

CHAP.II : Bilan de matière dans les réacteurs idéaux. Réaction simple

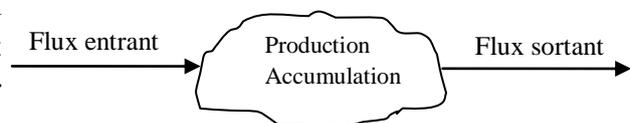
Le but de ce chapitre est d'apprendre à écrire les équations de bilan de matière. Ce sont des équations qui relient la composition du mélange réactionnel, les flux de matière entrant et sortant du réacteur, et les débits de transformation chimique dont le réacteur est le siège. Jointes aux équations de bilan énergétique ou à la connaissance des conditions physiques (pression, température), les équations de bilan de matière permettent de calculer l'avancement des réactions qui ont lieu dans le réacteur.

On commence par considérer le cas le plus simple, c'est-à-dire les réacteurs idéaux. Ce sont des configurations réactionnelles particulièrement simples, où les conditions hydrodynamiques et physiques sont supposées idéalisées et bien déterminées : cuves parfaitement agitées, écoulement piston, pertes de charge et phénomènes de diffusion négligeables, absence de gradients de concentration et de température.

Ces configurations idéales permettent d'approcher le fonctionnement des réacteurs industriels et de comprendre l'influence des paramètres critiques pour le fonctionnement des réacteurs réels dont ils sont l'image.

II.1 formulation générale d'un bilan de matière

Considérons un élément de volume réactionnel siège d'une réaction chimique, pouvant échanger de la matière avec le milieu extérieur (flux entrant/sortant).



Faisons le choix d'un constituant chimique A_j . La conservation de la matière exige qu'à chaque instant, existe la relation :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Flux de } A_j \\ \text{entrant dans} \\ \text{le réacteur} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{Débit de} \\ \text{production} \\ \text{de } A_j \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Flux de } A_j \\ \text{sortant du} \\ \text{réacteur} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{Débit} \\ \text{d'accumulation} \\ \text{de } A_j \end{array} \right\} \quad (\text{II.1})$$

Nous allons exploiter la relation (II.1) dans diverses configurations idéales :

- Le réacteur fermé uniforme ;
- Le réacteur semi-fermé uniforme ;
- Le réacteur ouvert uniforme ;
- Le réacteur ouvert uniforme.

Remarque :

Le terme " **uniforme** " signifie qu'on suppose qu'il n'existe aucun gradient macroscopique de concentration et de température dans tout le volume réactionnel. Cela peut être obtenu par agitation du mélange et on parle de " réacteur parfaitement agité " (stirred ou mixed reactor).

CHAP.II : Bilan de matière dans les réacteurs idéaux. Réaction simple

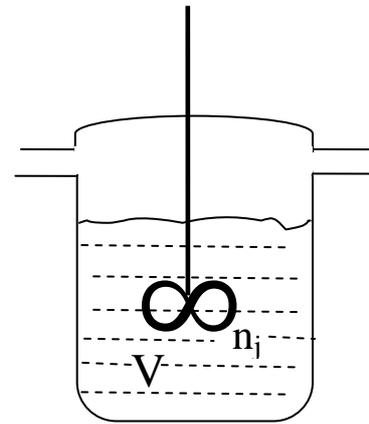
II.2 Réacteur fermé uniforme (batch reactor)

Une cuve agitée dans la quelle on charge au départ une quantité donnée de matière qu'on laisse ensuite évoluer en fonction du temps.

Ecrivons le bilan (II.1) pour ce cas.

Il n'y a ni flux d'entrée, ni flux de sortie. L'équation (II.1) se réduit à :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Débit de production de} \\ A_j \text{ dans } V \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Débit d'accumulation} \\ \text{de } A_j \text{ dans } V \end{array} \right\}$$



$$V R_j = \frac{dn_j}{dt} \quad (\text{II.2})$$

Avec $R_j = v_j r$ le débit de production chimique de A_j rapporté à l'unité de volume V du mélange réactionnel. $V R_j$ étant le débit total de production de A_j car l'uniformité du mélange implique que chaque élément unitaire de volume contribue au même débit de production R_j .

$$\text{(II.2) s'écrit dans ce cas : } v_j r V = \frac{dn_j}{dt}$$

n_j peut être exprimé en fonction de la variable chimique ξ , du taux de conversion X_c ou en fonction de l'avancement généralisé X : $n_j = n_{j0} + v_j \xi$ ou $n_j = n_0 + v_j n_0 X$

En remplaçant, on obtient :

$$\boxed{r V = \frac{d\xi}{dt}} \quad \text{ou} \quad \boxed{r V = n_0 \frac{dX}{dt}} \quad (\text{II.3})$$

L'équation (II.3) nous permet de calculer le temps pendant lequel le mélange réactionnel doit rester dans le réacteur pour que l'avancement passe de la valeur X_E à la valeur X_S . Ce temps s'appelle **le temps de séjour t_s** :

$\int_0^{t_s} dt = \int_{X_E}^{X_S} \frac{n_0}{r V} dX$ en tenant compte d'une éventuelle variation du volume V avec l'avancement X , il vient :

$$\boxed{t_s = C_0 \int_{X_E}^{X_S} \frac{dX}{\beta(1 + \alpha X) \cdot r}} \quad (\text{II.4})$$

Avec $\frac{n_0}{V_0} = C_0$

Le calcul de cette intégrale nécessite la connaissance des conditions physiques (T,P) et de la loi de vitesse $r(X, T, P)$. Si (T,P) varient en fonction du temps, il faudra résoudre l'équation différentielle (II.4), éventuellement couplée à l'équation du bilan thermique.

CHAP.II : Bilan de matière dans les réacteurs idéaux. Réaction simple

Remarque : si les bilans sont exprimés par rapport à un réactif-clé A (taux de conversion X_A), on obtient les formes équivalentes :

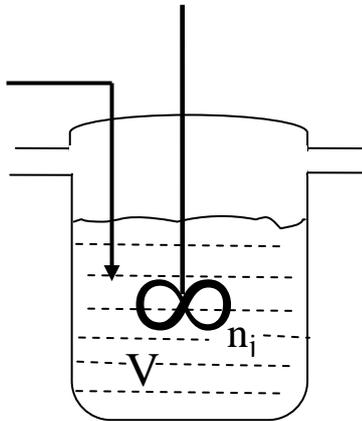
$$r V = n_{A0} \frac{dX_A}{dt} \quad (\text{II.3bis})$$

$$t_s = C_{A0} \int_{X_{AE}}^{X_{AS}} \frac{dX_A}{\beta(1+\alpha_A X_A).r} \quad (\text{II.4bis})$$

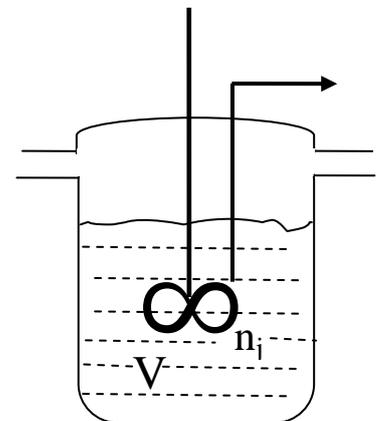
II.3 Réacteur semi-fermé uniforme (semi-batch reactor)

Certains constituants sont ajoutés ou soustraits à la charge en cours de réaction. Extrêmement utilisé en chimie fine.

Le bilan (II.1) fait intervenir, à côté des termes de production et d'accumulation, des flux d'entrée et de sortie pour certains constituants.



ou



Si le constituant A_j est ajouté à la charge en cours de réaction avec le flux molaire F_{jE} , le bilan s'écrit : $F_{jE} + VR_j = \frac{dn_j}{dt}$ (II.5)

Si le constituant A_k est extrait du mélange avec le flux molaire F_{kS} : $VR_k = F_{kS} + \frac{dn_k}{dt}$ (II.6)

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.



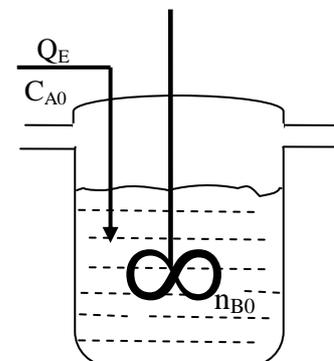
$$\text{Bilan de matière de A : } F_{AE} + V \cdot R_A = \frac{dn_A}{dt}$$

$$\text{Bilan de matière de B : } V \cdot R_B = \frac{dn_B}{dt}$$

$$\text{Avec } F_{AE} = Q_E \cdot C_{A0}$$

$$R_A = \nu_A r = -k C_A C_B$$

$$R_B = \nu_B r = -k C_A C_B$$



On obtient :

$$Q_E \cdot C_{A0} - V \cdot k C_A C_B = \frac{dn_A}{dt}, \quad n_A = C_A \cdot V$$

$$-V \cdot k C_A C_B = \frac{dn_B}{dt}, \quad n_B = C_B \cdot V$$

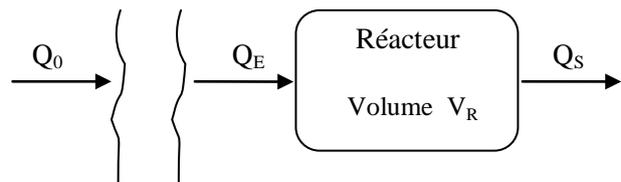
$$Q_E \cdot C_{A0} - V \cdot k C_A C_B = \frac{d(C_A \cdot V)}{dt}$$

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

Le volume V varie à chaque instant par suite de l'addition de A : $V = V_{B0} + \int_0^t Q_E dt$

II.4 Notions de temps de passage et de vitesse spatiale dans les réacteurs ouverts en régime permanent

En considérons un réacteur quelconque en régime permanent, de volume V_R . Soit Q_0 le débit volumique total du mélange affluant dans l'état de référence.



Le **temps de passage** τ est défini comme le rapport : $\tau = \frac{V_R}{Q_0}$ (II.7)

Remarques importantes :

1. Dans le cas où Q_0 correspond à un état de référence fictif, τ a bien la dimension d'un temps, mais c'est un paramètre opératoire repère auquel il ne faut pas attacher de signification physique particulière.
2. Dans le cas où l'on choisisse comme état de référence, l'état à l'entrée, dans les conditions physiques qui règnent réellement à l'entrée du réacteur ($Q_0 = Q_E$). τ apparaît alors comme le temps nécessaire à faire passer dans le réacteur un volume de mélange égal à son propre volume. C'est généralement le cas pour un mélange liquide.

L'inverse de τ s'appelle la "vitesse spatiale" s (space velocity) : $s = \frac{Q_R}{V_0} = \frac{1}{\tau}$ (II.8)

Dans la pratique industrielle, on rencontre diverses expressions de s , en particulier le VVH (Volume de charge entrant dans le réacteur par Volume de réacteur et par Heure).

3. Il faut soigneusement distinguer le temps de passage du temps de séjour réel du fluide dans le réacteur (bien qu'il puisse lui être égale dans certains cas).

II.5 Le réacteur ouvert uniforme en régime permanent ou réacteur parfaitement agité continu –R.P.A.C- (Continuous Stirred Tank Reactor –CSTR-)

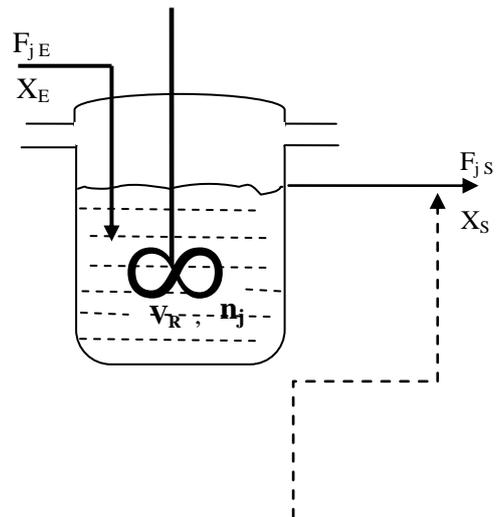
Le R.P.A.C se caractérise par une composition et un état instantanés du mélange réactionnel parfaitement uniformes dans tout le volume qui lui est offert.

Cette condition est remplie :

1. Si les réactifs ajoutés sont mélangés dans un temps infiniment court ;
2. Si la recirculation interne est telle que le temps mis par une molécule pour aller d'un point quelconque à un autre est infiniment petit devant le temps de passage.

Conséquence :

Le courant de produits à la sortie du réacteur a donc la même composition instantanée que le mélange réactionnel contenu dans le réacteur.



Ecrivons l'équation de bilan (II.1) pour le cas du R.P.A.C, en sachant que par suite de l'uniformité de composition et de température, le débit de production chimique par unité de volume réactionnel $v_j r$ du constituant A_j est le même en tout point de ce volume V_R .

$$F_{jE} + v_j r V_R = F_{jS} \quad (\text{II.9})$$

Exprimons F_{jE} et F_{jS} en fonction de l'avancement généralisé X , il vient :

$$F_{j0} + v_j F_0 X_E + v_j r V_R = F_{j0} + v_j F_0 X_S$$

Ceci donne : $v_j r V_R = v_j F_0 (X_S - X_E)$

$$D'où : \frac{X_S - X_E}{V_R} = \frac{r}{F_0} = \frac{r}{Q_0 C_0} \quad (\text{II.10})$$

Ou encore, en faisant apparaître le temps de passage τ :

$$\tau = \frac{V_R}{Q_0} = \frac{C_0 (X_S - X_E)}{r} \quad (\text{II.11})$$

r est calculée sur les conditions de sortie, qui sont aussi celles qui règnent dans le réacteur.

C_0 est la concentration totale des constituants actifs dans l'état de référence.

Q_0 est le débit volumique total de tous les constituants (actifs et inertes) dans cet même état de référence.

Les équations (II.10) et (II.11) sont particulièrement simples : le temps de passage τ , l'avancement X et la vitesse r sont reliés par une simple relation algébrique. Contrairement au cas du réacteur fermé pour lequel on a à faire à des équations différentielles (II.4).

CHAP.II : Bilan de matière dans les réacteurs idéaux. Réaction simple

Si l'on se réfère à un réactif-clé A (taux de conversion X_A), on obtient les formes équivalentes aux équations (II.10) et (II.11) :

$$\frac{X_{AS} - X_{AE}}{V_R} = \frac{r}{F_{A0}} = \frac{r}{Q_0 C_{A0}} \quad (\text{II.10bis})$$

$$\tau = \frac{C_{A0}(X_{AS} - X_{AE})}{r} \quad (\text{II.11bis})$$

– Temps de séjour moyen :

Le temps de séjour du mélange réactionnel dans le réacteur est en moyenne, calculé en se rapportant aux conditions de sortie : $\bar{t}_S = \frac{V_R}{Q_S} = \frac{V_R}{Q_0 \beta (1 + \alpha X_S)}$

Ce qui donne :

$$\bar{t}_S = \frac{\tau}{\beta(1 + \alpha X_S)} \quad (\text{II.12})$$

Remarque : on peut mesurer la vitesse r dans un R.P.A.C par une simple mesure de débit et de consommation des réactifs. En outre, le réacteur fonctionne sur une composition unique, de sorte que r est ainsi mesurée dans des conditions parfaitement connues, que l'on peut faire varier en modifiant débit et/ou température : on dit que le R.P.A.C est un "réacteur différentiel". Ceci a rendu ce dispositif très utilisé en cinétique chimique pour déterminer les vitesses de réaction.

II.6 Le réacteur ouvert uniforme en régime variable

Dans ce cas il faut tenir compte du terme d'accumulation du fait que le mélange réactionnel, bien qu'uniforme, peut voir son état varier dans le temps. De même, le volume V_R du réacteur est éventuellement variable.

$$\text{Le bilan pour ce cas s'écrit : } F_{jE} + v_j r V_R = F_{jS} + \frac{dn_j}{dt} \quad (\text{II.13})$$

Ceci est l'expression générale (II.1) avec la seule restriction que le mélange réactionnel est uniforme dans tout le réacteur. Nous allons traiter ci-dessous un exemple d'application de cette relation.

II.6.1 réacteur agité en régime transitoire

Considérons un réacteur ouvert parfaitement agité et supposons que le volume V_R et le débit Q_0 (et donc le temps de passage τ) étant constants, la composition chimique ne soit pas établie.

Le réacteur est siège d'une réaction isotherme en phase liquide. $A \longrightarrow$ produits

$$\text{L'équation (II.13) s'écrit : } C_{A0}Q - rV_R = C_A Q + \frac{d}{dt}(V_R C_A)$$

$$\text{Ou encore : } C_{A0} - C_A - \frac{V_R}{Q} r = \frac{V_R}{Q} \frac{dC_A}{dt}$$

Enfin :

$$\frac{C_{A0} - C_A}{\tau} - \frac{dC_A}{dt} = r \quad (\text{II.14})$$

C_{A0} est la concentration de A à l'entrée.

C_A est la concentration de A dans le réacteur

L'équation (II.14) contient à la fois le cas du réacteur ouvert en régime permanent

$$\left(\frac{dC_A}{dt} = 0, \frac{C_{A0} - C_A}{r} = \tau \right) \text{ et celui du réacteur fermé } \left(\tau \rightarrow \infty, r = -\frac{dC_A}{dt} \right).$$

CHAP.II : Bilan de matière dans les réacteurs idéaux. Réaction simple

Exemple : l'intégration de l'équation (II.14), en considérant la réaction du 1^{er} ordre et le cas $C_{A0} = \text{constante}$ et $C_A = 0$ à $t = 0$, donne C_A en fonction du temps :

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

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

$$\frac{dC_A}{dt} = \frac{C_{A0}}{\tau} - \frac{1+k\tau}{\tau} C_A$$

$$\frac{dC_A}{dt} + \frac{1+k\tau}{\tau} C_A = \frac{C_{A0}}{\tau}$$

$$\frac{dC_A}{dt} + aC_A = b \text{ éq. différentielle du 1}^{\text{er}} \text{ ordre avec second membre.}$$

La solution est sous la forme : $C_A = \frac{C_{A0}}{1+k\tau} \left[1 - \exp\left(-\frac{1+k\tau}{\tau} \cdot t\right) \right]$

On retrouve bien la solution du régime permanent au bout d'un temps suffisamment long :

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

II.6.2 Réaction en phase gazeuse

II.6.3 Description du régime transitoire en termes d'avancement

II.7 Le réacteur en écoulement piston – R.E.P- (Plug reactor)

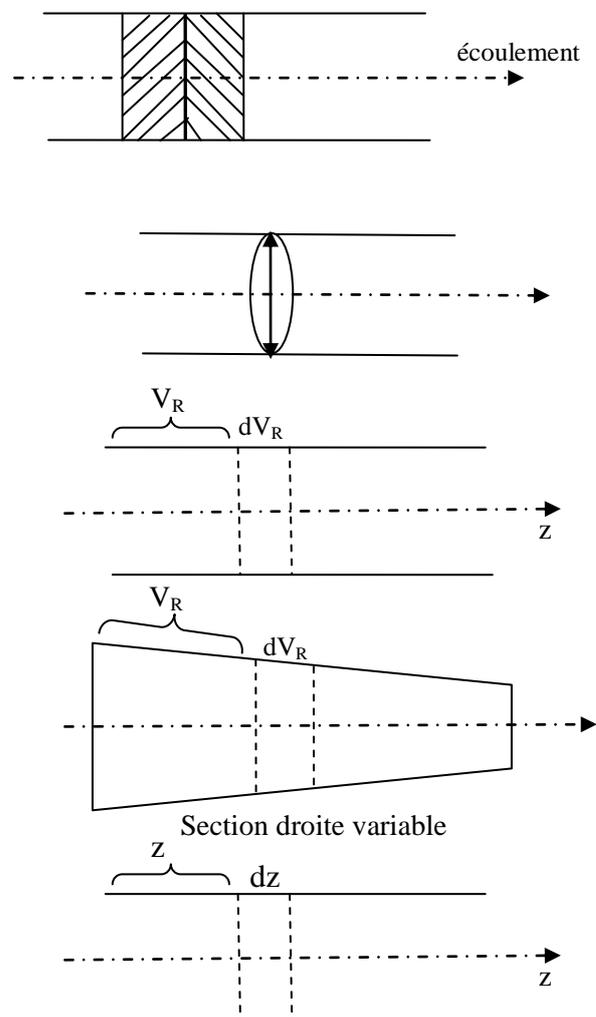
Le mélange réactionnel est en écoulement piston lorsqu'il progresse dans le réacteur par tranches indépendantes n'échangeant pas de matière (diffusion axiale négligeable), à la manière d'un piston dans un cylindre.

Les variables d'état sont constantes dans toute section droite normale à l'écoulement (T, P, C_j).

Ces variables ne dépendent que d'un seul paramètre d'espace mesuré normalement au sens de l'écoulement.

Nous choisirons comme variable d'espace le long de l'écoulement le volume V_R déjà balayé par la tranche de mélange réactionnel depuis son entrée dans le réacteur, ceci permet de traiter le cas d'une section droite Ω_R variable.

Si la section droite Ω_R est constante, on peut utiliser l'abscisse axiale z telle que $V_R = \Omega_R \cdot z$



CHAP.II : Bilan de matière dans les réacteurs idéaux. Réaction simple

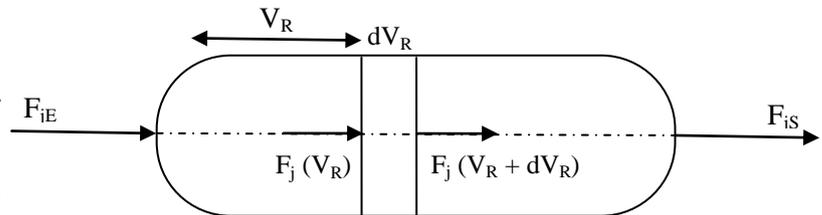
En pratique, l'hypothèse de l'écoulement piston s'applique à des réacteurs tubulaires où l'écoulement est très turbulent, ou à des réacteurs contenant un garnissage qui rend les profils de vitesse et de température sensiblement plats (à condition que la réaction ne soit très exothermique).

L'écoulement piston peut s'appliquer à des formes de réacteurs apparemment différents du tube. Par exemple à la traversée successive de lits de catalyseurs d'un réacteur à lits fixes.

II.7.1 bilan de matière dans le réacteur en écoulement piston (R.E.P)

Ecrivons le bilan de matière du constituant A_j par rapport à un élément de volume dV_R fixe par rapport au réacteur.

En régime quelconque, l'état du mélange réactionnel est fonction de deux variables : **la position** le long de l'axe de l'écoulement, repéré par le volume V_R et **le temps** t .



Le bilan instantané en flux s'écrit : $F_j(V_R) + v_j r dV_R = F_j(V_R + dV_R) + \frac{\partial n_j}{\partial t}$ (II.15)

On peut encore expliciter l'équation (II.15) :

$$F_j(V_R) + v_j r dV_R = F_j(V_R) + \left(\frac{\partial F_j}{\partial V_R} \right) dV_R + \frac{\partial}{\partial t} (C_j dV_R)$$

On obtient finalement :

$$\left(\frac{\partial F_j}{\partial V_R} \right) + \frac{\partial C_j}{\partial t} = v_j r \quad (\text{II.16})$$

Equation de bilan de matière dans un R.E.P en régime variable

On peut remplacer $F_j = Q C_j$ où Q est le débit volumique local (à la position V_R) :

$$\frac{\partial(Q C_j)}{\partial V_R} + \frac{\partial C_j}{\partial t} = v_j r \quad (\text{II.17})$$

Le débit peut être exprimé en fonction de la vitesse linéaire \bar{u} tel que : $Q = \bar{u} \cdot \Omega_R$

Et si Ω_R est constante, on obtient :

$$\frac{\partial(\bar{u} C_j)}{\partial z} + \frac{\partial C_j}{\partial t} = v_j r \quad (\text{II.18})$$

CHAP.II : Bilan de matière dans les réacteurs idéaux. Réaction simple

II.7.2 Réacteur piston en régime permanent

En régime d'écoulement permanent, l'état du mélange n'est plus fonction que de la seule variable d'espace V_R (ou z) :

$$\frac{dF_j}{dV_R} = v_j r \quad (\text{II.19})$$

Introduisons l'avancement généralisé X de la réaction tel que : $F_j = F_{j0} + v_j F_0 X$

L'équation (II.19) devient :

$$\frac{dX}{dV_R} = \frac{r}{F_0} = \frac{r}{Q_0 C_0} \quad (\text{II.20})$$

Equation de bilan de matière dans un R.E.P en régime permanent.

Si r n'est fonction que de X , le volume V_R nécessaire pour faire passer l'avancement de X_E à X_S s'obtient par intégration :

$$V_R = F_0 \int_{X_E}^{X_S} \frac{dX}{r} \quad (\text{II.21})$$

Le volume nécessaire pour faire passer l'avancement de X_E à X_S

Ce qui correspond au temps de passage :

$$\tau = \frac{V_R}{Q_0} = \frac{F_0}{Q_0} \int_{X_E}^{X_S} \frac{dX}{r} \quad \text{ou encore} \quad \tau = C_0 \int_{X_E}^{X_S} \frac{dX}{r} \quad (\text{II.22})$$

Equation caractéristique du R.E.P en **rég. perm.**

– Si on se réfère à un réactif-clé A (taux de conversion X_A), on trouve successivement les relations équivalentes :

On a :

$$\left. \begin{array}{l} \frac{dF_A}{dV_R} = v_A r \\ \text{avec} \\ F_A = F_{A0}(1 - X_A) \end{array} \right\} \text{d'où} \quad \frac{dX_A}{dV_R} = \frac{r}{F_{A0}} = \frac{r}{Q_0 C_{A0}} \quad (\text{II.20 bis})$$

$$\text{Et} \quad V_R = F_{A0} \int_{X_{AE}}^{X_{AS}} \frac{dX_A}{r} \quad (\text{II.21 bis})$$

$$\tau = \frac{V_R}{Q_0} = C_{A0} \int_{X_{AE}}^{X_{AS}} \frac{dX_A}{r} \quad (\text{II.22 bis})$$

CHAP.II : Bilan de matière dans les réacteurs idéaux. Réaction simple

– Temps de séjour dans le R.E.P

Le temps de séjour dans le réacteur piston est tel que : $dt_s = \frac{dV_R}{Q} = \frac{dV_R}{Q_0\beta(1+\alpha X)}$ (II.23)

En tenant compte de l'équation : $\frac{dX}{dV_R} = \frac{r}{Q_0C_0}$ d'où $dV_R = \frac{Q_0C_0}{r} dX$

On obtient : $dt_s = C_0 \frac{dX}{\beta(1+\alpha X)r}$

Et donc :

$$t_s = C_0 \int_{X_E}^{X_S} \frac{dX}{\beta(1+\alpha X)r} \quad (\text{II.24})$$

C'est un temps de séjour unique pour toutes les molécules.

Remarquons que dans le cas où :

$$\left. \begin{array}{l} \beta = 1 \\ \alpha = 0 \end{array} \right\}$$

Le mélange ne subit ni expansion chimique ni dilatation physique en traversant le réacteur.

On a : $t_s = \tau = C_0 \int_{X_E}^{X_S} \frac{dX}{r}$

Remarquons de plus que l'équation (II.24) est formellement identique à l'équation (II.4) obtenue dans le cas d'un réacteur fermé. Ceci montre l'identité profonde de fonctionnement entre le réacteur fermé et le réacteur en écoulement piston mais en sachant que l'évolution de la réaction se fait dans le temps pour le premier et dans l'espace le long de l'axe pour le deuxième.