

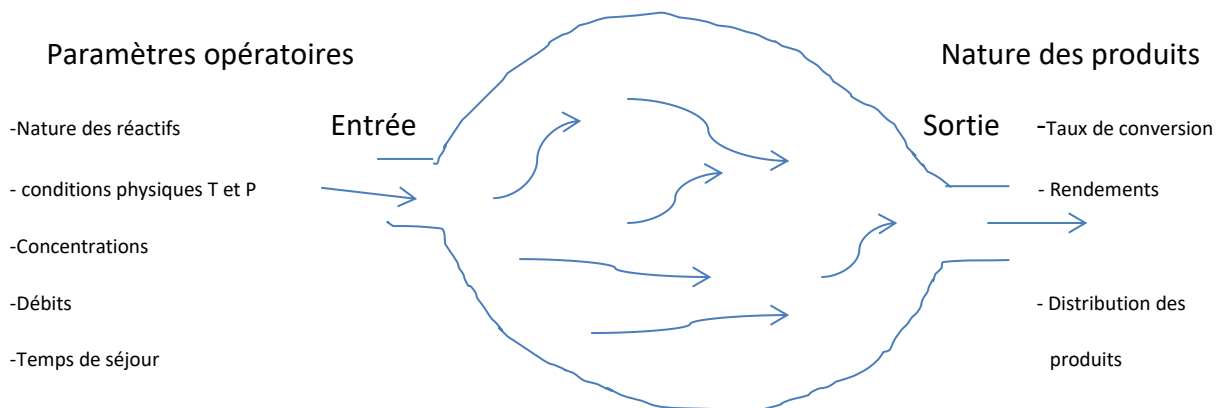
Réacteurs homogènes

Chapitre I : Introduction

Les réacteurs chimiques sont des appareils dans lequel on réalise les transformations chimiques dans un but de synthétiser des produits chimiques industriels. Cette mise en œuvre doit se faire dans les meilleurs conditions possibles afin d'augmenter la productivité et réduire le prix de revient des produits fabriqués.

Dans un procédé industriel, malgré que le *réacteur ne représente pas* la plus grosse part de l'investissement, ses *caractéristiques de fonctionnement influencent* les installations placées en amont pour la préparation des réactifs et le choix des conditions opératoires et les équipements placés en aval nécessaires pour la séparation des produits.

L'amélioration des conditions de fonctionnement d'un réacteur entraine une réduction des coûts d'investissement et de consommation de matière et d'énergie et rendre le produit fabriqué plus compétitif, il est donc considéré comme étant le cœur du procédé



Les paramètres de sortie, sont reliés aux paramètres opératoires par les données suivantes :

- Données thermodynamiques et cinétiques sur la réaction
- Données hydrodynamiques sur la circulation et la mise en contact des phases
- Données de transfert de matière, chaleur et quantité de mouvement

Exemple : Suite à des travaux de recherche de laboratoire, la réaction en phase liquide isotherme suivante a été découverte :



Découverte et étude au laboratoire dans un mini-procédé de 10-100 mL en discontinu.

Sur la base de cette étude, des données thermodynamiques et cinétiques, hydrodynamiques et de transferts ont été récoltés.

On passe ensuite à la réalisation de la même réaction dans un pilote de développement



Pilote de développement de 10-100 L

On désire passer à la production industrielle du produit désiré R en continu :

Installation d'un procédé industriel de 10-100 m³



- Quel type de réacteur choisir et de quelles dimensions ?
- Quel débit de A pourra-t-on traiter ?
- Quel sera l'influence de l'écoulement du mélange réactionnel ?
- Comment régler la température compte tenu de la chaleur de réaction ?
- Le fonctionnement du réacteur sera-t-il stable ?
- Pourra-t-on y installer un système de commande ?
- De quoi dépend l'obtention d'un rendement optimal en produit désiré R ?

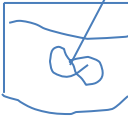
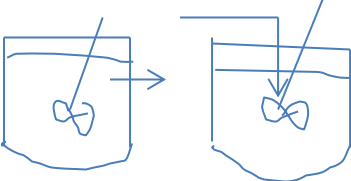
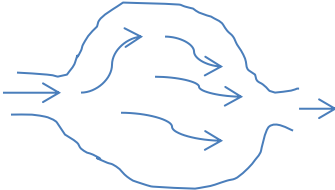
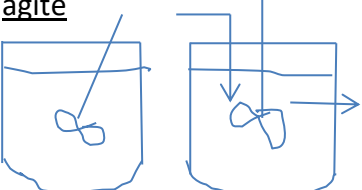
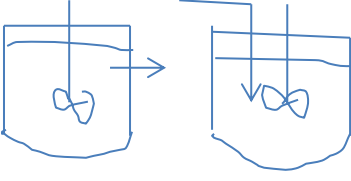
Ce cours se propose de donner les principes de base sur le fonctionnement et la modélisation des réacteurs chimiques homogènes et des systèmes réactionnels.

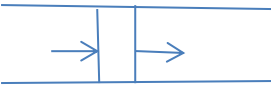
Toute étude rationnelle commence par une classification, une classification nécessite le choix d'un critère de classification :

I-1 classification des réactions chimiques

CRITERE	TYPE DE REACTIONS	EXEMPLE INDUSTRIELS
Nombre de phase en présence	Homogènes → 1 phase Hétérogènes → 2 phases → 3 phases → 4 phases	Chloration de l'éthylène Grillage des pyrites (G/S) Synthèse de NH_3 (G/ S_{cat}) Hydrodésulfuration d'une coupe pétrolière (G/L/ S_{cat}) Biosynthèse des protéines (G/ $L_1/L_2/S$)
Stoechiométrie	A stoechiométrie simple A stoechiométrie multiple	Synthèse de NH_3 , SO_3 Chloration du benzène
Equilibre	Irréversibles réversibles	Polymérisation du styrène Synthèse du méthanol, de l'urée
Thermicité	Athermiques → $\Delta H \approx 0$ Endothermique → $\Delta H > 0$ Exothermique → $\Delta H < 0$	Estérification de l'éthanol Déshydrogénation de l'étylbenzène en styrène Oxydation de l'ortho-xylène en anhydride phthalique

I-2 Classification des réacteurs chimiques

CRITERE	TYPE DE REACTEUR	EXEMPLES INDUSTRIELS
Circulation du mélange réactionnel	<u>Réacteur fermé</u>  Pas d'échange de matière avec l'extérieur <u>Réacteur semi-fermé</u>  Une partie de la charge est ajoutée ou extraite au cours de la réaction <u>Réacteur ouvert</u>  La charge circule dans le réacteur	Polymérisation, chimie fine Chlorations organiques Synthèse et traitement des intermédiaires pétrochimiques de gros tonnage
Evolution dans le temps	Fonctionnement en régime transitoire Fonctionnement en régime permanent	Réacteurs discontinus Marche continue des réacteurs ouverts
Degré de mélange (cas extrêmes)	<u>Réacteur parfaitement agité</u>  Composition uniforme  <u>Réacteur en écoulement piston</u>	Sulfonations, nitrations Polymérisations Réacteurs tubulaires

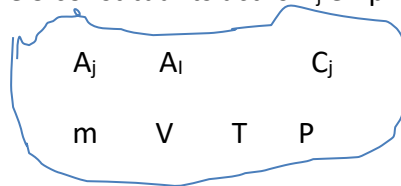
	<p>Progression de la charge en tranches successives a l'intérieur du réacteur à la manière de la progression d'un piston dans un cylindre (mélange Zéro)</p> 	<p>homogènes en régime turbulent</p> <p>Réacteurs catalytiques tubulaires à lits fixe</p>
Mise au contact des phases	<p>Co-courant ↑↓</p> <p>Contre-courant ↓↓ ↑↑</p> <p>Courants croisés → ↓</p>	<p>Hydrodésulfuration catalytique</p> <p>Absorption réactive d'un gaz</p> <p>Combustion du charbon sur sole</p>

Chapitre II : Description de l'évolution d'un mélange réactionnel, stœchiométrie et vitesse des réactions

L'objectif de ce chapitre est de définir les grandeurs permettant de décrire quantitativement l'état d'un mélange réactionnel, il expose donc le langage qui sera utilisé dans la suite de cours, les notations sont celles recommandées par la fédération européenne de génie chimique.

II-1 Phase isolée (système fermé)

Soit une phase isolée de masse m et de volume V qui est le siège d'une réaction chimique entre S constituants actifs A_j en présence d'inertes A_i



L'état de cette phase est défini si on connaît la pression P , la température T et la composition chimique en tous points. Dans ce système fermé qui n'échange pas de matière avec l'extérieur, la composition supposée uniforme peut être repérée par :

- Les nombres de moles n_j des constituants A_j et le nombre de moles d'inertes n_i .
- Les masses des constituants $m_j = n_j M_j$ et m_i .
- Les concentrations molaires volumiques $C_j = n_j / V$
- Les concentrations molaires massiques $C'_j = n_j / m$
- Les titres molaires vrais $x_j = n_j / n$

n est le nombre de moles total $n = \sum_j n_j + n_i$

- Les masses volumiques partielles $\rho_j = m_j / V$.
- La masse volumique totale est $\rho = \sum_j \rho_j + \rho_i$
- Les titres massiques $w_j = m_j / m = \rho_j / \rho$.
- Pressions partielles $p_j = P x_j = C_j R T$ Phase gazeuse parfaite

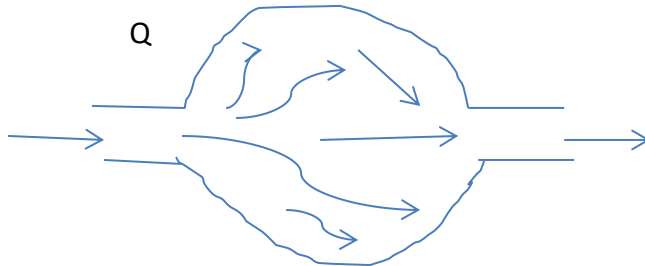
En génie chimique, on utilise des grandeurs molaires, étant donné que les réactions chimiques mettent en jeu des transformations de molécules.

L'évolution de la phase réactionnelle est rapportée à un état de **référence d'indice zéro** qui peut être à l'entrée ou un état fictif. Dans l'état de référence la température est T_0 , la pression est P_0 , les nombres de moles sont n_{j0} pour les constituants actifs est n_i pour les constituants inertes.

Dans la suite de cours, plusieurs grandeurs joueront un rôle important :

- le nombre total de moles des constituants actifs dans l'état de référence $n_0 = \sum_j n_{j0}$
- les pseudo-titres molaires partiels $y_j = n_j/n_0$.
- le rapport d'inertes dans l'état de référence $I = n_I/n_0$

II-2 Phase en écoulement (système ouvert) convectif



- flux ou débit volumique Q : volume de mélange traversant la section d'entrée Ω dans l'unité de temps.
- Densité de flux volumique : $u = Q/\Omega$ vitesse linéaire d'écoulement.
- Le flux ou débit massique $Q_m = Q\rho$ masse de mélange traversant la section d'entrée Ω dans l'unité de temps.
- Les flux ou débits molaires : nombre de moles traversant la section d'entrée Ω dans l'unité de temps, F_j pour les constituants actifs et F_I pour les inertes, soit au total $F = \sum_j F_j + F_I$.

Les densités de de flux molaires pour une phase en écoulement de composition uniforme dans la section droite sont, $F_j/\Omega = uC_j$

- Les flux ou débits massiques des constituants actifs $Q_{mj} = Q\rho_j = Q_m w_j$ ou des inertes $Q_{mI} = Q\rho_I = Q_m w_I$.

Dans l'état de référence indice zéro, les flux sont F_{j0} pour les actifs et F_I pour les inertes.

II-3 : Avancement d'une réaction a stœchiométrie unique (ou réaction simple)

La stœchiométrie d'une réaction chimique détermine les proportions suivant lesquelles réagissent ou se forment les différents constituants. Elle se traduit par une équation de bilan qui indique les nombres de moles consommées et produites

Exemple : $4 \text{HCl} + \text{O}_2 = 2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$



Dans le cas général, les constituants A_j sont les constituants actifs de la réaction et par convention on écrit : $\sum_j \nu_j A_j = 0$, ν_j est le coefficient stœchiométrique du constituant A_j

Par convention : $\nu_j < 0$ Pour les réactifs,

" > 0 Pour les produits

$\nu_j = 0$ pour les inertes, solvants et catalyseurs.

II-3.1 Système fermé

- a- **Taux de conversion x** : C'est le taux de la fraction initiale transformé et caractérise l'un des réactifs, en général le réactif clé. Si A_1 est le réactif clé, son taux de conversion est :

$$x = (n_{10} - n_1)/n_{10}$$

n_1 et n_{10} : nombre de moles respectif de A_1 au temps t et à l'état initial

- b- **Avancement chimique ξ** :

L'avancement chimique ξ à un moment donné de l'évolution du mélange est relié au nombre de mole n_j par un vecteur colonne de la forme :

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

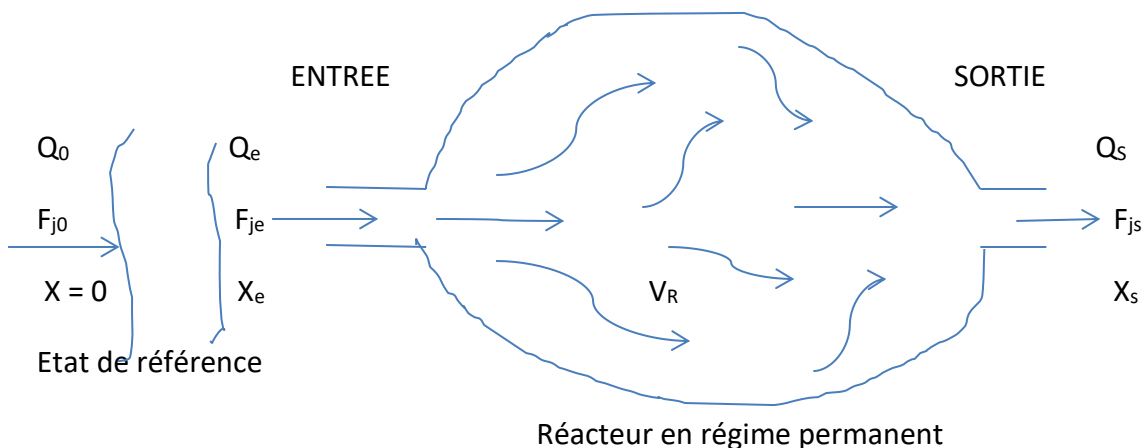
- c- **Avancement généralisé de la réaction X** : il caractérise la réaction chimique

$$n_j = n_{j0} + \nu_j n_0 X = n_{j0} + \nu_j \xi$$

$n_0 = \sum_j n_{j0}$ nombre de moles total des constituants actifs dans l'état de référence

II-3.2 Système ouvert en régime permanent

L'état de référence peut être à l'entrée du système ou un état fictif situé en amont



En tout point de réacteur, on peut écrire :

$$F_j = F_{j0} + \nu_j F_0 X = F_{j0} + \nu_j \xi$$

$$F_0 = \sum_j F_{j0}$$

Entre l'entrée et la sortie du réacteur :

$$F_{js} = F_{je} + \nu_j F_0 (X_s - X_e)$$

Toutes les définitions en système fermé sont transposables en système ouvert en régime permanent en substituant le nombre de mole par le débit molaire, le volume par le débit volumique et la masse par le débit massique.

II-4 : Réactions à stœchiométrie multiple

Les réactions complexes ou a stœchiométries multiples sont un amalgame de plusieurs réactions successives et /ou parallèles qui se passe en plusieurs étapes entre plusieurs constituants, on les schématise par :

$$\sum_{j=1}^S v_{ij} A_j = 0, \quad i=1,R \text{ (indice des stades de réactions) et } j=1,S \text{ (indice des constituants)}$$

v_{ij} est le coefficient stœchiométrique du constituant A_j dans la réaction de rang i
 $v_{ij} < 0$ s'il s'agit d'un réactif

➤ 0 s'il s'agit d'un produit

$=0$ pour les Inertes, catalyseurs et solvants.

Les constituants A_j interviennent simultanément dans plusieurs réactions.

II-4-1 Avancement d'un système de réactions simultanées

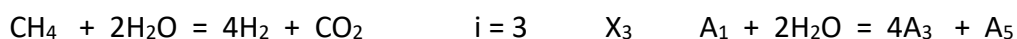
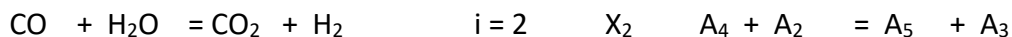
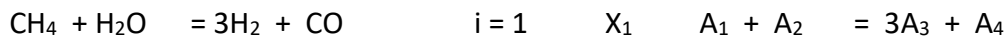
II-4.1 Système fermé

Une variation dn_j moles du constituant A_j est le résultat de la contribution de toutes les réactions impliquant A_j :

$$dn_j = \sum_{i=1}^R v_{ij} d\xi_i = n_0 \sum_{i=1}^R v_{ij} dX_i$$

$$\longrightarrow n_j = n_{j0} + \sum_{i=1}^R v_{ij} \xi_i = n_{j0} + n_0 \sum_{i=1}^R v_{ij} X_i$$

Exemple : Réformage du méthane à la vapeur d'eau :



$$n_j = n_{j0} + n_0 \sum_{i=1}^R v_{ij} X_i \quad n_0 = \sum_j n_{j0}$$

$$n_1 = n_{10} - n_0 X_1 - n_0 X_3$$

$$n_4 = \cancel{n_{40}} + n_0 X_1 - n_0 X_2$$

$$n_2 = n_{20} - n_0 X_1 - n_0 X_2$$

$$n_5 = \cancel{n_{50}} + n_0 X_3$$

$$n_3 = \cancel{n_{30}} + 3n_0 X_1 + n_0 X_2 + 4 n_0 X_3$$

II-4.2 Système ouvert

$$\longrightarrow F_j = F_{j0} + \sum_{i=1}^R v_{ij} \xi_i = F_{j0} + F_0 \sum_{i=1}^R v_{ij} X_i$$

Entre l'entrée et la sortie du système :

$$F_{js} = F_{je} + \sum_{i=1}^R v_{ij} (\xi_{is} - \xi_{ie}) = F_{je} + F_0 \sum_{i=1}^R v_{ij} (X_{is} - X_{ie})$$

II-5 Expression du volume, du débit, des concentrations et des pressions partielles en fonction des avancements

II-5.1 Système fermé (phase gazeuse fermée)

II-5.1.1 Réaction simple $\sum_j v_j A_j = 0$

Soit un mélange gazeux parfait comportant n_i moles d'inertes, alors $PV = nRT$

$$\begin{aligned} \longrightarrow V &= nRT/P = \left(\sum_{j=1}^S n_j + n_i \right) RT/P = \left(\sum_{j=1}^S (n_{j0} + v_j n_0 X) + n_i \right) RT/P \\ &= (n_i + n_0 + n_0 X \sum_{j=1}^S v_j) RT/P \\ &= (RT/P) (n_i + n_0 + n_0 X \Delta v) \quad \text{-----(1)} \end{aligned}$$

Dans l'état de référence, $X = X_0 = 0$, alors :

$$V_0 = (RT_0/P_0) (n_i + n_0) \quad \text{-----(2)}$$

$$\begin{aligned} (1)/(2) \longrightarrow V/V_0 &= (RT/P) (n_i + n_0 + n_0 X \Delta v) / (RT_0/P_0) (n_i + n_0) \\ &= ((n_i + n_0 + n_0 X \Delta v) / (n_i + n_0)) P_0 T / P T_0 \\ &= (1 + n_0 X \Delta v / (n_i + n_0)) P_0 T / P T_0 = P_0 T / P T_0 (1 + n_0 X \Delta v / (1 + n_i/n_0)) \\ &= \beta (1 + \alpha X) \end{aligned}$$

$$\longrightarrow V = \beta V_0 (1 + \alpha X) \quad \text{dans laquelle :}$$

$\beta = P_0 T / P T_0$ Facteur de dilatation physique

$\alpha = \Delta v / (1 + I)$ Facteur d'expansion chimique

$I = n_i / n_0$ Rapport d'inertes dans l'état de référence

Pour les concentrations molaires volumiques, on obtient l'expression :

$$\begin{aligned} C_j &= n_j / V = (n_{j0} + v_j n_0 X) / \beta V_0 (1 + \alpha X) = n_0 (n_{j0}/n_0 + v_j X) / \beta V_0 (1 + \alpha X) \\ &= C_0 (y_{j0} + v_j X) / \beta (1 + \alpha X) \end{aligned}$$

Les titres molaires vrais sont :

$$x_j = n_j/n = (n_{j0} + \nu_j n_0 X) / (n_1 + n_0 (1 + X \Delta v)) = (y_{j0} + \nu_j X) / (1 + I + X \Delta v)$$

→ $x_j = 1/(1 + I) \cdot (y_{j0} + \nu_j X) / (1 + \alpha X)$ constituants actifs

pour les constituants inertes, on pose dans l'équation précédente $\nu_j = 0$ et $y_{j0} = n_i/n_0 = 0$

→ $x_i = I/(1 + I)(1 + \alpha X)$

Alors : $p_j = P x_j$ et $p_i = P x_i$

II-5.1.1 Réaction à stœchiométrie multiple $\sum_{j=1}^S \nu_{ij} A_j = 0$

$$V = \beta V_0 (1 + \sum_{i=1}^R \alpha_i X_i)$$

II-5.2 Système ouvert (phase gazeuse en écoulement) en régime permanent

Système fermé

$$PV = nRT$$

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

système ouvert

$$PQ = FRT$$

$$Q = \beta Q_0 (1 + \alpha X)$$

Dans le cas d'un système de réactions simultanées

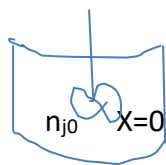
$$Q = \beta Q_0 (1 + \sum_{i=1}^R \alpha_i X_i)$$

II-6 Vitesses des réactions chimiques

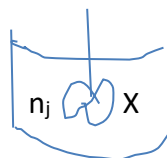
II-6.1 Définition

La vitesse d'une réaction chimique est la quantité de matière transformée par unité de temps et par unité d'une extensité (volume, masse, surface etc ...). C'est une fonction d'état qui s'exprime en fonction de la composition locale et instantanée en mélange réactionnel, et des variables d'état physiques T et P.

Soit à mettre en œuvre dans un système fermé uniforme une réaction simple
 $\sum_{j=1}^S \nu_j A_j = 0$ entre S espèces A_j



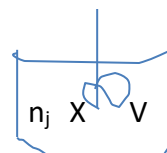
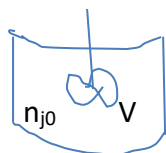
$t = 0$



$t \neq 0$

$$n_j = n_{j0} + \nu_j \xi = n_{j0} + \nu_j n_0 X \text{ -----(1)}$$

On refait l'expérience dans les mêmes conditions et dans le même système et on l'arrête à un temps $t + \Delta t$



$$t = 0, X = 0 \quad t \neq 0 \quad n_j + \Delta n_j = n_{j0} + v_j (\xi + \Delta \xi) = n_{j0} + v_j n_0 (X + \Delta X) \quad \text{----(2)}$$

$$(2) - (1) \Rightarrow \Delta n_j = v_j \Delta \xi$$

$$\text{On fait tendre } \Delta t \rightarrow 0 \quad \text{soit donc } dt, \quad \Rightarrow dn_j = v_j d\xi$$

$$\Rightarrow dn_j/dt = v_j d\xi/dt$$

$$\Rightarrow 1/V (dn_j/dt) = v_j (1/V \cdot d\xi/dt) = v_j r$$

$$\Rightarrow dn_j/dt = v_j r V \Rightarrow r = (1/v_j) \cdot (1/V) \cdot dn_j/dt$$

r : vitesse de la réaction rapporté à l'unité de volume réactionnel

$$1/V \cdot dn_j/dt = 1/V \cdot d(V C_j)/dt = dC_j/dt + C_j d \ln V/dt$$

$$\text{Si } V = \text{Cte, alors } 1/V \cdot dn_j/dt = dC_j/dt$$

$$\text{Dans le cas d'une réaction complexe } \sum_{i=1}^R v_{ij} A_j = 0,$$

$$j=1, S \rightarrow \text{indice des substances (constituants)}$$

$$i=1, R \rightarrow \text{indice des stades de réactions}$$

$$dn_j/dt = \sum_{i=1}^R v_{ij} (r_i V) = V \sum_{i=1}^R v_{ij} r_i = V R_j$$

$$R_j = \sum_{i=1}^R v_{ij} r_i \text{ débit net de production des constituants}$$

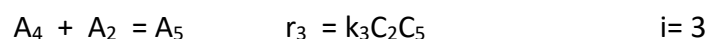
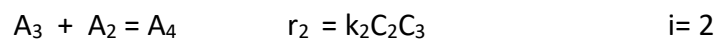
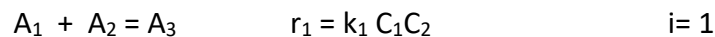
II-6.2 Vitesses d'apparition et de disparition des constituants

$$\text{Soit une transformation chimique décrite par : } \sum_{j=1}^S v_{ij} A_j = 0$$

$$r_j = dn_j/dt = V \sum_{i=1}^R v_{ij} r_i$$

$i=1, R$ (indice des stades de réactions) et $j=1, S$ (indice des substances ou constituants)

Exemple :



$$dC_1/dt = -k_1 C_1 C_2$$

$$dC_2/dt = -k_1 C_1 C_2 - k_2 C_2 C_3 - k_3 C_2 C_5 = -(k_1 C_1 + k_2 C_3 + k_3 C_5) C_2$$

$$dC_3/dt = k_1 C_1 C_2 - k_2 C_2 C_3 = (k_1 C_1 - k_2 C_3) C_2$$

$$dC_4/dt = k_2 C_2 C_3 - k_3 C_2 C_4 = (k_2 C_3 - k_3 C_4) C_2$$

$$dC_5/dt = k_3 C_2 C_4$$

II-6.2 Lois cinétiques (rappels)

L'établissement d'une loi cinétique représentative est une étape importante dans le développement d'un procédé.

II-6.2.1 Ordre d'une réaction

Les ordres de réactions sont données expérimentales, valables dans un certain domaine de concentration, de température et de pression.

Pour une réaction irréversible,

$$r = kF(C_j) = k_0 e^{-E/RT} \cdot F(C_j)$$

E étant l'énergie d'activation de la réaction, c'est une barrière énergétique que doivent franchir les réactifs afin de voir leurs structures se modifier et devenir produits (énergie minimale qu'il faudrait fournir à une réaction pour que la majorité des collisions entre les particules soit efficaces pour que la réaction puisse avoir lieu)

Plus E est petit plus la réaction est facile à se réaliser, ce qui se traduit par une température faible, et plus E est élevé, plus la réaction demande de l'énergie pour se réaliser, ce fait se traduit par une température élevée.

K_0 est le facteur pré exponentiel qui est la limite de k lorsque la température tend vers l'infini est traduit le nombre de chocs efficaces entre les particules, R est la constante des gaz parfaits et T la température en °K.

$$\ln k = \ln K_0 - E/RT$$

Si $T \uparrow \Rightarrow k \uparrow \Rightarrow r \uparrow$ et inversement

$$F(C_j) = \sum_j C_j^{\alpha_j} \quad \alpha_j \text{ est l'ordre partiel par rapport à } A_j$$

Exemple : $a_1 A_1 + a_2 A_2 \xrightarrow{k} \text{produits} \quad r = k C_1^{\alpha_1} \cdot C_2^{\alpha_2} = -dC_1/dt$

Si la réaction est réversible $\xrightleftharpoons[k_2]{k_1} \quad r = r_1 - r_2$

r_1 est la vitesse du processus direct et r_2 celle du processus inverse

$$r = r_1 - r_2 = 0 \text{ à l'équilibre}$$

II-6.2.2 Compatibilité avec la loi d'action de masse

Considérons la réaction équilibrée $A_1 + \nu_2 A_2 \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} \nu_3 A_3$

A l'équilibre, la thermodynamique impose que : $(C_{A3})_e^{v3} / ((C_{A1})_e (C_{A2})_e^{v2}) = K_C$ ---(1)

D'autre part, à l'équilibre, $r = r_1 - r_2 = 0$, d'où :

$$r = k_1(C_{A1})_e^{\alpha1} (C_{A2})_e^{\alpha2} - k_2(C_{A3})_e^{\alpha3} = 0 \quad \longrightarrow \quad k_1(C_{A1})_e^{\alpha1} (C_{A2})_e^{\alpha2} / k_2(C_{A3})_e^{\alpha3} = 1$$

$$\longrightarrow (C_{A3})_e^{\alpha3} / ((C_{A1})_e^{\alpha1} (C_{A2})_e^{\alpha2}) = k_1/k_2 \text{ ---(2)}$$

La compatibilité entre (1) et (2) implique que :

$$\alpha3/v3 = \alpha1 = \alpha2/v2 = N$$

Alors $k_1/k_2 = K_C^N$

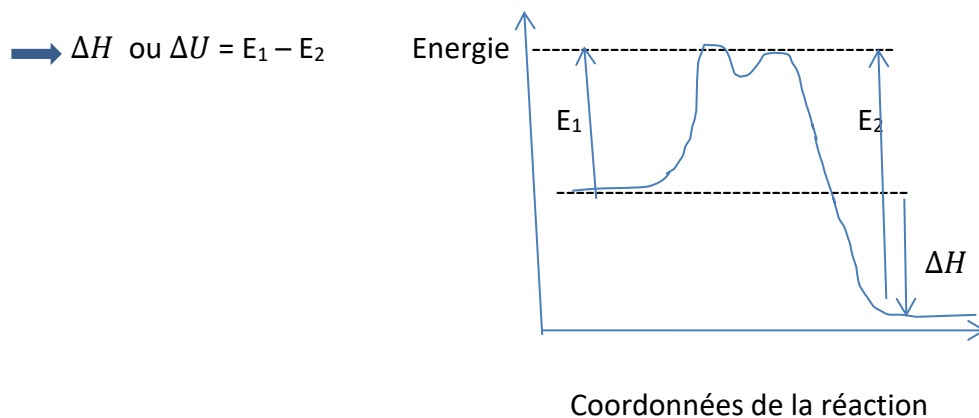
Si la vitesse du processus direct est connue, on peut utiliser la relation de compatibilité pour déterminer la vitesse du processus inverse si elle est inconnue

II-6.3 Influence de la température sur la vitesse d'une réaction

Dans une réaction **équilibrée**, $k_1/k_2 = K_C$ (concentrations) ou K_P (pressions partielles)

$$K_1 = k_{01}e^{-E_1/RT^2} \quad \text{et} \quad K_2 = k_{02}e^{-E_2/RT^2}$$

D'après Vant' Hoff : $d\ln K_C/dT = \Delta U/RT^2$ et $d\ln K_P/dT = \Delta H/RT^2$



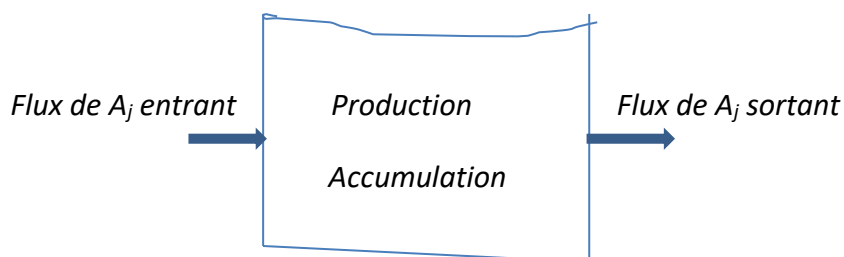
La différence des énergies d'activation des processus direct et inverse est égale à l'enthalpie ou à l'énergie interne de réaction

CHPITRE III BILANS DE MATIERE DANS LES REACTEURS CHIMIQUES IDEAUX

L'objectif de ce chapitre est d'apprendre à écrire les équations de bilan dans les réacteurs idéaux, ces derniers constituent les briques élémentaires pour décrire ou construire des modèles complexes et permettent d'approcher le fonctionnement des réacteurs réels industriels. L'expérience montre, que leurs modèles mathématiques sont applicables à un grand nombre de réactions industrielles.

III-1 Formulation générale des bilans

Soit une phase réactionnelle siège d'une réaction chimique et capable d'échanger de la matière avec l'extérieur, et faisons le choix d'un constituant A_j



La conservation de la matière exige qu'à chaque moment :

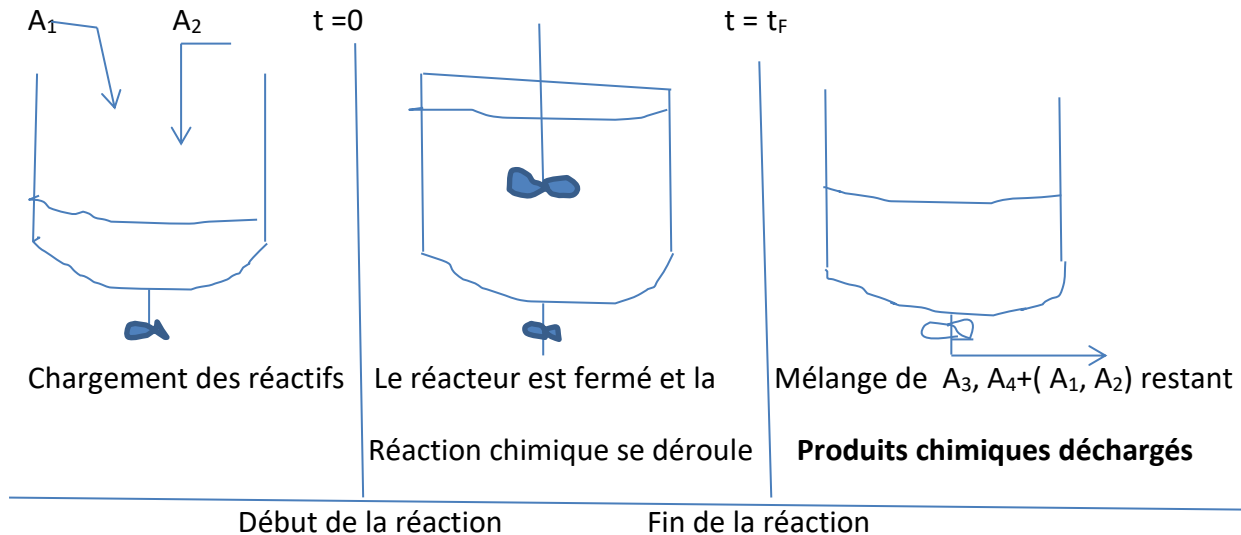
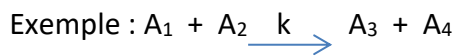
Flux de A_j entrant + Débit de production de A_j = Flux de A_j sortant + Débit d'accumulation de A_j

Nous allons exploiter cette écriture pour trouver les modèles mathématiques de différents types de réacteurs idéaux :

- *Le réacteur fermé uniforme ou parfaitement agité fermé*
- *Le réacteur semi-fermé (semi-ouvert) uniforme*
- *Le réacteur ouvert uniforme ou parfaitement agité ouvert*
- *Le réacteur en écoulement piston*

Le terme uniforme signifie l'absence de gradient macroscopique de concentration et de température dans tout le volume réactionnel

III-2 REACTEUR FERME UNIFORME (parfaitement agité fermé) : *Batch reactor*

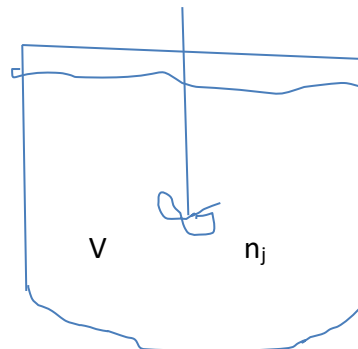


Soit un réacteur fermé uniforme de volume V qui est le siège d'une réaction chimique en présence de A_j constituants ($j=1, S$), le bilan molaire de A_j s'écrit :

Production = Accumulation dans le volume V

$$V R_j = dn_j/dt$$

R_j : Débit net de production de A_j



III-2.1 Réaction simple $\sum_{j=1}^S \nu_j A_j = 0$

Dans ce cas $R_j = \nu_j r$ r étant la vitesse de la réaction

Alors : $\nu_j r V = dn_j/dt$

Or : $n_j = n_{j0} + \nu_j n_0 X = n_{j0} + \nu_j \xi \Rightarrow dn_j/dt = \nu_j n_0 dX/dt = \nu_j d\xi/dt$

$$\Rightarrow t = \int_{X_d}^{X_f} n_0 dX / r V = \int_{X_d}^{X_f} n_0 dx / \beta V_0 (1 + \alpha X) r = C_0 \int_{X_d}^{X_f} dx / \beta (1 + \alpha X) r$$

C'est le temps nécessaire pour faire passer l'avancement généralisé de X_d à X_f

Pour le calcul de t , on doit connaître :

- Les conditions physiques P et T
- La loi de vitesse $r(X, P, T)$

Si les conditions physiques varient en fonction du temps, on doit ajouter à l'équation différentielle précédente, l'équation de bilan thermique.

Exemple Soit à mettre en œuvre, la réaction du 1^{er} ordre suivante en milieu liquide isotherme et sans dilatation :



$$\begin{array}{ccc}
 t=0 & n_{A0} & C_{A0} \\
 t \neq 0 & n_{A0} - n_{A0}x & C_{A0} - C_{A0}x
 \end{array}$$

$$-rV = dn_A/dt = -kC_A V = -kn_A = kn_{A0}(1-x) = d(n_{A0}(1-x))/dt = -n_{A0}dx/dt$$

$$\longrightarrow \int_0^x dx/(1-x) = \int_0^t k dt \longrightarrow -\ln(1-x) = kt \longrightarrow x = 1 - e^{-kt}$$

$$x = (n_{A0} - n_A)/n_{A0} = (C_{A0} - C_A)/C_{A0} = 1 - C_A/C_{A0}, C_A = n_A/V$$

$$-kC_A V = d(C_A V)/dt \longrightarrow \int_{C_{A0}}^{C_A} dC_A/C_A = -k \int_0^t dt \longrightarrow \ln C_A - \ln C_{A0} = -kt \longrightarrow C_A = C_{A0} e^{-kt}$$

III-2.2 Réaction complexe $\sum_{i=0}^R \nu_{ij} A_j = 0$,

$$dn_j/dt = \sum_{i=0}^R \nu_{ij} (r_i V) = V \sum_{i=0}^R \nu_{ij} r_i = V R_j$$

$$\text{Or } n_j = n_{j0} + \sum_{i=1}^R \nu_{ij} \xi_i = n_{j0} + n_0 \sum_{i=1}^R \nu_{ij} X_i$$

$$\longrightarrow dn_j/dt = \sum_{i=0}^R \nu_{ij} (r_i V) = \sum_{i=1}^R \nu_{ij} d\xi_i/dt = n_0 \sum_{i=1}^R \nu_{ij} dX_i/dt$$

Et si les réactions sont indépendantes, alors : $r_i V = d\xi_i/dt = n_0 dX_i/dt$ $i=1, R$

On aura donc R équations différentielles à résoudre.

III-3 Rappels sur la transformation de Laplace

Soit $f(t)$ une fonction réelle, $t > 0$

$$\mathcal{L}\{f(t)\} = F(s) = \lim_{\varepsilon} \int_{\varepsilon}^T f(t) e^{-st} dt = \int_0^{\infty} f(t) e^{-st} dt \quad 0 < \varepsilon < T$$

est la transformée de Laplace de $f(t)$, s est une variable complexe définie pour $s = \sigma + j\varepsilon$

avec $j = \sqrt{-1}$, t représente toujours le temps

III-3.1 Inversion de la transformée de Laplace

Soit $F(s)$ la transformée de Laplace de $f(t)$, $t > 0$

$$\mathcal{L}^{-1}\{F(s)\} = f(t) = 1/2\pi j \int_{c-j\infty}^{c+j\infty} F(s) e^{st} ds, \quad j = \sqrt{-1}, c > \sigma_0$$

III-3.2 table élémentaire de la transformée de Laplace

	Fonction dépendant du temps	Transformé de Laplace
Impulsion unité	$\delta(t)$	1
Echelon unité	$u(t)$	$1/s$
Rampe unité	t	$1/s^2$
Polynôme	t^n	$n! / s^{n+1}$
Exponentielle	e^{-at}	$1/(s + a)$

III-3.3 Propriétés

$$\mathcal{L} \{ df/dt \} = s F(s) - f(0^+)$$

$$\mathcal{L} \int_0^t f(\tau) d\tau = F(s)/s$$

$$f(0^+) = \lim_{t \rightarrow 0} f(t) = \lim_{s \rightarrow \infty} sF(s) \quad t > 0$$

$$f(\infty) = \lim_{t \rightarrow \infty} f(t) = \lim_{s \rightarrow 0} sF(s) \quad t > 0$$

$$\mathcal{L} \{ f(t/a) \} = a F(as)$$

$$\mathcal{L}^{-1} F(s/a) = af(at) \quad \mathcal{L}^{-1} F(s) = f(t)$$

$$\mathcal{L} \{ f(t - T) \} = e^{-sT} F(s) \quad F(s) = \mathcal{L} \{ f(t) \}$$

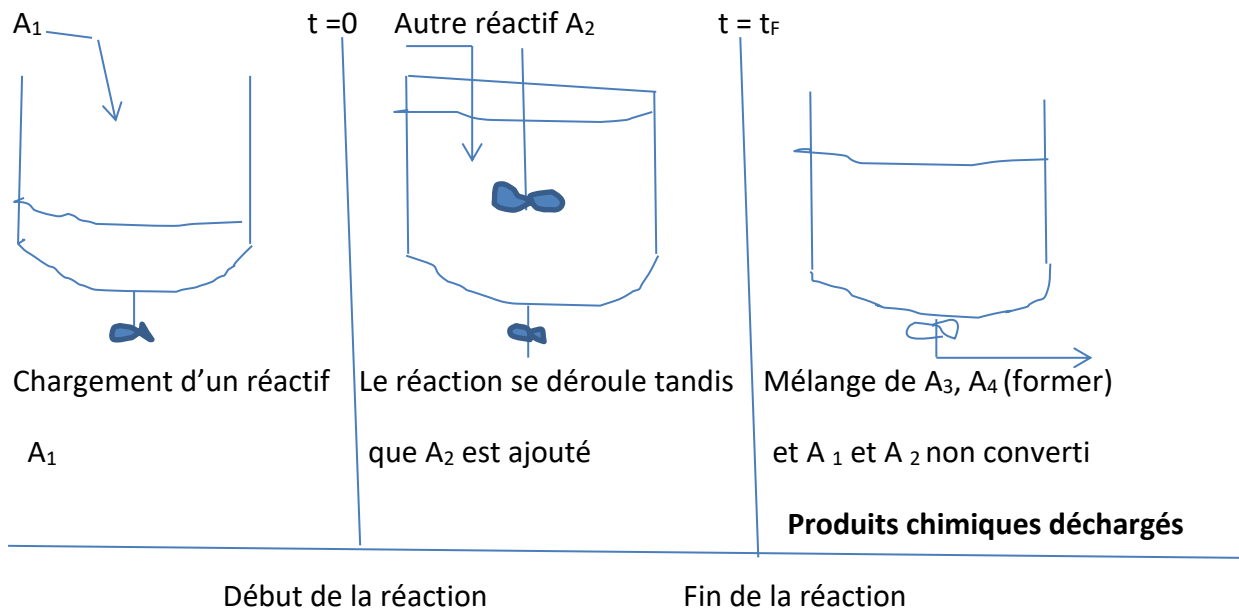
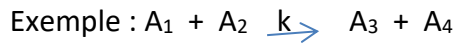
$$f(t - T) = 0 \quad t \leq T$$

$$\mathcal{L} \{ e^{-at} f(t) \} = F(s + a)$$

Si $f_1(t) = \mathcal{L}^{-1} F_1(s)$ et $f_2(t) = \mathcal{L}^{-1} F_2(s)$

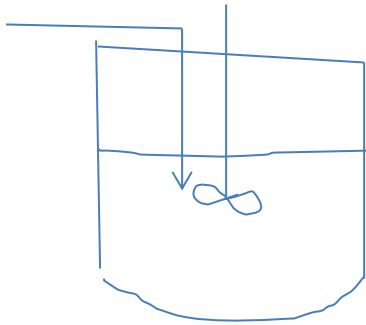
Alors : $b_1 f_1(t) + b_2 f_2(t)$ est la transformée inverse de $b_1 F_1(s) + b_2 F_2(s)$

II-4 Réacteur semi-fermé uniforme (semi batch reactor)



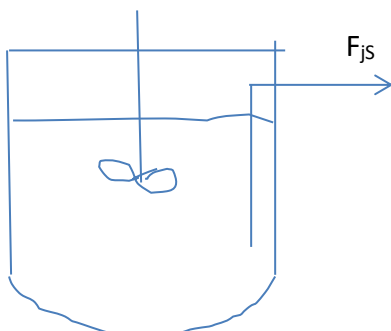
III-4.1 Réaction simple $\sum_{j=1}^S \nu_j A_j = 0$

Si le constituant A_j est ajouté au cours de l'opération avec un flux molaire F_{je} :



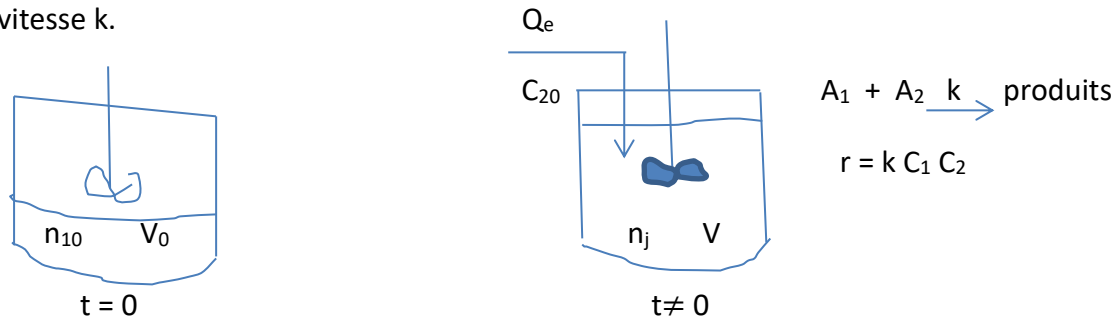
$$F_{je} + V R_j = dn_j/dt$$

Et si le constituant A_j est extrait du mélange au cours de l'opération avec un flux molaire F_{js}



$$0 + V R_j = F_{js} + dn_j/dt$$

Exemple : Un réacteur semi-fermé uniforme contient initialement n_{10} moles d'un constituant liquide A_1 , on lui ajoute progressivement avec un débit volumique Q_e un constituant liquide A_2 , de concentration C_{20} . A_1 et A_2 réagissent selon une loi cinétique du 2^{èm} ordre de constante de vitesse k .



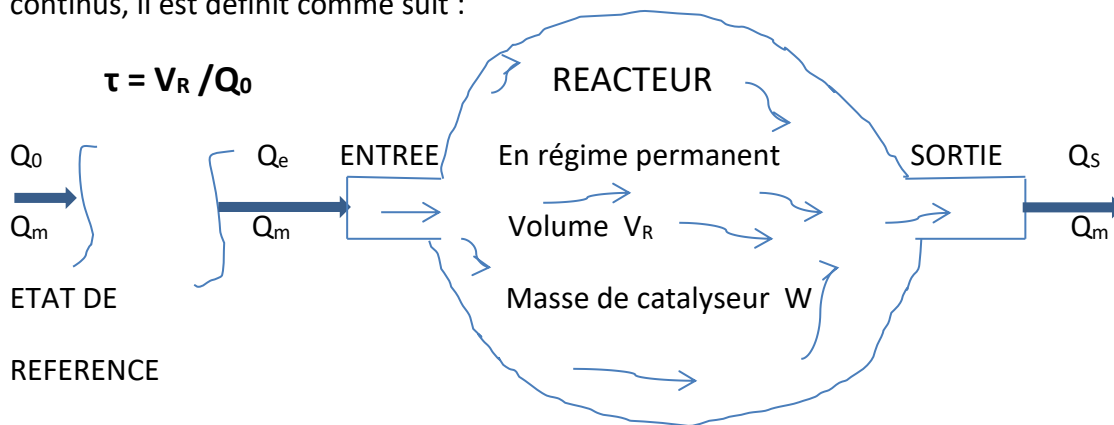
Bilan molaire de A : $Q_e C_{10} - k C_1 C_2 V = d(C_1 V)/dt$

Le constituant A_2 reste dans le réacteur : $-k C_1 C_2 V = d(C_2 V)/dt$

Par suite de l'addition de A_2 le volume change : $V = V_0 + \int_0^t Q_e dt$

III-5 Temps de passage dans les réacteurs ouverts en régime permanent

Le temps de passage τ (space time) mesure la capacité de traitement des réacteurs continus, il est défini comme suit :



Dans les applications, $Q_0 = Q_e$ et le temps de passage apparait alors comme le temps nécessaire de faire passer dans le réacteur un volume mélange égal à son propre volume (temps de remplissage), c'est le cas généralement des mélanges liquides .

L'inverse de τ s'appelle la vitesse spatiale s (space velocity) :

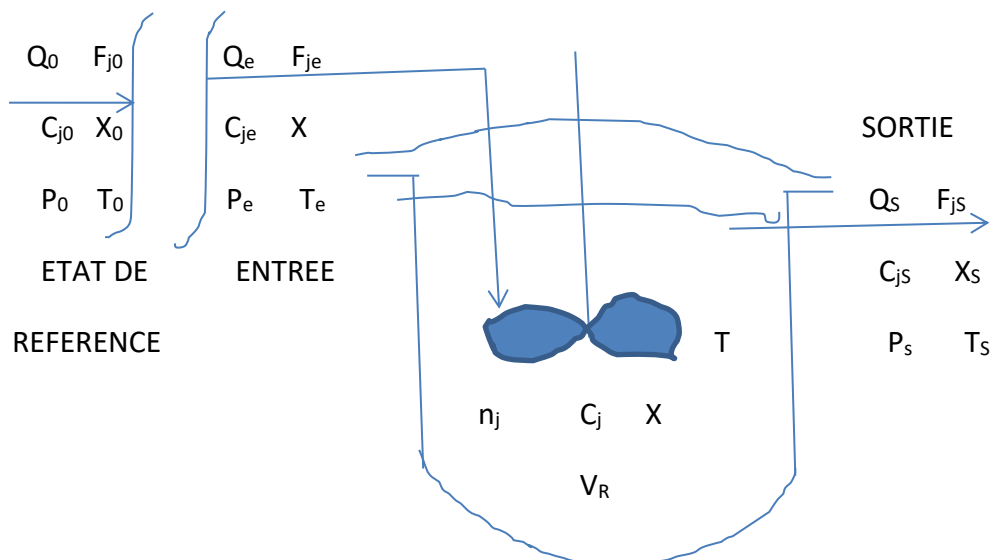
$$s = Q_0 / V_R = 1/\tau$$

Dans les réacteurs biologiques, on utilise une autre expression de s

VVH : volume de la charge liquide entrant dans le réacteur par volume de réacteur et par heure.

III-6 LE REACTEUR PARFAITEMENT AGITE OUVERT OU REACTEUR OUVERT UNIFORME (Continuous Stirred (flow) Tank Reactor) " CSTR "

Ce réacteur se caractérise par une composition et température et un état instantané du mélange réactionnel parfaitement **uniforme** dans tout le volume, les réactifs introduits sont mélangés dans un temps très court et la recirculation interne est telle que le temps mis par une molécule pour aller d'un point quelconque du réacteur à un autre est négligeable devant le temps de passage du réacteur. Le courant de matière sortant a la même composition instantanée et température que le mélange réactionnel. *C'est un réacteur **sans** gradient de température et de **gradient** de concentration.*



L'uniformité de la composition et de la température $\longrightarrow C_{js} = C_j, X_s = X, T_s = T$

Le bilan molaire du constituant A_j s'écrit :

$$F_{je} + V_R R_j = F_{js} + \frac{dn_j}{dt}$$

III-6.1 REACTION SIMPLE

Si r est la vitesse de la réaction rapportée à l'unité de volume de réacteur, alors :

$$F_{je} + v_j r V_R = F_{js} \longrightarrow F_{js} - F_{je} = v_j r V_R$$

$$\text{Or } F_{js} = F_{je} + v_j F_0 (X_s - X_e) \longrightarrow F_{js} - F_{je} = v_j F_0 (X_s - X_e)$$

On obtient l'équation caractéristique du réacteur ou son modèle mathématique :

$$(X_S - X_e)/V_R = r/F_0 = r/Q_0 C_0$$

Soit $\tau = C_0 (X_S - X_e)/r$

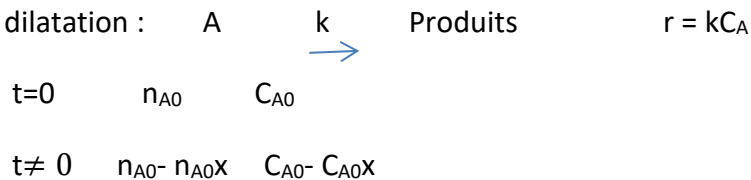
Si on utilise le taux de conversion x d'un réactif A_1 , on obtient la forme équivalente suivante :

$$(X_S - X_e)/V_R = r/F_{10} = r/Q_0 C_{10}$$

$$\tau = C_{10} (X_S - X_e)/r$$

Le modèle mathématique de ce réacteur est simple puisque c'est une équation algébrique et non pas une équation différentielle comme le cas du réacteur fermé

Exemple 1 : Soit à mettre en œuvre, la réaction du 1^{er} ordre suivante en milieu liquide isotherme et sans dilatation :



$$\tau = C_0(X_S - X_e)/r = C_0X/r \quad C_0 = C_{A0}, \quad X_S = X = x, \quad X_e = 0 \quad \text{et} \quad C_A = C_{A0} - C_{A0}x$$

$$\rightarrow \tau = C_0X/kC_{A0}(1-x) = C_0X/kC_{A0}(1-x) \rightarrow x = k\tau/(1+k\tau)$$

$$x = (C_{A0} - C_A)/C_{A0} = 1 - C_A/C_{A0} \rightarrow C_A/C_{A0} = 1 - x = 1 - k\tau/(1+k\tau)$$

$$\rightarrow C_A = C_{A0}/(1+k\tau)$$

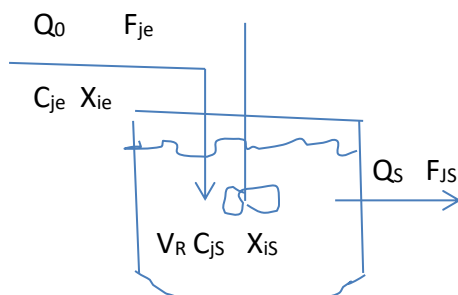
Exemple 2 : Soit la réaction $A_1 + \nu_2 A_2 \xrightarrow{k} \text{Produits}$, du 2^{em} ordre en milieu liquide isotherme, $M = C_{20}/C_{10} > 1$

$$C_1 = C_{10}(1-x), \quad C_2 = \nu_2 C_{10}(M-x), \quad r = k \nu_2 C_{10}^2 (M-x)(1-x)$$

$$\tau = C_{10}x/k\nu_2 C_{10}^2 (M-x)(1-x) \rightarrow k\tau C_{10} = \theta = x/(M-x)(1-x)$$

θ est un nombre de Damköhler qui nous donne le temps de passage nécessaire à l'obtention d'un avancement donné

III-6.2 REACTION COMPLEXE $\sum_{i=0}^R \nu_{ij} A_j = 0$,



Entrée + Production = Sortie + Accumulation

$$F_{je} + V_R \sum_{i=0}^R \nu_{ij} r_i = F_{js} + \frac{dn_j}{dt} \rightarrow$$

$$(F_{js} - F_{je})/V_R = \sum_{i=0}^R \nu_{ij} r_i \quad \text{-----}(1)$$

$$\text{On 'a : } F_j = F_{j0} + F_0 \sum_{i=0}^R \nu_{ij} X_i$$

$$\text{Entre l'entrée et la sortie du réacteur : } F_{js} = F_{je} + F_0 \sum_{i=0}^R \nu_{ij} (X_{is} - X_{ie}) \quad \text{-----}(2)$$

$$\text{De (1) et (2)} \rightarrow (X_{is} - X_{ie})/V_R = r_i/F_0 = r_i/Q_0 C_0 \quad i=1,R$$

$$\rightarrow \tau = C_0 (X_{is} - X_{ie}) / r_i$$

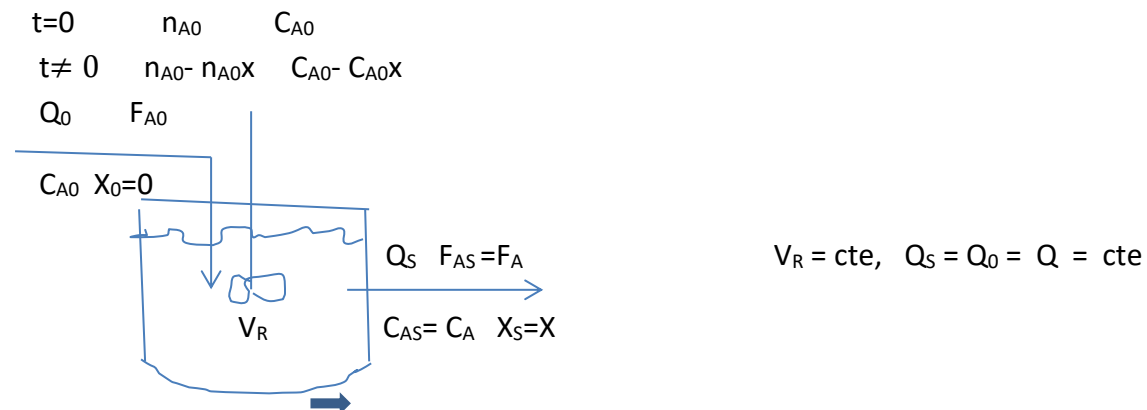
On aura donc, R équations algébriques à résoudre.

III-6.3 Réacteur agité continu en régime transitoire

Dans le cas d'une réaction simple, le bilan molaire du constituant A_j s'écrit :

$$F_{je} + V_R R_j = F_{js} + dn_j/dt$$

Traiton le cas de la réaction du 1^{er} ordre suivante en milieux liquide isotherme et sans dilution :

$$A \xrightarrow{k} \text{Produits} \quad r = kC_A$$


$$F_{A0} - V_R r = F_{AS} + dn_A/dt \quad Q_0 C_{A0} - V_R r = Q_0 C_A + d(V_R C_A)dt$$

$$\rightarrow (C_{A0} - C_A)/\tau - dC_A/dt = r \quad \text{-----}(1)$$

- Au bout d'un temps très long $\rightarrow dC_A/dt \rightarrow 0$ et $r \rightarrow (C_{A0} - C_A)/\tau$

\rightarrow Réacteur agité ouvert en régime permanent.

- $\tau \rightarrow \infty, r \rightarrow -dC_A/dt \rightarrow$ Réacteur fermé uniforme

-

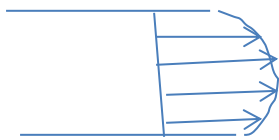
Exemple : Si $C_{A0} = cte$ et $C_A = 0$ au temps $t = 0$, l'intégration de la relation (1) donne l'expression de C_A en fonction du temps :

$$C_A = C_{A0}/(1+k\tau) (1 - e^{-t(1+k\tau)/\tau}) \xrightarrow[t \rightarrow \infty]{} C_{A0}/(1+k\tau) \quad \text{solution du régime permanent}$$

III-7 REACTEUR EN ECOULEMENT PISTON (*Plug flow reactor*)

L'écoulement est de type piston lorsque le mélange réactionnel progresse dans le réacteur par tranches parallèles et indépendantes n'échangeant pas de matière, la diffusion axial est négligeable, le mélange à l'intérieur d'une tranche est supposé parfait à cause de la grande turbulence, mais il est nul entre tranches puisqu'elles se déplacent à la même vitesse linéaire d'écoulement les variables d'état sont constantes dans toute section droite normale à l'écoulement. Le temps de séjour des particules à l'intérieur du réacteur est donc unique

III-7.1 Profil de vitesse dans un tube



Écoulement laminaire



Écoulement turbulent



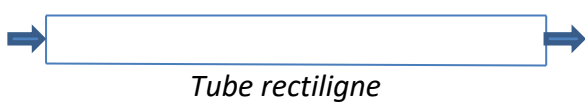
Écoulement piston

L'écoulement piston s'applique en pratique, à des réacteurs de forme tubulaire où l'écoulement est très turbulent. L'évolution ne dépend que d'un seul paramètre de l'espace mesuré normalement dans le sens d'écoulement, la progression du mélange réactionnel est à la manière de la progression d'un piston dans un cylindre.

III-7.2 Hypothèses de l'écoulement piston et dispositifs d'approche :

Réacteur tubulaire avec écoulement turbulent

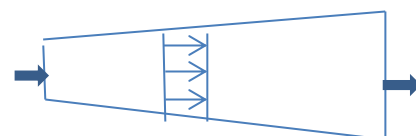
Réacteur contenant un garnissage (rend le profil de vitesse et de température suffisamment plat)



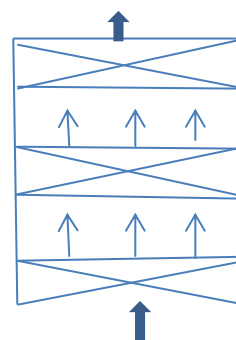
Tube rectiligne



Tube en épingle



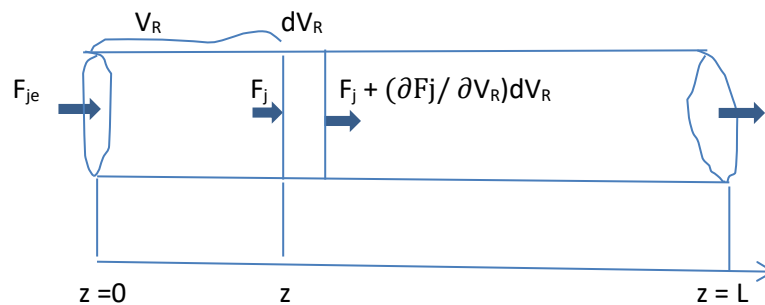
Section droite variable



III-7.3 Bilan molaire à travers un élément de volume dV_R

En régime variable, l'état du mélange réactionnel est fonction de deux variables

- 1- La position le long de l'axe de l'écoulement, repérée par z ou par le volume V_R déjà balayé
- 2- Le temps t



Le bilan instantané en flux s'écrit :

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

Flux de A_j Entrant Débit de production de A_j Flux de A_j sortant Débit d'accumulation

L'élément de volume dV_R renferme dn_j moles de $A_j \Rightarrow \frac{\partial n_j}{\partial t} = \left(\frac{\partial C_j}{\partial t}\right)dV_R$

Alors, l'équation de bilan s'écrit : $\frac{\partial F_j}{\partial V_R} + \frac{\partial C_j}{\partial t} = R_j$

Ou : $\frac{\partial(QC_j)}{\partial V_R} + \frac{\partial C_j}{\partial t} = R_j$, $F_j = Q C_j$

Q est le débit volumique local, si la section droite du réacteur $\Omega_R = \Omega_R Z$ est constante :

$$Q = u \Omega_R = F_j / C_j \Rightarrow F_j / \Omega_R = u C_j$$

Alors $\left(\frac{\partial}{\partial z}\right) (u C_j) + \frac{\partial C_j}{\partial t} = R_j$

III-7.4 Réacteur piston en régime permanent

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

III-7.4.1 Réaction simple

$$\left\{ \begin{array}{l} dF_j / dV_R = \nu_j r \Rightarrow dX / dV_R = r / F_0 = r / Q_0 C_0 \\ F_j = F_{j0} + \nu_j F_0 X \end{array} \right.$$

$$\Rightarrow V_R = F_0 \int_{X_e}^{X_S} dX/r \quad \text{Volume nécessaire pour faire passer l'avancement de } X_e \text{ à } X_S$$

$$\text{Soit donc à un temps de passage} \quad \tau = V_R/Q_0 = C_0 \int_{X_e}^{X_S} dX/r$$

Exemple : **A** \xrightarrow{k} **Produits** du 1^{er} ordre en milieu liquide isotherme indilatable

$$r = kC_A, \quad C_0 = C_{A0}, \quad X = x, \quad X_e = 0, \quad X_S = X \Rightarrow C_A = C_{A0}(1 - X)$$

$$\tau = V_R/Q_0 = C_0 \int_{X_e}^{X_S} dX/r = \tau = V_R/Q_0 = C_{A0} \int_{X_e}^{X_S} dX/(k C_{A0}(1 - X)) = 1/k \int_e^X dX/(1 - X)$$

$$\Rightarrow \tau = 1/k \ln(1/(1 - X)) \Rightarrow X = x = 1 - e^{-k\tau}$$

$$C_A = C_{A0}e^{-k\tau}$$

On remarque que (milieu indilatable) ces expressions sont similaires à ceux du réacteur fermé uniforme, le temps t dans ce dernier se trouve remplacé par le temps de passage dans le réacteur piston \Rightarrow ANALOGIE DE FONCTIONNEMENT ENTRE LES DEUX REACTEURS

III-7.4.2 Réaction complexe (simultanées)

$$\text{Le bilan des } A_j, \text{ s'écrit :} \quad dF_j/dV_R = \sum_{i=0}^R v_{ij} r_i \quad j=1,S$$

$$\text{On introduit les avancements :} \quad F_j = F_{j0} + F_0 \sum_{i=0}^R v_{ij} X_i$$

Ce qui donne, R équations caractéristiques vue l'indépendance des réactions :

$$dX_i/dV_R = r_i/F_0 = r_i/Q_0 C_0 \quad i=1,R$$

$$\tau = C_0 \int_{X_{ie}}^{X_{iS}} dX_i/r_i \quad i=1,R$$

III-7.5 Réacteur piston en régime transitoire

$$\text{Pour une réaction simple ;} \quad \partial F_j / \partial V_R + \partial C_j / \partial t = v_j r \quad j=1,S$$

$$\text{Avec : } F_j = QC_j \text{ et en phase gazeuse parfaite, } PQ = FRT \text{ avec } F = \sum_j F_j + F_i$$

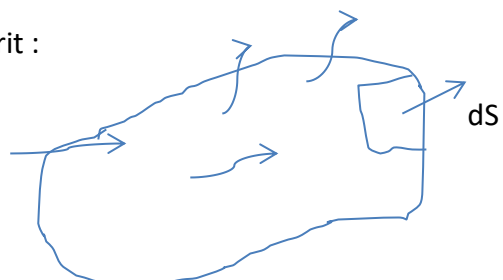
$$\text{Ce qui donne :} \quad C_j = (F_j / (\sum_j F_j + F_i)) \cdot P/RT$$

III-8 Réacteur quelconque

Soit un volume V fixe limité par une surface S au sein d'un mélange réactionnel non uniforme, la convection et la diffusion entraînent le mélange à travers la surface S

La densité de flux locale \vec{N}_j du constituant A_j s'écrit :

$$\vec{N}_j = \vec{u} C_j - D_j \text{grad } C_j$$



Convection diffusion

Dans le volume V, le bilan global de A_j s'écrit :

$$\iiint_V R_j dV = \iint_S \vec{N}_j \cdot d\vec{S} + \iiint_V \partial C_j / \partial t dV$$

Débit de production débit de sortie débit d'accumulation

On applique le théorème de la divergence :

$$= \iint_S \vec{N}_j \cdot d\vec{S} = \iiint_V \text{div } \vec{N}_j dV$$

$$\text{Alors : } R_j = \text{div } \vec{N}_j + \partial C_j / \partial t = \text{div}(\vec{u} C_j) - \text{div}(D_j \text{grad } C_j) + \partial C_j / \partial t$$

$$D_j \text{ est indépendant de } C_j, \text{ alors : } R_j = \text{div}(\vec{u} C_j) - D_j \Delta C_j + \partial C_j / \partial t$$

Le long d'une seule dimension oz, la relation précédente s'écrit :

$$R_j + D_j \partial^2 C_j / \partial z^2 = \partial(u C_j) / \partial z + \partial C_j / \partial t$$

Si l'enceinte réactionnelle est fermée et ne comprends qu'une entrée et une sortie, la formulation générale des bilans s'écrit :

$$F_{je} + \iiint_V R_j dV = F_{js} + \iiint_V \partial C_j / \partial t dV$$

IV ETUDE COMPARATIVE ENTRE LES REACTEURS IDEAUX ET LEURS ASSOCIATIONS

IV-1 Comparaison des volumes nécessaires à l'obtention d'un avancement donné

Puisque les frais d'investissement augmente avec l'augmentation des dimensions des réacteurs, on cherche à avoir une productivité maximale par unité de volume. Dans un milieu sans dilatation, le réacteur fermé uniforme et le réacteur en écoulement piston, présentent une certaine analogie de fonctionnement, l'évolution en fonction du temps dans le premier se trouve remplacée par une évolution le long de l'axe de l'écoulement repéré par z ou V_R ou encore par le temps de passage τ . La productivité par unité de volume et par unité de temps de ces deux réacteurs est voisine mais elle est différente avec celle du réacteur ouvert uniforme.

Réacteur piston : $\tau_P = C_0 \int_{X_e}^{X_S} dX/r$

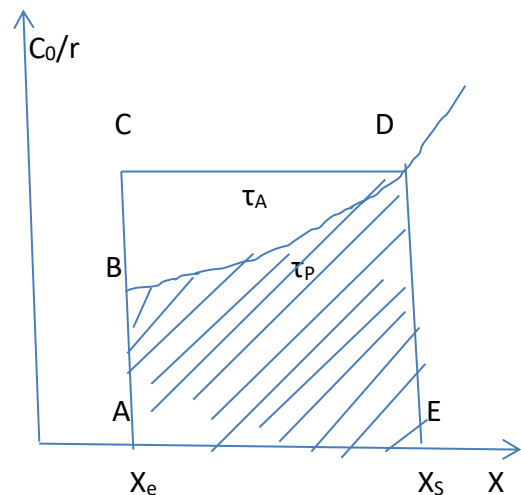
Réacteur agité ouvert : $\tau_A = C_0(X_S - X_e)/r$

τ_P : surface hachurée ABDEA

τ_A : surface du rectangle ACDE

Il est clair que : $\tau_P < \tau_A \Rightarrow V_{RP} < V_{RA}$

→ Le RP est moins volumineux → plus performant



IV-1.1 Influence de l'ordre de la réaction

Soit la réaction d'ordre n en milieu liquide isotherme : $A \xrightarrow{k} \text{produits}$ $r = kC_A^n$

$C_A = n_A/V = (n_{A0} - n_0X)/\beta V_0(1 + \alpha X)$, $n_0 = n_{A0}$, $\beta = 1 \Rightarrow C_A = C_0(1-X)/(1 + \alpha X)$

→ $r = k C_0^n (1-X)^n / (1 + \alpha X)^n$

$$\tau_P = C_0 \int_0^X dX/r = 1/kC_0^{n-1} \int_0^X ((1 + \alpha X)^n / (1-X)^n) \cdot dX$$

$$\tau_A = 1/kC_0^{n-1} \cdot X(1 + \alpha X)^n / (1-X)^n$$

Les deux relations, font apparaitre le nombre de Damkohler $D_a = kC_0^{n-1}\tau$

Soit $f_a = 1-x$, la fraction résiduelle de A à la sortie du réacteur, alors :

$$D_{ap} = kC_0^{n-1}\tau_p = \int_{f_A}^1 (1 + \alpha - \alpha f)^n df / f^n$$

$$D_{aA} = kC_0^{n-1}\tau_A = ((1-f_A)/f_A^n) (1 + \alpha - \alpha f)^n$$

$$\rightarrow D_{aA} / D_{ap} = (kC_0^{n-1}\tau)_A / (kC_0^{n-1}\tau)_P$$

Ces relations sont traduites sous formes d'abaques qui nous permettent une détermination graphique rapide des performances des réacteurs idéaux :

Exemple $f_A = 1-x = 0,01$ (un taux de conversion $x = 99\%$)

Réaction d'ordre 2 sans dilatation ($\alpha=0$)

La lecture sur l'abaque donne un $V_{RP} = 100 V_{RP}$ \rightarrow le réacteur agité RA est beaucoup moins performant que le réacteur piston RP.

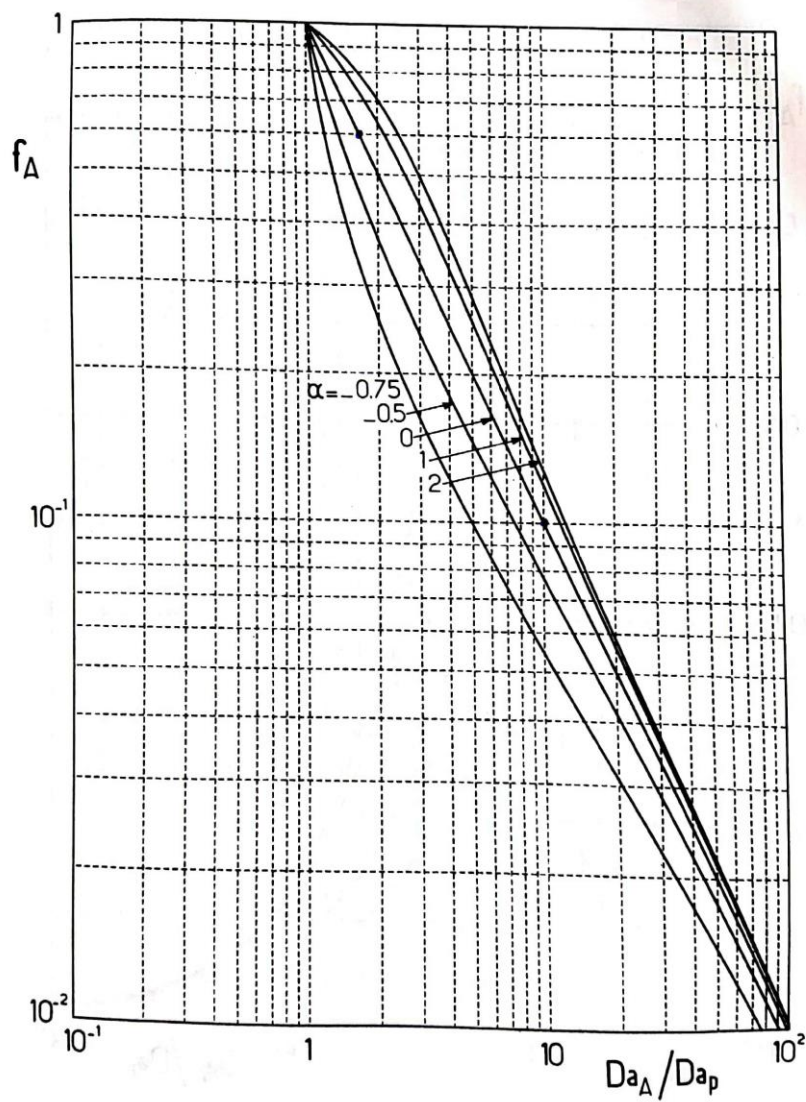


Figure 4.18 - Comparaison des performances d'un réacteur agité continu (A) et d'un réacteur piston (P). Réaction isotherme d'ordre $n = 2$. Différents facteurs de dilata-tion α .

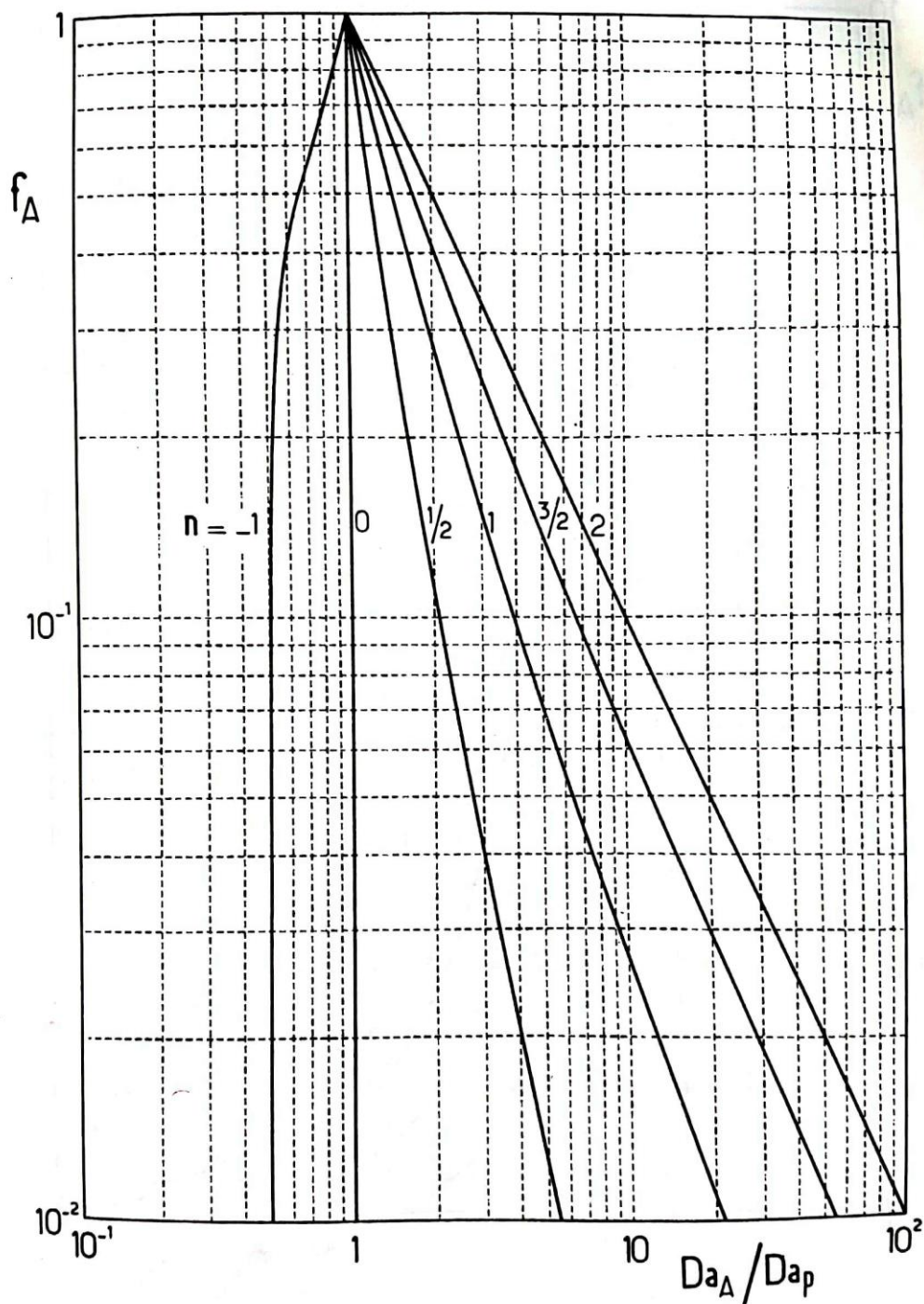


Figure 4.20 - Comparaison des performances d'un réacteur agité continu (A) et d'un réacteur piston (P). Réaction isotherme. Influence de l'ordre n ($\alpha = 0$).

IV-1.2 Influence des proportions des réactifs

Soit la réaction isotherme d'ordre 2 sans dilution : $A + B \xrightarrow{k} \text{produits}$ $n=2, \alpha=0$

Supposons que A le réactif clé et cher et B un co-réactif bon marché que l'on peut utiliser en excès.

Le taux de conversion x est lié au nombre de Damkohler $D_a = k_2 C_{A0} \tau$ et à l'excès stœchiométrique (de B sur A) $M = C_{B0}/C_{A0}$ par les relations :

$$D_{aA} = x/(1-x)(M-x)$$

$$D_{aP} = \int_0^x dx/(1-x)(M-x) = 1/(M-1) \ln((M-x)/(M(1-x)))$$

Des abaques représentant $f_A = 1-x$ en fonction de D_a pour différentes valeurs de M , donne la possibilité d'une détermination rapide de l'influence de M sur les performances des deux réacteurs (RP et RPAO) :

$$\tau_{AM}/\tau_{A1} = V_{RAM}/V_{RA1} < 1, \quad \tau_{PM}/\tau_{P1} = V_{RPM}/V_{RP1} = (1-x)/(x(M-1)) \cdot \ln((M-x)/(M(1-x))) < 1$$

➡ L'excès stœchiométrique améliore les performances et augmente la capacité de traitement des réacteurs, on a donc intérêt à utiliser un excès du co-réactif quitte à recycler le réactif non transformé

Exemple : $n=2, C_{A0} = 0,1 \text{ mole/l}, Q_0 = 10 \text{ L/min}, k_2 = 10 \text{ L/mole.min}, V_P = 50 \text{ L}$

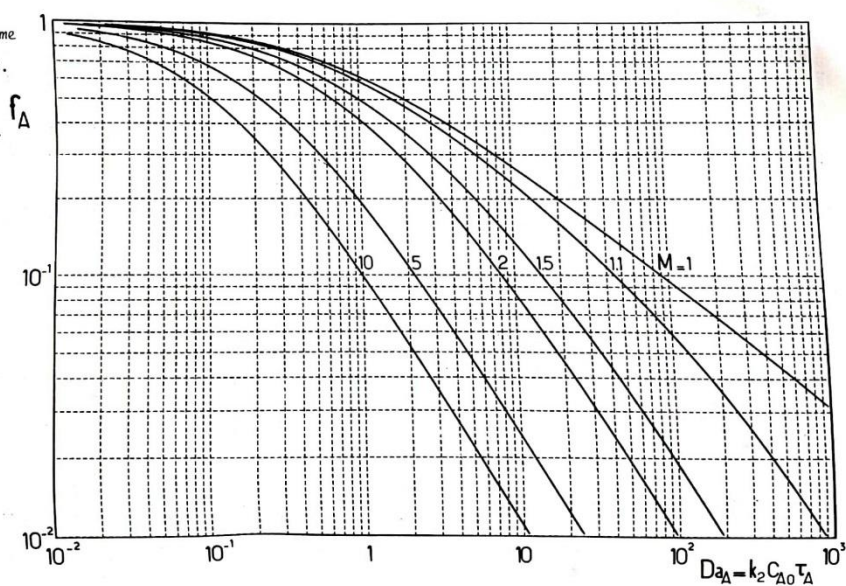
➡ $D_{aP} = 5$

$D_{aP} = 5 :$ $M = 1$ ➡ la lecture sur l'abaque donne $f_A = 1-x = 0,17$ ➡ $x = 0,83$

$M = 1,5$ ➡ la lecture sur l'abaque donne $f_A = 1-x = 0,03$ ➡ $x = 0,97$

Soit donc une amélioration notable du taux de conversion.

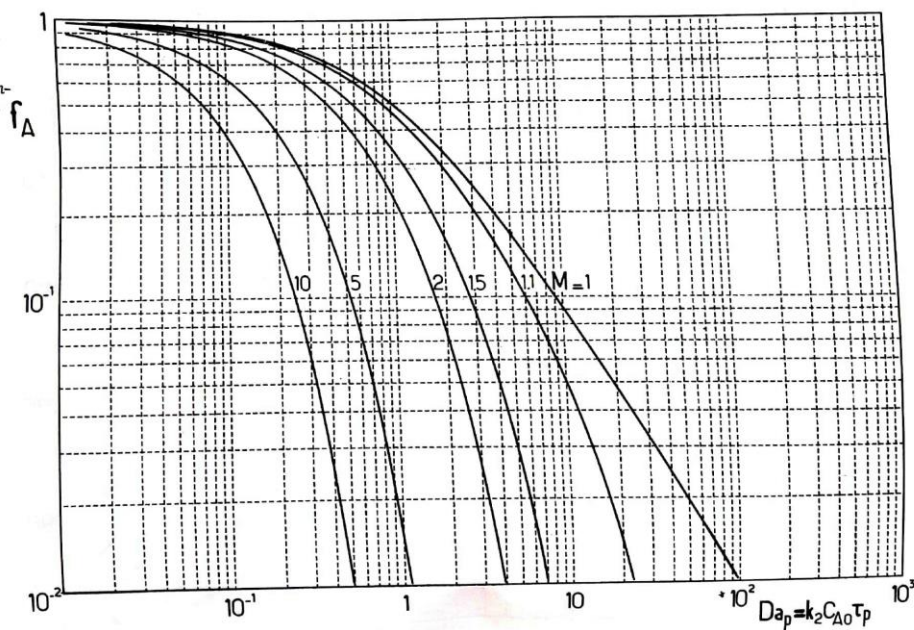
Figure 4.22 -
Réaction isotherme
du 2^{ème} ordre
 $A + B \rightarrow \text{produits}$.
Réacteur agité
continu.
Influence
de l'excès stoe-
chiométrique
 $M = C_{B0}/C_{A0}$.



CS Scanné avec CamScanner

94

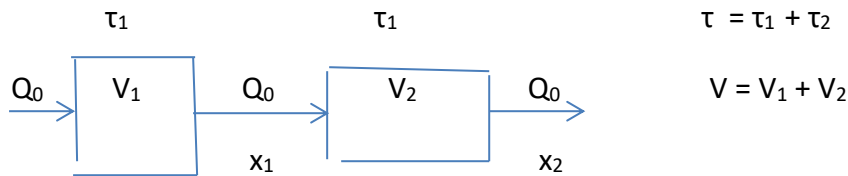
Figure 4.24 -
Réaction isotherme
du 2^{ème} ordre
 $A + B \rightarrow \text{produits}$.
Réacteur piston. In-
fluence de l'excès
stoechiométrique
 $M = C_{B0}/C_{A0}$.



CS Scanné avec CamScanner

IV-2 Association de réacteurs ouverts

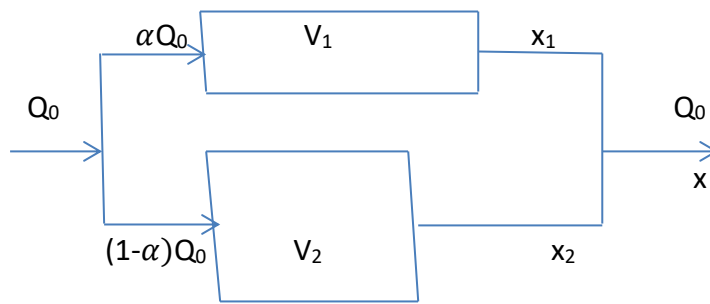
IV-2.1 Association en série de réacteurs ouverts en régime permanent



Les volumes et les temps de passage s'additionnent.

On n'accroît pas la capacité de production, mais on augmente le taux de conversion.

IV-2.2 Association en parallèle de réacteurs ouverts en régime permanent



*Pour cette association, le **fonctionnement optimal** est obtenu lorsque le **temps de passage est le même** dans chaque réacteur.*

IV-3 Cascade de réacteurs parfaitement agités continus

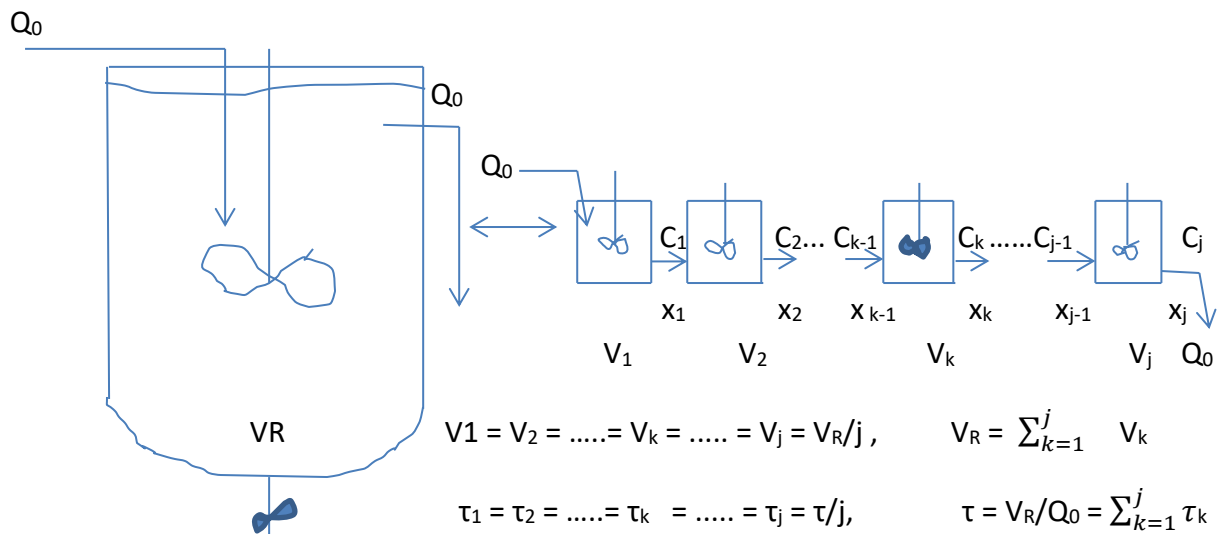
Malgré que le réacteur agité ouvert est peu performant, des obligations ou des raisons techniques imposent son utilisation dans les situations suivantes :

- Catalyseur en suspension
- Dispersion des bulles de gaz
- Evacuation de la chaleur dégagée lors des réactions fortement exothermique
- Addition d'un constituant très réactif

Pour améliorer la productivité par unité de volume et par unité de temps ou obtenir une conversion élevée dans un volume acceptable, la solution est de fractionner le volume réactionnel en plusieurs zones agitées placées en série

A \xrightarrow{k} Produits du 1^{er} ordre en milieu liquide isotherme indilatable

$$r = kC_A, \quad C_0 = C_{A0}, \quad X = x, \quad X_e = 0, \quad X_s = X \quad \longrightarrow \quad C_A = C_{A0}(1 - X)$$



Bilan molaire de A dans le réacteur de rang k : $Q_0 C_{k-1} - r V_k = Q_0 C_k$

$$\rightarrow \tau_k = V_k/Q_0 = (C_{k-1} - C_k)/k C_k = \tau/j \rightarrow C_k = C_{k-1}/(1 + k \tau/j)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} C_1 = C_0/(1 + k \tau/j) \\ C_2 = C_1/(1 + k \tau/j) \\ \vdots \\ C_k = C_{k-1}/(1 + k \tau/j) \\ \vdots \\ C_j = C_{j-1}/(1 + k \tau/j) \end{array} \right. \rightarrow C_j = C_0 (1 + k \tau/j)^{-j}$$

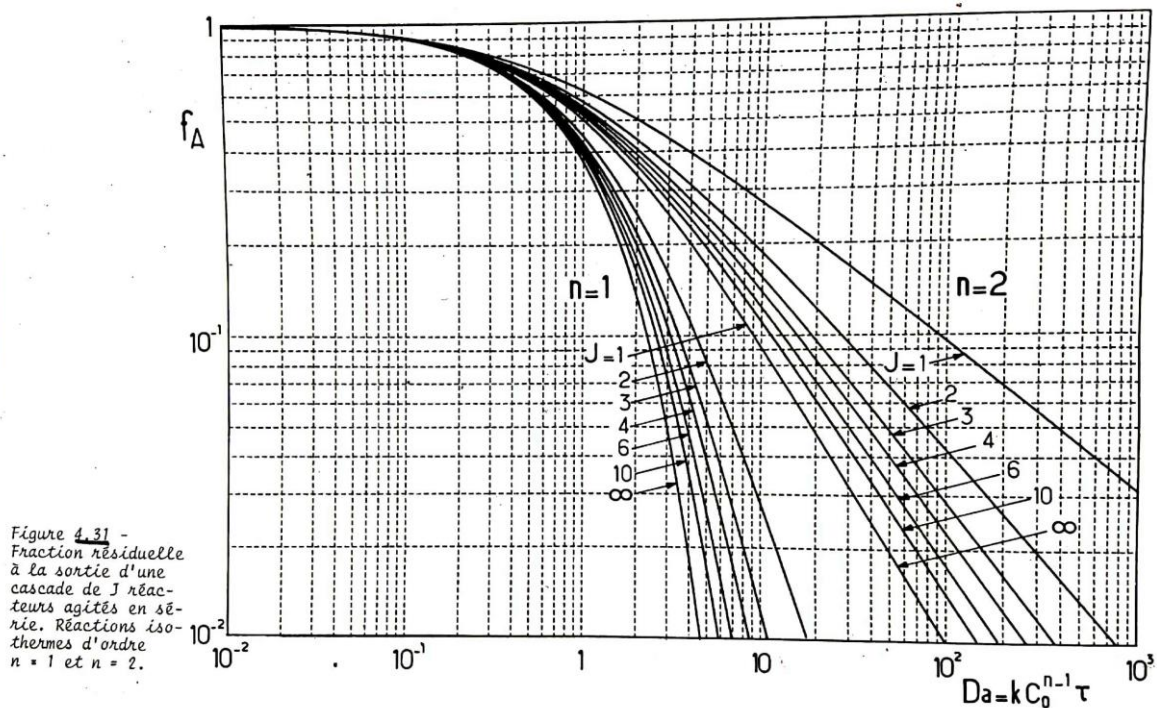
$$X_j = (C_0 - C_j)/C_0 = 1 - C_j/C_0 \rightarrow f_j = 1 - x_j = C_j/C_0$$

Alors la fraction résiduelle de sortie est : $f_j = (1 + k \tau/j)^{-j}$

$$f_j = (1 + k \tau/j)^{-j} \rightarrow e^{-k\tau} \text{ lorsque } j \rightarrow \infty$$

qui est la fraction résiduelle du réacteur piston.

Du point de vue performance, le réacteur en écoulement piston est équivalent à une infinité de réacteurs agités placé en série.



Exemple $n=1$, $Da = k\tau = 4$, le taux de conversion $x = 1-f = 0,8$ pour $j = 1$,

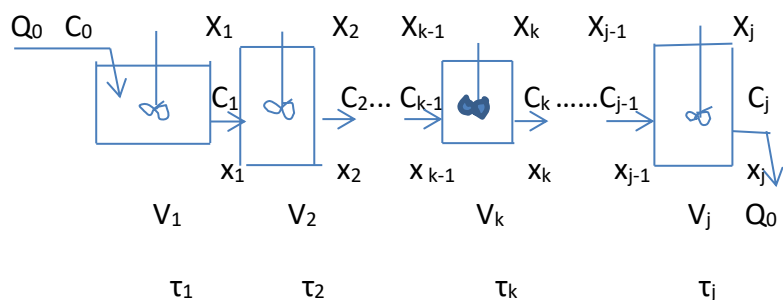
$J = 1 \rightarrow x = 0,8$, $j = 2 \rightarrow x = 0,89$, $j = 4 \rightarrow x = 0,94$, $j = \infty \rightarrow x = 0,98$

La conversion augmente lorsqu'on divise le volume réactionnel en plusieurs zones agitées en série et tend vers celle d'un réacteur piston pour un nombre infini de micro zones agitées.

On a donc un modèle intermédiaire entre les performances d'un réacteur agité unique $j = 1$ et celle d'un réacteur piston $j = \infty$.

Dans le cas d'une association en série de réacteurs de volumes inégaux et pour une réaction simple quelconque

$$\tau_k = V_k/Q_0 = C_0(X_k - X_{k-1})/r_k$$

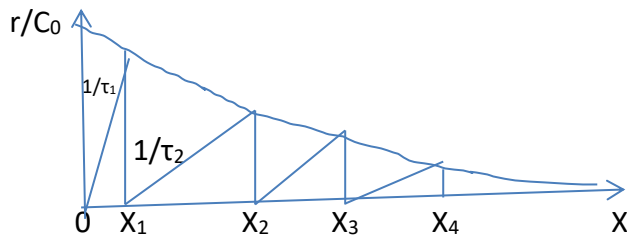


Pour une réaction $A \xrightarrow{k} \text{produits}$ en milieu indilatable : $\tau_k = (C_{k-1} - C_k)/r_k$

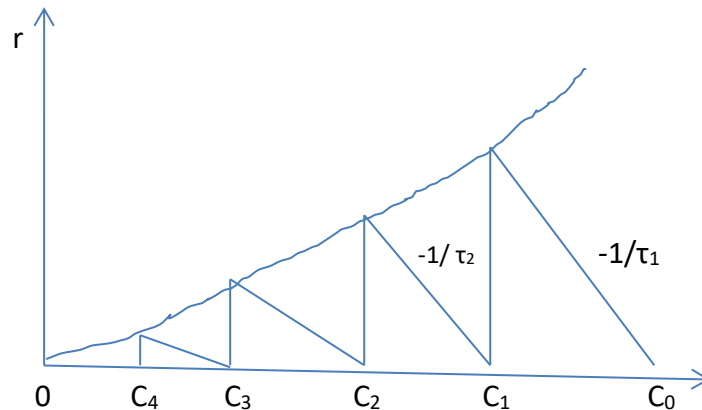
Il existe plusieurs méthodes pour résoudre graphiquement ces deux équations

Méthode 1 : La loi de vitesse r est connue ainsi que les temps de passage

On trace $r(X)/C_0 = f(X)$, Si $X_0 = 0$ à l'entrée de la cascade, on trace une droite de pente $1/\tau_1$, on projette le point d'intersection avec la courbe cinétique sur l'axe des abscisses, on aura X_1 . De X_1 on trace une 2^{ème} droite de pente $1/\tau_2$ et ainsi de suite

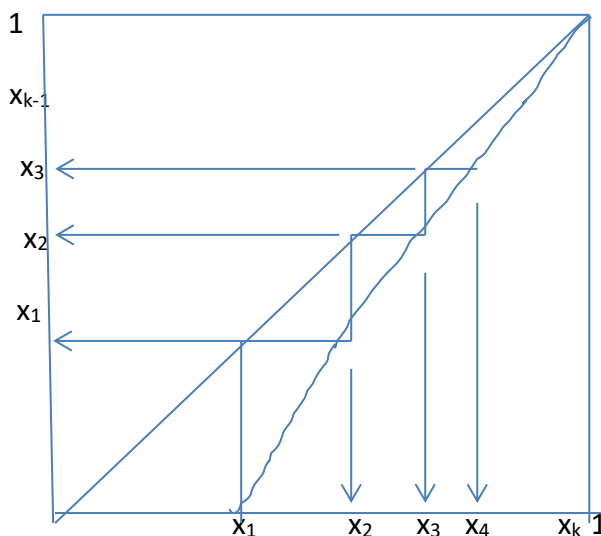


Méthode 1 : Variante



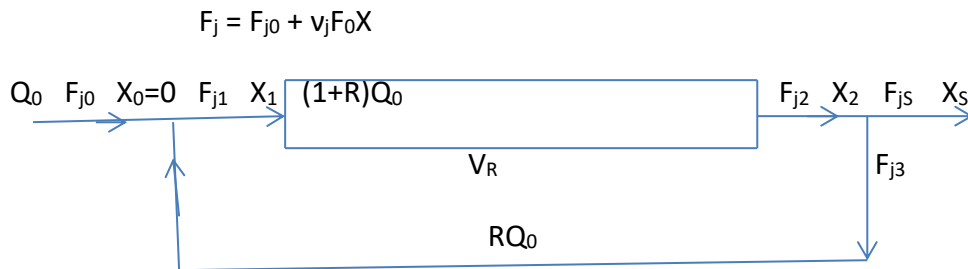
Méthode 2 : On l'applique lorsque les réacteurs de la cascade ont le même volume, dans ce cas : $x_{k-1} = x_k - \tau_k r_k / C_0 = x_k - f(x_k)$

On trace $x_{k-1} = f(x_k)$, on a une suite de marches d'escaliers qui aboutissent à x_k



IV Réacteur piston à recyclage

Dans certaines situations pratiques, une fraction du débit sortant du système est renvoyer à l'entrée de celui-ci, cette fraction est repéré par le taux de recyclage R qui est le rapport du débit molaire recyclé au débit molaire de sortie, pour tout constituant : $R = F_{j3}/F_{js}$



Les bilans s'écrivent : $F_{j2} = F_{js} + F_{j3} = (1+R)F_{js}$ et $F_{j1} = F_{j3} + F_{j0} = RF_{js} + F_{j0} = F_{j0} + R F_{j2}/(1 + R)$
 $= F_{j0} + R/(1+R) F_{j2}$

$$\begin{cases} F_{j1} = (1+R) (F_{j0} + v_j F_0 X_1) \\ F_{j2} = (1+R) (F_{j0} + v_j F_0 X_s) \end{cases} \Rightarrow (1+R) (F_{j0} + v_j F_0 X_1) = F_{j0} + R (F_{j0} + v_j F_0 X_s)$$

$$\Rightarrow X_1 = R/(1+R) X_s$$

Le débit volumique de référence dans le réacteur piston est $Q_0 (1+R)$, alors :

$$V_R / Q_0 (1+R) = C_0 \int_{X_1}^{X_s} dX / r$$

$$\Rightarrow \tau = V_R / Q_0 = C_0 (1+R) \int_{\frac{R}{1+R} X_s}^{X_s} dX / r$$

Exemple Réaction $A \xrightarrow{k} \text{Produits}$ du 1^{er} ordre en milieu liquide isotherme indilatable

$$r = kC_A, \quad C_0 = C_{A0}, \quad X = x, \quad X_e = 0, \quad X_s = X \Rightarrow C_A = C_{A0}(1 - X)$$

La résolution de la relation précédente donne :

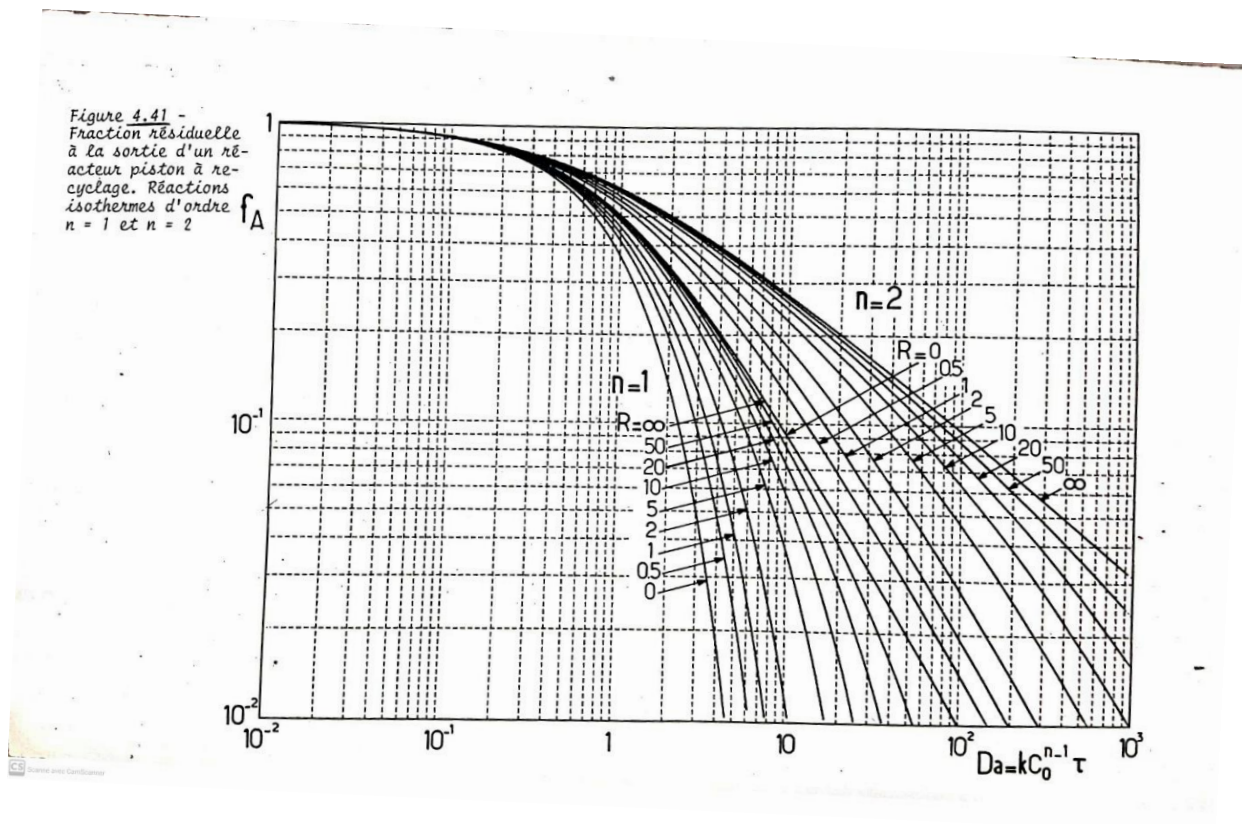
$$X_s = X = 1 - \exp(-k \tau / (1+R)) / (1 - R / (1 + R) \exp(-k \tau / (1+R)))$$

On 'a deux cas limites : $R \rightarrow 0$ $X_s \rightarrow X = 1 - e^{-k\tau}$ Réacteur piston

$R \rightarrow \infty$ $X_s \rightarrow X = k\tau / (1 + k\tau)$ Réacteur agité ouvert

On dispose donc d'un 2^{em} modèle intermédiaire entre le réacteur piston et le réacteur agité ouvert.

Pour des réactions du type $A \xrightarrow{k} \text{produits}$ du 1^{er} et du 2^{em} ordre isothermes et en milieu indilatable, la relation $f_A = 1 - x = f(D_a)$ pour différentes valeurs de R est traduite sous forme d'abaque qui donne la possibilité d'une détermination rapide du taux de conversion.



DEVOIR

A remettre le jour de l'examen

Exercice 1 :

La réaction élémentaire en phase gazeuse : $A_1 + A_2 \xrightarrow{k} A_3$ peut être considérée comme pratiquement irréversible dans les conditions opératoires (T et P) choisies. A cette température T, la constante de vitesse est égale à $12 \text{ L.mol}^{-1} . \text{min}^{-1}$. Cette réaction est mise en œuvre dans un réacteur parfaitement agité continu (RPAC).

- 1) Pour un débit volumique d'entrée de 30 L.min^{-1} d'un mélange équimolaire de A_1 et A_2 ($C_{10} = C_{20} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$), un taux de conversion de A_1 de 92 % de A_1 est trouvé en sortie du RPAC. En déduire le volume de ce réacteur.
- 2) Le RPAC est remplacé par un réacteur piston (RP), les conditions opératoires (T,P, débit volumique et composition de l'alimentation) étant strictement identiques. Quel volume doit avoir ce réacteur pour que la conversion de A_1 en sortie soit de 92 % ?

Exercice 2 :

Soit à mettre en œuvre dans un réacteur parfaitement agité ouvert à une température T, la réaction en phase liquide du second ordre suivante de constante de vitesse $k = 3 \text{ m}^3/\text{mol} . \text{s}$: $2A_1 \xrightarrow{k} A_2$

On donne : Débit volumique à l'entrée du réacteur $Q_0 = Q_e = 0,2 \text{ L/s}$.

Concentration de A_1 à l'entrée du réacteur $C_{1e} = C_{10} = 1 \text{ mol/L}$

Quel est le volume de réacteur nécessaire pour obtenir une conversion de 80 % du réactif pur A_1 .

Exercice 3 :

Soit à mettre en œuvre dans un réacteur en écoulement piston de volume $V_R = 2 \text{ m}^3$ à la température T et sous une pression constante P , la réaction en phase gazeuse, irréversible et d'ordre 1 suivante : $A_1 \xrightarrow{k} 2A_2$ de constante de vitesse $k = 0,69 \text{ min}^{-1}$ à la température T .

Quel débit volumique de A_1 peut être traité si on désire atteindre une conversion de A_1 de 99 % ?

Exercice 4 : (solution graphique conseillée)

La réaction en phase liquide $A_1 + A_2 \xrightarrow{k}$ Produits, d'ordre 1 en chacun des réactifs, est mise en œuvre à une température T dans un réacteur tubulaire de volume $V_R = 0,1 \text{ m}^3$, supposé en écoulement piston. Ce réacteur est alimenté par un débit de $0,3 \text{ m}^3/\text{min}$ d'une solution de A_1 et A_2 purs dans un inerte I , les concentrations C_{10} et C_{20} étant égales à $1,0 \text{ mol/dm}^3$. La conversion obtenue est de 80 %.

- 1) Déterminer la constante de vitesse k de la réaction.
- 2) Déterminer l'effet sur la conversion du réactif clé d'un excès de A_2 par rapport à A_1 , toutes les autres conditions opératoires étant gardées constantes :
 - a) $C_{10} = 1,0 \text{ mol/dm}^3$ et $C_{20} = 1,5 \text{ mol/dm}^3$
 - b) $C_{10} = 1,0 \text{ mol/dm}^3$ et $C_{20} = 2,0 \text{ mol/dm}^3$

Exercices de TD

Exercice 1

Une installation d'oxydation d'acide chlorhydrique par la réaction de Deacon

$4 \text{HCl} + \text{O}_2 = 2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ est alimentée par un débit gazeux de $100 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ (TPN) contenant de l'air et 10 % d'HCl. A la sortie d'un réacteur situé en aval, on mesure un débit de chlore de $50 \text{ moles} \cdot \text{h}^{-1}$.

- a- Calculer les débits molaires des différents constituants à l'entrée.
- b- Déduire les valeurs des paramètres d'avancement de la réaction et des débits molaires en sortie.

Exercice 2

Un réacteur est alimenté par un gaz composé de 60 % d'azote et 40 % d'hydrogène phosphoré PH_3 , avec un débit de $50 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ (1 atm, 0°C). Dans le réacteur, PH_3 se décompose en phosphore (gazeux) et en hydrogène. A la sortie du réacteur, le taux de conversion de PH_3 est de 70 %. La pression totale est de 5 atmosphères et la température de 650°C .

Calculer le débit volumique, les titres molaires, les pressions partielles et les concentrations des espèces en présence à la sortie du réacteur en supposant le gaz parfait.

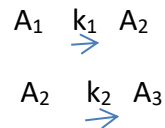
Exercice 3 : Soit la réaction en phase gazeuse suivante : $\text{A} \rightarrow \text{B} + \text{C}$ du premier ordre mise en œuvre dans un réacteur fermé uniforme de volume constant V à la température choisie

$k = 0,23 \text{ s}^{-1}$.

- 1- Quel est le temps nécessaire pour obtenir un taux de conversion de A de 90%, la pression initiale étant égale à 1,0 atm ?
- 2- Même question si la pression initiale est de 5,0 atm ?

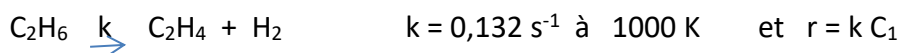
Exercice 4

Soit à mettre en œuvre dans un réacteur fermé uniforme en milieu liquide isotherme et indilatable les réactions consécutives du 1^{er} ordre :

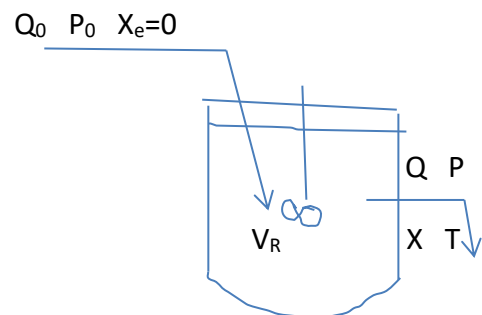


- 1- Faire le bilan molaire de chaque constituant et déduire les expressions des $dC_j/dt = f(C_j, k_1, k_2)$.
- 2- Résoudre les équations différentielles précédentes et déduire les expressions des $C_j = f(t)$
- 3- Quel est l'expression du temps optimal pour lequel la concentration de A_2 est maximale, donner son expression et celle du taux de conversion de A_1 .

Exemple 5 : Vers 1000 K, la pyrolyse de l'éthane est quasiment irréversible et du 1^{er} ordre par rapport à l'éthane :



- 1- Ecrire la loi de vitesse $r = f(x, T)$
- 2- Déterminer le taux de conversion x de l'éthane A_1 à la sortie d'un petit réacteur agité continu de volume $V_R = 120 \text{ cm}^3$ alimenté sous 1 bar par de l'éthane pur, dont le débit mesuré à 27°C sous 1 bar est $Q_0 = 1 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.
La pression totale de sortie est $P_s = P = 1 \text{ atm}$.



- 3- Quel sera le volume d'un réacteur en écoulement piston assurant la même conversion et fonctionnant dans les mêmes conditions opératoires ?
- 4- Faire une interprétation du résultat de calculs.

Exercice 6

Soit à mettre en œuvre dans un réacteur parfaitement agité fermé, la réaction en phase liquide et en milieu indilatable suivante : $A \rightarrow B$ de constante de vitesse $k = 4 \text{ h}^{-1}$ A la température de la réaction.

- 1- a) calculer le taux de conversion x de A au bout de 1 heure de réaction.
b) le volume du réacteur a-t-il une influence sur le taux de conversion ?

2- on désire mettre en œuvre, la même réaction et à la même température, dans un réacteur en écoulement piston de section droite $\Omega = 0,2 \text{ m}^2$ et de longueur $L = 10 \text{ m}$, alimente par un débit volumique constant $Q_0 = 0,2 \text{ m}^3/\text{h}$ de A pur :

- a) calculer le taux de conversion en sortie.
- b) Quelle est l'influence de la longueur du réacteur sur le taux de conversion ?

Exercice 7

Soit à mettre en œuvre dans un réacteur en écoulement piston de volume $V_R = 2 \text{ m}^3$, la réaction en phase gazeuse et du 1^{er} ordre suivante : $A_1 \xrightarrow{k} 2A_2$

On donne : $k = 0,69 \text{ min}^{-1}$, $P = P_0$ et $T = T_0$

- 1) Ecrire l'expression de la loi de vitesse en fonction de l'avancement généralisé X de la réaction.
- 2) Calculer, le débit d'alimentation nécessaire pour atteindre une conversion de 99 %.

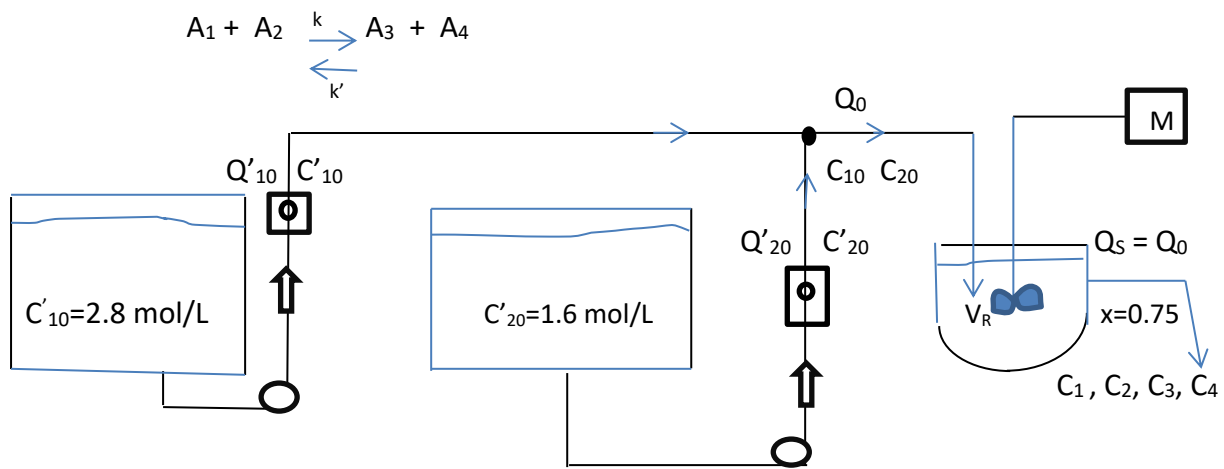
Exercice 8

- 1) Comparer les taux de conversion d'un réactif A pur se transformant par une réaction d'ordre 1 de constante de vitesse $k = 0,05 \text{ s}^{-1}$ dans les cas suivants :
 - a- En sortie d'un réacteur parfaitement agité continu (RPAC) de volume V_R
 - b- En sortie d'un réacteur en écoulement piston (RP) de volume V_R
 - c- En sortie d'une cascade en série de trois RPAC identiques de volume chacun $V_R/3$
 - d- En sortie d'un réacteur en écoulement piston (RP) à recyclage pour un taux de recyclage $R = 0$ et $R = \infty$.
 - e- Commenter clairement les résultats.
- 2) Même questions pour la transformation d'ordre 2 de constante de vitesse $k = 5 \cdot 10^3 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ d'un réactif A pur.

On donne : $V_R = 0,2 \text{ m}^3$, débit volumique constant $Q_0 = Q_e = Q = 2 \text{ dm}^3/\text{s}$, $C_{Ae} = C_{A0} = 0,1 \text{ mol/dm}^3$

Exercice 9 :

Soit à mettre en œuvre dans un réacteur parfaitement agité ouvert de volume $V_R=120\text{ l}$, la réaction réversible et homogène en milieu liquide indilatable et isotherme suivante :



$$Q'_{10}=Q'_{20}, C'_{10}=2,8\text{ mol/L}, C'_{20}=1,6\text{ mol/L}$$

$$k=7 \text{ L. mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \text{ et } k'=3 \text{ L. mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

On désire atteindre une conversion de **A₂ de 75%**

- 1- Calculer les concentrations C_{10} et C_{20} à l'entrée du réacteur.
- 2- Déduire les Concentrations C_1, C_2, C_3, C_4 , la vitesse de la réaction r et le débit volumique Q_0 .
- 3-Quelle est la valeur du taux de conversion à l'équilibre ?
- 4- Calculer les volumes V_1 et V_2 des réservoirs 1 et 2 assurant une autonomie de **24h**.

Exercice 10 :

La décomposition en phase gaz de A_1 pur : $A_1 \rightarrow A_2 + A_3$, irréversible dans les conditions choisies de constante de vitesse $k= 6,4 \cdot 10^{15} \exp(-25500/T) \text{ s}^{-1}$ à 400°C .

La décomposition de A_1 est mise en œuvre dans divers réacteurs a la température de 400°C , l'objectif étant d'obtenir une conversion de 90%. On donne $P_0=P=1.0 \text{ atm}$ et $T_0=T= 400^\circ\text{C}$.

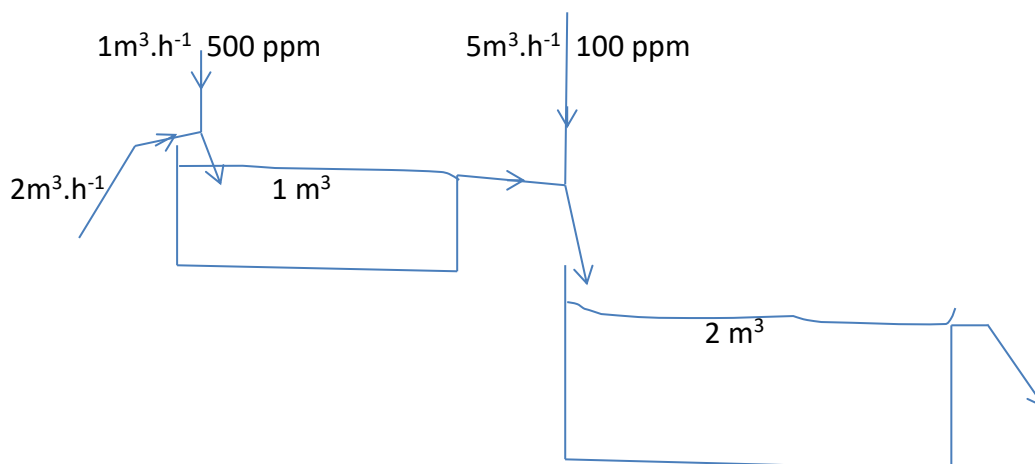
- 1- Quel est le temps nécessaire pour atteindre cette conversion dans un réacteur parfaitement agite ferme de volume V sachant que la pression initiale $P_{10}=1.0\text{ atm}$.
- 2- Quel est le temps de passage nécessaire d'un réacteur en écoulement piston alimenté par un débit volumique Q_0 assurant la même conversion opérant sous une pression de $1,0\text{ atm}$.

- 3- Même question qu'en 2 pour un réacteur parfaitement agité ouvert alimenté par un débit volumique Q_0 opérant sous une pression de 1,0atm. Expliquer s'il est plus performant ou moins préformant que le réacteur en écoulement piston ?
- 4- Même questions pour une pression deux fois plus grande, commenter les résultats.

Exercice 11 :

Une installation d'épuration est constituée par deux bassins en forme de canaux de section rectangulaire se déversant l'un dans l'autre et de volume respectifs 1m^3 et 2m^3 (voir figure ci-après). Le premier bassin est alimenté par l'eau de rivière avec un débit de $2\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. A l'entrée du premier bassin, on déverse une eau usée industrielle contenant 500ppm d'un polluant organique, avec un débit de $1\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. De même, à l'entrée du second bassin, on déverse un débit d'eau usée de $5\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ contenant 100ppm de ce même polluant. Des expériences préliminaires ont montré que par suite d'un processus d'autoépuration, le polluant était détruit dans ce milieu selon une réaction du premier ordre de constante $k=2 \text{ heures}^{-1}$.

- a) On fait l'hypothèse que l'eau circule dans les deux bassins en écoulement piston. Calculer la teneur en polluant de l'effluent de sortie.



- b) On peut inversement faire l'hypothèse que par suite des remous dans les canaux, le liquide contenu dans chaque bassin est parfaitement mélangé. Calculer dans ce cas la teneur en polluant à la sortie.
- c) Faire une interprétation des résultats de calcul.
- d) Qu'en est-il selon vous en réalité ? Que faudrait-il faire pour obtenir une épuration plus poussée ?

Exercice 12 :

Un mauvais gout et une mauvaise odeur se sont apparues dans l'eau brute alimentant une station de potabilisation d'une eau de surface la mise en place d'un poste de dosage de charbon actif peut résoudre le problème.

On se propose de dimensionner **le réacteur agité** nécessaire pour la préparation d'une émulsion du charbon actif à **20g/l**, de la pompe doseuse nécessaire pour l'envoyer à l'entrée du décanteur, ainsi que le calcul de la quantité de charbon actif en poudre assurant une autonomie de fonctionnement de **30jours**.

a) Donner un schéma simplifié de l'ensemble.

b) Données de calculs :

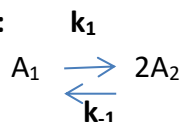
- Débit d'eau brute sortant du réacteur de floculation : **$Q=720\text{m}^3/\text{h}$**
- Concentration du charbon actif dans le réacteur : **$C_{\text{char}}=20\text{g/l}$**
- Dosage maximal : concentration du charbon actif= **10mg/l**
- Dosage minimal : concentration du charbon actif= **1mg/l** .

c) Calculer :

- 1- Le débit minimal de la pompe doseuse nécessaire pour chaque dosage.
- 2- Le volume de l'émulsion de charbon actif nécessaire pour un traitement continu de **24h** pour chaque dosage.
- 3- Déduire le volume minimal du réacteur nécessaire pour chaque dosage avec interprétation.
- 4- Calculer la hauteur **H** et le diamètre **D** du réacteur pour chaque dosage sachant que **$H/D = 6,5$** avec interprétation.
- 5- Il est préférable de concevoir deux réacteur agités identique de même volume total, l'un en fonctionnement et l'autre en attente, faire les mêmes calculs que dans 4 dans le cas d'un dosage maximal avec un rapport **$H/D = 10$** .
- 6- Calculer la quantité de charbon actif en poudre brute assurant une autonomie de fonctionnement de **30jours** pour chaque dosage avec interprétation.

Exercice13 :

Un réacteur en écoulement piston est alimenté par un réactif pur A_1 avec un débit molaire de $1 \text{ kmol} \cdot \text{h}^{-1}$ à une température de 1219 K , il se passe la réaction élémentaire isotherme et réversible suivante :

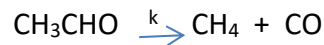


On donne : $k_1 = 200 \text{ h}^{-1}$ et $K_p = 1.0 \text{ atm}$

- a- Trouver la valeur de la constante de vitesse de la réaction inverse et la concentration de A_1 dans l'état de référence (entrée).
- b- Trouver l'expression de la loi de vitesse r en fonction du taux de conversion x de A_1 .
- c- Calculer le volume du réacteur nécessaire pour atteindre une conversion de 40%.
- d- Quelle est la valeur du taux de conversion à l'équilibre ?

Exercice14 :

Soit à mettre en œuvre, dans un réacteur ouvert uniforme, la réaction en phase gazeuse suivante :



On donne : $k = 0,43 \text{ m}^3/\text{kmol s}$, $T = T_0 = 520^\circ\text{C}$, $P = P_0 = 1 \text{ atm}$, $Q_{m0} = 0,1 \text{ kg/s}$, phase parfaite.

- 1- Calculer la concentration et le débit molaire de A_1 à l'entrée du réacteur, déduire le débit volumique Q_0 (état de référence à l'entrée).
- 2-
 - a- Faire le bilan molaire de A_1 en régime permanent.
 - b- Trouver l'expression de la concentration de A_1 en fonction de l'avancement généralisé X de la réaction.
 - c- Calculer le volume du réacteur nécessaire pour atteindre un taux de conversion x de 35%.
 - d- Quel sera le volume du réacteur si on désire avoir un taux de conversion de 78% ? commenter le résultat.
- 3- Donner des réponses aux questions c et d si on désire mettre la réaction précédente dans un réacteur en écoulement piston.
- 4- Lequel des deux réacteurs est plus performant avec justification ?

Exercice 15 :

Soit à mettre en œuvre dans un réacteur parfaitement agité fermé la réaction isotherme et en phase liquide suivante : $A_1 + A_2 \rightarrow \text{Produits}$ du second ordre de constante de vitesse k avec $C_{10} = C_{20} = 10 \text{ mol.l}^{-1}$. Sachant qu'au bout de 10 minutes ont atteint un taux de conversion de A_1 de 99% à la température de la réaction, déduire alors la constante de vitesse k .

- 1) On désire mettre en œuvre la même réaction et à la même température dans un réacteur parfaitement agité ouvert, calculer le temps de passage nécessaire pour un atteindre la même conversion de 99%.
- 2) On désire mettre en œuvre la même réaction dans les mêmes conditions dans un réacteur en écoulement piston (RP), calculer son temps de passage nécessaire pour un atteindre la même conversion de 99%.
- 3) Commenter clairement les résultats de calcul.

Exercice 16 (Solution graphique conseillée) :

La réaction en phase liquide



D'ordre 2 en A_1 est mise en œuvre à **70°C** dans un réacteur parfaitement agité ouvert de volume **12 m³**. Pour un débit d'alimentation en A_1 pur de **60 m³h⁻¹**, le **taux de conversion** de **A_1** en sortie du réacteur est de **95%**. A 70°C, la constante de vitesse **$k=1,2 \cdot 10^{-2} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$** . La masse volumique et la masse molaire de A_1 sont respectivement égales à 0,94 kg.dm⁻³ et 162 g.mol⁻¹ soit une concentration **$C_{10} = 5,8 \text{ mol.dm}^3$** .

- 1) Montrer que ce réacteur n'est pas aussi efficace qu'un réacteur en écoulement piston (RP), pour cela, comparer :
 - a) Son volume à celui d'un **RP** qui donnerait une conversion de **95%**.
 - b) La conversion en sortie de ce réacteur à celle obtenue pour un RP de même volume (**12 m³**).
- 2) Montrer que l'efficacité de ce réacteur est équivalente à celle d'une série de j réacteurs de même volume ou encore à celle d'un réacteur piston à recyclage et estimer dans le premier cas le nombre j de **RPAO** et dans le second, le taux de recyclage **R**.
- 3) Estimer le taux de conversion en sortie du réacteur si un débit volumique deux fois plus faible (**30 m³h⁻¹**)

Exercice 17 :

Soit à mettre en œuvre dans un réacteur parfaitement agité ouvert de volume V_R , alimenté par un débit Q_0 d'un réactif pur A , la réaction en phase gazeuse suivante :



1-

- a- Trouver la relation entre le taux de conversion x et l'avancement généralisé X .
- b- Montrer que $x = (1 - C_1/C_{10}) / (1 - 0,5 C_1/C_{10})$, C_{10} étant la concentration molaire volumique de A_1 à l'entrée du réacteur.

- c- Dans la condition $C_{10} = 100 \text{ mmol/l}$, une série d'expérience à donner les résultats suivants :

N° d'essais	1	2	3	4
$Q_0 \text{ (L/h)}$	30,0	9,0	3,6	1,5
$C_1 \text{ (mmol/L)}$	85,7	66,7	50,0	33,3

- 2- Calculer le débit molaire de A_1 à l'entrée du réacteur.

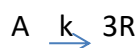
Remplir le tableau suivant :

N° d'essais	1	2	3	4
$Q_0 \text{ (L/h)}$	30,0	9,0	3,6	1,5
$C_1 \text{ (mmol/L)}$	85,7	66,7	50,0	33,3
Temps de passage $\tau \text{ (h}^{-1}\text{)}$	-	-	-	-
Avancement généralisé X	-	-	-	-
Taux de conversion x	-	-	-	-
Débit molaire de A_1 en sortie $F_1 \text{ (mmol/h)}$	-	-	-	-
Vitesse r de la réaction	-	-	-	-

- 3- Estimer graphiquement l'ordre n de la réaction.

Exercice 18 :

Soit à mettre en œuvre dans un réacteur en écoulement piston, la réaction en phase gazeuse suivante :



L'alimentation est composée de 50 % de A et 50 % d'inertes. La vitesse de disparition de A est :

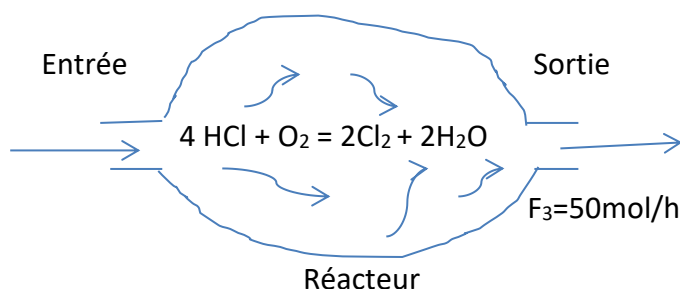
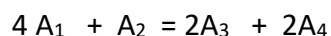
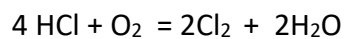
$$r = -r_A = 10^{-2} C_A^{0,5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad \text{à } 215^\circ \text{C}$$

On donne : $C_{A0} = 0,0625 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $P = P_0 = 5,0 \text{ atm}$, $T = T_0 = 215^\circ \text{C}$, $Q_0 = 60 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$.

- 1) Calculer le temps de passage τ nécessaire pour atteindre une conversion de 80 %, et déduire le volume V_R du réacteur.
- 2) Quel est le temps de passage τ nécessaire d'un réacteur ouvert uniforme assurant la même conversion ? et quel est son volume ?
- 3) Lequel des deux réacteurs est plus performant et pourquoi ?

SOLUTION DES EXERCICES DE TD

Exercice 1



ENTREE

Dans les conditions (TPN), $100 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ représentent $100 \cdot 10^3 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot 1 \text{ mole} / 22,4 \text{ L} = 4460 \text{ mol/h}$

HCl représente 10% soit 446 mol/h $\longrightarrow F_{10} = 446 \text{ mol/h}$

L'O₂ représente 21% de $4460 - 446$ soit $842,94 \text{ mol/h}$ $\longrightarrow F_{20} = 842,94 \text{ moles/h}$

L'azote (inerte) représente 79% de $4460 - 446$ soit 3171 moles/h $\longrightarrow F_1 = 3171 \text{ moles/h}$

$$F_{30} = F_{40} = 0$$

$$F_0 = F_{10} + F_{20} + \cancel{F_{30}} + \cancel{F_{40}} = 446 + 843 = 1289 \text{ moles/h}$$

SORTIE

$$F_1 = F_{10} + v_1 \xi = F_{10} + v_1 F_0 X = 446 - 4\xi = 446 - 4 \cdot 1289X \quad \text{-----(1)}$$

$$F_2 = F_{20} + v_2 \xi = F_{20} + v_2 F_0 X = 843 - \xi = 843 - 1289X \quad \text{-----(2)}$$

$$F_3 = v_3 \xi = v_3 F_0 X = 2\xi = 2 \cdot 1289\xi = 2 \cdot 1289X = 50 \text{ moles/h} \quad \text{-----(3)}$$

$$F_4 = v_4 \xi = v_4 F_0 X = 2\xi = 2 \cdot 1289\xi = 2 \cdot 1289X = 50 \text{ moles/h}$$

$$(3) \longrightarrow \xi = 25 \text{ moles/h}, \quad X = 0,019$$

On remplace dans (1), et (2) $\longrightarrow F_1 = 346 \text{ moles/h}, \quad F_2 = 818 \text{ moles/h}$

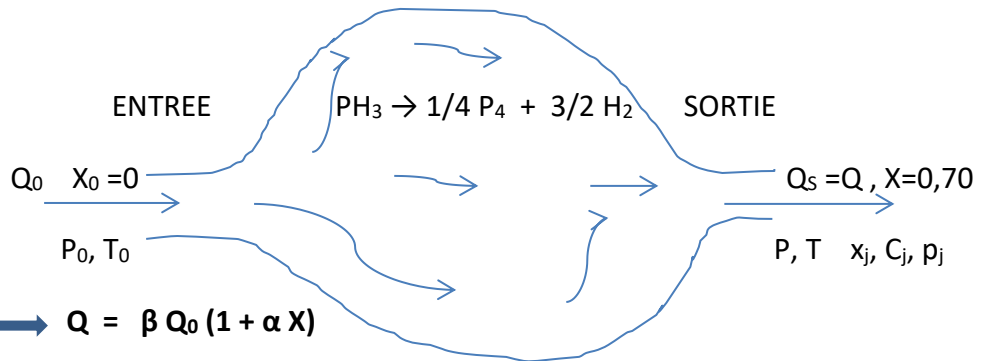
Soit donc un taux de conversion de A₁ $x = (F_{10} - F_1) / F_{10} = (446 - 346) / 446 = \mathbf{0,224}$

Exercice 2

La réaction s'écrit : $\text{PH}_3 \rightarrow 1/4 \text{P}_4 + 3/2 \text{H}_2$

$\text{A}_1 \rightarrow 1/4 \text{A}_2 + 3/2 \text{A}_3$

Pour une réaction du type $\text{A} \rightarrow \text{produits}$, $x = X$



Débit volumique $\rightarrow Q = \beta Q_0 (1 + \alpha X)$

$$\beta = P_0 T / P T_0 = 1.923 / 5.273 = 0,676$$

$$I = n_I / n_0 = 60 / 40 = 1,5$$

$$\alpha = \Delta v / (1 + I) = (1/4 + 3/2 - 1) / (1 + 1,5) = 0,3$$

$$Q = 50 \cdot 0,676 (1 + (0,3 \cdot 0,7)) = 409 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$$

Titres molaires $\rightarrow x_j = 1 / (1 + I) \cdot (y_{j0} + v_j X) / (1 + \alpha X)$ et $x_i = I / (1 + I) (1 + \alpha X)$

$$x_1 = (1 - 0,7) / (2,5 + (0,75 \cdot 0,7)) = 0,30 / 3,025 = 0,099 \quad x_2 = (0,25 \cdot 0,7) / 3,025 = 0,058$$

$$x_3 = 1,5 \cdot 0,70 / 3,025 = 0,347$$

$$x_I = 1,5 / 3,025 = 0,496$$

Pressions partielles $\rightarrow p_j = P x_j$ et $p_I = P x_I$ avec $P = 5 \text{ atm}$

$$P_1 = 0,495 \text{ atm}$$

$$p_2 = 0,29 \text{ atm}$$

$$p_3 = 1,735 \text{ atm}$$

$$p_I = 2,48 \text{ atm}$$

Concentrations $\rightarrow C_j = p_j / RT$

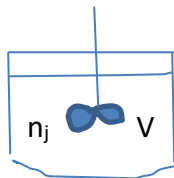
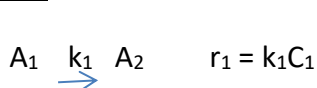
$$C_1 = 6,53 \text{ mole} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$C_2 = 3,83 \text{ mole} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$C_3 = 22,90 \text{ mole} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$C_I = 32,73 \text{ mole} \cdot \text{m}^{-3}$$

Exercice 3



$$V = V_0 = \text{Cte}$$

$$t = 0, C_1 = C_{10}$$

1- Production = accumulation dans le volume V $\rightarrow v_j r V = dn_j / dt$

$$-V k_1 C_1 = dn_1 / dt \rightarrow dC_1 / dt = -k_1 C_1 \rightarrow dC_1 / C_1 = -k dt \rightarrow \int_{C_{10}}^{C_1} dC_1 / C_1 = -k \int_0^t dt$$

$$\rightarrow \ln C_1 - \ln C_{10} = -k t \rightarrow C_1 = C_{10} e^{-kt}$$

1- $P = 1 \text{ atm}$

$$X = (C_{10} - C_1)/C_{10} = 1 - C_1/C_{10} \rightarrow C_1/C_{10} = 1 - x = e^{-kt} \rightarrow t = -\ln(1-x)/k$$

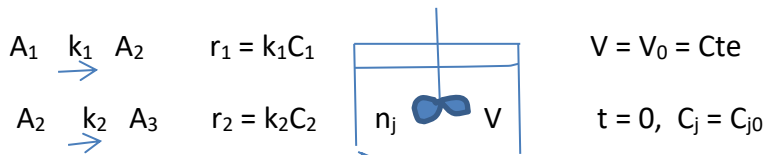
A.N : $k = 0,23 \text{ s}^{-1}$, $x = 0,90$

$$t = -\ln(1-0,90)/0,23 = 10 \text{ s}$$

2- $P = 5 \text{ atm}$

$t = -\ln(1-x)/k = -\ln(1-x)/k_0 e^{-E/RT} \rightarrow$ pour ce type de réactions, le temps est indépendant de la pression (concentration), il ne dépend que de la température.

Exercice 4



1- Production = accumulation dans le volume V $\rightarrow V \sum_{i=0}^R v_{ij} r_i = dn_j/dt$

$$\begin{cases} -V k_1 C_1 = dn_1/dt \\ V k_1 C_1 - V k_2 C_2 = dn_2/dt \\ V k_2 C_2 = dn_3/dt \end{cases} \rightarrow \begin{cases} dC_1/dt = -k_1 C_1 \\ dC_2/dt = k_1 C_1 - k_2 C_2 \\ dC_3/dt = k_2 C_2 \end{cases}$$

2- On a trois équations différentielles à résoudre, pour ce faire, il est commode d'utiliser les transformées de Laplace

$$dC_1/dt = -k_1 C_1 \rightarrow \int_{C_{10}}^{C_1} dC_1/C_1 = -k \int_0^t dt \rightarrow \ln C_1/C_{10} = -kt \rightarrow C_1 = C_{10} e^{-kt}$$

Transformation de Laplace :

$$dC_1/dt = -k_1 C_1 \xrightarrow{\text{Laplace}} sC_1(S) - C_1(0^+) = -k_1 C_1(S) \rightarrow (s + k_1)C_1(S) = C_{10}$$

$$\rightarrow C_1(S) = \frac{C_{10}}{(s+k_1)} \xrightarrow{\text{Laplace}} C_1(t) = C_{10} e^{-k_1 t}$$

$$dC_2/dt = k_1 C_1 - k_2 C_2 \xrightarrow{\text{Laplace}} sC_2(S) - C_2(0^+) = k_1 C_1(S) - k_2 C_2(S)$$

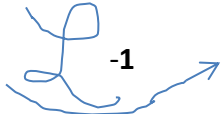
$$\rightarrow (s + k_2)C_2(S) = k_1 C_1(S) = k_1 \frac{C_{10}}{(s+k_1)} \rightarrow C_2(S) = \frac{k_1 C_{10}}{(s+k_1)(s+k_2)} = k_1 C_{10} \left(\frac{A}{s+k_1} + \frac{B}{s+k_2} \right)$$

Avec : $A = \lim_{s \rightarrow -k_1} (s+k_1) \frac{1}{(s+k_1)(s+k_2)} = \frac{1}{-k_1+k_2} = \frac{1}{k_2-k_1}$

$$B = \lim_{s \rightarrow -k_2} (s+k_2) \frac{1}{(s+k_1)(s+k_2)} = \frac{1}{-k_2+k_1} = -\frac{1}{k_2-k_1}$$

$$S \rightarrow -k_2$$

$$\text{D'où : } C_2(S) = k_1 C_{10} \left(\left(\frac{1}{k_2 - k_1} \right) / (S + k_1) - \left(\frac{1}{k_2 - k_1} \right) / (S + k_2) \right) = \frac{k_1 C_{10}}{k_2 - k_1} \left(\frac{1}{S + k_1} - \frac{1}{S + k_2} \right)$$



$$C_2(t) = \frac{k_1 C_{10}}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

En système fermé, la matière est conservée $\rightarrow C_{10} = C_1 + C_2 + C_3$

$$\rightarrow C_3 = C_{10} - C_1 - C_2 = C_{10} - C_{10} e^{-k_1 t} - \frac{k_1 C_{10}}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) = C_{10} \left(1 - \frac{k_2 e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1} - \frac{k_1 e^{-k_2 t}}{k_2 - k_1} \right)$$

Si on utilise les transformées de Laplace, on arrive au même résultat :

$$dC_3/dt = k_2 C_2 \quad \text{Hand-drawn blue scribble with a '-1' next to it.} \quad SC_3(S) - C_3(0^+) = k_2 C_2(S) = \frac{k_2 k_1 C_{10}}{(S + k_1)(S + k_2)}$$

$$\rightarrow C_3(S) = k_1 k_2 C_{10} \frac{1}{S(S + k_1)(S + k_2)} = \left(\frac{A_0}{S} + \frac{A}{S + k_1} + \frac{B}{S + k_2} \right)$$

$$A_0 = \lim_{S \rightarrow 0} S \frac{1}{S(S + k_1)(S + k_2)} = \frac{1}{k_1 k_2},$$

$$S \rightarrow 0$$

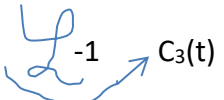
$$A_1 = \lim_{S \rightarrow -k_1} (S + k_1) \frac{1}{S(S + k_1)(S + k_2)} = -\frac{1}{k_1(k_2 - k_1)}$$

$$S \rightarrow -k_1$$

$$A_2 = \lim_{S \rightarrow -k_2} (S + k_2) \frac{1}{S(S + k_1)(S + k_2)} = \frac{1}{k_2(k_2 - k_1)}$$

$$S \rightarrow -k_2$$

$$\text{D'où : } C_3(S) = C_{10} \left(\frac{\frac{1}{k_1 k_2}}{S} - \frac{\frac{1}{k_1(k_2 - k_1)}}{S + k_1} + \frac{\frac{1}{k_2(k_2 - k_1)}}{S + k_2} \right) = C_{10} \left(\frac{1}{S} - \frac{k_2}{S + k_1} + \frac{k_1}{S + k_2} \right)$$



$$C_3(t) = C_{10} (u(t) - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t})$$

$$= C_{10} \left(1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right) = C_{10} \left(1 - \frac{k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t}}{k_2 - k_1} \right)$$

$u(t)$ est la fonction échelon unitaire : $u(t) = 1 \quad t \geq 0$

$$= 0 \quad t < 0$$



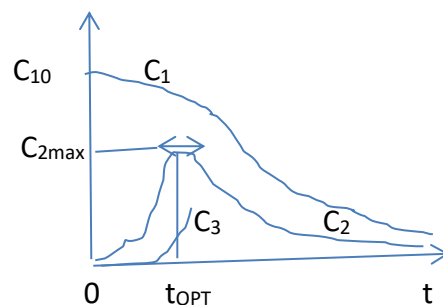
$$3- \quad dC_2/dt = \frac{k_1 C_{10}}{k_2 - k_1} (-k_1 e^{-k_1 t} + k_2 e^{-k_2 t}) = 0$$

$$\rightarrow (-k_1 e^{-k_1 t} + k_2 e^{-k_2 t}) = 0 \rightarrow k_2/k_1 = e^{(k_2 - k_1)t}$$

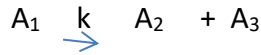
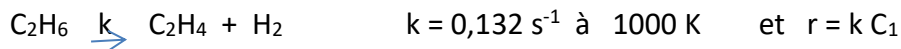
$$\rightarrow t = t_{OPT} = \ln(k_2/k_1)/(k_2 - k_1)$$

On remplace dans l'expression de $C_2(t)$, t par t_{OPT}

$$\rightarrow C_{2max} = C_{10} (k_1/k_2)^{k_2/(k_1 - k_2)}$$



Exercice 5



1-

$$C_1 = n_1/V = (n_{10} - n_0 X) / \beta V_0 (1 + \alpha X), \quad n_0 = n_{10} \text{ et } X = x$$

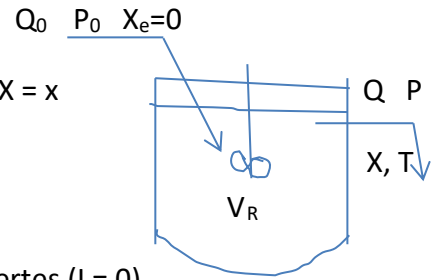
$$= C_{10}(1-x) / \beta(1 + \alpha X)$$

$$\beta = P_0 T / P T_0 = T / T_0, \quad P_0 = P = 1 \text{ bar}$$

$$\alpha = \Delta v / (1 + l) = (1 + 1 - 1) / (1 + 0) = 1 \quad \text{Absence d'inertes (l = 0)}$$

$$\text{Alors} \quad C_1 = C_{10} (1 - x) T_0 / (1 + X) T$$

$$\text{Soit} \quad r = k \cdot C_{10} (1 - x) T_0 / (1 + x) T$$



2-

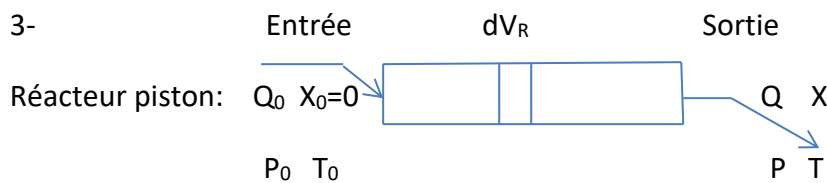
$$\tau = V_R / Q_0 = C_0 X / r = X(1+X)T / (k(1-X)T_0) \quad X_S = X, \quad X_e = 0$$

$$\rightarrow T X^2 + (k T_0 \tau + T) X - k T_0 \tau = 0 \quad \longleftrightarrow \quad a X^2 + b X + c$$

$$\text{Application numérique : } \tau = 120 \text{ s}, T = 1000 \text{ K}, T_0 = 300 \text{ K}, k = 0,132 \text{ s}^{-1}$$

La résolution donne deux racines X_1 et X_2 , on retient la racine positive $0 \leq X_2 \leq 1 \rightarrow X = 0,73$

3-



$$\tau = V_R / Q_0 = C_0 \int_0^X dX / r \rightarrow V_R = Q_0 C_0 \int_0^X dX / \frac{k C_{10} (1-X) T_0}{(1+X) T} = \frac{Q_0 T}{k T_0} \int_0^X \frac{(1+X) dX}{(1-X)}$$

$$\text{On pose } u = 1 - X \rightarrow du = -dX \quad X = 0 \rightarrow u = 1, \quad X = 0,73 \rightarrow u = 0,27$$

$$V_R = -\frac{Q_0 T}{k T_0} \int_1^{0,27} \frac{(2-u) du}{u} = -\frac{Q_0 T}{k T_0} \int_1^{0,27} \left(\frac{2}{u} - 1 \right) du = -\frac{Q_0 T}{k T_0} (2 \ln u - u) \Big|_1^{0,27}$$

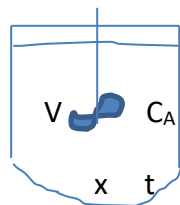
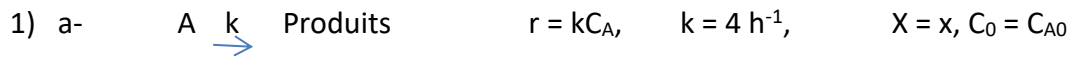
$$\text{AN: } Q_0 = 1 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}, T_0 = 300, T = 1000, k = 0,132 \text{ s}^{-1}$$

$$V_R = \frac{-1 \cdot 1000}{0,132 \cdot 300} ((2 \ln 0,27 - 0,27) - (2 \ln 1 - 1)) = 47,7 \text{ cm}^3$$

3-

Le réacteur en écoulement piston est plus performant que le réacteur agité ouvert uniforme, puisque il est moins volumineux.

Exercice 6



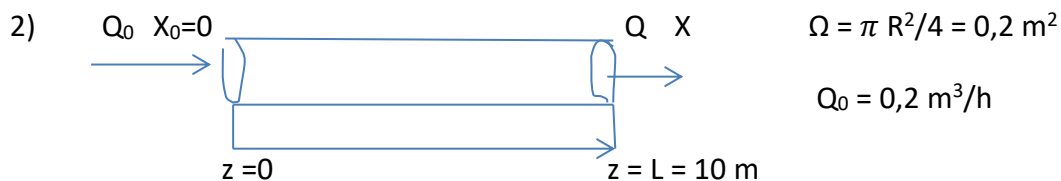
$$dC_A/dt = -kC_A \Rightarrow \int_0^{C_A} dC_A/C_A = -k \int_0^t dt$$

$$C_A = C_{A0}e^{-kt}$$

$$x = (C_{A0} - C_A)/C_{A0} = 1 - C_A/C_{A0} = 1 - e^{-kt}$$

AN: $x = 1 - e^{-4 \cdot 1} =$

b- $x = 1 - e^{-kt} \Rightarrow$ Le volume du réacteur n'a pas d'influence sur le taux de conversion, ce dernier ne dépend que de la constante de vitesse, donc de la température.



$A \xrightarrow{k} \text{Produits}$ du 1^{er} ordre en milieu liquide isotherme indilatable

$$C_0 = C_{A0}, X = x, X_e = X_0 = 0, X_s = X, C_A = C_{A0}(1 - X), r = kC_A, k = 4 \text{ h}^{-1}$$

$$c- \tau = V_R/Q_0 = C_0 \int_{X_e}^{X_s} dX/r = C_{A0} \int_{X_e}^{X_s} dX/(k C_{A0}(1 - X)) = 1/k \int_e^X dX/(1 - X)$$

$$\Rightarrow \tau = 1/k \ln(1/(1 - X)) \Rightarrow X = x = 1 - e^{-k\tau}, \tau = V_R/Q_0 = \Omega \cdot L/Q_0 = (\pi R^2/4) \cdot L/Q_0$$

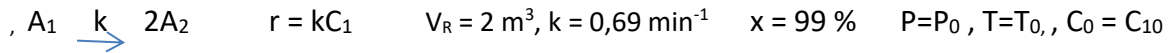
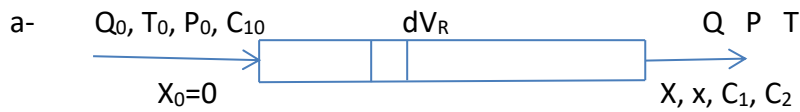
$$\Rightarrow x = 1 - e^{-k\Omega L/Q_0}$$

AN: $x = 1 - e^{-4 \cdot 0,2 \cdot 10/0,2} =$

$$d- x = 1 - e^{-k\Omega L/Q_0} = 1 - e^{-(k\Omega/Q_0) \cdot L}$$

Si on $\uparrow L$, $e^{-(k\Omega/Q_0) \cdot L} \downarrow \Rightarrow x = 1 - e^{-(k\Omega/Q_0) \cdot L} \uparrow$

Exercise 7:



1)

$$C_1 = n_1/V = \frac{n_{10} - n_0 X}{\beta V_0 (1 + \alpha X)},$$

$$\beta = P_0 T / P T_0 = 1, \alpha = \Delta v / (1 + l) = (1 + 1 - 1) / (1 + 0) = 1 \text{ (absence d'inertes), } n_0 = n_{10}$$

$$\text{d'où : } C_1 = \frac{n_{10}(1-X)}{V_0(1+X)} = C_{10} \frac{(1-X)}{(1+X)}$$

$$\rightarrow r = kC_1 = k C_{10}(1-X)/(1+X)$$

2)

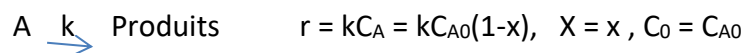
$$\tau = V_R/Q_0 = C_0 \int_0^X \frac{dX}{r}$$

$$= C_{10} \int_0^{0,9} \frac{dX}{k C_{10}(1-X)/(1+X)} = \frac{1}{k} \int_0^{0,9} \frac{(1+X)dX}{(1-X)} = \frac{1}{k} \left(2 \ln \frac{1}{1-X} - X \right) \Big|_0^{0,9}$$

$$\rightarrow Q_0 = V_R / \left(\frac{1}{k} (2 \ln \frac{1}{1-X} - X) \right) \Big|_0^{0,9} = 2 \text{ m}^3 / (1/0,69 \text{ min}^{-1}) (2 \ln(1/1 - 0,99) - 0,99)$$

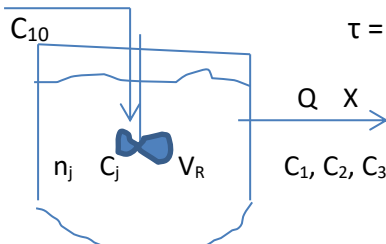
$$= 1/6 \text{ m}^3/\text{min} = 0,17 \text{ m}^3/\text{min} = \mathbf{10 \text{ m}^3/\text{h}}$$

Exercise 8:



$$k = 0,05 \text{ s}^{-1}, V_R = 0,2 \text{ m}^3, Q_0 = Q_e = Q_s = Q = 2 \text{ dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}, C_{A0} = C_{Ae} = 0,1 \text{ mol/dm}^3$$

a- $Q_0, X_0=0$



$$\tau = V_R/Q_0 = C_0(X_S - X_e)/r = C_0 X / r \quad C_0 = C_{10}, X_S = X, X_e = 0$$

$$= C_{10} X / k C_{10}(1-X) = X / k(1-X)$$

$$\rightarrow X = k\tau / (1 + k\tau)$$

$$\text{Solution analytique: } X = (0,05 \cdot 0,2 \cdot 1000/2) / (1 + 0,05 \cdot 0,2 \cdot 1000/2) = 0,833$$

Solution graphique: $D_a = 0,05 \cdot 1 \cdot 200/2 = 5$

($D_a = 5, j = 1, n = 1$) ➔ La lecture sur l'abaque donnant $f_A = f(D_a)$ pour différentes valeurs du nombre de réacteurs j pour des réactions isothermes d'ordre 1 et d'ordre 2 donne: $f_A = 1 - X = 0,18$ ➔ **$X = 0,82$**

b-

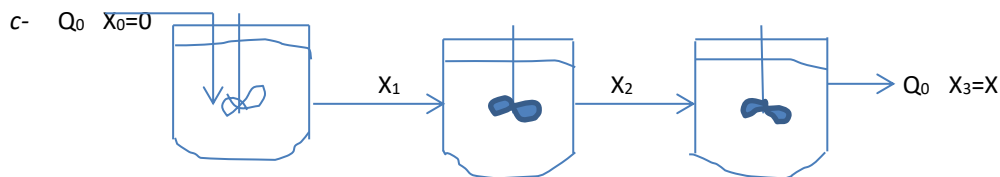


$$\tau = V_R/Q_0 = C_0 \int_{X_e}^{X_S} dX/r = C_{A0} \int_{X_e}^{X_S} dX/(k C_{A0}(1-X)) = 1/k \int_e^X dX/(1-X) = 1/k \ln(1/(1-X))$$

➔ $X = x = 1 - e^{-k\tau}$

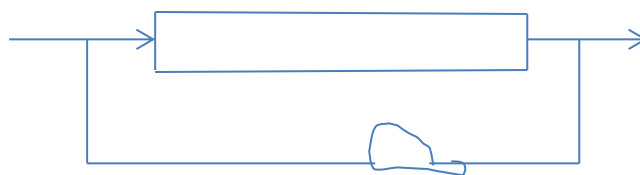
Solution analytique: $X = 1 - e^{-0,05 \cdot 0,2 \cdot 1000/2} = \mathbf{0,993}$

Solution graphique: ($D_a = 5, R = 0, n = 1$) ➔ La lecture sur l'abaque donnant $f_A = f(D_a)$ pour différentes valeurs du taux de recyclage R pour des réactions isothermes d'ordre 1 et d'ordre 2 donne: $f_A = 1 - X = 0,01$ ➔ **$X = 0,99$**



$D_a = 5, j = 3, n = 1$) ➔ lecture ➔ $f_A = 1 - X = 0,08$ ➔ **$X = 0,92$**

d-



($D_a = 5, R = \infty, n = 1$) ➔ Lecture ➔ $f_A = 1 - X = 0,17$ ➔ **$X = 0,83$**

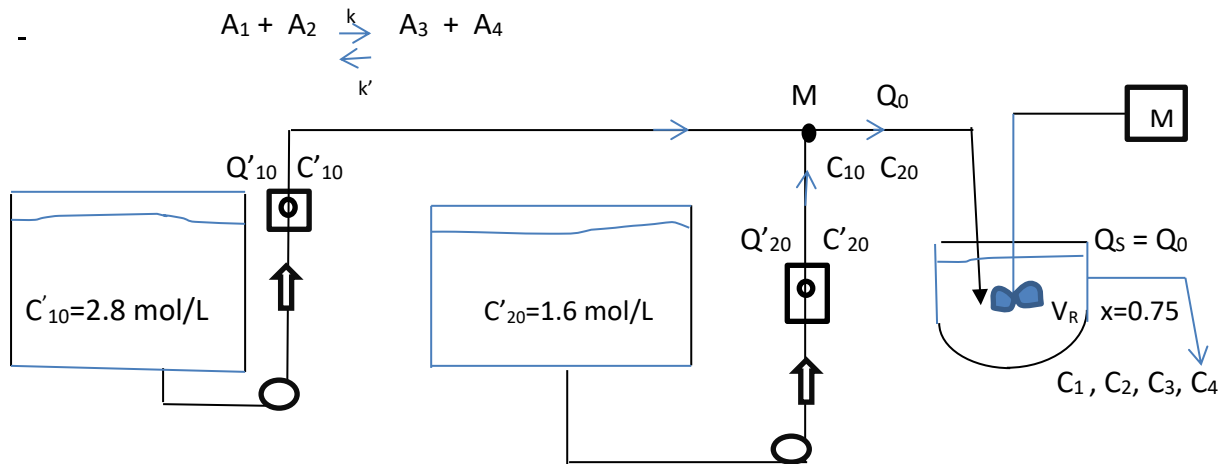
e-

Le modèle des mélangeurs en cascade est donc, un modèle Intermédiaire entre celui du réacteur agité unique ($j=1$) et celui du réacteur piston ($j=\infty$).

Le réacteur piston à recyclage, est un modèle intermédiaire entre un réacteur piston ($R=0$) et un réacteur agité unique ($R=\infty$).

2)

Exercice 9



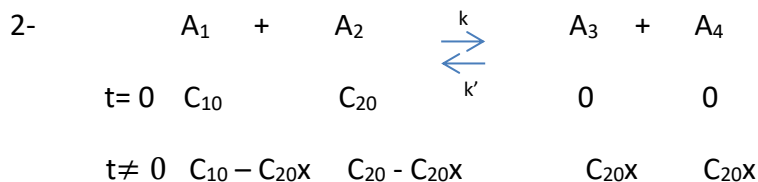
$$Q'_{10} = Q'_{20}, C'_{10} = 2,8 \text{ mol/L}, C'_{20} = 1,6 \text{ mol/L}$$

$$k = 7 \text{ L. mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \text{ et } k' = 3 \text{ L. mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

1- Pour déterminer C_{10} et C_{20} , on fait le bilan de matière au pré mélangeur M

$$\begin{cases} Q'_{10} \cdot C'_{10} + Q'_{20} \cdot 0 = Q_0 \cdot C_{10} \\ Q'_{20} \cdot C'_{20} + Q'_{10} \cdot 0 = Q_0 \cdot C_{20} \\ Q_0 = Q'_{10} + Q'_{20} = 2 Q'_{10} = 2 Q'_{20} \end{cases} \Rightarrow \begin{aligned} C_{10} &= (Q'_{10}/Q_0) C'_{10} = (1/2) C'_{10} \\ C_{20} &= (Q'_{20}/Q_0) C'_{20} = (1/2) C'_{20} \end{aligned}$$

$$\text{A.N : } C_{10} = (1/2) C'_{10} = 2,8/2 = 1,4 \text{ mol/L}, C_{20} = (1/2) C'_{20} = 1,6/2 = 0,8 \text{ mol/L}$$



$$\text{A.N : } x = 0,75, C_{10} = 1,4 \text{ mol/L}, C_{20} = 0,8 \text{ mol/L}$$

$$C_1 = C_{10} - C_{20}x = 1,4 - 0,8 \cdot 0,75 = 0,8 \text{ mol/L}$$

$$C_2 = C_{20} - C_{20}x = 0,8 - 0,8 \cdot 0,75 = 0,2 \text{ mol/L}$$

$$C_3 = C_4 = C_{20}x = 0,8 \cdot 0,75 = 0,6 \text{ mol/L}$$

$$k = 7 \text{ L. mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \text{ et } k' = 3 \text{ L. mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \Rightarrow r = -dC_1/dt = -dC_2/dt = k C_1 C_2 - k' C_3 C_4$$

$$\text{A.N : } r = 7 \cdot 0,8 \cdot 0,2 - 3 \cdot 0,6 \cdot 0,6 = 0,04 \text{ mol/L. min}$$

$$\text{Bilan molaire de } A_2 : Q_0 C_{20} - V_R r = Q_0 C_2 \Rightarrow Q_0 = V_R r / (C_{20} - C_2)$$

Ou bien, on utilise l'équation donnant le temps de passage τ directement :

$$\tau = C_0 (X_S - X_e)/r = C_0 X/r, \quad X_S = X \text{ et } X_e = X_0 = 0$$

$$n_j = n_{j0} + v_j n_0 X \Rightarrow n_2 = n_{20} - n_0 X, \quad V = V_0 \text{ Cte} \Rightarrow C_2 = C_{20} - C_0 X \Rightarrow C_0 X = C_{20} - C_2$$

A.N : $V_R = 120 \text{ L}, r = 0,04 \text{ mol/L. min}, C_2 = 0,2 \text{ mol/L}, C_{20} = 0,8 \text{ mol/L}$

$$Q_0 = V_R r / (C_{20} - C_2) = 120. 0,04. (0,8 - 0,2) = 8 \text{ L/min}$$

3- A l'équilibre $r = 0$

$$r = k C_{1e} C_{2e} - k' C_{3e} C_{4e} = k(C_{10} - C_{20} X_e)(C_{20} - C_{20} X_e) - k' C_{20} X_e C_{20} X_e = 0$$

$$\Rightarrow 2,56 x_e^2 - 12,32 x_e + 7,84 = 0 \Rightarrow \Delta = 71,5$$

on retient la valeur positive comprise entre 0 et 1 : $x_e = x_{1e} = 0,754$

a- On' a : $Q'_{10} = Q'_{20} = Q_0/2 = 8 \text{ l. min}^{-1}/2 = 4 \text{ L. min}^{-1}$

1 min \longrightarrow 4 L

24. 60 min \longrightarrow 24. 60 min . 4 l/1 min = 5760 L

En 24 h, On' a besoin donc de 5760 litres de chaque réactif, chaque réservoir doit avoir un volume minimal de 6000 litres.

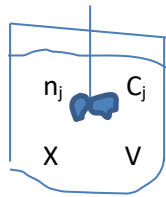
Exercise 10



$K = 6,4. 10^{15} e^{-25500/T} \text{ s}^{-1}$ à 400°C , $r = kC_1$

$A_1 \text{ pur} \Rightarrow n_0 = n_{10} \quad (C_0 = C_{10})$

b- Production = accumulation dans le volume V $\Rightarrow v_j r V = dn_j/dt$



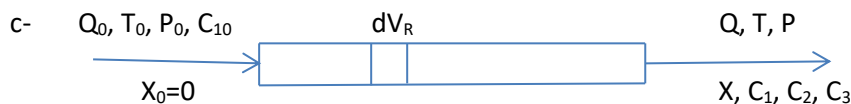
$$dn_1/dt = -rV = -kC_1 V = -k(n_1/V)V = -kn_1 \Rightarrow dn_1/n_1 = -kdt$$

$$d(n_{10} - n_{10}x)/(n_{10} - n_{10}x) = -n_{10}dx/n_{10}(1-x) = dx/(1-x) = -kdt$$

$$t = (1/k) \int_0^x \frac{dx}{1-x} = -(1/k) \ln(1-x) \Big|_0^{0,9} = \frac{-\ln(1-0,9)}{6,4.10^{15} e^{-25500/673}} = -\ln 0,1/0,224 = 10 \text{ s}$$

$$n_j = n_{j0} + v_j n_0 X \Rightarrow n_1 = n_{10} + v_1 n_0 X = n_{10} - n_0 X$$

$$\begin{cases} n_1 = n_{10} - n_0 X \\ n_1 = n_{10} - n_{10} X \end{cases} \Rightarrow X = x$$



$$P=P_0, T=T_0,$$

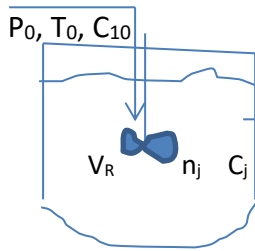
$$\tau = V_R/Q_0 = C_0 \int_0^X dX/r \quad r = kC_1$$

$$C_1 = n_1/V = \frac{n_{10}-n_0X}{\beta V_0(1+\alpha X)}, \quad \beta = P_0 T / P T_0 = 1, \quad \alpha = \Delta v / (1+l) = (1+1-1)/(1+0) = 1 \quad (\text{absence d'inertes})$$

$$\rightarrow C_1 = C_{10}(1-X)/(1+X) \quad \text{soit} \quad r = k C_{10}(1-X)/(1+X) \quad \left| \begin{array}{l} 0,9 \\ 0 \end{array} \right.$$

$$\text{Alors : } \tau = C_{10} \int_0^{0,9} \frac{dX}{k C_{10}(1-X)/(1+X)} = \frac{1}{k} \int_0^{0,9} \frac{(1+X)dX}{(1-X)} = \frac{1}{k} \left(2 \ln \frac{1}{1-X} - X \right) \left| \begin{array}{l} 0,9 \\ 0 \end{array} \right. = 16,5 \text{ s} \quad k=0,224 \text{ s}^{-1}$$

d- $Q_0, X_0=0$



$$\begin{aligned} \tau = V_R/Q_0 &= C_0(X_S - X_e)/r = C_0 X / r \quad C_0 = C_{10}, X_S = X, X_e = 0 \\ &= C_{10} X / (k C_{10}(1-X)/(1+X)) \\ &= X(1+X)/k(1-X) \end{aligned}$$

$$\text{A.N : } \tau = \frac{(1+0,9).0,9}{0,224(1-0,9)} = 76,3 \text{ s}$$

$$\begin{aligned} \text{d- } \left\{ \begin{array}{l} \tau_P = V_{RP}/Q_0 = 16,5 \text{ s} \rightarrow \tau_P / \tau_A = (V_{RP}/Q_0)/(V_{RA}/Q_0) = V_{RP}/V_{RA} = 16,5/76,3 \rightarrow V_{RA} = 4,62 V_{RP} \\ \tau_A = V_{RA}/Q_0 = 76,3 \text{ s} \end{array} \right. \end{aligned}$$

Le réacteur parfaitement agité ouvert est beaucoup trop volumineux que le réacteur en écoulement piston, il est donc moins économique et moins performant.

Exercice 11 :

Soit A, le polluant organique, la réaction d'autoépuración peut s'écrire :

A \xrightarrow{k} produits

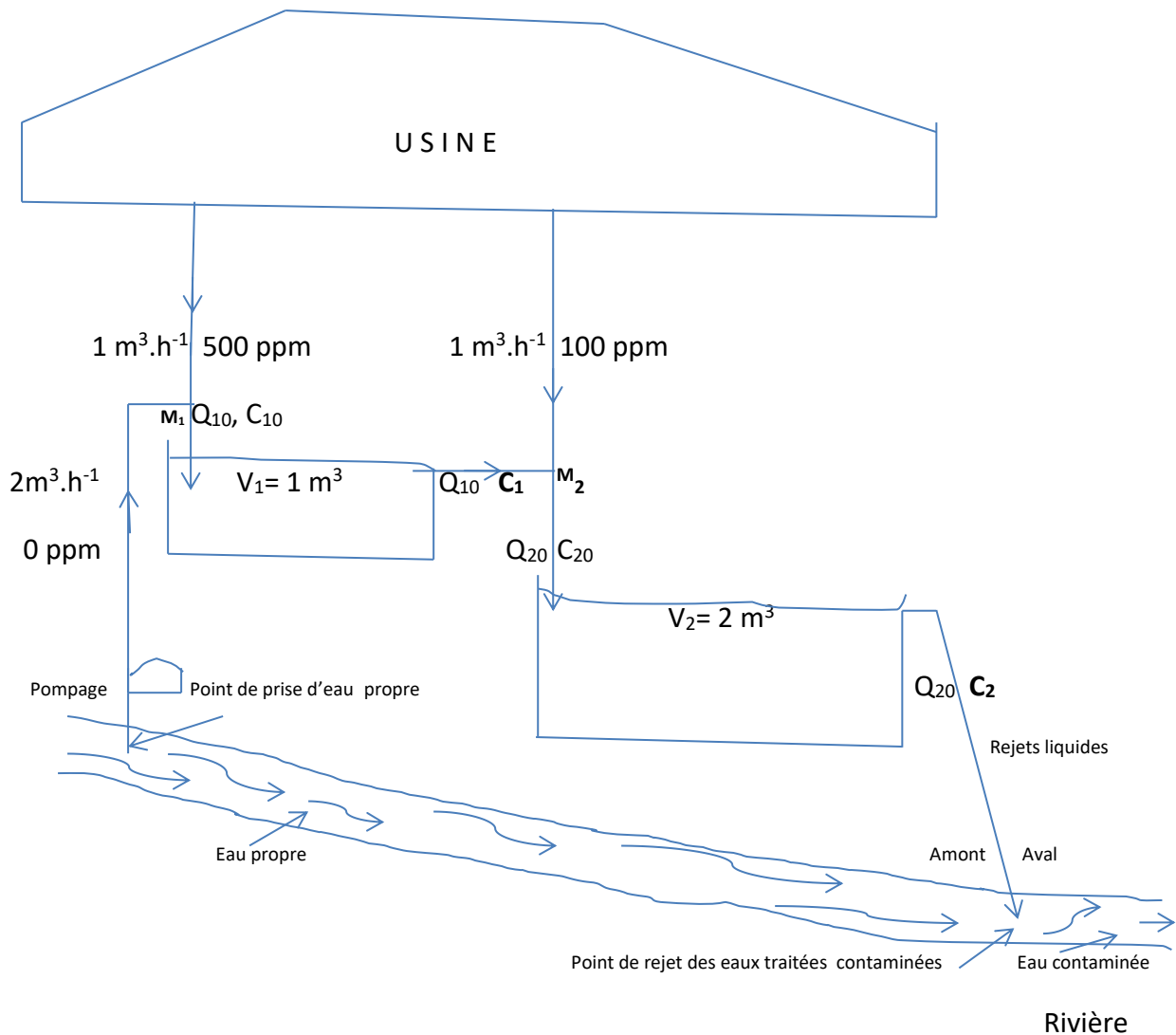
de vitesse de dégradation $r = kC_A$, puisque $k = 2 \text{ h}^{-1}$ en milieu liquide isotherme et indilatable

$$X = x, C_0 = C_{A0}, X_e = 0 \quad (\text{entrée du 1}^{\text{er}} \text{ bassin}), C_A = C_{A0} - C_{A0}X \rightarrow dX = -dC_A / C_{A0}$$

a- Hypothèse de l'écoulement piston dans les deux bassins

$$\tau = V_R/Q_0 = C_0 \int_0^X dX/r = C_{A0} \int_0^X \frac{dX}{kC_A} = C_{A0} \int_0^X \frac{dX}{kC_{A0}(1-X)} = (1/k) \int_0^X \frac{dX}{(1-X)} = -(1/k) \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A}$$

$$\rightarrow \tau = -1/k (\ln C_A) \left| \begin{array}{l} C_A \\ C_{A0} \end{array} \right. = -1/k (\ln C_A - \ln C_{A0}) = -1/k \ln C_A/C_{A0} \rightarrow C_A = C_{A0} e^{-k\tau}$$



1^{er} Bassin : $C_1 = C_{10}e^{-k\tau_1}$, $\tau_1 = V_1/Q_{10}$

Bilan de matière de A au pré mélangeur M₁ : $2 \cdot 0 + 1 \cdot 500 = Q_{10}C_{10} \Rightarrow C_{10} = 500/Q_{10}$

AN : $Q_{10} = 2 + 1 = 3 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ soit $C_{10} = 500/3 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$

$C_1 = C_{10}e^{-k\tau_1} = C_{10}e^{-kV_1/Q_{10}} = (500/3)e^{-2.1/3} = \mathbf{85,5695 \text{ ppm}}$

2^{èm} Bassin : $C_2 = C_{20}e^{-k\tau_2}$, $\tau_2 = V_2/Q_{20}$

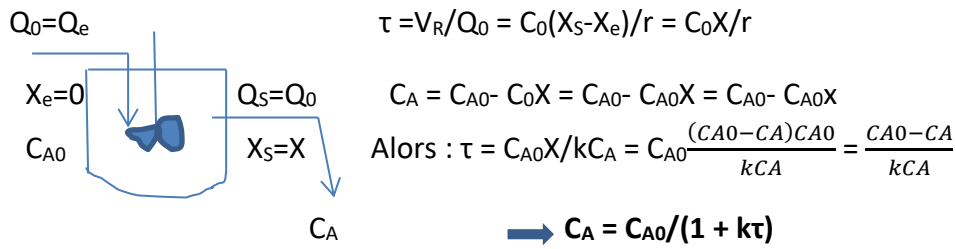
Bilan de matière de A au pré mélangeur M₂ : $Q_{10}C_1 + 5 \cdot 100 = Q_{20}C_{20}$

$Q_{20} = Q_{10} + 5 = 3 + 5 = 8 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$

$\Rightarrow C_{20} = (Q_{10}C_1 + 5 \cdot 100)/Q_{20} = (3 \cdot (500/3)e^{-2.1/3} + 500)/8 = 94,5895$

$\Rightarrow C_2 = C_{20}e^{-kV_2/Q_{20}} = 94,5895 e^{-2 \cdot 2/8} = \mathbf{57,3708 \text{ ppm}}$

b- Hypothèse de l'écoulement parfaitement agité dans les deux bassins



1^{er} Bassin : $C_1 = C_{10}/(1 + k\tau_1) = C_{10}/(1 + kV_1/Q_{10}) = (500/3)/(1 + 2 \cdot 1/3) = 100 \text{ ppm}$

2^{èm} Bassin :

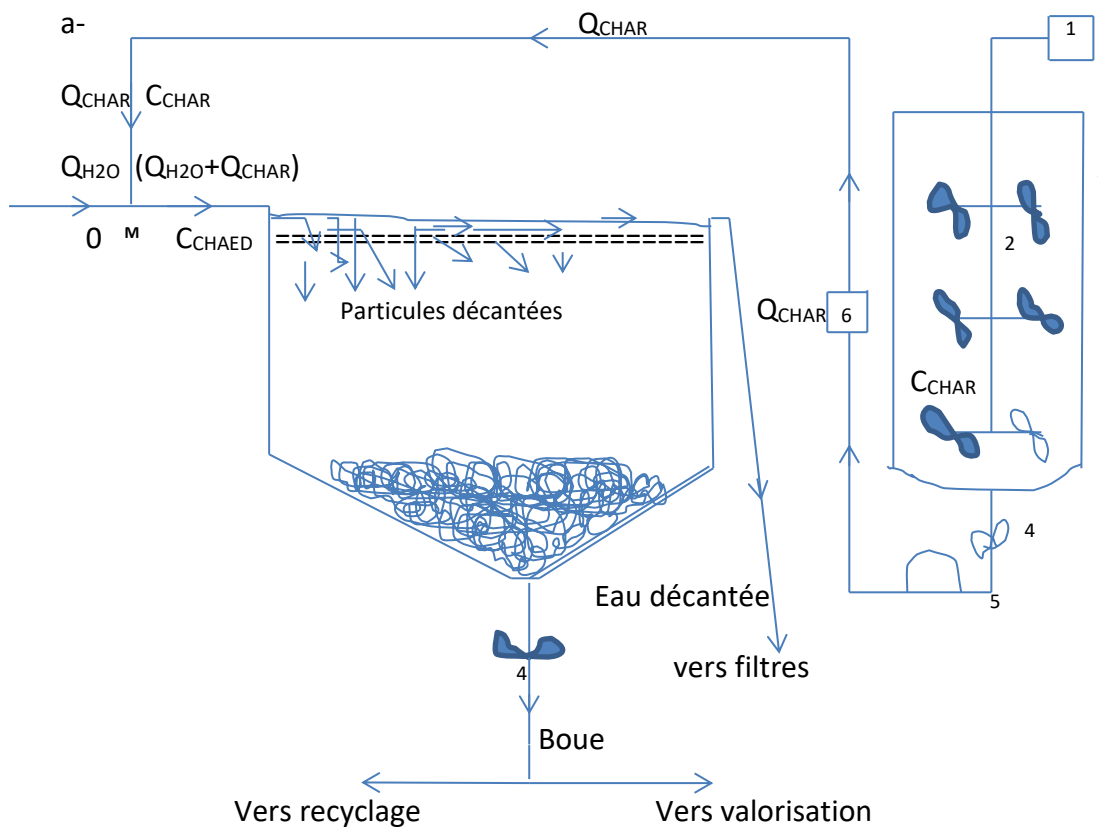
Bilan de matière de A au pré mélangeur M₂ : $Q_{10}C_1 + 5 \cdot 100 = Q_{20}C_{20}$

→ $C_{20} = (Q_{10}C_1 + 5 \cdot 100)/Q_{20} = (3 \cdot 100 + 5 \cdot 100)/8 = 100 \text{ ppm}$

Alors : $C_2 = C_{20}/(1 + k\tau_2) = 100/(1 + 2 \cdot 2/8) = 66,67 \text{ ppm}$

- c- Si l'écoulement dans les deux bassins est de type piston, la dégradation du polluant organique est meilleure
- d- Pour obtenir une épuration plus poussée, on augmente le nombre de bassins par fractionnement du volume total.

Exercice12 :



1 : moteur d'agitation, 2 : arbre avec motifs d'agitation, 3 : réacteur, 4 : vanne, 5 : pompe doseuse

6 : rotamètre

a- **Données de calculs :**

-Débit d'eau brute sortant du réacteur de floculation : **$Q=720\text{m}^3/\text{h}$**

-Concentration du charbon actif dans le réacteur : **$C_{\text{CHAR}}=20\text{g/l}$**

-**Dosage maximal** : concentration du charbon actif à l'entrée du décanteur **$C_{\text{CHAED}}= 10\text{mg/l}$**

-**Dosage minimal** : concentration du charbon actif à l'entrée du décanteur **$C_{\text{CHAED}} = 1\text{mg/l}$** .

c-

1- Bilan massique du charbon actif au pré mélangeur M :

$$Q \cdot 0 + Q_{\text{CHAR}} \cdot C_{\text{CHAR}} = (Q_{\text{H}_2\text{O}} + Q_{\text{CHAR}}) \cdot C_{\text{CHAED}} \Rightarrow Q_{\text{CHAR}} = (Q_{\text{H}_2\text{O}} + Q_{\text{CHAR}}) \cdot C_{\text{CHAED}} / C_{\text{CHAR}}$$

Q_{CHAR} est **négligeable** devant $Q_{\text{H}_2\text{O}}$, alors : **$Q_{\text{CHAR}} = Q_{\text{H}_2\text{O}} \cdot C_{\text{CHAED}} / C_{\text{CHAR}}$**

Relation qui nous permet de calculer le débit minimale de la pompe doseuse pour chaque dosage.

Dosage maximal : **$Q_{\text{CHAR}} = 720 \cdot 10^3 \cdot \text{L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot 10 \cdot 10^{-3} \text{g} \cdot \text{L}^{-1} / 20 \text{g} \cdot \text{L}^{-1} = 360 \text{L} \cdot \text{h}^{-1}$**

Dosage minimal : **$Q_{\text{CHAR}} = 720 \cdot 10^3 \cdot \text{L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot 1 \cdot 10^{-3} \text{g} \cdot \text{L}^{-1} / 20 \text{g} \cdot \text{L}^{-1} = 36 \text{L} \cdot \text{h}^{-1}$**

Le débit minimal de la pompe doseuse est de 360 L/h pour un dosage maximal et de 36 L/h pour un dosage minimal.

2- Le volume de l'émulsion de charbon actif nécessaire pour chaque dosage en 24 h est de :

Dosage maximal : $360 \text{L/h} \cdot 24 \text{h} = 8640 \text{L} = \mathbf{8,64 \text{m}^3}$

Dosage minimal : $36 \text{L/h} \cdot 24 \text{h} = 846 \text{L} = \mathbf{0,864 \text{m}^3}$

3- Le **volume minimal** du réacteur nécessaire, assurant une autonomie de fonctionnement de 24 h pour chaque dosage est de :

Dosage maximal : $8,64 \text{m}^3$ Réacteur très volumineux

Dosage minimal : $\mathbf{0,864 \text{m}^3}$

4- Calcul des dimensions du réacteur

$$\left\{ \begin{array}{l} V_R = \pi(D^2/4) \cdot H \Rightarrow V_R = (\pi/4) D^2 \cdot 6,5 D = (6,5 \pi/4) D^3 \Rightarrow D = \sqrt[3]{4V_R/6,5 \pi} \\ H/D = 6,5 \end{array} \right.$$

Dosage max. : $D = \sqrt[3]{4 \cdot 8,64/6,5 \pi} = 1,19 \text{m} \Rightarrow H = 7,73 \text{m}$

Dosage min. : $D = \sqrt[3]{4 \cdot 0,864 / 6.5 \pi} = 0,55 \text{ m} \rightarrow H = 3,58 \text{ m}$

Pour un dosage maximal, les dimensions du réacteur sont importantes

5- Le volume du réacteur doit être **supérieur** à $8,64 \text{ m}^3$, on prend **$V_R = 10 \text{ m}^3$** .

C'est un volume important, pour faire face aux problèmes techniques qui peuvent surgir, il est d'usage de concevoir deux réacteurs identiques de volume chacun de 5 m^3 , l'un en fonctionnement est l'autre en attente.

Pour les réacteurs agités le rapport H/D est compris généralement entre 3 et 10. Dans les cas où $H/D > 1$, plusieurs agitateurs sont placés en série sur le même axe pour assurer l'homogénéisation et la suspension et éviter le problème de coalescence.

Si $H/D = 10$, les calculs donne :

$$\left\{ \begin{array}{l} V_R = \pi(D^2/4) \cdot H \rightarrow D = \sqrt[3]{4V_R/10\pi} = \sqrt[3]{4 \cdot 5/10\pi} = 0,85 \text{ m} \rightarrow H = 8,5 \text{ m} \\ H = 10 \cdot D \end{array} \right.$$

6- Calcul de la quantité de charbon actif nécessaire pour une autonomie de fonctionnement de 30 jours

$$\begin{array}{lcl} 24 \text{ h (1 jour)} & \rightarrow & 8640 \text{ L} \rightarrow x \text{ g} \\ & & 1 \text{ L} \rightarrow 20 \text{ g} \end{array}$$

$$x = 8640 \text{ L} \cdot 20 \text{ g/1 L} = 172800 \text{ g} = \mathbf{172,8 \text{ kg/jour}}$$

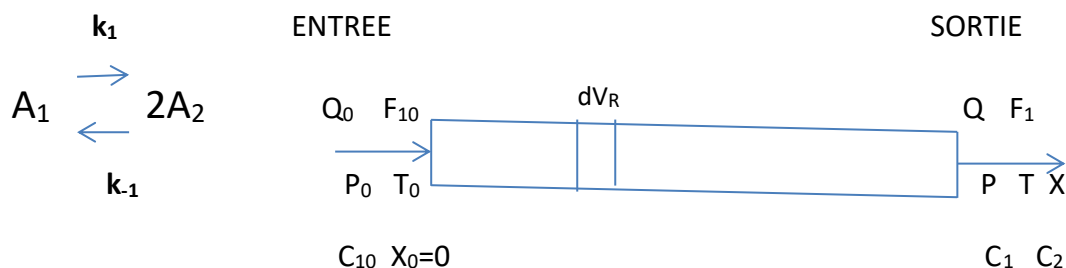
$$\text{Soit donc : } 30 \cdot 172,8 = \mathbf{5184 \text{ kg/mois}}$$

Pour un dosage minimal la quantité de charbon actif en poudre nécessaire pour avoir une autonomie de fonctionnement de 30 jours est :

$$x = 864 \text{ L} \cdot 20 \text{ g/1 L} = 17280 \text{ g} = \mathbf{17,280 \text{ kg/jour}}, \text{ soit donc } 30 \cdot 17,280 = \mathbf{518,40 \text{ kg/mois}}$$

Il faut noter, que dans le cas le plus défavorable (très mauvais gout et forte odeur) nécessitant un dosage maximal, la quantité de charbon actif nécessaire est importante, ce qui va provoquer l'augmentation du prix de revient du m^3 d'eau traité.

Exercice 13



$k_1 = 200 \text{ h}^{-1}$, $K_p = 1.0 \text{ atm}$, $F_{10} = 1 \text{ kmol/h}$, phase gazeuse supposée parfaite

$$\text{a- } P_{10} = C_{10} RT \rightarrow C_{10} = p_{10}/RT = \frac{1 \text{ atm}}{0,08206 \left(\frac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right) \cdot 1219 \text{ K}} = \mathbf{0,01 \text{ mol/L}}$$

$$K_c = k_1/k_{-1} = K_p/RT \rightarrow k_{-1} = k_1/(K_p/RT) = \frac{200/h}{\frac{1 \text{ atm}}{0,08206 \left(\frac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right) \cdot 1219 \text{ K}}} = 200 \cdot 100 = 20000 \text{ L/mol} \cdot \text{h}$$

$$\text{b- } r = (X) ? \quad r = k_1 C_1 - k_{-1} C_2^2$$

$$C_1 = n_1/V = \frac{n_{10} - n_0 X}{V_0(1 + \alpha X)}, \quad C_R = n_R/V = \frac{n_{R0} + 2N_0 X}{V_0(1 + X)} \quad \beta = P_0 T / P T_0 = 1 \quad (P = P_0 \text{ et } T = T_0), \quad n_0 = n_{10}$$

$$\alpha = \Delta v / (1 + I) = (2 - 1) / (1 + 0) = 1$$

$$\rightarrow C_1 = n_{10}(1 - X)/V_0(1 + X) = C_{10}(1 - X)/(1 + X), \quad C_R = 2C_{10}X/(1 + X)$$

$$\text{Alors : } r = k C_{10}(1 - X)/(1 + X) - 4k_{-1} C_{10}^2 (X/(1 + X))^2$$

$$\tau = V_R/Q_0 = C_0 \int_0^X \frac{dX}{r} = C_{10} \int_0^{0,4} \frac{dX}{\left(\frac{k C_{10}(1-X)}{1+X} - 4k_{-1} C_{10}^2 X^2 / (1+X)^2 \right)}$$

$$\rightarrow V_R = Q_0 C_{10} \int_0^{0,4} \frac{dX}{\left(\frac{k C_{10}(1-X)}{1+X} - 4k_{-1} C_{10}^2 X^2 / (1+X)^2 \right)}$$

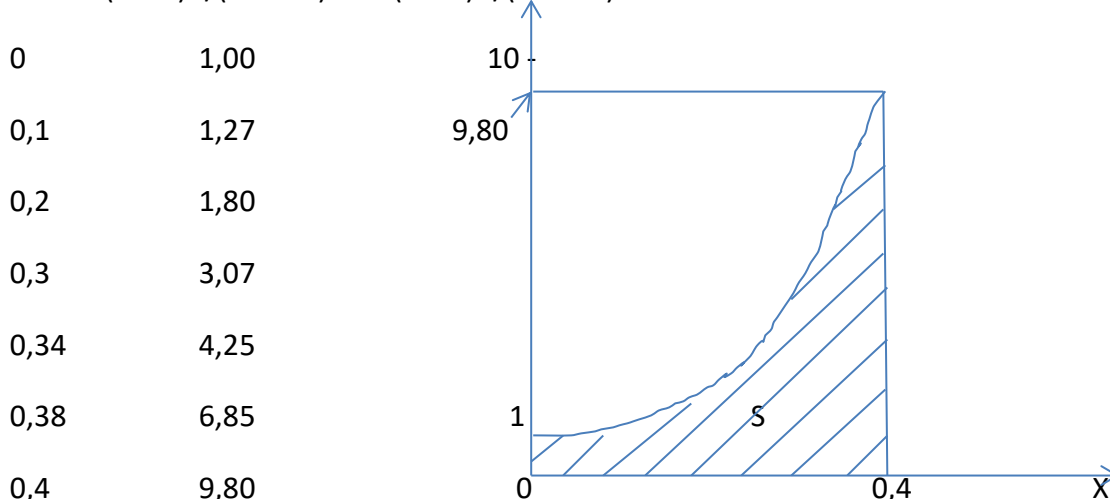
$$= F_{10} \int_0^{0,4} \frac{dX}{\left(\frac{k C_{10}(1-X)}{1+X} - 4k_{-1} C_{10}^2 X^2 / (1+X)^2 \right)}$$

$$\text{AN : } V_R = 10^3 \int_0^{0,4} \frac{dX}{\left(\frac{200(0,01)(1-X)}{1+X} - 4(20000)(0,01)(0,01) X^2 / (1+X)^2 \right)}$$

$$= 500 \int_0^{0,40} \left((1 + X)^2 / (1 - 5X^2) \right) dX$$

Pour la solution de cette intégrale, on adopte une solution graphique, la valeur de l'intégrale est la surface comprise entre la courbe représentatif $(1 + X)^2 / (1 - 5X^2) f(X)$, l'axe des X et les droite $X = 0$ et $X = 0,40$.

X	$(1 + X)^2 / (1 - 5X^2)$	$(1 + X)^2 / (1 - 5X^2)$
0	1,00	
0,1	1,27	
0,2	1,80	
0,3	3,07	
0,34	4,25	
0,38	6,85	
0,4	9,80	



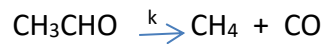
$$S \cong 1 \quad \text{Alors } V_R \cong 500.1 = \mathbf{500 \text{ L} = 0,5 \text{ m}^3}$$

$$c- \text{ A l'équilibre, la vitesse } r \text{ est nulle d'où : } k_1 C_{1e} - k_{-1} C_{2e}^2 = 0$$

$$\rightarrow C_{10}(1 - X_e)/(1 + X_e) = 4C_{10}^2 (X_e/(1 + X_e))^2 \rightarrow 4X_e^2 = 1 - X_e^2 \rightarrow 5X_e^2 = 1$$

$$\rightarrow \mathbf{X_e 0,45}$$

Exercice 14



$$k = 0,43 \text{ m}^3/\text{kmol s}, T = T_0 = 520^\circ\text{C}, P = P_0 = 1 \text{ atm}, Q_{m0} = 0,1 \text{ kg/s}, \text{ phase parfaite.}$$

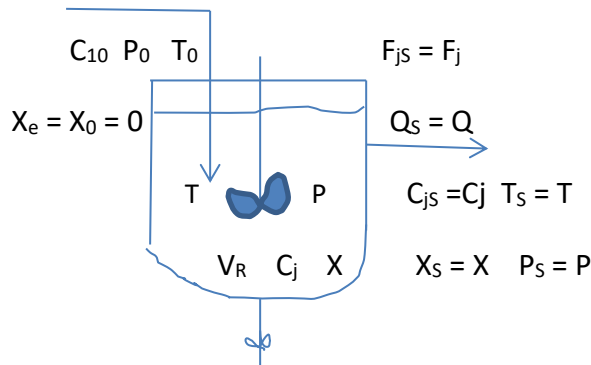
$$X = x, C_0 = C_{10}, r = kC_1^2$$

$$a- PV = nRT$$

$$C_{10} = p_{10}/RT = 1/0,082. T_{93} = 0,015 \text{ mol/L}$$

$$F_{10} = Q_{m0}/M = (0,1. 10^3 \text{ g/s})/(44 \text{ g/mol}) = 2,27 \text{ mol/s} = 2,27. 10^{-3} \text{ kmol/s}$$

$$b- Q_0 F_{10}$$



$$\tau = V_R/Q_0 = C_0(X_s - X_e)/r = C_{10}X/r$$

$$\rightarrow \mathbf{V_R = Q_0 C_{10}X/kC_1^2}$$

$$C_1 = n_1/V = \frac{n_{10} - n_0 X}{\beta V_0(1 + \alpha X)}, \beta = P_0 T / P T_0 = 1, \alpha = \Delta v / (1 + l) = (1 + 1 - 1) / (1 + 0) = 1 \text{ (absence d'inertes)}$$

$$= n_{10}(1 - X)/V_0(1 + X) = C_{10}(1 - X)/(1 + X)$$

$$V_R = Q_0 C_{10} X / k C_{10}^2 ((1 - X)/(1 + X))^2 = (Q_0 / k C_{10}) X ((1 + X)/(1 - X))^2 = (F_{10} / k) (RT_0 / P_{A0})^2 X ((1 + X)/(1 - X))^2$$

$$= (F_{10} / k C_{10}^2) X ((1 + X)/(1 - X))^2$$

$$\text{AN : } x = X = 0,35 \quad V_R = (2,27 / 0,43. 0,015^2) ((1 + 0,35)/(1 - 0,35))^2. 0,35 = 35500 \text{ L} = 35,5 \text{ m}^3$$

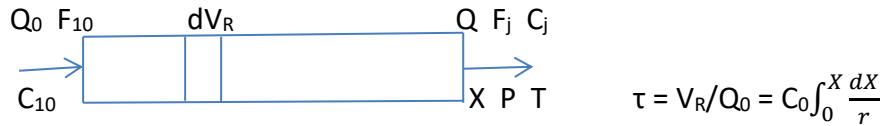
$$\tau = V_R/Q_0 = V_R/(F_{10}/C_{10}) = 35500/(2,27/0,015) = 234 \text{ s}$$

$$c- X = x = 0,78 \quad V_R = (2,27 / 0,43. 0,015^2) ((1 + 0,78)/(1 - 0,78))^2 = 1198000 \text{ L} = 1198 \text{ m}^3$$

$$\tau = V_R/Q_0 = V_R/(F_{10}/C_{10}) = 1198000/(2,27/0,015) = 7930 \text{ s}$$

Du point de vue du cout d'investissement et consommation d'énergie, Il est préférable de se limiter à une conversion de 35% ($V_R = 35,5 \text{ m}^3$), l'obtention d'une conversion de 78% nécessite un réacteur très volumineux ($V_R = 1198 \text{ m}^3$), donc plus couteux et non économique

d-



$$P_0 \quad T_0 \quad X_0=0$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow V_R &= (Q_0/kC_{10}) \int_0^X dX \left(\frac{1+X}{1-X} \right)^2 = (F_{10}/kC_{10}^2) \int_0^X dX \left(\frac{1+X}{1-X} \right)^2 \\ &= F_{A0} (RT_0/P_{A0})^2 \int_0^X dX \left(\frac{1+X}{1-X} \right)^2 \end{aligned}$$

On fait un changement de variable : $1-X=u \Rightarrow dX=-du$

$$\int_0^X dX \left(\frac{1+X}{1-X} \right)^2 = \int_1^u du \left(\frac{2-u}{u} \right)^2 = -\int_1^u du \left(\frac{4}{u^2} - \frac{4}{u} + 1 \right) = -\left(-\frac{4}{u} - 4 \ln u + u \right) \Big|_1^u$$

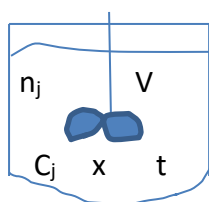
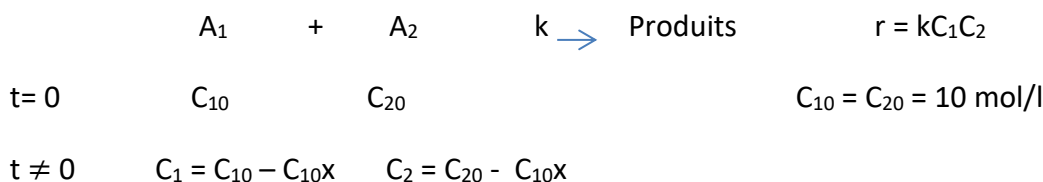
$$X = 0,35 : V_R = (F_{10}/kC_{10}^2) \left(-\frac{4}{u} - 4 \ln u + u \right) \Big|_{1-0,35}^1 = 17420 \text{ L} = 17,42 \text{ m}^3$$

$$\tau = V_R/Q_0 = V_R/(F_{10}/C_{10}) = 17420/(2,27/0,015) = 115 \text{ s}$$

$$X = 0,78 : V_R = 199 \text{ m}^3, \quad \tau = 1315 \text{ s}$$

e- Le réacteur en écoulement piston est moins volumineux, donc moins couteux et plus performant.

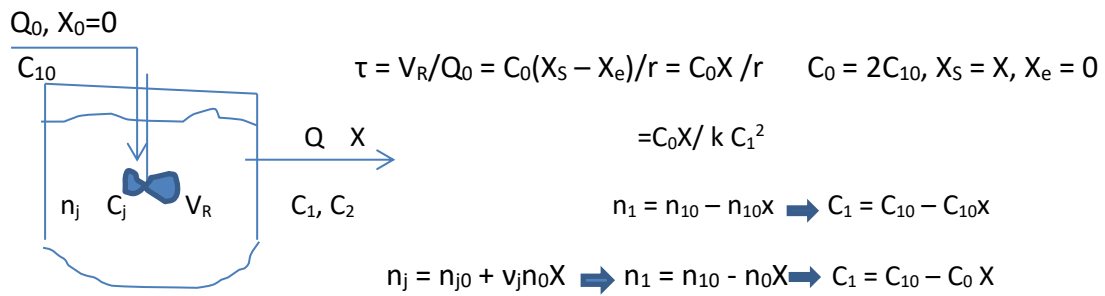
Exercice 15



$$\begin{aligned} \frac{dn_j}{dt} &= v_j r V \Rightarrow \frac{dn_1}{dt} = -kC_1C_2 V \Rightarrow \frac{dC_1}{dt} = -kC_1C_2 = -kC_1^2 \\ -\int_{C_{10}}^{C_1} \frac{dC_1}{C_1^2} &= k \int_0^t dt \Rightarrow \frac{1}{C_1} - \frac{1}{C_{10}} = kt \Rightarrow \frac{1}{C_1} = \frac{1}{C_{10}} + kt \\ \Rightarrow \frac{(C_{10} - C_1)/C_1 C_{10}}{t} &= \frac{(x/C_1)/t}{t} = \frac{x/C_{10}(1-x)}{t} \end{aligned}$$

$$t=10 \text{ min}, x=0,99 \quad \text{AN : } k = 0,99/10(1 - 0,99) \cdot 10 = 9,9 \text{ L/mol. Min}$$

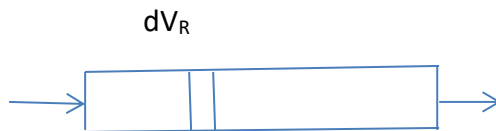
1)



→ $X = x/2$, alors: $\tau = 2C_{10} (x/2) / k(C_{10} - C_{10}x)^2 = x / kC_{10}(1-x)^2$

AN: $\tau = \tau_A = 0,99 / 9,9 \cdot 10 \cdot (1 - 0,99)^2 = 100 \text{ min}$

2)

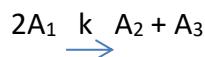


$\tau = V_R/Q_0 = C_0 \int_0^x dx / r = 2C_{10} \int_0^x dx / 2k(C_{10} - C_{10}x)^2 = 1/kC_{10} \int_0^x dx / (1-x)^2 = 1/kC_{10} (1/(1-x)) \Big|_0^{0,99}$

AN: $\tau = \tau_P = (1/9,9 \cdot 10)(1/(1 - 0,99) - 1/1) = 1 \text{ min}$

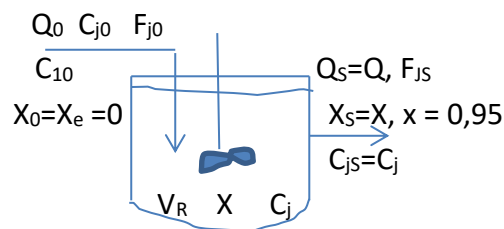
3) Il est très Clair que le réacteur en écoulement piston est beaucoup plus adapté pour la réalisation de cette réaction que le réacteur ouvert uniforme, il nous donne la même conversion pour un volume $V_{RP} = 1/100 \cdot V_{RA}$, $(\tau_P / \tau_A = (V_{RP}/Q_0) / (V_{RA}/Q_0) = V_{RP}/V_{RA} = 1/100$

Exercice 16



$V_R = 12 \text{ m}^3, Q_0 = 60 \text{ m}^3/\text{h}$

$k = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à 70°C
 $\rho_1 = 0,94 \text{ kg} \cdot \text{dm}^{-3}, MM_1 = 162 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$



1)

a- $C_{10} = \rho_1/MM_1 = 0,94 \cdot 1000/162 = 5,8 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $C_0 = \sum C_{j0} = C_{10}$

$D_a = k\tau C_0^{n-1} = k\tau C_0 = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 12 \text{ m}^3 / (60 \text{ m}^3 / 3600 \text{ s}) \cdot 5,8 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \approx 50$

Réacteur en écoulement piston : $x = 0,95, V_{RP} = ?$

$x = 0,95 \Rightarrow f_A = 1 - x = 1 - 0,95 = 0,05$, l'abaque 441 pour $R = 0$ ou bien l'abaque 431 pour $j = \infty$

donnent $D_a = \kappa \tau C_0 = 20 \Rightarrow \tau = \tau_P = 20 / \kappa C_0 = 20 / 1,2 \cdot 10^{-2} \cdot 5,8 \approx 286 \text{ s}$

alors : $V_{RP} = Q_0 \cdot \tau_P = (60 \text{ m}^3 / 3600 \text{ s}) \cdot 286 \text{ s} \approx 4,7 \text{ m}^3$

$$V_{RP} / V_{RA} = 4,7 / 12,0 = 0,4$$

Le réacteur en écoulement piston est 2,5 fois plus petit que le réacteur ouvert uniforme.

b- Si $V_{RP} = 12 \text{ m}^3$, $x = ?$ $D_a = \kappa \tau C_0 = 50$

$D_a = 50$, $j = \infty$ ($R = 0$), $n = 2 \Rightarrow$ la lecture sur l'abaque donne $f_A = 1 - x = 0,02 \Rightarrow x = 0,98$

Pour un même volume de 12 m^3 , le RP donne une conversion supérieure, donc il est plus efficace.

1) $V_R = 12 \text{ m}^3$, $x = 0,95 \Rightarrow$ la lecture sur l'abaque donnant la fraction résiduaire f_A

$$\left\{ \begin{array}{ll} D_a = \kappa \tau C_0 = 50 & \text{en fonction du nombre de DamKöhler } D_a \text{ pour différentes} \\ f_A = 1 - x = 1 - 0,95 = 0,05 & \text{valeurs du nombre de réacteurs } j \Rightarrow j = 3 \\ n = 2 \end{array} \right.$$

$V_R = 12 \text{ m}^3$, $x = 0,95 \Rightarrow$ la lecture sur l'abaque donnant la fraction résiduaire f_A

$$\left\{ \begin{array}{ll} D_a = \kappa \tau C_0 = 50 & \text{en fonction du nombre de DamKöhler } D_a \text{ pour différentes} \\ f_A = 1 - x = 1 - 0,95 = 0,05 & \text{valeurs du taux de recyclage } R \Rightarrow R = 2 \\ n = 2 \end{array} \right.$$

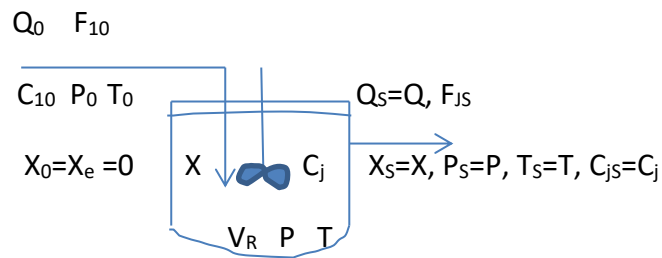
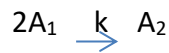
2) $Q_0 = \frac{1}{2} Q_0 = 60 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1} / 2 = 30 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$

$$\tau = V_R / Q_0 = 12 \text{ m}^3 / 30 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1} = 0,4 \text{ h} = 144 \text{ s}$$

$$D_a = \kappa \tau C_0 = 1,2 \cdot 10^{-2} \cdot 1440 \cdot 5,8 = 100$$

$$\left\{ \begin{array}{ll} D_a = 100 & \Rightarrow f_A = 1 - x = 0,10 \Rightarrow x = 0,90 \\ n = 2 \\ j = 1 \end{array} \right.$$

Exercice 17



1)

a- $n_j = n_{j0} + v_j n_0 X$, $n_0 = \sum n_{j0}$

$$\left\{ \begin{array}{l} n_1 = n_{10} - 2n_0 X, n_0 = n_{10} \\ n_1 = n_{10} - n_{10} X \end{array} \right. \rightarrow X = 1/2 x$$

b- $C_1 = n_1/V = (n_{10} - 2n_0 X)/\beta V_0(1 + \alpha X) = C_{10} (1 - 2X)/\beta(1 + \alpha X)$

$$\beta = P_0 T/P_0 = 1, \alpha = \Delta v/(1 + l) = (1 - 2)/(1 + 0) = -1$$

d'où : $C_1 = C_{10} (1 - 2X)/(1 - X) \rightarrow (1 - 2X)/(1 - X) = C_1/C_{10} \rightarrow (1 - X)C_1 = C_{10}(1 - 2X)$

$$\rightarrow x = 2(C_{10} - C_1)/(2C_{10} - C_1) = (1 - C_1/C_{10})/(1 - 0,5 C_1/C_{10})$$

2- $F_j = QC_j, F_{j0} = Q_0 C_{j0}$

Exemple de calcul : $F_{10} = Q_0 C_{10} = 30 \text{ L. h}^{-1} \cdot 100 \text{ mmol/L} = 3000 \text{ mmol/L} = 3 \text{ mol/L}$

3- $\tau = V_R/Q_0 = C_0 (X_s - X_e)/r = C_0 X/r \rightarrow r = (Q_0 C_{10}/V_R) X = (Q_0 C_{10}/2V_R) x$

Formules de calcul :

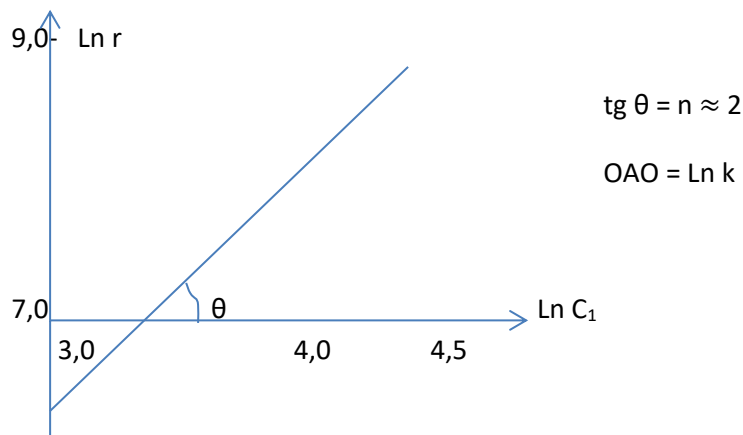
$$\tau = V_R/Q_0, x = (1 - C_1/C_{10})/(1 - 0,5 C_1/C_{10}), X = 1/2 x, F_{10} = Q_0 C_{10}, F_1 = QC_1 = \beta Q_0(1 + \alpha X)C_1 = Q_0(1 - X)C_1$$

$$r = (Q_0 C_{10}/2V_R) x, C_{10} = 100 \text{ mmol/L}, V_R = 0,05 \text{ L}$$

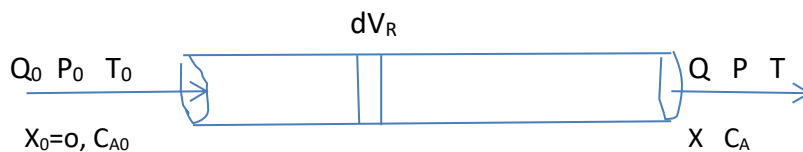
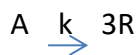
N° d'essais	1	2	3	4
Q_0 (L/h)	30,0	9,0	3,6	1,5
C_1 (mmol/L)	85,7	66,7	50,0	33,3
Temps de passage τ (h ⁻¹)	-	-	-	-
Taux de conversion x	0,15	0,40	0,667	0,80
Avancement généralisé X	0,075	0,20	0,34	0,40
Débit molaire de A_1 à l'entrée F_{10} (mmol/h)	30 000	9 000	3 600	1 500
Débit molaire de A_1 en sortie F_1 (mmol/h)	2 356	480	60	30
Vitesse r de la réaction (mmol/L. h)	4500	3600	2401	1200

4- $r = -dC_1/dt = k C_1^n \rightarrow \ln r = \ln k + n \ln C_1$

C_1 (mmol/L)	85,7	66,7	50,0	33,3
$\ln C_1$	4,45	4,20	3,91	3,50
r (mmol/L. h)	4500	3600	2401	1200
$\ln r$	8,92	8,41	7,78	7,09



Exercice 18



Alimentation : 50 % de A et 50 % d'inertes

$$r = -r_A = 10^{-2} C_A^{0,5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad \text{à } 215^\circ \text{C}$$

$$C_{A0} = 0,0625 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, P = P_0 = 5,0 \text{ atm}, T = T_0 = 215^\circ \text{C}, Q_0 = 60 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}.$$

$$\begin{aligned} 3) \quad dF_j/dV_R &= v_j r, \quad F_j = F_{j0} + v_j F_0 X, \quad F_0 = \sum F_{j0} \\ dF_1/dV_R &= -r, \quad F_1 = F_{10} - F_{10} X, \quad F_0 = F_{10}, \quad x = X \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} dF_1 &= -F_{10} dX, \text{ alors : } dX/dV_R = r/Q_0 C_{A0} \Rightarrow Q_0 C_{A0} \int_0^X dX/r = \int_0^{V_R} dV_R \\ \Rightarrow \tau = V_R/Q_0 &= C_{A0} \int_0^X dX / 10^{-2} \cdot C_A^{1/2} \end{aligned}$$

$$C_A = n_A/V = (n_{A0} - n_{A0}X)/\beta V_0(1 + \alpha X) = C_{A0} (1 - X)/\beta(1 + \alpha X)$$

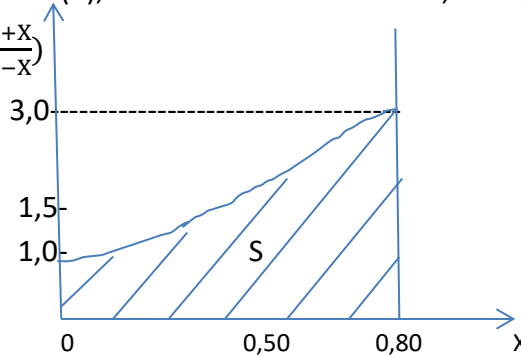
$$\beta = P_0 T / P T_0 = 1, \quad \alpha = \Delta v / (1 + l) = (3 - 1) / (1 + n_l/n_0) = (3 - 1) / (1 + 50/50) = 1$$

$$\text{Soit donc : } C_A = C_{A0} (1 - X)/(1 + X)$$

$$\begin{aligned} \text{Alors : } \tau &= C_{A0} \int_0^X dX / 10^{-2} (C_{A0} (1 - X)/(1 + X))^{1/2} = 10^2 C_{A0}^{1/2} \int_0^{0,8} \left(\frac{1+X}{1-X} \right)^{1/2} dX \\ &= 10^2 (0,0625)^{1/2} \int_0^{0,8} \left(\frac{1+X}{1-X} \right)^{1/2} dX \end{aligned}$$

Intégration graphique : on trace $(\frac{1+X}{1-X})^{1/2} = f(X)$, la surface entre la courbe, $X = 0$, $X = 0,8$, nous donne la valeur de l'intégrale $(\frac{1+X}{1-X})^{1/2}$

X	$\frac{1+X}{1-X}$	$(\frac{1+X}{1-X})^{1/2}$
0	1	1
0,2	1,5	1,227
0,4	2,3	1,528
0,6	4	2
0,8	9	3



$$S = \int_0^{0.8} (\frac{1+X}{1-X})^{1/2} dX \approx 1,78 \cdot 0,8 = 1,36, \text{ alors : } \tau = \tau_P = 10^2 (0,0625)^{1/2} \cdot 1,36 = 34 \text{ s}$$

$$\text{Intégration analytique : } \int_0^{0.8} (\frac{1+X}{1-X})^{1/2} dX = \int_0^{0.8} \frac{(1+X)}{\sqrt{(1-X^2)}} dX = \arcsin X - \sqrt{(1-X^2)} = 1,328$$

$$\Rightarrow \tau_P = 10^2 \cdot (0,0625)^{1/2} \cdot 1,328 = 33 \text{ s}$$

$$V_{RP} = \tau_P \cdot Q_0 = 33,2 \text{ s} \cdot 60 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1} = 33 \text{ L}$$

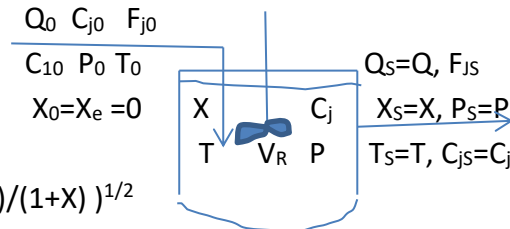
$$2) \quad F_{je} + v_j r V_R = F_{js}, \quad F_{js} = F_j = Q C_j, \quad F_{je} = F_{j0} = Q_0 C_{j0}$$

$$Q_0 C_{A0} - r V_R = Q C_A = \beta Q_0 (1 + \alpha X) C_A = Q_0 (1 + X) C_A = Q_0 (1 + X) C_{A0} (1 - X) / (1 + X)$$

$$= Q_0 C_{A0} (1 - X)$$

$$\tau = \tau_A = V_R / Q_0 = C_{A0} X / k C_{A0}^{1/2} ((1-X)/(1+X))^{1/2}$$

$$= C_{A0}^{1/2} X / k ((1-X)/(1+X))^{1/2}$$



$$\text{AN : } \tau = \tau_A = (0,0625)^{1/2} \cdot 0,8 / ((1-0,8)/(1+0,8))^{1/2} = 66 \text{ s}$$

$$V_{RA} = \tau_A \cdot Q_0 = 66 \text{ s} \cdot 60 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1} = 66 \text{ L}$$

3)

Les frais d'investissement et de fonctionnements (maintenance, utilités, etc ...) augmentent avec l'augmentation des dimensions du réacteur et des équipements placés en amont et en aval du réacteur.

Le temps de passage (volume) nécessaire pour atteindre le taux de conversion de 80 % dans le cas du réacteur ouvert uniforme est le double de celui du réacteur en écoulement piston, ce dernier est donc moins volumineux et plus performant :

$$\tau_P/\tau_A = (V_{RP}/Q_0)/(V_{RA}/Q_0) = V_{RP}/V_{RA} = 33/66 = 1/2 \quad \rightarrow \quad V_{RA} = 2 V_{RP}$$