

---

# TM\_4 : PROCÉDÉS INDUSTRIELS CONTINUS

## VERSION ETUDIANT

<b>Introduction</b>	<b>3</b>
<b>I - D'un procédé de laboratoire à un procédé industriel</b>	<b>4</b>
A- Opérations unitaires	4
B- Réacteurs continus et discontinus	5
1. Réacteurs fermés	5
a. Définition	5
b. Avancement et taux de conversion	5
2. Réacteurs ouverts	5
a. Réacteur continu parfaitement agité (RCPA)	5
b. Réacteur Piston (RP)	5
3. Etude des flux de matières dans les réacteurs ouverts	6
a. Débit massique $D_{m,A}$ et débit molaire $D_A$ associée à l'espèce A	6
b. Débit massique global $D_m$ et débit molaire global $D$	6
c. Conservation du débit massique (global) $D_m$	6
d. Pas de conservation du débit molaire (global) $D$	7
e. Débit volumique $D_v$ : définition et hypothèse d'étude nécessaires à son utilisation	7
f. Lien entre débit volumique et débit massique :	7
g. Lien entre débit volumique $D_v$ et débit molaire d'une espèce $D_A$	8
h. Tableau d'avancement en débit molaire	8
Exercice d'application : C'est à vous !	9
BILAN : Quels sont les éléments à connaître de cette première parti ?	9
<b>II- Cinétique des transformations en réacteur ouvert</b>	<b>10</b>
A- Réacteur continu parfaitement agité (RCPA)	10
1. Rappel des hypothèses du modèle	10
2. Bilan de matière pour un réacteur RCPA	10
a. En régime stationnaire : $dn(\text{entrée}) - dn(\text{sortie}) + dn(\text{réaction}) = 0$	10
b. Autre expression du bilan de matière : $[Réactif](\text{entrée}) = [Réactif](\text{sortie}) + r \cdot V / \text{Débit-volumique}$	11
c. Temps de passage $\tau = V / \text{Debit-volumique}$	11
d. Pour une loi de vitesse d'ordre 1 par rapport au réactif A : $[A](\text{sortie}) = [A](\text{entrée}) / (1 + k\tau)$	11
3. Dimensionnement du réacteur RCPA	12
a. Relier le taux de conversion du réactif au temps de passage $\alpha = k\tau / (1 + k\tau)$	12
b. Estimer le volume du réacteur pour un débit volumique donné	13
4. Effet de la température	13
B- Réacteur piston (RP)	14
1. Réacteur Piston	14
2. Dimensionnement du réacteur piston	16

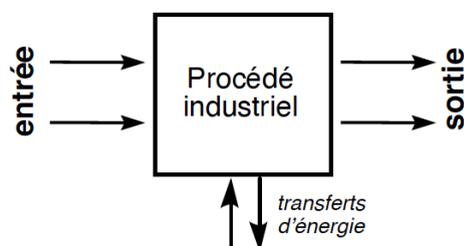
a. Relier le taux de conversion du réactif au temps de passage	16
b. Estimer le volume du réacteur pour un débit volumique donné	16
C- Comparaison des deux réacteurs	17
<b>III- Étude thermique d'un réacteur continu parfaitement agité</b>	<b>18</b>
A- Premier principe de la thermodynamique en système ouvert – Bilan énergétique	18
B- Point de fonctionnement lors d'une transformation adiabatique	20
C- Fonctionnement en présence d'un flux thermique	23

## Introduction

Les transformations chimiques de la matière réalisées au laboratoire mettent en jeu de faibles quantités de matière, dans des volumes de l'ordre du litre, et sont conduites en réacteur fermé. On parle de **procédé de laboratoire**. Ce sont ces types de réactions qui ont été étudiés précédemment dans les cours de chimie de PCSI et de PC.

À l'échelle **industrielle**, les transformations mettent en jeu des **quantités de matière beaucoup plus élevées**, dans des volumes de l'ordre du mètre cube, et sont souvent conduites en **réacteur ouvert** pour assurer un fonctionnement continu : la matière entre et sort sans interruption de l'installation. On parle alors de **procédé industriel**.

La matière subit un ensemble de **transformations chimiques et physiques**, accompagné de **transfert d'énergie** vers le milieu extérieur.



· Les chimistes peuvent être amenés à **transposer à l'échelle industrielle un protocole élaboré au laboratoire**. Ce domaine de la chimie, appelé **chimie des procédés**, s'intéresse à des problématiques diverses sur les procédés continus : dimensionnement des réacteurs, optimisation du rendement de la transformation, sécurité thermique de l'installation...

### Objectifs :

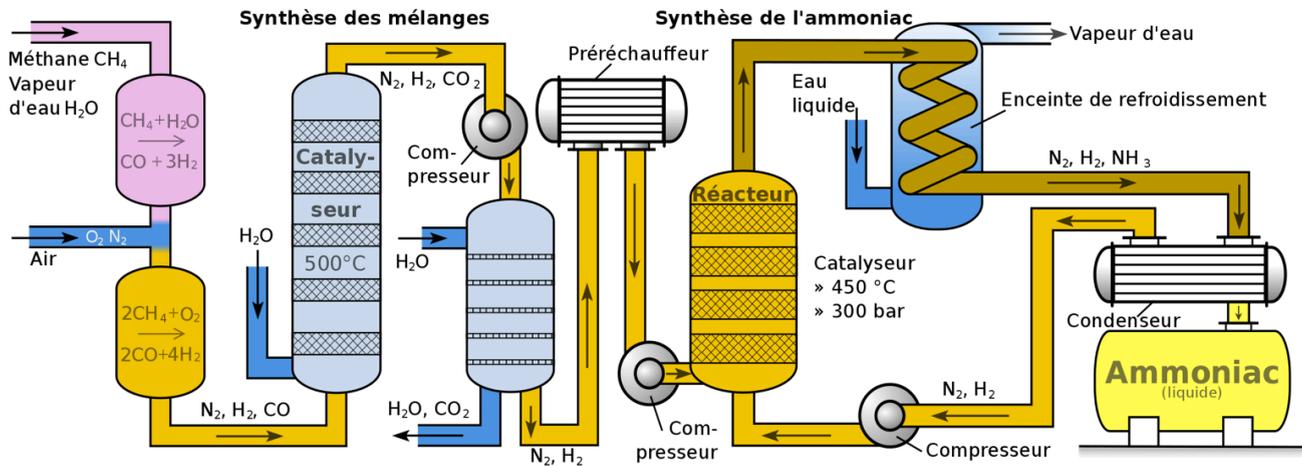
- Effectuer un bilan de matière pour une opération unitaire d'un procédé continu
- Estimer le dimensionnement d'un réacteur pour un taux de conversion donné
- Effectuer un bilan thermique sur un réacteur ouvert en régime stationnaire

# I - D'un procédé de laboratoire à un procédé industriel

## A- OPÉRATIONS UNITAIRES

Le **procédé Haber-Bosch** permettant la **synthèse de l'ammoniac** a été étudié dans la *chapitre TM\_3*. Les différents paramètres sur lesquels le chimiste peut jouer ont été identifiés ce qui a permis de déterminer les gammes de température et de pression pour synthétiser de l'ammoniac avec un rendement optimal.

Ces résultats ont été comparés à ce qui est réellement utilisé industriellement. Le **schéma de procédé** pour cette synthèse est le suivant :



Un procédé chimique visant à la synthèse d'un produit donné est décomposable en opérations élémentaires appelées **opérations unitaires**.

On peut classer les opérations unitaires en trois grandes classes :

- Préparation et acheminement des matières premières (les réactifs)
- Transformation chimique des réactifs en produits, réalisé dans un réacteur
- Séparation, purification et conditionnement des produits

Exemple d'opérations unitaires qui peuvent être rencontrés dans un procédé industriel continu :

Opération unitaire	Rôle	Exemple d'appareillage
Synthèse	Transformation des réactifs en produits (au contact éventuel d'un catalyseur)	Réacteur
Mélange	Mise en contact de matière pour obtenir un mélange homogène	Mélangeur
Distillation	Séparation de liquides basée sur la différence de volatilité	Colonne de distillation à plateau (cf chapitre <i>TM_5</i> )
Décantation	Séparation de liquides basée sur la différence de densité	Bac à décantation
Échange de chaleur	Transfert thermique entre fluide	Radiateur, échangeur
Condensation	Formation d'une phase liquide	Condenseur
Adsorption	Transfert d'un soluté contenu dans une phase liquide vers un solide	Tamis moléculaire

**Dans la suite du cours, nous ne nous intéresserons qu'au réacteur chimique.**

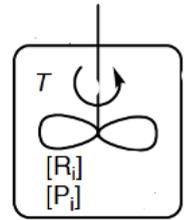
## B- RÉACTEURS CONTINUS ET DISCONTINUS

### 1. Réacteurs fermés

#### a. Définition

· Un **réacteur** est un dispositif au sein duquel se déroule l'opération unitaire visant à transformer les réactifs en produits. Dans le cours de thermodynamique de PC et de cinétique de PCSI, les réacteurs étudiés étaient des **réacteurs fermés**.

Dans un **réacteur fermé**, les réactifs sont introduits à l'instant initial  $t = 0$  puis on les laisse réagir en agitant le mélange réactionnel. Il n'y a ni entrée, ni sortie de matière.



#### b. Avancement et taux de conversion

Pour décrire la transformation chimique, la variable utilisée est l'**avancement**, exprimée en mol :

$$\xi = \frac{n_{i,final} - n_{i,initial}}{\nu_i}$$

Il est parfois plus commode de travailler à l'aide du **taux de conversion** du réactif limitant A, grandeur sans dimension :

$$\alpha = \frac{n_{A,0} - n_A}{n_{A,0}} = \frac{\xi}{n_{A,0}}$$

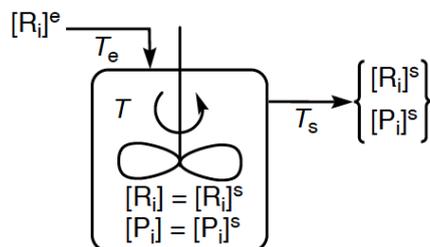
### 2. Réacteurs ouverts

Ce chapitre se concentre sur l'étude des transformations en **système ouvert** fonctionnant en **régime stationnaire**. L'alimentation en réactif et la récupération des produits peut avoir lieu **en continu**.

Dans la suite, deux types de réacteurs seront plus particulièrement étudiés : Le réacteur continu parfaitement agité et le réacteur piston

#### a. Réacteur continu parfaitement agité (RCPA)

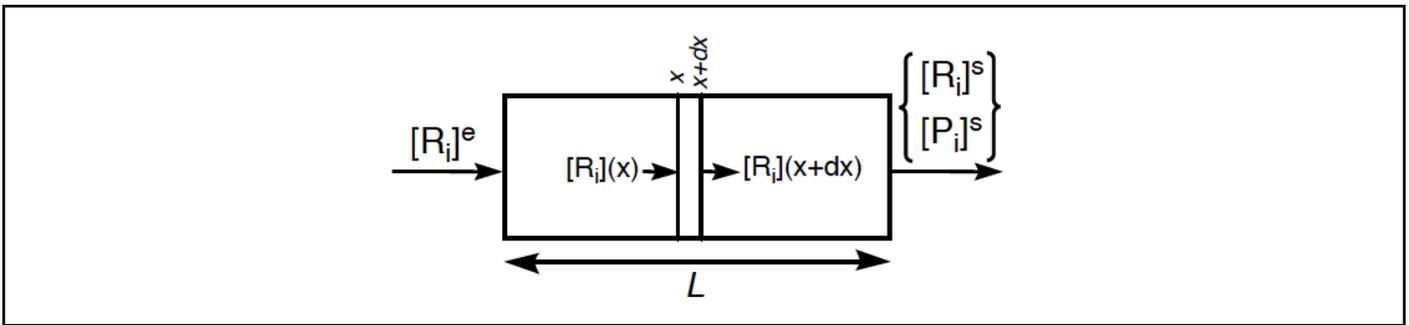
Un RCPA est un réacteur ouvert de volume  $V$  alimenté avec un débit constant. Le mélange réactionnel est **parfaitement agité** ce qui assure que la **composition du réacteur est uniforme**. En sortie du réacteur, le mélange réactionnel est prélevé avec un débit constant, sa composition est la même que celle du mélange réactionnel à l'intérieur du réacteur :



$$[R]_i = [R]_{i,S}, [P]_i = [P]_{i,S}, T = T_S$$

#### b. Réacteur Piston (RP)

Un **réacteur piston** est un réacteur ouvert de longueur  $L$  et de section  $S$  dans lequel on injecte continûment les réactifs avec un débit constant. L'écoulement y est **stationnaire** et **unidimensionnel**, la matière progresse par **tranches parallèles** (comme un piston dans un cylindre). Les tranches n'échangent pas de matière entre elles : au niveau d'une tranche, on est ramené à l'étude d'un RCPA de longueur  $dx$  et de section  $S$ .



Exemple : Un RCPA utilisé industriellement (à gauche) et un réacteur piston (à droite)



### 3. Etude

### des flux de matières dans les réacteurs ouverts

#### a. Débit massique $D_{m,A}$ et débit molaire $D_A$ associée à l'espèce A

Les flux de matière entrant et sortant du réacteur pour une espèce chimique A sont caractérisés par des **débits massiques**  $D_{m,A}$  ou des **débits molaires**  $D_A$ .

	En entrée	En sortie	Unité
<b>Débit massique de A</b>	$D_{m,A}^e = \frac{dm_A^e}{dt}$	$D_{m,A}^s = \frac{dm_A^s}{dt}$	kg.s <sup>-1</sup>
<b>Débit molaire de A</b>	$D_A^e = \frac{dn_A^e}{dt} = \frac{D_{m,A}^e}{M_A}$	$D_A^s = \frac{dn_A^s}{dt} = \frac{D_{m,A}^s}{M_A}$	mol.s <sup>-1</sup>

#### b. Débit massique global $D_m$ et débit molaire global D

On définit parfois les **débits massiques et molaires globaux** :

$$D_m = \sum_i D_{m,i}$$

$$D = \sum_i D_i$$

#### c. Conservation du débit massique (global) $D_m$

**En régime stationnaire, le débit massique se conserve.**

**Démonstration** : Faisons un **bilan de masse** pour un réacteur ouvert.

$$m(t + dt) = m(t) + dm^e - dm^s$$

Or, en **régime stationnaire**,  $m(t + dt) = m(t)$

Ainsi :

$$dm^e = dm^s$$

En introduisant le débit massique global :

$$D_m^e dt = D_m^s dt$$

On obtient donc la conservation du débit massique :

$$D_m^e = D_m^s$$

**C'est à vous !** Refaire la démonstration précédente

d. Pas de conservation du débit molaire (global) D



Dans le cas où une transformation chimique a lieu, il n'y a **pas conservation du débit molaire en régime stationnaire**.

e. Débit volumique  $D_v$  : définition et hypothèse d'étude nécessaires à son utilisation

**Hypothèses d'étude :**

- La transformation étudiée est modélisée par **une unique réaction chimique**
- La transformation a lieu en phase liquide considérée **incompressible et indilatable**
- **La masse volumique est supposée constante** même si la composition du liquide varie au cours de la transformation chimique

Dans ce cadre, il est pertinent d'introduire le **débit volumique** :

**Débit volumique** (en  $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  ou en  $\text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ ) : 
$$D_v = \frac{dV}{dt}$$

f. Lien entre débit volumique et débit massique :

$$D_m = \rho D_v$$

**Démonstration :**

$$D_m = \frac{dm}{dt} = \frac{d(\rho V)}{dt} = \rho \frac{dV}{dt} = \rho D_v$$

avec  $\rho$  la masse volumique du liquide, **supposée constante**.

**C'est à vous !** Refaire la démonstration précédente

En régime stationnaire, la masse volumique étant considérée comme constante, **le débit volumique se conserve**.

g. Lien entre débit volumique  $D_v$  et débit molaire d'une espèce  $D_\Delta$

Le lien entre le débit molaire et le débit massique est :

$$D_A^e = [A]^e \times D_v$$

**Démonstration :**

$$D_A^e = \frac{dn_A^e}{dt} = \frac{d}{dt} \left( \frac{n_A^e V^e}{V} \right) = \frac{d}{dt} ([A]^e V^e) = [A]^e \times \frac{dV^e}{dt} = [A]^e \times D_v^e$$

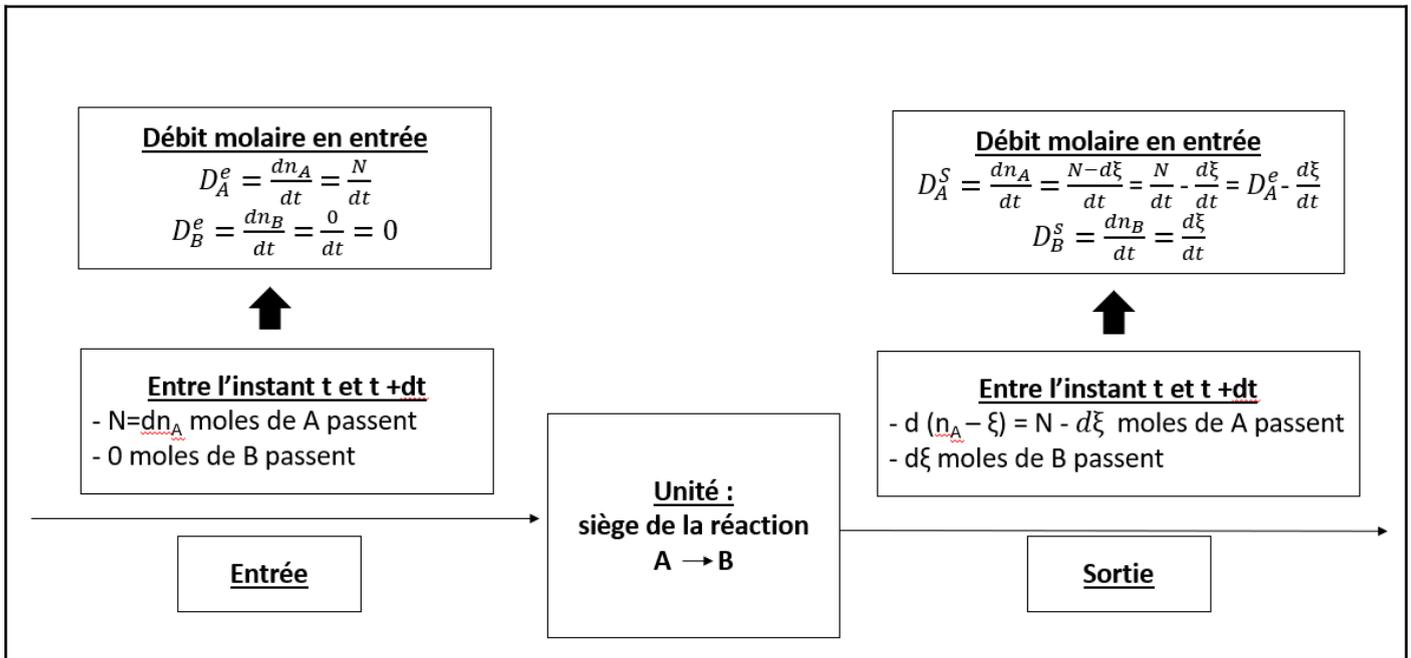
En régime stationnaire, comme indiqué précédemment, on a  $D_v^e = D_v$

On a donc bien :  $D_A^e = [A]^e \times D_v$

**C'est à vous !** Refaire la démonstration précédente

**h. Tableau d'avancement en débit molaire**

L'avancement  $\xi$  n'est plus une variable adéquate lorsque le fluide est en mouvement, on s'intéresse maintenant à l'avancement par unité de temps  $\dot{\xi} = \frac{d\xi}{dt}$  !



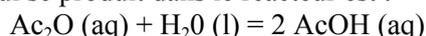
On peut donc écrire un **tableau d'avancement en débit molaire** :

mol.s <sup>-1</sup>	A	=	B
Entrée	$D_A^e$		0
Sortie	$D_A^e - \dot{\xi} = D_A^e (1-\alpha)$		$\dot{\xi} = \alpha D_A^e$

**Démonstration de la relation :  $\dot{\xi} = \alpha D_A^e$  où  $\alpha$  est le taux de conversion : **C'est à vous !****

**EXERCICE D'APPLICATION : C'est à vous !**

L'hydrolyse de l'anhydride acétique  $\text{Ac}_2\text{O}$  est menée dans un réacteur continu fonctionnant en régime stationnaire. Le réacteur est alimenté par une solution aqueuse d'anhydride acétique à la concentration  $0,90 \text{ mol/L}$  avec un débit volumique de  $0,60 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ . La réaction qui se produit dans le réacteur est :



1. Calculer le débit molaire d'entrée en anhydride acétique.
2. Faire un tableau d'avancement en débit molaire pour cette transformation, en introduisant l'avancement par unité de temps puis en introduisant le taux de conversion en anhydride acétique.

**BILAN : Quels sont les éléments à connaître de cette première partie ?**

- Taux de conversion :  $\alpha = \frac{\xi}{n_{A,initial}}$
- Modèle d'un réacteur continu parfaitement agité (RCPA) : schéma à savoir +  $[R]_i = [R]_{i,S}$ ,  $[P]_i = [P]_{i,S}$ ,  
 $T = T_S$
- Modèle d'un réacteur piston (RP) : schéma à savoir + écoulement stationnaire et unidimensionnel, progression de la matière par tranches parallèles. Pas d'échange de matière entre tranches. On es ramené à l'étude d'un RCPA au niveau d'une tranche (longueur  $dx$ , section  $S$ )
- En régime stationnaire :  $m(t+dt) = m(t)$  donc  $dm_e = dm_s$ 
  - Débit massique  $D_m$  constant
  - Débit volumique  $D_v = \frac{D_m}{\rho}$  constant pour un fluide incompressible;
  - Débit molaire d'une espèce A en entrée d'un réacteur,  $D_A^e = [A]^e \times D_v$
  - Débit molaire d'une espèce A en sortie d'un réacteur,  $D_A^s = [A]^s \times D_v$
- Les tableaux d'avancement sont en débit molaire et en fonction de  $\dot{\xi}$  (avancement par unité de temps). On a  $\dot{\xi} = \alpha D_A^e$

**QCM :**

1. Le **taux de conversion**  $\alpha$  d'un réactif A est défini par :

$$A. \alpha = \frac{n_{A,initial} - n_{A,final}}{n_{A,final}}$$

$$B. \alpha = \frac{n_{A,initial} - n_{A,final}}{n_{A,initial}}$$

$$C. \alpha = \frac{n_{A,final} - n_{A,initial}}{n_{A,initial}}$$

$$D. \alpha = \frac{n_{A,initial}}{n_{A,final}}$$

2. Dans un **réacteur continu parfaitement agité (RCPA)** à l'état stationnaire, quelle relation est vraie ?

$$A. [\text{Réactif } i]_{\text{sortie}} > [\text{Réactif } i]_{\text{réacteur}}$$

$$B. [\text{Produit } i]_{\text{sortie}} < [\text{Produit } i]_{\text{réacteur}}$$

$$C. T_{\text{sortie}} = T_{\text{réacteur}}$$

$$D. [\text{Réactif } i]_{\text{sortie}} = 0$$

3. Parmi les affirmations suivantes, laquelle est **fausse** pour un **réacteur piston (RP)** ?

A. Écoulement unidimensionnel

B. Échange de matière entre tranches

C. Pas de mélange axial

D. Étude locale ramenée à un RCPA élémentaire

4. Dans un **réacteur piston**, l'écoulement se fait :

A. Par brassage dans toutes les directions

B. Par mélange transversal continu

C. Par tranches idéales sans échange de matière

5. En **régime stationnaire**, l'égalité  $m(t+dt)=m(t)$  signifie que :

A. Le volume du fluide augmente

B. La masse dans le réacteur ne varie pas

C. Le débit massique varie avec le temps

D. La composition change rapidement

6. Pour un **fluide incompressible**, lequel de ces paramètres est **constant** ?

A. Débit volumique uniquement

B. Débit massique uniquement

C. Débit molaire uniquement

D. Débit volumique et débit massique

7. Le **débit molaire d'entrée** d'une espèce A est :

$$A. D_A^e = [A]^e \times D_m$$

$$B. D_A^e = \alpha \times D_m$$

$$C. D_A^e = [A]^e \times D_v$$

$$D. D_A^e = \alpha \times D_v$$

8. Le **débit molaire de sortie** d'une espèce A est :

$$A. D_A^s = [A]^s \times D_m$$

$$B. D_A^s = [A]^s \times D_v$$

$$C. D_A^s = \alpha \times D_m$$

$$D. D_A^s = \alpha \times D_v$$

9. Les **tableaux d'avancement** sont exprimés en :

A. Débits massiques (kg/s)

B. Moles (mol)

C. Débits molaires (mol/s)

D. Concentration massique (kg/m<sup>3</sup>)

10. La relation  $\dot{\xi} = \alpha D_A^e$  correspond à :

A. Une fraction molaire en sortie

B. L'avancement par unité de temps

C. Un taux de conversion final

D. La concentration initiale en i

## II- CINÉTIQUE DES TRANSFORMATIONS EN RÉACTEUR OUVERT

L'étude de la cinétique des transformations en réacteur ouvert permet notamment de répondre à la problématique du **dimensionnement de l'installation** : l'objectif est **d'optimiser le volume du réacteur et le débit volumique d'entrée**, afin d'obtenir le taux de conversion le plus élevé possible.

Dans cette partie, on suppose que le réacteur a un **fonctionnement isotherme** :  $T_e = T_s = T$

**Rappel :** Vitesse de la réaction :

$$r = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{V} \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{dt} \text{ en mol} \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$$

· Pour illustrer cette partie, nous allons nous intéresser plus en détail à l'hydrolyse de l'anhydride acétique. Cette réaction présente un ordre apparent de 1 par rapport à  $\text{Ac}_2\text{O}$  (aq), et une constante de vitesse  $k = 2,1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$ . On peut donc écrire :

$$r = k[\text{Ac}_2\text{O}] = \frac{1}{-1} \times \frac{1}{V} \frac{dn_{\text{Ac}_2\text{O}}}{dt}$$

L'objectif est de comparer le RCPA et le réacteur piston afin de déterminer le réacteur plus adapté pour réaliser cette transformation.

## A- RÉACTEUR CONTINU PARFAITEMENT AGITÉ (RCPA)

### 1. Rappel des hypothèses du modèle

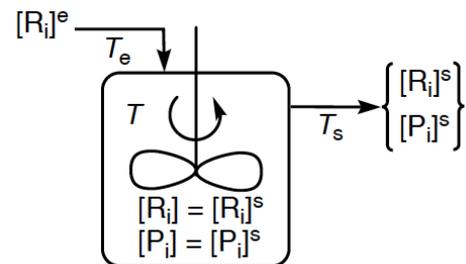
Rappel : Réacteur continu parfaitement agité

Modèle avec :

$$[R]_i = [R]_{i,S}$$

$$[P]_i = [P]_{i,S}$$

$$T = T_S$$



### 2. Bilan de matière pour un réacteur RCPA

a. En régime stationnaire :  $dn(\text{entrée}) - dn(\text{sortie}) + dn(\text{réaction}) = 0$

Bilan de matière pour un réacteur RCPA :

Système d'étude : {réacteur RCPA}

Raisonnons sur la quantité d'anhydride acétique :

$$n_{\text{Ac}_2\text{O}}(t + dt) = n_{\text{Ac}_2\text{O}}(t) + dn_{\text{Ac}_2\text{O}}^e - dn_{\text{Ac}_2\text{O}}^s + dn_{\text{Ac}_2\text{O}}^r$$



$dn_{\text{Ac}_2\text{O}}^r$  correspond à la quantité d'anhydride acétique qui apparaît lors de la transformation chimique.

Ici, l'espèce considérée est un réactif donc cette grandeur est négative :  $dn_{\text{Ac}_2\text{O}}^r < 0$

L'étude étant toujours réalisée en **régime stationnaire**, on a toujours :  $n_{\text{Ac}_2\text{O}}(t + dt) = n_{\text{Ac}_2\text{O}}(t)$ . Ainsi :

$$dn_{\text{Ac}_2\text{O}}^e - dn_{\text{Ac}_2\text{O}}^s + dn_{\text{Ac}_2\text{O}}^r = 0$$

b. Autre expression du bilan de matière :  $[\text{Réactif}](\text{entrée}) = [\text{Réactif}](\text{sortie}) + r \text{ V}/\text{Débit-volumique}$

A partir de l'expression précédente, on peut aussi écrire :

$$\frac{dn_{\text{Ac}_2\text{O}}^e}{dt} dt - \frac{dn_{\text{Ac}_2\text{O}}^s}{dt} dt + dn_{\text{Ac}_2\text{O}}^r = 0$$

$$D_{\text{Ac}_2\text{O}}^e dt - D_{\text{Ac}_2\text{O}}^s dt + dn_{\text{Ac}_2\text{O}}^r = 0$$

En introduisant le débit volumique :

$$[Ac_2O]^e D_v dt - [Ac_2O]^s D_v dt + dn_{Ac_2O}^r = 0$$

D'après la définition de la vitesse de la réaction chimique :

$$r = -\frac{1}{V} \frac{dn_{Ac_2O}^r}{dt}$$

$$dn_{Ac_2O}^r = -r V dt$$

On en déduit le **bilan de matière pour un réacteur RCPA** :

$$[Ac_2O]^e D_v dt - [Ac_2O]^s D_v dt - r V dt = 0$$

$$[Ac_2O]^e = [Ac_2O]^s + r \frac{V}{D_v}$$

**C'est à vous !** Refaire la démonstration précédente

### c. Temps de passage $\tau = V / \text{Débit-volumique}$

On introduit le **temps de passage**  $\tau$ , qui correspond au temps nécessaire pour que passe dans le réacteur un volume de fluide égal au volume total du réacteur.

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

Le bilan de matière précédent devient :

$$[Ac_2O]^e = [Ac_2O]^s + r \times \tau$$

### d. Pour une loi de vitesse d'ordre 1 par rapport au réactif A : $[A](\text{sortie}) = [A](\text{entrée}) / (1 + k\tau)$

Dans le cas d'une loi de vitesse d'ordre 1 par rapport à  $Ac_2O$ , on peut écrire la relation suivante :

$$[Ac_2O]^s = \frac{[Ac_2O]^e}{1 + k\tau}$$

**C'est à vous ! Démonstration :**

Dans le cas étudié, on a une loi de vitesse d'ordre 1 par rapport à  $Ac_2O$  :

D'après les hypothèses sur les réacteurs RCPA, on a :

Ainsi, l'expression de la vitesse devient :

D'après la relation précédente  $[Ac_2O]^e = [Ac_2O]^s + r \times \tau$ , on en déduit :

Soit :

Remarque : Le bilan de matière est parfois retenu ainsi :

$$\begin{aligned} \ll \text{Entrée} \gg + \ll \text{Production} \gg &= \ll \text{Sortie} \gg + \ll \text{Accumulation} \gg \\ [Ac_2O]^e D_v dt + dn_{Ac_2O}^r &= [Ac_2O]^s D_v dt + dn_{Ac_2O} \end{aligned}$$

Or il n'y a pas d'accumulation en régime stationnaire ce qui redonne le bilan précédent.

### 3. Dimensionnement du réacteur RCPA

L'objectif de cette sous partie est de connaître le volume du réacteur RCPA pour réaliser cette transformation avec un taux de conversion de l'anhydride acétique de 97 %, avec un débit volumique de  $0,60 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$

#### a. Relier le taux de conversion du réactif au temps de passage $\alpha = k\tau / (1+k\tau)$

On sait qu'en sortie, on a :  $D_{Ac_2O}^s = D_{Ac_2O}^e - \dot{\xi} = D_{Ac_2O}^e - \alpha D_{Ac_2O}^e$

Soit :  $D_{Ac_2O}^s = D_{Ac_2O}^e (1 - \alpha)$

On en déduit :

$$[Ac_2O]^s D_v = [Ac_2O]^e D_v (1 - \alpha)$$

$$[Ac_2O]^s = [Ac_2O]^e (1 - \alpha)$$

Or  $[Ac_2O]^s = \frac{[Ac_2O]^e}{1+k\tau}$ , donc :

$$[Ac_2O]^e (1 - \alpha) = \frac{[Ac_2O]^e}{1+k\tau}$$

$$1 - \alpha = \frac{1}{1+k\tau}$$

$$\alpha = \frac{k\tau}{1+k\tau}$$

**C'est à vous !** Refaire la démonstration précédente

Commentaires :

- Le taux de conversion est d'autant plus grand (proche de 1) que k est grand, ce qui correspond à une transformation rapide.
- Le taux de conversion est d'autant plus grand que le temps de passage est grand, ce qui correspond à un plus grand temps passé dans le réacteur ce qui laisse plus de temps aux réactifs pour être convertis en produits

#### b. Estimer le volume du réacteur pour un débit volumique donné

A partir des différentes expressions du temps de passage  $\tau$ , on peut en déduire le volume du réacteur RCPA recherché :

La définition du temps de passage est :  $\tau = \frac{V}{D_v}$

De l'expression précédente  $1 - \alpha = \frac{1}{1+k\tau}$ , on peut déduire :

$$1 + k\tau = \frac{1}{1-\alpha}$$

$$\tau = \frac{1}{k} \left( \frac{1}{1-\alpha} - 1 \right)$$

$$\tau = \frac{1}{k} \left( \frac{1}{1-\alpha} - \frac{1-\alpha}{1-\alpha} \right)$$

$$\tau = \frac{1}{k} \left( \frac{1-(1-\alpha)}{1-\alpha} \right)$$

$$\tau = \frac{1}{k} \frac{\alpha}{1-\alpha}$$

On peut donc déduire l'expression du volume :

$$V = \frac{D_v}{k} \frac{\alpha}{1-\alpha}$$

Application numérique :  $V = \frac{\frac{0,60}{3600}}{2,1 \times 10^{-3}} \times \frac{0,97}{1-0,97} = 2,56 \text{ m}^3$

**C'est à vous !** Refaire la démonstration précédente

#### 4. Effet de la température

· Remarque importante :

Pour cette étude, nous avons travaillé à 25°C, température à laquelle la constante cinétique de la réaction vaut  $k = 2,1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Or cette constante cinétique dépend de la température : elle suit la **loi d'Arrhenius** avec les paramètres suivants :  $A = 3,41 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$  et  $E_a = 46,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

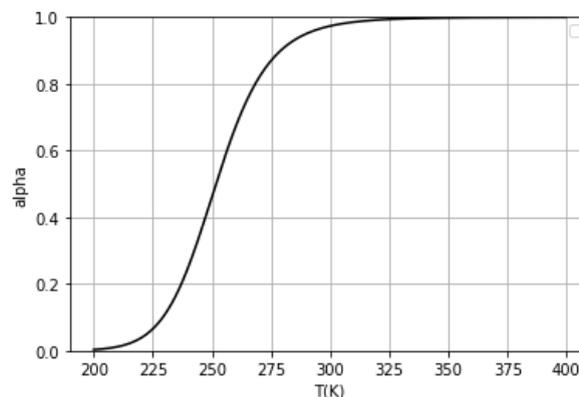
**Loi d'Arrhenius** :

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Ainsi, le taux de conversion et le dimensionnement du réacteur dépendent de la température choisie :

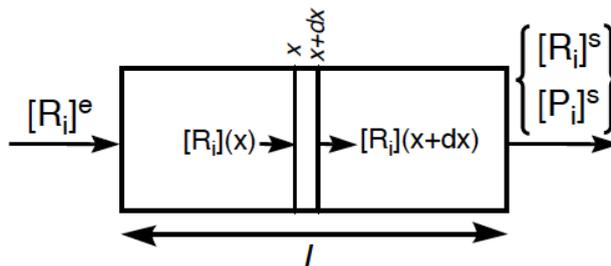
$$\alpha(T) = \frac{k(T)\tau}{1+k(T)\tau} = \frac{\tau A e^{-\frac{E_a}{RT}}}{1+\tau A e^{-\frac{E_a}{RT}}}$$

Il est possible de tracer le taux de conversion en fonction de la température pour un temps de passage choisi. On observe alors que pour de faibles températures, le taux de conversion est très faible (quasiment nul) puisque la réaction est très lente. En revanche, à haute température (à partir de 300 K), le taux de conversion est proche de 1.



**B- RÉACTEUR PISTON (RP)****1. Réacteur Piston****Rappel : Réacteur piston (RP)**

Chaque tranche de largeur  $dx$  et de section  $S$  se comporte comme un réacteur RCPA.

**Bilan de matière pour un réacteur piston**

Système d'étude : {tranche de largeur  $dx$ }

Raisonnons sur la quantité d'anhydride acétique :

$$dn_{Ac_2O}(t + dt) = dn_{Ac_2O}(t) + d^2n_{Ac_2O}^e(x) - d^2n_{Ac_2O}^s(x + dx) + d^2n_{Ac_2O}^r$$

La notation  $d^2n$  est utilisée ici pour bien préciser le fait qu'on considère la variation de quantité de matière ( que l'on note usuellement  $dn$ ) entre t et t + dt

- $d^2n_{Ac_2O}(x)$  est la quantité de matière de  $Ac_2O(aq)$  qui entre dans la tranche en  $x$  entre t et t + dt
- $d^2n_{Ac_2O}(x+dx)$  est la quantité de matière de  $Ac_2O(aq)$  qui sort de la tranche en  $x+dx$  entre t et t + dt
- $d^2n_{Ac_2O}^r$  est la quantité de matière de  $Ac_2O(aq)$  qui disparaît du fait de la transformation chimique, on a

$$d^2n_{Ac_2O}^r < 0 \text{ car } Ac_2O \text{ est un réactif.}$$

En régime stationnaire et pour une réaction dont la loi de vitesse s'écrit :  $r = k[Ac_2O]$  on a :

$$\frac{d[Ac_2O]}{dx} + \frac{k[Ac_2O]}{D_v} S = 0$$

**Démonstration :**

En régime stationnaire, on a :  $dn_{Ac_2O}(t + dt) = dn_{Ac_2O}(t)$ . Ainsi :

$$d^2n_{Ac_2O}^e(x) - d^2n_{Ac_2O}^s(x + dx) + d^2n_{Ac_2O}^r = 0$$

$$[Ac_2O](x) D_v - [Ac_2O](x + dx) D_v - r dV = 0$$

Comme la surface  $S$  est constante tout le long du réacteur piston on peut écrire :  $dV = S dx$ .

En multipliant par  $-\frac{1}{D_v}$ , on obtient :

$$[Ac_2O](x + dx) - [Ac_2O](x) + \frac{r}{D_v} S dx = 0$$

$$\frac{[Ac_2O](x+dx) - [Ac_2O](x)}{dx} + \frac{r}{D_v} S = 0$$

$$\frac{d[Ac_2O]}{dx} + \frac{r}{D_v} S = 0$$

**C'est à vous !** Refaire la démonstration précédente

Dans le cas étudié, **la loi de vitesse est connue** :  $r = k[Ac_2O]$ . Ainsi, on peut écrire :

$$\frac{d[Ac_2O]}{dx} + \frac{k[Ac_2O]}{D_v} S = 0$$

· Résolution de l'équation différentielle : Pour résoudre cette équation différentielle, on utilise la méthode de **séparation des variables** :

$$\frac{d[Ac_2O]}{[Ac_2O]} = - \frac{kS}{D_v} dx$$

Il est possible d'**intégrer entre la position**  $x = 0$  **et**  $x = L$  dans le piston :

$$\int_0^L \frac{d[Ac_2O]}{[Ac_2O]} = \int_0^L - \frac{kS}{D_v} dx$$

$$\ln\left(\frac{[Ac_2O]^s}{[Ac_2O]^e}\right) = - \frac{kS}{D_v} L = - \frac{kV}{D_v} = - k \tau$$

**C'est à vous !** Refaire la démonstration précédente

## 2. Dimensionnement du réacteur piston

L'objectif de cette sous partie est de connaître le volume du réacteur RP pour réaliser cette transformation avec un taux de conversion de l'anhydride acétique de 97 %, avec un débit volumique de  $0,60 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$

### a. Relier le taux de conversion du réactif au temps de passage

Dans un réacteur piston, on peut montrer la relation suivante :

$$\alpha = 1 - \exp(-k\tau)$$

#### Démonstration :

Avec le même raisonnement que précédemment et d'après le tableau d'avancement précédemment effectué :

$$D_{Ac_2O}^s = D_{Ac_2O}^e (1 - \alpha)$$

Soit :

$$[Ac_2O]^s D_v = [Ac_2O]^e D_v (1 - \alpha)$$

$$[Ac_2O]^s = [Ac_2O]^e (1 - \alpha)$$

Ainsi, on obtient :

$$\ln \left( \frac{[Ac_2O]^s}{[Ac_2O]^e} \right) = \ln(1 - \alpha)$$

Or  $\ln \left( \frac{[Ac_2O]^s}{[Ac_2O]^e} \right) = -k\tau$ , donc :

$$\ln(1 - \alpha) = -k\tau$$

$$1 - \alpha = \exp(-k\tau)$$

$$\alpha = 1 - \exp(-k\tau)$$

**C'est à vous !** Refaire la démonstration précédente

Commentaire :

- Le taux de conversion est d'autant plus grand (proche de 1) que k est grand, ce qui correspond à une transformation rapide
- Le taux de conversion est d'autant plus grand que le temps de passage est grand, ce qui correspond à un plus grand temps passé dans le réacteur ce qui laisse plus de temps aux réactifs pour être convertis en produits

b. Estimer le volume du réacteur pour un débit volumique donné

A partir des différentes expressions du temps de passage  $\tau$ , on peut en déduire le volume du réacteur RP recherché :

La définition du temps de passage est :  $\tau = \frac{V}{D_v}$

De l'expression précédente  $\alpha = 1 - \exp(-k\tau)$ , on peut déduire :

$$1 - \alpha = \exp(-k\tau)$$

$$-k\tau = \ln(1 - \alpha)$$

$$\tau = -\frac{1}{k} \ln(1 - \alpha)$$

D'après les deux expressions de  $\tau$ , on a :

$$\frac{V}{D_v} = -\frac{1}{k} \ln(1 - \alpha)$$

$$V = -\frac{D_v}{k} \ln(1 - \alpha)$$

Application numérique :  $V = -\frac{0,6}{2,1 \times 10^{-3}} \ln(1 - 0,97) = 0,278 \text{ m}^3$



Attention aux unités !

**C'est à vous !** Refaire la démonstration précédente

## C- COMPARAISON DES DEUX RÉACTEURS

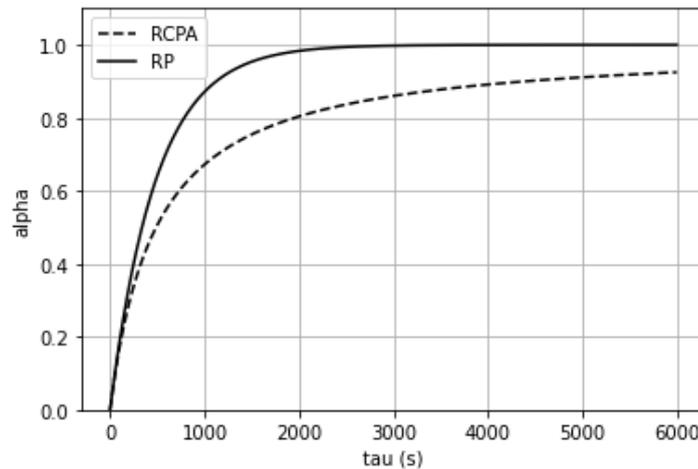
· D'après l'étude effectuée précédemment, on observe que le **réacteur piston est plus approprié** puisqu'un volume plus petit suffit à obtenir un taux de conversion de 97 %.

Pour aller plus loin, dans la comparaison, il est possible de **tracer le taux de conversion  $\alpha$  en fonction du temps de passage  $\tau$**  pour la réaction d'hydrolyse de l'anhydride acétique, d'ordre 1, à température fixée (ici, 298 K).

On rappelle les deux formules montrées dans les sous-parties précédentes :

$$\alpha_{RCPA} = \frac{k\tau}{1+k\tau}$$

$$\alpha_{RP} = 1 - \exp(-k\tau)$$



*Commentaires :*

- Pour une même valeur de taux de conversion, le RP nécessite un temps de passage plus court, c'est-à-dire un volume inférieur pour un même débit volumique.
- Le réacteur piston est donc plus efficace pour une transformation d'ordre 1.

### · Généralisation – Comparaison du RCPA et du RP

**Pour des réactions d'ordre supérieur à 0, le réacteur piston est plus efficace** que le réacteur continu parfaitement agité de même dimension.

Pour une réaction d'ordre supérieur à 0, la vitesse de la réaction s'écrit :  $v = k [R]^n$ .

Dans un réacteur piston, à l'entrée :  $v_e = k [R]_e^n$ . La vitesse est donc maximale en entrée puis diminue le long du cylindre. Elle est minimale en sortie du réacteur  $v_s = k [R]_s^n$ .

Dans un réacteur RCPA, la vitesse de réaction est toujours minimale :  $v = k [R]_s^n$ . Ainsi, quelle que soit la position dans le réacteur piston, **la vitesse est toujours supérieure ou égale à la vitesse dans le RCPA**.

· D'**autres paramètres** sont tout de même à prendre en compte afin de choisir le réacteur le plus adapté pour réaliser une transformation chimique. Le réacteur piston nécessite un très bon contrôle des débits d'entrée et de sortie, ainsi qu'une maintenance plus difficile à mettre en place.

Il peut donc être intéressant d'associer plusieurs RCPA afin de se rapprocher du taux de conversion obtenu avec un RP sans les difficultés de mise en place. Ce cas sera traité en TD.

<b>Bilan</b>		
- <u>tableau bilan des calculs à savoir retrouver</u>		
	<b>RCPA</b>	<b>RP</b>
Bilan de matière sans régime continu	$n_{Ac_2O}(t + dt) = n_{Ac_2O}(t) + dn_{Ac_2O}^e - dn_{Ac_2O}^s + dn_{Ac_2O}^r$	$dn_{Ac_2O}(t + dt) = dn_{Ac_2O}(t) + d^2n_{Ac_2O}^e(x) - d^2n_{Ac_2O}^s(x + dx) + d^2n_{Ac_2O}^r$
Bilan de matière en régime continu	$dn_{Ac_2O}^e - dn_{Ac_2O}^s + dn_{Ac_2O}^r = 0$	$d^2n_{Ac_2O}^e(x) - d^2n_{Ac_2O}^s(x + dx) + d^2n_{Ac_2O}^r = 0$
Expression recherchée du bilan de matière en régime continu	$[Ac_2O]^e = [Ac_2O]^s + r \frac{V}{D_v}$ <p style="text-align: center;">ou</p> $[Ac_2O]^e = [Ac_2O]^s + r \times \tau$	$\frac{d[Ac_2O]}{dx} + \frac{k[Ac_2O]}{D_v} S = 0$
Pour une loi de vitesse de type $r = k[A]$ (ordre 1) en régime continu	<p>- <math>[Ac_2O]^s = \frac{[Ac_2O]^e}{1+k\tau}</math></p> <p>Taux de conversion :</p> $\alpha = \frac{k\tau}{1+k\tau}$ <p>Expression du volume :</p> $V = \frac{D_v}{k} \frac{\alpha}{1-\alpha}$ <p>Effet de la température</p> $\alpha(T) = \frac{k(T)\tau}{1+k(T)\tau} = \frac{\tau A e^{-\frac{E_a}{RT}}}{1+\tau A e^{-\frac{E_a}{RT}}}$	$\ln\left(\frac{[Ac_2O]^s}{[Ac_2O]^e}\right) = -k\tau$ <p>Taux de conversion</p> $\alpha = 1 - \exp(-k\tau)$ <p>Expression du volume :</p> $V = -\frac{D_v}{k} \ln(1 - \alpha)$
- <b>Pour des réactions d'ordre supérieur à 0, le réacteur piston est plus efficace que le réacteur continu parfaitement agité de même dimension.</b>		

**QCM :**

1. Quelle hypothèse est propre au modèle du réacteur continu parfaitement agité (RCPA) ?

- A. L'écoulement est laminaire et parallèle
- B. La composition est identique en tout point du réacteur
- C. Le réacteur fonctionne par lots successifs
- D. Il n'y a aucun échange thermique avec l'extérieur

2. En régime stationnaire, dans un RCPA, le bilan de matière signifie :

- A. L'accumulation de matière dans le réacteur est nulle
- B. Le réacteur est vidé avant chaque cycle
- C. L'entrée et la sortie sont totalement indépendantes
- D. Il y a augmentation progressive de la concentration dans le temps

3. Dans un RCPA, le temps de passage est défini comme :

- A. Le temps nécessaire pour atteindre la température maximale
- B. Le temps de réaction d'un réactif en conditions

idéales

C. Le temps moyen passé par un élément de fluide dans le réacteur

D. Le temps nécessaire pour que tout le réacteur soit vidé

4. Pour une réaction d'ordre 1 dans un RCPA, l'effet d'une augmentation du temps de passage est :

- A. Une diminution du taux de conversion
- B. Une augmentation du taux de conversion
- C. Une réduction du débit molaire en entrée
- D. Aucune influence sur la conversion

5. Le dimensionnement d'un RCPA consiste à :

- A. Calculer le débit d'entrée uniquement
- B. Maximiser la surface d'échange thermique
- C. Déterminer le volume nécessaire pour une conversion souhaitée
- D. Réduire la vitesse de réaction à température constante

6. Dans un réacteur piston (RP), quelle affirmation est correcte ?

- A. Il y a un mélange parfait en tout point  
 B. La matière progresse en tranches sans échange entre elles  
 C. La température varie fortement entre l'entrée et la sortie  
 D. Il n'y a pas de profil de concentration le long du réacteur
7. Lorsqu'on compare un RP et un RCPA de même volume pour une réaction d'ordre supérieur à 1 :  
 A. Le RCPA est toujours plus efficace  
 B. Le RP est plus efficace pour les conversions élevées  
 C. Les deux réacteurs donnent toujours les mêmes résultats  
 D. Le RP a un brassage interne plus intense
8. Pour dimensionner un RP, on doit connaître :  
 A. Le rendement thermique du catalyseur  
 B. La masse molaire des produits  
 C. Le temps de passage et la cinétique de réaction  
 D. Le taux d'agitation dans le réacteur
9. L'effet de la température sur la cinétique est principalement lié à :  
 A. La pression dans le réacteur  
 B. L'activation du débit volumique  
 C. La dépendance de la constante de vitesse à la température  
 D. La variation de la densité du fluide
10. En régime permanent, si l'on souhaite atteindre un taux de conversion plus élevé dans un RCPA, on peut :  
 A. Réduire la température  
 B. Diminuer le temps de passage  
 C. Augmenter la constante cinétique  
 D. Diluer davantage les réactifs

### III- Étude thermique d'un réacteur continu parfaitement agité

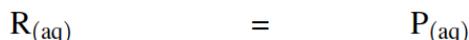
· Dans cette dernière partie du chapitre, l'hypothèse d'une transformation isotherme est abandonnée : l'objectif est de déterminer la **température en sortie du réacteur**  $T_s$ , en appliquant le **premier principe de la thermodynamique**.

Ce genre de raisonnement est essentiel pour **étudier la stabilité du réacteur** et prévenir tout risque d'emballement. Les réactions chimiques font intervenir des énergies considérables, ce qui peut mener à des accidents extrêmement graves, comme des explosions (catastrophe de Seveso, en 1976 par exemple). Un tel accident survient quand **l'énergie dégagée par la réaction chimique ne peut plus être intégralement évacuée par le système de refroidissement**. L'énergie s'accumule dans le réacteur, ce qui engendre une augmentation de la température, qui peut mener à l'explosion.

La sécurité des procédés chimiques est donc une préoccupation majeure de cette industrie.

#### A- PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE EN SYSTÈME OUVERT – BILAN ÉNERGÉTIQUE

· Considérons une **transformation modèle** dans laquelle le réactif R réagit, en solution aqueuse, pour donner le produit P.



##### Hypothèses de travail :

- Le réacteur dans lequel se déroule la transformation est un **réacteur continu parfaitement agité**
- Le fluide est incompressible, sa masse volumique ne varie pas
- Les débits volumiques d'entrée et de sortie du réacteur sont égaux.

· **Premier principe dit « industriel »** : Pour un écoulement stationnaire d'un fluide dans un élément d'une machine thermique ou un réacteur :

$$D_m \left[ \left( h^s + \frac{v^s{}^2}{2} + gz^s \right) - \left( h^e + \frac{v^e{}^2}{2} + gz^e \right) \right] = P_{th} + P_{méca}$$

Avec :  $h^s$  et  $h^e$  les enthalpies massiques du fluide en sortie et en entrée du système

$v^s$  et  $v^e$  les vitesses du fluide en sortie et en entrée du système

$z^s$  et  $z^e$  l'altitude de la sortie et de l'entrée du système

$P_{th} = \frac{\delta Q}{dt}$  la puissance thermique échangée par le fluide en écoulement avec le milieu extérieur

$P_{méca}$  la puissance mécanique échangée par le fluide avec des parties mobiles présentes au sein du système

Dans un réacteur chimique, il est possible de **négliger les variations d'énergie cinétique massique et d'énergie potentielle massique** devant la variation d'enthalpie massique.

De plus, il sera possible de **négliger le terme de puissance mécanique échangée** (même lorsque le milieu réactionnel est agité).

Ainsi, le premier principe industriel prend une **expression simplifiée** :

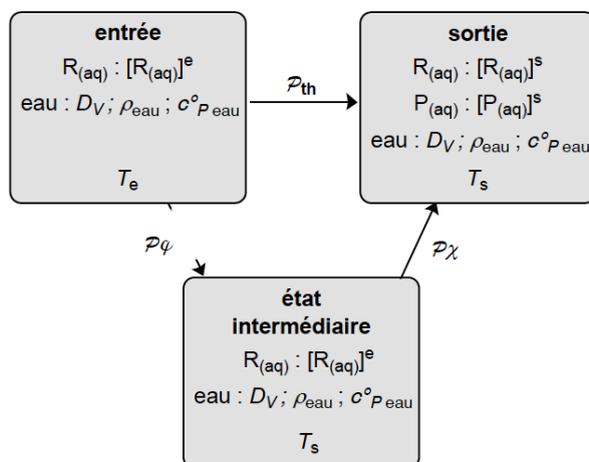
$$D_m (h^s - h^e) = P_{th}$$

Soit :  $D_m \Delta h = P_{th}$

Nous allons chercher à exprimer de manière plus appropriée le premier terme de cette équation. L'enthalpie étant une fonction d'état, sa variation ne dépend pas du chemin suivi : il est possible de calculer la variation d'enthalpie massique en imaginant un chemin fictif pertinent.

La démarche utilisée est **analogue à celle pour déterminer une température de flamme** (chapitre TM\_1).

Chemin fictif :



On peut donc écrire  $\Delta h = \Delta h_{\varphi} + \Delta h_{\chi}$

#### Variation d'enthalpie due à l'échauffement des réactifs :

$$D_m \Delta h_{phys} = D_m c_{p, système}^e \Delta T$$

#### Variation d'enthalpie due à la transformation chimique isotherme – isobare :

$$D_m \Delta h_{chim} = \frac{d\xi}{dt} \Delta_r H^\circ(T_e)$$

D'après la définition de la vitesse :

$$D_m \Delta h_{chim} = rV \Delta_r H^\circ(T_e)$$

Or, le bilan de matière établi d'un RCPA ( cf partie précédente) est :  $[R]^e = [R]^s + r \times \frac{V}{D_v}$

$$\text{Donc : } rV = D_v ([R]^e - [R]^s)$$

Ainsi :

$$D_m \Delta h_{chim} = D_v ([R]^e - [R]^s) \Delta_r H^\circ(T_e)$$

$$[R]^s = \frac{D_R^s}{D_v} = \frac{(1-\alpha) D_R^e}{D_v} = \frac{(1-\alpha) [R]^e D_v}{D_v} = (1 - \alpha) [R]^e$$

$$\text{Donc : } ([R]^e - [R]^s) = \alpha [R]^e$$

Ainsi :

$$D_m \Delta h_{chim} = D_v [R]^e \alpha \Delta_r H^\circ(T_e)$$

$$D_m \Delta h_{chim} = \frac{D_m}{\rho} [R]^e \alpha \Delta_r H^\circ(T_e)$$

### **Conclusion : Bilan thermique ou équation thermochimique**

$$D_m \left( \frac{\alpha [R]^e}{\rho} \Delta_r H^\circ + c_{p, système}^e (T_s - T_e) \right) = P_{th}$$

**C'est à vous !** Refaire la démonstration précédente

## **B- POINT DE FONCTIONNEMENT LORS D'UNE TRANSFORMATION ADIABATIQUE**

· Pour illustrer, nous nous intéresserons à l'exemple de la *décomposition thermique du ditertiobutyle (tBuO)<sub>2</sub> (l)* dans un réacteur d'étude de volume  $V = 500 \text{ mL}$  et de surface  $S = 30 \text{ cm}^2$ , alimenté en réactif liquide pur avec un débit constant  $D_v = 3,0 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$  à  $T_e = 200 \text{ }^\circ\text{C}$ .

La décomposition peut être modélisée par une réaction d'ordre 1 par rapport au réactif, avec une constante cinétique  $k$  suivant la loi d'Arrhenius ( $A = 10^{15} \text{ s}^{-1}$  et  $E_a = 157 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

Données :

- Masse molaire de (tBuO)<sub>2</sub> :  $M = 146 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Masse volumique de (tBuO)<sub>2</sub> :  $\rho = 900 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$
- Capacité thermique massique du mélange réactionnel :  $c_p^\circ = 2,1 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- Enthalpie standard de la réaction :  $\Delta_r H^\circ = -150 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

L'objectif est de **déterminer la température  $T = T_s$  du RCPA (considéré adiabatique)** et de **vérifier s'il y a un risque d'emballement**.

· Réacteur **calorifugé** : transformation **adiabatique** :  $P_{th} = 0$

**Bilan thermique :**

$$D_m \left( \frac{\alpha [R]^e}{\rho} \Delta_r H^\circ + c_{p, système}^e (T_s - T_e) \right) = 0$$

Exprimé à l'aide des données fournies,  $[R]^e = \frac{\rho}{M}$

$$D_m \left( \frac{\alpha}{M} \Delta_r H^\circ + c_p^\circ (T_s - T_e) \right) = 0$$

Le débit massique étant une constante :

$$\alpha (T_s) \Delta_r H^\circ + M \times c_p^\circ (T_s - T_e) = 0$$

On peut aussi l'écrire :

$$\alpha + \frac{M}{\Delta_r H^\circ} c_p^\circ (T_s - T_e) = 0$$

**Le taux de conversion  $\alpha$  dépend lui aussi de la température.** D'après les résultats établis lors de l'étude cinétique d'un réacteur RCPA, siège d'une réaction d'ordre 1 dont la constante cinétique suit la loi d'Arrhenius :

$$\alpha(T_s) = \frac{k(T_s) \tau}{1 + k(T_s) \tau} = \frac{\tau A e^{-\frac{E_a}{RT_s}}}{1 + \tau A e^{-\frac{E_a}{RT_s}}}$$

La méthode de résolution consistant à reporter l'expression de  $\alpha$  issu de l'équation cinétique dans le bilan thermique pour trouver  $T_s$  n'est pas soluble à la main. On utilise donc une méthode graphique.

### Méthode de résolution graphique pour déterminer le ou les point(s) de fonctionnement :

1. Porter sur un même graphique les deux courbes  $\alpha$  en fonction de  $T$  issues du bilan thermique et de l'équation cinétique

$$\alpha_{cin} = \frac{\tau A e^{-\frac{E_a}{RT}}}{1 + \tau A e^{-\frac{E_a}{RT}}}$$

$$\alpha_{thermo} = -\frac{M_c^{\circ}}{\Delta_r H^{\circ}} (T - T_e), \text{ droite de pente } -\frac{M_c^{\circ}}{\Delta_r H^{\circ}} \text{ et d'ordonnée à l'origine } \frac{M_c^{\circ}}{\Delta_r H^{\circ}} T_e$$

- Pour une transformation endothermique : pente  $< 0$
- Pour une transformation exothermique : pente  $> 0$

2. D'après l'étude précédente, on a  $\alpha_{cin} = \alpha_{thermo}$ . Les coordonnées du ou des points d'intersection des deux droites  $\alpha_{cin}(T)$  et  $\alpha_{thermo}(T)$  donne donc les points de fonctionnement. On a ainsi pour chaque couple ( $\alpha_s; T_s$ ) le taux de conversion et la température de sortie.

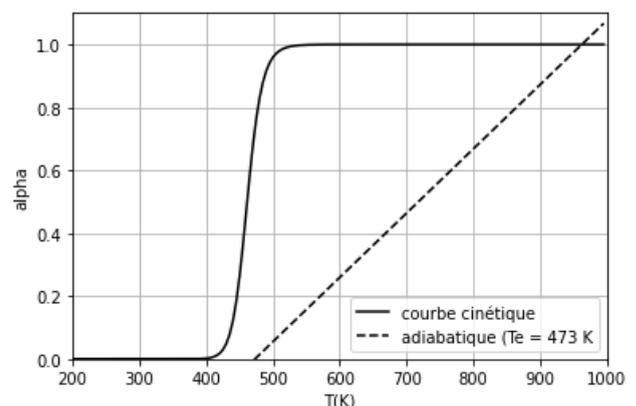
La réaction étudiée est **exothermique** : la **pente de la droite thermodynamique sera positive**. A l'aide d'un *programme Python*, on peut tracer la courbe cinétique et thermodynamique afin de déterminer les points de fonctionnement.

*Capacité numérique* : À l'aide d'un langage de programmation, déterminer le(s) point(s) de fonctionnement (température et taux de conversion) d'un RCPA et en discuter la stabilité.

### Résultats :

On observe que la droite thermique coupe une fois la courbe cinétique pour un couple ( $\alpha_s; T_s$ ). Il y a un **point de fonctionnement**.

La réaction étant très exothermique, **la température finale est très élevée** (autour de 950 K) et le **taux de conversion est grand**.



**Conclusion** : Pour la transformation étudiée, vu la température d'entrée choisie pour le fluide, la température de sortie est très élevée, ce qui peut poser des **problèmes de sécurité** pour le réacteur.

Pour éviter un emballement, plusieurs solutions sont envisageables :

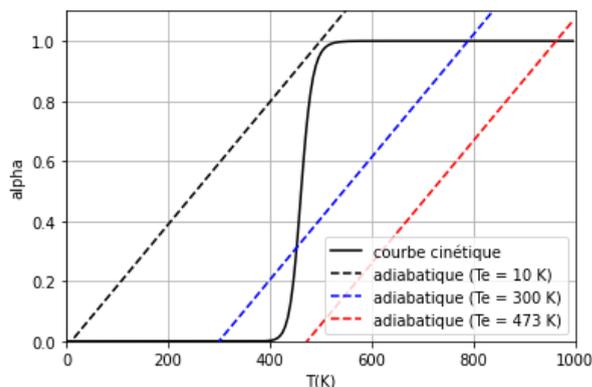
- diluer les réactifs
- mettre en place un **système de refroidissement**

**Influence de la température d'entrée :**■ Cas 3 :  $T_e = 473 \text{ K}$ 

Ce cas a déjà été étudié : la conversion est très bonne mais la température finale est très élevée ce qui pose des problèmes de sécurité du réacteur.

■ Cas 1 :  $T_e = 10 \text{ K}$  (très peu réaliste !!)

Ce cas ressemble au cas 3, on observe un **point de fonctionnement**. Dans ce cas, la température finale reste faible mais le taux de conversion est proche de 0. Ce cas n'est pas intéressant industriellement.

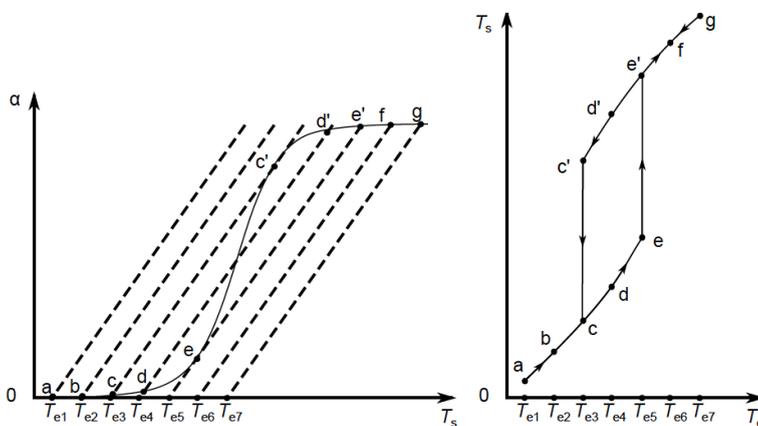
■ Cas 2 :  $T_e = 300 \text{ K}$ 

Dans ce cas, la courbe thermochimique coupe trois fois la courbe cinétique : il y a **3 points de fonctionnement**.

- Les points  $C_1$  et  $C_3$  sont des **points de fonctionnement stables**.
- Le point  $C_2$  est un **point de fonctionnement instable**.

Au niveau de ce point,  $\alpha_{cin}(T)$  augmente plus vite que  $\alpha_{thermo}(T)$ . Cela signifie que l'énergie dégagée par la réaction augmente plus vite que l'énergie consommée par le milieu réactionnel. Si la température augmente légèrement à partir de ce point, il ne sera plus possible de maîtriser la température dans le réacteur : il y a un risque d'emballement.

Il est à noter que la présence de plusieurs points de fonctionnement pose des **problématiques de sécurité** pour l'installation. Pour une installation décrite par les courbes ci-dessous, si l'opérateur augmente progressivement la température du fluide en entrée, le système passe successivement par les points de fonctionnement stables a, b, c, d, e, f et g. Lors du passage de d à e, **la température augmente fortement dans le réacteur : la réaction s'emballe jusqu'en e' avant d'atteindre f et g.**



Si l'opérateur cherche alors à refroidir le système en diminuant la température d'entrée du fluide, le système passe par les points de fonctionnement stables g, f, e', d', c', b et a : la température diminue beaucoup moins rapidement, il y a un **retard au refroidissement**.

**Influence de l'enthalpie standard de réaction.**

Toutes les courbes ont été tracées pour  $T_e = 300\text{ K}$ . On s'intéresse seulement à l'influence de l'enthalpie standard de réaction.

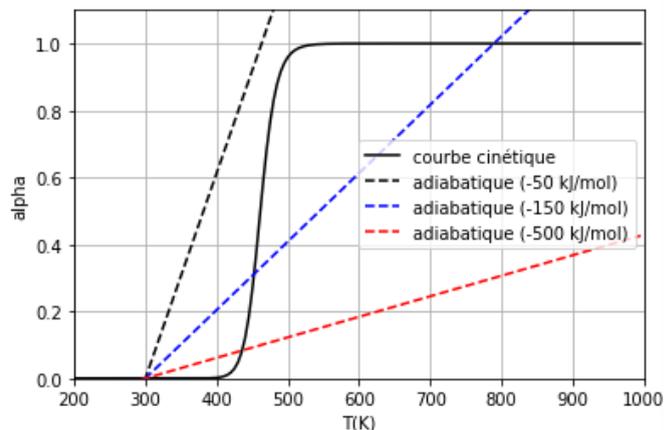
- **Cas 1 :**  $\Delta_r H^\circ = -50\text{ kJ/mol}$

La transformation est **peu exothermique**, donc la température finale est proche de la température initiale de 300 K.

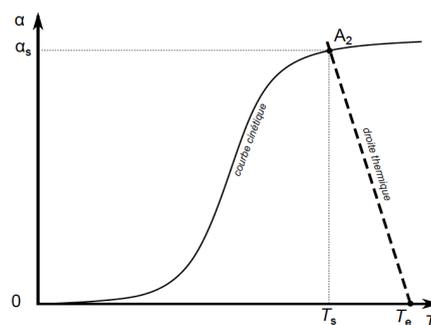
La transformation est donc lente et le **taux de conversion reste faible**.

- **Cas 3 :**  $\Delta_r H^\circ = -500\text{ kJ/mol}$

La transformation est **très exothermique**, donc la température finale est très élevée. La transformation est rapide et le **taux de conversion est grand**. ( Le point de fonctionnement stable n'est pas montré sur le graphique, il faut prolonger la droite en pointillé rouge)



**Remarque :** Si la réaction est **endothermique**, la pente de la droite thermochimique est négative ce qui donne des courbes de ce type. Un seul point de fonctionnement est observé et la température de sortie du fluide est plus faible que la température d'entrée.

**C- FONCTIONNEMENT EN PRÉSENCE D'UN FLUX THERMIQUE**

Selon que la transformation soit exothermique ou endothermique, l'opérateur peut mettre en place un flux thermique visant à réchauffer le système ou à le refroidir.

Pour éviter les problèmes d'emballement discutés dans l'exemple de la décomposition du ditertiobutyle, il est possible de mettre en place un **système de refroidissement**. Le plus souvent, ce système est constitué d'une enveloppe placée autour du réacteur, contenant un **fluide caloporteur**.

Le flux thermique entre le fluide caloporteur et le mélange réactionnel est donné par la **loi de Newton** (processus de conducto-convection) :

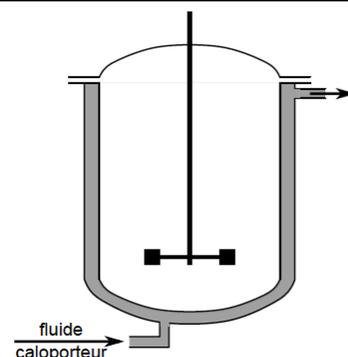
$$P_{th} = -hS(T - T_0)$$

avec  $h$  le coefficient de transfert conducto-convectif (en  $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ )

$S$  la surface d'échange

$T$  la température du réacteur

$T_0$  la température du fluide caloporteur



Dans l'exemple, la double enveloppe est maintenue à une température  $T_0 = 20^\circ\text{C}$  et le coefficient de transfert conducto-convectif vaut  $h = 80 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ .

### **Bilan thermique en présence d'un système de refroidissement :**

$$D_m \left( \frac{\alpha[R]^e}{\rho} \Delta_r H^\circ + c_{p,\text{système}} (T_s - T_e) \right) = P_{th} = -hS(T - T_0)$$

$$\rho D_v \left( \frac{\alpha}{M} \Delta_r H^\circ + c_p^\circ (T_s - T_e) \right) = -hS(T - T_0)$$

$$\frac{\alpha}{M} \Delta_r H^\circ = -\frac{hS}{\rho D_v} (T - T_0) - c_p^\circ (T - T_e)$$

Pour résoudre l'équation, on veut mettre l'expression sous la forme :  $\alpha_{cin} = \alpha_{thermo}$

$$\text{On en déduit : } \alpha_{thermo}(T) = -\frac{hSM}{D_v \rho \Delta_r H^\circ} (T - T_0) - \frac{M c_p^\circ}{\Delta_r H^\circ} (T - T_e)$$

$$\alpha_{thermo}(T) = -\left( \frac{hSM}{D_v \rho \Delta_r H^\circ} + \frac{M c_p^\circ}{\Delta_r H^\circ} \right) T + \frac{hS}{D_v \frac{\rho}{M} \Delta_r H^\circ} T_0 + \frac{M c_p^\circ}{\Delta_r H^\circ} T_e$$

**C'est à vous !** Refaire le calcul précédent

### Commentaires :

- La pente de la droite thermochimique est plus élevée que précédemment (en valeur absolue).
- L'ordonnée à l'origine est décalée et ne vaut plus  $\frac{M c_p^\circ}{\Delta_r H^\circ} T_e$ .

L'équation cinétique n'est pas modifiée par la présence du système de refroidissement.

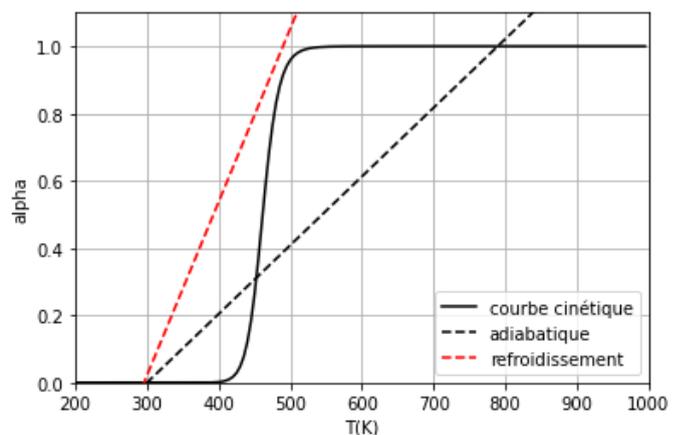
· Pour trouver les points de fonctionnement pour le système en présence du système de refroidissement, on peut donc reprendre le programme Python précédent en modifiant le calcul de  $\alpha_{thermo}$  en fonction de T.

Reprenons l'étude dans le cas où  $T_e = 300 \text{ K}$ , cas où nous avons montré l'existence d'un point de fonctionnement instable, ce qui pose des problèmes de sécurité pour l'installation.

### Résultats :

- Dans le cas adiabatique, 3 points de fonctionnement sont observables pour le système, ce qui pose des problématiques de sécurité.
- En présence du système de refroidissement, la pente de la droite thermochimique est plus élevée ce qui permet de ne pas observer de points de fonctionnement instable.

En contrepartie, le taux de conversion devient très faible. L'expérimentateur doit donc optimiser le procédé afin de trouver le meilleur compromis rendement/sécurité.



## Bilan

- Abandon de l'hypothèse isotherme : On considère désormais que la température peut évoluer dans le réacteur, et l'objectif devient de déterminer la température de sortie du fluide,  $T_s$ , en appliquant le premier principe de la thermodynamique aux systèmes ouverts.
- Sécurité des procédés : L'étude énergétique est cruciale pour prévenir les risques d'emballement thermique, notamment dans les réactions fortement exothermiques. Un emballement survient quand l'énergie produite dépasse la capacité de refroidissement, menant à une augmentation incontrôlée de la température.
- Hypothèses simplificatrices : Le fluide est incompressible, les débits volumiques d'entrée et de sortie sont égaux, et l'on néglige les variations d'énergie cinétique, potentielle et les puissances mécaniques. L'énergie mise en jeu se résume donc à une variation d'enthalpie massique
- Bilan énergétique simplifié : Le premier principe se réduit à :

Puissance thermique = variation d'enthalpie du système,

$$\text{soit } D_m(h^s - h^e) = P_{th} \text{ ou } D_m \Delta h = P_{th}, \text{ h est une fonction d'état donc } \Delta h = \Delta h_{phys} + \Delta h_{chim}$$

$$D_m \Delta h_{phys} = D_m c_{p,\text{système}}^e (T_s - T_e) \text{ et } D_m \Delta h_{chim} = \frac{D_m}{\rho} [R]^e \alpha \Delta_r H^\circ(T_e)$$

$$\text{donc } D_m \left( \frac{\alpha [R]^e}{\rho} \Delta_r H^\circ + c_{p,\text{système}}^e (T_s - T_e) \right) = P_{th}$$

- Transformation adiabatique : Absence d'échange thermique avec l'extérieur,  $P_{th} = 0$

$$[R]^e = \frac{\rho}{M} \text{ donc } \alpha + \frac{M}{\Delta_r H^\circ} c_p^\circ (T_s - T_e) = 0$$

$$\text{Rappel pour un ordre 1 : } \alpha(T_s) = \frac{k(T=T_s)\tau}{1+k(T=T_s)\tau}$$

- Méthode graphique pour trouver  $T_s$  : La température de sortie n'est pas calculable analytiquement, on représente donc graphiquement deux fonctions :

- Une courbe cinétique (fonction du taux de conversion en fonction de  $T$ ),  $\alpha_{cin} = \frac{\tau A e^{-\frac{E_a}{RT}}}{1 + \tau A e^{-\frac{E_a}{RT}}}$

- Une droite thermodynamique (représentant l'évolution de l'énergie).  $\alpha_{thermo} = -\frac{M c_p^\circ}{\Delta_r H^\circ} (T - T_e)$

Leur point d'intersection donne le point de fonctionnement du système car  $\alpha_{cin} = \alpha_{thermo}$ .

- Nombre de points de fonctionnement : Selon les conditions initiales (température d'entrée, chaleur de réaction), on peut observer 1 ou plusieurs points de fonctionnement :
  - Un seul : fonctionnement stable
  - Trois :
    - deux stables (C1, C3)
    - Un instable (C2), représentant un risque d'emballement si le système est mal contrôlé car la pente de  $\alpha_{cin}$  est supérieure à la pente de  $\alpha_{thermo}$ .
- Influence des paramètres :
  - Une température d'entrée trop basse  $\rightarrow$  conversion quasi nulle
  - Une température d'entrée trop élevée  $\rightarrow$  température finale dangereusement haute
  - Une réaction très exothermique  $\rightarrow$  risque d'emballement accru

- Effet d'un système de refroidissement :

$$\alpha_{thermo}(T) = - \left( \frac{hSM}{D_v \rho \Delta_r H^\circ} + \frac{M c_p^\circ}{\Delta_r H^\circ} \right) T + \frac{hS}{D_v \frac{\rho}{M} \Delta_r H^\circ} T_0 + \frac{M c_p^\circ}{\Delta_r H^\circ} T_e$$

La nouvelle droite thermodynamique a une pente plus forte, ce qui peut supprimer les points instables mais diminue la conversion.

- Compromis rendement/sécurité : Le travail de l'ingénieur consiste à ajuster la température d'entrée, la dilution, et le refroidissement pour maximiser la conversion tout en garantissant la stabilité du réacteur et en évitant tout emballement thermique.

**QCM :**

1. Dans un réacteur adiabatique, quel paramètre influence directement la pente de la courbe thermodynamique sur le graphe d'interprétation ?

- A. Le volume du réacteur
- B. La capacité thermique massique à pression constante du fluide
- C. La constante de vitesse de réaction
- D. Le temps de passage du fluide

2. Lorsqu'un point de fonctionnement est instable, que se passe-t-il si la température dévie légèrement vers le haut ?

- A. Le taux de conversion diminue
- B. Le système retourne spontanément à l'équilibre
- C. Le réacteur atteint un second point stable
- D. La température augmente de manière incontrôlée

3. Pourquoi l'ajout d'un système de refroidissement peut-il réduire le taux de conversion, même s'il stabilise le réacteur ?

- A. Il consomme de l'énergie chimique
- B. Il modifie le mécanisme réactionnel
- C. Il empêche d'atteindre les températures favorables à la réaction
- D. Il transforme une réaction exothermique en endothermique

4. Lorsqu'un réacteur présente trois points de fonctionnement, quelle configuration est considérée la plus dangereuse ?

- A. Lorsque le point stable de basse température est atteint
- B. Lorsque l'on est proche du point de fonctionnement instable
- C. Lorsque l'on reste en régime isotherme
- D. Lorsque le taux de conversion est minimal

5. Dans le cadre d'un dimensionnement thermique, pourquoi est-il insuffisant de connaître uniquement la température d'entrée du fluide ?

- A. Car elle est toujours instable
- B. Car la conversion dépend uniquement de la pression
- C. Car l'évolution de la température dépend aussi de l'enthalpie de réaction et du taux de conversion
- D. Car elle n'a pas d'influence sur la vitesse de réaction

6. Quelle situation rend impossible l'existence d'un point de fonctionnement stable dans un réacteur ?

- A. Une température d'entrée très élevée
- B. Une réaction faiblement endothermique
- C. Une courbe cinétique entièrement en dessous de la droite thermodynamique
- D. Une dilution excessive du réactif

7. Lors de l'analyse graphique des courbes thermo/cinétiques, que signifie l'absence d'intersection entre les deux courbes ?

- A. Il n'existe pas de température de fonctionnement pour les conditions données
- B. La réaction est trop rapide pour être modélisée
- C. Il n'y a pas de conversion chimique possible
- D. Le fluide est en ébullition

8. Quel rôle joue l'enthalpie standard de réaction dans l'emballement thermique ?

- A. Elle détermine la pression maximale atteinte
- B. Elle régule la vitesse d'agitation
- C. Plus elle est négative, plus le risque d'emballement est élevé
- D. Plus elle est positive, plus l'énergie accumulée est importante

**Correction des QCM :**

Partie I : 1B 2C 3B 4C 5B 6D 7C 8B 9C 10B

Partie II : 1B 2A 3C 4B 5C 6B 7B 8C 9C 10C

Partie III : 1B 2D 3C 4B 5C 6C 7A 8C