

Ce chapitre est une introduction à la chimie industrielle. Contrairement à ce qu'on pourrait penser, il y a énormément de physique pour conduire correctement une installation industrielle. Au niveau microscopique ou mésoscopique, il y a l'étude des transferts de matière entre différentes phases, notamment les échanges entre un catalyseur et le milieu. À plus grande échelle, il y a le contrôle en température du réacteur, la régulation des débits de matières, avec asservissement. Ici, nous nous concentrons sur le cœur de l'installation, à savoir le réacteur, en prenant en compte à la fois des aspects thermodynamiques et cinétiques.

I. Rappels de cinétique chimique

A – Vitesse volumique de réaction

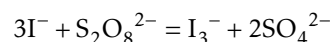
On se place dans un réacteur parfaitement agité.

Vitesse volumique de réaction. La vitesse volumique de réaction est définie par

$$r = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}$$

où elle est supposée uniforme dans tout le milieu réactionnel (rôle de l'agitation).

Prenons l'exemple de l'oxydation en solution aqueuse des ions iodure I^- par les ions $S_2O_8^{2-}$ selon l'équation bilan



L'équation d'évolution du réactif I^- s'écrit :

$$\frac{dn_{I^-}}{dt} = -3rV$$

Si on dispose d'un modèle pour la vitesse volumique de réaction r , on pourra éventuellement résoudre l'équation différentielle, en faisant attention au fait que la température a un impact sur les constantes de vitesse.

B – Ordre d'une réaction

Prenons l'exemple formel d'une réaction (on la suppose en solution aqueuse) $A + B \xrightarrow{k} C$. Cette façon d'écrire implique qu'on peut écrire

$$\frac{d[C]}{dt} = k[A]^\alpha[B]^\beta$$

Ordre partiel. On dit que α est l'ordre partiel de la réaction par rapport à A ; idem β est l'ordre partiel de la réaction par rapport à B.

Ordre global. Alors $\alpha + \beta$ est l'ordre global de la réaction.

Remarque : en général, on aura $\alpha = 1$ et $\beta = 1$, non pas parce que la nature est simple, mais parce que les exercices vous placent dans des conditions simples :-)

Constante de vitesse. La grandeur k s'appelle *constante de vitesse*. C'est une grandeur dimensionnée.

C – Loi d'Arrhénius

La loi d'Arrhénius précise la façon dont la constante de vitesse évolue avec la température :

$$k(T) = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

où

- k_0 est le facteur préexponentiel,
- E_a , en $J \cdot mol^{-1}$ est appelée *énergie d'activation* ($E_a > 0$).

On voit donc que l'agitation thermique joue un rôle fondamental dans la cinétique : $k(T)$ est une fonction croissante de la température.

II. Opérations unitaires

Selon le type de production, on peut se contenter de travailler à l'échelle du laboratoire, en réacteur fermé (industrie pharmaceutique pour certaines molécules produites en faible quantité) ou bien on doit envisager des installations industrielles de grande taille fonctionnant en continu car les tonnages produits sont énormes.

Procédé discontinu : quand on remplit un réacteur fermé pour y faire la réaction désirée, puis qu'on le vide, il s'agit d'un procédé *discontinu*. Les temps de remplissage, de vidage et de nettoyage sont inclus dans l'étude économique de la production.

Procédé continu : le réacteur est alors un système ouvert accueillant un ou plusieurs flux de réactifs (les *influentes*) et produisant un flux de produits (les *effluents*) qu'il faudra séparer.

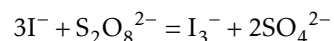
Autour du réacteur, il existe alors un certain nombre d'installations spécialisées dans une tâche spécifique appelée *opération unitaire*. En particulier, la séparation des produits, par distillation ou cristallisation ou filtration, est un enjeu important et coûteux dans toute installation. En effet, il s'agit de récupérer le produit désiré et, si possible, valoriser les autres produits.

III. Bilans de matière et cinétique

A – Cas d'un réacteur fermé

On s'intéresse à un réacteur fermé, donc sans échange de matière, parfaitement agité. L'usage est d'exploiter un tableau d'avancement.

Prenons à nouveau l'exemple de l'oxydation en solution aqueuse des ions iodure I^- par les ions $S_2O_8^{2-}$ selon l'équation bilan



L'usage est de réaliser un tableau d'avancement et de raisonner sur les quantités de matière. On pourrait raisonner aussi sur les concentrations dans ce cas précis, mais la démarche est moins générale.

En notant ξ l'avancement, il vient le tableau suivant en supposant que, à l'instant initial, seuls les réactifs sont présents dans le milieu réactionnel.

espèces	I^-	$S_2O_8^{2-}$	I_3^-	SO_4^{2-}
à $t = 0$	n_0	n_1	0	0
à t	$n_0 - 3\xi$	$n_1 - \xi$	ξ	2ξ

Taux de conversion. En génie de la réaction chimique, on privilégie plutôt le *taux de conversion* du *réactif clé* qui est en général le réactif cher et qui est également le réactif limitant.

En supposant que les ions iodure I^- constituent le réactif limitant, on définit alors le taux de conversion X de I^- par la relation

$$X = \frac{n_0 - n_I(t)}{n_0}$$

Par définition, ceci implique que le taux de conversion X varie entre 0 et 1 et que la composition du milieu réactionnel à l'instant t peut s'écrire :

$$n_{I^-}(t) = n_0(1 - X), n_{SO_4^{2-}}(t) = n_1 - n_0 \frac{X}{3}, n_{I_3^-}(t) = n_0 \frac{X}{3}, n_{SO_4^{2-}}(t) = n_0 \frac{2X}{3}$$

On peut reprendre le tableau d'avancement précédent pour le modifier et l'adapter à l'usage du taux de conversion :

espèces	I^-	$S_2O_8^{2-}$	I_3^-	SO_4^{2-}
à $t = 0$	n_0	n_1	0	0
à t	$n_0(1 - X)$	$n_1 - n_0 \frac{X}{3}$	$n_0 \frac{X}{3}$	$2n_0 \frac{X}{3}$

Remarque : En fonction de la date t à laquelle on observe le mélange réactionnel, c'est la cinétique de la réaction qui gouverne la valeur du taux de conversion, sauf si on a attendu assez longtemps et qu'un équilibre est atteint.

Donc, en introduisant la vitesse volumique de réaction, il vient :

$$\frac{dn_{I^-}}{dt} = -3rV \quad \Rightarrow \quad \frac{dX}{dt} = \frac{3r}{C_0}$$

où C_0 est la concentration initiale en I^- .

B – Cas d'un réacteur ouvert

Le réacteur est ouvert donc il y a des échanges de matière avec le milieu ambiant. On note V le volume réactionnel (on pourrait parler de volume de contrôle) et ce volume est délimité (par la pensée) par une frontière, une surface Σ à travers laquelle il existe des flux de matière.

Notons F_{Ae} le flux de matière entrant et F_{As} le flux de matière sortant associé à l'entité A. Le flux total entrant sera noté F_e et le flux total sortant F_s . On peut alors construire un «tableau d'avancement» analogue à celui que l'on construirait pour une réaction en réacteur fermé. On peut d'ailleurs s'appuyer sur ce dernier et faire les correspondances suivantes :

réacteur fermé	réacteur ouvert
$t = 0$	entrée
t	sortie

On en déduit le tableau d'avancement pour l'exemple proposé :

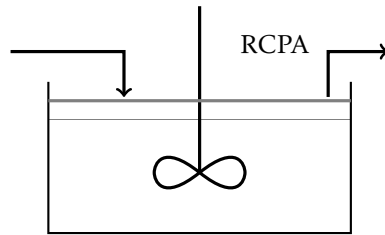
espèces	I^-	$S_2O_8^{2-}$	I_3^-	SO_4^{2-}
à l'entrée	F_0	F_1	0	0
à la sortie	$F_0(1 - X)$	$F_1 - F_0 \frac{X}{3}$	$F_0 \frac{X}{3}$	$2F_0 \frac{X}{3}$

IV. Réacteur parfaitement agité continu

Il s'agit d'un des deux réacteurs idéaux qui sont au programme. L'autre est le réacteur piston. On peut montrer que les réacteurs réels peuvent être modélisés par l'association de ces deux réacteurs idéaux. Nous nous plaçons dans le cas où il y a conservation du débit de volume, donc des écoulements incompressibles.

A – Présentation

Dans un *réacteur parfaitement agité continu* ou RPAC, toutes les concentrations sont uniformes dans le volume réactionnel. Le symbole est le suivant :



Important : Puisque toutes les concentrations sont uniformes dans le volume réactionnel, elles sont donc égales aux concentrations dans le flux de **sortie**. Autrement dit, la concentration en réactifs subit une discontinuité à l'entrée dans le réacteur.

B – Bilan de matière

Pour effectuer un bilan, on s'appuie sur notre expérience acquise en diffusion de particules. Soit A le réactif clé ou limitant dont on désire étudier le taux de conversion. En notant $n_A(t)$ la quantité de matière de A située dans le volume V , la variation du stock entre les instants t et $t + dt$ s'écrit

$$n_A(t + dt) - n_A(t) = \frac{dn_A}{dt} dt$$

grâce à un développement de Taylor à l'ordre 1.

Quelles sont les causes de cette variation éventuelle du stock $n_A(t)$?

- il existe un flux entrant et/ou sortant à travers la surface de contrôle Σ , en $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$. Nous noterons F_{Ae} le flux entrant et F_{As} le flux sortant, exprimés en $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$. En pratique, ces flux ont lieu à des endroits différents du réacteur.

- au sein du volume V , l'entité A participe à une ou plusieurs réactions dont, idéalement, on connaît les cinétiques.

Dans le cas simple où A ne participe qu'à une seule réaction et où les concentrations sont uniformes dans le milieu, la quantité de matière de A qui apparaît algébriquement par unité de temps s'écrit simplement :

$$v_A r V$$

où v_A est le coefficient stœchiométrique affecté à A dans l'équation bilan de la réaction. C'est le fameux terme dit de *création* dont on parlait dans le cours de diffusion.

Synthèse. L'équation d'évolution de la quantité de matière en A s'écrit alors

$$\frac{dn_A}{dt} = F_{Ae} - F_{As} + v_A r V$$

Débit d'accumulation. La quantité $\frac{dn_A}{dt}$ s'appelle *débit d'accumulation*. En régime stationnaire, cette quantité est nulle.

Appliquons cela à l'exemple du début. En régime stationnaire, on a donc, en notant A ce qui concerne I⁻

$$0 = F_{Ae} - F_{As} - 3rV \quad \Rightarrow \quad F_{Ae}X = 3rV$$

car $F_{As} = F_{Ae}(1 - X)$.

C – Temps de passage.

On appelle *temps de passage* la quantité (homogène à un temps) $\tau = \frac{V}{Q_e}$, où Q_e est le débit de volume entrant **total**.

Remarque : on peut l'interpréter aussi comme le temps nécessaire pour remplir le volume V du réacteur.

Comme la concentration en A dans le flux entrant vaut $C_{Ae} = \frac{F_{Ae}}{Q_e}$, il vient

$$C_{Ae} Q_e X = 3rV \quad \Rightarrow \quad \tau = \frac{C_{Ae} X}{3r}$$

On peut analyser cette relation de plusieurs façons.

- Si l'objectif est d'atteindre un certain taux de conversion X , cette relation permet de dimensionner le réacteur, c'est-à-dire d'en calculer le volume, connaissant le débit d'entrée Q_e .
- Pour un réacteur de volume donné, c'est le débit de volume d'alimentation qui définira le taux de conversion atteint. Ceci peut être mis à profit, théoriquement, pour déterminer une cinétique : en faisant varier Q_e et en mesurant X , on peut tester divers modèles de cinétiques.

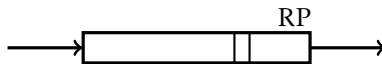
V. Réacteur piston

A – Présentation

Dans un réacteur piston idéal, la progression s'effectue par tranches parallèles qui n'échangent pas de matière entre elles. Par conséquent, le temps de passage est identique pour toutes les entités chimiques. On suppose que les concentrations sont uniformes dans chaque tranche mésoscopique du réacteur piston. Tout se passe comme si le réacteur piston était constitué d'un très grand nombre de RPAC mésoscopiques en cascade.

Des réacteurs tubulaires où l'écoulement est fortement turbulent ou bien des réacteurs avec garnissage sont de bonnes approximations d'un réacteur piston.

Le symbole usuel est le suivant :



B – Bilan de matière

Plutôt que suivre une tranche au cours de son mouvement dans le réacteur et de faire comme s'il s'agissait d'un réacteur fermé parfaitement agité, on va s'intéresser à une tranche mésoscopique, comprise entre les abscisses x et $x + dx$, de volume élémentaire mésoscopique δV . Dans cette optique, la tranche constitue un système ouvert qui se comporte comme un réacteur ouvert parfaitement agité en version miniature.

Puisqu'on se place en régime stationnaire, le terme appelé « débit d'accumulation » est nul. En revanche, il faut tenir compte du fait que le flux molaire en A dépend de l'endroit où on se trouve dans le réacteur, c'est-à-dire que F_A dépend

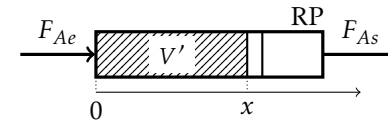
de l'abscisse x .

$$0 = F_A(x) - F_A(x + dx) + v_A r \delta V.$$

Formellement, c'est-à-dire pour simplifier les calculs, on va changer la variable dont dépend F_A . Posons

$$V' = \Sigma x,$$

le volume du réacteur entre l'entrée et l'abscisse x .



Grâce à cette « astuce », ou changement de variable, on réécrit le bilan de matière sous la forme

$$0 = F_A(V') - F_A(V' + \delta V) + v_A r \delta V \implies 0 = -\frac{dF_A}{dV'} + v_A r$$

après un développement de Taylor à l'ordre 1.

On introduit maintenant le taux de conversion X qui est donc une fonction de x ou plutôt de V' :

$$F_A(V') = F_{Ae} (1 - X(V')) \implies \frac{dF_A}{dV'} = -F_{Ae} \frac{dX}{dV'}.$$

En séparant les variables, il vient

$$dV' = \frac{F_{Ae}}{|v_A| r} dX$$

$$V = \int dV' = \int_{X_e}^{X_s} \frac{F_{Ae}}{|v_A| r} dX.$$

car A est un réactif, donc $v_A < 0$.

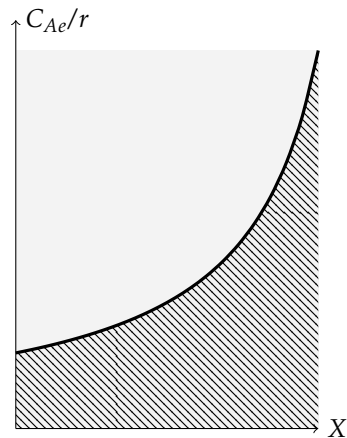
Ici, le réacteur est unique et le taux de conversion de A à l'entrée est supposé nul : $X_e = 0$.

C – Temps de passage

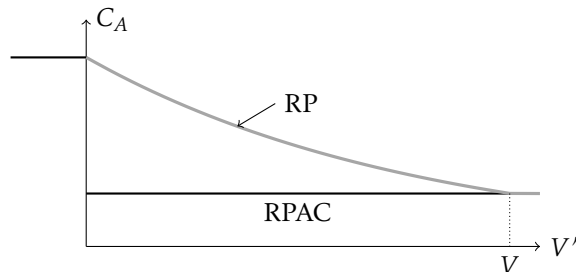
En divisant par le débit de volume à l'entrée du réacteur, on obtient le temps de passage :

$$\tau = \int_0^{X_s} \frac{C_{Ae}}{r} dX.$$

Illustrons graphiquement ce résultat pour une cinétique d'ordre 1 et une équation très simple $A \xrightarrow{k} \text{Produits}$ (donc $\nu_A = -1$).



L'aire sous la courbe représente le temps de passage du réacteur piston, alors que le rectangle en gris clair représente le temps de passage du RPAC pour les mêmes conditions d'entrée et un même taux de conversion en sortie. On constate que $\tau_{RP} < \tau_{RPAC}$. C'est logique car, dans le réacteur parfaitement agité continu, la concentration dans le réacteur est celle de la sortie, inférieure partout à celle de A dans le débit d'alimentation, ce qui réduit la vitesse de réaction.



VI. Étude thermique d'un réacteur ouvert

A – Premier principe

On se place dans le cas d'un RPAC en régime stationnaire. On s'appuie sur le premier principe de la thermodynamique appliqué aux écoulements. Sans refaire la démonstration, on a montré que, entre t et $t + dt$:

$$\delta H_s - \delta H_e = \delta Q + \delta W_u$$

où

- δQ est un éventuel transfert thermique reçu par le milieu, grâce à une régulation thermique par exemple,
- δW_u est le travail fourni par les pièces mobiles (l'agitation mécanique), en général négligé,
- δH_s et δH_e sont les enthalpies des petits volumes mésoscopiques en sortie et en entrée du réacteur.

La difficulté majeure consiste à savoir écrire la variation d'enthalpie. Nous supposons que le réacteur est le siège d'une seule réaction dont la stœchiométrie est connue et écrite formellement $0 = \sum_{i=1}^N \nu_i A_i$. Nous nous intéressons plus particulièrement à un réactif A, de coefficient stœchiométrique ν_A ($\nu_A < 0$ car c'est un réactif) et pour lequel nous pouvons définir le taux de conversion X_A (en sortie) :

$$X_A = \frac{F_{Ae} - F_{As}}{F_{Ae}}.$$

Pour l'entité chimique A_i , le flux molaire de sortie s'écrit alors

$$F_{is} = F_{ie} - \frac{\nu_i}{\nu_A} F_{Ae} X_A.$$

Le tableau suivant fait l'inventaire des flux molaires en entrée et en sortie, ainsi que des conditions thermodynamiques.

	entrée	sortie
température	T_e	T_s
réactifs et produits	F_{ie}	F_{is}
réactifs et produits	$H_{mi}(T_e)$	$H_{mi}(T_s)$
inertes	F_{Ie}	$F_{Is} = F_{Ie} = F_I$
inertes	$H_{mI}(T_e)$	$H_{mI}(T_s)$

Les grandeurs H_{mi} désignent des enthalpies molaires partielles. Nous ferons l'hypothèse de mélanges idéaux.

D'autre part, il est possible que certaines espèces chimiques présentes dans l'écoulement ne participent pas à la réaction. Ainsi, dans un écoulement d'une solution aqueuse d'acide éthanóique, seul l'acide éthanóique sera considéré comme un réactif et l'eau solvant restera inerte ici. Donc les « inertes » désignent les espèces qui ne participent pas à la réaction. C'est la raison pour laquelle le flux molaire des inertes en sortie est identique au flux molaire des inertes en entrée. Ce flux d'inertes peut être le flux majoritaire s'il s'agit du solvant.

Il vient alors

$$\delta H_s - \delta H_e = \sum_{i=1}^N F_{is} dt H_{mi}(T_s) + F_I dt H_{mI}(T_s) - \sum_{i=1}^N F_{ie} dt H_{mi}(T_e) - F_I dt H_{mI}(T_e)$$

$$\frac{\delta H_s - \delta H_e}{dt} = F_I C_{PmI}(T_s - T_e) + \sum_{i=1}^N F_{ie} C_{Pmi}(T_s - T_e) - \frac{F_{Ae} X_A}{\nu_A} \sum_{i=1}^N \nu_i H_{mi}(T_s).$$

Dans le dernier terme de cette dernière relation, nous reconnaissons la définition de l'enthalpie de réaction, **calculée à la température de sortie T_s** :

$$\sum_{i=1}^N \nu_i H_{mi}(T_s) = \Delta_r H^\circ(T_s).$$

Dans le bilan enthalpique écrit plus haut, la cinétique est cachée dans le taux de conversion X_A . Or la cinétique dépend de la température ... Donc les deux points de vue sont couplés.

Finalement, en notant Q le débit de volume de l'écoulement et ρ la masse volumique du fluide, le bilan thermique d'un RPAC s'écrit

$$Q\rho\bar{c}_P(T_s - T_e) - \frac{F_{Ae} X_A}{\nu_A} \Delta_r H^\circ(T_s) = \mathcal{P}_{th} + \mathcal{P}_u$$

où

$$Q\rho\bar{c}_P = F_I C_{PmI} + \sum_{i=1}^N F_{ie} C_{Pmi} \quad \text{avec} \quad \bar{c}_P \text{ en } \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}.$$

et où $\mathcal{P}_{th}$ et $\mathcal{P}_u$ désignent respectivement la puissance thermique ainsi que la puissance mécanique (autre que celle des forces de pression) reçues par le système.

Pour aller plus loin, en pratique, on néglige $\mathcal{P}_u$ et il faut faire des hypothèses sur le mode de fonctionnement du réacteur :

- on désire un fonctionnement isotherme à une certaine température T_s . L'équation bilan ci-dessus permet de savoir quelle puissance thermique $\mathcal{P}_{th}$ le milieu doit recevoir, ce qui permet de dimensionner l'échangeur thermique.
- le réacteur est en marche adiabatique. Dans ce cas, le bilan thermique, associé au bilan de matière, permet de calculer la température en sortie de réacteur ainsi que le taux de conversion.

B – Autre méthode

Nous pouvons arriver au même résultat en adoptant une démarche voisine de celle utilisée pour effectuer un bilan de matière. Dans un réacteur ouvert de type RPAC en régime stationnaire, l'enthalpie totale du volume de contrôle constitué par tout ce qu'il y a à l'intérieur du réacteur est constante au cours du temps. On peut alors écrire le premier principe sous la forme :

$$0 = \text{flux d'enthalpie entrant} - \text{flux d'enthalpie sortant} + \text{transferts}.$$

À quoi correspondent les différents termes ?

- Le flux d'enthalpie entrant est apporté par le courant d'alimentation. Ce dernier comprend des réactifs, des produits peut-être, et éventuellement des constituants inertes comme un solvant. Il s'écrit donc sous la forme :

$$\text{flux d'enthalpie entrant} = \sum_{i=1}^N F_{ie} H_{mi}(T_e) + F_I H_{mI}(T_e).$$

- Le flux d'enthalpie sortant est emporté par le courant sortant. Par analogie avec le flux entrant, il s'écrit :

$$\text{flux d'enthalpie sortant} = \sum_{i=1}^N F_{is} H_{mi}(T_s) + F_I H_{mI}(T_s).$$

- Enfin, les transferts reçus par le système comprennent la puissance thermique échangée avec le système de régulation thermique et une éventuelle puissance utile fournie par le brassage mécanique (si on en tient compte).

Nous retrouvons bien les différents termes du bilan d'enthalpie effectué plus haut.

C – Taux de conversion et température

On se place toujours dans le cadre d'une réaction non renversable d'équation $A \xrightarrow{k} \text{Produits}$, que l'on suppose d'ordre 1 par rapport à A.

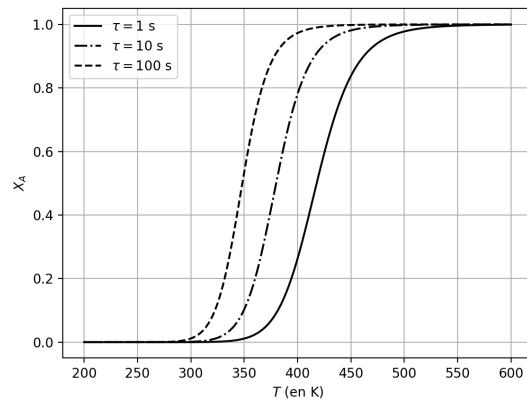
On peut montrer facilement (le faire à titre d'exercice) que le temps de passage est relié au taux de conversion de A par la relation

$$\tau = \frac{X_A}{k(1-X_A)} \quad \text{avec} \quad k(T) = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

En renversant la relation, on trouve l'expression de X_A en fonction de la température et du temps de passage τ :

$$X_A = k_0 \tau \frac{\exp(-E_a/RT)}{1 + k_0 \tau \exp(-E_a/RT)}.$$

À temps de passage τ fixé, on peut représenter graphiquement l'allure de X_A en fonction de la température T . La figure suivante est le résultat d'une simulation dans laquelle nous avons choisi $E_a = 80 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $k_0 = 1,0 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$. Il faut noter ici qu'on ne tient pas du tout compte d'un éventuel changement d'état d'un constituant du mélange réactionnel.



On vérifie ici les comportements limites :

— quand $T \rightarrow 0$, $X_A \rightarrow 0$,

— quand $T \rightarrow +\infty$, $X_A \rightarrow 1$.

D'autre part, à température fixée, le taux de conversion X_A est d'autant plus grand que le temps de passage est grand, ce qui semble tout à fait logique.

D – Recherche de points de fonctionnement

Il s'agit en fait d'une capacité numérique. Nous nous plaçons ici dans le cas d'un RPAC en régime stationnaire et en marche adiabatique. Le modèle est le même qu'à la section précédente.

En plus de la relation établie ci-dessus, on a la relation issue du premier principe : En plus de la relation établie ci-dessus montrant X_A en fonction de T , il existe une autre relation issue du bilan d'énergie :

$$Q\rho\bar{c}_P(T_s - T_e) - \frac{F_{Ae}X_A}{\nu_A}\Delta_r H^\circ(T_s) = 0 \implies X_A = \frac{\nu_A Q\rho\bar{c}_P}{F_{Ae}\Delta_r H^\circ(T_s)}(T_s - T_e).$$

Dans le plan (T, X_A) , ceci se traduit graphiquement par des segments de droite dont la pente est définie par le coefficient $\gamma = \frac{\nu_A Q\rho\bar{c}_P}{F_{Ae}\Delta_r H^\circ(T_s)}$.

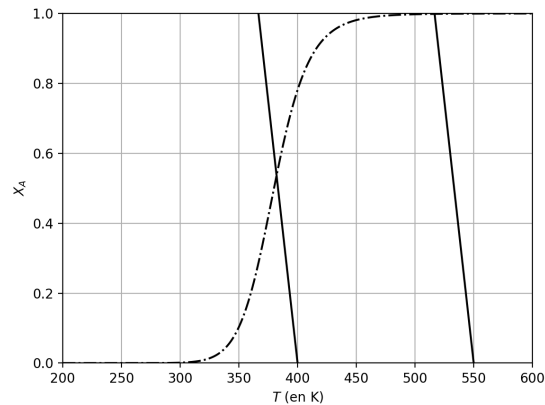
$$\gamma = \frac{\nu_A Q\rho\bar{c}_P}{F_{Ae}\Delta_r H^\circ(T_s)} = \frac{\nu_A \rho\bar{c}_P}{C_{Ae}\Delta_r H^\circ(T_s)}$$

Deux cas se présentent :

- si la réaction est endothermique, alors $\gamma < 0$, car $\Delta_r H^\circ(T_s) > 0$ et $\nu_A < 0$;
- si la réaction est exothermique, alors $\gamma > 0$.

Le point de fonctionnement du réacteur est alors à l'intersection des deux courbes issues du bilan de matière et du bilan d'énergie. Il est important de noter que la courbe déduite du bilan d'énergie est indépendante du temps de passage.

Cas endothermique : Pour un temps de passage donné et un taux de conversion souhaité, le bilan thermique permet de connaître la température nécessaire à l'entrée. On constate sans surprise que plus la température à l'entrée du réacteur est élevée, plus le taux de conversion est élevé.

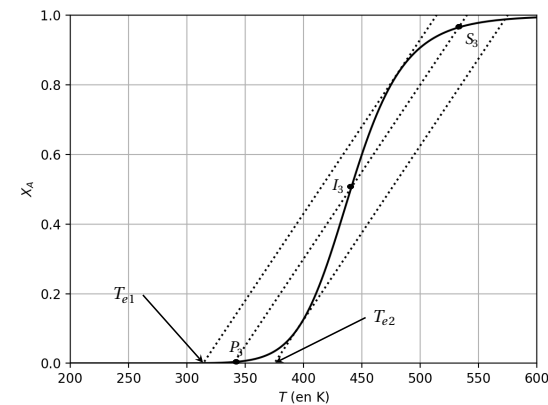


Cas exothermique. La situation est nettement plus complexe. On peut voir graphiquement et on pourrait le montrer avec des calculs assez fastidieux que la courbe issue du bilan matière et qui dépend de la cinétique admet un point d'inflexion. La pente y est maximale. Notons $\alpha = \left(\frac{dX_A}{dT} \right)_{max}$ la valeur maximale de cette pente. Examinons les différents cas qui peuvent se présenter.

Quand la réaction est faiblement exothermique ou quand le réactif A est très peu concentré, on peut avoir $\gamma > \alpha$. Alors il n'existe qu'un seul point de fonctionnement et il faut que la température à l'entrée du réacteur soit assez grande pour que le taux de conversion en sortie soit intéressant.

Quand la réaction est fortement exothermique, on peut avoir $\gamma < \alpha$. Beaucoup de situations variées peuvent se produire, selon le choix de la température T_e :

- $T_e < T_{e1}$: il n'existe qu'un seul point d'intersection donc un seul point de fonctionnement. L'inconvénient est que le taux de conversion est voisin de 0.
- $T_e > T_{e2}$: il n'existe à nouveau qu'un seul point de fonctionnement, mais, cette fois, le taux de conversion est très élevé. Ce point est spontanément atteint et on dit qu'il y a *auto-allumage* du réacteur. C'est la situation recherchée en général.
- $T_{e1} < T_e < T_{e2}$: il existe 3 points d'intersection donc, *a priori*, trois points de fonctionnement possibles.



Dans ce dernier cas, seuls les points P_3 et S_3 sont stables alors que le point I_3 est instable. Pour fonctionner au point S_3 , l'astuce consiste à préchauffer le réacteur à une température supérieure à T_{I_3} .

Essayons d'examiner cette situation de plus près. Imaginons que l'on augmente progressivement la température depuis une température T_e inférieure à T_{e1} , jusqu'à une température supérieure à T_{e2} , puis que l'on revienne à la température initiale. Qu'observe-t-on ?

- Dans un premier temps, le taux de conversion reste faible et la température du point de fonctionnement reste voisine de celle de l'alimentation.
- Ensuite, le système «saute» à un taux de conversion élevé et la température de sortie est brutalement beaucoup plus élevée. Sur la simulation, on voit que la variation de température est d'environ 200 K ! Même si le réacteur est conçu pour travailler à de fortes températures, c'est cette variation brutale qui peut être délicate à supporter.
- Sur la phase retour, le taux de conversion reste élevé jusqu'à ce que la température d'alimentation redevienne inférieure à T_{e1} .

On observe alors un cycle d'hystérésis.

Il est à noter que les cas $T_e = T_{e1}$ et $T_e = T_{e2}$ sont juste des cas frontières.