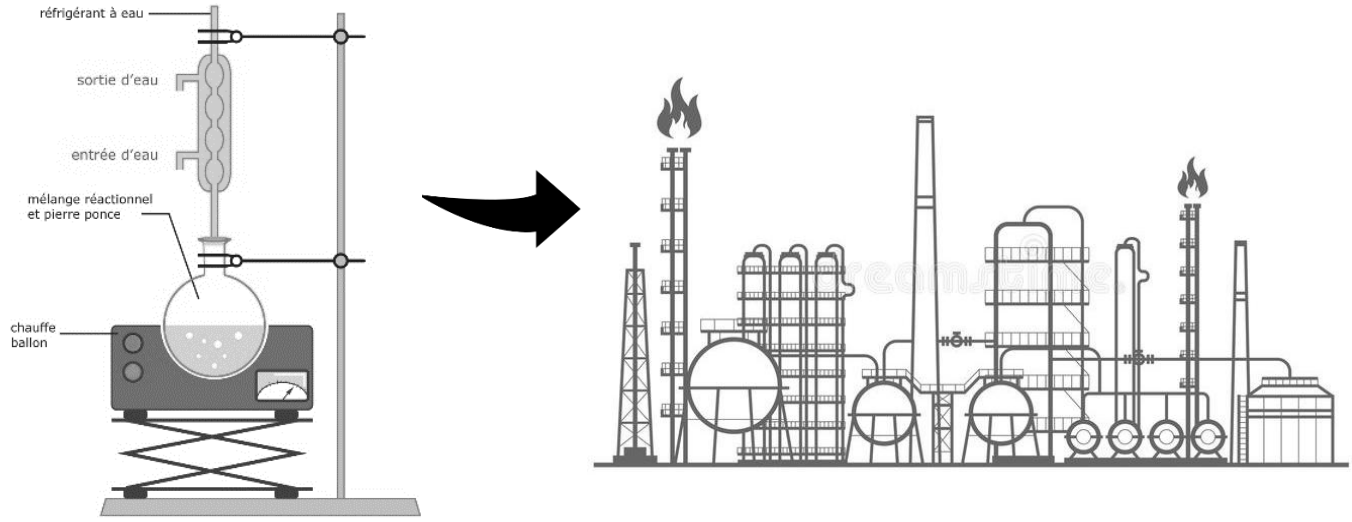
Chap Indu : Procédés industriels continus

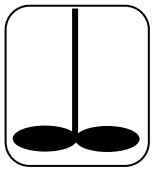
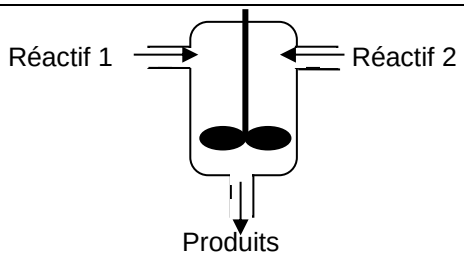
Les transformations chimiques de la matière réalisées au laboratoire mettent en jeu de faibles quantités de matière et sont conduites en réacteur fermé. À l'échelle industrielle, les transformations mettent en jeu des quantités de matière beaucoup plus élevées et sont souvent conduites en réacteur ouvert pour assurer un fonctionnement continu.
Les chimistes peuvent être amenés à transposer à l'échelle industrielle un protocole élaboré au laboratoire.



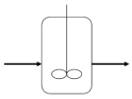
I. D'un protocole de laboratoire à un procédé industriel

A. Procédés continus et discontinus

1. Procédés continus et discontinus

Procédé	Procédé discontinu ou batch	Procédé continu : réacteurs ouvert
Schéma	 1- remplissage 2- réaction 3- vidange	 Production en continu
utilisation	production à forte valeur ajoutée, pour des produits issus de la chimie fine (pharmacie, électronique, et/ou pour de faibles tonnage (<10000 t/an), ou dont la demande est fluctuante	production à fort tonnage (> 10000 t/an), dont la valeur ajoutée peut être faible et pour des produits issus de la chimie dite lourde : pétrochimie, papier, plastique…
Avantages	facile à mettre en œuvre	Moins de manutention Meilleur rendement énergétique
Inconvénients	Arrêt de la production lors des opérations de remplissage ou vidange du réacteur	mise en œuvre plus complexe qui demande parfois plusieurs années de conception avant la mise en production

2. Les deux types de réacteurs ouverts

Le RAC ou RPAC Réacteur parfaitement agité continu	**Le PISTON** Réacteur tubulaire à écoulement piston
	

Les réacteurs ouverts seront supposés fonctionner en **régime PERMANENT**
Le temps n'est pas un paramètre d'état. Toutes les grandeurs sont supposées indépendantes du temps.
⇒ **On s'intéressera à des DÉBITS ou FLUX (par unité de temps) !**

B. Opérations unitaires, schémas de procédé

1. Opérations unitaires

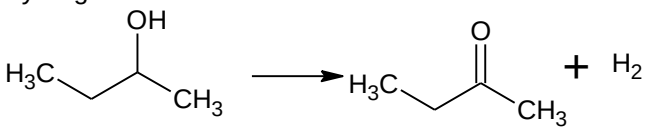
Le procédé de transformation de la matière est une suite plus ou moins complexes d'étapes unitaires, qui sont réparties en grandes catégories :

Acheminement et préparation des réactifs	**Transformation chimique**	**Séparation et purification, conditionnement et recyclage**	**Changement physique**
● Broyage des solides ● Mélange	● Réacteur	● Sédimentation ● Centrifugation ● Adsorption ● ● ● ● ●	● Changement de T (four, tour de refroidissement…) ● Changement de P (compression…)

2. Le schéma bloc :

Le schéma bloc, ou schéma fonctionnel indique l'ensemble des opérations unitaires, sous la forme de blocs fonctionnels et éventuellement les flux de matière principaux représentés par des flèches dans le sens de l'évolution de la transformation.
Ce schéma ne fait figurer que les informations cruciales, mais ne donne pas de détails sur l'aspect conception technologique.

Exemple 1 : déshydrogénation du butan-2-ol : formation de la butanone



$\Delta rH° = + 54$ kJ/mol

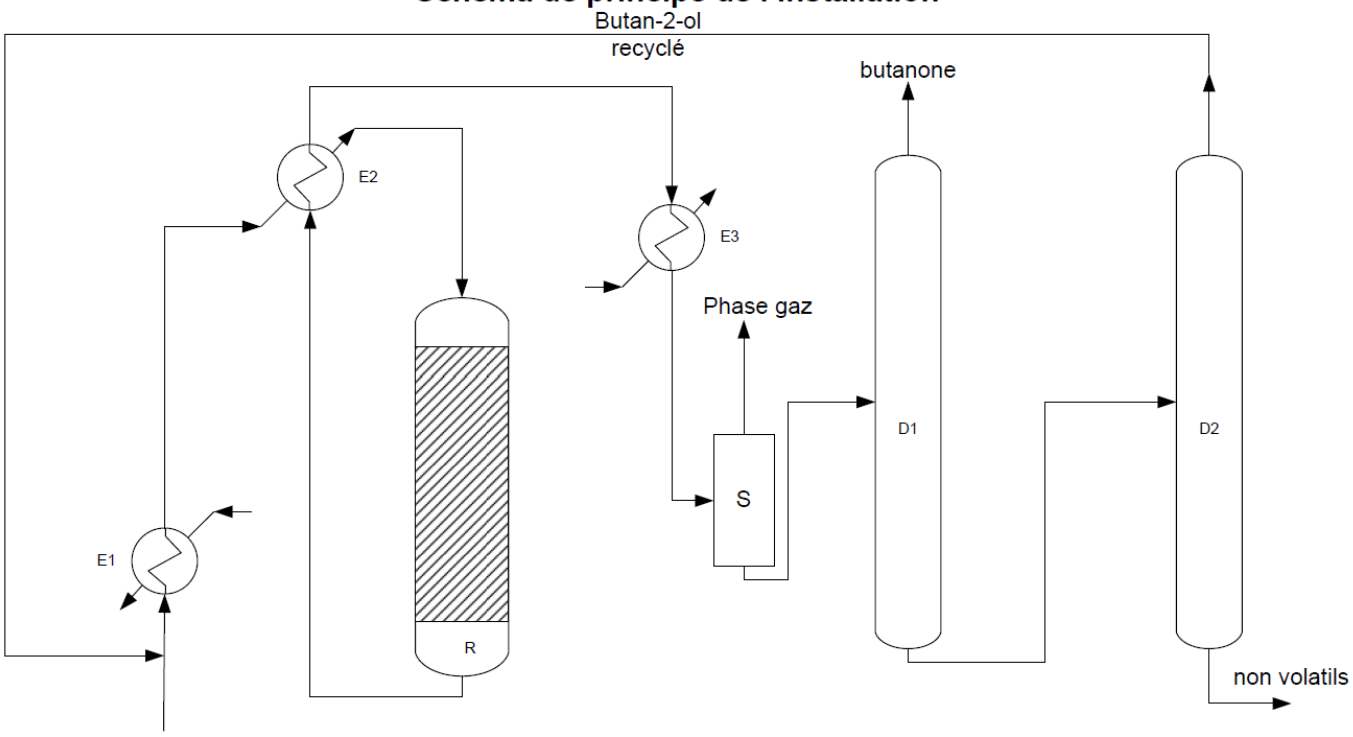
Teb	100°C	80°C	-252°C	one/ol totalement miscible

3. Schéma de synthèse ou flow-sheet :

Ce schéma peut faire apparaitre les flux de matière et d'énergie, sous forme de courant de matière, les opérations unitaires, les appareils principaux ainsi que les « utilités », cad les apports de fluides pour un changement de T, par exemple.

Exemple : déshydrogénation du butan-2-ol : formation de la butanone:

Schéma de principe de l'installation



E1 = vaporisateur E2 = échangeur de chaleur E3 = condenseur partiel
R = réacteur catalytique
S = Séparateur gaz/liquide
D1, D2 = colonne de rectification

C. Les bilans

1. les différents débits

Notations :

Débit	massique	molaire	volumique	énergétique
Unité				
Débit par constituant i	$Dm_i = \frac{dm_i}{dt}$	$F_i = \frac{dn_i}{dt}$	$Dv_i = \frac{dV_i}{dt}$ noté aussi Qv	
Débit total	$Dm_{tot} =$	$F_{tot} =$ $\boldsymbol{F_i = C_i Dv_{tot}}$	$Dv_{tot} = Dv = \sum_i Dv_i$	**Puissance** $P = \frac{d\mathbb{E}}{dt}$

2. Cas des système NON réactifs

Débit massique :

Loi de conservation en régime permanent :

- ***conservation de la masse totale entre entrée et sortie*** $\Rightarrow$ $Dm_{tot,E} = Dm_{tot,S}$ ***et*** $\boldsymbol{Dm_{tot} = \sum_i Dm_i}$

Débit molaire :

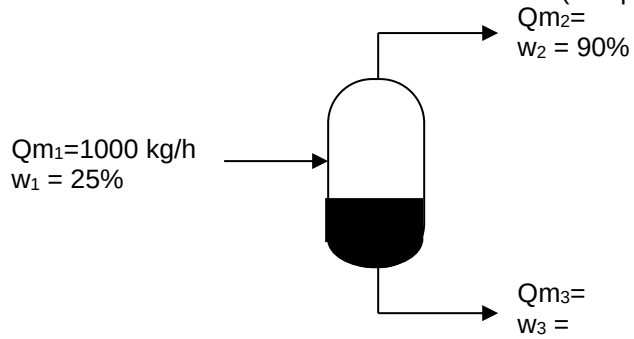
- Si l'opération élémentaire n'est pas une transformation chimique, il y a aussi conservation du débit molaire en régime stationnaire : $F_{tot,E} = F_{tot,S}$

Débit volumique :

Le débit volumique d'entrée peut être différent de celui de sortie, car même si le volume du réacteur reste constant, la modification de température ou de pression peut entrainer une modification de débit.
Si la masse volumique du fluide est constante et que le régime est stationnaire, le débit volumique est constant (en particulier, il est identique à l'entrée et à la sortie du réacteur).
D**ans le cadre du programme,** on considère que l'on a un écoulement de débits en volume égaux à l'entrée et à la sortie : $Dv_{tot,E} = Dv_{tot,S}$**, ce qui est raisonnable en phase condensée**

Application 1:

On désire séparer avec une colonne de distillation l'éthanol contenu dans 1000 kg/h de mélange (eau – éthanol) à 25% poids en éthanol. On obtient un distillat à 90% d'éthanol qui est produit avec un débit égal au dixième du débit d'entrée d'alimentation et un résidu (compositions en poids).



- Déterminer les débits massiques du distillat et du résidu et la fraction massique du résidu.
- Déterminer les débits massiques de chacun des constituants du mélange les flux 1, 2 et 3.

3. Cas des système réactifs

Débit massique :

- ***conservation de la masse totale entre entrée et sortie*** $\Rightarrow Dm_{tot,E} = Dm_{tot,S}$

Débit molaire :

- Lors d'une transformation chimique, il peut y avoir modification du nombre total de moles par exemple $N_2 + 3\ H_2 \rightarrow 2\ NH_3$ où n_{tot} ↘ $\Rightarrow F_{tot,E} > F_{tot,S}$
- Le réactif étant consommé, son flux en sortie va diminuer et inversement pour un produit.

Il faut faire un tableau d'avancement en flux.

Taux de conversion du réactif limitant A

$$X_{A,S} = \frac{F_{A,E} - F_{A,S}}{F_{A,E}} \Rightarrow F_{A,S} =$$

et $F_i = C_i Dv_{tot}$

Application 2 : $CH_4 + 2\ O_2 \rightarrow CO_2 + 2\ H_2O$

La combustion du méthane est menée dans un réacteur ouvert fonctionnant en régime stationnaire, on supposera le débit volumique constant. Ce réacteur est alimenté en continu par 3 voies :

- méthane A pur gazeux $C_A^0 = 1$ mol/L $Qv_A = 15\ L.h^{-1}$
- dioxygène pur gazeux $C_{O2}^0 = 35$ mol/L $Qv_{O2} = 1 L.h^{-1}$
- vapeur d'eau (O) pur $C_O^0 = 2$ mol/L $Q_O = 2.5\ L.h^{-1}$

1. Quel est le réactif limitant dans ces conditions ?
2. Pour un taux de conversion de 80 % de ce réactif limitant, calculer les débits molaires sortants du réacteur.
3. Donner la concentration de chaque espèce en sortie.

1. Il faut faire un tableau d'avancement en flux molaire !!!

	A + 2 O_2 → CO_2 + 2 O			
entrée				
sortie				
Sortie 2.3.				

Le réactif limitant est celui qui donne le plus petit $\dot{\xi}_{max}$.

⇒ ……. est le réactif limitant

3.

	A + 2 O_2 → CO_2 + 2 O
Sortie 3. F_i (mol/h)	

Rmq : $\sum_i \nu_i = 0$: conservation du nombre de mol malgré le système réactif. On retrouve bien $F^E = F^S$.
$F^E = 15+35+5 = 55$ mol.h^{-1} et $F^S = 3+11+12+29 = 55$ mol.h^{-1}

4. $C_i = F_i/Qvtot$

	A + 2 O_2 → CO_2 + 2 O
Sortie 4. mol/L C_i	

- ***Il y a toujours conservation du nombre de moles <u>par élément</u> :***
  - pour le C :
  - pour l'hydrogène :
  - Pour O :

II. Cinétique de transformations en réacteur chimique ouvert

A. Bilan de matière général

Pour la réaction $a_{A1}A_1 + a_{A2}A_2 + \cdots . \rightarrow a_{B1}B_1 + a_{B2}B_2 + \cdots$

$$\left\{\begin{matrix}\textbf{débit molaire}\\ \textbf{Entrant de } i\end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix}\textbf{débit molaire}\\ \textbf{de Production de } i\end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix}\textbf{débit molaire}\\ \textbf{Sortant de } i\end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix}\textbf{débit molaire}\\ \textbf{d'ACCumulation de } i\end{matrix}\right\}$$

$$\{\boldsymbol{E}\} + \{\boldsymbol{P}\} = \{\boldsymbol{S}\} + \{\boldsymbol{Acc}\}$$

Caractéristiques d'un réacteur ouvert :

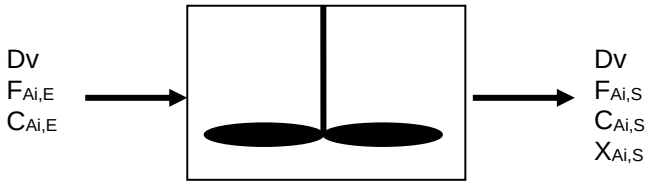
- $\boldsymbol{F_{i,E}}$ **:** Débit molaire entrant du constituant i : $\boldsymbol{F_{i,E}} =$ **……**
- $\boldsymbol{F_{i,S}}$ **:** Débit molaire sortant du constituant i : $\boldsymbol{F_{i,S}} =$**……**
- Débit molaire de production de i : $\left(\frac{\boldsymbol{dn_i}}{\boldsymbol{dt}}\right)_{\boldsymbol{réaction}} = \boldsymbol{\nu_i} \times \mathbb{V} \times \boldsymbol{r}$ avec r la vitesse de réaction et $\mathbb{V}$ le volume du réacteur
  - la vitesse de production d'un réactif est < 0, car $\boldsymbol{\nu_i} = -\boldsymbol{a_{Ai}} < 0$
  - la vitesse de production d'un produit est >0, car $\boldsymbol{\nu_i} = \boldsymbol{a_{Bi}} > 0$
- Débit molaire d'accumulation de i $\left(\frac{\boldsymbol{dn_i}}{\boldsymbol{dt}}\right)_{\boldsymbol{réacteur}}$
- $\boldsymbol{\tau}$: **temps de passage du réacteur ouvert**, défini par le temps nécessaire pour traiter un volume de réactifs égal au volume du réacteur

$$\boldsymbol{\tau} = \frac{\mathbb{V}}{\boldsymbol{Dv_E}} = \frac{\mathbb{V}}{\boldsymbol{Dv}}$$

Rmq : cette expression reste vraie dans un réacteur fermé (Batch) :

B. Bilan de matière et cinétique dans le cas d'un RPAC

1. BM et cinétique



Dans le RPAC :

- ***H1*** *: régime stationnaire : pas d'accumulation* $\left.\frac{\mathbf{dn_A}}{\mathbf{dt}}\right|_{\mathbf{acc}} = \mathbf{0}$
- ***H2 :*** *Supposons un débit uniforme :* $Dv_E = Dv_S = D$
- ***H3 :*** *parfaitement agité : La concentration dans le réacteur est celle de la sortie*

$$\forall \boldsymbol{i}\ \boldsymbol{C_{i,S}} = \boldsymbol{C_{i,réacteur}}\ \textbf{et}\ \boldsymbol{r} = \boldsymbol{r_S}$$

Soit A le réactif limitant :

$$\Rightarrow \boxed{\mathbb{V} = \frac{Dv \times C_{A,E} X_{A,S}}{a_A r_S} \quad \text{et} \quad \tau = \frac{\mathbb{V}}{Dv} = \frac{C_{A,E} X_{A,S}}{a_A r_S}}$$

Cette formule permet de calculer le dimensionnement du réacteur cad $\mathbb{V}$, pour Dv et X_A souhaités

2. Application 3 : dimensionnement du réacteur

Au programme cinétique de n'importe quel ordre

Application 3 :

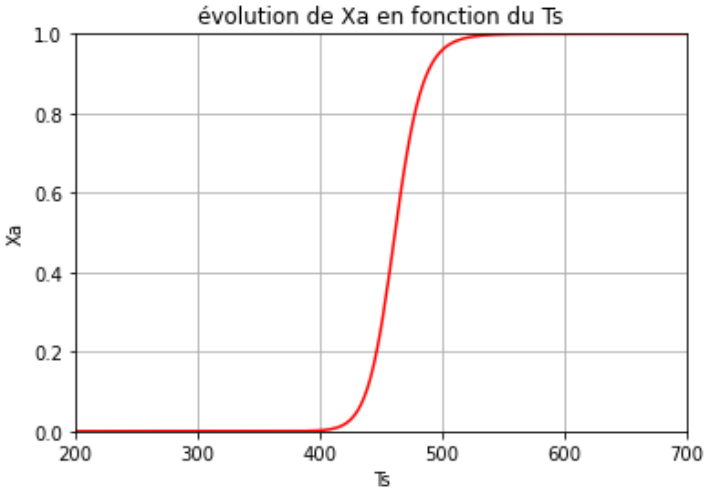
Le peroxyde de ditertiobutyle $(CH_3)_3C\text{-}O\text{-}O\text{-}C(CH_3)_3$ noté A est un composé liquide susceptible de se décomposer thermiquement suivant une réaction du 1er ordre.
On dispose des renseignements suivants :
$k=1.10^{15}\exp(-Ea/RT)\ s^{-1}$ avec Ea= 157 kJ.mol^{-1}.

On souhaite un taux de conversion de A de 94% à la sortie du réacteur alimenté par le peroxyde de ditertiobutyle pur dont le débit est de 1 cm^3.s^{-1} à 516 K.

1- quel volume de réacteur continu parfaitement agité en régime stationnaire faut-il choisir ?

2- Même question pour un réacteur piston.

3. Influence de T_S sur taux de conversion, cas de l'ordre 1 et a_A=1



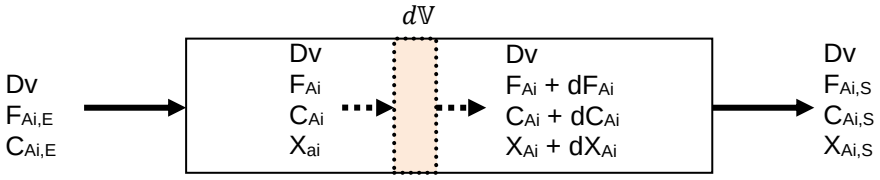

```
12  DrH0 = -150E3 #kJ/
13  CpmE = 307 #J/K/m
14  Te=516 #K
15  Dv = 1 #cm3/s
16  k=0.132 #s-1
17  A=1.0E15 #s-1
18  Ea=157E3 #J/mol
19  R=8.314 #J/K/mol
20  V=6 #L (volume du
21  tau = V/Dv #s
22  Cae= 0.001 #mol/c
23  ro=0.9 #kg/L mass
```

C. Bilan de matière et cinétique dans le cas d'un RP

1. BM et cinétique

Dans le RP :

- ***H1 :*** *régime stationnaire : pas d'accumulation* $\left.\frac{dn_a}{dt}\right|_{acc} = 0$
- ***H2 :*** *Supposons un débit uniforme :* $Dv_E = Dv_S = Dv$
- ***H3 :*** *Concentration uniforme dans cette tranche de faible épaisseur*



Soit A le réactif limitant :
Faisons un BM sur le volume $d\mathbb{V}$

Soit $\mathbb{V} = F_{A,E} \int_0^{X_{A,S}} \frac{dX_A}{a_A r}$ **et** $\tau = C_{A,E} \int_0^{X_{A,S}} \frac{dX_A}{a_A r}$

Pour une réaction d'ordre 1, la seule au programme $r =$

2. Application 3 : dimensionnement du réacteur

cf. page précédente.

3. Comparaison RP et RF

On retrouve la même expression du temps que pour un réacteur fermé :

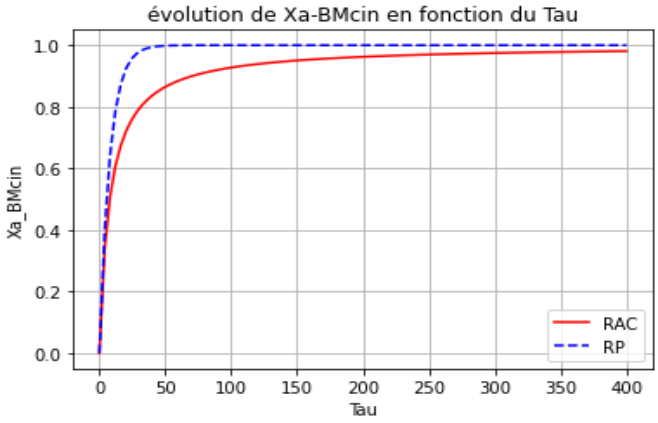
$\frac{dC_A}{dt} = -\frac{1}{a_A} r = -C_{A,0} \frac{dX_A}{dt} \Rightarrow \boxed{t = C_{A,0} \int_{X_{A,0}}^{X_{A,t}} \frac{dX_A}{a_A r}}$

D. Comparaison RAC/RP

1. Xa=f(τ)

Pour une cinétique d'ordre 1 tel que A → B : : $r = k \times C_A$ (ici a_A=1)

	RAC	RP
τ	$\tau = \frac{C_{A,E} X_{A,S}}{a_A r_S} = \frac{[A]_E - [A]_S}{a_A \times r_S} = \frac{X_{A,S}}{a_A \times k(1-X_{A,S})}$	$\tau = C_{A,E} \int_0^{X_{A,S}} \frac{dX_A}{a_A r} = -\int_{[A]_E}^{[A]_S} \frac{dC_A}{a_A r} = -\frac{1}{a_A k} ln(1 - X_{A,S})$
$X_{A,S}$	$X_{A,S}(RAC) = \frac{a_A k\tau}{1+a_A k\tau}$ **sigmoïde**	$X_{A,S}(RP) = 1 - exp(-a_A k\tau)$



Observation 1 :

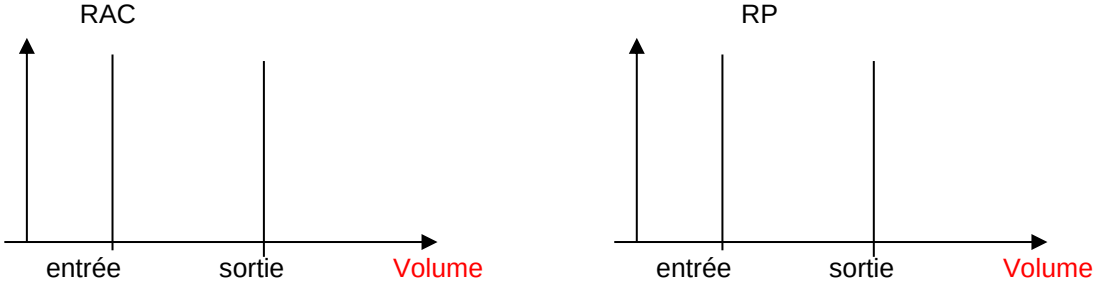
-

Interprétation :

Observation 2 :

-

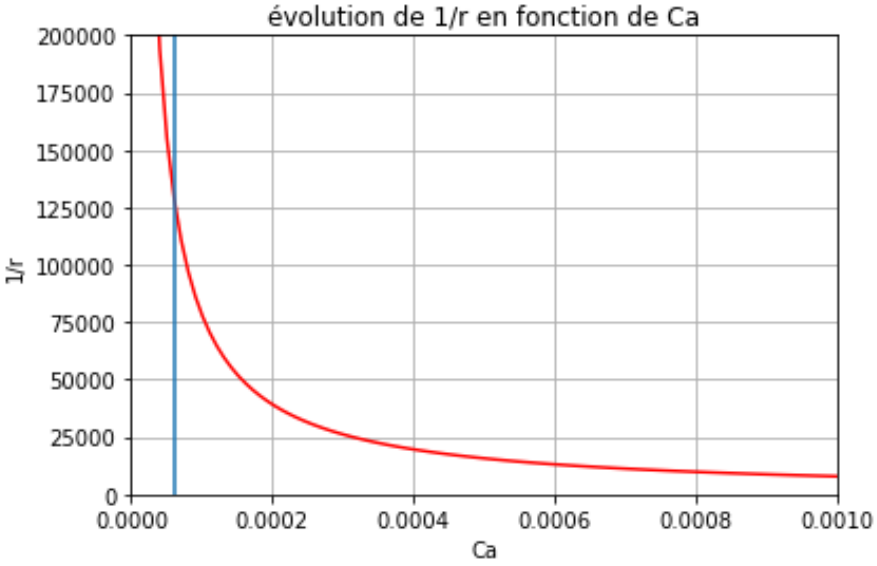
Interprétation : Si la vitesse de réaction ne dépend que de la concentration des réactifs, alors dans un réacteur piston, la concentration en réactif(s) est grande en entrée, puis diminue progressivement ; la vitesse de réaction est donc grande en entrée et diminue jusqu'à la sortie alors que dans un RPAC, la concentration dans le réacteur est celle de sortie, donc toujours faible, comme la vitesse ⇒ il faut un réacteur de plus petit taille pour obtenir le même taux de conversion en sortie que dans le RPA continu ;



2. Courbe de Levenspiel : représentation graphique

	RAC	RP
$\boldsymbol{\tau}$	$\tau = \frac{C_{A,E} X_{A,S}}{a_A r_S} = \frac{[A]_E - [A]_S}{a_A \times r_S}$	$\tau = C_{A,E} \int_0^{X_{A,S}} \frac{dX_A}{a_A r} = -\int_{[A]_E}^{[A]_S} \frac{dC_A}{a_A r}$
Représentation graphique de $\boldsymbol{\tau \times a_A}$		

On trace $1/r_S = f(C_A)$ C_A étant la concentration du réactif limitant avec $r_S = k(T) \prod_{iréactif} C_{Ai,S}^{ordrei}$
Représentation pour une cinétique d'ordre 1 tel que A → B : : $r = k \times C_A$



Conclusion $\text{Aire}_{RP} < \text{Aire}_{RAC}$ ⇒ Pour un même débit et un même taux d'avancement en sortie : le RP est plus performant car nécessite un $\mathbb{V}$ plus faible.
💣💣💣 : ceci n'est vrai que si l'ordre de la réaction est >0
Si n=0 : RAC ⇔ RP
Si n < 0 (cas excessivement rare) : RAC plus performant

E. Association de réacteurs :

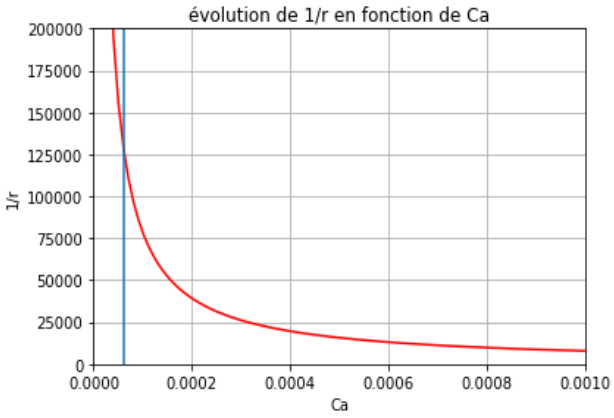
Réacteurs en série : $\tau = \sum_i \tau_i$ et $\mathbb{V} = \sum_i \mathbb{V}_i$

1. RP

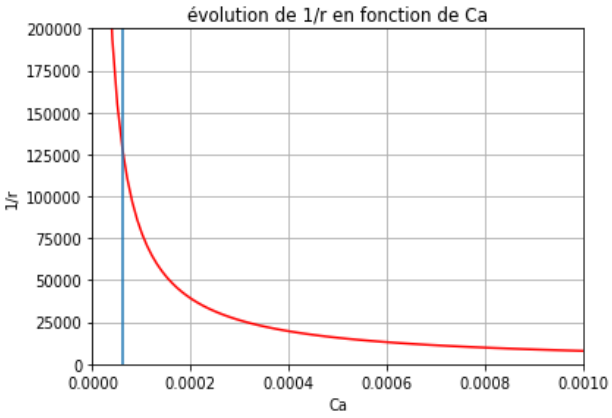
Plusieurs RP en série ⇔ 1 RP de $\mathbb{V} = \sum_i \mathbb{V}_i$
« On rallonge le piston ou le tube »
Cela ne se fait que si techniquement on a des tubes de longueur L et qu'on veut plus long.

2. RPAC

6 RAC en série



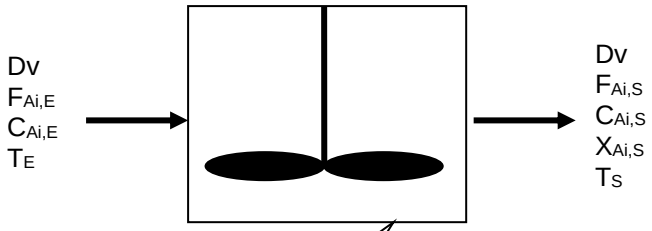
3 RAC en série



1 RP ⇔…….. de RAC en série
Industriellement on met souvent 3 RAC en série en espérant que ce soit équivalent à 1 RP

III. Bilan thermique sur un RAC, température adiabatique

A. Mise en équation



$\mathcal{P}_{th}^{ext}$: puissance thermique reçue par le réacteur (Résistante chauffante, four, fluide caloporteur…)

Cours de M. COUSSON :

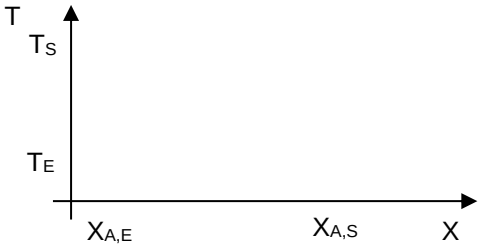
$Dm(\Delta h+\Delta Ec+\Delta Ep)= \mathcal{P}_m^{ext} + \mathcal{P}_{th}^{ext}$

$Dm(\Delta h + \frac{\Delta vit^2}{2} + g\Delta z)= \mathcal{P}_m^{ext} + \mathcal{P}_{th}^{ext}$

Hypothèses :

- ***H1*** *: régime stationnaire : pas d'accumulation* $\left.\frac{dn_a}{dt}\right|_{acc} = 0$
- ***H2 :*** *Supposons un débit uniforme :* $Dv_E=Dv_S=Dv$
- ***H3 :*** *parfaitement agité : La concentration dans le réacteur est celle de la sortie*
  $\forall i\ C_{i,S} = C_{i,réacteur}$ **et** $r = r_S$
- ***H4 :*** *on néglige :*
  - *les variations d'énergie cinétique massique et d'énergie potentielle massique*
  - $\mathcal{P}_{méca,utile}^{ext}$ *puissance de l'agitation mécanique*
- ***H5 :*** *transformation isobare*

Alors il reste : **$Dm\Delta h= \mathcal{P}_{th}^{ext}$**



Analogie avec le calcul de T_{flamme} :

Rmq : On passe par le chemin bis en gras
Car les industriels connaissent bien les conditions d'entrée !!!

- $\mathcal{P}_{\varphi}$ **: échauffement de ce que l'on a à l'entrée (inertes inclus)**

Si les Cp_j sont indépendant de T, et que la température initiale est identique pour tus les composés

où $\widetilde{Cp_E} = \sum_{jE\ dont\ inerte} F_{j,E} Cp_j$ est la capacité calorifique à P constante par seconde du système initial
Rmq : Il sera fréquent de confondre les propriétés thermiques du fluide en entrée avec celle du solvant, car $F_{solvant}$ >>$F_{soluté}$. Alors $\widetilde{Cp_E} = Dv \times \rho \times cp_{mass}(H_2O)$

- $\mathcal{P}_{\chi}$ **: réaction à** T_S :

Alors $\mathcal{P}_{th}^{ext} = \underbrace{\frac{F_{A,E}X_{A,s}}{a_A}\Delta rH°(T_S)}_{\mathcal{P}_{\chi}} + \underbrace{\widetilde{Cp_E}(T_S - T_E)}_{\mathcal{P}_{\varphi}}$

$\mathcal{P}_{\chi}$: puissance liée à l'exo(endo)thermicité de la réaction

$\mathcal{P}_{\varphi}$: puissance absorbée par le fluide à l'entrée dans le réacteur

B. RPAC en fonctionnement adiabatique

Fonctionnement adiabatique $\Rightarrow \mathcal{P}_{th}^{ext} = \mathbf{0}$

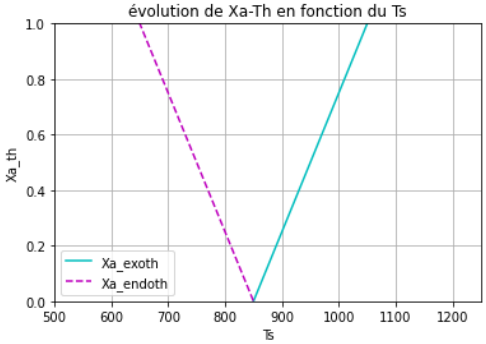
$\Delta T = (T_S - T_E) =$

avec $J = -\frac{F_{A,E}\Delta rH°(T_S)}{a_A\widetilde{Cp_E}}$ **élévation de température adiabatique**

Rmq : Si la réaction est endothermique J < 0
exothermique J >0

J est d'autant plus grand que :

-
-



$$X_{A,S} = -\frac{a_A\widetilde{Cp_E}}{F_{A,E}\Delta rH°(T_S)}\Delta T = -\frac{a_A\widetilde{Cp_E}}{F_{A,E}\Delta rH°(T_S)}(T_S - T_E) = \frac{1}{J}(T_S - T_E)$$

Pour une transformation exothermique (ΔrH° < 0), on observe bien sûr une élévation de température à mesure que le taux de conversion augmente. A contrario, pour une transformation endothermique ΔrH° > 0), l'augmentation du taux de conversion entraîne un refroidissement du mélange réactionnel.

C. Point de fonctionnement

1. *mise en équation*

Il faut prendre en compte, à la fois le BM et le BT :

$$\begin{cases} BM + ciné : \ a_A \times r\left(T_S, X_{A,S,ciné}\right) \times V_{réacteur} = F_{A,E}X_{A,S,ciné} \\ BT : \ X_{A,S,adiab} = -\dfrac{a_A \times \widetilde{Cp_E}}{F_{A,E} \times \Delta rH°(T_{ref})}(T_S - T_E) = \dfrac{1}{J}(T_S - T_E) \end{cases}$$

On a 2 inconnues : T_S qu'on déduit du BT et qu'on réinjecte dans le BM par le biais de la loi d'Arrhenius pour en déduire $V_{réacteur}$.

Graphiquement : on trouve (X_S,T_S) à l'intersection des 2 courbes pour 1 T_E donné.

Signification des 2 formules :

$|\mathcal{P}_\chi| = \dot{\xi}|\Delta rH(T_S)| = \frac{F_{A,E}X_{A,S,ciné}}{a_A}|\Delta rH°(T_S)| = \left|\frac{F_{A,E}\Delta rH°(T_S)}{a_A}\right| X_{A,S,ciné}$ car lié au BM+ciné

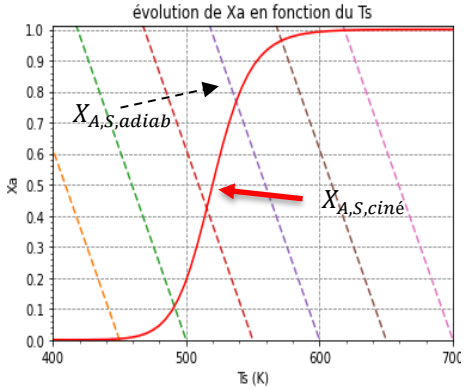
$|\mathcal{P}_\varphi| = |\widetilde{Cp_E}(T_S - T_E)| = |\widetilde{Cp_E}J|X_{A,S,therm}$ car lié au BT

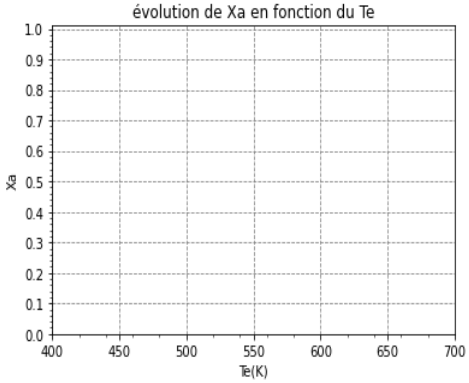
$\Rightarrow X_{A,S,ciné} = f(T_S)$ représente la puissance dégagée par la réaction chimique, cad la puissance produite par la réaction

$\Rightarrow X_{A,S,adiab} = f(T_S)$ représente la puissance consommée par le mélange réactionnel en entrée cad la puissance évacuée

2. *Résolution graphique cas endothermique*

Cas endothermique :



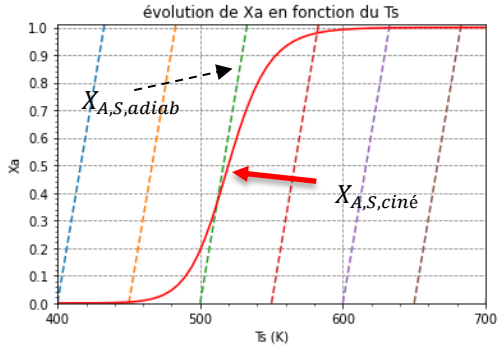


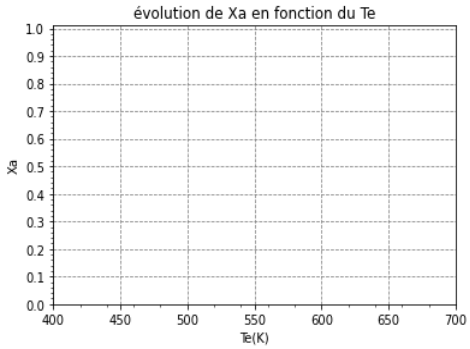

```
#2- données
DrH0 = 175E3 #kJ/mol
CpmE = 307 #J/K/mol
Te=516 #K
Dv = 1 #cm3/s
CpmE = 2.1E3 #J/K/kg
k=0.132 #s-1
A=1.0E15 #s-1
Ea=157E3 #J/mol
R=8.314 #J/K/mol
V=6 #L (volume du réacteur)
tau = V/Dv #s
Cae= 0.001 #mol/cm-3
ro=0.9 #kg/L masse volumique du liquide
XAsouhaite=0.94
```

1 seul point d'intersection.

On cherche industriellement à avoir le taux de conversion le plus grand, il faut donc une T_E ……
Si T_E n'et pas suffisante en entré, T_S est trop faible ⇒ la réaction est trop lente !

3. Résolution graphique cas peu exothermique : J …… ⇒ pente $X_{A,S,adiab}$ ……

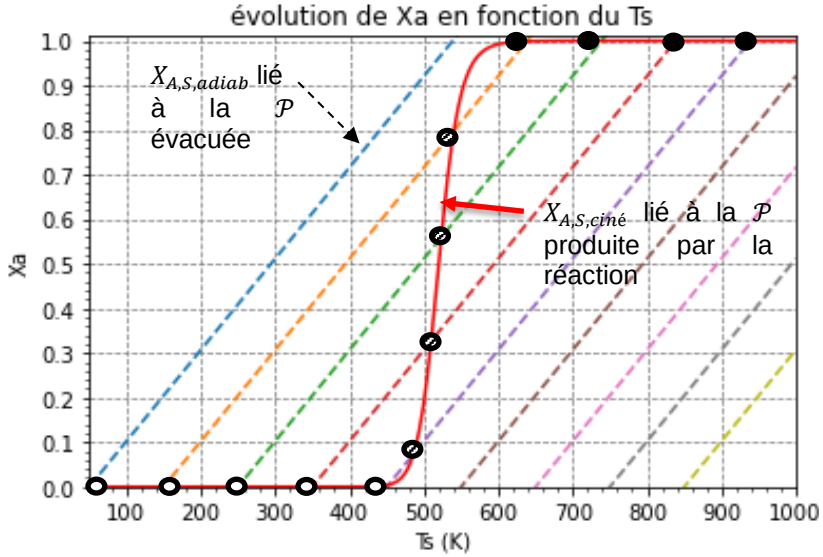


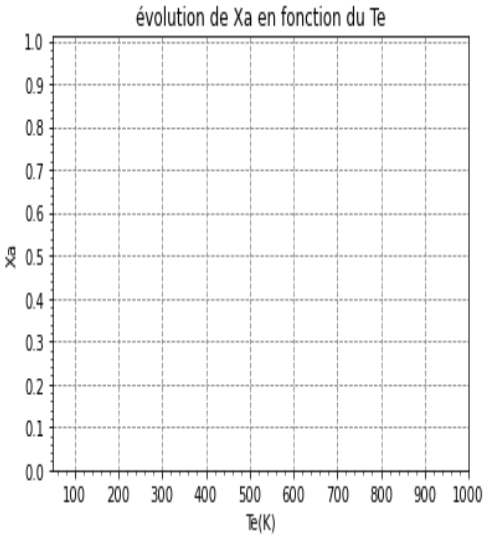



```
#2- données
DrH0 = -10E3 #k
CpmE = 307 #J/K
Te=516 #K
Dv = 1 #cm3/s
k=0.132 #s-1
A=1.0E15 #s-1
Ea=157E3 #J/mol
R=8.314 #J/K/mo
V=6 #L (volume
tau = V/Dv #s
Cae= 0.001 #mol
ro=0.9 #kg/L ma
XAsouhaite=0.94
```

1 seul point d'intersection.
On cherche industriellement à avoir le taux de conversion le plus grand, il faut donc une T_E ……

4. Résolution graphique cas Très exothermique : J …… ⇒ pente $X_{A,S,adiab}$ ……





S'il n'y a qu'1 intersection donc 1 de fonctionnement pas de problème.

Lorsqu'il y en a 3, déterminons la stabilité de ces points, pour cela on applique une perturbation en augmentant la température de T à T + dT, analysons comment évolue le système

Points Bas ○ : Point Froid	**Points Hauts ● : Point Chaud**	Points intéremédiaire ◐
$\mathcal{P}$ évacuée …. $\mathcal{P}$ produite	$\mathcal{P}$ évacuée …. $\mathcal{P}$ produite	$\mathcal{P}$ évacuée …. $\mathcal{P}$ produite
T va rediminuer : on revient à T : ⇒ **point stable**	T va rediminuer : on revient à T : ⇒ **point stable**	T va reaugmenter : on s'éloigne du point intermédiaire ⇒ **point instable : Risque d'emballement thermique**

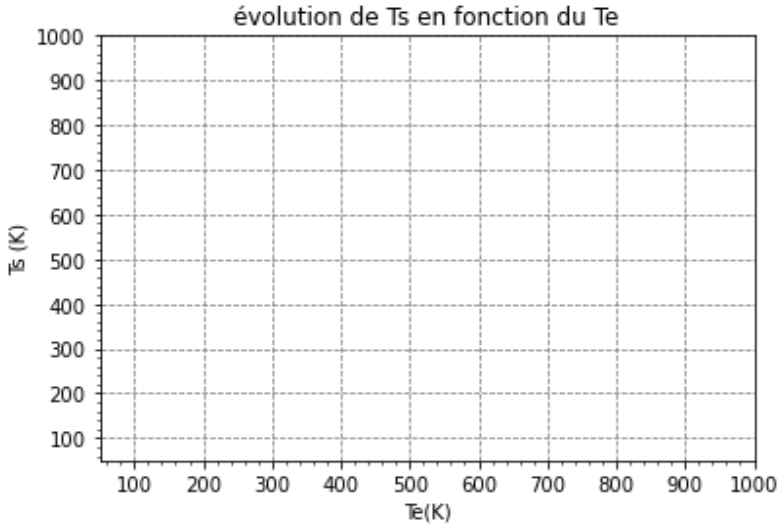
On retiendra que :
- Pour un point de fonctionnement **instable**, $X_{A,ciné}$ (T) augmente plus vite que $X_{A,\ adiab}$(T)

⇒ $\frac{dX_{A,ciné}}{dT} > \frac{dX_{Badiab}}{dT}$ cad si la chaleur dégagée est supérieure à la capacité du réacteur à évacuer l'énergie !

- Pour un point de fonctionnement **stable**, $X_{A,ciné}$ (T) augmente moins vite que $X_{A,\ adiab}$(T)

⇒ $\frac{dX_{A,ciné}}{dT} < \frac{dX_{Badiab}}{dT}$

Quel est le point stable lorsqu'il y en a 2 ? **Le point le plus stable est celui d'intersection avec la température la plus proche de $T_{départ}$** ⇒ on trouve un phénomène d'hystérèse !
Attention à l'allumage et à l'extinction du réacteur !!!



L'existence de plusieurs points de fonctionnement peut entraîner des **conséquences sur la sécurité de l'installation**. Si l'opérateur augmente la température d'entrée, il y a un emballement de la réaction lorsqu'on passe de Te=450K à Te=550K. Si l'opérateur cherche à diminuer la température en passant de Te=600K à 50K, alors il y aura **un retard au refroidissement** puisque la température chutera fortement que pour Te ≤ 50K.

Si on ne veut **qu'1 point de fonctionnement** pour éviter les mauvaises surprise lors de l'allumage ou de l'extinction du moteur, il faut que la droite adiabatique ait une grande pente, cad $\frac{1}{J}$ grand, soit J faible cad :

- **réaction peu exothermique**
- **beaucoup d'inertes (dilution) pour absorber la chaleur dégagée**
- **une régulation thermique**

D. RAC régulé thermiquement

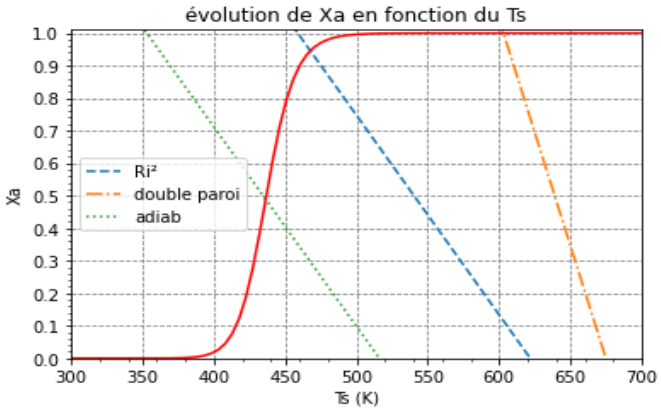
On a alors $\mathcal{P}_{th}^{ext} \neq \mathbf{0}$, le système n'est plus adiabatique.

1. Réaction endothermique

Ajouter un système de chauffage. Par exemple résistance chauffante alors $\mathcal{P}_{th}^{ext} = +\boldsymbol{Ri}^2$

$Ri^2 = \frac{F_{A,E}X_{A,s}}{a_A}\Delta rH°(T_S) + \widetilde{Cp_E}(T_S - T_E) \Rightarrow \frac{Ri^2}{\widetilde{Cp_E}} = \frac{F_{A,E}X_{A,s}}{a_A\widetilde{Cp_E}}\Delta rH°(T_S) + (T_S - T_E) = -JX_{A,s} + (T_S - T_E)$

Ou encore $X_{A,s} = -\frac{Ri^2}{J\times\widetilde{Cp_E}} + \frac{1}{J}(T_S - T_E) > \frac{1}{J}(T_S - T_E)$ car J <0

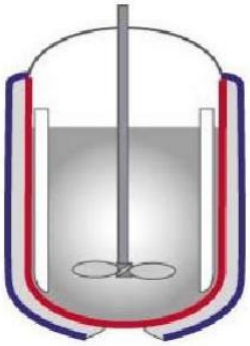



```
#2- données
DrH0 = 50E3 #kJ/mol
CpmE = 307 #J/K/mol
Te=516 #K
Dv = 1E-6 #m3/s
CpmE = 2.1E3 #J/K/kg
k=0.132 #s-1
A=1.0E15 #s-1
Ea=157E3 #J/mol
R=8.314 #J/K/mol
V=6E-3 #m3 (volume du réacteur)
tau = V/Dv #s
ro=0.9E3 #kg/m3 masse volumique du liquide
M=146E-3 #kg/mol
RI2= 200 #W
XAsouhaite=0.94
h=80 #W/(m²K) coeff conducto-convectif
S=300E-4 #m²
T0=800 #K
```

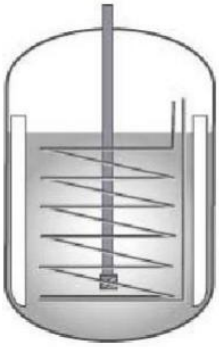
T_E =	Adiab		Ri²	Conclusion avec le système de chauffage
X_a				**le rendement est meilleur !**
T_S				**T_S reste raisonnable : pas d'emballement**
Pente de de la droite				**Pas d'effet**

On peut aussi améliorer le rendement en utilisant une double paroi contenant un fluide caloporteur chaud.

2. Réaction exothermique : Solution à l'emballement thermique : la régulation thermique



Réacteur à double paroi



Réacteur à serpentin

$\mathcal{P}_{th}^{ext} = -\boldsymbol{h} \times \boldsymbol{S} \times (\boldsymbol{T} - \boldsymbol{T_p})$

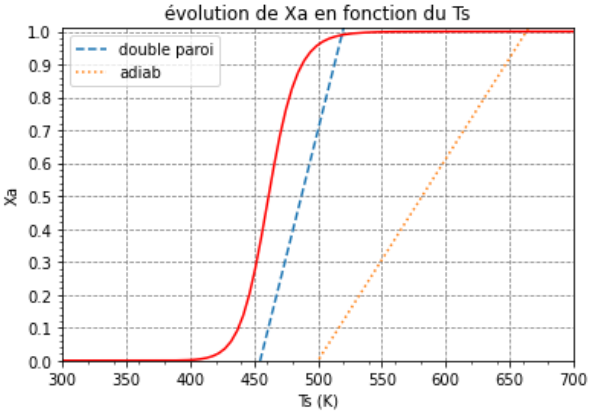
- h coefficient de transfert de chaleur conducto-convectif (cf. Cours M. COUSSON)
- S la surface d'échange
- T_p la température externe (paroi) : température du fluide caloporteur
- T la température du réacteur

Alors $-h \times S \times (T - T_p) = \frac{F_{A,E} X_{A,s}}{a_A} \Delta r H°(T_S) + \widetilde{Cp_E}(T_S - T_E)$

$$-\frac{h \times S \times (T_S - T_p)}{\widetilde{Cp_E}} = \frac{F_{A,E} X_{A,s}}{a_A \widetilde{Cp_E}} \Delta r H°(T_S) + (T_S - T_E) = -J X_{A,s} + (T_S - T_E)$$

$$X_{A,s} = \frac{h \times S \times (T_S - T_p)}{J \times \widetilde{Cp_E}} + \frac{1}{J}(T_S - T_E) = \frac{1}{J}\left(\frac{h \times S}{\widetilde{Cp_E}} + 1\right) T_S - \frac{T_E}{J} - \frac{h \times S \times T_p}{J \times \widetilde{Cp_E}}$$

⇒ ***pente plus…… et oo plus ……***




```
#2- données
DrH0 = -50E3 #kJ/mol
CpmE = 2.1E3 #J/K/kg
Te=500 #K
T0=425 #K
Dv = 3E-3/3600 # m3/s soit 3 L/h
A=1.0E15 #s-1
Ea=157E3 #J/mol
R=8.314 #J/K/mol
V=500E-6 #m3 (volume du réacteur)
tau = V/Dv #s
ro=0.9E3 #kg/m3 masse volumique du liquide
h=80 #W/(m²K) coeff conducto-convectif
S=300E-4 #m²
M=146E-3 #kg/mol
eps=0.001
```

Si T_E est choisi judicieusement, ici T_E=……en association avec une réfrigération par un réacteur à double paroi contenant un fluide caloporteur froid, alors

T_E =	Adiab		Double paroi	Conclusion avec le système de chauffage
X_a				**le rendement reste bon !**
T_S				**T_S plus faible : pas d'emballement**
Pente de de la droite				**1 seul point de fonctionnement : moins de risque d'emballement**