TM_4 : PROCÉDÉS INDUSTRIELS CONTINUS

VERSION ETUDIANTS

Introduction

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

- A- Opérations unitaires
- B- Réacteurs
  1. Différence entre réacteurs fermés et ouverts
  2. Cadre d'étude des réacteurs ouverts
  3. Quantification des flux dans les réacteurs ouverts
     a. Les débits utilisés
     b. Débits partiels et débits globaux
  4. Conservation du débit massique (global) Dm
  5. Conservation du débit volumique avec un fluide incompressible
  6. Relation entre débit molaire et débit volumique
  7. Tableau d'avancement en débit molaire

II – Cinétique et dimensionnement des réacteurs ouverts

- A- Réacteur continu parfaitement agité (RCPA)
  1. Hypothèses du modèle RCPA
  2. Bilan de matière en RCPA
     a. Bilan molaire en régime stationnaire : dn(entrée) - dn(sortie) + dn(réaction) = 0
     b. Expression de la concentration de sortie : [A]s = [A]e - r · (V / Dv)
  c. Temps de passage τ = V / Dv
     d. Pour une loi de vitesse d'ordre 1 par rapport au réactif A : [A](sortie) = [A](entrée)/(1+kτ)
  3. Dimensionnement du réacteur RCPA
     a. Relation entre taux de conversion et temps de passage : α = kτ / (1 + kτ)
     b. Calcul du volume du réacteur : V = Dv · α / (k · (1 - α))
  4. Effet de la température
- B- Réacteur piston (RP)
  1. Bilan de matière dans un réacteur piston
  2. Dimensionnement du réacteur piston
     a. Relation fondamentale entre conversion et temps de passage : α = 1 - exp(-kτ)
     b. Estimer le volume du réacteur pour un débit volumique donné
- C- Comparaison des deux réacteurs
  1. Efficacité cinétique et gain de volume
  2. Critères pratiques et compromis industriels

III- Étude thermique d'un réacteur continu parfaitement agité

- A- Premier principe de la thermodynamique en système ouvert – Bilan énergétique
- B- Point de fonctionnement lors d'une transformation adiabatique
  1. Énoncé du problème
  2. Bilan thermodynamique
  3. Bilan cinétique
  4. Détermination des points de fonctionnements et de la sécurité
  5. Influence de la température d'entrée
  6. influence de l'enthalpie standard de réaction
- C- Fonctionnement en présence d'un flux thermique

Introduction :

- **Procédé de laboratoire :** faibles quantités de matière (~1 L), réacteur fermé (étudié en PCSI/PC).
- **Procédé industriel :** volumes importants (~m³), réacteur ouvert à fonctionnement continu (flux ininterrompu de matière).
- **Transformations :** modifications physiques et chimiques associées à des transferts d'énergie avec le milieu extérieur.

Chimie des procédés : transposition du laboratoire à l'industrie (dimensionnement des réacteurs, optimisation du rendement, sécurité thermique).

Objectifs :
- Maîtriser les bilans de matière des procédés continus.
- Dimensionner un réacteur selon un taux de conversion cible.
- Établir le bilan thermique en régime stationnaire.

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

A- Opérations unitaires

Un procédé industriel (comme la synthèse de l'ammoniac ci-dessous) s'appuie sur une suite d'**opérations unitaires** : préparation des réactifs, transformation chimique et purification des produits.

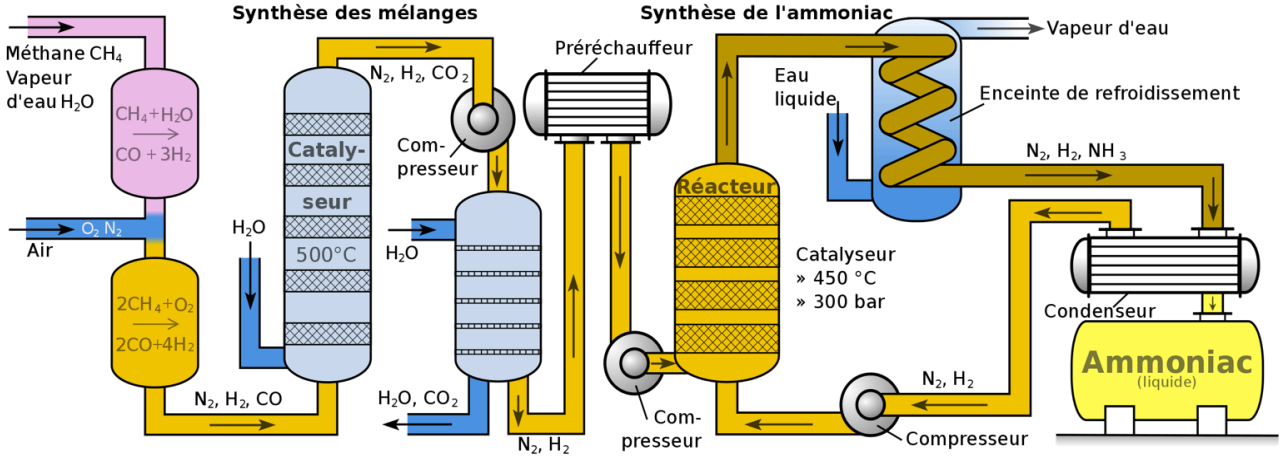


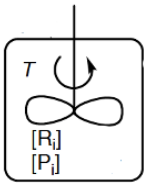
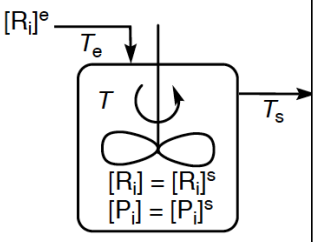
Schéma du procédé Haber-Bosch illustrant l'enchaînement des opérations unitaires (mélange, compression, préchauffage, réaction, refroidissement, condensation). Ce cours se concentre spécifiquement sur le réacteur chimique.

Dans la suite de ce cours, nous nous intéresserons uniquement au réacteur chimique.

B- Réacteurs

1. Différence entre réacteurs fermés et ouverts

Réacteur : enceinte dans laquelle s'effectue une réaction chimique

	Fermé	Ouvert
Représentation schématique du réacteur	 *Absence de flux entrant et sortant*	 *Présence de flux sortant et entrant*
Caractérisation de l'état d'avancement de la transformation chimique	Avancement ξ (mol) Taux de conversion $\alpha = \frac{\xi}{\xi_{max}}$ (sans dimensions)	Avancement par unité de temps $d\xi/dt$ ($mol.s^{-1}$) Taux de conversion $\alpha = \frac{(d\xi/dt)}{(d\xi/dt)_{max}}$ (sans dimensions)

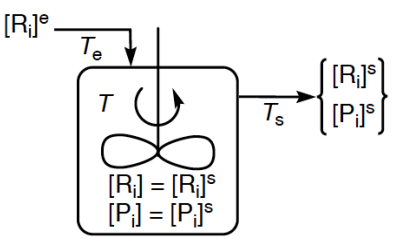
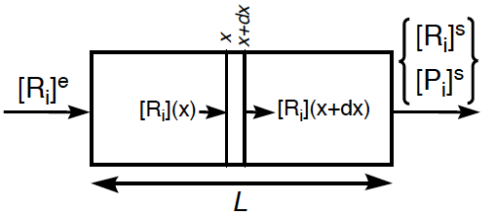
L'avancement ξ ne peut pas être utilisé pour les réacteurs ouverts car il quantifie une quantité *globale* de matière (en moles) contenue dans une enceinte fermée, ce qui devient inopérant en présence d'un flux de matière.

2. Cadre d'étude des réacteurs ouverts

Nous étudions les réacteurs ouverts en **régime stationnaire**.

Régime stationnaire (ou régime permanent) : les grandeurs macroscopiques caractérisant le système (masse, concentrations, débits et températures en tout point) ne varient plus au cours du temps, bien que le système soit traversé en continu par de la matière.

Deux types de réacteur sont étudiés : le **réacteur continu parfaitement agité (RCPA)** et le **réacteur piston (RP)**.

Critère	Réacteur Continu Parfaitement Agité (RCPA)	Réacteur Piston (RP)
Schéma		
Caractéristiques	Mélange instantané et parfait	- Ecoulement unidimensionnel : La matière progresse par tranches parallèles sans mélange axial. - Absence d'échange de matière entre tranches (Chaque tranche d'épaisseur dx équivaut à un RCPA élémentaire.)

Critère	Réacteur Continu Parfaitement Agité (RCPA)	Réacteur Piston (RP)
Composition identique dans tout le volume	Oui $[R]_i = [R]_{i,S}$, $[P]_i = [P]_{i,S}$	Non
Température identique dans tout le volume	Oui T=T_S	Non
Exemple d'installation industrielle		

C'est à vous ! Sur une feuille de brouillon : dessiner les RP et RCPA et donner leurs caractéristiques

3. Quantification des flux dans les réacteurs ouverts

A. *Les débits utilisés*

Les différents types de débit sont donnés dans la tableau suivant :

Noms	Définition	Unités
Débit molaire	$D = \frac{dn}{dt}$	$mol \cdot s^{-1}$
Débit massique	$D_m = \frac{dm}{dt}$	$kg.s^{-1}$
Débit volumique	$D_v = \frac{dV}{dt}$	$m^3.s^{-1}$

B. *Débits partiels et débits globaux*

Deux échelles peuvent être utilisées pour la quantification des débits molaires et massiques : celle au niveau d'une **espèce chimique A** (débits partiels) et celle pour l'**ensemble du mélange** (débits globaux).

Échelle d'étude	Grandeur	En entrée	En sortie
Débits partiels *(Espèce A)*	Débit massique $D_{m,A}$	$D_{m,A}^{e}$	$D_{m,A}^{s}$
	Débit molaire D_A	D_A^{e}	D_A^{s}
Débits globaux *(Mélange complet)*	Débit massique D_m	$D_{m,e}$	$D_{m,s}$
	Débit molaire D	D_e	D_s

Les **débits globaux** s'obtiennent directement en faisant la **somme des débits individuels** de toutes les espèces constituant le fluide :

$$D_m = \sum_i D_{m,i} \text{ avec } D_{m,i} = \frac{dm_i}{dt}$$

$$D = \sum_i D_i \text{ avec } D_A = \frac{dn_A}{dt}$$

4. Conservation du débit massique (global) D_m

En régime stationnaire, le débit massique se conserve.

Démonstration : Par bilan de masse sur le réacteur ouvert entre t et $t + dt$:

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

En **régime stationnaire**, la masse totale du système ne varie pas dans le temps ($m(t + dt) = m(t)$), ce qui impose :

$$dm^e = dm^s$$

En divisant par dt, on en déduit directement la conservation du débit massique global :

$$D_m^e = D_m^s$$

C'est à vous ! Refaire la démonstration précédente

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

5. Conservation du débit volumique avec un fluide incompressible

Relation entre débit massique et débit volumique permet de montrer la conservation du débit volumique pour un fluide incompressible

$$D_m = \rho D_V$$

Démonstration :

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

Hypothèse clé : Fluide **incompressible** (et indilatable) : masse volumique ρ constante

La masse volumique ρ étant constante, **la conservation de D_m implique la conservation de D_v** en régime stationnaire.

C'est à vous ! Refaire la démonstration précédente

6. Relation entre débit molaire et débit volumique

Le débit molaire d'une espèce A s'exprime directement à partir de sa concentration et du débit volumique :

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

Démonstration :

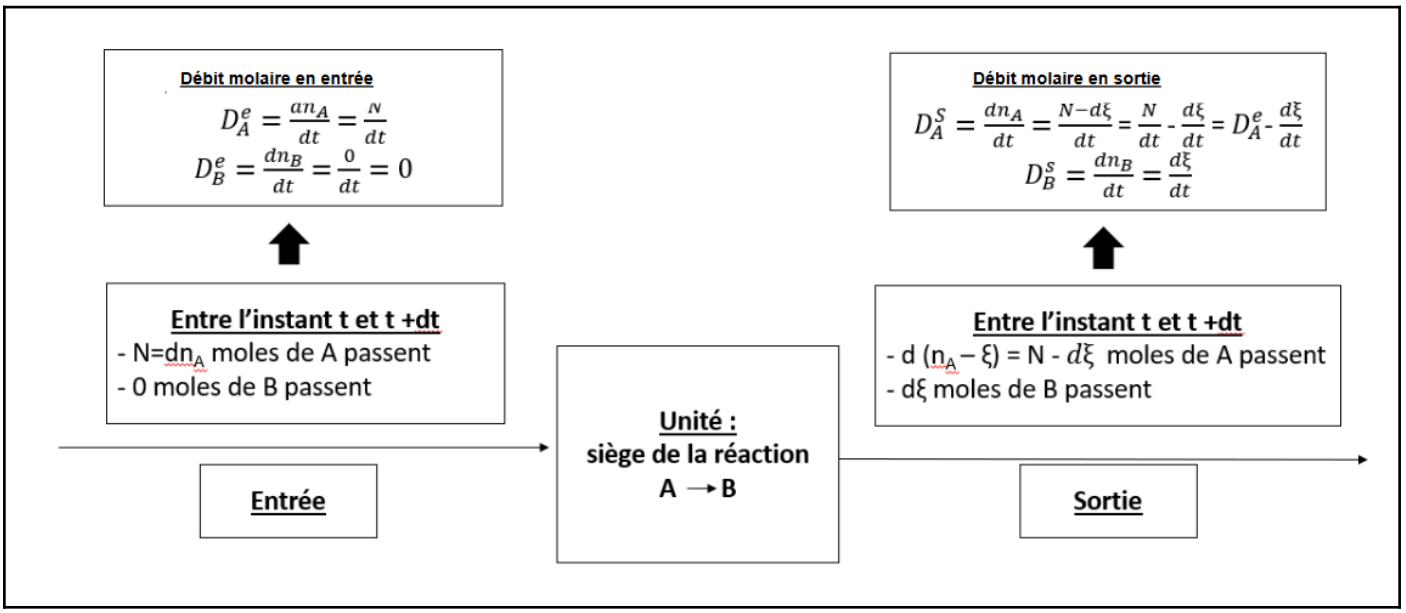
$$D_A^e = \frac{dn_A^e}{dt} = \frac{d}{dt}([A]^e V^e) = [A]^e \times \frac{dV^e}{dt} = [A]^e \times D_v^e = [A]^e \times D_v$$

car $D_v^e = D_v$ en régime stationnaire

C'est à vous ! Refaire la démonstration précédente

7. Tableau d'avancement en débit molaire

En système ouvert, le suivi de réaction s'effectue via l'**avancement par unité de temps** (dξ/dt, en mol·s⁻¹) ou le **taux de conversion α**.



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

Mol.s^{-1}	**A** =	**B**
Entrée	D_A^e	0
Sortie	$D_A^s = D_A^e - \dot{\xi} = D_A^e (1-\alpha)$	$D_B^s = \dot{\xi} = \alpha\, D_A^e$

Démonstration de la relation dξ/dt = α · D_A^e :
1. Bilan molaire en sortie : $D_A^s = D_A^e - d\xi/dt$
2. Définition du taux de conversion : $\alpha = (D_A^e - D_A^s) / D_A^e$ (** démontré juste après)
3. En combinant : $\alpha = (d\xi/dt) / D_A^e$ => **$d\xi/dt = \alpha \cdot D_A^e$**

**Démonstration de $\alpha = (D_A^e - D_A^s) / D_A^e$
En divisant le numérateur et le dénominateur par l'intervalle de temps d*t*, on passe des quantités de matière aux débits molaires. **$\alpha = \xi / \xi_{max} = (d\xi/dt) / (d\xi/dt)_{max}$**
- Débit molaire de réaction : **$d\xi/dt = D_A^e - D_A^s$**
- Débit molaire maximal de réaction(consommation totale de A) : **$(d\xi/dt)_{max} = D_A^e$**

D'où : **$\alpha = (D_A^e - D_A^s) / D_A^e$**

C'est à vous ! **Exercice d'application :**
Un réacteur continu en régime permanent est alimenté par une solution d'anhydride acétique (Ac_2O) à **0,90 mol·L^{-1}** avec un débit volumique de **0,60 m³·h^{-1}**. La réaction s'écrit :

$$Ac_2O\ (aq) + H_2O\ (l) = 2\ AcOH\ (aq)$$

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.

État (mol·h⁻¹)	**Ac_2O(aq)** + **H_2O(l)** = **2 AcOH(aq)**		
Entrée	D^e_{Ac2O}		
Sortie			

L'ESSENTIEL : Première partie

- **Taux de conversion α :** Grandeur adimensionnelle clé en réacteur ouvert, $\alpha = \frac{\xi}{\xi_{max}}$.
- **RCPA (Continu Parfaitement Agité) :** Mélange instantané et homogène. Composition et température identiques en tout point et en sortie ($[R]_i = [R]_{i,S}$, $[P]_i = [P]_{i,S}$, $T = T_S$).
- **RP (Piston) :** Écoulement unidimensionnel par tranches successives sans mélange axial. Chaque tranche d'épaisseur dx équivaut à un RCPA élémentaire.
- **Régime stationnaire & Conservation des débits :**
  - **Débit massique :** Strictement conservé ($D_{m,e} = D_{m,s}$)
  - **Débit volumique :** Conservé pour un fluide incompressible ($D_V = \frac{D_m}{\rho}$)
  - **Débit molaire :** Non conservé en cas de réaction. Entrée : $D^e_A = [A]^e \times D_v$; Sortie : $D^s_A = [A]^s \times D_v$
- **Bilan de matière :** S'exprime en débits molaires à l'aide de l'avancement par unité de temps ($\dot{\xi}$), relié directement au taux de conversion par $\dot{\xi} = \boldsymbol{\alpha} \cdot D^e_A$

QCM :

1. Le **taux de conversion** α 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. $[\text{Réactif i}]_{sortie} > [\text{Réactif i}]_{réacteur}$

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

C. $T_{sortie} = T_{réacteur}$

D. $[\text{Réactif i}]_{sortie} = 0$

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 en régime stationnaire** ?

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. $D^e_A = [A]^e \times D_m$

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/m³)

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

II – Cinétique et dimensionnement des réacteurs ouverts

L'étude cinétique en système ouvert vise un objectif central : **dimensionner le réacteur** en optimisant son volume V et le débit volumique D_v pour maximiser le taux de conversion α. On suppose ici un fonctionnement **isotherme**.

Rappel – Vitesse de réaction :

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

Cas d'étude : hydrolyse de l'anhydride acétique (ordre 1 par rapport à Ac_2O, constante k à 25 °C) :

$$r = k\left[Ac_2O\right] = \frac{1}{-1} \times \frac{1}{V}\frac{dn_{Ac_2O}}{dt}$$

A- Réacteur continu parfaitement agité (RCPA)

1. Hypothèses du modèle RCPA

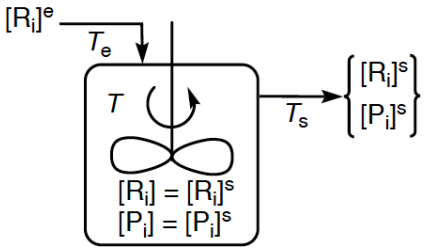
Rappel : Réacteur continu parfaitement agité

Modèle avec :

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

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

$T = T_S$



2. Bilan de matière en RCPA

a. Bilan molaire en régime stationnaire : dn(entrée) - dn(sortie) + dn(réaction) = 0

Bilan de matière pour un RCPA :

Raisonnons sur la quantité d'anhydride acétique :

$$n_{Ac_2O}(t + dt) = n_{Ac_2O}(t) + dn^e_{Ac_2O} - dn^s_{Ac_2O} + dn^r_{Ac_2O}$$

$dn^r_{Ac_2O}$ représente la variation de quantité d'anhydride acétique liée à la réaction. Cette grandeur est strictement négative pour un réactif : $dn^r_{Ac_2O} < 0$

En **régime stationnaire** : $n_{Ac_2O}(t + dt) = n_{Ac_2O}(t)$. Ainsi :

$$dn^e_{Ac_2O} - dn^s_{Ac_2O} + dn^r_{Ac_2O} = 0$$

b. Expression de la concentration de sortie : $[A]_s = [A]_E - r \cdot (V / D_v)$

$$\frac{dn^e_{Ac_2O}}{dt}\,dt - \frac{dn^s_{Ac_2O}}{dt}\,dt + dn^r_{Ac_2O} = 0$$

$$D^e_{Ac_2O}\,dt - D^s_{Ac_2O}\,dt + dn^r_{Ac_2O} = 0$$

En introduisant le débit volumique :

$$\left[Ac_2O\right]^e D_v dt - \left[Ac_2O\right]^s D_v dt + dn^r_{Ac_2O} = 0$$

Par définition, la vitesse **r** de la réaction chimique s'écrit : $r = \frac{1}{\alpha V}\frac{dn^r_{Ac_2O}}{dt}$

Le coefficient stoechiométrique algébrique α d'Ac_2O vaut -1 dans la réaction donc :

$$dn^r_{Ac_2O} = -r\,V\,dt$$

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

$$\left[Ac_2O\right]^e D_v dt - \left[Ac_2O\right]^s D_v dt - r\,V dt = 0$$

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

C'est à vous ! Refaire la démonstration précédente

c. Temps de passage $\tau = V / D_v$

Le temps de passage τ correspond à la durée nécessaire pour renouveler intégralement le volume du réacteur.

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

Le bilan de matière précédent devient :

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

Complément : Le bilan de base pour les réacteurs est usuellement : **Entrée + Production = Sortie + Accumulation.**

Vérifions ce bilan :

- **Régime permanent :** l'accumulation s'annule complètement.
- **Équation finale :** en conservant le coefficient α dans l'expression, on a $[Ac_2O]^e = [Ac_2O]^s - \alpha \cdot r \cdot \tau$.
- **Vérification :** on retombe bien sur la relation fondamentale: Entrée + Production = Sortie.

---

d. Pour une loi de vitesse d'ordre 1 par rapport au réactif A : [A](sortie) = [A](entrée)/(1+kτ)

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

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

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 $\left[Ac_2O\right]^e = \left[Ac_2O\right]^s + r\times\tau$, on en déduit :

Soit :

3. Dimensionnement du réacteur RCPA

Objectif : déterminer le volume V requis pour atteindre un taux de conversion cible $\alpha = 97\ \%$ pour un débit $D_v = 0{,}60\ m^3 \cdot h^{-1}$.

a. Relation entre taux de conversion et temps de passage : $a = kt / (1 + kt)$

En sortie : $D^s_{Ac_2O} = D^e_{Ac_2O} - \dot{\xi} = D^e_{Ac_2O} - \alpha D^e_{Ac_2O}$

Soit : $D^s_{Ac_2O} = D^e_{Ac_2O}(1 - \alpha)$

On en déduit:

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

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

Or, pour une loi de vitesse d'ordre 1: $\left[Ac_2O\right]^s = \frac{\left[Ac_2O\right]^e}{1+k\tau}$, donc :

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

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

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

C'est à vous ! Refaire la démonstration précédente

Interprétation :

- Le taux de conversion α augmente avec la constante de vitesse k (réaction rapide).
- Il augmente avec le temps de passage τ (temps de séjour prolongé)

b. Calcul du volume du réacteur : $V = D_v \cdot a / (k \cdot (1 - a))$

A partir des différentes expressions du temps de passage τ, 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 : $V = \frac{\frac{0,60}{3600}}{2,1\times10^{-3}} \times \frac{0,97}{1-0,97} = 2,57\ m^3$

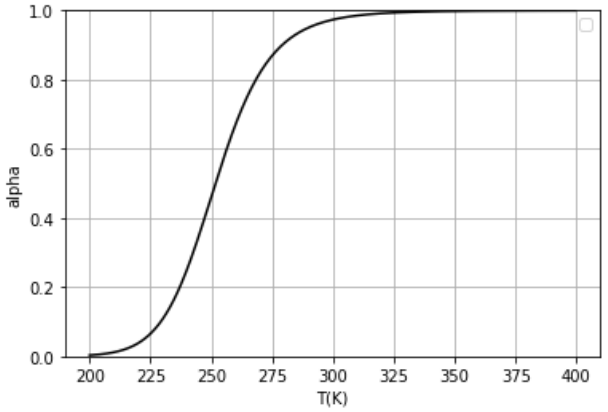
C'est à vous ! Refaire la démonstration précédente

4. Effet de la température

La constante de vitesse k varie selon la loi d'Arrhenius : $k(T) = A\,e^{-\frac{Ea}{RT}}$

Influence de la température sur le taux de conversion

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



Taux de conversion en fonction de la température pour la réaction d'hydrolyse de l'anhydride acétique (ordre 1)

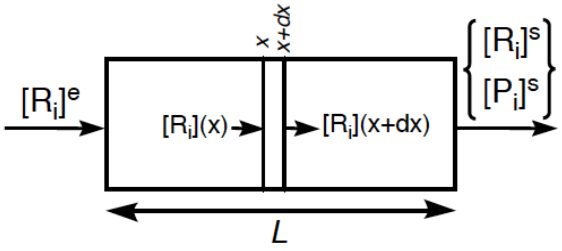
$A = 3,41\times10^5\ s^{-1}$, $E_a = 46,9\ kJ.mol^{-1}$, $\tau = 1,5\times10^4\ s$

α(T) est une **courbe sigmoïde** : passage très net d'une conversion quasi nulle à basse température (réaction trop lente) à une conversion presque totale (α ≈ 1) dès 300 K.

B- Réacteur piston (RP)

1. Bilan de matière dans un réacteur piston

Rappel sur le réacteur piston (RP) : Écoulement unidimensionnel par tranches successives sans mélange axial. 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 surface S et de longueur dx}

- Raisonnons sur la quantité d'anhydride acétique :

$$dn_{Ac_2O}(t+dt) = dn_{Ac_2O}(t) + d^2n^e_{Ac_2O}(x) - d^2n^s_{Ac_2O}(x+dx) + d^2n^r_{Ac_2O}$$

La notation **d²n** correspond ici à la variation de quantité de matière au sein de la tranche d'épaisseur dx durant l'intervalle de temps **d*t*** (entre *t* et *t* + *dt*) :

- $d^2n^e_{Ac_2O}(x)$**:** quantité d'anhydride acétique entrant en *x* pendant d*t*.
- $d^2n^s_{Ac_2O}(x+dx)$ **:** quantité d'anhydride acétique sortant en *x*+*dx* pendant d*t*.
- $d^2n^r_{Ac_2O}$ quantité d'anhydride acétique consommée par la réaction dans la tranche ($d^2n_{Ac2O,r} < 0$ car réactif).

En régime stationnaire pour une loi de vitesse d'ordre 1 ($r = k\,[A]$), le bilan sur une tranche élémentaire d'épaisseur *dx* s'écrit :

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

Démonstration :

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

$$d^2n^e_{Ac_2O}(x) - d^2n^s_{Ac_2O}(x+dx) + d^2n^r_{Ac_2O} = 0$$

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

La surface S étant constante : $dV = S\,dx$.

En multipliant par $-\frac{1}{D_v dt}$, 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

En injectant la loi de vitesse d'ordre 1 ($r = k[Ac_2O]$), l'équation précédente devient :

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

Résolution par séparation des variables :

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

En **intégrant entre les positions** $x = 0$ **et** $x = L$ du piston :

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

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

C'est à vous ! Refaire la démonstration précédente

2. Dimensionnement du réacteur piston

Objectif : Déterminer précisément le volume *V* d'un réacteur piston requis pour atteindre une conversion de **α = 97 %** de l'anhydride acétique, sous un débit volumique de $\mathbf{D_v = 0{,}60\ m^3 \cdot h^{-1}}$.

a. Relation fondamentale entre conversion et temps de passage : α = 1 - exp(-kτ)

Dans un réacteur piston opérant en régime permanent avec une cinétique d'ordre 1, le taux de conversion suit une loi exponentielle en fonction du temps de passage :

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

Démonstration :

D'après le tableau d'avancement précédemment effectué :

$$D^s_{Ac_2O} = D^e_{Ac_2O}(1-\alpha)$$

Soit :

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

Ainsi, on obtient :

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

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

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

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

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

C'est à vous ! Refaire la démonstration précédente

Interprétation :

- **Cinétique rapide (k ↑) :** favorise une conversion élevée.
- **Temps de séjour prolongé (τ ↑) :** maximise la transformation des réactifs.

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

$\tau = \frac{V}{D_v}$. L'expression précédente devient donc :

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

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

Application numérique : $V = -\frac{\frac{0,6}{3600}}{2,1 \times 10^{-3}} ln\,(1 - 0,97) = 0,278\ m^3$ (Attention aux unités !!)

C'est à vous ! Refaire la démonstration précédente

C- Comparaison des deux réacteurs

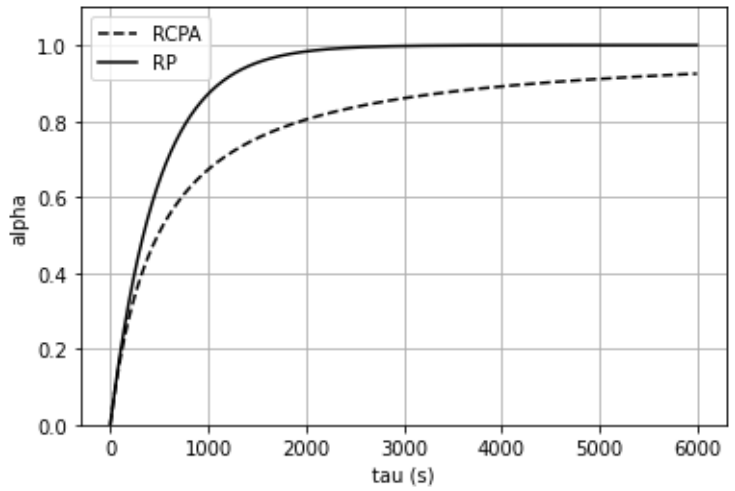
1. Efficacité cinétique et gain de volume

Pour une réaction d'ordre n > 0, le **réacteur piston (RP) est systématiquement plus efficace** que le réacteur continu parfaitement agité (RCPA). Il permet d'atteindre un même taux de conversion avec un **volume nettement inférieur** (ou un temps de passage τ plus court à débit égal).

Pourquoi cette supériorité ?

- **Dans le RP :** La concentration en réactifs est maximale à l'entrée, ce qui garantit une vitesse de réaction maximale au départ, qui décroît ensuite le long du tube.
- **Dans le RCPA :** Le mélange instantané impose une concentration partout égale à la concentration de sortie, réduisant la vitesse de réaction à sa valeur minimale sur l'ensemble du volume.

Ainsi, en tout point du RP, la vitesse de réaction est supérieure ou égale à la vitesse dans le RCPA.



2. Critères pratiques et compromis industriels

Même si le RP offre un gain de volume théorique, le choix industriel dépend de contraintes technologiques :

- **Contraintes du Réacteur Piston :** Nécessite une régulation très stricte des débits, un contrôle thermique complexe sur la longueur et une maintenance plus lourde.
- **Avantages du RCPA :** Très simple à concevoir, idéal pour le contrôle de la température et l'agitation des suspensions.

Solution intermédiaire (Cascade de RCPA) : Mettre plusieurs RCPA en série permet de se rapprocher de l'efficacité d'un réacteur piston tout en conservant la flexibilité opérationnelle du réacteur agité.

Bilan

- Calculs à savoir refaire

	RCPA	**RP**
Bilan de matière en régime transitoire	$n_{Ac_2O}(t+dt) = n_{Ac_2O}(t) + dn^e_{Ac_2O} - dn^s_{Ac_2O} + dn^r_{Ac_2O}$	$dn_{Ac_2O}(t+dt) = dn_{Ac_2O}(t) + d^2n^e_{Ac_2O}(x) - d^2n^s_{Ac_2O}(x+dx) + d^2n^r_{Ac_2O}$
Bilan de matière en régime stationnaire	$dn^e_{Ac_2O} - dn^s_{Ac_2O} + dn^r_{Ac_2O} = 0$	$d^2n^e_{Ac_2O}(x) - d^2n^s_{Ac_2O}(x+dx) + d^2n^r_{Ac_2O} = 0$
Expression recherchée du bilan de matière en régime stationnaire	$[Ac_2O]^e = [Ac_2O]^s + r\frac{V}{D_v}$ ou $[Ac_2O]^e = [Ac_2O]^s + r\times\tau$	$\frac{d[Ac_2O]}{dx} + \frac{k[Ac_2O]}{D_v}S = 0$
Pour une loi de vitesse de type $r = k[A]$ (ordre 1) en régime permanent	- $[Ac_2O]^s = \frac{[Ac_2O]^e}{1+k\tau}$ Taux de conversion : $\alpha = \frac{k\tau}{1+k\tau}$ Expression du volume : $V = \frac{D_v}{k}\frac{\alpha}{1-\alpha}$ Effet de la température $\alpha(T) = \frac{k(T)\tau}{1+k(T)\tau} = \frac{\tau A e^{-\frac{Ea}{RT}}}{1+\tau A e^{-\frac{Ea}{RT}}}$	$ln\left(\frac{[Ac_2O]^s}{[Ac_2O]^e}\right) = -k\tau$ Taux de conversion $\alpha = 1 - exp(-k\tau)$ Expression du volume : $V = -\frac{D_v}{k} ln(1-\alpha)$

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

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 de volume V, 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 pour renouveler le volume V du réacteur
D. Le temps nécessaire pour qu'un des réactifs puisse réagir

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 0 :
A. Le RCPA est plus efficace
B. Le RP est plus efficace
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, l'hypothèse isotherme est abandonnée : l'objectif est de déterminer la température de sortie $\mathbf{T_s}$ en appliquant le **premier principe de la thermodynamique**. L'enjeu est d'**étudier la stabilité thermique** du réacteur et prévenir tout risque d'emballement (ex : catastrophe de Seveso en 1976), où l'accumulation d'énergie non évacuée peut provoquer une explosion.

A- Premier principe de la thermodynamique en système ouvert – Bilan énergétique

Nous étudions une transformation chimique de type R(aq) = P(aq) au sein d'un réacteur continu parfaitement agité (RCPA) fonctionnant en régime stationnaire. Le fluide réactionnel est considéré comme incompressible et indilatable (masse volumique ρ constante), ce qui implique l'égalité stricte des débits volumiques d'entrée et de sortie : $D_{v,e} = D_{v,s} = D_v$.

Premier principe « industriel » (régime stationnaire) :

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

Pour un fluide en écoulement permanent, la variation totale d'énergie (enthalpique, cinétique et potentielle) par unité de masse correspond à la puissance totale reçue (thermique $P_{th} = \frac{\delta Q}{dt}$ et mécanique d'arbre $P_{méca}$) rapportée au débit massique D_m.

En négligeant les variations d'énergies cinétique et potentielle ainsi que la puissance mécanique d'agitation devant les échanges thermiques, le premier principe industriel se simplifie sous la forme :

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

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

L'enthalpie étant une fonction d'état, sa variation totale s'exprime directement par un chemin fictif décomposant la transformation en une contribution physique (échauffement) et une contribution chimique (réaction à T_e) : $\Delta h = \Delta h_\varphi + \Delta h_\chi$

$$D_m\left(\Delta h_\varphi + \Delta h_\chi\right) = P_{th}$$

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

$$\Delta h_{phys} = c^e_{p,système}\,\Delta T$$

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

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

Démonstration :

Pour un réacteur fermé, on peut écrire $\Delta H_{chim} = \xi \Delta_r H°$. On sait aussi que $\Delta H_{chim} = m \Delta h_{chim}$. Comme l'avancement ne permet pas de décrire correctement un système chimique dans un RCPA.

$$dm\, \Delta h_{chim} = \mathrm{d}\xi\, \Delta_r H°$$

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

D'après la définition de la vitesse :

$$D_m \Delta h_{chim} = r\, V\, \Delta_r H°(T_e)$$

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

Donc : $rV = D_v([R]^e - [R]^s)$

Ainsi :

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

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

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

Ainsi :

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

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

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

Conclusion : Bilan thermique ou équation thermochimique

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

C'est à vous ! Refaire la démonstration précédente

B- Point de fonctionnement lors d'une transformation adiabatique

1. Énoncé du problème

On étudie la **décomposition thermique du ditertiobutyle (tBuO)$_2$ (l)** dans un RCPA continu. Les caractéristiques sont données dans le tableau suivant :

Catégorie	Paramètre	Valeur
Caractéristiques du réacteur	Volume (V)	**500 mL**
	Surface d'échange (S)	**30 cm²**
Conditions d'alimentation	Débit volumique (D_v)	**3,0 L·h⁻¹**
	Température d'entrée (T_e)	**200 °C (473 K)**
Loi de vitesse k(T) **A · exp(-E_a / RT)**	Facteur pré-exponentiel (A)	**10^{15} s⁻¹**
	Énergie d'activation (E_a)	**157 kJ·mol⁻¹**
Données physico-chimiques	Masse molaire (M)	**146 g·mol⁻¹**
	Masse volumique (ρ)	**900 g·L⁻¹**
	Capacité thermique massique (c□)	**2,1 J·g⁻¹·K⁻¹**
	Enthalpie de réaction ($\Delta_r H°$)	**-150 kJ·mol⁻¹**

Objectif de l'étude : Déterminer la température de sortie **T□** du réacteur opérant en régime adiabatique et évaluer précisément les risques d'emballement thermique associés.

Rappel : Dans un RCPA parfaitement agité, la température et la composition sont uniformes et égales à celles de sortie (**T = T□**).

2. Bilan thermodynamique

On réalise un bilan thermodynamique en utilisant le premier principe de la thermodynamique en système ouvert.

- Réacteur **calorifugé** : $P_{th} = 0$ donc $D_m\left(\frac{\alpha[R]^e}{\rho}\Delta_r H° + c_{p,système}(T_s - T_e)\right) = 0$
- Réacteur alimenté en réactif pur donc $[R]^e = \frac{\rho_{entrée}}{M}$
- Masse volumique constante (fluide incompressible) : $[R]^e = \frac{\rho}{M}$

donc :

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

- Débit massique constant, donc :

$$\alpha\,\Delta_r H° + M \times c_p\left(T_s - T_e\right) = 0$$

Avec ce bilan thermodynamique, l'expression du taux de conversion est :

$$\alpha_{thermo}(T_s) = -\frac{M}{\Delta_r H°}c_p^{\circ}T_s + \frac{M}{\Delta_r H°}c_p^{\circ}T_e$$

3. Bilan cinétique

Bilan cinétique : Pour une cinétique d'ordre 1, le taux de conversion s'écrit :

$$\alpha_{cinétique}(T_s) = \frac{k\left(T=T_s\right)\tau}{1+k(T=T_s)\,\tau} = \frac{\tau\,A\,e^{-\frac{Ea}{RT_s}}}{1+\tau\,A\,e^{-\frac{Ea}{RT_s}}}$$

4. Détermination des points de fonctionnements et de la sécurité

Les points de fonctionnements sont les couples (températures, taux de conversion) vérifiant :

$$\alpha_{thermo}(T_s) = \alpha_{cinétique}(T_s)$$

soit :

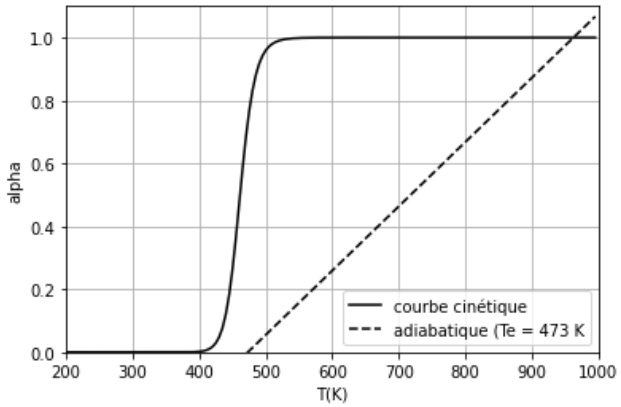
$$-\frac{M}{\Delta_r H°}c_p^{\circ}T_s + \frac{M}{\Delta_r H°}c_p^{\circ}T_e = \frac{\tau\,A\,e^{-\frac{Ea}{RT_s}}}{1+\tau\,A\,e^{-\frac{Ea}{RT_s}}}\,.$$

Cette équation n'ayant pas de solution analytique simple, on utilise une **méthode de résolution graphique** pour déterminer les conditions réelles de fonctionnement (température de sortie **T**□ et taux de conversion **α**).

Principe de la résolution graphique

L'intersection de la **courbe cinétique** $\alpha_{cinétique}(T_s)$ (sigmoïde) et de la **droite thermodynamique** $\alpha_{thermo}(T_s)$ (pente positive pour une réaction exothermique) détermine le(s) point(s) de fonctionnement stationnaire(s) (T□, α) du réacteur.

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.



Conclusion de l'étude : Un seul **point de fonctionnement :** $(\alpha_s = 1 ; T_s = 950K)$

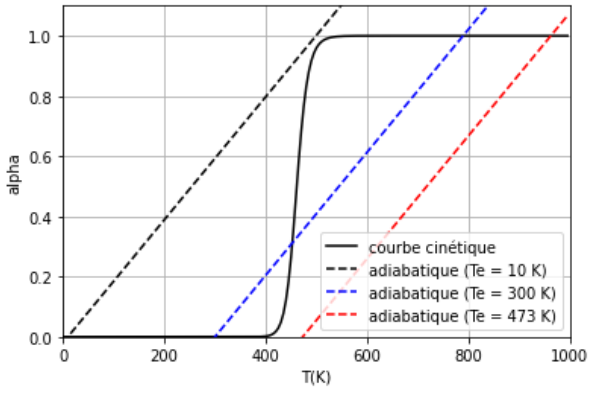
Diagnostic & Sécurité :

Cette température extrême expose le réacteur à un risque majeur d'**emballement thermique**.

Pour sécuriser le procédé, différents leviers peuvent être actionné :

- La **dilution des réactifs** pour réduire la puissance thermique dégagée ;
- L'installation d'un **système de refroidissement** efficace.
- Diminuer la température d'entrée

5. Influence de la température d'entrée



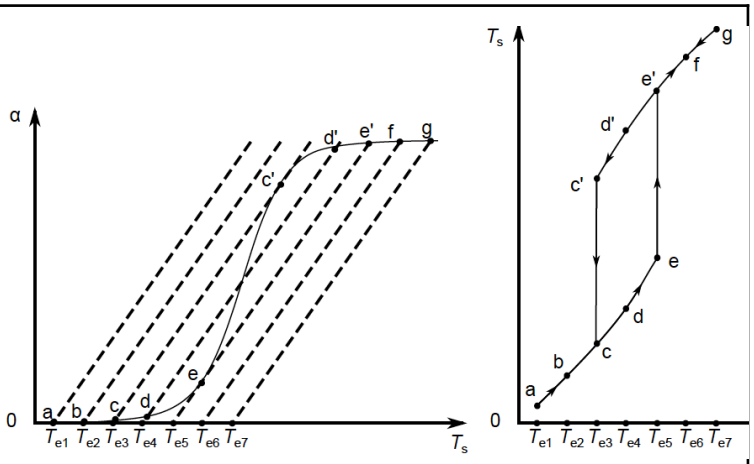
Etudions les différents cas proposés dans le graphique :

Température d'entrée	Nombre de points de fonctionnements	Valeurs de α_s	Température de sortie	Remarque pour l'industrie
10 K	1	$\alpha \approx 0$	$\approx$ 10 K	Sans intérêt industriel (**$\alpha \approx 0$**)
473 K (cas déjà étudié)	1	$\alpha \approx 1$	$\approx$ 950 K	Risque critique d'emballement
300 K	3	$\alpha \approx 0$	$\approx$ 300 K	Sans intérêt industriel (**$\alpha \approx 0$**)
		$\alpha \approx 0{,}35$	$\approx$ 420 K	Points instable
		$\alpha \approx 1$	$\approx$ 780 K	Régime "chaud" stable (C_3) avec conversion totale. <u>régime intéressant</u> mais nécessite une maîtrise rigoureuse de la thermique pour éviter tout risque de surchauffe

Point instable : La pente cinétique excède la pente thermique ($dP_{réaction}/dT > dP_{évacuée}/dT$). Toute perturbation de température entraîne un emballement incontrôlé.

<u>Phénomène d'hystérésis et saut de température :</u>

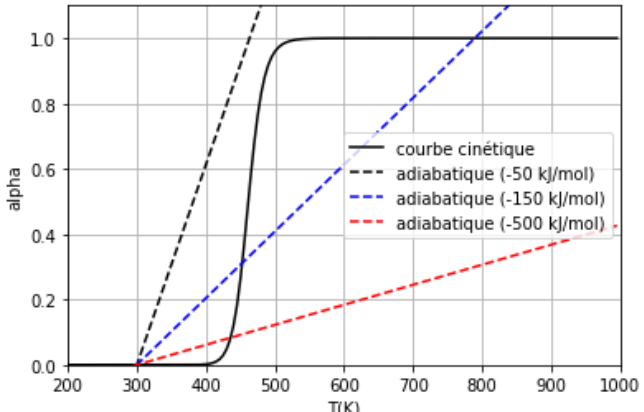
- **Allumage (d → e') :** En augmentant progressivemenent T_e, le système suit la branche froide jusqu'au point d, où un saut brutal de température et de conversion survient vers e' (allumage de la réaction).
- **Extinction (c' → b) :** En refroidissant le système depuis la branche chaude, la désactivation ne se produit pas à la même température mais au point c', chutant brutalement vers b (retard au refroidissement / hystérésis).



<u>Conclusion de l'étude :</u> Une température d'entrée modérée (ex. 300 K) permet d'accéder au régime chaud stable. Toutefois, l'hystérésis (le retard à l'extinction) pose un risque majeur pour le refroidissement et la sécurité : en situation d'urgence, abaisser d'une centaine de Kelvin la température d'entrée ne suffit pas à arrêter la réaction, ce qui rend l'arrêt contrôlé de l'installation particulièrement délicat.

6. INFLUENCE DE L'ENTHALPIE STANDARD DE RÉACTION

Nous allons étudier ici l'influence de l'enthalpie standard de réaction.

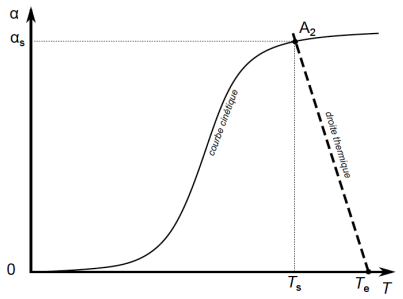


L'analyse des résultats est donné dans le tableau suivant (avec Te =300 K)

$\Delta_r H°$ (kJ/mol)	Nombre de points de fonctionnements	Valeurs de α_s	Température de sortie	Remarque pour l'industrie
-50	1	$\alpha \approx 0$	≈ 300 K	Sans intérêt industriel ($\alpha \approx 0$)
-150 (déjà étudié)	3	$\alpha \approx 0$	≈ 300 K	Sans intérêt industriel ($\alpha \approx 0$)
		$\alpha \approx 0{,}35$	≈ 420 K	Points instable
		$\alpha \approx 1$	≈ 780 K	Régime "chaud" stable (C_3) avec conversion totale.
-500	1	$\alpha \approx 1$	>> 1000 K	Risque critique d'emballement

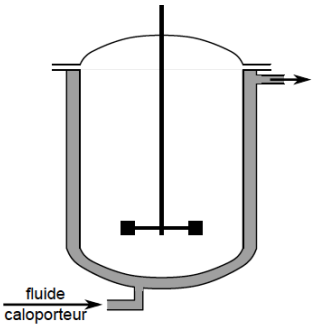
La connaissance précise de l'enthalpie standard de la réaction est donc primordiale : une valeur trop faible conduit à un taux de conversion insuffisant pour un fonctionnement autonome, tandis qu'une valeur trop élevée expose l'installation à un risque critique d'emballement thermique.

Réaction endothermique : la pente de la droite thermochimique est négative. Un **unique point de fonctionnement** stable est observé et le fluide se refroidit en traversant le réacteur ($T_{\square} < T_e$).



C- Fonctionnement en présence d'un flux thermique

Pour contrôler la température et éviter l'emballement thermique dans un RCPA, on utilise souvent un **système de refroidissement** constitué d'une **double enveloppe** entourant le réacteur, dans laquelle circule un **fluide caloporteur** à la température T_0.



Le flux thermique échangé entre le milieu réactionnel (à la température T) et le fluide caloporteur est régi par la **loi de Newton** (conducto-convection) :

$$\mathbf{P_{th} = h \cdot S \cdot (T_0 - T)}$$

avec :

- **h** : coefficient de transfert thermique conducto-convectif ($W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$)
- **S** : surface d'échange thermique (m^2)
- **T** : température du réacteur (K)
- $\mathbf{T_0}$: température du fluide caloporteur (K)

Dans l'exemple : $T_0 = 20°C$ et $h = 80\ W.m^{-2}.K^{-1}$

Bilan thermique en présence d'un système de refroidissement :

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

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

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

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

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

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

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 $\frac{Mc_p^{\circ}}{\Delta_r H^{\circ}}T_e$.

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

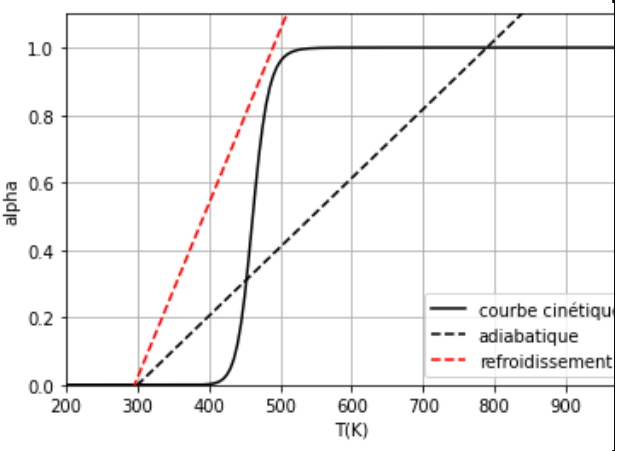
Pour trouver les points de fonctionnement pour le système en présence du système de refroidissement, on peut donc reprendre le programme Python précédent en modifiant le calcul de α_{thermo} en fonction de T.

Reprenons l'étude dans le cas où $T_e = 300\ K$, 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, Ts, 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 :

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

ou $D_m \Delta h = P_{th}$, h est une fonction d'état donc $\Delta h = \Delta h_{phys} + \Delta h_{chim}$

$D_m \Delta h_{phys} = D_m c^e_{p,système}(T_s - T_e)$ et $D_m \Delta h_{chim} = \frac{D_m}{\rho}[R]^e \alpha\, \Delta_r H°\left(T_e\right)$

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

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

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

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

- Méthode graphique pour trouver Ts : 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), $\alpha_{cin} = \frac{\tau A\, e^{-\frac{Ea}{RT}}}{1+\tau A\, e^{-\frac{Ea}{RT}}}$
  - Une droite thermodynamique (représentant l'évolution de l'énergie). $\alpha_{thermo} = -\frac{Mc_p^{\circ}}{\Delta_r H^{\circ}}(T - T_e)$

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 α_{cin} est supérieure à la pente de α_{thermo}.
- Influence des paramètres :
  - Une température d'entrée trop basse → conversion quasi nulle
  - Une température d'entrée trop élevée → température finale dangereusement haute
  - Une réaction très exothermique → risque d'emballement accru

- Effet d'un système de refroidissement :

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

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 (ou stationnaire) pour un réacteur ?
A. Une température d'entrée très élevée
B. Une réaction faiblement endothermique
C. L'absence d'intersection entre la courbe cinétique et la droite de bilan thermique
D. Une dilution excessive du réactif

7. Lors de l'analyse graphique croisant l'évolution thermique et cinétique, que traduit l'absence totale d'intersection entre les deux courbes ?
A. Il n'existe aucun régime stationnaire permettant de réaliser la transformation dans ces conditions
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