

## II. Dimensionnement des réacteurs

$$(\text{moles de A consommées}) = (\text{moles de A introduites}) \times \frac{\text{moles de A consommées}}{\text{moles de A introduites}} = (N_{A0}) \cdot X$$

$$(\text{moles A dans réacteur à } t) = (\text{moles A à } t=0) - (\text{moles de A consommées}) = N_{A0} - (N_{A0} \cdot X)$$

⇒ Le nombre de moles de A dans le réacteur au temps t, quand une conversion X est atteinte est :  $N_A = N_{A0}(1-X)$  ( $E_0$ )

E.B.M. sur A pour RFA  $\frac{dN_A}{dt} = r_A V$

On veut déterminer le temps pendant lequel on doit laisser les réactifs pour atteindre une certaine conversion → on dérive ( $E_0$ ) par rapport au temps.

$$\frac{dN_A}{dt} = 0 - N_{A0} \frac{dX}{dt} \xrightarrow{\text{EBM}} -N_{A0} \frac{dX}{dt} = r_A V$$

$$N_{A0} \frac{dX}{dt} = -r_A V$$

équation caractéristique RFA sous la forme différentielle

$$t = N_{A0} \int_0^{X(t)} \left( \frac{dX}{-r_A} \right)$$

temps t pour atteindre la conversion X dans réacteur de

volume V. équation caractéristique RFA sous la forme intégrale.

ou dit bout  
vitesse de réaction

volume réacteur

## II. Dimensionnement des réacteurs

b) Systèmes en flux continu

Normalement  $X \uparrow$  si  $t \uparrow$ . Mais pour continu,  $t \rightarrow$  quand  $V \rightarrow$   
⇒ X est fonction du volume du réacteur.

$$F_A = F_{A0}(1-X) \quad (E_1)$$

$F_{A0}$  : flux molaire auquel A entre dans le système.

$F_A$  : flux molaire auquel A quitte le système.

$F_{A0} \times X$  : taux molaire auquel A est consommé dans le système.

ROPAC :

$$\text{E.B.M. sur A : } V = \frac{F_{A0} - F_A}{-r_A} \xrightarrow{E_1} V = \frac{F_{A0} \times X}{-r_A}$$

$$V = \frac{F_{A0} X}{(-r_A)_{\text{sortie}}}$$

volume V de réacteur ROPAC pour atteindre la conversion X.  
équation caractéristique ROPAC.

parfaitement agité ⇒ composition dans le réacteur = composition de sortie  
⇒ la vitesse de réaction est évaluée sous les conditions de sortie

## II. Dimensionnement des réacteurs

REP :

E.B.M. sur A :  $-\frac{dF_A}{dV} = -r_A \xRightarrow{E_1} +\frac{dF_A}{dV} = 0 - F_{A0} \frac{dX}{dV}$

$$F_{A0} \frac{dX}{dV} = -r_A$$

équation caractéristique REP sous la forme différentielle

↓

on sépare les variables en intégrant avec  $V = 0$  quand  $X = 0$

$$V = F_{A0} \int_0^X \left( \frac{dX}{-r_A} \right)$$

volume V de réacteur REP pour atteindre une conversion X :

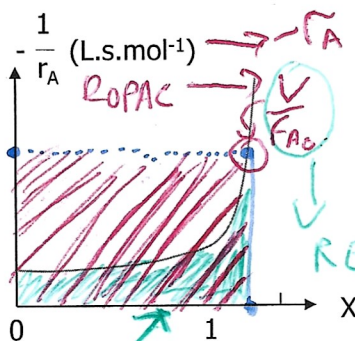
équation caractéristique REP sous la forme intégrale

Analogie avec le RFPA où  $V \rightarrow t$  et  $F_{A0} \rightarrow N_{A0}$

## II. Dimensionnement des réacteurs

### 3) Application des équations caractéristiques

La vitesse de disparition de A,  $-r_A$ , est presque toujours fonction des concentrations des différentes espèces présentes. Quand une seule réaction a lieu, chaque concentration peut être exprimée en fonction de la conversion.



voir page 35

$-r_A$  peut être exprimée comme une fonction de X

La majorité des réactions est décrite par le type de courbe réaction d'ordre  $> 0$ .

• Si réaction isotherme :

- $-r_A$  élevée quand la concentration des réactifs est élevée, donc à faible conversion :  
-  $1/r_A$  faible à X faible.
- $-r_A$  faible quand la concentration des réactifs, la faible conversion :  
-  $1/r_A$  élevée à X élevée

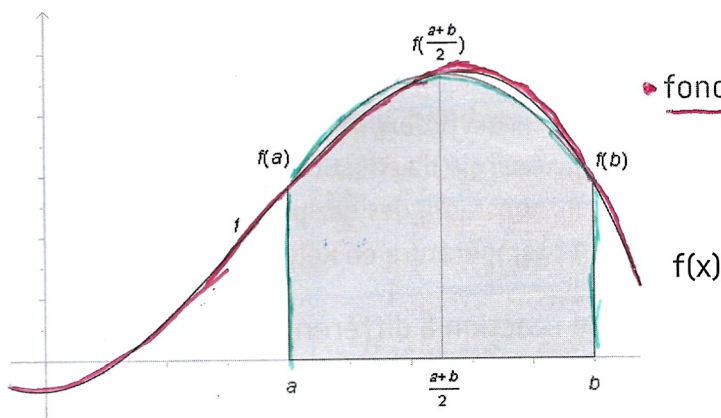
• Pour réaction irréversible d'ordre  $> 0$  :  $-\frac{1}{r_A} \propto X$

## II. Dimensionnement des réacteurs

### • Méthode de Simpson

Technique numérique de calcul approché d'une intégrale

$$\int_a^b f(x) dx \approx \frac{b-a}{6} \left[ f(a) + 4f\left(\frac{a+b}{2}\right) + f(b) \right] \Rightarrow \text{Euler } V_{REP}$$



• fonction polynomiale d'approximation

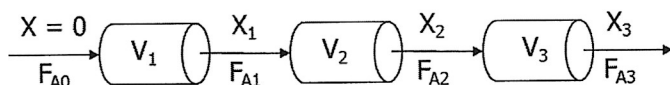
$\Rightarrow$  Calcul  $V_{REP}$

## II. Dimensionnement des réacteurs

### • 4) Réacteurs en série

Les réacteurs (ouverts !) sont souvent montés en série

$\rightarrow$  le flux de sortie de l'un est le flux d'alimentation du suivant.



$$\left. \begin{aligned} F_{A1} &= F_{A0} (1 - X_1) \\ F_{A2} &= F_{A0} (1 - X_2) \\ F_{A3} &= F_{A0} (1 - X_3) \end{aligned} \right\}$$

tout est défini par rapport au 1<sup>er</sup> réacteur

Bilan matière sur le réacteur du milieu :  
entrant + production = sortant

$$\frac{F_{A1}}{1} + \frac{r_{A2} V_2}{1} = F_{A2}$$

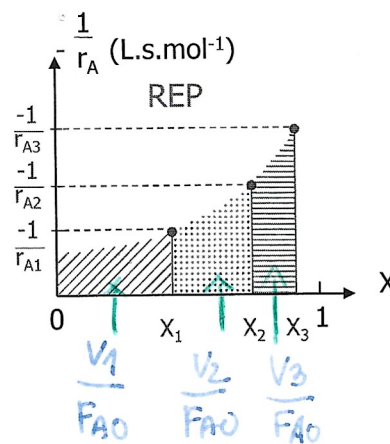
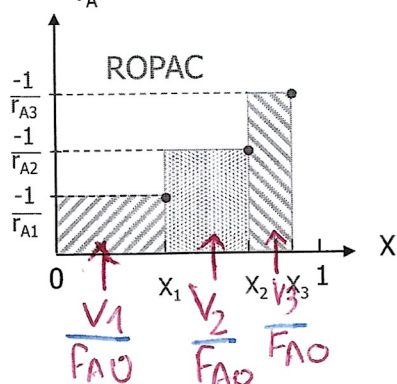
$-\frac{1}{r_A} \text{ (L.s.mol}^{-1}\text{)}$

• ROPAC :

$$V_2 = \frac{F_{A0}(X_2 - X_1)}{-r_{A2}}$$

• REP :

$$V_2 = F_{A0} \int_{X_1}^{X_2} \frac{dx}{-r_A}$$

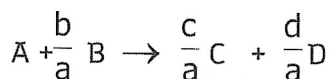




### III. Lois de vitesse

Leur connaissance est nécessaire pour le dimensionnement des réacteurs.

#### 1) Définitions



Loi de vitesse :

$$-r_A = k(T) f(C_A, C_B, \dots)$$

→ Équation algébrique reliant  $-r_A$  et concentration.

→  $k$  : constante de vitesse, dépend de la température.

On postule que  $k$  ne dépend que de la température.

(vrai pour la plupart des réactions, mais peut dépendre de la pression, du solvant, du catalyseur).

$$k(T) = A e^{-E/RT}$$

loi d'Arrhénius

$A$  : terme préexponentiel

$E$  : énergie d'activation ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

$R$  : constante des gaz parfaits ( $8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )

$T$  : température en Kelvin

$E$  est déterminée expérimentalement en faisant la réaction à différentes températures :

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{R} \left( \frac{1}{T} \right)$$

→ équation de droite  $\ln k = f(1/T)$

→ pente donne  $E$

### III. Lois de vitesse

#### Loi de vitesse

$$-r_A = k C_A^a C_B^b$$

réaction d'ordre  $a$  par rapport à  $A$   
 réaction d'ordre  $b$  par rapport à  $B$   
 ordre global de la réaction :  $n = a + b$

$n$  n'est pas forcément 1 nombre entier :  $\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{COCl}_2$  (phosgène)

$$-r_{\text{CO}} = k C_{\text{CO}} C_{\text{Cl}_2}^{3/2} \quad \text{ordre } n = 5/2$$

L'unité de  $k$  dépend de l'ordre de la réaction :

ordre 0 :  $-r_A = k$

ordre 1 :  $-r_A = k C_A$

ordre 2 :  $-r_A = k C_A^2$  ou  $k C_A C_B$

ordre 3 :  $-r_A = k C_A^3$  ou  $k C_A^2 C_B$  ou  $k C_A C_B^2$ ...

0	$k : \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
1	$k : \text{s}^{-1}$
2	$k : \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
3	$k : \text{L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$

$E$ ,  $A$  et  $n$  peuvent être trouvés dans la littérature pour un grand nombre de réactions en phase gaz et en phase liquide.

#### Réaction élémentaire

réaction pour laquelle l'ordre de réaction de chaque espèce est identique à son coefficient stœchiométrique :

