

PROCÉDÉS INDUSTRIELS CONTINUS

Programme officiel

Notions et contenus	Capacités exigibles
<p>D'un protocole de laboratoire à un procédé industriel Opérations unitaires d'un procédé.</p> <p>Procédés discontinus. Procédés continus en régime stationnaire : débit de matière en masse et en quantité de matière, bilan de matière.</p>	<p>Exploiter un schéma de procédé légendé. Identifier un procédé continu ou discontinu. Effectuer un bilan de matière global ou sur une seule espèce pour une opération unitaire d'un procédé continu de caractéristiques données.</p>
<p>Cinétique de transformations en réacteur chimique ouvert. Modèle du réacteur parfaitement agité continu en régime stationnaire dans le cas d'un écoulement de débits en volume égaux à l'entrée et à la sortie ; dimensionnement du réacteur.</p> <p>Taux de conversion d'un réactif. Temps de passage.</p>	<p>Effectuer un bilan de matière pour un réacteur parfaitement agité continu. Relier le taux de conversion du réactif au temps de passage pour une transformation modélisée par une réaction de loi de vitesse donnée. Estimer le dimensionnement d'un réacteur parfaitement agité continu pour un taux de conversion et un débit de matière donnés.</p>
<p>Modèle du réacteur chimique en écoulement piston isotherme en régime stationnaire dans le cas de débits en volume égaux à l'entrée et à la sortie du réacteur ; dimensionnement du réacteur.</p>	<p>Établir un bilan de matière pour un réacteur en écoulement piston. Relier le taux de conversion en sortie d'un réacteur en écoulement piston et le temps de passage pour une transformation modélisée par une loi de vitesse d'ordre 1. Estimer le dimensionnement d'un réacteur en écoulement piston pour un taux de conversion et un débit de matière donné.</p>
<p>Étude thermique d'un réacteur chimique ouvert Bilan énergétique sur un réacteur parfaitement agité continu en régime stationnaire dans le cas de débits en volume égaux à l'entrée et à la sortie. Sécurité des réacteurs : flux thermique et régulation de température.</p>	<p>Effectuer un bilan énergétique sur un réacteur parfaitement agité continu en régime stationnaire. Déterminer la température de fonctionnement d'un réacteur parfaitement agité continu de caractéristiques données dans l'hypothèse d'une transformation adiabatique. Déterminer le flux thermique échangé par un réacteur parfaitement agité dans des conditions de fonctionnement données. Capacité numérique : à l'aide d'un langage de programmation, déterminer le(s) point(s) de fonctionnement (température et taux de conversion) d'un réacteur parfaitement agité continu siège d'une transformation modélisée par une réaction unique et en discuter la stabilité.</p>

Pré-requis :

- ▷ Grandeurs de réaction (T3).
- ▷ Évolution temporelle d'un système siège d'une transformation chimique (PCSI).

📍 Aux concours ces dernières années :

À l'écrit : tout nouveau (depuis 2022) donc peu de recul.

* 2024 : Centrale, CCINP, ENS Lyon.

* 2023 : Centrale seulement.

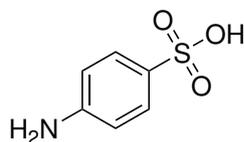
À l'oral : pas de recul.

Plan du cours

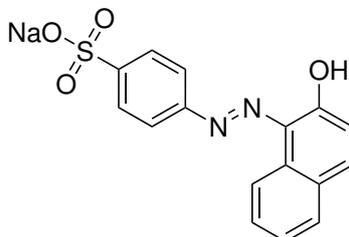
Introduction	3
I. Du laboratoire au procédé industriel	3
I.1 Notion d'opération unitaire	3
I.2 Débits	5
I.3 Cas du régime stationnaire	7
I.4 Réacteurs continus	8
II. Étude cinétique des transformations en réacteur ouvert	11
II.1 Réacteur continu parfaitement agité (RCPA)	12
II.2 Réacteur piston (RP)	17
III. Étude thermodynamique d'un RCPA	20
III.1 Application du premier principe de la thermodynamique	20
III.2 Bilan thermique	20
III.3 Fonctionnement adiabatique	23
III.4 Transformation endothermique	23
III.5 Transformation exothermique	24
III.6 Fonctionnement en présence d'un flux thermique	31
Synthèse	34

Introduction

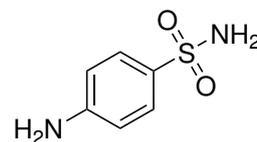
L'acide sulfanilique est un précurseur de nombreux colorants ainsi que de principes actifs de médicaments.



acide sulfanilique

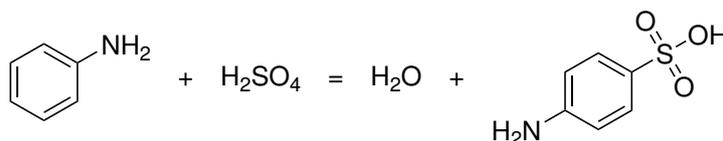


2-naphtol orange, colorant azoïque
utilisé pour la teinture de la laine



sulfanilamide, principe
actif antibactérien

L'acide sulfanilique est synthétisé industriellement à partir d'aniline et d'acide sulfurique à hauteur de **20 millions de tonnes par an!**

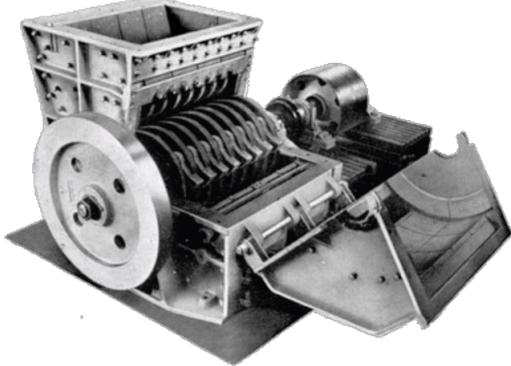


Pour obtenir de telles quantités, l'acide sulfanilique est synthétisé **industriellement** dans des réacteurs dont les dimensions ont une toute autre échelle que celle rencontrée dans les laboratoires. En effet, jusqu'ici, la chimie étudiée en PCSI puis PC mettait en jeu des quantités de matières de l'ordre de quelques moles, des masses de l'ordre de quelques grammes et des volumes au maximum de l'ordre du litre. Il s'agit, dans ce chapitre, d'adapter nos connaissances à des échelles tout à fait différentes : à des **réacteurs de plusieurs mètre-cubes**, des **masses de l'ordre de la tonne** et dont les **flux de matières sont continus**.

I. Du laboratoire au procédé industriel

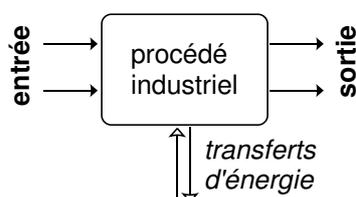
I.1 Notion d'opération unitaire

Un procédé industriel peut être décrit comme la combinaison d'un nombre restreint d'**unités opérationnelles** ayant chacune leur finalité propre comme : la synthèse, la distillation, la séparation, le mélange, etc. Les opérations élémentaires réalisées dans ces unités sont nommées **opérations unitaires**.

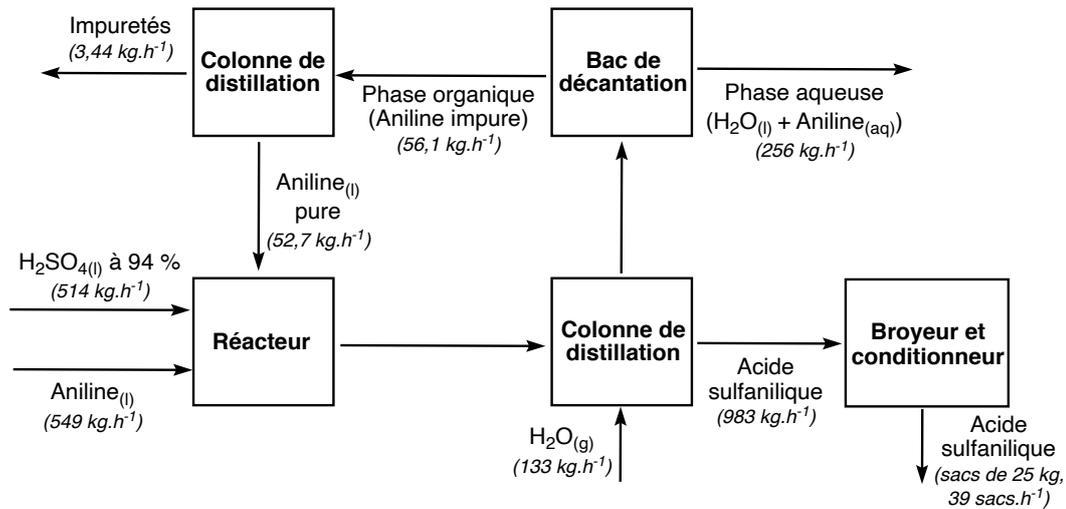
opération	exemple
<p>Préparation, conditionnement et acheminement des matières premières (réactifs) : il s'agit, en général, d'opérations unitaires de nature physique.</p>	 <p><i>broyeur à marteaux</i></p>
<p>Transformation chimique des réactifs en produits : c'est le cœur du procédé, réalisé dans le réacteur</p>	 <p><i>réacteur industriel de 15 m³</i></p>
<p>Séparation, purification et conditionnement des produits : il s'agit là encore, en général, d'opérations unitaires de nature physique.</p>	 <p><i>sécheur à lit fluidifié</i></p>

☛ **Remarque** : il peut exister des **boucles de rétroaction**, par exemple la ré-injection de réactifs n'ayant pas réagi à l'entrée d'un réacteur comme c'est le cas dans la synthèse de l'acide sulfanilique.

Au cours de chaque opération unitaire, la matière peut subir un ensemble de **transformations chimiques et physiques** et/ou des **transferts d'énergie** avec l'extérieur.



Exemple : ci-après est schématisé le procédé industriel complet de la synthèse de l'acide sulfanilique.



I.2 Débits

En chimie industrielle, les réactifs et les produits sont en **écoulement** afin de rendre le processus efficace. Plutôt que de parler de quantité de matière ou de masse en espèces chimiques, il convient dans ce chapitre de parler plutôt de **débits**.

Définition : débits massique et molaire

De manière générale, le **débit molaire** est la quantité de matière qui passe à travers une surface S par unité de temps (δn pendant dt) :

$$D(S, t) = \frac{\delta n}{dt}$$

Unité : $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$

De manière générale, le **débit massique** est la masse qui passe à travers une surface S par unité de temps (δm pendant dt) :

$$D_m(S, t) = \frac{\delta m}{dt}$$

Unité : $\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$

Les flux de matière entrant et sortant d'une espèce A au cours de **chaque opération unitaire** sont caractérisés par des **débits massiques** $D_{m,A}$ ou des débits molaires D_A . Les débits correspondent alors soit à l'entrée de l'opération, indicés par « e » soit à la sortie de l'opération, indicés dans ce cas par « s ». En notant M_A la masse molaire de A , viennent alors les définitions suivantes.

Définitions : débits molaire et massiques d'une espèce A

	en entrée	en sortie	unité
débit massique de A	$D_{m,A}^e = \left(\frac{\delta m_A}{dt}\right)^e$	$D_{m,A}^s = \left(\frac{\delta m_A}{dt}\right)^s$	kg·s ⁻¹
débit molaire de A	$D_A^e = \left(\frac{\delta n_A}{dt}\right)^e = \frac{D_{m,A}^e}{M_A}$	$D_A^s = \left(\frac{\delta n_A}{dt}\right)^s = \frac{D_{m,A}^s}{M_A}$	mol·s ⁻¹

Il est également possible de définir les débits massiques globaux et les débits molaires globaux, pouvant alors être reliés aux débits molaires et massiques de chaque espèce A via les fractions molaires x_A et les fractions massiques w_A .

Définitions : débits molaire et massiques globaux

	en entrée	en sortie	unité
débit massique global	$D_m^e = \sum_i D_{m,i}^e$ $D_{m,A}^e = w_A D_m^e$	$D_m^s = \sum_i D_{m,i}^s$ $D_{m,A}^s = w_A D_m^s$	kg·s ⁻¹
débit molaire global	$D^e = \sum_i D_i^e$ $D_A^e = x_A D^e$	$D^s = \sum_i D_i^s$ $D_A^s = x_A D^s$	mol·s ⁻¹

Application 1 : calculs de débits

En reprenant le cas de la synthèse de l'acide sulfanilique, calculer les grandeurs suivantes :

1. Débit massique global entrant dans le réacteur.
2. Débit massique de H_2SO_4 entrant dans le réacteur.
3. Débit molaire d'aniline en entrée de réacteur ($M_{\text{An}} = 93 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$).
4. Fraction massique en aniline de la phase organique en sortie de décantation.
5. Débit molaire en eau entrant dans le réacteur.
6. Débit molaire en H_2SO_4 ($M = 98 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) entrant dans le réacteur.

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

I.3 Cas du régime stationnaire

Dans la suite du cours, le cas du régime stationnaire sera systématique hors démarrage ou arrêt de l'installation. Cela nécessite un léger rappel de physique...

Définition : régime stationnaire

Un écoulement est dit **stationnaire** (ou permanent) dans un référentiel d'étude \mathcal{R} si, dans ce référentiel, l'ensemble des grandeurs sont indépendantes du temps :

$$\frac{\partial \cdot}{\partial t} = 0$$

Un **bilan élémentaire** sur la masse au sein du réacteur, entre la date t et la date $t + dt$, donne :

.....

En régime stationnaire, ce bilan devient :

.....

Conséquence

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

$$D_m^e = D_m^s$$

Si l'opération n'est pas une transformation chimique, le débit molaire se conserve également. Si il s'agit d'une transformation chimique, le débit molaire n'a aucune raison d'être conservé, sauf si la variation de quantité de matière est nulle lors de la réaction :

$$\sum_i \nu_i = 0 \Rightarrow D^e = D^s$$

I.4 Réacteurs continus

I.4.a Avancement par unité de temps

Au sein d'un **réacteur** a lieu la transformation de réactifs en produits, modélisée par une ou plusieurs réaction(s) chimique(s). Ce réacteur est **ouvert** dans l'industrie. L'alimentation en réactifs et la récupération des produits a donc lieu **en continu**.

Définition : avancement par unité de temps

L'**avancement par unité de temps** correspond à l'**avancement** de la réaction pendant la durée élémentaire dt :

$$\dot{\xi} = \frac{d\xi}{dt}$$

Unité : $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$

I.4.b Taux de conversion

Le taux de conversion, lui est défini par rapport au réactif limitant :

Définition : taux de conversion pour un réacteur ouvert

Le **taux de conversion** est défini comme le rapport de l'**avancement par unité de temps** sur l'**avancement maximal par unité de temps** :

$$\alpha = \frac{\dot{\xi}}{\dot{\xi}_{\max}}$$

Unité : sans unité

✍ Application 2 : tableau d'avancement en débit

➤ Établir un tableau d'avancement pour la réaction de synthèse de l'acide sulfanilique à l'aide des débits molaires et de l'avancement par unité de temps d'une part, puis à l'aide des débits molaires et du taux de conversion d'autre part.

.....
.....
.....

.....
.....
.....

.....
.....
.....

I.4.c Débit volumique

Dans le cadre du programme, les **hypothèses** suivantes sont supposées respectées :

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

Définition : débit volumique

Le **débit volumique**, noté D_V , correspond au volume de liquide passant à travers une surface S par unité de temps (volume δV pendant dt).

$$D_V(S, t) = \frac{\delta V}{dt}$$

Unité : $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ou $\text{L} \cdot \text{s}^{-1}$

Repartons du bilan élémentaire massique :

.....

En régime stationnaire :

.....

.....

Conséquence

En régime stationnaire, si la **masse volumique du fluide est constante**, le débit volumique se conserve :

$$D_V^e = D_V^s = \text{constante}$$

Le débit volumique peut facilement être relié au débit molaire :

.....

.....

.....

Conclusion : relation entre débit molaire et débit volumique

$$D_A^e = D_V [A]^e \quad \text{et} \quad D_A^s = D_V [A]^s$$

où $[A]^e$ et $[A]^s$ sont les concentrations volumiques de A respectivement en entrée et en sortie de réacteur (en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

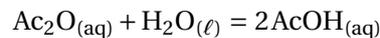
Par ailleurs, il est possible de relier le débit massique global au débit volumique global grâce à la masse volumique, toujours supposée constante :

$$D_m = \rho D_V$$

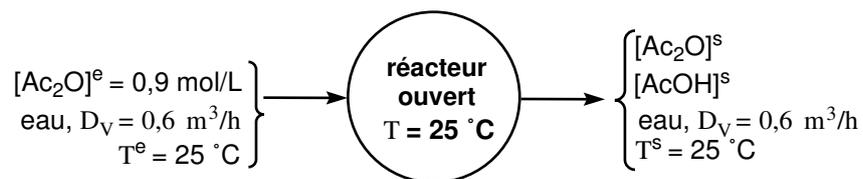
II. Étude cinétique des transformations en réacteur ouvert

Dans cette partie, on suppose que le réacteur fonctionne en évolution **isotherme** : la température d'entrée T^e est **égale** à la température de sortie T^s et égale à la température T au sein du réacteur.

On étudie la réaction d'hydrolyse de l'anhydride acétique dans un réacteur continu fonctionnant en **régime stationnaire**.



La réaction se déroule à 25°C . Le réacteur est alimenté par une solution aqueuse d'anhydride acétique à la concentration $[\text{Ac}_2\text{O}] = 0,90 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ avec un débit volumique de $0,60 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$.



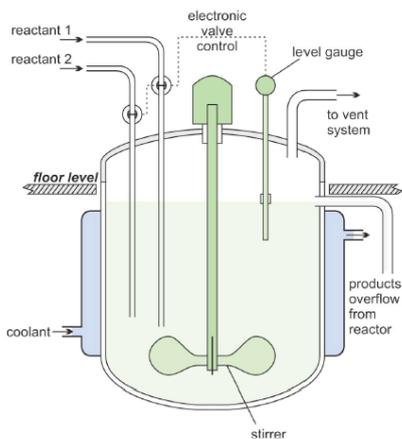
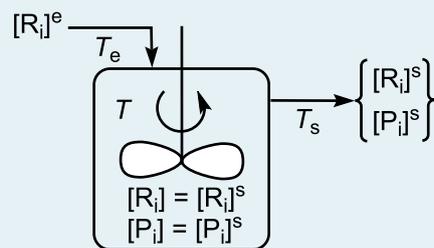
II.1 Réacteur continu parfaitement agité (RCPA)

Définition : RCPA

Un *réacteur continu parfaitement agité* (RCPA) est un **réacteur ouvert** de volume V dont l'**agitation est idéale** assurant une **composition uniforme** au sein du réacteur. La concentration en réactifs R_i et en produits P_i est égale à leur concentration en sortie de réacteur.

$$[R_i] = [R_i]^s \quad \text{et} \quad [P_i] = [P_i]^s$$

$$T = T^s$$



II.1.a Bilan de matière dans un RCPA

Le **dimensionnement** de l'installation consiste à **optimiser le volume du réacteur** et le **débit volumique du fluide** introduit en entrée. Ces deux paramètres ont une influence sur la concentration de réactifs en sortie, devant être **minimisés** afin d'obtenir le **taux de conversion le plus élevé possible**.

Le bilan de matière sur la quantité de Ac_2O donne :

.....

.....

.....

Le « nouveau » terme $dn_{Ac_2O}^r < 0$ correspond à la quantité de Ac_2O qui **disparaît** du fait de la transformation chimique entre la date t et la date $t + dt$.

En régime stationnaire :

.....

.....

.....

.....

Par définition de la vitesse de réaction $v_r(t)$:

.....

.....

.....

.....

Définition : temps de passage

Le **temps de passage**, noté τ , est le **temps nécessaire** pour que passe dans le réacteur un volume de fluide égal au **volume total du réacteur**.

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

Unité : s

Afin de déterminer l'expression de la concentration en sortie de réacteur, il faut connaître la **loi de vitesse** associée à la réaction.

II.1.b Cas d'une réaction d'ordre 1 (cas fréquent)

La réaction d'hydrolyse de l'anhydride acétique présente un ordre apparent de 1 par rapport à Ac_2O et une constante de vitesse $k = 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ à 25 °C.

La vitesse peut donc s'exprimer en fonction de la concentration en sortie de réacteur :

.....

.....
.....
Exprimons à présent α , son taux de conversion :

.....
.....
.....
.....
.....
.....

 **Application 3 : dimension du réacteur**

 Calculer le volume V du réacteur pour obtenir un taux de conversion en Ac_2O de 97 %.

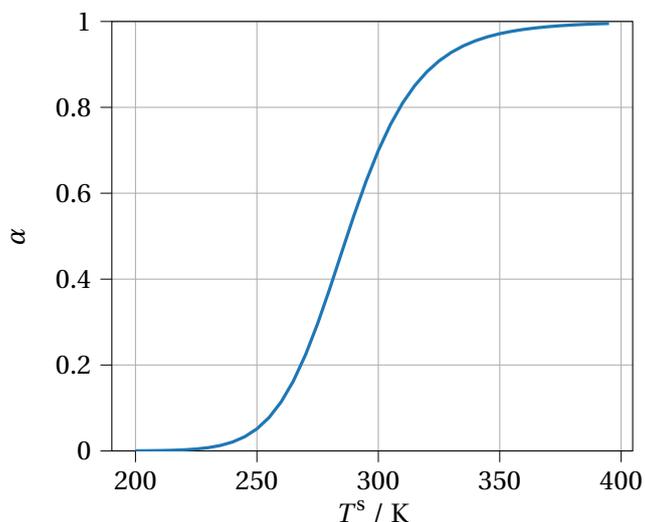
.....
.....
.....

Par ailleurs, le taux de conversion est dépendant de la température T^s en sortie de réacteur. En effet, la relation d'ARRHÉNIUS s'écrit :

.....

Il est alors possible de tracer le taux de conversion α de la réaction en fonction de la température en sortie de réacteur T^s à l'aide d'un léger programme Python :

```
1 import numpy as np
2 import matplotlib.pyplot as plt
3
4 Ea = 46.9e3 #J/mol
5 A = np.exp(12.74) #s-1
6 DV = 1 #L/s
7 V = 1000 #L
8 tau = V/DV
9 R = 8.314 #J/K/mol
10
11 def alpha(T):
12     return A*tau*np.exp(-Ea/(R*T))/(1+A*tau*np.exp(-Ea/(R*T)))
13
14 lsT = [k for k in range(200,400,5)]
15 lsalpha = [alpha(T) for T in lsT]
16
17 plt.plot(lsT,lsalpha)
18 plt.grid()
19 plt.ylabel('\alpha',size = 15)
20 plt.xlabel("$T^{\mathrm{s}}/\text{K}$",size = 15)
21 plt.ylim((0,1))
22 plt.show()
```



Ainsi, plus la température de sortie est faible, plus le taux de conversion est faible voire nul. Lorsque la température est plus élevée, le taux de conversion augmente (la réaction a lieu) puis plafonne lorsque la température est suffisamment haute pour que tous les réactifs soient instantanément convertis dès leur entrée dans le réacteur.

II.1.c Cas d'une réaction d'ordre différent de 1

Pour une transformation irréversible de la forme $R = P$ dont la constante de vitesse est notée k , le bilan de matière réalisé en taux de conversion donne :

$$\alpha [R]^e = \nu \tau$$

ordre de la réaction	relation entre τ et α
0	$\alpha [R]^e = k\tau$ <p>La valeur de τ ou celle de α est alors facilement déduite.</p>
2	$\alpha [R]^e = k ([R]^s)^2 \tau$ $\Rightarrow \alpha [R]^e = k ([R]^e)^2 (1 - \alpha)^2 \tau$ $\Rightarrow \alpha = k [R]^e (1 - \alpha)^2 \tau$ <p>La valeur de τ est facilement déduite connaissant celle de α. Pour déterminer la valeur de α connaissant celle de τ, il faut résoudre une équation du second degré.</p>

Application 4 : enzyme

Une enzyme E catalyse la fermentation d'un substrat A pour produire un composé B. Cette transformation est modélisée par la réaction d'équation $A = B$.

Le flux d'entrée est caractérisé par un débit volumique constant $D_V = 25 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ et une concentration en réactif $C_A^e = 2,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

La transformation au sein du réacteur se déroule en régime stationnaire. La réaction de fermentation n'admet pas d'ordre et la vitesse de disparition de A s'exprime de la manière suivante :

$$v = \frac{0,1C_A}{1 + 0,5C_A}$$

➤ Proposer un volume du RCPA nécessaire pour qu'il ne reste que 5 % du réactif A en sortie.

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

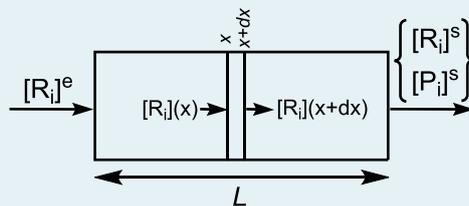
.....

.....

II.2 Réacteur piston (RP)

Définition : réacteur piston (RP)

Un **réacteur piston** est un réacteur ouvert de longueur L et de section S dans lequel la matière progresse par **tranches parallèles** comme un piston dans un cylindre. Les **tranches n'échangent pas de matière** en elles si bien qu'au niveau d'une tranche, **la situation se ramène à celle d'un RCPA** de longueur dx et de section S .



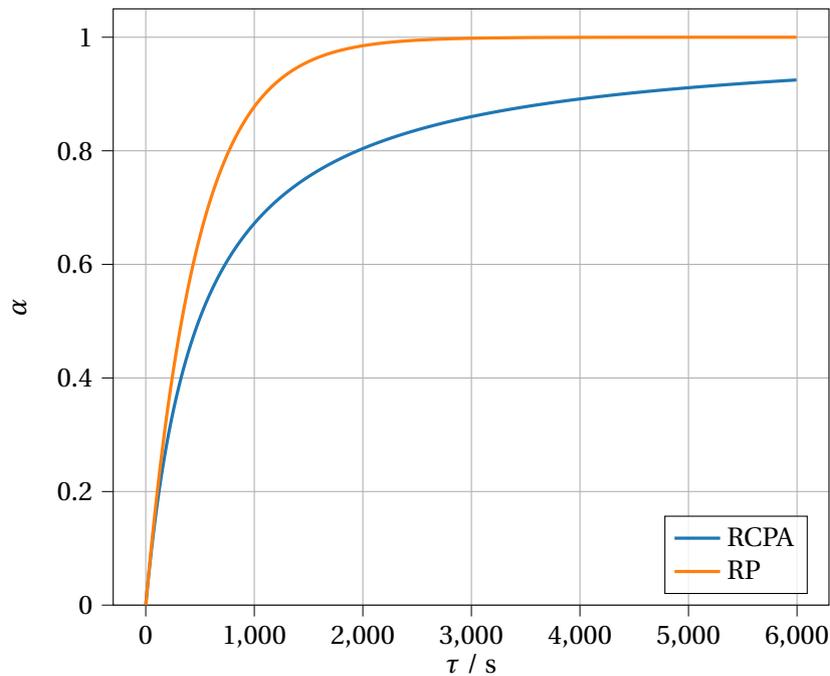
II.2.a Bilan de matière dans un RP pour une réaction d'ordre 1

En reprenant l'exemple de l'hydrolyse de l'anhydride acétique, on réalise un bilan de matière sur le réactif Ac_2O au niveau d'une tranche infiniment mince comprise entre x et $x + dx$ qui est considérée comme parfaitement agitée.

II.2.b Comparaison du RCPA et du RP

Pour comparer l'efficacité des deux réacteurs, on peut tracer le taux de conversion α en fonction du temps de passage τ pour la réaction d'hydrolyse de l'anhydride acétique (réaction d'ordre 1). Ce tracé s'effectue à l'aide du code suivant :

```
1 import numpy as np
2 import matplotlib.pyplot as plt
3
4 Ea = 46.9e3 #J/mol
5 A = np.exp(12.74) #s-1
6 DV = 1 #L/s
7 V = 1000 #L
8 # tau = V/DV
9 R = 8.314 #J/K/mol
10 T= 298
11 k = 0.0021
12
13 def alphaRCPA(tau):
14     return A*tau*np.exp(-Ea/(R*T))/(1+A*tau*np.exp(-Ea/(R*T)))
15
16 def alphaRP(tau):
17     return 1-np.exp(-k*tau)
18
19 lstau = [k for k in range(0,6000,5)]
20 lsalphatRCPA = [alphaRCPA(tau) for tau in lstau]
21 lsalphaRP = [alphaRP(tau) for tau in lstau]
22
23 plt.plot(lstau,lsalphatRCPA, '--', label='RCPA')
24 plt.plot(lstau,lsalphaRP, label='RP')
25 plt.grid()
26 plt.legend()
27 plt.ylabel('$\alpha$',size = 15)
28 plt.xlabel("$\tau$/s",size = 15)
29 plt.ylim(0,1.05)
30 plt.show()
```



Le graphique montre que pour obtenir une même valeur du taux de conversion en sortie, un RP nécessite un temps de passage inférieur par rapport à un RCPA, c'est-à-dire un volume de réacteur moindre pour le même débit volumique. Ce résultat se retrouve pour toutes les réactions d'ordre supérieur à 0.

Conclusion

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

Cependant, même si le RP est plus efficace que le RCPA du point de vue de la conversion, il est à noter que sa **maintenance est plus compliquée** que celle du RCPA et que le **contrôle des échanges thermiques** de manière homogène tout au long du cylindre peut s'avérer délicat.

III. Étude thermodynamique d'un RCPA

L'hypothèse d'une transformation isotherme est abandonnée. La température en sortie de réacteur T^s n'est donc plus égale à la température T^e . Le but de cette partie est d'estimer T^s pour une température d'entrée T^e donnée en appliquant le premier principe de la thermodynamique.

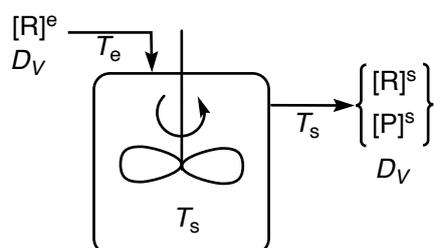
III.1 Application du premier principe de la thermodynamique

III.2 Bilan thermique

L'objet d'étude est une réaction au cours de laquelle le réactif R réagit en solution aqueuse pour donner un produit P.

Tableau d'avancement :

Schéma de principe :



Hypothèses :

- Seuls les travaux des **forces de pression** sont pris en compte.
- Le liquide est supposé incompressible.
- Le système étudié est un système élémentaire de volume dV entrant dans le réacteur entre t et $t + dt$.

Application du premier principe de la thermodynamique :

.....

.....

.....

Cycle thermodynamique :

Variation élémentaire d'enthalpie du système :

.....

.....

.....

Étape physique :

.....

.....

.....

.....

.....

.....

Étape chimique :

Propriété : approximation d'Ellingham (rappel)

L'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ et l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ$ sont indépendantes de la température :

- sur une **plage de température peu large**;
- si **aucun changement d'état** ne se produit sur la plage de température considérée.

.....

.....

.....

.....

.....

.....

Conclusion

L'équation thermochimique du RCPA s'écrit :

$$\mathcal{P}_{\text{th}} = D_V \left(\Delta_r H^\circ \alpha [\text{R}(\text{aq})]^e + \rho_{\text{eau}} c_{p,\text{eau}}^\circ (T^s - T^e) \right)$$

III.3 Fonctionnement adiabatique

Lorsque le réacteur est **calorifugé**, la transformation subie par le système peut être supposée **adiabatique** si bien que $\mathcal{P}_{\text{th}} = 0$. Ainsi :

Or, le taux de conversion α est lui-même fonction de T^s :

Un système de **deux équations** (l'une thermochimique, l'autre cinétique) à **deux inconnues** (α et T^s) est alors obtenu. Il est alors possible de reporter l'expression de α de l'équation cinétique dans l'équation thermochimique pour trouver T^s . Cependant, une **résolution graphique** est plus adéquate car elle permet de trouver l'expression du taux de conversion en sortie de réacteur α^s .

Ainsi, il faut :

- Porter sur un même graphique $\alpha = f(T)$ la courbe correspondant à l'équation thermochimique et celle correspondant à l'équation cinétique dont les équations sont :

$\alpha_{\text{th}}(T) = -\frac{\rho_{\text{eau}} c_{p,\text{eau}}^\circ}{\Delta_r H^\circ [\text{R}(\text{aq})]^e} (T - T^e)$	droite de pente $-\frac{\rho_{\text{eau}} c_{p,\text{eau}}^\circ}{\Delta_r H^\circ [\text{R}(\text{aq})]^e}$	« courbe thermochimique »
$\alpha_{\text{cin}}(T) = \frac{A\tau \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_a}{RT}\right)}{1 + A\tau \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_a}{RT}\right)}$	courbe sigmoïde	« courbe cinétique ».

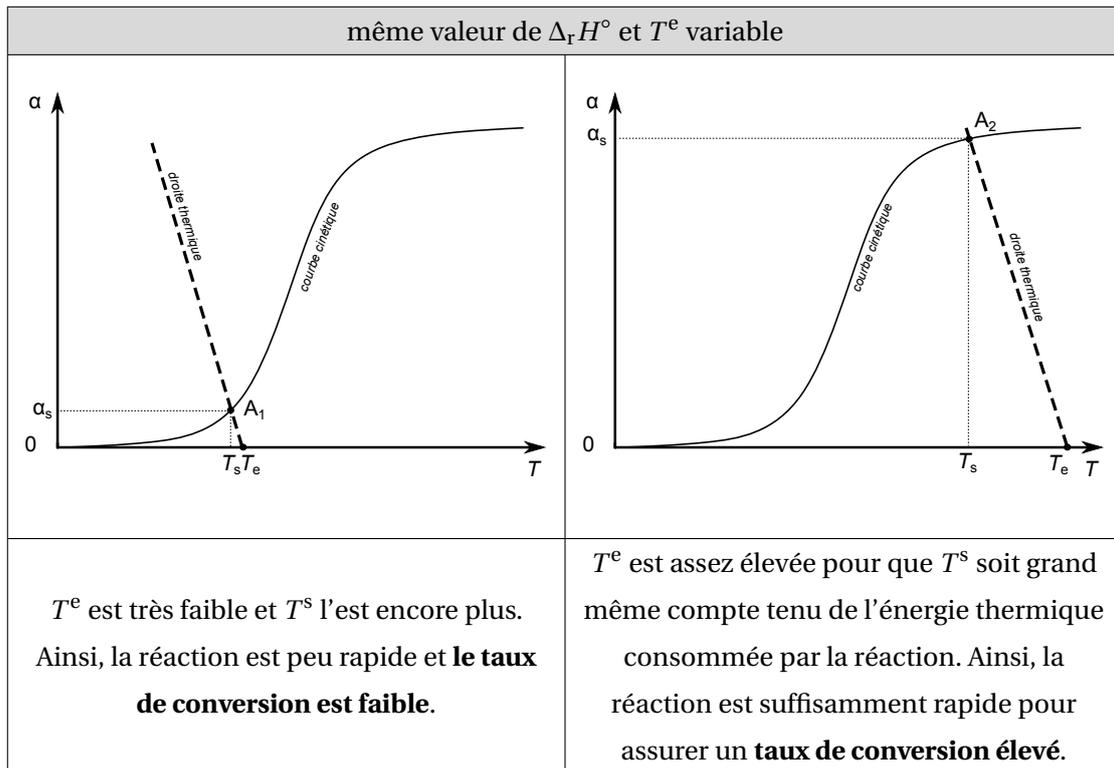
- Déterminer les coordonnées du ou des points d'intersection (α^s, T^s) des deux courbes. Ces points sont appelés **points de fonctionnement du réacteur**.

Définition : point de fonctionnement d'un réacteur

Le **point de fonctionnement** d'un réacteur est le (ou les) point(s) du graphique $\alpha = f(T)$ sur le(s)quel(s) la courbe **cinétique** et la courbe **thermochimique** se **croisent**.

III.4 Transformation endothermique

Pour une transformation **endothermique**, $\Delta_r H^\circ < 0$ donc la pente de la droite est négative. C'est principalement la valeur de T^e qui détermine celle du taux de conversion en sortie α^s .



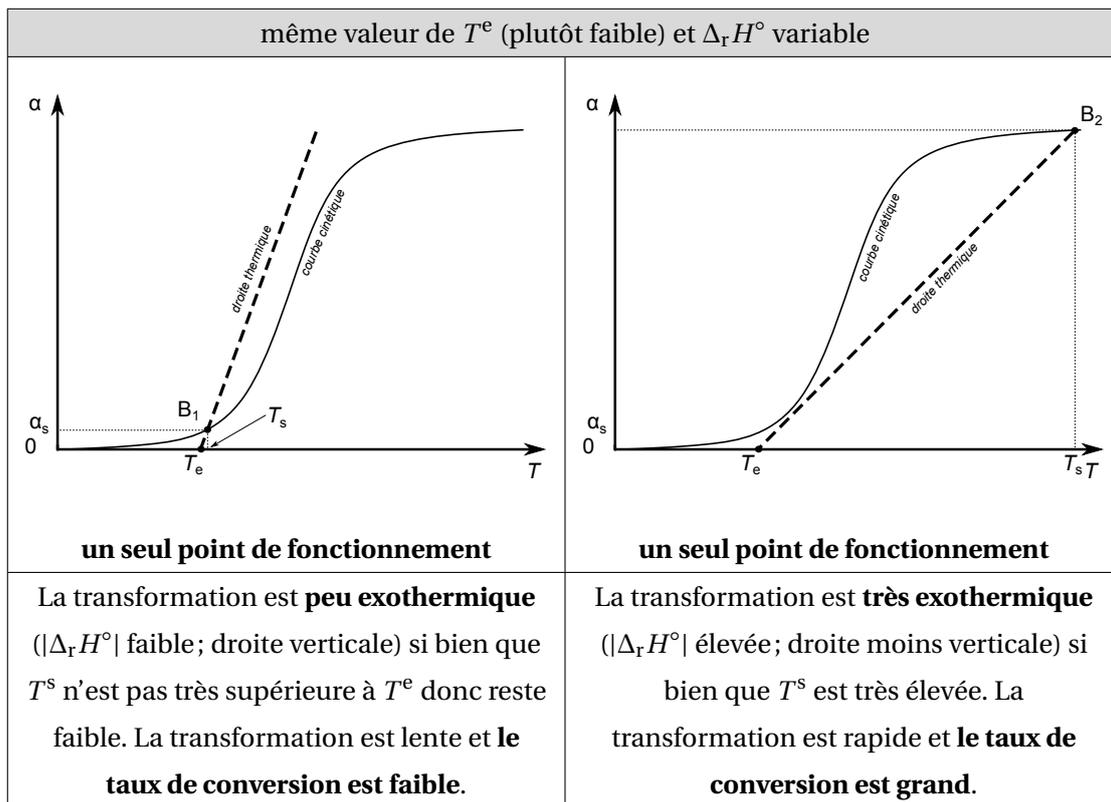
🗨 **Remarque :** sur les deux graphiques précédents, $T^s < T^e$, ce qui est attendu puisqu'une réaction endothermique consomme de l'énergie thermique.

III.5 Transformation exothermique

Pour une transformation **exothermique**, $\Delta_r H^\circ > 0$ donc la pente de la droite est positive. Dans tous les cas, la **température de sortie est supérieure à la température d'entrée** du fait du **transfert thermique libéré** par la réaction. Il y a deux cas de figure à prendre en compte selon qu'il y a un seul ou plusieurs points de fonctionnement possibles.

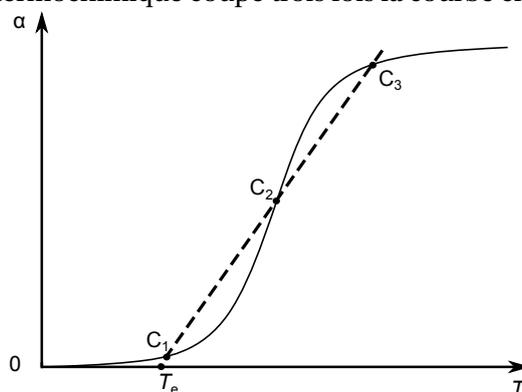
III.5.a Système à un unique point de fonctionnement

Dans ce cas, la droite thermochimique coupe une seule fois la courbe cinétique.



III.5.b Système à plusieurs points de fonctionnement

Dans ce cas, la droite thermochimique coupe trois fois la courbe cinétique.



Propriété : stabilité d'un point de fonctionnement

Un **point de fonctionnement** est considéré comme **stable** si toute l'énergie thermique libérée par la réaction chimique est **absorbée** par le milieu réactionnel.

Autrement dit, en se ramenant aux puissances, la condition de stabilité d'un point de fonctionnement consiste à dire que si la température varie peu, la puissance libérée par la réaction chimique ne doit pas dépasser la puissance absorbée :

$$\frac{d|\mathcal{P}_\varphi|}{dT} > \frac{d|\mathcal{P}_\chi|}{dT}$$

⚙️ Pour aller plus loin...

Il est possible de relier les fonctions $\alpha_{\text{cin}}(T)$ et $\alpha_{\text{th}}(T)$ aux puissances $|\mathcal{P}_\chi(T)|$ et $|\mathcal{P}_\varphi(T)|$:

$$\left| \frac{\mathcal{P}_\chi(T)}{\mathcal{P}_\varphi(T)} \right| = \frac{\alpha_{\text{th}}(T)}{\alpha_{\text{cin}}(T)}$$

$$|\mathcal{P}_\chi(T)| = |\Delta_r H^\circ| V \nu(T) = |\Delta_r H^\circ| D_V \tau \nu(T)$$

Or, on a montré précédemment que $\nu(T) = k(T)[\text{R}_{(\text{aq})}]^s = k(T) \frac{[\text{R}_{(\text{aq})}]^e}{1+k(T)\tau}$.

$$\Rightarrow |\mathcal{P}_\chi(T)| = D_V |\Delta_r H^\circ| [\text{R}_{(\text{aq})}]^e \frac{k(T)\tau}{1+k(T)\tau} = D_V |\Delta_r H^\circ| [\text{R}_{(\text{aq})}]^e \alpha_{\text{cin}}$$

De plus, $|\mathcal{P}_\varphi(T)| = D_V \rho_{\text{eau}} c_{\text{P}_{\text{eau}}}^\circ (T - T^e)$ et l'équation thermochimique permet de déduire que :

$$|\mathcal{P}_\varphi(T)| = D_V |\Delta_r H^\circ| [\text{R}_{(\text{aq})}]^e \alpha_{\text{th}}$$

Le rapport des deux grandeurs donne :

$$\left| \frac{\mathcal{P}_\chi(T)}{\mathcal{P}_\varphi(T)} \right| = \frac{\alpha_{\text{th}}(T)}{\alpha_{\text{cin}}(T)}$$

Conséquence

Un point de fonctionnement est stable lorsque :

$$\boxed{\frac{d\alpha_{\text{cin}}}{dT} < \frac{d\alpha_{\text{th}}}{dT}}$$

Autrement dit, la **pente de la courbe cinétique** doit être **plus faible** que la **pente de la droite cinétique** au point considéré.

Le point C_2 est **instable** car si la température augmente (respectivement diminue) légèrement à partir de ce point, le système **évolue spontanément** vers le point C_3 (respectivement C_1).

Au niveau du point C_2 , lorsque la température augmente, la fonction $\alpha_{\text{cin}}(T)$ augmente **plus vite** que $\alpha_{\text{th}}(T)$. Ainsi, la puissance libérée par la réaction chimique augmente plus vite que la puissance transférée au fluide. La température continue donc à augmenter jusqu'à ce que le système atteigne le point C_3 . Ce point est **stable** ($|\mathcal{P}_\chi|$ augmente moins vite que $|\mathcal{P}_\varphi|$ quand T augmente) : il est analogue au point B_2 et présente un taux de conversion élevé.

De manière symétrique, si la température diminue à partir de C_2 , la puissance libérée par la réaction chimique diminue plus vite que la puissance transférée au fluide et la température continue à diminuer. Le système atteint C_1 , point stable analogue à B_1 .

Capacité numérique au programme

À l'aide d'un langage de programmation, déterminer le(s) point(s) de fonctionnement (température et taux de conversion) d'un réacteur parfaitement agité continu siège d'une transformation modélisée par une réaction unique et en discuter la stabilité.

✍ Application 6 : décomposition du peroxyde de ditertiobutyle

La décomposition thermique du peroxyde de ditertiobutyle $(\text{tBuO})_{2(\ell)}$ s'effectue 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 $D_V = 3 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ à $T_e = 200 \text{ }^\circ\text{C}$.

La décomposition de $(\text{tBuO})_{2(\ell)}$ peut être modélisée par une réaction d'ordre 1 par rapport au réactif et dont le facteur pré-exponentiel vaut $A = 10^{15} \text{ s}^{-1}$ et l'énergie d'activation vaut $\mathcal{E}_a = 157 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Le réacteur est refroidi par une double enveloppe maintenue à $T_0 = 20 \text{ }^\circ\text{C}$. Le coefficient de transfert conducto-convectif vaut $h = 80 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$.

Données :

- masse molaire de $(\text{tBuO})_{2(\ell)}$: $M = 146 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- masse volumique de $(\text{tBuO})_{2(\ell)}$: $\rho = 900 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$;
- capacité thermique massique de $(\text{tBuO})_{2(\ell)}$: $c_p^\circ = 2,1 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$;
- enthalpie standard de la réaction de décomposition $\Delta_r H^\circ = -150 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

✎ Écrire un programme Python permettant de déterminer les points de fonctionnement de ce RCPA. Discuter de la stabilité de ces points.

L'équation cinétique s'écrit :

.....

.....

.....

L'équation thermochimique s'écrit :

.....

.....

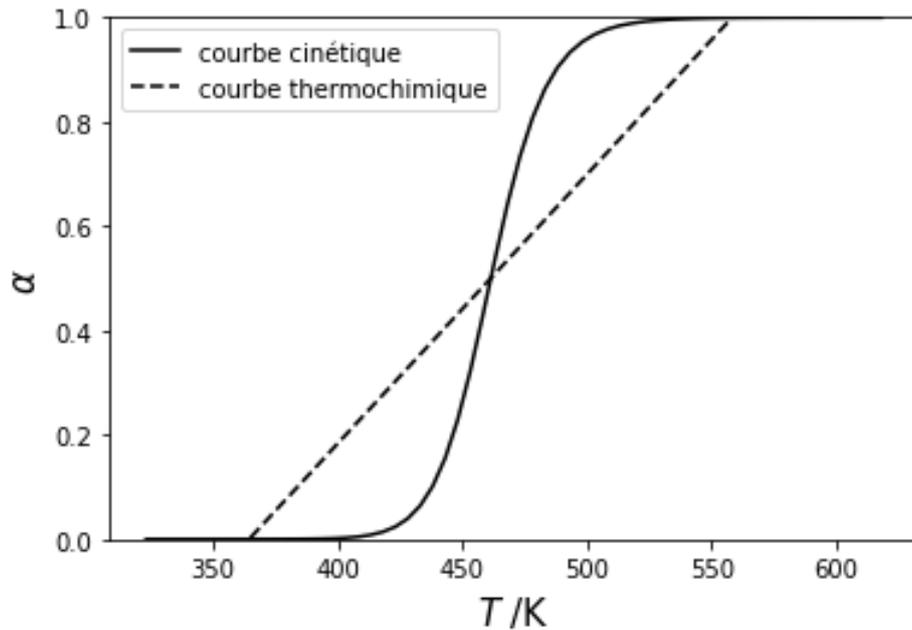
.....

Sur un même graphe, on trace les deux courbes cinétique et thermochimique.

```

1 import numpy as np
2 import matplotlib.pyplot as plt
3 import scipy.optimize as spo
4
5
6 # Données relatives au problème
7 Ea = 157e3 #J/mol
8 A = 1e15 #s-1
9 V = 0.5 #L
10 DV = 3/3600 #L/s
11 tau = V/DV
12 R = 8.314 #J/K/mol
13 rho = 900 #g/L
14 DeltaH0 = -150e3 #J/mol
15 cP = 2.1 #J/g/K
16 M = 146 #g/mol
17 Te = 200 + 273 #K
18 h = 80 #W/m**2/K
19 S = 30/1000 #m2
20 T0 = 20 + 273 #K
21
22 # Equation "cinétique"
23 def alphaCin(T):
24     return A*tau*np.exp(-Ea/(R*T))/(1+A*tau*np.exp(-Ea/(R*T)))
25
26 # Equation "thermochimique"
27 def alphaTh(T):
28     return -h*S*M*(T-T0)/(DV*DeltaH0*rho)-cP*M/DeltaH0*(T-Te)
29
30
31
32 # Tracé de la courbe
33 lsT = [k for k in range(273+50,273+350,5)]
34 lsalphaCin = [alphaCin(T) for T in lsT]
35 lsalphaTh = [alphaTh(T) for T in lsT]
36
37 plt.plot(lsT,lsalphaCin,'-k',label = 'courbe_cinétique')
38 plt.plot(lsT,lsalphaTh,'--k', label = 'courbe_thermochimique')
39 plt.ylabel("$\alpha$",size = 15)
40 plt.xlabel("$T$/K",size = 15)
41 plt.ylim((0,1))
42 plt.legend()
43 plt.show()

```



On observe alors trois points de fonctionnement. Pour déterminer leurs coordonnées, on peut utiliser la fonction bisect de la bibliothèque `scipy.optimize`. On ajoute alors ces quelques lignes au code :

```

1 # Détermination des coordonnées des points de fonctionnement
2 Ts1 = spo.bisect(lambda T: alphaCin(T) - alphaTh(T), 300, 400)
3 alphas1 = alphaCin(Ts1)
4 print(round(Ts1-273,0), round(100*alphas1))
5 Ts2 = spo.bisect(lambda T: alphaCin(T) - alphaTh(T), 400, 500)
6 alphas2 = alphaCin(Ts2)
7 print(round(Ts2-273,0), round(100*alphas2))
8 Ts3 = spo.bisect(lambda T: alphaCin(T) - alphaTh(T), 500, 600)
9 alphas3 = alphaCin(Ts3)
10 print(round(Ts3-273,0), round(100*alphas3))

```

Afin d'étudier la stabilité de chaque point de fonctionnement, il faut dériver les fonctions de puissance :

```

1 # Fonction de dérivation
2 epsilon = 0.01
3 def derive(f,x,epsilon):
4     return (f(x+epsilon)- f(x-epsilon))/(2*epsilon)
5
6 # Puissance chimique
7 def Pchi(T):
8     return DV*abs(DeltaH0)*rho*alphaCin(T)/M
9
10 # Puissance thermique
11 def Pphi(T):

```

```

12 return DV*abs(DeltaH0)*rho*alphaTh(T)/M
13
14 # Fonction qui renvoie True si le point de fonctionnement à Ts est stable, False sinon
15 def est_stable(Ts):
16     if derive(Pchi,Ts,epsilon) < derive(Pphi,Ts,epsilon):
17         return True
18     else:
19         return False
20
21 print(est_stable(Ts1))
22 print(est_stable(Ts2))
23 print(est_stable(Ts3))

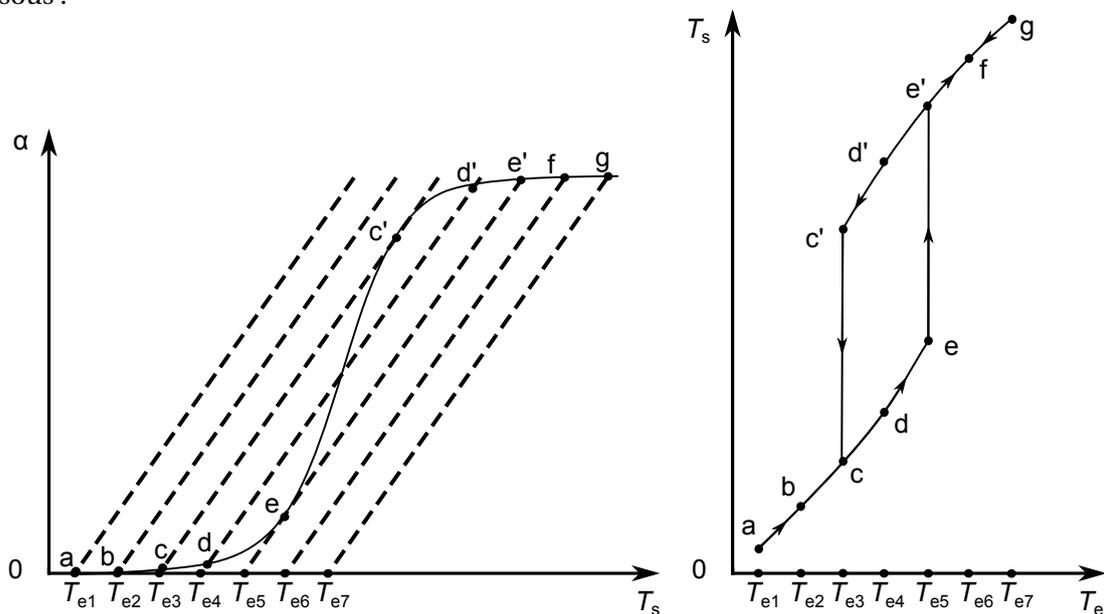
```

Le code renvoie donc que les points 1 et 3 sont stables, mais le point 2 est instable.

III.5.c Conséquence sur la sécurité des installations

Un des risques mettant en défaut la sécurité d'une installation industrielle est l'**emballement de la réaction**. Il correspond à une perte de contrôle de la température dans le réacteur dont la réaction s'auto-accélère du fait de son exothermicité. Cela peut causer la détérioration, voire l'explosion du réacteur.

Le risque d'emballement d'une réaction dans une installation industrielle est liée à l'**existence de plusieurs points de fonctionnement**. Cela peut être mis en évidence à l'aide des courbes ci-dessous :



Ainsi, pour une installation décrite par les courbes ci-dessus, si la température est augmentée en entrée de T_{e1} à T_{e7} , le système passe successivement par les points de fonctionnement stables a, b, c, d, e, f et g. On voit ainsi que la conversion et la température de sortie augmentent très fortement en passant de T_{e5} à T_{e6} : **la réaction s'emballe**.

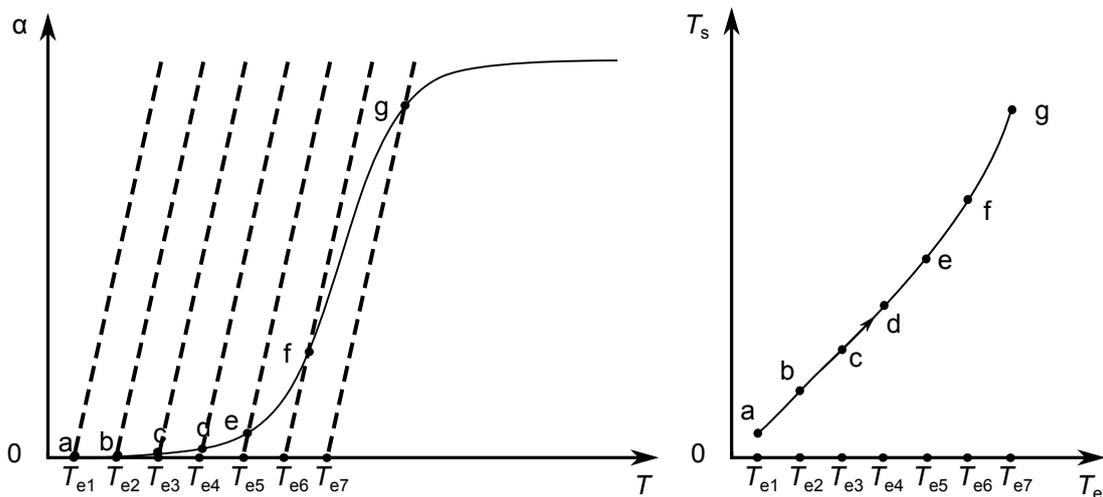
Pire, si l'opérateur cherche à diminuer la température en entrée en allant de T_{e7} à T_{e1} , le système passe par les points de fonctionnement stables g, f, e', d', c', b et a : il y a donc un retard au refroidissement.

Conclusion

Lors d'une **transformation exothermique** dans un RCPA adiabatique, on peut observer un phénomène d'**hystérésis**.

Le point A est appelé **point d'allumage**. Le point E est appelé **point d'extinction**.

Pour éviter le phénomène d'emballement tout en maintenant un taux de conversion élevé, on peut **diluer les réactifs** (cela revient à diminuer $[R_{(aq)}]^e$). La pente de la droite $\alpha_{th}(T)$ augmente ce qui évite les cas de figure à trois points de fonctionnement. Dans ce cas, les graphes suivants montrent l'évolution de T^s et du taux de conversion α^s quand T^e augmente de T_{e1} à T_{e7} . Au point g on obtient un bon taux de conversion et le phénomène d'hystérésis disparaît.



III.6 Fonctionnement en présence d'un flux thermique

Lorsque $\mathcal{P}_{th} \neq 0$, le bilan thermique s'écrit :

.....

.....

.....

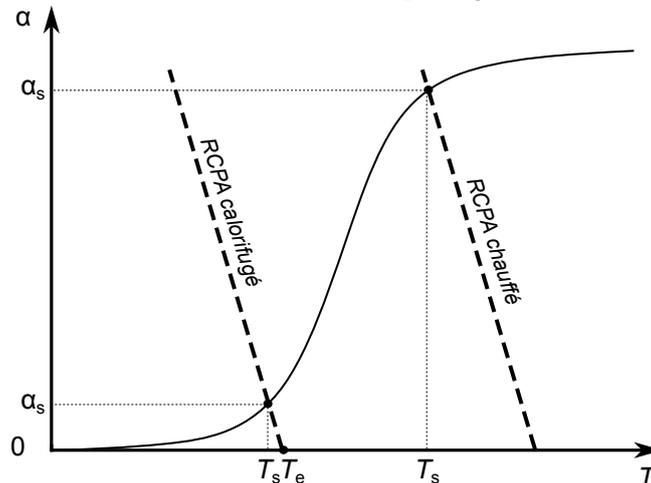
Selon que la transformation est **endothermique** ou **exothermique**, on choisit de mettre en place un **flux thermique** visant à **réchauffer** ou à **refroidir** le réacteur (pour éviter un éventuel emballement).

III.6.a Réaction endothermique

Un apport d'énergie thermique est nécessaire pour compenser l'énergie consommée par la réaction chimique et atteindre ainsi un taux de conversion élevé. Cela peut être réalisé au moyen d'un système de **résistance chauffante** de puissance $\mathcal{P}_{th} = RI^2$ où R est la résistance et I l'intensité efficace du courant qui la traverse (effet JOULE).

.....

La courbe $\alpha_{th}(T)$ est alors décalée vers la droite ce qui augmente le taux de conversion.

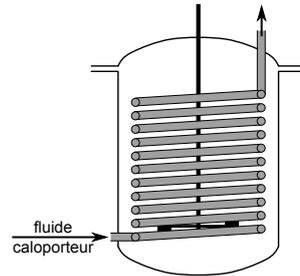
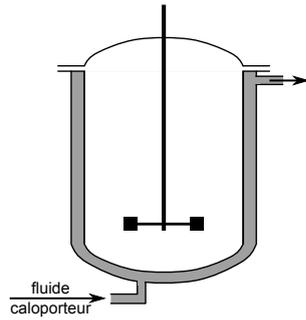


III.6.b Réaction exothermique

Pour éviter les phénomènes d'emballement thermique, il est possible d'évacuer une partie de l'énergie thermique produite par la transformation. Pour cela, le réacteur est mis en contact avec un **système de refroidissement** qui génère un flux thermique de type **conducto-convectif**. Le système de refroidissement peut être une **enveloppe** placée autour du réacteur et contenant un **fluide caloporteur** ou un **serpentin** passant au travers du réacteur contenant le même type de liquide.

refroidissement par enveloppe

refroidissement par serpentins



Propriété : expression du flux thermique

Le flux thermique dans le cas d'un transfert **conducto-convectif** s'écrit :

$$\mathcal{P}_{th} = -hS(T - T_0)$$

- h est le coefficient de transfert conducto-convectif (en $W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$);
- S la surface d'échange (en m^2);
- T la température du réacteur;
- T_0 la température du fluide caloporteur.

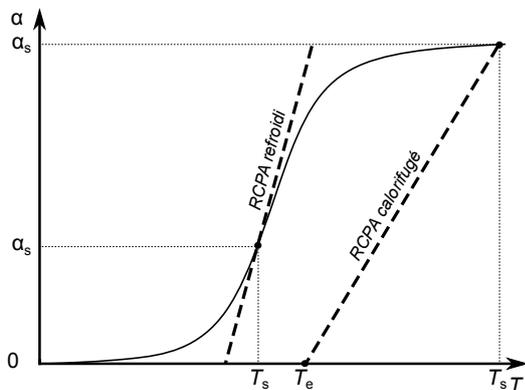
Le bilan thermochimique peut alors se mettre sous la forme suivante :

.....

.....

.....

La pente de la droite $\alpha_{th}(T)$ est donc plus forte et l'abscisse à l'origine décalée. Sur l'exemple ci-contre, la transformation en réacteur calorifugé présente une température de sortie très haute et une conversion égale à 1 : le risque d'emballement est grand. Lorsque le réacteur est refroidi, la température de sortie est beaucoup plus raisonnable pour une conversion correcte.



SYNTHÈSE

Les « savoirs »

- Définir les débits massique et molaire de manière générale (avec des mots et une expression).
- Définir les débits molaire et massique en entrée et en sortie d'un réacteur pour une espèce A.
- Définir les débits molaire et massique globaux en entrée et en sortie d'un réacteur.
- Définir le régime stationnaire.
- Énoncer la conséquence d'un régime stationnaire sur le débit massique.
- Énoncer la conséquence d'un régime stationnaire sur le débit molaire.
- Définir l'avancement par unité de temps.
- Définir le taux de conversion pour un réacteur ouvert.
- Définir le débit volumique.
- Énoncer la conséquence d'un régime stationnaire sur le débit volumique.
- Relier le débit molaire au débit volumique (entrée et sortie).
- Définir un réacteur continu parfaitement agité (+ schéma).
- Définir le temps de passage.
- Définir un réacteur piston (+ schéma).
- Que dire de l'efficacité comparée d'un RCPA par rapport à un RP?
- Énoncer l'approximation d'ELLIGHAM (rappel T3).
- Écrire l'équation thermochimique du RCPA.
- Définir le point de fonctionnement d'un réacteur.
- Quel phénomène peut-on rencontrer dans le cas d'une transformation exothermique dans un RCPA? Donner le nom des deux points particuliers (+ schéma).

Les « savoir-faire »

- Présentation du changement fondamental entre les procédés continus et les procédés de laboratoire. Définition des notions de débits, bilan élémentaire sur la masse, cas du régime stationnaire, conséquence sur les débits.
- Tableau d'avancement par unité de temps : notion d'avancement par unité de temps, de taux de conversion (notion adaptée aux réacteurs ouverts), écriture du tableau d'avancement « industriel » sur un exemple.
- Débit volumique : définition, établissement du bilan élémentaire massique, cas du régime stationnaire, conséquence sur le débit volumique et relation entre débit molaire et débit volumique.
- Réacteur continu parfaitement agité : définition, schéma de principe, bilan de matière dans un RCPA avec mise en évidence du terme de réaction, cas du régime stationnaire. Vitesse de réaction et mise en évidence du temps de passage.
- Réacteur piston : définition, schéma de principe, bilan de matière dans un RP avec mise en évidence du terme de réaction, cas du régime stationnaire. Pour une réaction d'ordre 1, expression du taux de conversion en fonction du temps de passage.
- Équation thermochimique dans un RCPA : démonstration.
- Point de fonctionnement d'un RCPA : définition, mise en évidence des différents cas pour une réaction endothermique puis exothermique.