

UNIVERSITE MOHAMED KHIDER-BISKRA-  
Faculté De Sciences Et De Technologie  
Département De Chimie Industrielle

# Réacteurs homogènes

## Cours et exercices

**Etablie par : Dr.ADAIKA KALTOUM**  
**Maitre de conférence "B"**  
**A l'université de Biskra**



2020/2021

# Sommaire

## **Chapitre 1 : Stœchiométrie**

Notion de taux de conversion ; Notion d'avancement ; Cas d'une réaction unique ; Cas de plusieurs réactions.

## **Chapitre 2 : Classification des réacteurs chimiques**

Classification des réacteurs chimiques : Réacteur discontinu parfaitement agité (R.D.P.A) ; Réacteur continu stationnaire parfaitement agité (R.C.P.A) ; Réacteur continu tubulaire stationnaire à écoulement piston (R.C.P).

## **Chapitre 3 : Bilans matière dans les réacteurs idéaux**

Réaction unique : Réacteur fermé parfaitement agité ; Réacteur parfaitement agité continu en régime permanent ; Réacteur piston en régime permanent.

## **Chapitre 4 : Etude des réacteurs chimiques homogènes isothermes à une réaction**

R.D.P.A ; R.C.P.A ; R.C.P ; Association de réacteurs chimiques : Association de réacteurs continus stationnaires en écoulement piston (série / parallèle) ; Association de réacteurs continus stationnaires parfaitement agités (série/ parallèle) ; Performances comparées des réacteurs idéaux.

## **Chapitre 5: Etude des réacteurs chimiques homogènes isothermes à plusieurs réactions**

Réactions irréversibles consécutives ; Réactions compétitives. Sélectivité et rendement ;

## **Chapitre 6 : Réacteurs idéaux non isothermes**

Notions de Bilans thermiques dans les réacteurs idéaux non isothermes.

---

## Chapitre I

### Rappels de cinétique. Stœchiométrie, notions de taux de conversion et d'avancement

#### I- Vitesse de réaction

##### I-1- Réaction stœchiométrie unique

L'équation stœchiométrique se traduit par l'écriture d'une réaction de bilan qui indique les nombres de moles consommées et produites :

$$\sum \alpha_j A_j = 0 \quad (\text{I. 1})$$

Où  $A_j$  est une espèce réactive et  $\alpha_j$  son coefficient stœchiométrique qui est par convention positif pour un produit et négatif pour un réactif.

##### Exemple 1

Soit la réaction de Deacon :  $4\text{HCl} + \text{O}_2 = 2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

En posant  $A_1 = \text{HCl}$ ,  $A_2 = \text{O}_2$ ,  $A_3 = \text{Cl}_2$  et  $A_4 = \text{H}_2\text{O}$ , cette réaction s'écrit suivant l'équation stœchiométrique (I.1) :

$$-4A_1 - A_2 + 2A_3 + 2A_4 = 0$$

Pour un système fermé de composition homogène et de volume  $V$ , la vitesse de formation d'un constituant chimique  $A$  est égale au quotient par  $V$  de la dérivée par rapport au temps de sa quantité de matière. Sa vitesse de disparition est égale à l'opposée de sa vitesse de formation :

$$r_j = \frac{1}{V} \frac{dn_j}{dt} \quad (\text{I. 2})$$

Unité :  $\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$

La vitesse de réaction chimique homogène s'écrit :

$$r = \frac{dn_j}{\alpha_j V dt} \quad (\text{I. 3})$$

$$D' où : r_j = \alpha_j r \quad (\text{I. 4})$$

---

## I-2- Réaction stœchiométrie multiple

Lorsque plusieurs réactions se déroulent simultanément, l'équation stœchiométrique s'écrit :

$$\sum \alpha_{ij} \cdot A_j = 0 \quad (I.5)$$

Où  $\alpha_{ij}$  est le coefficient stœchiométrique de l'espèce  $A_j$  dans la réaction  $i$ .

La vitesse de la transformation du constituant  $A_j$  dans l'ensemble des réactions appelé aussi le débit net de production s'écrit :

$$R_j = \sum \alpha_{ij} r_i \quad (I.6)$$

### Exemple 2

L'oxydation partielle du méthane en gaz de synthèse peut être représentée par les réactions suivantes :



Dans ce système de réactions se trouvent six constituants ( $j = 1, 2, \dots, 6$ ) et trois réactions ( $i = 1, 2, 3$ ). En posant  $A_1 = \text{CH}_4$ ,  $A_2 = \text{O}_2$ ,  $A_3 = \text{CO}_2$ ,  $A_4 = \text{H}_2\text{O}$ ,  $A_5 = \text{CO}$  et  $A_6 = \text{H}_2$ , ces réactions multiples s'écrivent suivant l'équation stœchiométrique (I.5) :

$$-A_1 - 2A_2 + A_3 + A_4 = 0 \quad i = 1$$

$$-A_1 - A_4 + A_5 + 3A_6 = 0 \quad i = 2$$

$$-A_1 - A_3 + 2A_5 + 2A_6 = 0 \quad i = 3$$

A partir de l'équation (I.6), la vitesse de réaction des constituants est :

$$R_1 = r_1 - r_2 - r_3$$

$$R_2 = -2r_1$$

$$R_3 = +r_1 - r_3$$

$$R_4 = +r_1 - r_2$$

$$R_5 = +r_2 + 2r_3$$

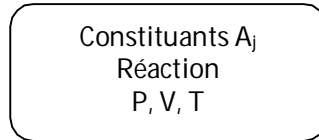
$$R_6 = +3r_2 + 2r_3$$

---

## II. Notions de taux de conversion et d'avancement

### II.1. Système fermé

Un système fermé est constitué d'un mélange réactionnel, supposé de composition uniforme, évolue en fonction du temps (du fait de la réaction chimique) sans échanger de la matière avec l'extérieur.



Système fermé

Tels que :

$P$  est la pression,  $V$  est le volume du réacteur et  $T$  la température

#### II.1.1. Réaction simple

##### 1. Taux de conversion $X_A$

Soit la réaction (I.7) :  $\alpha_1 A + \alpha_2 B \rightarrow \alpha_3 R$

$A$  est le réactif limitant ou réactif clé.  $A$

$$t = 0 \rightarrow n_A = n_{A0}$$

$A$   $t \neq 0 \rightarrow n_A$  (nombre de moles de  $A$  restant à l'instant  $t$ ) Donc, la quantité de  $A$  convertie à l'instant  $t$  est  $n_{A0} - n_A$ .

Le taux de conversion  $X_A$  ou taux de transformation ou plus simplement la conversion est la fraction de  $A$  convertie au cours de la réaction :

$$X_A = \frac{n_{A0} - n_A}{n_{A0}} \quad (\text{I. 19})$$

D'où :

$$n_A = n_{A0}(1 - X_A) \quad (\text{I. 20})$$

##### 2. Degré d'avancement de la réaction $\xi$

Le degré d'avancement permet de caractériser l'état d'avancement d'une réaction entre son état initial (avant réaction) et son état final (après réaction).

Le degré d'avancement  $\xi$  est défini comme étant le nombre de moles qui se transforment au cours de la réaction :

$$\xi = \frac{n_j - n_{j0}}{\alpha_j} \quad (\text{I. 21})$$

D'où :

$$n_j = n_{j0} + \alpha_j \xi \quad (\text{I. 22})$$

### 3. Avancement généralisé $\chi$

L'avancement généralisé  $\chi$  caractérise une réaction et non un constituant particulier. Il représente la fraction nette qui se transforme au cours de la réaction :

$$\chi = \frac{n_j - n_{j0}}{\alpha_j n_0} = \frac{\xi}{n_0} \quad (\text{I. 23})$$

Tel que :  $n_0$  est nombre total de moles de constituants actifs dans l'état de référence :

$$n_0 = \sum n_{j0}$$

D'où :

$$n_j = n_{j0} + \alpha_j n_0 \chi \quad (\text{I. 24})$$

### 4. Relation entre $X_A$ , $\xi$ et $\chi$

A partir des équations (I.20), (I.23) et (I.24) :

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

$$n_j = n_{j0} + \alpha_j \xi$$

$$n_j = n_{j0} + \alpha_j n_0 \chi$$

$$\Rightarrow \xi = n_0 \chi = \frac{n_{A0} X_A}{-\alpha_j} \quad (\text{I. 25})$$

Dans le cas où la réaction se fait à partir d'un réactif unique :

$A \rightarrow$  produits,  $n_0 = n_{A0}$  et  $\alpha_A = -1$ ,

Dans ce cas, l'avancement généralisé est confondu avec le taux de conversion :  $\chi = X_A$ .

## II.1.2. Réactions multiples

L'équation stœchiométrique relative aux réactions multiples est suivant l'équation (I.5) :

$$\sum \alpha_{ij} \cdot A_j = 0$$

Pour un système fermé, les quantités de matière des constituants du mélange réactionnel peuvent être exprimées en fonction de  $\xi$  et  $\chi$  comme suit :

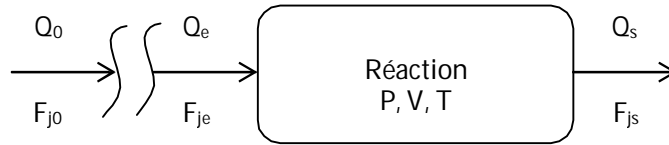
$$n_j = n_{j0} + \sum \alpha_{ij} \xi_i \quad (\text{I. 26})$$

$$n_j = n_{j0} + n_0 \sum \alpha_{ij} \chi_i \quad (\text{I. 27})$$

$\xi_i$  et  $\chi_i$  sont respectivement le degré d'avancement et l'avancement généralisé de la  $i^{\text{ème}}$  réaction.

## 1. Système ouvert

Un système ouvert échange de la matière avec l'extérieur : par l'alimentation (ou l'entrée) et par le soutirage (ou la sortie). Les contraintes stœchiométriques de la réaction s'appliquent aux quantités d'espèces chimiques consommées ou produites à l'intérieur du système.



Par définition,  $\xi = 0$  et  $\chi = 0$  dans l'état de référence

$F_j$  : flux molaire du constituant  $j$ ,  $\text{mol.s}^{-1}$

$F_{j0}$  : flux molaire du constituant  $j$  à l'état de référence,  $\text{mol.s}^{-1}$

$F_{je}$  : flux molaire du constituant  $j$  à l'entrée du réacteur,  $\text{mol.s}^{-1}$

$F_{js}$  : flux molaire du constituant  $j$  à la sortie du réacteur,  $\text{mol.s}^{-1}$

$Q_0$  : débit volumique à l'état de référence,  $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

$Q_e, Q_s$  : débit volumique à l'entrée et à la sortie du réacteur,  $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

### II.1.3. Réaction simple

Dans un système ouvert, le flux molaire  $F_j$  peut être exprimé en fonction de  $\xi$  et  $\chi$  en tout point de l'écoulement permanent :

$$F_j = F_{j0} + \alpha_j \xi \quad (\text{I. 29})$$

A l'entrée du réacteur :  $F_{je} = F_{j0} + \alpha_j \xi_e A$

la sortie du réacteur :  $F_{js} = F_{j0} + \alpha_j \xi_s$

$$\text{Entre l'entrée et la sortie du réacteur : } F_{js} = F_{je} + \alpha_j (\xi_s - \xi_e) \quad (\text{I. 30})$$

$$F_j = F_{j0} + \alpha_j F_0 \chi \quad (\text{I. 31})$$

$F_0$  est le flux molaire total des constituants actifs dans l'état de référence :

$$F_0 = F_{j0}$$

A l'entrée du réacteur :  $F_{je} = F_{j0} + \alpha_j F_0 \chi_e A$

la sortie du réacteur :  $F_{js} = F_{j0} + \alpha_j F_0 \chi_s$

$$\text{Entre l'entrée et la sortie du réacteur : } F_{js} = F_{je} + \alpha_j F_0 (\chi_s - \chi_e) \quad (\text{I. 32})$$

---

Si l'état de référence est confondu avec l'entrée du réacteur  $\Rightarrow F_{j0} = F_{je}$ ,  $\xi_e = 0$  et  $\chi_e = 0$

Donc les équations (I.29) et (I.32) peuvent s'écrire :

$$F_{js} = F_{j0} + \alpha_j \xi_s F_{js}$$

$$= F_{j0} + \alpha_j F_0 \chi_s$$

On peut noter  $\xi_s$  par  $\xi$  et  $\chi_s$  par  $\chi$

#### **II.1.4. Réactions multiples**

Pour un système ouvert, les flux molaires des constituants du mélange réactionnel peuvent être exprimés en fonction de  $\xi$  et  $\chi$  comme suit :

$$F_j = F_{j0} + \sum \alpha_{ij} \xi_i$$

$$F_j = F_{j0} + F_0 \sum \alpha_{ij} \chi_i$$

$\xi_i$  et  $\chi_i$  sont respectivement le degré d'avancement et l'avancement généralisé de la  $i^{\text{ème}}$  réaction.

En résumé, toutes les définitions présentées dans le cas d'un système fermé sont transposables au cas d'un système ouvert en régime permanent en remplaçant les nombres de moles  $n_j$  par les flux molaires  $F_j$ .



---

## Chapitre II

### Classification des réacteurs chimiques. Bilans de matière dans les réacteurs idéaux. Cas de réactions uniques et multiples

#### II.1 Définition

Un réacteur industriel est un appareil permettant d'accomplir une transformation chimique ou biochimique pour convertir des constituants moléculaires en d'autres constituants. Seulement, cette notion est limitée aux cas où la transformation est effectuée dans l'objectif de produire une ou plusieurs espèces chimiques prédéfinies. Dans une installation industrielle un " réacteur chimique" est généralement associé à un ensemble de composants industriels(exemple: des pompes, des vannes, des réservoirs, des échangeurs de chaleur, des chaudières,..... etc.), ces composants placés en amont et en aval, permettent les traitements physiques des réactifs et des produits des réactions en cours.

#### II.2.Critères de classifications

Même si ce type d'appareils apparaît comme un composant industriel complexe, on peut toutefois définir un certain nombre de critères de classification en se référant aux caractéristiques les plus apparentes à l'échelle macroscopique. En effet, ces critères de classification vont nous permettre de définir un ensemble de catégories de réacteurs et identifier ainsi un quelconque réacteur selon ces caractéristiques pour le classer sous la catégorie appropriée .Dans ce sens, les critères de classification à l'échelle macroscopique d'un réacteur chimique sont définis comme suite: le nombre et la nature des phases en présence; le mode de fonction du réacteur; le mode d'activation et de la transformation chimique.

##### II.2.1 La nature et le nombre des phases en présence

Ce critère concerne l'état physique du mélange réactionnel. On peut distinguer deux types de réacteurs suivant ce critère:

**a) Réacteurs monophasiques** :où le mélange réactionnel(considéré homogène) est alors sous forme d'une seule phase qui peut être gazeuse ou liquide.

**b) Réacteurs polyphasiques**: dans ce type de réacteurs, appelés aussi réacteurs hétérogènes, le mélange réactionnel est constitué de plusieurs phases. On distingue deux types de mélanges:

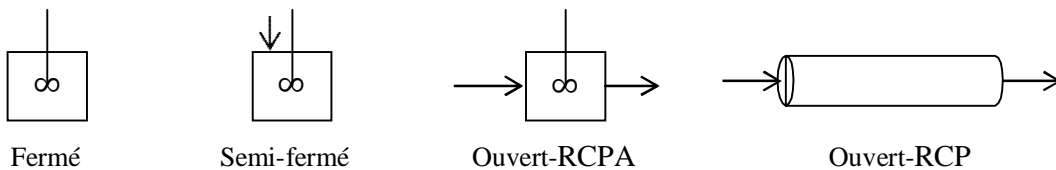
1. Mélanges polyphasiques composés de trois phases: Gaz + Liquide+Solide
2. Mélanges polyphasiques composés de deux phases appelés aussi mélanges biphasiques.

---

## II.2.2. Le mode de fonctionnement du réacteur

Ce critère dépend de la construction interne du réacteur et de l'écoulement du mélange réactionnel. En effet, ce sont les exigences pratiques de l'exploitation de l'installation qui déterminent le choix du mode de fonctionnement pour accomplir un processus désigné. Ainsi, on a le choix entre différents modes de fonctionnement, toutefois on a deux cas de réacteurs: 1<sup>er</sup>cas: on se base beaucoup plus sur un critère de classification lié à la construction interne du réacteur, par exemple on a: réacteurs à lit fluidisé; réacteurs à lit fixe; réacteurs fluidisés;.....etc. Ces réacteurs sont dans l'ensemble des réacteurs hétérogènes (beaucoup plus de détails seront donnés dans la partie concernant la modélisation par bond graph des réacteurs hétérogènes).

2<sup>ème</sup>cas: on se base sur un critère de classification lié au mode d'écoulement du mélange réactionnel, on distingue alors: les réacteurs fermés; les réacteurs semi continus; les réacteurs continus;.....etc.)



Nous ne considérons ici que les modes de fonctionnement discontinu ou à écoulement stationnaire.

- Réacteur fermé (batch reactor): Réacteur discontinu parfaitement agité (RDPA) ou réacteur fermé (RF). Les réactifs sont initialement introduits dans le réacteur, bien mélangés, et laissés dans l'appareil de manière ce que la réaction se déroule pendant un certain temps.
- Ouvert-RCPA (Continuous Stirred Tank Reactor CSTR) noté également : Réacteur continu stationnaire parfaitement agité (R.C.P.A) ou réacteur agité continu (RAC) ou encore réacteur agité ouvert (RAO). Il s'agit d'un réacteur de type stationnaire à écoulement idéal dont le contenu est bien mélangé et uniforme. Le débit de sortie a donc la même composition que le fluide dans le réacteur
- Ouvert-RCP : Réacteur continu tubulaire stationnaire à écoulement piston (RCP) ou réacteur piston (RP) (Plug Flow Reactor (PFR) ou Piston Flow Tubular Reactor (PFTR)). Il s'agit également d'un réacteur de type stationnaire à écoulement idéal.

- 
- Il est caractérisé par le fait que l'écoulement du fluide à travers le réacteur est ordonné, aucun élément ne se mélangeant avec un autre ou ne dépassant un autre.

On traitera ici le cas de ces trois réacteurs idéaux homogènes où la réaction se déroule dans une seule phase liquide ou gazeuse. On verra le cas d'une réaction simple, puis le cas de réactions multiples.

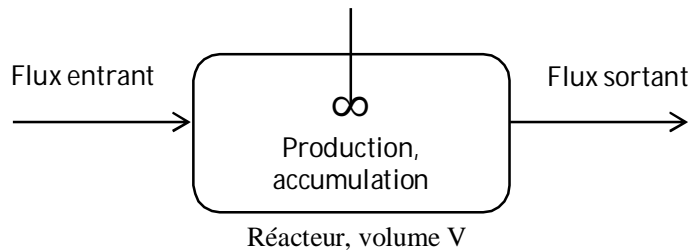
## Chapitre III

### BILANS MATIERE DANS LES REACTEURS IDEAUX

#### III.1. Bilans de matières

L'objectif est d'établir les équations de bilans matière dans les réacteurs idéaux fermés (RF) ou ouverts en régime permanent (RAC, RP), avec un système réactionnel simple ou multiple.

##### - Formulation générale



La loi de conservation de la matière :

$$[\text{Flux entrant dans } V] + [\text{Débit de production}] = [\text{Flux sortant de } V] + [\text{Débit d'accumulation}]$$

Bilan sur un constituant chimique A :

$$F_{Ae} + r_A V = F_{As} + dn_A/dt.$$

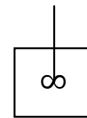
#### 1. Réacteur fermé (batch reactor)

Le réacteur est parfaitement mélangé. La concentration est uniforme dans le réacteur. Ce type de réacteur est beaucoup utilisé en laboratoire pour générer des données cinétiques et en industrie pour la production de faibles tonnages (industrie pharmaceutique).

Dans ce réacteur, il n'y a ni flux d'entrée ni flux de sortie.

Le bilan se réduit à :

$$[\text{Production}] = [\text{Accumulation}]$$



$$R_j \cdot V = dn_j/dt \quad (\text{III. 1})$$

$R_j = \alpha_j r = r_j$  dans le cas d'une réaction simple

$$R_j = \sum \alpha_{ij} r_i$$

Dans le cas de réactions multiples

- **Cas de réaction unique**

Soit une réaction simple :  $A \rightarrow$  produits

Le bilan de matière sur le réactif-clé A s'écrit :

$$\alpha_A r_A V = dn_A / dt \quad (\text{III. 2})$$

Par intégration, on peut calculer le temps de séjour  $t_s$  permettant d'obtenir une quantité finale  $n_{Af}$  :  
 $t_s = \int dn_A / r_A \cdot V$

- **Temps de séjour en fonction du taux de conversion  $X_A$**

A partir de l'expression du taux de conversion :

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

L'équation de bilan matière (III.2) peut s'écrire :

$$r_A \cdot V = \frac{dn_{A0}(1 - X_A)}{dt}$$

$$r_A \cdot V = -n_{A0} \frac{dX_A}{dt}$$

D'où, l'expression de  $t_s$  en fonction de  $X_A$  :

$$t_s = n_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A \cdot V} \quad (\text{III.4})$$

à  $t = 0$ ,  $X_A = 0$

Remarque :  $r_A = \alpha_{Ar} = -r$  (avec  $\alpha_A = -1$ ), l'équation (III.4) devient :

$$t_s = n_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{r \cdot V}$$

- **Si V est constant**

$$t_s = \frac{n_{A0}}{V} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A} = CA_0 \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A} = CA_0 \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{r} \quad (\text{III.5})$$

- **Si V n'est pas constant**

$$t_s = CA_0 \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{\beta(1+\varepsilon_A X_A)(-r_A)} = CA_0 \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{\beta(1+\varepsilon_A X_A)(r)} \quad (\text{III.6})$$

Avec :  $V = V_t = V_0\beta(1 + \varepsilon_A X_A)$  et  $CA_0 = n_{A0}/V_0$

- **Temps de séjour en fonction du degré d'avancement  $\xi$**

L'équation de bilan matière (III.2) en fonction de  $\xi$  pour le constituant A :

$n_A = n_{A0} + \alpha_A \xi$  peut s'écrire :

$$r.V = \frac{d\xi}{dt}$$

$$D'où : ts = \int_0^\xi \frac{d\xi}{r.V} \quad (III. 7)$$

- **Temps de séjour en fonction de l'avancement généralisé  $\chi$**

Pour le constituant A :  $n_A = n_{A0} + \alpha_j n_0 \chi$ . L'équation de bilan matière (III.2)

s'écrit :

$$r.V = n_{A0} \frac{d\chi}{dt}$$

D'où :

$$ts = n_0 \int_0^\chi \frac{d\chi}{r.V} \quad (III. 8)$$

Avec :

A  $t = 0, \chi = 0$

**Si V est constant**

$$ts = \frac{n_0}{V} \int_0^\chi \frac{d\chi}{r} = C_0 \int_0^\chi \frac{d\chi}{r} \quad (III.9)$$

- **Si V n'est pas constant**

$$ts = C_0 \int_0^\chi \frac{d\chi}{\beta(1+\varepsilon\chi)(r)} \quad (III.10)$$

Avec :  $V = V_t = V_0 \beta(1 + \varepsilon \chi)$  et  $C_0 = n_0/V$

- **Cas de réactions multiples : Réactions irréversibles consécutives et compétitives**

Dans le cas de réactions multiples, le bilan matière dans le réacteur parfaitement agité fermé (RF) s'écrit :

$$V \sum \alpha_{ij} r_i = \frac{dn_j}{dt} \quad (III. 11)$$

- **Bilan de matière en fonction des avancements  $\xi$  et  $\chi$**

En introduisant les avancements  $\xi$  et  $\chi$  :

$$n_j = n_{j0} + \sum_i^m \alpha_{ij} \xi_i = n_{j0} + n_0 \sum_i^m \alpha_{ij} \chi_i$$

$$V \sum_i^m \alpha_{ij} \frac{dn_j}{dt} = \sum_i^m \alpha_{ij} \frac{d\xi_i}{dt} = n_0 \sum_i^m \alpha_{ij} \frac{d\chi_i}{dt}$$

L'équation de bilan de matière (équation (III.12)) s'écrit :

$$V r_i = n_0 \frac{d\chi_i}{dt} = \frac{d\xi_i}{dt}$$

### - Réacteur agité continu (RAC)

La plupart des réacteurs industriels fonctionnent en mode continu (Réacteur agité (RAC) et réacteur à écoulement piston (RP)).

Avant d'aborder le bilan de matière dans les réacteurs ouverts fonctionnant en régime permanent, il est important de définir les paramètres opératoires permettant de mesurer la capacité de traitement de ces réacteurs.

#### - Temps de passage $\tau$

Dans ces réacteurs, le volume du réacteur ( $V_R$ ) est traversé par un débit volumique  $Q_0$  ( $m^3 \cdot s^{-1}$ ).

Le temps de passage du réacteur «  $\tau$  » est défini par :

$$\tau = V_R / Q_0$$

#### - Temps de passage en fonction de $C_A$

Soit la réaction :  $A \rightarrow$  produits

En régime permanent, le bilan de matière sur le constituant A dans tout le réacteur s'écrit :

$$F_{Ae} + r_A V_R = F_{As}$$

$$Q_e C_{Ae} + r_A V_R = Q_s C_{As} \quad (\text{III. 12})$$

En présence des constituants inertes :  $F_{Ie} = F_{Is}$

- Si la masse volume  $\rho \neq$  Constante  $\Rightarrow Q_{Ae} \neq Q_{As} \neq Q_0$  (cas d'une phase gazeuse)

D'où :

$$V_R = \frac{Q_e C_{Ae} - Q_s C_{As}}{-r_A}$$

- **Si  $\rho = \text{Constante}$**   $\Rightarrow Q_{Ae} = Q_{As} = Q_0$  (cas d'une phase liquide)

$$V_R = \frac{Q_0(C_{Ae} - C_{As})}{-r_A} \quad (\text{III. 13})$$

D'où :

$$\tau = \frac{C_{Ae} - C_{As}}{-r_A} \quad (\text{III. 14})$$

### - Temps de passage en fonction de l'avancement généralisé $\chi$

Le flux de matière du constituant A en fonction de  $\chi$  s'écrit : A l'entrée du réacteur :

$$F_{Ae} = F_{A0} + \alpha_A F_0 \chi_e$$

A la sortie du réacteur :  $F_{As} = F_{A0} + \alpha_A F_0 \chi_s$

Le flux molaire total des constituants actifs dans l'état de référence :  $F_0 = \sum F_{j0}$

En remplaçant les expressions de  $F_{Ae}$  et  $F_{As}$  et  $r_A$  par  $\alpha_A r$  dans l'équation de bilan de matière sur le constituant A (équation (II.13)), on obtient :

$$F_{A0} + \alpha_A F_0 \chi_e + \alpha_A r V_R = F_{A0} + \alpha_A F_0 \chi_s$$

L'expression de  $V_R$  (équation (II.14)) s'écrit alors :

$$V_R = \frac{F_0(\chi_s - \chi_e)}{r} \quad (\text{III. 15})$$

Et celle de  $\tau$  (équation (II.15)) :

$$\tau = \frac{C_0(\chi_s - \chi_e)}{r} \quad (\text{III. 16})$$

Tels que :  $\tau = \frac{V_R}{Q_0}$  et  $C_0 = \frac{F_0}{Q_0}$

### Temps de passage en fonction du taux de conversion $X_A$

Le flux de matière du constituant A en fonction de  $X_A$  s'écrit :

A l'entrée du réacteur :  $F_{Ae} = F_{A0}(1 - X_{Ae})$

A la sortie du réacteur :  $F_{As} = F_{A0}(1 - X_{As})$

En remplaçant les expressions de  $F_{Ae}$  et  $F_{As}$  dans l'équation de bilan de matière sur le constituant A,  $V_R$  et  $\tau$  s'écrivent :

$$V_R = \frac{F_{A0}(X_{As} - X_{Ae})}{-r_A} \quad (\text{III. 17})$$

$$\tau = \frac{C_{A0}(X_{As} - X_{Ae})}{-r_A} \quad (\text{III. 18})$$



$$\tau = \frac{V_R}{Q_0} = \frac{C_{Ae} - C_{As}}{-r_A} = \frac{C_0(\chi_s - \chi_e)}{r} = \frac{C_{A0}(X_{As} - X_{Ae})}{-r_A}$$

Si l'entrée du réacteur  $\chi_{Ae} = 0$  et  $X_{Ae} = 0 \Rightarrow F_{Ae} = F_{A0}$

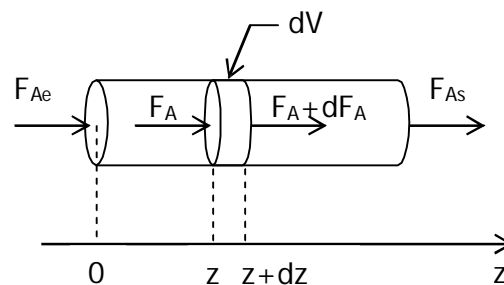
$$V_R = \frac{Q_0(C_{A0} - C_{As})}{-r_A} = \frac{F_0\chi_s}{r} = \frac{F_{A0}X_{As}}{-r_A}$$

$$\tau = \frac{V_R}{Q_0} = \frac{C_{Ae} - C_{As}}{-r_A} = \frac{C_0\chi_s}{r} = \frac{C_{A0}X_{As}}{-r_A}$$

### - Réacteur Piston (RP)

Contrairement au RAC, le RP est un réacteur non mélangé. La composition du fluide varie le long du réacteur. Le mélange progresse dans l'appareil par tranches qui n'échangent pas de la matière entre elles.

Ce réacteur est caractérisé par la non-uniformité des concentrations, lesquelles varient avec la composition longitudinale  $z$  le long de l'écoulement. Puisque la composition du fluide est uniforme sur une section de réacteur, mais varie axialement entre l'entrée et la sortie du réacteur, le bilan de matière doit être effectué sur un élément de volume différentiel.



### Cas de réaction unique

En régime permanent, le bilan de matière sur le constituant A dans la tranche  $dV$  s'écrit :

$$F_A + \alpha_A r dV = F_A + dF_A$$

$F_A$  et  $F_A + dF_A$  sont les flux en entrée et sortie de la tranche  $dV$ . Soit :

$$\frac{dF_A}{dV} = \alpha_A r \quad (\text{III. 19})$$

### - Temps de passage en fonction de $C_A$

En remplaçant  $F_A$  par  $QC_A$  et  $\alpha_A r$  par  $r_A$ , l'équation de bilan (III.19) s'écrit :

$$\frac{QdC_A}{dV} = r_A$$

$$V_R = \int_{C_{As}}^{C_{Ae}} \frac{Q dC_A}{-r_A}$$

$$\tau = \frac{V_R}{Q_0} = \int_{C_A}^{C_{Ae}} \frac{dC_A}{-r_A} \quad (\text{III. 20})$$

Remarque : Dans le cas d'un débit uniforme  $Q = Q_0$

**- Temps de passage en fonction de l'avancement généralisé  $\chi$**

A partir de l'expression du flux  $F_A$  en fonction de  $\chi$  :

$$F_A = F_{A0} + \alpha_A F_0 \chi$$

L'équation de bilan (III.20) s'écrit :

$$\frac{F_0 d\chi}{dV} = r$$

$$V_R = \int_0^{V_R} dV_R = F_0 \int_{\chi_e}^{\chi_s} \frac{d\chi}{r}$$

D'où :

$$\tau = \frac{V_R}{Q_0} = C_0 \int_{\chi_e}^{\chi_s} \frac{d\chi}{r} \quad (\text{III. 21})$$

Avec :  $C_0 = F_0 / C_0$

**- Temps de passage en fonction du taux de conversion  $X_A$**

En remplaçant  $F_A = F_{A0} (1 - X_A)$  et  $\alpha_{AF}$  par  $r_A$  dans l'équation de bilan (III.20) on obtient :

$$V_R = F_{A0} \int_{X_{AE}}^{X_{AS}} \frac{dX_A}{-r_A}$$

Soit :

$$\tau = \frac{V_R}{Q_0} = F_{A0} \int_{X_{AE}}^{X_{AS}} \frac{dX_A}{-r_A} \quad (\text{III. 22})$$

## Chapitre IV

### ETUDE DES REACTEURS CHIMIQUES HOMOGENES ISOTHERMES A UNE REACTION

#### IV.1. Comparaison des performances des réacteurs idéaux

Le type de réacteur sélectionné pour une application influencera la rentabilité du procédé. A partir des motifs élémentaires à base de réacteurs idéaux : réacteur fermé (RF) et continu (réacteurs agité ouvert (RAC) et réacteur en écoulement piston (RP)), des systèmes plus élaborés peuvent être construits par l'association de plusieurs réacteurs idéaux en série ou en parallèle et par des réacteurs à recyclage.

Ce chapitre a pour objectif de comparer les performances des différentes combinaisons et de choisir le type d'appareils fournissant une conversion optimale en se basant sur la taille du réacteur. Cette optimisation se fera en régime permanent et en marche isotherme.

#### IV.2. Influence du mode de fonctionnement (discontinu (RF) ou continu (RP))

Le réacteur fermé (RF) est utilisé pour les petites productions, ses performances sont identiques à celles du réacteur piston continu en l'absence de dilatation. Il suffit d'identifier le temps de séjour «  $t_s$  » au temps de passage  $\tau = V_R/Q_0$

$$t_s = \tau = CO. \int_{x_e}^{x_s} \frac{dX}{r}$$

Les mêmes volumes de réacteurs seront donc nécessaires pour effectuer une opération donnée. Toutefois, si l'on considère des opérations à long terme, le volume du réacteur batch devra être augmenté puisqu'il existe un inconvénient majeur lié au fonctionnement discontinu.

#### IV.3. Comparaison des Réacteurs RAC et RP. Influence de l'ordre de la réaction

Pour une application donnée, les tailles respectives des réacteurs continus dépendront du taux de conversion et de la forme de l'équation cinétique.

Soit la réaction isotherme d'ordre  $n$  :  $A \rightarrow$  produits, de cinétique d'ordre  $n$  ( $-r_A = kC_A^n$ )

Le temps de passage  $\tau_p$  et  $\tau_A$  respectivement pour le réacteur piston (RP) et le réacteur agité continu (RAC), pour atteindre une conversion donnée  $X_A$ , sont donnés par :

- **Réacteur piston (RP)**

$$\tau = C_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A} = C_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{K \cdot C^n (1 - X_A)^n}$$

- **Réacteur agité continu (RAC)**

$$\tau_A = \frac{C_{A0} X_A}{-r_A} = \frac{C_{A0} X_A}{k C_{A0}^n \frac{(1 - X_A)^n}{(1 + \varepsilon_A X_A)^n}}$$

$$\tau_A = \frac{1}{k C_{A0}^{n-1}} X_A \left( \frac{1 + \varepsilon_A X_A}{1 - X_A} \right)^n \quad (\text{IV. 1})$$

Tel que :

La masse volumique n'est pas constante ( $\rho \neq C^{ste}$ ) et  $\beta = \frac{TP_0}{T_0 P} = 1$

$$C_A = \frac{F_A}{Q} = C_{A0} \frac{(1 - X_A)}{(1 + \varepsilon_A X_A)}$$

$$\text{avec : } \varepsilon_A = \varepsilon \frac{F_{A0}}{F_0(-\alpha_A)} \text{ et } \varepsilon = \frac{\Delta \alpha}{1 + I}$$

$$\frac{\tau_A}{\tau_P} = 1, (n = 0) \Rightarrow \frac{V_A}{V_P} = 1$$

Les performances du RP sont similaires à celles de RAC.

Si l'on traite de mêmes quantités d'alimentation dans le RAC et dans le RP, le rapport :

$$\frac{\tau_A}{\tau_P} = \frac{V_A}{V_P}$$

Pour une réaction d'ordre positive, le RAC est toujours plus grand que le RP. Le rapport des volumes augmente avec l'ordre de la réaction.

Lorsque  $X_A$  est faible, les performances des réacteurs sont légèrement affectées. Par contre, le rapport des volumes augmente à  $X_A$  élevée.

- **nombre adimensionnel de Damköhler « Da »**

Les relations précédentes font apparaître le nombre adimensionnel de Damköhler « Da » :

$$Da = k C_{A0}^{n-1} \tau$$

$$\text{RP : } Da_p = k C_{A0}^{n-1} \tau_p$$

$$\text{RAC : } Da_A = k C_{A0}^{n-1} \tau_A$$

Soit  $f_A = 1 - X_A$  : fraction résiduelle de A

$$Da_p = \int_{f_A}^1 \frac{(1 + \varepsilon_A - \varepsilon_A f_A)^n}{f_A^n} df_A \text{ et } Da_A = \frac{(1 - f_A)(1 + \varepsilon_A - \varepsilon_A f_A)^n}{f_A^n}$$

Dans un milieu indilatable ( $\rho = C^{ste}$ ,  $\beta = 1$ ), les équations (IV.4) et (IV.5) s'écrivent respectivement :

$$\frac{Da_A}{Da_p} = (n - 1) \frac{1 - f_A}{f_A - f_{A'}} \quad (n \neq 1) \quad (III.6)$$

$$\frac{Da_A}{Da_p} = - \frac{1 - f_A}{f_A \cdot \ln f_A'} \quad (n = 1) \quad (III.7)$$

$$\frac{Da_A}{Da_p} = 1 \quad (n = 0) \Rightarrow \frac{\tau_A}{\tau_p} = \frac{V_A}{V_p} \Rightarrow VA = Vp$$

Une détermination graphique rapide des performances de ces réacteurs idéaux est représentée sur la Figure III.2 ci-dessous ( $f_A$  en fonction des rapports  $Da_A/Da_p$ ). Cette figure montre que pour une fraction résiduelle  $f_A$  donnée à  $\rho = C^{ste}$

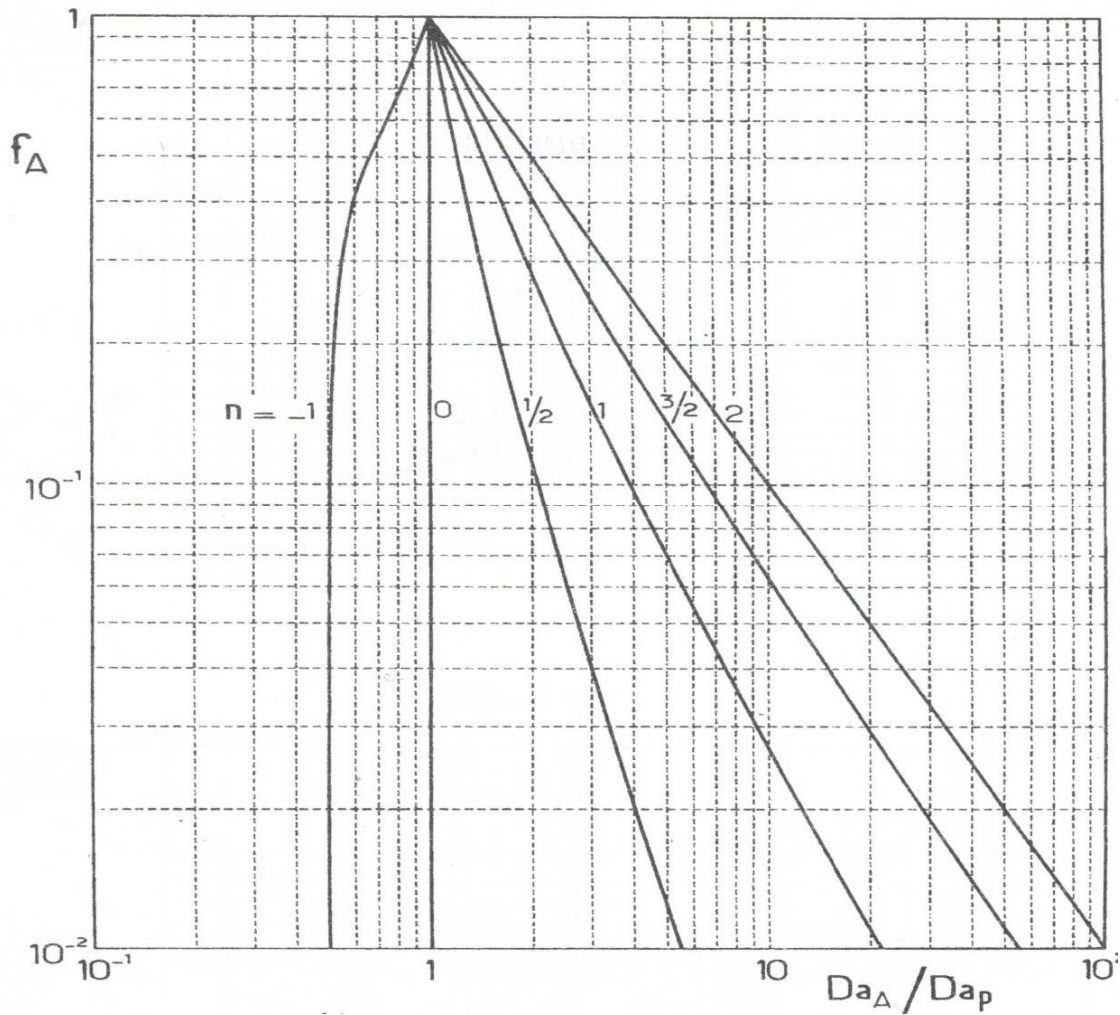
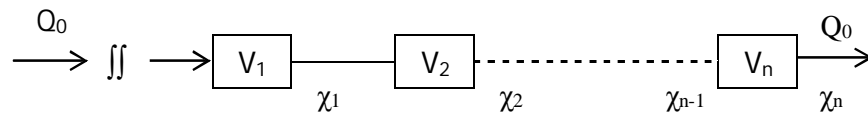


Figure IV.1 : Comparaison des performances des réacteurs idéaux RP et RAC ( $f_A$  en fonction de  $Da_N/Da_p$ ) pour une réaction d'ordre  $n$  à  $\rho = C^{ste}$

#### IV.4. Association de réacteurs continus

##### 1. Association en série

Soit la série de «  $n$  » réacteurs de même type associés en série suivante :



Le débit  $Q_0$  dans l'état de référence est commun à tous les réacteurs :  $Q_i = Q_0 = C^{ste}$ ,  $\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_n$  : l'avancement de la réaction à la sortie du réacteur 1, 2, ...,  $n$ . Le volume total de la série  $V_R$  est la somme des volumes partiels :

$$V_R = \sum_{i=1}^n V_i$$

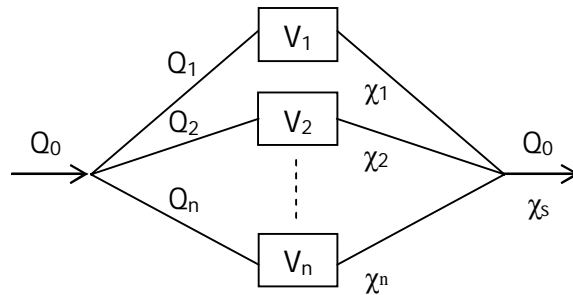
Le temps de passage total «  $\tau$  » de la série :

$$\tau = \frac{V_R}{Q_0}$$

Dans l'association en série, chaque réacteur de la cascade fait progresser l'avancement de la réaction. Ajouter des réacteurs en série n'accroît pas la capacité de production mais permet d'augmenter le temps de passage, donc la conversion.

## 2. Association en parallèle

Soit l'association de «  $n$  » réacteurs continus de même type en parallèle suivante :



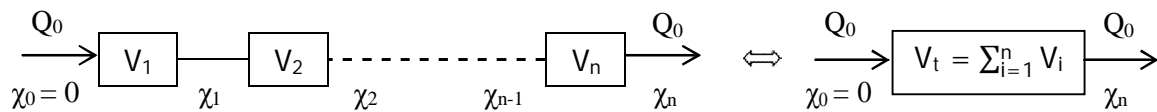
$$Q_0 = \sum_{i=1}^n Q_i$$

Dans cette association, le fonctionnement optimal est obtenu lorsque le temps de passage est le même dans chaque branche ( $\tau_1 = \dots = \tau_n$ ). Si les  $\tau_i$  sont égaux, les conversions (ou avancements) sont aussi égales et égales à la conversion de sortie ( $\chi_i = \chi_s$ ). Ce qui revient à choisir une bonne répartition des débits dans chaque branche.

## 3. Association de réacteurs pistons

Considérons une association de «  $n$  » réacteurs pistons (nRP) siège d'une réaction chimique isotherme du premier ordre sans dilatation.

### - Association en série



Bilan de matière dans chaque réacteur :

$$\tau_1 = C_0 \int_0^{\chi_1} \frac{d\chi}{r}$$

$$\tau_2 = C_0 \int_{\chi_1}^{\chi_2} \frac{d\chi}{r}$$

## Chapitre V

### Réacteurs chimiques homogènes isothermes à réactions multiples.

#### Optimisation du rendement et de la sélectivité

##### V.1. Définitions

La plupart des réactifs se transforment de plusieurs manières et les produits formés subissent des réactions secondaires (ou parasites). Il existe une grande diversité de réactions multiples. Ces réactions peuvent être considérées comme une combinaison de deux modes primaires de réactions :

- Compétitives ou parallèles. Exemple :  $A \rightarrow B$  et  $A \rightarrow C$
- Consécutives ou en série. Exemple :  $A \rightarrow B \rightarrow C$
- On traitera la relation entre la distribution des produits et de la taille des réacteurs permettant une meilleure conversion des réactifs. Dans la majorité des cas, la sélectivité du réacteur pour le produit désiré est un critère plus important que la conversion. Cette étude se fera par la détermination de la taille minimale des réacteurs pour réaliser les systèmes de réactions multiples en marche isotherme et sans dilatation et par la distribution optimale des produits.

##### V.2. Rendements

###### V.2.1. Rendement opératoire global $Y_{P/A}$

C'est la quantité de P obtenue rapportée à celle de A à l'état initial :

$$Y_{P/A} = \frac{n_P}{n_{A0}} \quad (V.1)$$

###### V.2.2. Rendement relatif global (ou intégral) $\Phi_{P/A}$

C'est la quantité de P obtenue rapportée à celle de A convertie :

$$\Phi_{P/A} = \frac{n_P}{v(n_{A0} - n_A)} \quad (V.2)$$

###### V.2.3. Rendement relatif différentiel $\Phi'_{P/A}$

C'est la quantité de P obtenue rapportée à celle de A convertie. Cette grandeur est instantanée :

$$\Phi'_{P/A} = \frac{dn_P/dt}{-v dn_A/dt} = \frac{R_P}{-v R_A} \quad (V.3)$$

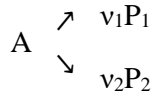
Tels que :

$R_P$  et  $R_A$  : sont les débits instantanés de production de P et A respectivement.



### V.3. Sélectivité

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



#### 1. Sélectivité différentielle (ou instantanée ou ponctuelles) $S'_{1/2}$

$$S'_{1/2} = \frac{R_{P1} v_{P2}}{R_{P2} v_{P1}} \quad (\text{V. 4})$$

Remarque : dans le cas de réacteurs continus, il suffit de remplacer les nombres de moles  $n_j$  par les flux molaires  $F_j$  dans les définitions précédentes.

#### 2. Taux de produits parasites $\Pi_{P/A}$

Soit la réaction :  $A + \dots \rightarrow vP + S + \dots$  (P est le produit désiré)

Le taux de produits parasites est défini comme étant la quantité de produits parasites par rapport à la quantité initiale de A :

$$\Pi_{P/A} = \frac{v(n_{A0} - n_A) - n_P}{v n}$$

#### 3. Expressions des rendements dans le cas des réacteurs fermé (RF) ou piston (RP)

A partir de l'équation (I.25),  $n_P$  peut s'écrire :

$$n_P = v n_0 \chi_1$$

Si le réactif A est pur :  $n_0 = n_{A0}$

Les rendements opératoires globaux et relatifs global:

$$Y_{P/A} = \chi_1 \quad (\text{V. 6})$$

$$\Phi_{P/A} = \frac{Y_{P/A}}{X_A} \quad (\text{V. 7})$$

Tel que :

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

#### 4. Expressions des rendements dans le cas d'un réacteur agité continu (RAC)

Le rendement relatif différentiel  $\Phi'_{P/A}$  est constant dans tout le réacteur, d'où l'expression du rendement  $\Phi_{P/A}$  (l'équation (IV.9)) :

$$\Phi_{P/A} = \Phi'_{P/A} \quad (\text{V. 8})$$

Soit :

$$Y_{P/A} = \Phi'_{P/A} X_A \quad (\text{V. 9})$$

$$\frac{r_P}{r_S} = \frac{k_1}{k_2} C_A^{n_1 - n_2}$$

Ce rapport dépend de  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $C_A$ ,  $n_1$  et  $n_2$  et implicitement de la température  $T$  et de la pression  $P$ . En marche isotherme, lorsque  $P$ ,  $n_1$  et  $n_2$  sont constants pour une cinétique donnée :

$$r_P/r_S = f(C_A)$$

- **Si  $n_1 > n_2$**

Le rapport  $r_P/r_S$  augmente avec l'augmentation de  $C_A$ . Par conséquent, il faut maintenir  $C_A$  élevée en utilisant :

- Un réacteur fermé ou piston
- Alimentation pure sans inertes ou opérer sous forte pression en phase gazeuse
- Le réactif A non converti doit être séparé puis recyclé à l'entrée
- **Si  $n_1 = n_2$**

Le rapport  $r_P/r_S$  est constant. La distribution des produits est indépendante de la concentration  $C_A$  ou du type de réacteur

- **Si  $n_1 < n_2$**

Le rapport  $r_P/r_S$  augmente avec la diminution  $C_A$ . Donc, il faut maintenir  $C_A$  basse en utilisant :

- Un réacteur agité continu
- Une alimentation diluée
- Augmenter la proportion d'inertes

#### **Aspect quantitatif**

Avec :  $v = 1$  et  $R_P = r_P = r_1$

---

## Chapitre VI

### Bilans énergétiques dans les réacteurs idéaux

#### VI.1. Rappels de thermodynamique :

Soit la réaction :  $\sum_j \alpha_j A_j = 0$ , exemple :  $aA \rightarrow rR + sS$

L'enthalpie de cette réaction est définie par :  $\Delta H_T = \sum \alpha_j \Delta H_j = \Delta H_T + \int_{T_0}^T \Delta C_p dT$

L'entropie de cette réaction est définie par :  $\Delta S = \sum \alpha_j S_j = \Delta S_T + \frac{\int \Delta C_p dT}{T}$

Tels que :

$H_j$  et  $S_j$  : sont respectivement, l'enthalpie et l'entropie molaire partielle propre de  $A_j$

$\Delta C_p$  : est la variation de la capacité calorifique molaire des constituants actifs,  $J.mol^{-1}K^{-1}$

$\Delta C_p = \sum_j \alpha_j C_p$  Pour l'exemple :  $\Delta C_p = rC_{pR} + sC_{pS} - aC_{pA}$

La capacité calorifique du constituant  $j$  dépend de la température :  $C_{pj} = a_j + b_j T + c_j T^2$

$C_{pA} = a_A + b_A T + c_A T^2$ ,  $C_{pR} = a_R + b_R T + c_R T^2$  et  $C_{pS} = a_S + b_S T + c_S T^2$

Pour une réaction multiple :  $\sum_j \alpha_{ij} A_j = 0$ , les expressions de  $\Delta H_i$  et  $\Delta S_i$  sont :

$\Delta H_i = \sum_j \alpha_{ij} H_i = \sum_j \alpha_{ij} \Delta H_{fj}$  et  $\Delta S_i = \sum_j \alpha_{ij} S_j$

Tel que :  $\Delta H_{fj}$  est l'enthalpie de formation de  $A_j$

L'enthalpie libre standard de la réaction  $\Delta G^0$  est liée à la constante d'équilibre par :

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p$$

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}$$

Où :  $\Delta G^0 = \Delta H - T\Delta S$

$K_p$  la constante d'équilibre :

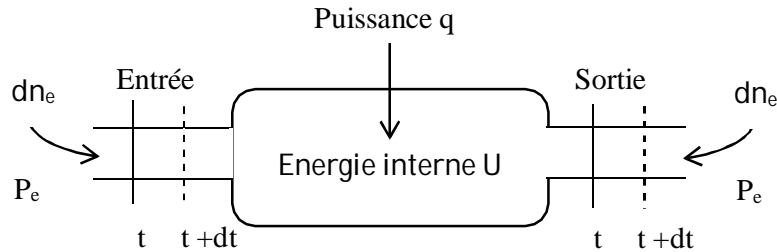
$$K_p = \prod_{j_e} P_{j_e}^{\alpha_j} \text{ avec } P_{j_e} = P \frac{y_{j0} + \alpha_j \chi_e}{(1 + I)(1 + \varepsilon \chi)_e} \text{ (cas d'une réaction simple)}$$

## Bilans énergétiques dans les réacteurs homogènes

### Formulation générale

Considérons un réacteur ouvert en régime quelconque.

### Cas du réacteur offrant au mélange réactionnel un volume invariable



En appliquant le 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 :

$$\bar{U}_e dn_e + P_e \bar{V}_e dn_e + q dt = \bar{U}_s dn_s + P_s \bar{V}_s dn_s + dU \quad (\text{VI. 1})$$

Au temps  $dt$ , il entre  $dn_e$  moles de mélange avec  $\bar{U}_e, \bar{V}_e, P_e$  : énergie interne molaire partielle et volume molaire entrants et la pression à l'entrée, respectivement.

A la sortie,  $dn_s$  moles de mélange avec  $\bar{U}_s, \bar{V}_s, P_s$

Soit :

Les flux d'entrée et de sortie :  $F_e = dn_e/dt$  et  $F_s = dn_s/dt$

Les enthalpies molaires partielles molaires à l'entrée et à la sortie :

$$\bar{H}_e = \bar{U}_e + P_e \bar{V}_e, \quad \bar{H}_s = \bar{U}_s + P_s \bar{V}_s$$

Le bilan énergétique instantané s'écrit :

$$q = F_s \bar{H}_s - F_e \bar{H}_e + \frac{dU}{dt} \quad (\text{VI. 2})$$

Tels que :

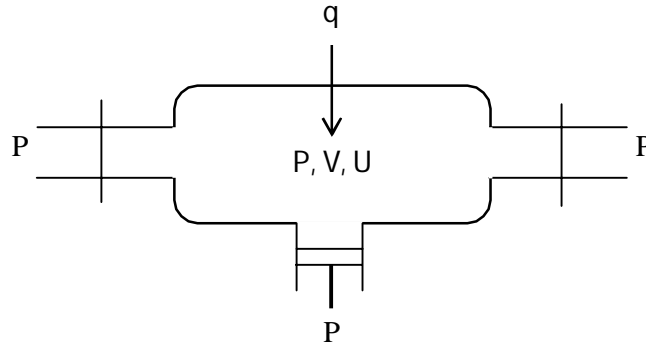
$q$  : puissance reçue par le système

$F_s \bar{H}_s$  : flux d'enthalpie sortant

$F_e \bar{H}_e$  : flux d'enthalpie entrant

$\frac{dU}{dt}$  : accumulation d' énergie interne dans le réacteur

### Cas du réacteur de volume variable et de pression P uniforme



$H = U + PV$  : enthalpie du réacteur et de son contenu.

$$dH = dU + pdV + VdP$$

Le terme  $-VdP/dt$  est en général faible, et nul si la pression du milieu extérieur n'est constant.

### Cas particuliers

Des cas particuliers des relations (VI.2) et (VI.3) peuvent être envisagés :

- Réacteur fermé à volume constant

$$q = \frac{dU}{dt} \quad (\text{VI. 4})$$

- Réacteur fermé à pression constante

$$q = \frac{dH}{dt} \quad (\text{VI. 5})$$

- Réacteur ouvert en régime permanent

$$q = F_s \bar{H}_s - F_e \bar{H}_e \quad (\text{VI. 6})$$

### Réacteur fermé

Soit un réacteur fermé à pression constante. L'enthalpie H du réacteur et de son contenu s'écrit H

$$= H_R + \sum_j n_j H_j + n_I H_I \quad (\text{VI. 7})$$

Tels que :  $H_j$  et  $H_I$  sont les enthalpies des constituants actifs et inerts respectivement et  $H_R$  l'enthalpie de l'équipement du réacteur.

En tenant compte de l'équation (VI.5), l'enthalpie H devient :

$$q = \frac{dH_R}{dt} + \sum_j n_j \frac{dH_j}{dt} + \sum_j H_j \frac{dn_j}{dt} + n_I \frac{dH_I}{dt} \quad (\text{VI. 8})$$

En introduisant les chaleurs spécifiques  $C_{pj}$ ,  $C_{pI}$  et  $C_R$  :

$$dH_j = C_{pj} dT, \quad dH_I = C_{pI} dT \quad \text{et} \quad dH_R = m_R C_R dT$$

En considérant le bilan de matière dans le cas de réaction multiple :

$$\frac{dn_j}{dt} = V \sum_i \alpha_{ij} r_i$$

L'enthalpie de réaction :  $\Delta H_i = \sum_j \alpha_{ij} H_j$

L'équation (VI.8) s'écrit :

$$q = (n_0 \Gamma_P + m_R C_R) \frac{dT}{dt} + V \sum_i r_i \Delta H_i \quad (\text{VI. 9})$$

Tels que :

$$n_0 \Gamma_P = \sum_j n_j C_{pj} + n_I C_{pI} \quad (\text{V. 10})$$

Soit :

$$\Gamma_P = \sum_j y_j C_{pj} + I C_{pI}$$

$\Gamma_P$  : est la capacité calorifique d'une masse de mélange réactionnel provenant de la transformation d'une mole de constituants actifs dans l'état de référence.

En introduisant les avancements  $\chi_i$  des réactions tel que :  $r_i V = n_0 d\chi_i/dt$ ,

La puissance  $\bar{q} = q/n_0$  reçue par une mole de constituants actifs dans l'état de référence, l'équation (V.9) s'écrit :

$$\bar{q} = \frac{q}{n_0} = (\Gamma_P + \frac{m_R}{n_0} C_R) \frac{dT}{dt} + \sum_i \Delta H_i \frac{d\chi_i}{dt} \quad (\text{VI. 11})$$

### Réacteur ouvert en régime permanent

Le bilan énergétique d'un RAC est l'équation (V.6) :  $q = F_s \bar{H}_s - F_e \bar{H}_e$

Le flux d'enthalpie transporté par le mélange est :

$$\bar{F}H = \sum_j F_j H_j + F_I H_I \quad (\text{VI. 12})$$

En supposant les chaleurs spécifiques constantes, les enthalpies molaires varient en fonction de la température :

$$H_{js} = H_{je} + C_{pj} (T_s - T_e) \quad (\text{VI. 13})$$

---

$T_s$  et  $T_e$  sont les températures de sortie et d'entrée du réacteur.

En appliquant l'équation (V.13) à l'entrée et à la sortie du réacteur et en utilisant l'équation (V.14), l'équation du bilan (V.6) s'écrit :

$$q = F_0 \Gamma_{Pe} (T_s - T_e) + \sum_j (F_{js} - F_{je}) H_{js} \quad (\text{VI. 14})$$

Avec :

$$F_0 \Gamma_{Pe} = \sum_j F_{je} C_{pj} + F_1 C_{pe} \quad (\text{V. 15})$$

Cette équation en régime permanent est analogue à l'équation (VI.11) d'un RF.

En introduisant les avancements :  $F_{js} - F_{je} = F_0 \sum \alpha_{ij} (\chi_{js} - \chi_{je})$

L'équation (VI.15) s'écrit

$$q = F_0 \Gamma_{Pe} (T_s - T_e) + F_0 \sum (\chi_{js} - \chi_{je}) \Delta H_{is} \quad (\text{VI. 16})$$

## **Références bibliographiques:**

1. J.VIDAL. "Thermodynamique: Les Principes de la Thermodynamique et les fonctions représentatives." Technip (1997).
2. J. VILLEREMAUX. "Génie de la Réaction Chimique: Conception et Fonctionnement Des Réacteurs". Tec Doc Lavoisier (1993).
3. J.THOMA and B. "Modeling and Simulation in Thermal and Chemical Engineering". Springer engineering edition (1999).
4. P. TROUMBOUZE. "Chemical Reactors from Design to Operation". (2004 )
5. G.Antonini,Benaim,« Génie des réacteurs et des réactions ». Nancy 1991.
6. Froment GF Chemical reactor analysis and design 2nd edition (1990) J. Wiley
7. Schweich D. Génie de la réaction chimique. Tec&Doc Lavoisier, (2001)



