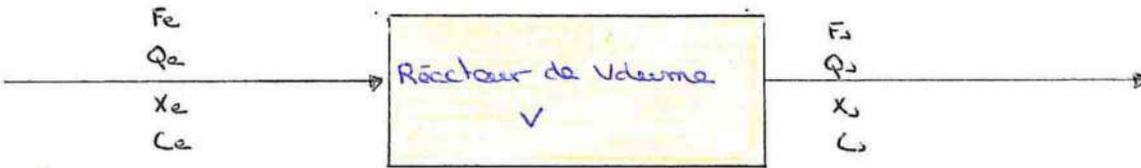


Réacteurs et bilans de matière

S'il est intéressant de travailler un réacteur fermé, ce type de réacteur présente également des inconvénients:

- il est très difficile de mesurer les temps de réaction aux temps courts, en particulier lorsque le temps de réaction est de l'ordre du temps d'induction.
- ce mode de fonctionnement impose des temps de vidange et un fonctionnement par cycles.
- les systèmes sont dans des états transitoires, il faut donc gérer les échanges de chaleur variable et l'évolution temporelle de grandeurs.

⇒ utilisation de réacteurs courts



Débit molaire et volumique

débit volumique: volume total par unité de temps qui circule en entrée ou en sortie des réacteurs. En général, grandeur notée Q . Si le fluide est incompressible et que la surface des réacteurs est fixe $Q_e = Q_s = Q$

débit molaire: quantité de matière i qui entre ou qui sort des réacteurs par unité de temps. de quoi on a débit volumique et molaire se fait par: $F_{i,e} = C_{i,e} Q_{i,e}$ $F_{i,s} = C_{i,s} Q_{i,s}$

Temps de passage et de séjour

$$\tau = \frac{V}{Q_e}$$

le temps de passage est défini comme le temps mis pour recouler en volume de réactif égal à celui des réacteurs.

temps de séjour: correspond au temps que passe une PF dans le réacteur.
→ distribution du temps de séjour. d'usage permettant de vérifier l'utilisation d'un modèle ou de l'autre.

⚠ S'il n'y a pas de variation de débit volumique, alors le temps de passage correspond au temps de séjour moyen qu'une PF passe dans le réacteur.

Taux de conversion

Pour un réactif i : $X = \frac{C_e - C_s}{C_e}$

permet de caractériser l'évolution entre l'entrée et la sortie puisque c'est le pourcentage de réactif qui a été consommé.

Bilan sur un réacteur quelconque

dans tous les cas, il faut faire un bilan sur un volume fixe dV et constant entre l'entrée et la sortie pendant un intervalle de temps dt pour tracer la conservation de la quantité de matière. il y a R réactions ayant lieu dans le réacteur.

$$n_i(t + dt) = n_i(t) + F_{e,i} dt - F_{s,i} dt - \sum_R \int_V \nu_{R,i} R dV dt$$

$$\Rightarrow \frac{dn_i}{dt} dt = F_{e,i} dt - F_{s,i} dt - \sum_R \int_V \nu_{R,i} R dV dt$$

coeff. sont stoechiométrique

$$\Rightarrow \underbrace{F_{e,i} dt}_{\text{entrée}} = \underbrace{F_{s,i} dt}_{\text{sortie}} + \underbrace{\frac{dn_i}{dt} dt}_{\text{variation dans le réacteur}} - \sum_R \int_V \underbrace{\nu_{R,i} R dV dt}_{\text{consommation/production par réaction chimique}}$$

origine de réaction.

Réacteur fermé: $F_{e,i} = F_{s,i} = 0$

$$\frac{dn_i}{dt} dt = \sum_R \int_V \nu_{R,i} R dV dt$$

Régime stationnaire : le terme dépendant du temps devient nul.

$$\underline{F_{e,i} dt = F_{s,i} dt - \sum_R \iiint_V v_R r_R dV dt}$$

Réaction unique en régime stationnaire : pour un système avec une unique réaction chimique, où la composition est homogène.



l'équation donne :

$$\underline{F_{e,A} dt = F_{s,A} dt + V r dt}$$

$$\underline{F_{e,B} dt = F_{s,B} dt - V r dt}$$

Réacteur continu parfaitement agité (RPAC)

Hypothèses

- une composition fixée par les grandeurs en entrée $c_i = c_{s,i}$ en tout point du réacteur.
- cela suppose un temps de mélange infiniment court pour arriver à l'homogénéité de la composition. En pratique c'est impossible.

pour une réaction unique :

$$F_{e,i} = F_{s,i} - V r$$

$$\Rightarrow \frac{F_{s,i} - F_{e,i}}{V} = r$$

Si le fluide est incompressible et que le débit volumique est constant ($Q \times c_i = F_i$) aussi bien en entrée qu'en sortie du réacteur :

$$\underline{r = \frac{F_{s,i} - F_{e,i}}{V} = \frac{Q(c_{s,i} - c_{e,i})}{V} = \frac{c_i - c_{e,i}}{\tau}} \quad \text{équation fondamentale du PAC}$$

On suppose qu'il existe un ordre par rapport à chacun des réactifs

$$\underline{\frac{[A_i]_s - [A_i]_e}{\tau} = v k \prod_j [A_j]^{\alpha_j} = v k \prod_j [A_j]_s^{\alpha_j}}$$

pour une réaction du type $A \rightarrow B$. Il est possible de ré-écrire la formule en introduisant le taux de conversion $[A]_s = [A]_e (1 - X_A)$

$$\underline{[A]_s - [A]_e = v k [A]_s^{\alpha}}$$

$$- \frac{X_A [A]_e}{[A]_e^{\alpha} (1 - X_A)^{\alpha}} = \tau v k \quad \underline{v = -1 \text{ pour } A}$$

$$\Rightarrow \underline{\ln([A]_s - [A]_e) = f(\ln([A]_s)) = \ln(\tau v k) + \alpha \ln([A]_s)} \quad \leftarrow \text{équivalent méthode différentielle}$$

Il est donc possible de :

- Faire varier la concentration d'entrée pour un temps de passage fixé puis mesurer la concentration en sortie.
- Faire varier le débit volumique avec une concentration en entrée fixe.

Il est possible de faire des hypothèses sur l'ordre : méthode intégrale

ordre	0	1	2
temps	$\tau = \frac{X_A c_{e,i}}{R}$	$\tau = \frac{X_A}{R(1 - X_A)}$	$\tau = \frac{X_A}{c_{e,i} R (1 - X_A)^2}$
X_A	$X_A = \frac{R \tau}{c_{e,i}}$	$X_A = \frac{R \tau}{1 + R \tau}$	$X_A = \frac{R \tau c_{e,i}}{1 + R \tau c_{e,i}}$

⚠ De manière générale, si l'ordre est supérieur à 1, le réacteur est défavorisé dès un RPAC. Problème également s'il y a

Réacteur piston (RP)

Hypothèses :

- il est possible de découper le réacteur en tranches de fluide se déplaçant au sein du réacteur.
- on considère qu'il n'y a pas d'échange de matière entre différentes tranches lors de l'écoulement.
- au sein d'une tranche, la composition est homogène.
- > pour que l'hypothèse de non échange de matière soit la plus réaliste possible, il faut que l'écoulement soit turbulent. Pour un écoulement laminaire, le profil est parabolique.
- "suite de tranches sur un tapis roulant" $x \rightarrow t$.

On fait le bilan de matière sur une tranche de fluide dV . On se place en régime permanent, la composition est constante au sein de la tranche.

$$\bar{F}_{e,i} = \bar{F}_{s,i} - \sum_R \nu_R r_R dV$$

$$\Leftrightarrow \frac{\bar{F}_{e,i} - \bar{F}_{s,i}}{dV} = - \sum_R \nu_R r_R$$

Pour une tranche amovible, on peut passer à la limite :

$$- \sum_R \nu_R r_R = \frac{\bar{F}_{e,i} - \bar{F}_{s,i}}{dV} = - \frac{dF_i}{dV} \quad \text{--- équation fondamentale des RP}$$

Avec $F_i = QC_i$:

$$\sum_R \nu_R r_R = Q \frac{dC_i}{dV} + C_i \frac{dQ}{dV}$$

↑
variables du débit molaire due à la réaction chimique.

↑
variables de débit volumique due à des effets autres qu'une réaction chimique.

Pour une réaction : $A \rightarrow B$

$$[A] = C_0(1 - X_A) \quad \frac{d[A]}{dV} = - C_0 \frac{dX_A}{dV}$$

avec C_0 la concentration de A à l'entrée

$$\Leftrightarrow r = Q C_0 \frac{dX_A}{dV}$$

$$\Leftrightarrow \int dV = Q C_0 \int_{X_{A,e}}^{X_{A,s}} \frac{1}{r} dX_A$$

$$\Leftrightarrow \int dV = Q C_0 \int_{X_{A,e}}^{X_{A,s}} \frac{1}{K C_0^\alpha (1 - X_A)^\alpha} dX_A \quad \text{si } r \text{ admet au ordre.}$$

En introduisant t_s , le temps de séjour au sein d'une tranche de fluide, on peut écrire :

$$dt_s = \frac{dV}{Q} = C_0 \frac{dX_A}{r}$$

$$\int dt_s = t_s = C_0 \int \frac{1}{r} dX_A$$

$$= C_0 \int \frac{1}{K C_0^\alpha (1 - X_A)^\alpha} dX_A$$

t_s ne dépend pas de l'espèce considérée. Elle n'est a priori pas égale à τ sauf si le débit volumique est conservé tout au long du réacteur. En plus en basse, c'est une bonne approximation.

ordre	0	1	2
τ	$\tau = \frac{X_A C_{e,i}}{R}$	$\tau = \frac{1}{R} \ln \left(\frac{1}{1 - X_A} \right)$	$\tau = \frac{1}{R C_{e,i}} \times \frac{X_A}{1 - X_A}$
X_A	$X_A = \frac{R \tau}{C_{e,i}}$	$X_A = 1 - \exp(-k \tau)$	$X_A = \frac{R \tau C_{e,i}}{1 + R \tau C_{e,i}}$

Éléments de comparaison

Hypothèses simplificatrices

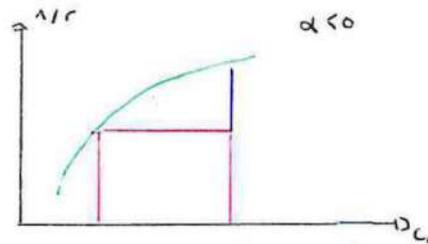
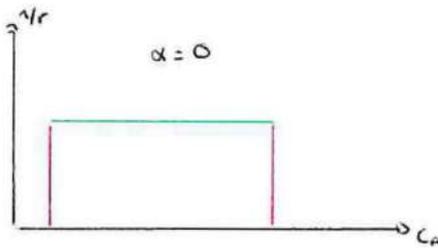
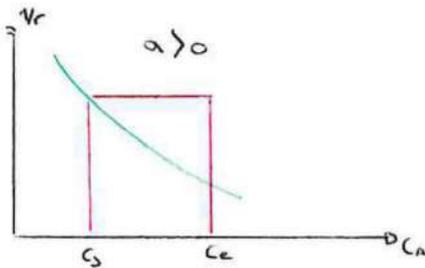
- réaction unique $A \rightarrow B$
- pas de variation de débit volumique entre l'entrée et la sortie des réacteurs
- > des deux modèles sont des modèles idéaux

pour le RPAC : $\tau = \frac{-C_{s,i} + C_{e,i}}{r} = - \int_{C_e}^{C_s} \frac{dC_A}{-r}$ \rightarrow la composition des réacteurs étant fixe, le terme $\frac{1}{r}$ est constant et il est possible de l'intégrer.

pour le RP : $t_s = \tau = - \int_{C_e}^{C_s} \frac{1}{r} dC_A$

le tracé de $1/r$ en fonction de C_A permet de comparer les deux types de réacteurs

- pour le RPAC, le temps de passage correspond à l'aire délimitée par C_e, C_s et la ordonnée de réaction correspondant à C_s .
- pour le RP, le temps de passage correspond à l'aire en dessous de la courbe

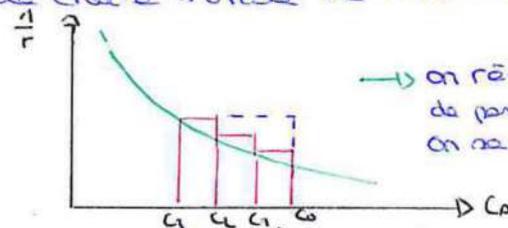
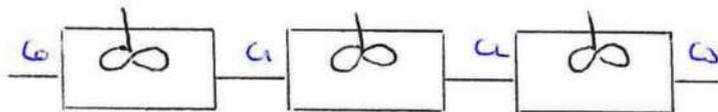


- Si l'ordre est strictement positif, le réacteur piston est toujours favorable. En effet, la ordonnée est d'autant plus grande que la concentration est élevée, or la concentration chute brusquement à l'entrée ce qui est défavorable.
- Si l'ordre est nul, la ordonnée ne dépend pas de la concentration, et donc seul le temps de passage importe.
- Si l'ordre est négatif, c'est toujours le RPAC qui est favorable : comme sa concentration augmente dans le réacteur, la ordonnée est plus élevée dans le réacteur qu'à l'entrée.

la réalité est plus compliquée que de comparer seulement des intégrales. Il est difficile d'avoir des réacteurs idéaux. En principe le RP est la meilleur compromis. En pratique il est impossible à faire.

RPAC en série

un moyen simple de contourner le RP est d'adopter un ensemble de RPAC en série. On divise V_0 en j . Cela permet de contourner la chute brutale de concentration.



\rightarrow on réduit le temps de passage. On se rapproche du RP.

pour un ordre 1 : $\tau_j = \frac{C_{j-1} - C_j}{RC_j}$

$$\frac{C_{j-1}}{C_j} = 1 + k\tau_j \text{ on en déduit } \frac{C_0}{C_j} = \frac{C_0}{C_1} \times \frac{C_1}{C_2} \times \dots \times \frac{C_{j-1}}{C_j} = \prod_{l=1}^j (1 + k\tau_l)$$

si $k\tau_l = k\tau_1$ pour chaque réacteur alors : $\frac{C_0}{C_j} = (1 + k\tau_1)^j$

$$\tau_{total} = j\tau_1 = \frac{1}{R} \left(\sqrt[j]{\frac{C_0}{C_j}} - 1 \right) \xrightarrow{j \rightarrow \infty} \tau_{RP} = \frac{1}{R} \ln \left(\frac{C_0}{C_j} \right)$$

Optimisation de la température

Dans le cadre d'un réacteur, où des échanges d'énergie peuvent avoir lieu, il y a un couplage entre cinétique et grandeurs thermodynamiques.

⚠ Toutes les réactions seront supposées d'ordre 1 par rapport à leurs réactifs.

Réaction irréversible : les réacteurs fonctionnent en régime isotherme
 X_A dépend de T car la constante de vitesse dépend de T . on a alors :
 $r = kC_A = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) C_0(1 - X_A)$

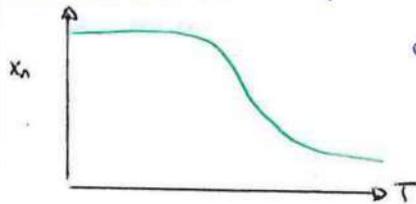
RPAC	RP
$X_A(T) = \frac{k(T)\tau}{1 + k(T)\tau} = \frac{A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \tau}{1 + A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \tau}$ <ul style="list-style-type: none"> - l'avancement peut dépendre fortement de T - \rightarrow ça va en S. - à T fixe, X_{eq}, plus X souhaité est grand plus τ \uparrow - à X fixe, T nécessaire est faible si τ \uparrow - si faut HT pour avoir X élevé mais plateau \rightarrow ça ne peut pas se faire. 	$X_A = 1 - \exp(-k\tau) = 1 - \exp\left(-Ae^{-\frac{E_a}{RT}}\tau\right)$ <ul style="list-style-type: none"> - même chose mais plus efficace que RPAC.

Réaction réversible exothermique : les réacteurs fonctionnent en régime isotherme

$$A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B \quad K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{A_1}{A_{-1}} \exp\left(\frac{E_1 - E_{-1}}{RT}\right) \quad \text{isotherme} = \frac{X_{eq}}{1 - X_{eq}}$$

Si les facteurs pré-exponentiels et les énergies d'activation ne dépendent pas de T : $\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} = \frac{E_1 - E_{-1}}{RT^2}$ $X_{eq} = \frac{K}{1+K} = \frac{k_1}{k_{-1} + k_1}$

On choisit car de préférence une réaction exothermique donc $E_1 - E_{-1} < 0$
 $= \Delta_r H^\circ$



la vitesse de réaction s'écrit :

$$r = k_1[A] - k_{-1}[B] = C_0(k_1(1-X) - k_{-1}X) = C_0 k_1 \left(1 - \frac{X}{X_{eq}}\right)$$

RPAC	RP
$\tau = \frac{C_0 X}{r} = \frac{X}{k_1 \left(1 - \frac{X}{X_{eq}}\right)}$ $X = \frac{k_1 \tau}{1 + \frac{k_1 \tau}{X_{eq}}} = \frac{k_1 \tau X_{eq}}{X_{eq} + k_1 \tau}$ <p>Il est possible de remplacer k_1 et X_{eq} par leur expression en fonction de T pour obtenir l'expression de $X(T)$.</p> <ul style="list-style-type: none"> - Pour chaque valeur de τ, il existe une température $T_{in}(\tau)$ qui permet de maximiser la valeur d'avancement. - Il y a compétition entre cinétique et thermodynamique : à faible T et τ courts, mais le système n'a pas le temps d'atteindre l'eq. 	$\tau = \int_{X=0}^X \frac{1}{R_1 \left(1 - \frac{X_A}{X_{eq}}\right)} dX_A = -\frac{X_{eq}}{R_1} \ln\left(1 - \frac{X}{X_{eq}}\right)$ $X = X_{eq} \left(1 - \exp\left(-\frac{R_1 \tau}{X_{eq}}\right)\right)$

Progrès optimale de température

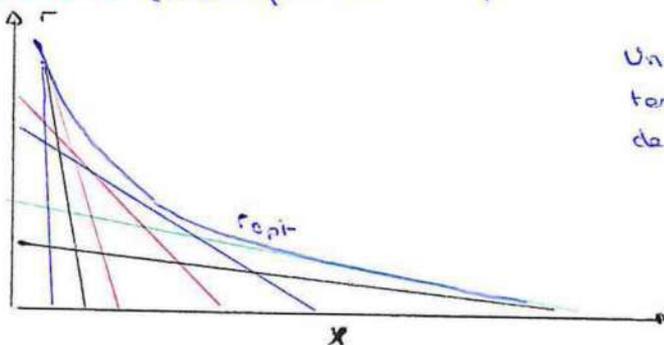
Il est possible de déterminer le taux d'avancement optimal en fonctionnement isotherme. Il est également possible de voir quelles seraient les conditions non isothermes permettant de maximiser le taux de conversion final ou un temps minimum. de RPAC étant par définition isotherme, on s'intéresse au RP.

l'idée est de minimiser le temps de passage pour avoir un taux de conversion donné :

$$\tau = C_0 \int_{x=0}^x \frac{dx_A}{r(x_A, t)}$$

Pour minimiser l'intégrale, cela veut dire trouver la température qui maximise toujours $r(x_A, t)$: $r(x_A, T) = C_0 k_1 \left(1 - \frac{x_A}{x_{eq}(T)}\right)$

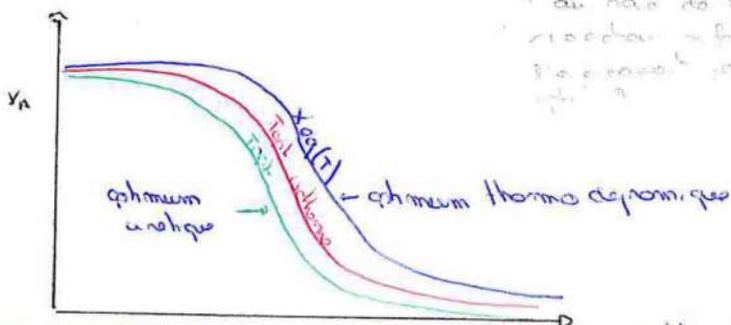
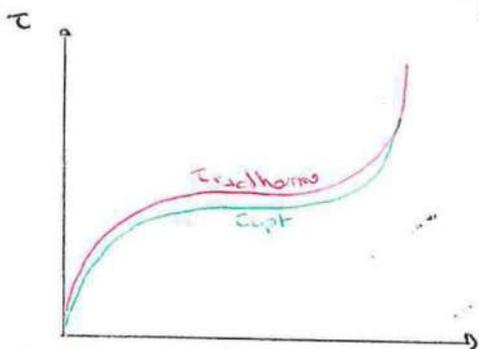
→ On peut fixer x_A et tracer $r(x_A, T)$. la valeur de T_i qui maximise $r(x_A, T)$ pour une composition donnée x_A est la **température optimale**. On cherche l'ensemble des couples qui maximisent la vitesse. Cette courbe est, appelée **progrès optimale de température** (abrégiée en POT par la suite).



Une fois la progression optimale de température trouvée, il est possible de faire l'intégration de la relation :

$$\tau = C_0 \int_{x=0}^x \frac{dx_A}{r(x_{opt}, T_{opt})}$$

→ avec ça, ce qui cherche à faire est faire évoluer T au long de la réaction afin de toujours être à l'optimum pour une composition donnée.



de temps de passage est x raccourci même par rapport à une progression isotherme à une température optimale pour le taux de conversion souhaité. de gain est d'autant plus élevé que le taux de conversion souhaité est grand

→ avec un temps de passage fini, le rendement est toujours inférieur à celui pour isotherme

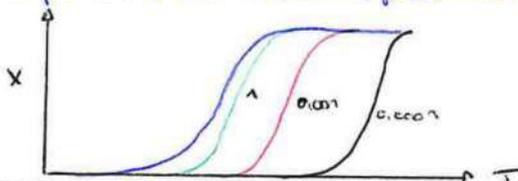
→ à rendement égal, la progression optimale de température permet de travailler à température plus faible que le réacteur isotherme.

⇒ Réaliser une progression optimale de température est difficile car cela correspond au fait de thermostatier une succession de tranches du réacteur chacune à une température différente.

Pour une réaction endothermique réversible

→ Plus simple car thermocinétique et cinétique vont dans le même sens.

Plus la température est élevée, plus la cinétique sera rapide et le rendement :



pour optimiser, on trouve T qui permet d'avoir le rendement le plus élevé possible de manière isotherme.

Construire un RP isotherme est facile!

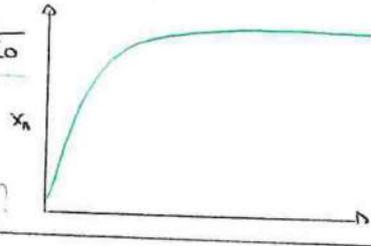
de réaction (qu'elle que soit sa nature) engendre des variations de T au milieu sauf si le réacteur est refroidi/chauffé. Ça a un coût qui peut être important mais a aussi une importance: la constante de vitesse n'est pas constante dans le réacteur.

Pour un RP simple de la réaction $A \rightarrow B$, la quantité de chaleur produite \dot{Q} est à un taux d'avancement: $\dot{Q} = C_0 X_A \Delta H^\circ dV$ Il est possible de regarder l'échange thermique:

Si la réaction est d'ordre 1:

$$\tau(V) = \frac{V}{Q} = \frac{1}{k C_0} \left(\frac{X_A}{1 - X_A(V)} \right)$$

$$X_A(V) = \frac{k \tau(V) C_0}{1 + k \tau(V) C_0}$$



V → volume d'une tranche?

$$\Theta = -\dot{Q} \text{ nécessaire pour maintenir le fonctionnement isotherme.}$$

Dans ce cas, 50% de l'énergie maximale échangeable l'est dans la première moitié du réacteur et 10% dans seulement 0,05%

→ impossible à mettre en place exp.

Une autre solution est d'accepter un fonctionnement adiabatique.

Points de fonctionnement stables et optimisation

Points de fonctionnement stables d'un RPAC

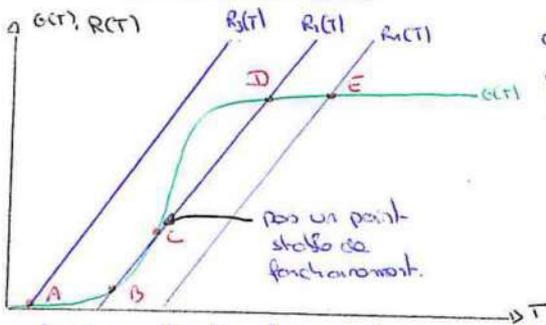
- On considère une réaction $A \rightarrow B$ d'ordre 1.
- les deux composés ont la même capacité calor. que C_p et il n'y a pas de changement d'état au sein du réacteur.
- le taux de transformation X_A est nul en entrée du réacteur
- Dans le réacteur, il peut éventuellement y avoir un échange thermique au niveau des parois
- ΔH° est indépendant de la température (approximation d'équilibre)
- le travail des forces de frottement et les pertes liées à la viscosité sont négligées. le débit volumique est constant et l'évaporation est négligée.

Un bilan énergétique sur l'ensemble du réacteur donne:

$$0 = \underbrace{V C_0 X_A(T) \Delta H^\circ}_{\text{échange énergétique lié à la réaction}} + \underbrace{(V C_0 C_p \Delta T + \Theta) R(T)}_{\text{échange thermique avec l'extérieur}} \Rightarrow G(T) - R(T)$$

$X_A(T)$ est une fonction affine de T si Θ est également une fonction affine de ΔT
 $\Theta = C_0 \Delta T$
 $X_A(T) = - \frac{C_0 \Delta T}{\Delta H^\circ} - \frac{\Theta}{V C_0 \Delta H^\circ}$ ← coefficient directeur positif.

Réaction exothermique réversible

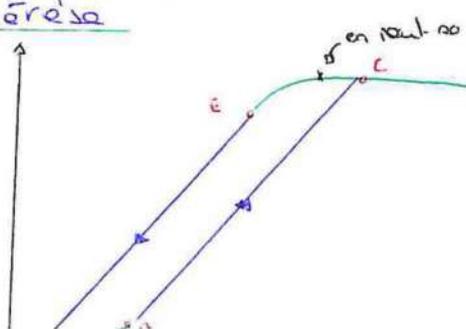


des points de fonctionnement • en rouge correspondent aux intersections entre $G(T)$ et $R(T)$. ils dépendent de T_i et de la perte.

- Dans le cas $B(T)$, le seul point de fonctionnement n'est pas intérieurement.
- Dans le cas $R_1(T)$, le seul point de fonctionnement possible est E. Pb, haute température.
- Dans le cas $R_2(T)$, il y a trois points mais D est le seul intérieurement.

→ En pratique, il est intéressant de chauffer le moins possible et donc de travailler avec T_i la plus faible possible ou une faible perte?

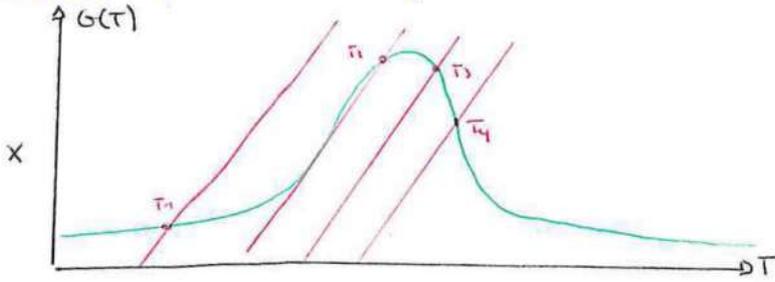
Hystérese



d'existence de multiples points de fonctionnement stables entraîne la possibilité d'avoir une hystérese: pour fonctionner dans la branche avec un fort taux d'avancement il faut chauffer au-delà de la température d'allumage T_a. De même on descend d'une certaine température: température d'extinction T_e, le taux d'avancement est faible. → entre les deux, il y a phénomène d'hystérese et le point de fonctionnement est conditionné par l'histoire.

action exothermique réversible

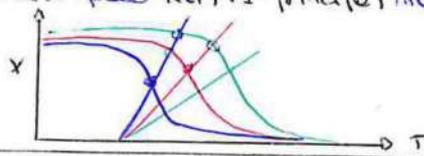
la valeur de $G(T)$ change.



Optimisation du point de fonctionnement

Maximisation de la capacité de mélange

Pour optimiser le point de fonctionnement, un des moyens les plus simples et les plus courants est de jouer sur la capacité totale du milieu en ajoutant un composé inerte. Dans ce cas, plus la capacité est élevée, plus la coeff. de la droite est élevée. Le point qui en résulte a un rendement plus élevé, d'ajout d'un composé est favorable pour $R(T)$ (1^{er} principe) mais défavorable pour l'équilibre (second principe) → compromis



Association de réacteurs et d'échangeurs thermiques

Il nous avens vu que l'augmentation d'un réacteur piston ne permet pas de maximiser le rendement ni en fait d'une température trop élevée. Cependant, on partant d'une température trop faible, la cinétique est trop lente. Il est possible de contourner cette difficulté en couplant des réacteurs avec des échangeurs thermiques pour refroidir le mélange.

