C_0 / r_i \quad (114)$$

— une constante de temps de transfert thermique :

$$\tau_c = \frac{\rho c_p V}{UA} \quad (115)$$

Dans les gros réacteurs industriels, le terme $\Gamma_R / \rho c_p V$ est souvent négligeable ; il peut être important dans les petits réacteurs de laboratoire.

5.3.3 Réacteur agité ouvert en régime quelconque

Le courant d'alimentation arrive avec un débit q_E à la température T_E .

Le courant de soutirage ressort avec un débit q_S à la température T_S . La température du milieu réactionnel est T (éventuellement différente de T_S).

■ Forme 1 :

$$UA(T_p - T) = (\rho c_p V + \Gamma_R) \frac{dT}{dt} + (\rho c_p q)_E (T - T_E) - (\rho c_p q)_S (T - T_S) + V \sum_i r_i \Delta H_i \quad (116)$$

les 2^e et 3^e termes du second membre représentent respectivement les flux d'enthalpie transportés par les courants d'alimentation et de soutirage (on a considéré des capacités thermiques moyennes).

■ Forme 3 :

$$\left(1 + \frac{\Gamma_R}{\rho c_p V} \right) \frac{dT}{dt} = \sum_i \frac{J_i}{t_{Ri}} + \frac{(\rho c_p)_S}{\rho c_p} \cdot \frac{T - T_S}{\tau_s} - \frac{(\rho c_p)_E}{\rho c_p} \cdot \frac{T - T_E}{\tau_E} - \frac{T - T_p}{\tau_c} \quad (117)$$

on a posé $\tau_E = V/q_E$ et $\tau_s = V/q_S$.

■ Le bilan dans un réacteur semi-fermé avec alimentation programmée $q_E(t)$ (donc $\tau_E(t)$) s'obtient en annulant le terme de soutirage mais celui-ci permet éventuellement de tenir compte du départ de certains constituants volatils.

En régime permanent, si $\tau_s = \tau_E = \tau$, si ρc_p est à peu près constant, et si $T_s = T$, on obtient une forme simple applicable à un réacteur agité continu :

$$\frac{T - T_E}{\tau} = \sum_i \frac{J_i}{t_{Ri}} - \frac{T - T_p}{\tau_c} \quad (118)$$

On peut aussi introduire un Nombre d'Unités de Transfert thermique :

$$NUT = N = \frac{\tau}{\tau_c} = \frac{UA}{\rho c_p q}$$

et des vitesses de réaction adimensionnelles :

$$R_i = r_i \tau / C_0 = \tau / t_{Ri}$$

On obtient ainsi :

$$T - T_E = \sum_i J_i R_i - N(T - T_p) \quad (119)$$

Notons que les bilans de matière prennent la forme simple (référence à l'entrée) $R_i = \mathbf{X}_i$, de sorte que l'on peut aussi écrire :

$$T - T_E = \sum_i J_i \mathbf{X}_i - N(T - T_p) \quad (120)$$

où \mathbf{X}_i sont les avancements de réaction

Dans le cas où il n'y a qu'une seule réaction, on peut ainsi relier l'avancement \mathbf{X} à la température :

$$\mathbf{X} = \left(\frac{N+1}{J} \right) T - \frac{NT_p + T_E}{J} \quad (121)$$

ceci est approximativement l'équation d'une droite dans le plan avancement-température (\mathbf{X}, T).

5.3.4 Réacteur piston en régime permanent

Le bilan s'écrit à l'échelle locale, pour une tranche fixe de volume dV_R :

■ Forme 1 :

$$U \frac{dA}{dV_R} (T_p - T) = \rho c_p q \frac{dT}{dV_R} + \sum_i r_i \Delta H_i \quad (122)$$

dA est la surface d'échange avec l'extérieur correspondant à dV_R .

■ Forme 3 :

$$\frac{dT}{dt_s} = \sum_i \frac{J_i}{t_{Ri}} - \frac{T - T_p}{\tau_c} \quad (123)$$

Cette fois, τ_c est la grandeur locale :

$$\tau_c = \frac{\rho c_p}{U} \frac{dV_R}{dA}$$

t_s est le temps de séjour tel que $dt_s = dV_R/q$ ou encore, avec le nombre d'unités de transfert thermique :

$$N = \frac{\tau U}{\rho c_p} \left(\frac{dA}{dV_R} \right)$$

$$\frac{q}{q_0} \frac{dT}{dz} = \sum_i J_i R_i - N(T - T_p) \quad (124)$$

z est une variable de position axiale proportionnelle au volume telle que $z = 0$ à l'entrée et $z = 1$ à la sortie.

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. À 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 · K⁻¹ · 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 :

$$Q = UA(T_p - T_s) = \rho c_p q_0 (T_s - T_E) + F_0 X \Delta H$$

avec :

$$T_p = T_E, \quad F_0 = q_0 C_0 = 0,1 \times 0,5 = 0,05 \text{ mol/s}$$

ρ et c_p étant respectivement la masse volumique et la capacité thermique massique de l'eau, on a :

$$\rho = 1000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \quad \text{et} \quad c_p = 4,18 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$q_0 = 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\text{d'où} \quad T_s - T_E = \frac{F_0 (-\Delta H) X}{UA + \rho c_p q_0} = \frac{0,05 \times 250 \times 0,8}{(0,5 \times 0,5) + 0,418} = 15 \text{ K}$$

La solution ressort à 35 °C.

5.4 Marche adiabatique

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 :

$$\rho c_p dT + C_0 \Delta H d\mathbf{X} = 0 \quad (125)$$

ou encore :

$$dT = J d\mathbf{X}$$

avec :

$$J = \frac{(-\Delta H) C_0}{\rho c_p} \quad (126)$$

Comme nous l'avons déjà signalé, 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 ainsi que c_p , mais si l'on considère les valeurs moyennes sur l'intervalle de fonctionnement du réacteur, J est approximativement constant et l'équation (126) peut être intégrée :

$$T_s - T_E = J(\mathbf{X}_s - \mathbf{X}_E)$$

ou encore :

$$T = T_1 + J\mathbf{X} \quad (127)$$

T_1 étant la température du mélange non converti.

Cette relation est représentée dans le plan (\mathbf{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 ρc_p . On peut aussi écrire :

$$\frac{\rho c_p}{C_0} = \Gamma_p = \sum_j y_j C_{pj} + I C_{pI}$$

Dans le plan (\mathbf{X}, T) , la trajectoire adiabatique à la pente :

$$1/J = \Gamma_p / (-\Delta H)$$

Elle est d'autant plus raide que le rapport d'inertes I est plus élevé (figure 31).

Si l'on substitue l'expression (127) dans la loi de vitesse de la réaction, on obtient une fonction qui ne dépend plus que d'une seule variable $(\mathbf{X}$ ou $T)$ et de la température de base T_1 :

$$r(\mathbf{X}, T) = r(\mathbf{X}, T_1 + J\mathbf{X}) = r_a(\mathbf{X}, T_1)$$

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 :

$$\left[\frac{\partial r_a}{\partial \mathbf{X}} \right]_{T_1} = \left[\frac{\partial r}{\partial \mathbf{X}} \right]_T + J \left[\frac{\partial r}{\partial T} \right]_X = 0$$

c'est-à-dire au point où la courbe $r(\mathbf{X}, T) = Cte$ a la pente $1/J$. Le lieu de ces points lorsque T_1 varie (courbe Γ), distinct de la Progression Optimale de Température (§ 5.2.2), joue un rôle important dans les calculs de conception des réacteurs adiabatiques (figure 32).

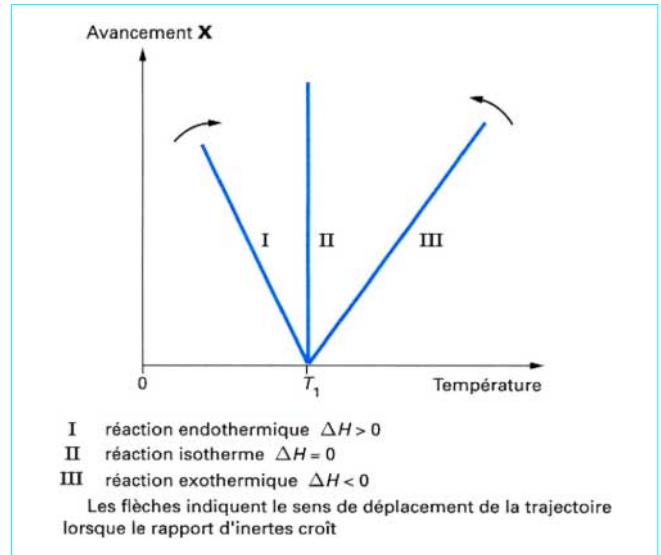


Figure 31 – Trajectoires adiabatiques

5.4.1 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 ($T_E = T_1$) :

$$r V_R (-\Delta H) = F_0 \Gamma_p (T - T_E) = F_0 \mathbf{X} (-\Delta H)$$

Graphiquement, la résolution simultanée des deux bilans se traduit par l'intersection de la courbe, iso- τ , $\mathbf{X}(T)$, et de la trajectoire adiabatique $\mathbf{X} = (T - T_E)/J$. Plusieurs situations peuvent se présenter (figure 33). 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. Élévons 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 (figure 34). 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.

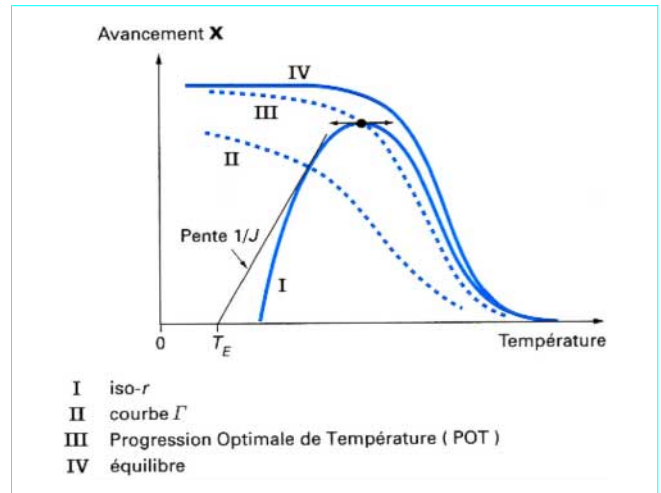


Figure 32 – Réaction exothermique équilibrée : maximum de la vitesse en marche adiabatique (courbe Γ)

5.4.2 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 (66) ou (68) (§ 2.4.4.1), compte tenu de la **contrainte adiabatique** :

$$\tau = C_0 \int_{\mathbf{X}_E}^{\mathbf{X}_S} \frac{d\mathbf{X}}{r_a(\mathbf{X}, T_1)} \quad (128)$$

On se heurte toutefois à une contradiction : l'évolution optimale dans le plan (\mathbf{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 contresens 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 (figure 35a). 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.

Parution : mars 1994 - Ce document a été délivré pour le compte de 7200048087 - école normale supérieure de Lyon // 140.77.168.36

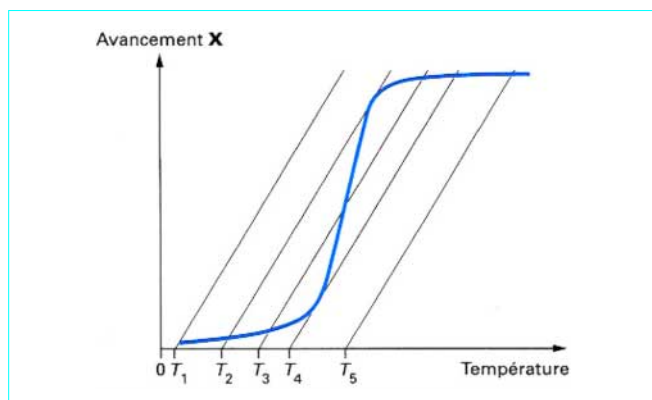


Figure 33 – Ignition et extinction d’un réacteur autothermique

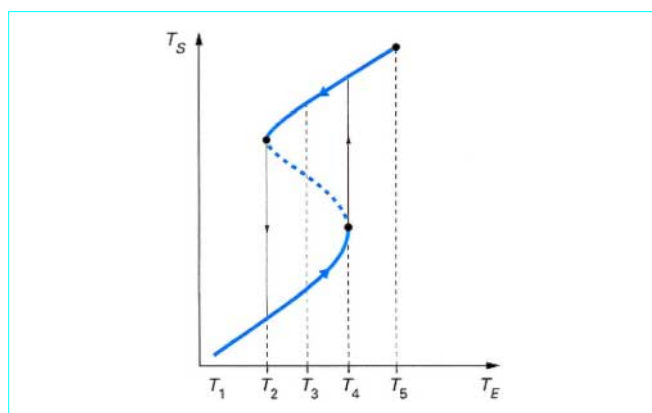


Figure 34 – Hystérèse du fonctionnement d’un réacteur autothermique

■ La seconde configuration consiste à réaliser le refroidissement intermédiaire entre les lits par **injection de réactifs frais et froids** (figure 35b). 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 [16].

5.4.3 Réactions composites

Lorsqu’il existe plusieurs réactions simultanées, l’équation de marche adiabatique (125) se généralise :

$$\Gamma_p dT + \sum_i \Delta H_i d\mathbf{X}_i = 0$$

On définit, pour chaque réaction, une élévation de température adiabatique $J_i = (-\Delta H_i) / \Gamma_p$, de sorte que :

$$dT = \sum_i J_i d\mathbf{X}_i$$

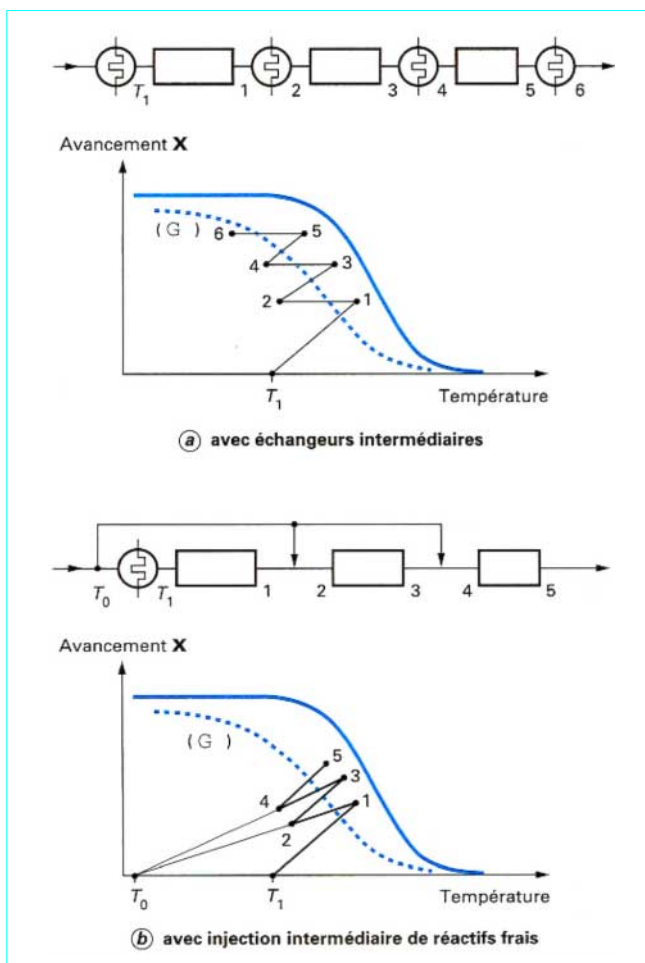


Figure 35 – Mise en œuvre d’une réaction exothermique équilibrée : association de lits adiabatiques en série

Si les J_i peuvent être considérés comme approximativement constants, la température du mélange est une combinaison linéaire de tous les avancements :

$$T = T_1 + \sum_i J_i \mathbf{X}_i \quad (129)$$

En substituant T dans les expressions de vitesse, on obtient les vitesses en marche adiabatique $r_{aj}(\mathbf{X}_1, \mathbf{X}_2, \dots, \mathbf{X}_R)$ qu’il faut utiliser pour le calcul des différents réacteurs.

5.5 Stabilité des réacteurs refroidis de l’extérieur

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 serpentín de refroidissement, soit par échange avec le mélange d’alimentation, plusieurs questions se posent.

- Le régime de fonctionnement est-il stable ?
- Est-il sensible 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 [18]. Nous donnons seulement quelques exemples qui montrent la complexité du fonctionnement des réacteurs exothermiques.

5.5.1 Réacteur fermé

Considérons une réaction simple $A \rightarrow$ produits, d'enthalpie $\Delta H < 0$, dont la vitesse s'écrit :

$$r = kf(C) \text{ avec } k = k_0 \exp(-E/RT)$$

Si X est le taux de conversion de A , la vitesse peut aussi s'écrire $r = r_0 \varphi(X)$. Mettons en œuvre cette réaction dans un réacteur agité fermée refroidi à la paroi. Le bilan de matière peut s'écrire :

$$\frac{dX}{dt} = \frac{1}{t_R} = \frac{1}{t_{Rp0}} \varphi(X) \exp\left[-\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_p}\right)\right] \quad (130)$$

où $t_{Rp0} = C_0/r_0$ est le temps caractéristique de réaction pour le réactif non converti à la température de la paroi T_p .

Le bilan de chaleur couplé s'écrit [d'après la relation (125)] :

$$\frac{dT}{dt} = \frac{T_p - T}{\tau_c} + \frac{J}{t_R} \quad (131)$$

où $\tau_c = \frac{\rho c_p V}{UA}$ est la constante de temps d'échange thermique à la paroi.

Une première condition de stabilité, évidemment assez sévère, est que, si toute l'énergie chimique était, libérée d'un seul coup, le mélange s'échaufferait jusqu'à une température restant en-deçà d'un seuil acceptable T_{max} :

$$T_0 + J \leq T_{max} \quad (132)$$

Une autre condition de stabilité est obtenue en écrivant que le terme de refroidissement $(T - T_p)/\tau_c$ augmente plus vite avec T que le terme de production de chaleur chimique $J \frac{dX}{dt}$.

Tous calculs faits, on trouve :

$$\frac{t_{Rp0}}{\tau_c} \geq \frac{JT_A}{T_p^2} \quad (133)$$

En fait, des simulations numériques permettent de mieux préciser cette condition de stabilité, qui s'exprime finalement ainsi :

$$\frac{t_{Rp0}}{\tau_c} \geq \left(\frac{JT_A}{T_p^2}\right)^{1,2} \quad (134)$$

Dans ces expressions, $T_A = E/R$ est la température d'activation de la réaction.

En pratique, on observe les ordres de grandeur suivants :

$$\begin{aligned} 0,01 < t_{Rp0}/\tau_c < 100 \\ 0,02 < J/T_p < 10 \\ 10 < T_A/T_p < 60 \end{aligned}$$

Exemple d'application : une réaction industrielle décrite dans la littérature est telle que :

$$k = 2 \times 10^{13} \exp(-13\,488/T) \text{ h}^{-1}$$

$$\Delta H_m = -347 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$c_p = 1,255 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

On calcule $J = -\Delta H_m/c_p = 277 \text{ K}$.

La température de la paroi étant $T_p = T_0 = 436 \text{ K}$, on calcule $k(T_p) = 0,734 \text{ h}^{-1}$ et donc $t_{Rp0} = 1/k(T_p) = 1,36 \text{ h}$. La condition de stabilité est donc :

$$\tau_c \leq \left(\frac{436}{277 \times 13\,488}\right)^{1,2} \times 1,36 = 0,038 \text{ h} = \tau_{cc}$$

Soit, $\tau_{cc} = 0,038 \times 3\,600 = 137 \text{ s}$. La stabilité exige que :

$$\frac{UA}{V} \geq \frac{\rho c_p}{\tau_{cc}} = \frac{1,255 \times 10^6}{137} \approx 10 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$$

Une telle puissance de transfert ne peut pas être atteinte avec une double enveloppe et nécessite une **boucle de recirculation avec échangeur extérieur**.

5.5.2 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. À 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 :

$$qC_0 - rV_R = qC_0(1 - X) + V_R C_0 \frac{dX}{dt} (1 - X)$$

$$Q = qC_0 \Gamma_p (T - T_0) + rV_R \Delta H + \Gamma_p \frac{dT}{dt}$$

Effectuons une réduction des variables :

$R(X, T) = \tau r/C_0$ dépend de la cinétique :

$$\theta = t/\tau$$

$$J = (-\Delta H)/\Gamma_p$$

$\gamma(T) = Q/(q_0 C_0 \Gamma_p)$ dépend de la loi de refroidissement.

Nous obtenons le système différentiel :

$$\left. \begin{aligned} \frac{dX}{d\theta} &= -X + R(X, T) \\ \frac{dT}{d\theta} &= T_0 - T + JR(X, T) + \gamma(T) \end{aligned} \right\} \quad (135)$$

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 :

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial R}{\partial X}\right)_{st} + J \left(\frac{\partial R}{\partial T}\right)_{st} + \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_{st} < 2 \\ \left[1 - \left(\frac{\partial R}{\partial X}\right)_{st}\right] \left[1 - \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_{st}\right] > J \left(\frac{\partial R}{\partial T}\right)_{st} \end{aligned} \right\} \quad (136)$$

Parution : mars 1994 - Ce document a été délivré pour le compte de 7200048087 - école normale supérieure de lyon // 140.77.168.36

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 (135) 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 (figure 36). De telles études par simulation sont donc très utiles pour prévoir le comportement du réacteur au démarrage [17] [18].

5.5.3 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 (§ 5.3.4) : $d\mathbf{X}/dV_R = r/F_0$

$$U \left(\frac{dA}{dV_R} \right) (T_p - T) = F_0 \Gamma_p \frac{dT}{dV_R} + F_0 \Delta H \frac{d\mathbf{X}}{dV_R}$$

Soit, après réduction des variables (§ 5.5.2) :

$$\frac{d\mathbf{X}}{dz} = R(\mathbf{X}, T) \text{ et } \frac{dT}{dz} = JR(\mathbf{X}, T) - N(T - T_p)$$

avec z fraction de volume déjà parcourue V_R/V_{RS} ,

N nombre d'unités de transfert thermiques $N = UA/(F_0 \Gamma_p)$.

À l'entrée du réacteur, $\mathbf{X} = 0$ 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* (\mathbf{X}_c, T_c) qui correspond à un maximum de la température, et dont les coordonnées vérifient :

$$JR(\mathbf{X}_c, T_c) = N[T_c - T_p]$$

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 (figure 37). 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).

5.5.4 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 (température T_0) (figure 38). L'ensemble de l'installation est globalement adiabatique, de sorte que :

$$T_S - T_E = J(\mathbf{X}_S - \mathbf{X}_E)$$

La mise en équation conduit aux bilans réduits suivants :

$$d\mathbf{X}/dz = R(\mathbf{X}, T)$$

$$dT/dz = JR(\mathbf{X}, T) - N(\mathbf{X} - \mathbf{X}_E)$$

$$dT'/dz = -NJ(\mathbf{X} - \mathbf{X}_E)$$

Avec les conditions aux limites :

$$z = 0, \mathbf{X} = \mathbf{X}_E, T = T' = T_0, z = 1, T' = T_E$$

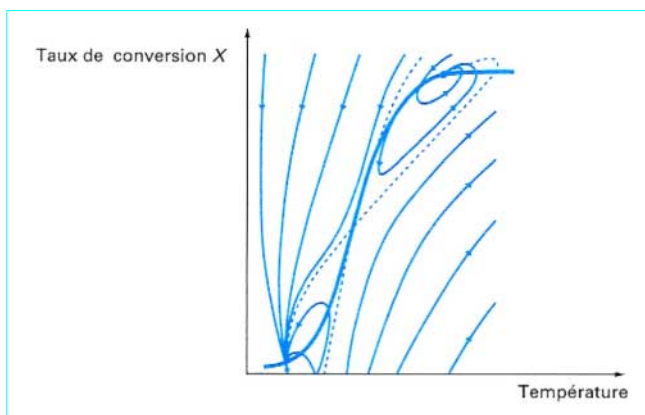


Figure 36 – Réacteur agité exothermique refroidi de l'extérieur. Trajectoires dans l'espace conversion-température et stabilité des 3 points de fonctionnement (qualitatif)

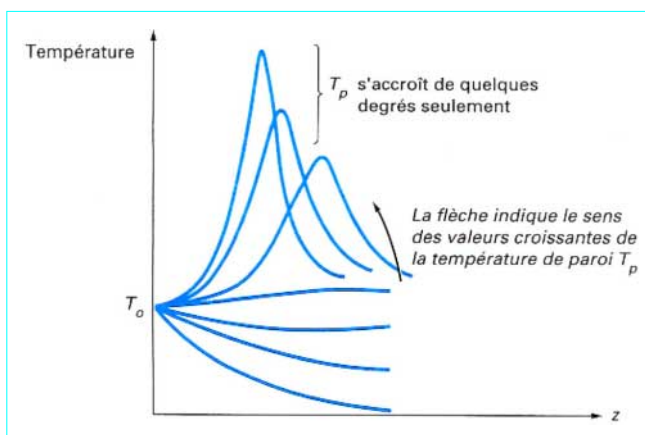


Figure 37 – Sensibilité paramétrique d'un réacteur piston exothermique refroidi de l'extérieur. Apparition d'un point chaud (qualitatif)

Ce qui est donné, ce sont T_E et \mathbf{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 (figure 38) qui est très semblable à celui que nous avons décrit à propos du réacteur agité continu adiabatique (§ 5.4.1). Ce type de réacteur peut donc présenter des phénomènes d'instabilité qui doivent être examinés sérieusement.

Dans les **exemples** que nous venons de traiter (§ 5.5.2, 5.5.3 et 5.5.4), 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 des 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.

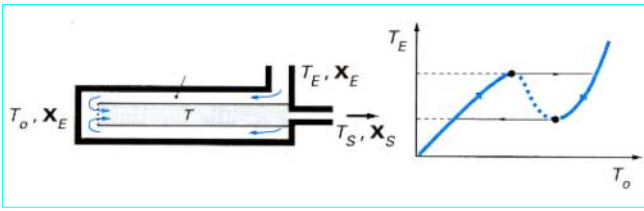


Figure 38 – Réacteur piston refroidi par le mélange d'alimentation à contre-courant. Existence d'un phénomène d'ignition

Notations et Symboles	
Symbole	Définition
H	enthalpie
H	constante d'équilibre de Henry
$Ha = \sqrt{k_2 C_{BL} \mathcal{D}_A} / k_L$	critère de Hatta
$I = n_I / n_0$	rapport inertes/actifs dans l'état de référence
J	nombre de réacteurs agités en série
J	élévation de température adiabatique
k	constante de vitesse (différents indices)
k_D	coefficient (ou conductance) de transfert de matière externe
k_G, k_L	coefficient de transfert dans le film gazeux (G), liquide (L)
k_{GL}	coefficient de transfert global
K_p	constante d'équilibre thermodynamique (pressions partielles)
ℓ_K	microéchelle de Kolmogorov
L	longueur de réacteur
$L = V_p / A_p$	dimension caractéristique d'un grain
m_j	masse du constituant j
$M = C_{B0} / C_{A0}$	excès stœchiométrique
M_j	masse molaire du constituant j
n_j, n_I	nombre de moles du constituant j , d'inertes
n_0	nombre de moles total des constituants actifs dans l'état de référence
n	ordre de réaction
$N = UA / (F_0 \Gamma_p)$	nombre d'unités de transfert thermique
N_D, N_w	densité de flux de matière, de chaleur
$Nu = hd_p / \lambda$	nombre de Nusselt
NUT	Nombre d'unités de transfert thermique
p	pression totale
p_j, p_I	pression partielle du constituant j , d'inertes
$P = uL / D$	nombre de Péclet
$Pr = \eta c_p / \lambda$	nombre de Prandtl
$q, qp(1)$	débit volumique, massique
$Q(1)$	flux de chaleur (puissance) reçu de l'extérieur
r	vitesse de réaction (différents indices suivant les références)
r	distance radiale (réacteur cylindrique)
\mathcal{R}_j	débit spécifique de production chimique nette du constituant j
R	nombre de réactions indépendantes
R	rayon d'une particule
R	constante molaire des gaz
R	taux de recyclage
$R(\mathbf{X}, T)$	vitesse de réaction réduite

Notations et Symboles	
Symbole	Définition
a	aire interfaciale spécifique
a_p	surface intragranulaire par unité de masse de catalyseur
A	facteur préexponentiel ou facteur de fréquence (constantes de vitesse)
A	surface d'échange
A_j	constituant
A_p	surface externe (grain)
$Bi_M = k_D L / D_e$ $Bi_T = hL / \lambda_e$	critères de Biot
Bo	nombre de Bodenstein
c_p	capacité thermique massique à pression constante de l'unité de masse du mélange
C_j	concentration molaire volumique du constituant j
d_t	diamètre de réacteur vide
$Da = k_n C_{A0}^{n-1} \tau$	nombre de Damköhler
D	coefficient de dispersion (différents indices)
\mathcal{D}	diffusivité moléculaire
D_e	diffusivité effective
$E(t_s)$	distribution des temps de séjour (fonction de fréquence)
E	énergie d'activation
E_A	facteur d'accélération
f_e	fraction de résistance externe
$f_A = C_A / C_{A0}$	fraction résiduelle
F_j, F_I	débit molaire du constituant j , d'inertes
$F(t)$	réponse à une injection-échelon, DTS cumulée
$G(s)$	fonction de transfert de l'écoulement
h	coefficient (ou conductance) de transfert de chaleur local (externe)
$H(t)$	échelon de Heaviside
ΔH	enthalpie de réaction

(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.

(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.

Parution : mars 1994 - Ce document a été délivré pour le compte de 7200048087 - école normale supérieure de lyon // 140.77.168.36

Notations et Symboles	
Symbole	Définition
$Re = ud_p/v$	nombre de Reynolds
$s = 1/\tau$	vitesse spatiale
S	nombre de constituants
S_{12}	sélectivité globale (intégrale)
S'_{12}	sélectivité instantanée (ponctuelle, différentielle)
$Sh = k_D d_p/\mathcal{D}$	nombre de Sherwood
$Sc = v/\mathcal{D}$	nombre de Schmidt
t	temps
t_s	temps de séjour
t_R	temps caractéristique de réaction
t_m	temps de micromélange
T	température (en kelvins) (différents indices)
T	nombre de réactions
u	vitesse linéaire axiale
U	énergie interne
U	coefficient de transfert de chaleur global avec l'extérieur
v_j	volume molaire du constituant j
V	volume (phase, mélange)
V_R	volume (réacteur)
V_p	volume (grain)
w_j	titre massique du constituant j
W	masse du catalyseur
x_j	titre molaire du constituant j
X_i	avancement normalisé de la réaction i
X_j	taux de conversion du réactif j
X_S	indice de ségrégation
y_j	pseudo-titre molaire partiel du constituant j
$Y_{P/A}$	taux de produit utile P obtenu à partir de A ou rendement opératoire global
z	abscisse axiale
α	facteur de dilatation chimique
α	âge interne
α_i	facteur de dilatation chimique de la réaction i
α_p	coefficient de transfert de chaleur à la paroi (interne)
β	facteur de dilatation physique
β_s	critère de thermicité
Γ_R	capacité thermique du réacteur
Γ_p	capacité thermique
$\gamma = Q/(q_0 C_0 \Gamma_p)$	flux de chaleur réduit
γ_s	critère d'activation
$\delta(t)$	impulsion de Dirac
δ	épaisseur du film liquide
$\delta_s = \beta_s \gamma_s$	paramètre thermique (diffusion-réaction)

(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.

Notations et Symboles	
Symbole	Définition
ε	porosité intergranulaire
ε	taux de dissipation d'énergie par unité de masse
ε_p	porosité intragranulaire
ε_L	rétenion liquide
$\eta(1)$	viscosité dynamique
η_s, η_e	critères d'efficacité
$\theta = t/\tau$	temps réduit
λ	espérance de vie
λ	conductivité thermique (différents indices)
μ_n, μ'_n	moment d'ordre n autour de l'origine, de la moyenne
v_{ij}	coefficient stœchiométrique du constituant j dans la réaction i
v	coefficient stœchiométrique maximal du produit recherché
ξ	avancement
Π	taux de produits parasites
ρ_j	masse volumique partielle du constituant j
ρ	masse volumique du mélange réactionnel
ρ_p	masse volumique apparente des grains de catalyseur
σ^2	variance
τ	temps de passage (différents indices)
τ_c	temps de transfert thermique
τ_p	tortuosité (grain poreux)
$\Phi_{P/A}, \Phi'_{P/A}$	rendement relatif global (intégral, différentiel)
$\Phi_s^2, \Phi_e^2, \Phi'_s, \Phi'_e$	modules de Thiele, de Weisz
$\psi(\alpha, x, y, z, t)$	distribution locale des âges internes
Ω_R	section droite du réacteur
ω	pulsation

(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.

Tableau des Indices	
0	état de référence
e	équilibre, fluide externe
E	entrée
i	réaction, interface
j	constituant
k	réacteur d'une cascade
p	paroi
R	réacteur
S	sortie
s	surface du solide poreux

Réacteurs chimiques polyphasés

par **Jean-Léon HOUZELOT**

Professeur de Génie de la réaction chimique
Directeur de l'École nationale supérieure des industries chimiques (ENSIC)
Institut national polytechnique de Lorraine

(d'après l'article de M. VILLERMAUX)

Bibliographie

Références

- [1] JOTTRAND (R.). – *Introduction à la théorie des réacteurs chimiques*. Ind. Chim. Belge, 30, p. 119 (1965).
- [2] BOUDART (M.). – *Kinetics of chemical processes*, Prentice Hall (1968).
- [3] DAMKÖHLER (G.). – *Einflüsse der Strömung Diffusion und des Wärmeüberganges auf die Leistung von Reaktionsölen I. Allgemeines Gesichtspunkte für die Übertragung eines chemischen Prozesses aus dem Kleinen ins Grosse*. Z. Elektrochem (D), 42, p. 846 (1936).
- [4] BARRÈRE (M.) et PRUD'HOMME (R.). – *Équations fondamentales de l'aérothermochimie*. Masson (1973).
- [5] CALDERBANK (P.H.). – *Contact process converter design*. Chem. Eng. Prog. (USA), 49, p. 585 (1953).
- [6] CARBERRY (J.J.). – *Chemical and catalytic reaction engineering*. McGraw-Hill (1976).
- [7] LEVENSPIEL (O.). – *Chemical reaction engineering*. Wiley (1972).
- [8] WEN (C.Y.) et FAN (L.T.). – *Models for flow systems and chemical reactors*. Dekker (1975).
- [9] HIMMELBLAU (D.M.) et BISCHOFF (K.B.). – *Process analysis and simulation*. Wiley (1968).
- [10] DANCKWERTS (P.V.). – *Continuous flow systems. Distribution of residence times*. Chem. Eng. Sci. (GB), 2, p. 1 (1953).
- [11] DOUGLAS (J.M.). – *Process dynamics and control*. Vol. 1, Prentice Hall (1972).
- [12] FRIEDLY (J.C.). – *Dynamic behavior of processes*. Prentice Hall (1972).
- [13] WEN (C.Y.) et FAN (L.T.). – *Models for flow systems and chemical reactors*. Chapitre 5. Dekker (1975).
- [14] BEVERIDGE (G.S.G.) et SCHECHTER (R.S.). – *Optimisation: theory and practice*. McGraw-Hill (1970).
- [15] ZWIETERING (T.N.). – *The degree of mixing in continuous flow systems*. Chem. Eng. Sci. (GB), 11, p. 1 (1959).
- [16] 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, B-13 Elsevier Publ. Co., 2-3 mai 1972.
- [17] AUBRY (C.) et VILLERMAUX (J.). – *Représentation du mélange imparfait de deux courants de réactifs dans un réacteur agité continu*. Chem. Eng. Sci. (GB), 30, p. 457 (1975).
- [18] MALENGÈ (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).
- [19] ARIS (R.). – *Elementary chemical reactor analysis*. Prentice Hall (1969).
- [20] PERLMUTTER (D.D.). – *Stability of chemical reactors*. Prentice Hall (1971).
- [21] NAOR (P.) et SHINNAR (R.). – *Representation and evaluation of residence time distributions*. Ind. Eng. Chem. Fundamentals, (USA), 2, p. 278 (1963).
- [22] 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, p. 33-46 et 47-57 (1976).
- [23] ARIS (R.). – *The mathematical theory of diffusion and reaction in permeable catalysts*. Vol. I et II, Oxford Univ. Press (1975).
- [24] JACKSON (R.). – *Transport in porous catalysts*. Chem. Eng. Monographs, 4, Elsevier (1977).
- [25] WHEELER (A.). – *Reaction rates and selectivity in catalyst pores*. *Advances in Catalysis*. (USA), 3, p. 249 Al. New York (1951).
- [26] WHEELER (A.). – *Reaction rates and selectivity in catalyst pores*. *Catalysis*. (Emmet Ed.), 2, p. 105, Reinhold, New York (1955).
- [27] SZEKELLY (J.), EVANS (J.W.) et SOHN (H.Y.). – *Gas solid reactions*. Academic Press (1976).
- [28] FROMENT (G.). – *Proceed. Fifth Europ. Second Int. Symp. Chem. React. Eng., Amsterdam A-5-1, Elsevier Publ. Co (1972)*.
- [29] DAVIDSON (J.F.) et HARRISON (D.). – *Fluidised particles*. Cambridge Univ. Press. (1963).
- [30] KUNII (D.) et LEVENSPIEL (O.). – *Fluidization engineering*. Wiley (1969).
- [31] DAVIDSON (J.F.) et KEAIRNS (D.L.). – *Fluidization*. Proceedings of the Second Engineering Foundation Conference, Cambridge Univ. Press (1978).
- [32] DANCKWERTS (P.V.). – *Gas-liquid reactions*. McGraw Hill (1970).
- [33] 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, p. 85 (1974).
- [34] CHARPENTIER (J.C.). – *Chemical reaction engineering Reviews*. Houston ACS Symposium Series, 72, p. 223, Am. Chem. Soc. (1978).
- [35] ARIS (R.). – *Notes on the diffusion-type model for longitudinal mixing in flow (Levenspiel, Smith, Van der Laan)*. Chem. Eng. Sci. (GB), 9, p. 266 (1959).
- [36] TAYLOR (R.). – *Dispersion of soluble matter in solvent flowing slowly through a tube*. Proc. Roy. Soc. (GB), A 219, p. 186 (1953).
- [37] ARIS (R.). – *On the dispersion of a solute in a fluid flowing through a tube*. Proc. Roy. Soc. (GB), A 235, p. 67 (1956).
- [38] CLEGG (G.T.) et COATES (R.). – *A flow model for a filled cylindrical vessel*. Chem. Eng. Sci. (GB), 22, p. 1177 (1967).
- [39] VAN DEEMTER (J.J.). – *Mixing and contacting in gas-solid fluidised beds*. Chem. Eng. Sci. (GB), 13, p. 143 (1961).
- [40] CHOLETTE (A.) et CLOUTIER (L.). – *Mixing efficiency determinations for continuous flow systems*. Can. Journ. Chem. Eng., 37, p. 105 (1959).
- [41] RANZ (W.E.). – *Friction and transfer coefficients for single particles and packed beds*. Chem. Eng. Prog. (USA), 48, p. 247 (1952).
- [42] WEISS (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, p. 265 (1962).
- [43] LEWIS (W.K.) et WHITMAN (W.G.). – *Principles of gas absorption*. Ind. Eng. Chem. (USA), 16, p. 1215 (1924).
- [44] DEVRIES (R.J.), VAN SWAAIS (W.P.M.), MANTOVANI (C.) et HEUKOOP (A.). – *Proceed fifth europ. second Int. Symp. Chem. React. Eng. Amsterdam B9, 59 (1972)*.
- [45] VILLERMAUX (J.). – *Mixing phenomena and stirred reactor in Encyclopedia of fluid mechanics*. Ch. 27, Gulf Publishing Co., Houston (1986).
- [46] BOURNE (J.R.), KUT (O.M.), LENZER (J.) et MAIRE (H.). – *Ind. Eng. Chem. Research*, 29, p. 1761 (1990).
- [47] SZEKELLY (J.), EVANS (J.W.) et SOHN (H.Y.). – *Gas-solid reactions*. Academic Press (1976).
- [48] RANZ (W.E.) et MARSHALL (W.R.). – *Chem. Eng. Progr.*, 48, p. 141 (1952).

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