

Introduction

BUT du génie de la réaction chimique :

- ⇒ connaître les relations entre tous ces facteurs
- ⇒ trouver des relations entre les entrées et les sorties.

Dimensionner les réacteurs

Pour obtenir ces modèles mathématiques on établit :

Bilan matière
Bilan d'énergie

⇒ On considère des réacteurs isotherme
ici on ne tient pas en compte de bilan
thermique
→ dispositif d'échange de chaleur pour
avoir $\Delta T = 0$

BILAN MATIERE :

Ecriture des équations de bilan qui relient la composition du mélange réactionnel, les flux de matière entrant et sortant, et les taux de transformation chimique dans le réacteur

⇒ calculer l'avancement de la réaction

On raisonnera sur des réacteurs idéaux où les conditions hydrodynamique et ~~thermique~~ ^{physique} sont supposées idéalisées :

isotherme
idéaux

- cuve parfaitement agitée ou écoulement piston parfait
- perte de charge et diffusion négligeables
- pas de gradient de concentration, de température...

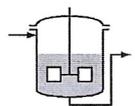
⇒ "briques élémentaires" permettant de décrire les réacteurs réels

⇒ un grand nombre de réactions industrielles se font dans des réacteurs sensiblement idéaux !

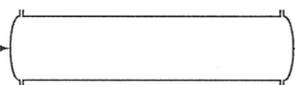
Les différents types de réacteurs idéaux



RFPA : Réacteur Fermé Parfaitement Agité RFPA : T, P, C uniforme, pas d'entrée pas de sortie pendant t de réaction. Variable : temps "des horloges" t .



ROPAC : Réacteur Ouvert Parfaitement Agité Continu ROPAC : T, P, C uniformes, entrée et sortie en continue.

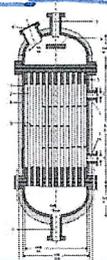
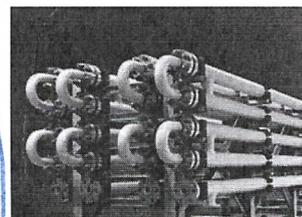
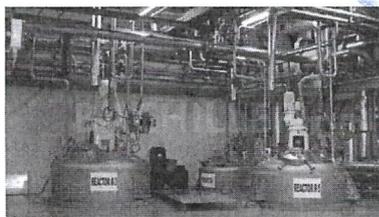


REP : Réacteur Ecoulement Piston REP : C varie de façon continue, entrée et sortie en continue

Variable : temps de passage dans le réacteur τ

Réacteur chimique à cuve agitée

Réacteur chimique piston



I. Bilans matière dans les réacteurs idéaux

Antoine Lavoisier, Traité élémentaire de chimie (1789), p. 140/141



« ... car rien ne se crée, ni dans les opérations de l'art, ni dans celles de la nature, et l'on peut poser en principe que, dans toute opération, il y a une égale quantité de matière avant et après l'opération ; que la qualité et la quantité des principes est la même, et qu'il n'y a que des changements, des modifications. »

⇒ « Rien ne se perd, rien ne se crée, tout se transforme. » Principe de Lavoisier

exclue
→ les réactions nucléaires.

• Bilans matières :

En mole, en masse, en nombre de molécules ...



JAMAIS en volume

I. Bilans matière dans les réacteurs idéaux

1) Vitesse de réaction

La vitesse à laquelle une réaction chimique a lieu peut être exprimée de différentes façons : $A+B \rightarrow C+D$

- taux de disparition des réactifs
- taux de formation des produits

Déf.

La valeur numérique de la vitesse de réaction $-r_A$ est définie comme étant le nombre de moles de A ayant réagi par unité de temps et par unité de volume ($\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$). Par convention : r_A taux de formation de A, $-r_A$ taux de disparition de A



Bonnie la formulation $r_A = \frac{dC_A}{dt}$

→ très limitée dans son application (réacteur fermé à volume constant).

Exemple : Bec bunsen brûlant en régime stationnaire.

La combustion s'effectue à une vitesse bien déterminée.

Les concentrations en différents points de la flamme sont constantes dans le temps.

Si $r = \frac{dC}{dt} \Rightarrow r = 0$ Mais la réaction a bien lieu puisque le gaz brûle

→ en régime permanent on utilise l'expression + général.

I. Bilans matière dans les réacteurs idéaux

1) Vitesse de réaction

Déf. r_j est la vitesse de formation de l'espèce j par unité de volume. C'est le nombre de moles de j formées par unité de volume et par unité de temps ($\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$).

- r_j dépend de : la concentration des espèces, T , P
- r_j ne dépend pas du type de réacteur dans lequel la réaction a lieu.

Loi de vitesse \Rightarrow équation algébrique des concentrations, pas une équation différentielle.

$A + B \rightarrow$ produits

$-r_A = kC_A$ 1^{er} ordre

$-r_A = kC_B$ 1^{er} ordre

$-r_A = kC_A^2$ 2^{ème} ordre

$-r_A = kC_B^2$ 2^{ème} ordre

$-r_A = kC_A C_B$ 2^{ème} ordre

ou $-r_A = \dots$

La loi de vitesse doit être déterminée à partir d'observations expérimentales.

I. Bilans matière dans les réacteurs idéaux

2) Formulation générale des bilans matière

Bilan matière sur une espèce j à un instant t donné :

$$\left(\begin{array}{l} \text{flux de } j \\ \text{entrant} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{l} \text{débit de production de } j \\ \text{par réaction chimique} \\ \text{dans le système} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{l} \text{flux de } j \\ \text{sortant} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{l} \text{débit d'accumulation} \\ \text{de } j \text{ dans le système} \end{array} \right)$$

$N.T^{-1}$

$N.T^{-1}$

$N.T^{-1}$

$N.T^{-1}$

F_{j0}

+

G_j

=

F_j

+

$\frac{dN_j}{dt}$

\rightarrow débit de moles.

$F_{j0} \rightarrow$ entrée flux

$F_j \rightarrow$ sortie flux

Ici : système = réacteur chimique

N_j : nombre de moles de j dans le système à l'instant t

F et G : débits molaires

- Indice 0 :**
 - représente l'entrée dans le réacteur en continu $\tau = 0$
 - ou le temps 0 de la réaction pour le réacteur fermé $t = 0$

I. Bilans matière dans les réacteurs idéaux

2) Formulation générale des bilans matière

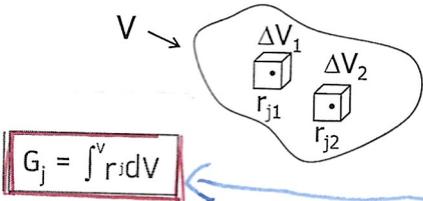
- les variables sont uniformes dans tout le système :

t° , activité, concentration... : uniformes

$$G_j = r_j V \quad (N.T^{-1} = N.T^{-1}.L^{-3} \times L^3)$$

pour les 2 réacteurs parfaitement agités.

- r_j varie avec la position dans le système :



$$\Delta G_{j1} = r_{j1} \Delta V_1$$

M sous-volumes : $G_j = \sum_{i=1}^M r_{ji} \Delta V_i$
 en considérant $M \rightarrow \infty$ et $\Delta V \rightarrow 0$

cela implique qz

r_j : r_j = fonction indirecte de position puisque les propriétés des réactifs (T, concentration) peuvent prendre des valeurs différentes à différents endroits du réacteur.

$$\Rightarrow F_{j0} + \int V r_j dV = F_j + \frac{dN_j}{dt} \text{ E.B.M. générale}$$

Si uniforme

$$F_{j0} + r_j V = F_j + \frac{dN_j}{dt}$$

équation générale du bilan matière d'une espèce j qui entre, quitte, réagit et/ou s'accumule dans le volume V du réacteur.

I. Bilans matière dans les réacteurs idéaux

3) Réacteur fermé parfaitement agité : RFPA (batch)

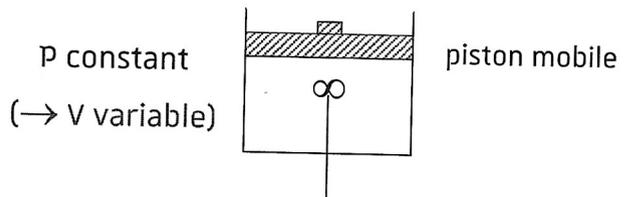
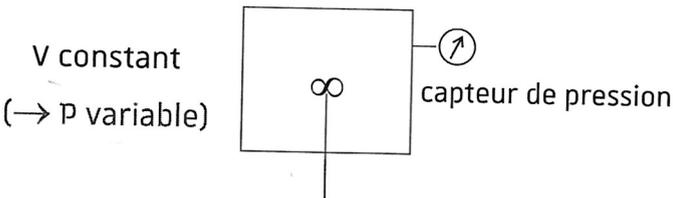
Ni entrée ni sortie de réactifs ou produits pendant le déroulement de la réaction.

$$F_{j0} = F_j = 0 \quad \text{E.B.M.} \Rightarrow \frac{dN_j}{dt} = \int V r_j dV$$

Parfaitement agité \Rightarrow pas de variation de la vitesse de réaction à l'intérieur du volume réactionnel $\rightarrow r_j$ sort de l'intégrale.

$$\frac{dN}{dt} = r_j V \quad \text{E.B.M. pour RFPA}$$

- 2 types de RFPA utilisés pour les réactions en phase gaz :



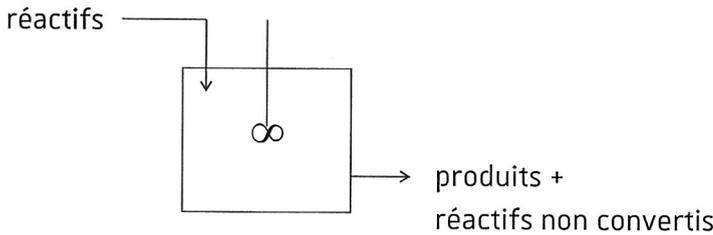
Injection des réactifs à $t = 0$.

I. Bilans matière dans les réacteurs idéaux

4) Réacteurs en flux continu

a) Réacteur ouvert parfaitement agité continu : ROPAC

Fréquemment utilisé dans l'industrie.



- opère à l'état stationnaire
 - agitation parfaite → concentration et T identiques en tout point
- identiques au flux sortant

ROPAC à l'état stationnaire : $\frac{dN_j}{dt} = 0$

pas de variation spatiale de r_j : $\int^V r_j dV = r_j V$

E.B.M : $F_j 0 + r_j V = F_j$

volume du réacteur } $\tau = \frac{F_{j0} - F_j}{-r_j}$ E.B.M. pour ROPAC

→ donne V nécessaire pour transformer F_{j0} en F_j .

I. Bilans matière dans les réacteurs idéaux

4) Réacteurs en flux continu

b) Réacteur en écoulement piston : REP

Fréquemment utilisé dans l'industrie.

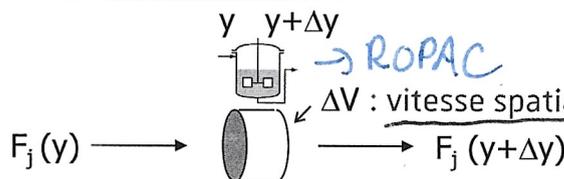
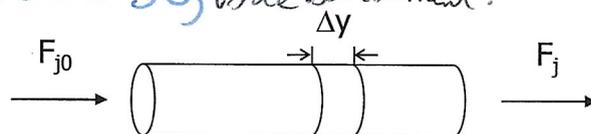
Conduite cylindrique qui travaille à l'état stationnaire

→ pas de variation radiale de la concentration.

Dans 1 REP, les réactifs sont consommés au fur et à mesure qu'ils avancent dans le réacteur.

→ la concentration varie de façon continue dans l'axe du réacteur.

→ La vitesse de réaction, qui dépend des concentrations pour toutes les réactions d'ordre 0, varie axialement.



A : base

I. Bilans matière dans les réacteurs idéaux

dans le sous volume ΔV : $\int^{\Delta V} r_j dV = r_j \Delta V \rightarrow$ en c'est uniforme

état stationnaire $\frac{dN_j}{dt} = 0$

E.B.M. $\Rightarrow F_j(y) + r_j \Delta V = F_j(y + \Delta y)$ où r_j : fonction indirecte de y ($r_j = f(C_j)$ et $C_j = f(y)$)

$$\text{or } \Delta V = A \Delta y \Rightarrow - \left(\frac{F_j(y + \Delta y) - F_j(y)}{\Delta y} \right) = -Ar_j \underset{\Delta y \rightarrow 0}{=} - \frac{dF_j}{dy}$$

analogie avec la définition d'une dérivée :

$$\lim_{\Delta x \rightarrow 0} \left(\frac{f(x + \Delta x) - f(x)}{\Delta x} \right) = \frac{df}{dx}$$

on garde V comme variable plutôt que y :

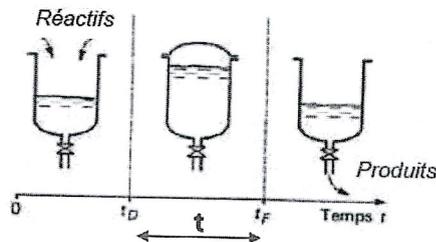
$$\frac{dF_j}{dV} = r_j$$

E.B.M. pour REP (réacteur tubulaire)

I. Bilans matière dans les réacteurs idéaux

5) Réacteurs industriels

RÉACTEUR FERMÉ :



Réacteur industriel fermé (étapes de fonctionnement)

• RFPA : batch

- opérations à petite échelle
- tester des procédés en cours de développement
- fabrication de produits à haute valeur ajoutée

- ⊕ Attention de fortes conversions en laissant la réaction se produire longtemps
- ⊖ coût élevé, maintenance (charge - réaction - vidange - nettoyage), production à grande échelle difficile.

I. Bilans matière dans les réacteurs idéaux

5) Réacteurs industriels

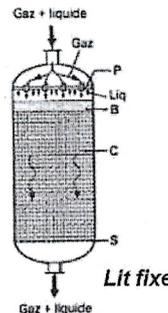
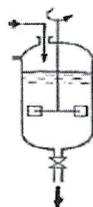
RÉACTEURS
OUVERTS :

automatisation possible
faible coût de fonctionnement

Réacteur tubulaire



Cuve agitée



Réacteurs industriels ouverts - Technologies

• ROPAC : Continuous Stirred flow Tank Reactor (CSTR)

quand une agitation intense est nécessaire

⊕ *bon maintien de la température*

⊖ *la conversion par volume de réacteur est la + faible de tous les réacteurs en continu.*

• REP : Plug Flow Reactor (PFR)

⊕ *la conversion par volume de réacteur est la + forte de tous les réacteurs en continu*

⊖ *contrôle difficilement la température → point chaud si la réaction est exothermique.*



Réactions en phase liquide en continu → ROPAC

Réactions en phase gaz en continu → REP

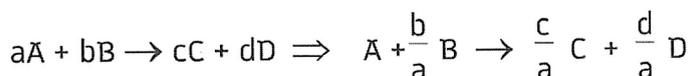
II. Dimensionnement des réacteurs

Réécriture des équations caractéristiques en fonction de la conversion

⇒ détermination du volume de réacteur nécessaire pour atteindre une conversion donnée.

1) Définition de la conversion

On choisit un des réactifs (le réactif limitant) comme base de calcul. On écrit :



expressions du bilan matière de la réaction, par la description du mécanisme V
c et d : positifs car C et D sont produits
a et b : négatifs car A et B sont réactifs
la somme = 0.

Déf. Conversion $X \equiv X_A = \frac{\text{moles de A ayant réagi}}{\text{moles de A introduites}}$

varie de 0 à 1 ou de 0 à 100%

2) Equations caractéristiques

a) Système fermé : RFPA

En système fermé X est fonction du temps que les réactifs passent dans le réacteur : t