

Chap 3 : Procédés industriels continus - Aspects cinétiques et thermodynamiques

I. Du protocole de labo au procédé industriel

1° Procédés discontinus en réacteur fermé et continu en réacteur ouvert

- o RPA : Réacteur parfaitement Agité
- o RP : Réacteur Piston (ou turbulent)

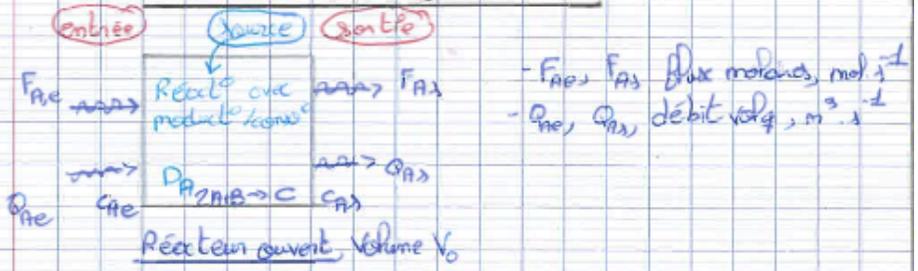
2° Opérations unitaires

3° Facteurs therm vs cinétiques

II. Bilan de qté de matière et cinétique pour un RPA

1° Bilan de qté de matière et cinétique

a) Positionnement du pb : flux, débits molaire et 1er bilan en régime statio



- Réactifs et pds liquides
- Une seule réact° chimique à l'intérieur $A + B \rightarrow C$ avec réactif limitant A.

- P_A est le débit molaire consommé de A.

$$P_A = - \frac{dn_A}{dt}$$

avec $P_A < 0$

Effectuons un bilan sur la qté n_A de matière contenue ds V_0 pdt dt :

$$\frac{dn_A}{dt} = F_{Ae} - F_{As} + P_A$$

Régime statio : $\frac{dn_A}{dt} = 0$

Taux d'accumulation de A nul

$$0 = F_{Ae} - F_{As} + P_A \Leftrightarrow F_{Ae} + P_A = F_{As}$$

Ce qui rentre + ce qui est pdt / consommé = ce qui sort

Rq : Si on prend $z < F_{Ae} = 0$, p d'entrée par un pdt "ce qui est pdt = ce qui sort" - produit

$$0 + P_c = F_{Ac} \quad (P_c = \frac{dn_p}{dt} > 0)$$

b) Modèle du RPA

- Concentrat° des réactifs et pds est uniforme et égale à leur valeur en sortie $\rightarrow C_A = C_{As}$
 $C_B = C_{Bs}$
- Vitesse de réact° uniforme ds le réacteur.

* Express° de F_{Ae} et F_{As} en fc des concentrations :

$$F_{Ae} = Q_{Ae} C_{Ae}$$

avec $Q_{Ae} = \frac{dV_A}{dt}$ et $Q_{Ae} \times C_{Ae}$ en mol.s⁻¹

$$F_{As} = Q_{As} C_{As}$$

c) Intégrat° de la cinétique à mbra de la vitesse volumique de réact°

$$v = \frac{1}{V_0} \frac{dS}{dt} \rightarrow \text{vitesse vol de réact° en mol. m}^{-3} \text{.s}^{-1} \text{ (mol. L}^{-1} \text{.s}^{-1})$$

$$2A + B \rightarrow C$$

$$n_A(t) = n_A(t=0) + \nu_i S$$

$$\frac{dn_A}{dt} = -\nu_i \frac{dS}{dt} = \frac{dn_A^C}{dt}$$

Car processé dichroïque fermé

$$D_A = -\frac{dn_A^C}{dt} = -2 \frac{dS}{dt} = \nu_i \frac{dS}{dt} \Leftrightarrow D_A = -2V_0 \nu = \nu_i V_0 \nu$$

Bilan matière cinétique : $F_{Ae} - 2V_0 \nu = F_{As}$

↳ Bx réactif : $F_{Ae} + \nu_i V_0 \nu = F_{As}$

* Express^o en fct des concentrations :

$$Q_{Ae} C_{Ae} - 2V_0 \nu = Q_{As} C_{As}$$

Ds le cadre de cours : $Q_{Ae} = Q_{As}$
 Ddt entrée = Ddt sortie

2^o - Taux de conversion par le réactif limitant

Def : Le taux de conversion α en sortie (par rapport à A), c'est le rapport de la qte de A ayant réagi (ici consommée) pdt dt sur la qte de A introduite en entrée pdt dt.

$$\alpha_A = \frac{dn_A^C}{dn_{Ae}}$$

En régime statio^o : $F_{As} = F_{Ae} + D_A$

$$\Leftrightarrow F_{As} = F_{Ae} - \frac{dn_A^C}{dt} \Leftrightarrow F_{As} = F_{Ae} - \alpha_A F_{Ae}$$

$$\Leftrightarrow F_{As} = F_{Ae} (1 - \alpha_A)$$

Tableau d'avancement :

	2A	B	→	C
entrée	F_{Ae}	F_{Be}		0 ($n_{C=0}$)
sortie	$F_{As} = F_{Ae} (1 - \alpha_A)$	$F_{Bs} = F_{Ae} - \frac{F_{Ae} \alpha_A}{2}$		$F_{Cs} = \frac{F_{Ae} \alpha_A}{2}$

→ Express^o en fct des concentrations :

$$F_{As} = F_{Ae} (1 - \alpha_A) \rightarrow Q_{As} C_{As} = Q_{Ae} C_{Ae} (1 - \alpha_A)$$

m débit

$$C_{As} = C_{Ae} (1 - \alpha_A)$$

Bilan matière par A et C :

$$F_{Bs} = F_{Be} - \frac{F_{Ae} \alpha_A}{2} \text{ avec } Q_{Be} = Q_{Ce} = Q_{As}$$

$$C_{Bs} = C_{Be} - \frac{C_{Ae} \alpha_A}{2}$$

$$F_{Cs} = \frac{F_{Ae} \alpha_A}{2} \rightarrow C_{Cs} = \frac{C_{Ae} \alpha_A}{2}$$

3^o - Relat^o entre tps de passage et vit de réact^o

$$= F_{Ae} \left(1 - \frac{2V_0 \nu}{F_{Ae}}\right)$$

Bilan m A → $F_{As} = F_{Ae} - 2V_0 \nu = F_{Ae} (1 - \alpha_A)$

$$\alpha_A = \frac{2V_0 \nu}{F_{Ae}} = \frac{2V_0 \nu}{Q_{Ae} C_{Ae}} \text{ avec } \tau = \frac{V_0}{Q_{Ae}} \text{ (dimensionnement du réacteur)}$$

$$\alpha_A = \frac{2\tau V}{C_{Ae}} \Leftrightarrow \tau = \frac{C_{Ae} \alpha_A}{2V}$$

On retrouvera 2 utilisations :

→ si objectif atteindre α_A : cette relat^o permet de calculer le dimensionnem^t du réacteur V_0 .
 → ps un réacteur de volume V_0 connu (donné), le débit entrant fixera α_A . On peut alors déterminer une loi cinétique de vitesse en faisant varier Q_{Ae} le débit d'entrée et en mesurant α_A .

4^o - Applicat^o au dimensionnem^t d'un RPP par une réaction d'ordre global 2

Soit $A(laq) + B(laq) \rightarrow C(laq)$

réact° d'ordre 1/2 à chaque réactif

$$v = k(T) C_A^{1/2} C_B^{1/2}$$

$$(k(T) = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}})$$

On veut $\alpha_A = 50\%$ avec le bon dimensionnement

$$R = 5 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$Q_e = Q_s = 10 \text{ L.min}^{-1}$$

$$C_{Ae} = 0.1 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$C_{Be} = 0.2 \text{ mol.L}^{-1}$$

→ Bilan qte de matière :

$$F_{Ae} - V_0 v = F_{As}$$

$$V_0 = \frac{F_{Ae} - F_{As}}{v} \quad \alpha_A \rightarrow F_{As} = F_{Ae}(1 - \alpha_A)$$

$$V_0 = \frac{F_{Ae} \alpha_A}{v} = \frac{Q_e C_{Ae} \alpha_A}{v}$$

avec $v = R C_A^{1/2} C_B^{1/2}$

Avec $F_{As} = F_{Ae}(1 - \alpha_A)$, $Q_e = Q_s \rightarrow E_{As} = C_{Ae}(1 - \alpha_A)$



entrée	F_{Ae}	F_{Be}	0
sortie	$F_{As} = F_{Ae}(1 - \alpha_A)$	$F_{Bs} = F_{Be} - F_{Ae} \alpha_A$	$F_{Cs} = F_{Ae} \alpha_A$

$$F_{Bs} = F_{Be} - F_{Ae} \alpha_A \rightarrow C_{Bs} = C_{Be} - C_{Ae} \alpha_A$$

$$V_0 = \frac{Q_e C_{Ae} \alpha_A}{R C_{Ae}^{1/2} (1 - \alpha_A) (C_{Be} - C_{Ae} \alpha_A)^{1/2}} = \frac{Q_e \alpha_A}{R(1 - \alpha_A) (C_{Be} - C_{Ae} \alpha_A)^{1/2}}$$

AN: $V_0 = \frac{10 \times 0.99}{5 \times (1 - 0.99) \times (0.2 - 0.1 \times 0.99)^{1/2}} = 164 \text{ L}$

5° Appliqué à une étude cinétique d'un RPA.



$$P_n v = P_n R + n P_n C_A$$

On mesure en sortie C_{As} et on fait varier en entrée

$Q_{Ae} \rightarrow$ on fait varier $\tau = \frac{V_0}{Q_{Ae}}$

Comme au II-3°, $\alpha_A = \frac{2V\tau}{C_{Ae}} \rightarrow v = \frac{1}{\tau} \frac{\alpha_A C_{Ae}}{C_{Ae}}$

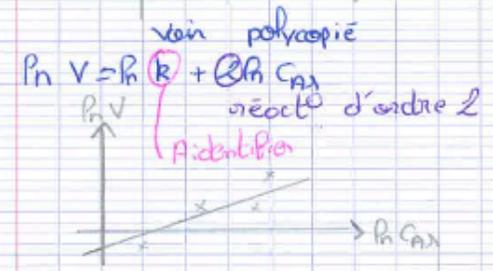
et $F_{As} = F_{Ae}(1 - \alpha_A)$, $C_{As} = C_{Ae}(1 - \alpha_A)$

En mesurant C_{As} on en déduit α_A puis v qd τ varie.

On peut tracer $P_n v$ en fct de $P_n C_{As}$.

$$\alpha_A = 1 - \frac{C_{As}}{C_{Ae}}$$

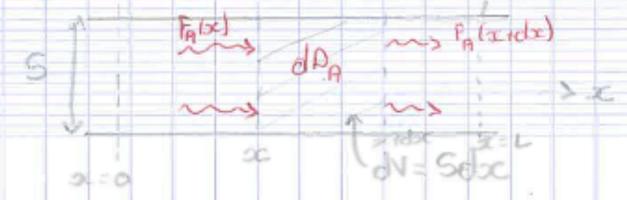
τ	C_{As} mesurée	α_A déduit	$P_n v$ déduit
en entrée $\frac{V_0}{Q_{Ae}}$	en sortie		



III° Bilan de qte de matière et cinétique par un RP

1° Bilan de qte de matière

a) Positionnement du pb



- branche eqv à RPA
- pas de mélange entre branches
- dD_A est un débit molaire local, $F_A(x)$ et $F_A(x+dx)$ et les flux molaire locaux

b) Bilan de mat en régime statio

statio

$$0 = F_A(x) - F_A(x+dx) + dD_A = F_A(x) - (F_A(x) + dF_A) - dD_A$$

avec $dF_A(x) = \frac{dF_A}{dx} dx$ analogue de $D_A = F_{A3} - F_{A1}$ m RPA

$$0 = -dF_A + dD_A \Leftrightarrow dD_A = dF_A$$

c) Intro de la vitesse volg locale de réact°

$$dD_A = -2v dv_0 \quad \text{avec } v = -\frac{1}{2} \frac{dD_A}{dv_0} \text{ vit de réact° locale}$$

$$dF_A = dD_A = -2v dv_0 \quad \text{analogue } D_A = -2v_0 v \text{ m RPA}$$

d) Bilan de la réact° : taux de conversion par le réacteur Pmitant

	$2A + B \rightarrow C$		
entrée	F_{Ae}	F_{Be}	0
"sortie" en x	$F_{Ae}(1-\alpha_A(x)) = F_A(x)$	$F_{Be} - \frac{1}{2}\alpha_A(x) = F_B(x)$	$\frac{1}{2}\alpha_A(x) = F_C(x)$

↳ on suit l'évolut° selon x on se déplace le long du réacteur

$$F_A(x) = F_{Ae} (1 - \alpha_A(x)) \quad \text{eqv de } F_{A3} = F_{Ae} (1 - \alpha_A) \text{ m RPA}$$

dérivat°

$$dF_A = dF_{Ae} - F_{Ae} d\alpha_A \Leftrightarrow dF_A = -F_{Ae} d\alpha_A$$

2° Temps de passage

$$\tau = \frac{V_0}{Q_{Ae}}$$

$$dV_0 = -\frac{1}{2} \frac{dF_A}{v} = +\frac{1}{2} \frac{F_{Ae} dD_A}{v} \Rightarrow V_0 = \frac{1}{2} \int_{D_A=0}^{D_{A3}} \frac{F_{Ae} dD_A}{v}$$

$$V_0 = \frac{1}{2} Q_{Ae} C_{Ae} \int_{D_A=0}^{D_{A3}} \frac{dD_A}{v}$$

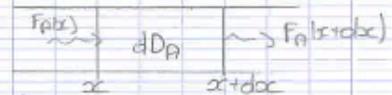
$$\tau = \frac{V_0}{Q_{Ae}} = \frac{1}{2} C_{Ae} \int_{D_A=0}^{D_{A3}} \frac{dD_A}{v} \quad \text{analogue de } \tau = \frac{1}{2} \frac{C_{Ae} D_A}{v} \text{ m RPA}$$

3° Applcat° au dimensionnem^t d'un RP



$$v(x) = v = R C_{A3} C_{B3} \quad \text{m condit° qu'avec l'exple du RPA.}$$

o Bilan de matière



$$0 = F_A(x) + dD_A - F_A(x+dx)$$

$$0 = -dF_A + dD_A \Leftrightarrow dF_A = dD_A$$

o Bilan de la réact°

	$A + B \rightarrow C$		
entrée	F_{Ae}	F_{Be}	0
en x	$F_{Ae}(1-\alpha_A(x)) = F_A(x)$	$F_{Be} - F_{Ae}\alpha_A(x) = F_B(x)$	$F_{Ae}\alpha_A(x) = F_C(x)$

$$F_A(x) = F_{Ae} (1 - \alpha_A(x)) \rightarrow dF_A = -F_{Ae} d\alpha_A$$

$$\text{avec } dD_A = -v dv_0$$

t conversion

$$dV_0 = F_{Ae} \frac{d\alpha_A}{v} \quad \text{avec} \quad F_{Ae} = \rho_{Ae} C_{Ae}$$

$$dV_0 = \rho_{Ae} C_{Ae} \frac{d\alpha_A}{v} \rightarrow V_0 = \rho_{Ae} C_{Ae} \int_{\alpha_A=0}^{\alpha_A=\alpha_{A3}} \frac{d\alpha_A}{v}$$

→ IP faut déterminer la dépendance de v selon α_A pour résoudre.

$$v = R C_{A3} C_{B3} \rightarrow \text{m le RPA}$$

$$v = R C_A(x) C_B(x) \rightarrow \text{m le RP}$$

→ Utilisons le tableau d'avancement :

$$\bullet F_A(x) = F_{Ae} (1 - \alpha_A(x))$$

$$\rho_{Ae} C_{Ae}(x) = \rho_{Ae} C_{Ae} (1 - \alpha_A(x)) \quad \text{m débit volé le long du RP}$$

$$C_A(x) = C_{Ae} (1 - \alpha_A(x))$$

$$\bullet F_B(x) = F_{Ae} - F_{Ae} \alpha_A(x)$$

$$\rho_{Ae} C_B(x) = \rho_{Ae} C_{Ae} - \rho_{Ae} C_{Ae} \alpha_A(x)$$

$$C_B(x) = C_{Be} - C_{Ae} \alpha_A(x)$$

Retour sur V_0 :

$$V_0 = \rho_{Ae} C_{Ae} \int \frac{d\alpha_A}{v} = \frac{\rho_{Ae} C_{Ae}}{R C_{Ae}} \int \frac{d\alpha_A}{(1 - \alpha_A)(C_{Be} - C_{Ae} \alpha_A)}$$

$$V_0 = \frac{\rho_{Ae}}{R} \int_{\alpha_A=0}^{\alpha_A=\alpha_{A3}} \frac{d\alpha_A}{(1 - \alpha_A)(C_{Be} - C_{Ae} \alpha_A)}$$

En intégrant, décompo en elts simples :

$$\frac{1}{(1 - \alpha_A)(C_{Be} - C_{Ae} \alpha_A)} = \frac{k}{1 - \alpha_A} + \frac{j}{C_{Be} - C_{Ae} \alpha_A}$$

$$\alpha_A \rightarrow \pm \infty \quad \frac{1}{C_{Be} - C_{Ae}} = k$$

$$d'où \quad V_0 = \frac{\rho_{Ae}}{R(C_{Be} - C_{Ae})}$$

$$\alpha_A \rightarrow \frac{C_{Be}}{C_{Ae}} \quad \frac{1}{1 - \frac{C_{Be}}{C_{Ae}}} = j$$

$$d'où \quad V_0 = \frac{\rho_{Ae}}{R(C_{Be} - C_{Ae})} \left[\int_{\alpha_A=0}^{\alpha_{A3}} \frac{d\alpha_A}{1 - \alpha_A} - C_{Ae} \int_0^{\alpha_{A3}} \frac{d\alpha_A}{C_{Be} - C_{Ae} \alpha_A} \right]$$

$$V_0 = \frac{\rho_{Ae}}{R(C_{Be} - C_{Ae})} \left[P_n \frac{C_{Be} - C_{Ae} \alpha_{A3}}{1 - \alpha_{A3}} \right]_0^{\alpha_{A3}} \quad P_n = \frac{C_{Be} - C_{Ae} \alpha_{A3}}{1 - \alpha_{A3}} - P_n C_{Be}$$

$$V_0 = \frac{\rho_{Ae}}{R(C_{Be} - C_{Ae})} P_n \frac{C_{Be} - C_{Ae} \alpha_{A3}}{C_{Be}(1 - \alpha_{A3})} \quad P_n \Rightarrow V_0 = \beta_4 L$$

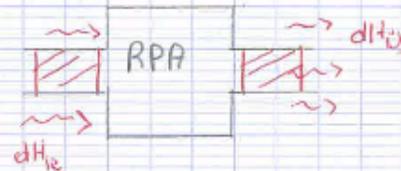
Pn le RPA est en condit° $V_0 = \beta_4 L$

$$V_0(RP) < V_0(RPA) \quad \text{et} \quad \tau(RP) < \tau(RPA)$$

Le réacteur piston est \odot performant de ce pt de vue

II. a Bilan énergétique ds un RPA.

a) Position du pb.



$$D_m \Delta h = D_m (h_0 - h_e) = P_{UA}$$

- on néglige Δh_c et τ_{ep}
- on néglige le w utile de l'agitat°
- on néglige les composés inertes éventuels
- en régime stationnaire avec fluide incompressible $\rho_e = \rho_0$, identique p ; altituants de la réact° chimique

$$\text{avec} \quad D_m h_{03} = F_{03} H_{03}$$

enthalpie par unité de temps / flux sortant d'enthalpie $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \times \text{enthalpie} = \text{puissance}$
 enthalpie $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ flux d'enthalpie

$\Delta_m h_{ie} = F_{ie} H_{mie}$ flux d'enthalpie entrant
 $\Delta_m h_{ie} = F_{ie} H_{ie}$ sans H_m par simplification

$$\sum_i (F_{is} H_{is} - F_{ie} H_{ie}) = P_{LR}$$

b) Exemple d'une réaction $A \rightarrow B$

But thermo du bilan thermique: déter α_A en fct de T

$$F_{Bs} H_{Bs} + F_{As} H_{As} - F_{Ae} H_{Ae} = 0$$

flux sort - flux entrant

o Bilan réact° chimique:

$$F_{As} = F_{Ae} - \alpha_A F_{Ae}$$

$$F_{Bs} = 0 + \alpha_A F_{Ae}$$

$$\sim \rightarrow F_{is} = F_{ie} + \frac{v_i}{v_A} F_{Ae}$$

avec $v_A' = |v_A|$
réactif limitant
Rg°: $\forall i \rightarrow \text{pdt } F_{ie} = 0$

Réactifs

$$F_{Ae} (H_{As} - H_{Ae}) + \alpha_A F_{Ae} (-H_{As} + H_{Bs}) = P_{LR}$$

termes en d

$$H_{As} - H_{Ae} = C_{pA} (T_s - T_e)$$

diff d'enthalpie m les réactifs et entre sortie

$\sum v_i H_{mi} = \Delta_r H^\circ(T_s)$
 $H_{mi} = H_{mi}^\circ$ - par simplif de P_m fct

$$F_{Ae} (C_{pA} (T_s - T_e) + \alpha_A \Delta_r H^\circ(T_s)) = P_{LR}$$

$$\Leftrightarrow Q_e C_{Ae} C_{pA} (T_s - T_e) + Q_e C_{Ae} \alpha_A \Delta_r H^\circ(T_s) = P_{LR}$$

c) Généralisation à p constituants

$$\sum_i (F_{is} H_{is} - F_{ie} H_{ie}) = P_{LR}$$

$$F_{is} = F_{ie} + \frac{v_i}{v_A} \alpha_A F_{Ae} \Rightarrow \sum_i (F_{ie} H_{ie} + \frac{v_i}{v_A} \alpha_A F_{Ae} H_{is} - F_{ie} H_{ie}) = P_{LR}$$

$$\sum_i (F_{ie} H_{is} - H_{ie}) + \frac{v_i}{v_A} \alpha_A F_{Ae} H_{is} = P_{LR}$$

$C_{pm} (T_s - T_e)$

$v_A' = |v_A|$

$\Delta_r H^\circ(T_s) = \Delta_r H^\circ(T_e)$ phase condensée ou CP
 by simplif P

$$\sum_{j \text{ réactifs}} (F_{je} (H_{js} - H_{je})) + \frac{\alpha_A F_{Ae}}{v_A'} \left(\sum_i v_i H_{is} \right) = P_{LR}$$

$$\Leftrightarrow \sum_j F_{je} C_{pmj} (T_s - T_e) + \frac{\alpha_A F_{Ae}}{v_A'} \Delta_r H^\circ(T_s) = P_{LR}$$

$$\Leftrightarrow \sum_j Q_e C_{je} C_{pmj} (T_s - T_e) + \frac{\alpha_A Q_e C_{Ae}}{v_A'} \Delta_r H^\circ(T_s) = P_{LR}$$

inutile!

$$\Leftrightarrow Q_e C_{Ae} \sum_j \frac{v_j}{v_A} C_{pmj} (T_s - T_e) + \frac{Q_e C_{Ae}}{v_A'} \alpha_A \Delta_r H^\circ(T_s) = P_{LR}$$

$$\Leftrightarrow Q_e C_{Ae} \left[C_{pm} (T_s - T_e) + \frac{\alpha_A}{v_A'} \Delta_r H^\circ(T_s) \right] = P_{LR}$$

En nous P_0 temp d'intérêt est la temp de sortie $T_s = T$

$$Q_e C_{Ae} \left[C_{pm} (T - T_e) + \frac{\alpha_A}{v_A'} \Delta_r H^\circ(T) \right] = P_{LR}$$

avec $C_{pm} = \sum_j \frac{v_j}{v_A} \frac{C_{je}}{C_{Ae}} C_{pmj}$
def de la

Retour $T_0 \pm 10^\circ C$ vitess de réact

$$v = \frac{1}{v_i} \frac{d[A_i]}{dt}$$

n comol/pdt

$$[A_i] = [A_i]_{t=0} + \frac{v_i \epsilon}{v_0}$$

$$v = \frac{1}{v_i} \frac{d \left(\frac{v_i \epsilon}{v_0} \right)}{dt} = \frac{1}{v_0} \frac{d\epsilon}{dt}$$

$$F_e C_{pm} (T_s - T_e) + \frac{F_{Ae} \alpha_A}{v_A'} \Delta_r H^\circ(T_s) = P_{LR}$$

$F_e \rightarrow$ flux molaire LLP en entrée
 les espèces confondues

$C_{pm} \rightarrow$ capacité thermique molaire du mélange d'entrée

Significat° :

$$F_e C_{pm} (T_s - T_e) + \frac{F_{Ae} \alpha_A}{V_A'} \Delta_r H^\circ = P_{th}$$

puiss thermique échangée avec P_{ext}

puiss absorbée par le fluide qui circule ds le réacteur, de T_s à T_e

puiss dégagée par la réact° liée à son concent° (V_A') et à son enthalpie de réact°

On retiendra 2 modes de bc^t d'un RPA selon les échanges thermiques avec P_{ext} :

- P_{th} = 0 → marche adiabatique (RPA adoubeuse)
 - ↳ on estimera α_A et T_s
- P_{th} ≠ 0 → réaction régulée par les transferts thermiques
 - ↳ on estimera S la surf d'échange par le dimensionnement en surface du réacteur

3° Réacteur RPA en marche adiabatique

- Cocher → P_{th} = 0
 → Δ_rH°(T) indep de T → Approx d'Ellingham

a) Elevat° de T adiabatique et traj adiab α_{adiab}(T)

On prendra T = T_s Pa temp d'intérêt

→ Elevat° de T adiabotique

$$F_e C_{pm} (T_s - T_e) + \frac{F_{Ae} \alpha_A}{V_A'} \Delta_r H^\circ = 0$$

$$T_s - T_e = \frac{T - T_e}{\alpha_A} = - \frac{F_{Ae} \Delta_r H^\circ}{F_e C_{pm} V_A'} \alpha_A = \frac{F_{Ae} (-\Delta_r H^\circ)}{F_e C_{pm} V_A'} \alpha_A = J \alpha_A$$

J est appelé élévation de température adiabotique

↳ T = T_e + J α_A choisit ds le plan (T, α_A) indep de τ le tps de passage

↳ c'est la var max de temp obtenue par α_A = 1.

- réact° exoth ↔ Δ_rH° < 0 de J > 0 → ↑ de T et ↓ de e
- réact° endoth ↔ Δ_rH° > 0, J < 0, ↓ de T ds le réacteur

On retrouve les résultats du 1^{er} principe appliqué au réacteur fermé adiabatique (colul de TBlomme)

Pr le réacteur fermé, on avait considéré des réactions totales avec α = 1.

Ici les réact° sont lentes (cinétique) et on n'atteint svt pas l'éq thermodynamique car le tps de passage n'est pas ∞.

Et ici, α_{eq} < 1, réactions pas totales. De α < α_{eq} < 1.

→ Express° pratique de J

$$J = \frac{F_{Ae} (-\Delta_r H^\circ)}{F_e C_{pm} V_A'}$$

IP sera fréquent de confondre les ppts thermiques du fluide en entrée avec celle du solvant.

↳ d'autant ⊕ vrai que les sol st dilués avec C_s faibles

↳ débit d'entrée tTP = débit du solvant Q_e

$$F_{Ae} = Q_e C_{Ae}$$

$$F_e = Q_e \left(\frac{\rho}{M} \right) \rightarrow \text{"concentrat° du solvant"}$$

↳ $\frac{kg \cdot m^{-3}}{kg \cdot mol^{-1}} = mol \cdot m^{-3}$, concentrat°

Rq° - si réact° A → ... se = Q_{ae} + P_{be} !!

Q_e = Q_{ae}, débit tTP entrant = débit entrant de A

$$J = \frac{Q_e C_{Ae} (-\Delta_r H^\circ)}{Q_e \frac{\rho}{M} C_{pm(solv)} V_A'} = \frac{C_{Ae} (-\Delta_r H^\circ)}{\rho C_{pm(solv)} V_A'} = J$$

↳ capacité thermique massique du solvant

→ Trajectoire adiabotique α_{adiab}(T)

$$T - T_e = J \alpha_A \Leftrightarrow \alpha_A = \frac{T - T_e}{J}$$

monte pente ⊕ → exo
 ⊖ → endoth

Pente $\frac{1}{\alpha}$ de $\frac{1}{-d_A/H^0}$

b) Aspect cinétique (et thermodynamique) : influence de T sur α_A

Pos exigible

→ Mise en équation : cas d'une réaction irréversible

A → B en phase liq et d'ordre 1

Bilan de mat avec vit de réact° : $\tau = \frac{c_{A0} \alpha_A}{v}$, $v = k_{cat}$, $v = k_{rel} (1 - \alpha_A)$

$$\tau = \frac{c_{A0} \alpha_A}{k_{rel} (1 - \alpha_A)} = \frac{\alpha_A}{k(1 - \alpha_A)} = \tau$$

d'où $\alpha_A = \frac{R\tau}{1 + R\tau}$ avec $R(T) = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}$ Rappd

$$\alpha_A = \frac{k_0 \tau e^{-\frac{E_a}{RT}}}{1 + k_0 \tau e^{-\frac{E_a}{RT}}}$$

$$\alpha_A = \frac{R_0 \tau}{R_0 \tau + e^{\frac{E_a}{RT}}}$$

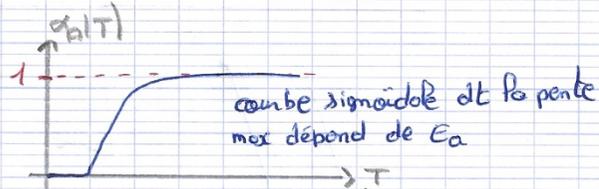
E_a ms d'activat°

k_0 facteur pré-exp / de fréquence

Loi d'Arrhenius

$e^{-\frac{E_a}{RT}}$ facteur de Boltzmann (prob. coeff. s° efficace)

→ Analyse de $\alpha_A(T)$:



$T \rightarrow 0 \rightarrow \alpha_A(T) \rightarrow 0$

$T \rightarrow +\infty \rightarrow \alpha_A(T) \rightarrow 1$

($\alpha_A \rightarrow \frac{k_0 \tau}{k_0 \tau + 1} \approx 1$ car $k_0 \tau \gg 1$)

Cinématiquement, on pas réact° irréversibles intérêt de travailler

à T élevée pr $\alpha_A \rightarrow 1$

⚠️ on pas réact° réversibles exoth → ∃ T optimale (on α_A max)

→ Influence de τ

- si T fixée, si $\tau \uparrow \rightarrow \alpha_A \uparrow$

- si $k_0 \tau \gg e^{\frac{E_a}{RT}}$, τ élevé en rapport à la cinétique, on atteint

l'éq thermo et $\alpha \rightarrow \alpha_A \approx 1$ (de $\frac{k_0 \tau}{1 + k_0 \tau}$)

c) Pt de f_{cat} d'un RPP

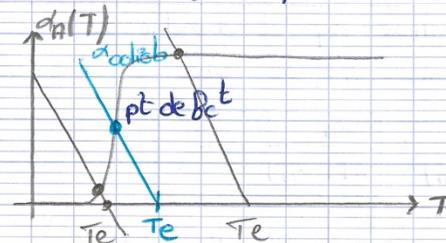
Couplage entre α_A et T

↳ pt de f_{cat} à l'intersect° des 2 courbes

- $\alpha_{A,cat}(T) \rightarrow$ bilan thermique

- $\alpha(T) \rightarrow$ bilan de matière + cinétique

↳ Résolut° graphique et numérique



réaction exoth.
pente ⊖

↳ 1 seul pt de fonctionnement

généralant

↳ Cinétiquement, on cherche à travailler ds zone T → où α_A Gd

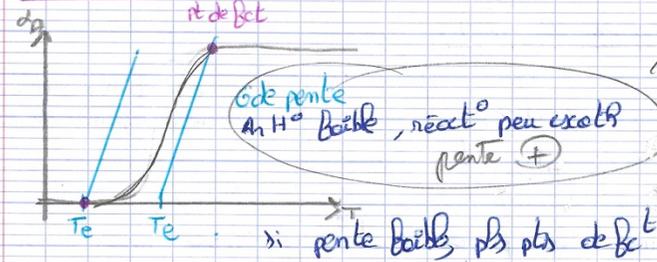
→ on cherche α_A proche 1 on a un bon taux de conversion de prod

→ réact° exoth 1 seul pt de f_{cat} , si T_e bas α_A faible

- A T_e fixée, si $\tau \uparrow$, $\alpha \uparrow$

réact° exoth.

→ réact° exothermiques irréversibles



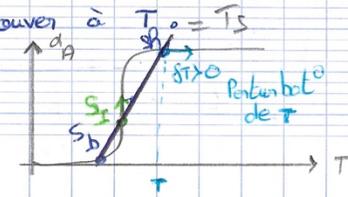
↳ 1 seul pt de fonctionnement

si pente bas, plus pts de f_{cat}

→ Analyse de la stabilité des pts de f_{cat}

$\alpha_{th}(T)$ traduit la puissance absorbée par le fluide pr se retrouver à $T_0 = T_s$

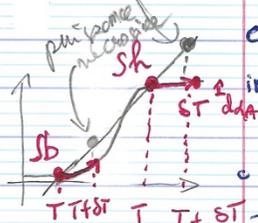
réact° exo
faible pente



3 pts de fonctionnement!

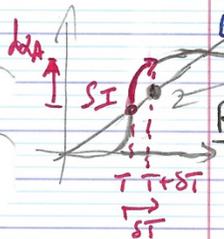
⑧

puissance nécessaire pour maintenir le réacteur à $T + \delta T$



Après une perturbat° de $\delta T > 0$ (élevat° de temp), on se retrouve en un nv pt situé en-dessous de $\alpha_{radib}(T)$ de puis nécessaire sup p le maintenir à $T + \delta T$, dc puis insuffisante, $T \searrow$ et retour à l'ancien pt
 \hookrightarrow pt SR eqb stable, idem S_b

• Pn le pt S_I , perturbat° $\delta T > 0$ entraîne (δT_A) et un nv P état où la puis nécessaire est inférieure
 Evol avec \nearrow de $T \rightarrow$ pt S_I instable



Requ° La stabilité revient à comparer les pentes α_{radib} et α_n "cinétique"

• Cycle hystérésis \rightarrow choisin pt de fct chaud S_A en baissant vrien T_e à partir d'une temp basse
 $\hookrightarrow \alpha_n$ final élevé

En baissant vrien T_e à partir de ~~pts chauds~~ avec Tempéra tures
 \hookrightarrow atteindre pt de fct froid
 \hookrightarrow éviter emballem^t thermique

4° - RPA régulé thermiquement $P_{in} \neq 0$

On comprend l'intérêt de la régulat°.

$$F_e C_{pm} (T_s - T_e) + \frac{F_{Ae} \alpha_A}{\gamma_A'} A_n H^0 = -RS (T_s - T_e)$$

$$(F_e C_{pm} + RS) (T_s - T_e) + \frac{F_{Ae} \alpha_A}{\gamma_A'} A_n H^0 = 0 ; T_s - T_e = J' \alpha_A$$

On a \hookrightarrow un bilan thermique avec $\alpha_A(T) \rightarrow$ droite
 On peut en piloter la pente avec RS .
 Les méthodes précédentes s'appliquent aussi.