



Cours

Cinétique en réacteur ouvert

Filière PC

proposé sur [Tout pour CPGérer](#)

rédigé par A. Cornet

Table des matières

18 Procédés industriels continus	3
I D'un protocole de laboratoire à un procédé industriel	3
I.1 Opération unitaires d'un procédé	3
I.2 Exemple de schéma de production : synthèse du biodiesel	4
I.3 Les différents types de réacteurs	4
I.4 Nouveaux outils : les débits	5
I.5 Adaptation du tableau d'avancement	6
II Bilans dans les systèmes en réaction chimique	7
II.1 Bilans de matière	7
II.2 Bilans d'énergie	9
III Étude approfondie du réacteur parfaitement agité en régime continu (RPAC)	11
III.1 Principe et bilan de matière	11
III.2 Notion de temps de passage	12
III.3 Dimensionnement d'un réacteur	13
III.4 Réacteur RPAC adiabatique	14
III.5 Régulation thermique d'un RPA	17
IV Étude des réacteurs pistons	17
IV.1 Principe et bilan de matière	17
IV.2 Temps de passage	18
IV.3 Dimensionnement du piston	19
V Exercice classique : Comparaison du rendement d'un réacteur RPAC et d'un réacteur piston	20

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

Les chimistes peuvent être amenés à transposer à l'échelle industrielle un protocole élaboré au laboratoire.

I D'un protocole de laboratoire à un procédé industriel

I.1 Opérations unitaires d'un procédé

Définition : Un **procédé** est la séquence des différentes opérations élémentaires (appelées **opérations unitaires**) pour passer des matières premières au produit élaboré prêt à être délivré à l'utilisateur.

La description d'un procédé apparaît sous forme d'un schéma légendé qui indique la succession des opérations unitaires.

Remarque : Ces opérations unitaires sont successives mais il peut aussi y avoir des boucles de rétroaction dans le procédé. Exemple : ré-injection des réactifs n'ayant pas réagi à l'entrée d'un réacteur.

On peut classer les opérations unitaires en trois catégories :

- Préparation, conditionnement et acheminement des matières premières (réactifs) : il s'agit d'opérations unitaires de nature physique.
- Transformation chimique des réactifs en produits : c'est le coeur du procédé, réalisé dans le réacteur.
- Séparation, purification et conditionnement des produits (et recyclage des réactifs) : il s'agit là encore d'opérations unitaires de nature physique en général

Diverses illustrations :

- Traitement des solides : broyage des solides, filtration
- Méthode de séparation physique : cristallisation, distillation (parfois appelé rectification), extraction liquide, absorption/désorption, séchage
- Méthodes chimiques d'isolation et de séparation : dédoublement du racémique
- Compression ou détente de gaz
- Chauffage ou refroidissement

I.2 Exemple de schéma de production : synthèse du biodiesel

Le biodiesel est une alternative aux hydrocarbures fossiles en plein essor en ce moment. Il est produit à partir d'huiles et graisses animales et végétales. Il n'est pas à confondre avec le bioéthanol qui est produit à partir de betteraves ou de cannes à sucre.

La synthèse du biodiesel consiste en les deux étapes suivantes :

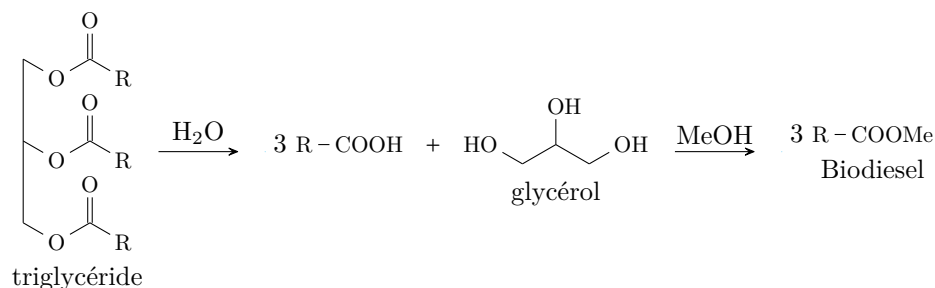


FIGURE 18.1 – Étapes de la synthèse du biodiesel

Le schéma proposé ci-dessous est une alternative récente à cette synthèse : on effectue cette transformation en deux étapes dans des conditions supercritiques (haute température (270°C) et haute pression (70 bars)). La première étape étant l'hydrolyse de l'ester initial, puis l'estérification de l'acide obtenu par le méthanol.

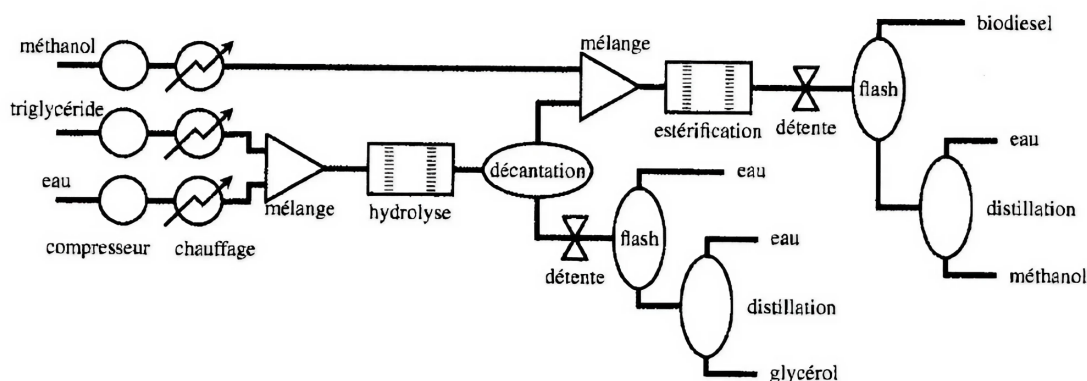


FIGURE 18.2 – Production du biodiesel dans des conditions de méthanol supercritique

Remarque : Le procédé « flash » désigne une distillation très sommaire où les vapeurs émises sont récupérées et séparées de la phase liquide.

I.3 Les différents types de réacteurs

On distingue quatre types de réacteurs :

1. Les **réacteurs fermés** (agités) (*batch reactor* en anglais)

Principe : Les réactifs sont introduits à $t = 0$ puis on laisse réagir en agitant le mélange réactionnel. Il n'y a ni entrée ni sortie de matière.

Type de procédé : Un tel réacteur ne peut fonctionner qu'en régime instationnaire, on dit alors que le procédé est **discontinu**.

Exemple : Tout ce que vous avez fait jusqu'à présent

2. Les **réacteurs semi-fermés** (ou semi-continus)

Principe : C'est un réacteur où seule l'entrée est possible. Il est aussi agité comme précédemment.

Exemple : Ballon + ampoule de coulée

3. Les **réacteurs parfaitement agités en régime continu** (RPAC) (*constant flow stirred tank reactor* en anglais)

Principe : C'est un réacteur avec un débit entrant de réactifs, et un débit sortant. Il est supposé « parfaitement agité », ce qui veut dire que les concentrations sont uniformes en tout point du réacteur.

Type de procédé : Vu que l'on ajoute et que l'on prélève à chaque instant, le tout en régime stationnaire (= continu), on parle de **procédé continu**.

4. Les **réacteurs pistons** (*plug flow reactor* en anglais)

Principe : C'est un tube où on fait rentrer du réactif continuellement et il en sort aussi continuellement.

Type de procédé : Procédé continu.

Symbolique :

I.4 Nouveaux outils : les débits

- le **débit molaire** : quantité de matière par unité de temps, noté dans la suite F ;
- le **débit massique** : masse par unité de temps, noté dans la suite Q_m (parfois noté D_m) ;
- le **débit volumique** : volume par unité de temps, noté dans la suite Q (parfois noté D_V).

On différenciera alors les débit entrants et sortants par les lettres e et s .

Exemple : On notera alors F_i^e le débit molaire entrant du composé i .

On a bien sûr plein de relations entre ces différents débits :

- $\rho \times Q = Q_m$, avec ρ la masse volumique du fluide ;
- $M \times F = Q_m$, avec M la masse molaire ;
- $C \times Q = F$, avec C la concentration d'une espèce.

Moyen mnémotechnique : Il suffit juste de faire une analyse dimensionnelle pour retrouver ces relations.

I.5 Adaptation du tableau d'avancement

I.5.a Avancement normalisé

Il suffit simplement de passer des quantité de matière aux débits molaires, en divisant par le temps. De plus, comme en thermochimie, on introduit un **taux de conversion**. (aussi appelé : taux de transformation ou avancement normalisé) et est noté X .

En quantité de matière :

$$n_i = n_{i,0} + \nu_i \xi = n_{i,0} + \nu_i n_{max} X$$

avec :

- n_i la quantité de matière du constituant i ,
- $n_{i,0}$ sa quantité initiale,
- ν_i le coefficient stœchiométrique algébrique,
- n_{max} la valeur d'avancement maximale qu'il est possible d'atteindre (souvent égale au $n_{i,0}$ du réactif).

En débit molaire :

$$F_i = F_{i,0} + \nu_i F_0 X$$

avec :

- F_i le débit molaire du constituant i ,
- $F_{i,0}$ son débit molaire à l'entrée,
- F_0 le débit molaire maximal qu'il est possible d'atteindre.

Ainsi, en appliquant cette formule à la sortie, on a :

$$\boxed{F_i^s = F_i^e + \nu_i F_0 X_s} \quad (18.1)$$

avec :

- F_i^s le débit molaire sortant du constituant i ,
- F_i^e le débit molaire entrant du constituant i ,
- F_0 le débit molaire maximal qu'il est possible d'atteindre (souvent F_i^e).
- X_s l'avancement normalisé en sortie de réacteur.

Remarque : En toute rigueur, on devrait écrire $(X_s - X_e)$ à la place de X_s , mais quasiment tout le temps la réaction n'a pas commencé avant l'introduction dans le réacteur ...

I.5.b Tableau d'avancement

On va utiliser la relation précédente.

Notation : Dans un tableau d'avancement pour des réacteurs ouverts, on remplace « état initial » par « entrée » et « équilibre » par « sortie ».

Exemple sur la réaction $A = B + \frac{1}{2} C$

On se place dans le cas où en entrée on a simplement A avec un débit molaire F_A^e .

	A	B	C
entrée			
sortie			

II Bilans dans les systèmes en réaction chimique

II.1 Bilans de matière

II.1.a Idée générale

L'idée principale derrière toutes les démonstrations et les équations suivantes est :

$$\text{entrée} + \text{réaction} = \text{sortie} + \text{accumulation} \quad (18.2)$$

Remarque : Les réacteurs ouverts sont très souvent utilisés en régime stationnaire, donc il n'y a pas d'accumulation.

II.1.b Bilan de matière avec les débits molaires

Ainsi, on peut montrer l'équation de Damköhler (1936) (ne pas à connaître) :

$$\left(\frac{dn_A}{dt}\right)_{\text{entrant}} + \left(\frac{dn_A}{dt}\right)_{\text{réaction}} = \left(\frac{dn_A}{dt}\right)_{\text{sortant}} + \left(\frac{dn_A}{dt}\right)_{\text{accumulation}} \quad (18.3)$$

Comme dit précédemment, nous nous limiterons au cas où il n'y a pas d'accumulation.

Remarque : C'est tellement du bon sens que nous avons montré cette équation plus haut (équation (18.1)).

II.1.c Bilan de matière avec les débits massiques

Comme il n'y a pas d'accumulation dans le réacteur, alors **le débit massique entrant et sortant sont égaux**.

Méthode : On peut alors appliquer la conservation de la masse au fluide en général, mais aussi à un composé en particulier.

II.1.d Bilan de matière avec les débits volumiques

La conservation du débit massique n'implique pas forcément la conservation du débit volumique.

α) **Cas des liquides** Dans ce cas, malgré la variation de composition (et peut-être de température), la masse volumique reste à peu près constante, donc il est acceptable de dire qu'il y a conservation des débits volumiques.

β) **Cas des gaz** On peut difficilement envisager l'égalité des débits volumiques en entrée et sortie car :

- la stoechiométrie de la réaction peut entraîner une variation de la quantité de matière en phase gazeuse.
- la température et la pression peuvent être différents en entrée et en sortie.

II.1.e Application : Bilan de matière sur une opération unitaire continue

La rectification est l'opération industrielle de distillation qui consiste à séparer plusieurs constituants d'un mélange liquide. Le schéma de procédé simplifié est présenté figure suivante.

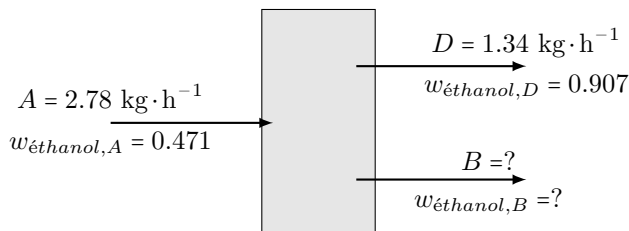


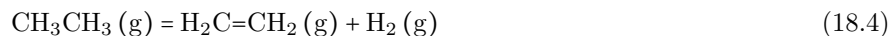
FIGURE 18.3

QUESTION : Calculer le débit massique B , ainsi que la fraction massique $w_{\text{éthanol},B}$ en éthanol dans la fraction moins volatile (bas de la colonne).

II.1.f Bilan à mi-parcours : Exercice

Cet exercice est assez dur, et ne reflète pas ce qui sera demandé après où beaucoup d'hypothèses seront faites. Cet exercice sert juste à apprendre à jongler entre débit molaire, massique et volumique.

A des températures voisines de 1000 K, l'éthane en phase gazeuse se transforme en éthène et dihydrogène selon l'équation suivante :



A l'entrée du réacteur, la température est de 20°C et la pression de 1 bar. La réaction a lieu à 1000 K et 75% du mélange initial a réagi. Le débit volumique en entrée Q^e est de 1.0 L/s. Le réacteur fonctionne en régime permanent et isobare. Les gaz sont supposés parfaits.

1. Calculer le débit molaire et le débit massique de l'éthane en entrée.
2. En effectuant un tableau d'avancement en système ouvert, exprimer les débits molaires en sortie des différents participants. En déduire les différents débits massiques.

3. Calculer les pressions partielles des différents gaz dans le mélange de sortie.

4. Calculer le débit volumique en sortie. Commenter le résultat obtenu.

II.2 Bilans d'énergie

II.2.a Premier principe appliqué à un système ouvert

La démonstration du premier principe appliqué à un système ouvert ne sera pas refaite dans ce cours. Vous pouvez aller voir dans votre cours de physique de PCSI sur les machines thermiques. Et bien sûr qu'elle est à connaître dans le cadre du cours de physique, mais pas dans ce cours.

Hommage à M. Lepetit qui appelait cette démonstration « la grande chérie ».

La formule finalement trouvée est la suivante :

$$Q_m \left[\left(h_m + \frac{1}{2} v^2 + gz \right) \right]_e^s = \mathcal{P}_{th} \quad (18.5)$$

avec h_m l'enthalpie massique, v la vitesse, g l'accélération de la pesanteur, z l'altitude, et $\mathcal{P}_{th}$ la puissance thermique fourni au système à travers les parois.

Remarque : Normalement il apparaît un terme $\dot{W} = \frac{\delta W_{\text{pâles}}}{dt}$ qui est la puissance mécanique échangées aux pâles, mais ici on le prendra comme nul.

Assez souvent, dû à la faible vitesse du fluide et de la faible chute d'altitude, cette expression est simplifiée en :

$$\boxed{Q_m(h_m^s - h_m^e) = \mathcal{P}_{th}} \quad (18.6)$$

II.2.b Expression des enthalpies massiques

La relation (18.6) établie précédemment fait apparaître des enthalpies massiques d'entrée et de sortie. L'objectif de cette partie est de relier ces grandeurs aux grandeurs de la réaction chimique.

α) Démonstration (HP) : Le calcul se décompose en plusieurs étapes :

Introduction de l'enthalpie molaire On pose $\bar{H}_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,P,n_{j \neq i}}$ l'enthalpie molaire d'un composé i .

On a :

$$dH(S, P, n_i) = TdS + VdP + \sum_i \bar{H}_i dn_i$$

Or, on a l'enthalpie massique dans notre équation (18.6), on a :

$$dH(S, P, m) = TdS + VdP + h_m dm$$

Ainsi :

$$h_m dm = \sum_i \bar{H}_i dn_i \quad \Leftrightarrow \quad Q_m h_m = \sum_i F_i \bar{H}_i \quad \text{en divisant par } dt$$

Simplification de F_i On a établi que :

$$F_i = F_{i,0} + \nu_i F_0 X$$

$$\sum_i F_i \bar{H}_i = \sum_i F_{i,0} \bar{H}_i + F_0 X \sum_i \nu_i \bar{H}_i = \sum_i F_{i,0} \bar{H}_i + F_0 X \Delta_r H$$

avec $\Delta_r H$ l'enthalpie de réaction.

Justification :

Par définition, $\Delta_r H = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{S,P}$, donc :

$$dH(S, P, \xi) = TdS + VdP + \Delta_r H d\xi$$

donc :

$$\Delta_r H d\xi = \sum_i \bar{H}_i dn_i \quad \Leftrightarrow \quad \Delta_r H = \sum_i \bar{H}_i \frac{dn_i}{d\xi} = \sum_i \nu_i \bar{H}_i \quad \text{par un tableau d'avancement } n_i = n_{i,0} + \nu_i d\xi$$

Remplacement dans la formule

$$\begin{aligned} Q_m(h_m^s - h_m^e) &= \sum_i F_{i,0} \bar{H}_i(T_s) + F_0 X_s \Delta_r H(T_s) - \left[\sum_i F_{i,0} \bar{H}_i(T_e) + F_0 X_e \Delta_r H(T_e) \right] \\ &= \sum_i F_{i,0} (\bar{H}_i(T_s) - \bar{H}_i(T_e)) + F_0 X_s \Delta_r H(T_s) \end{aligned} \quad \text{car } X_e = 0$$

Expression de la différence d'enthalpie molaire On sait que :

$$\Delta H_i = n_i c_{p,i}^\circ \Delta T \quad \Leftrightarrow \quad \Delta \bar{H}_i = c_{p,i}^\circ \Delta T$$

On a ensuite que :

$$\sum_i F_{i,0} (\bar{H}_i(T_s) - \bar{H}_i(T_e)) = \sum_i F_{i,0} c_{p,i}^\circ (T_s - T_e) = F_e C_p (T_s - T_e)$$

en posant F_e le débit molaire total en entrée, C_p la capacité thermique molaire à pression constante du mélange d'entrée.

Pourquoi on a posé ça ? C'est beaucoup plus simple de savoir ton flux molaire total que combien tu mets de chaque. De même, c'est beaucoup plus simple de juste mesurer la capacité thermique de ton mélange que de chacun de tes constituants.

Cependant, les deux formules pourraient servir.

Expression de l'enthalpie de réaction On a : $\Delta_r H(T_s, P) \simeq \Delta_r H(T_s, P^\circ) = \Delta_r H^\circ(T_s)$ (par une très bonne approximation que l'on a toujours faite).

et : $\Delta_r H^\circ(T_s) \simeq \Delta_r H^\circ(T_0)$, par l'approximation d'Ellingham. En gros on peut calculer $\Delta_r H^\circ$ à n'importe quelle température, notamment grâce à la loi de Hess.

β) **Expression finale (à connaître)**

$$\boxed{\mathcal{P}_{th} = F_e C_p (T_s - T_e) + F_0 X_s \Delta_r H^\circ} \quad (18.7)$$

avec F_e le **débit molaire total en entrée**, C_p la **capacité thermique molaire à pression constante du mélange d'entrée**.

Interprétation :

La réaction se faisant, elle change la température du système (terme $F_0 X_s \Delta_r H^\circ$), ce qui entraîne un changement de température du mélange (terme $F_e C_p (T_s - T_e)$) ou un changement de température de l'extérieur (terme $\mathcal{P}_{th}$).

Moyen mnémotechnique :

Il suffit d'adapter le raisonnement que l'on a beaucoup fait en thermochimie :

$$Q = \Delta H_{\text{réaction}} + \Delta H_{\text{échauffement}}$$

mais en divisant par le temps.

III Étude approfondie du réacteur parfaitement agité en régime continu (RPAC)

III.1 Principe et bilan de matière

Principe : Dans un réacteur parfaitement agité en régime permanent, les concentrations des différentes espèces chimiques sont uniformes, indépendantes du temps et égales aux concentrations de sortie du réacteur.

Bilan de matière (démonstration exigible) :

FIGURE 18.4 – Bilan de matière pour un réacteur parfaitement agité

Intéressons-nous à la variation de la quantité de matière en composé i dans le réacteur de volume V , noté $n_{i,V}$. Ses variations sont dues à :

- La quantité entrant dans le réacteur en composé i : $dn_{i,\text{entrant}} =$
- La quantité sortant du réacteur en composé i : $dn_{i,\text{sortant}} =$
- La réaction qui s'est effectuée : $dn_{i,\text{entrant}} =$

avec r_i la vitesse volumique de formation du composé i .

On a alors :

qui s'interprète toujours comme : entrée + réaction = sortie + accumulation.

Or en régime permanent il n'y a pas d'accumulation : $dn_{i,V} =$

Ainsi, dans un réacteur parfaitement agité en régime permanent :

$$\boxed{Q^e c_i^e + r_i V = Q^s c_i^s} \quad (18.8)$$

soit en débit molaire :

$$\boxed{F_i^e + r_i V = F_i^s} \quad (18.9)$$

Application : Exemple sur la réaction $A \longrightarrow$ produits

Soit $c_{A,0}$ la concentration en réactif en entrée du réacteur. Nous supposons que les débits volumiques d'entrée et de sortie sont égaux, notés Q . La loi de vitesse sera supposée sous la forme $k_n c_A^n$ d'ordre n en composé A.

Comment peut-on obtenir l'ordre n de la réaction et la constante de vitesse k_n ?

Remarque : Quasiment toutes les études seront menées avec cet exemple. Même si on a plusieurs réactifs, on va faire comme en cinétique et utiliser la méthode d'isolement d'Ostwald (dégénérescence de l'ordre) et des constantes de vitesse apparente. Ceci fonctionne à condition que $F_B^e \ll F_A^e$, pour pouvoir négliger les variations de F_B .

III.2 Notion de temps de passage

Il est possible de définir, à partir d'arguments dimensionnels, un temps de passage τ dans un réacteur RPA. En notant V le volume du réacteur et Q^e le débit volumique en entrée du réacteur :

$$\tau = \frac{V}{Q^e} \quad (18.10)$$

On peut alors interpréter le temps de passage comme la durée nécessaire au traitement d'un volume de réacteur alimenté par un débit donné.

Attention ! La définition du temps de passage fait intervenir Q^e et non Q^s , même si dans le cadre du programme on privilégie les systèmes où les débits volumiques d'entrée et de sortie sont égaux.

Dans le cadre du programme, où les débits volumiques d'entrée et de sortie sont égaux, le bilan de matière d'un RPAC se simplifie en :

$$\begin{aligned} Qc_i^e + r_i V &= Qc_i^s \\ r_i \tau &= c_i^e - c_i^s \end{aligned}$$

$$r_i = \frac{c_i^s - c_i^e}{\tau} \quad (18.11)$$

Méthode : Comment savoir si les débits volumiques entrants et sortants sont égaux ?

- On vous le dit dans l'énoncé.
- On a des liquides (cf la sous-partie II.1.d)
- *Attention !* Si on a des gaz, cette hypothèse est très certainement fausse.

Introduction à la notion de temps de séjour (HP) :

Le temps de séjour d'une molécule dans un réacteur, noté t_s , est le temps passé entre l'entrée dans le réacteur et la sortie du réacteur.

On peut montrer (par des calculs chiants) que la fonction de distribution des temps de séjour s'écrit sous la forme : $E(t_s) = \frac{1}{\tau} \exp\left(-\frac{t_s}{\tau}\right)$.

Ceci implique qu'une grande majorité des molécules passent un temps très faible dans le réacteur, ce qui implique que ces molécules ont à peine le temps de réagir. Ainsi, le taux de conversion d'un RPAC est pas fou à cause de ce problème.

Remarque : Deux solutions existent à ce problème :

- Mettre plusieurs RPAC à la suite (en série), pour augmenter le taux de conversion.
- Utiliser un réacteur piston.

III.3 Dimensionnement d'un réacteur

C'est un des principaux exercices de ce chapitre.

α) Cadre du programme :

On considère la réaction $A \longrightarrow$ produits d'ordre n par rapport à A et de constante de vitesse k_n .

$$\begin{aligned}
V &= Q \times \tau && \text{par définition de } \tau \\
&= Q \times \frac{c_A^s - c_A^e}{r_A} && \text{par la relation (18.11)} \\
&= Q \times \frac{c_A^s - c_A^e}{-k_n (c_A^s)^n} && r_A \text{ étant la vitesse de formation, il faut un signe -} \\
&= \frac{Q c_A^e X_s}{k_n (c_A^e)^n (1 - X_s)^n} && \text{car } c_A^s = c_A^e (1 - X_s)
\end{aligned}$$

Le raisonnement est à adapter selon la valeur de n , mais les étapes restent les mêmes.

β) Plus compliqué : Si on a pas l'égalité des débits volumiques, on se ramène tout d'abord à un calcul comme dans la partie II.1.f.

Il faut trouver le débit volumique sortant en fonction de X_s et T_s , puis utiliser le bilan de matière d'un RPAC (équation (18.8) ou (18.9)).

III.4 Réacteur RPAC adiabatique

Comme vu précédemment, vu qu'une réaction se fait dans le réacteur, la question des transferts thermiques se pose. Il vient alors deux cas possibles : soit on laisse le réacteur vivre sa vie (réacteur adiabatique), soit on autorise les échanges thermiques avec l'extérieur. Le premier cas étant le plus courant.

Dans les deux cas, on va chercher à déterminer sa température de fonctionnement, c'est-à-dire le couple (température, avancement) qui permet le bon fonctionnement du réacteur.

Remarque : On comprend assez facilement que les deux notions sont liées : l'avancement dépend de la température, et plus la réaction se fait, plus la température change (à cause de l'enthalpie standard de réaction).

Cadre de l'étude : On se place dans le cas d'une réaction irréversible $A \longrightarrow$ produits d'ordre 1 par rapport à A.

III.4.a Équation thermodynamique

Comme le réacteur est adiabatique, on a une puissance thermique échangée avec l'extérieure nulle, donc l'équation (18.7) devient :

$$\boxed{T_s = T_e + J \times X_s} \quad (18.12)$$

avec $J = \frac{F_0}{F_e C_p} (-\Delta_r H^\circ)$ appelé élévation de température adiabatique.

Remarque : On retrouve bien que si la réaction est exothermique, on augmente de température.

III.4.b Équation cinétique

On utilise le bilan de matière dans un RPAC sur le réactif A, l'équation (18.8) devient :

$$\begin{aligned}
Q c_A^s &= Q c_A^e - k c_A^s V \\
c_A^e X_s &= k c_A^e (1 - X_s) \tau
\end{aligned}$$

A priori, rien ne dépend de la température, donc on est bloqué, mais il ne faut pas oublier Arrhenius : $k(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$

On a finalement :

$$X_s = \frac{\tau k(T_s)}{1 + \tau k(T_s)} \quad (18.13)$$

avec τ le temps de passage.

III.4.c Résolution graphique

Pour trouver le point de fonctionnement, on va faire une résolution graphique : on trace sur graphique $X(T)$ les deux courbes.

L'équation (18.12) donne une droite, et l'équation (18.13) a une forme semblable à un arctangente.

On distingue deux cas qui s'offrent à nous :

α) Un seul point de fonctionnement

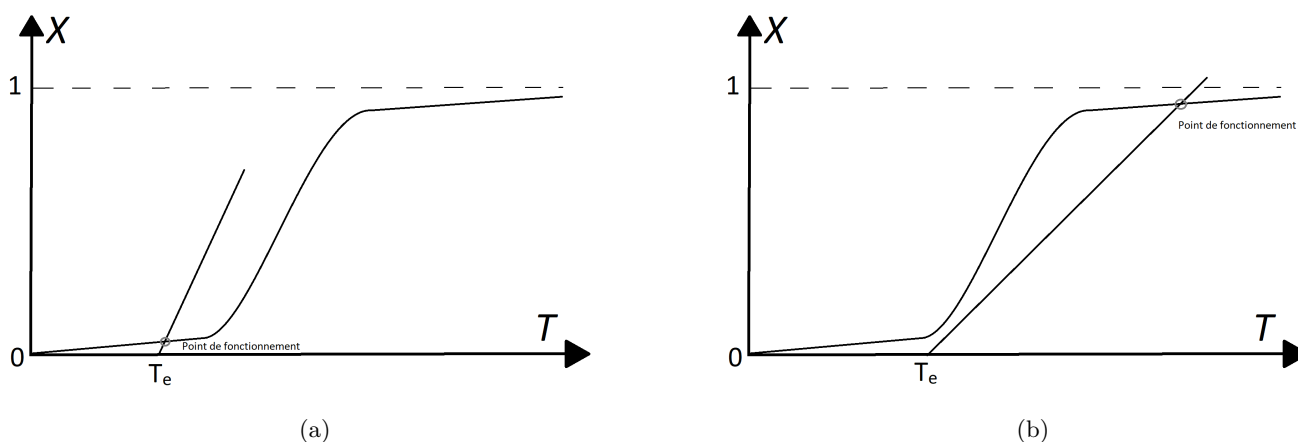


FIGURE 18.5 – Résolution graphique avec un seul point de fonctionnement (ici : réaction exothermique)

Interprétation :

- Dans la figure 18.5b, l'unique point de fonctionnement correspond à une température élevée et un taux de conversion proche de 1 : L'énergie thermique libérée par la réaction est plus que suffisante pour auto-entretenir la réaction, qui est alors quasi-totale.
- Au contraire, dans la figure 18.5a, l'unique point de fonctionnement correspond à une température faible et un taux de conversion proche de 0 : l'énergie thermique libérée par la réaction est très insuffisante pour auto-entretenir la réaction, qui est alors quasi-nulle.

β) Trois points de fonctionnement

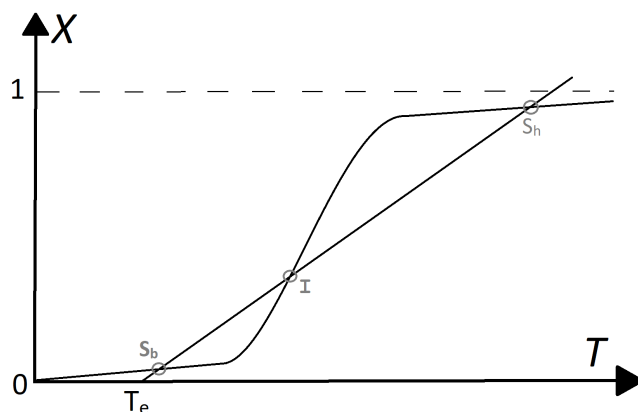


FIGURE 18.6 – Résolution graphique du point de fonctionnement avec trois solutions

avec un point S_b appelé point froid, S_h appelé point chaud, et I est le point milieu. On peut montrer de plus que les deux points S sont stables, alors que I est instable.

Démonstration/interprétation de l'instabilité (HP) :

Plaçons nous au point I et regardons l'effet d'une perturbation sur celle-ci :

- Si la température augmente légèrement à partir de ce point, l'énergie dégagée par la réaction augmente plus vite que l'énergie consommée par le mélange réactionnel car la pente de la courbe cinétique est plus élevée que celle de la courbe thermodynamique.
Le réacteur gagnera donc le point S_h , qui lui est stable (ordre des pentes inversé).
Au point S_h : température élevée et taux de conversion élevé : la réaction est auto-entretenue.
- Si la température diminue un peu à partir du point I , l'énergie libérée par la réaction diminue plus vite que l'énergie consommée par le mélange réactionnel (toujours l'ordre des pentes).
Par conséquent, le réacteur gagnera le point S_b , stable comme le point S_b étudié ci-dessus : il est caractérisé par une température faible et un taux de conversion également faible. La réaction n'est pas auto-entretenue.

Caractérisation (HP) : Un point de fonctionnement STABLE est caractérisé par une configuration où la pente de la courbe cinétique est inférieure à la pente de la droite thermochimique.

La justification : en chauffant, la puissance produite par la réaction à sa vitesse locale devient inférieure à la puissance d'absorption thermochimique donc la température va rebaisser, pour un retour au point de fonctionnement. Inversement, en refroidissant, la puissance produite par la réaction à sa nouvelle vitesse locale devient supérieure à la puissance d'absorption thermochimique donc la température va remonter, pour un retour au point de fonctionnement.

On peut alors faire l'analogie entre la température du point I , notée T_I , et une température d'auto-inflammation.

- si la température du mélange réactionnel est amenée au-dessus de T_I : la réaction sera auto-entretenue.
- si la température du mélange réactionnel demeure en dessous de T_I : la réaction ne sera pas auto-entretenue.

Attention ! Cette partie est parfaite pour vous faire faire de l'informatique. (cf Centrale PC 2023 ...)

γ) Phénomène d'hystérésis (HP) L'existence de ces deux points de fonctionnement stables donne naissance à un phénomène intéressant d'hystérésis.

Définition Hystérésis (nom féminin)(source : Larousse) : Propriété présentée par un système dont les propriétés à un instant donné dépendent de toute son évolution antérieure et pas seulement des paramètres décrivant le

système à cet instant.

Dans cette étude, nous nous intéressons à l'effet du changement de T_e sur la température en sortie T_s . Deux cas seront examinés : si on augmente T_e depuis une température basse, ou si on diminue T_e depuis une température haute.

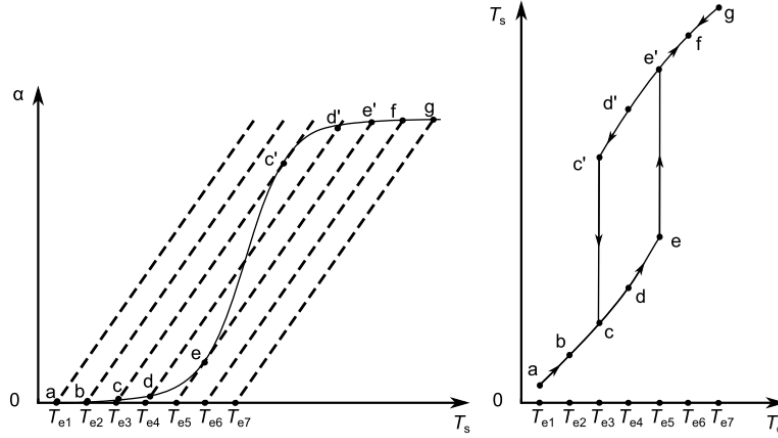


FIGURE 18.7 – Illustration du phénomène d'hystérésis

Si on cherche T_s en fonction de T_e et que l'on augmente de T_{e1} à T_{e7} , alors on passe par les points $abcdefg$. Par contre, si on part de T_{e7} pour arriver à T_{e1} , alors on passe par les points $gfe'd'c'ba$, ce qui donne un tracé différent, d'où le phénomène d'hystérésis.

III.5 Régulation thermique d'un RPA

Parfois, le réacteur adiabatique n'est pas forcément compatible avec les contraintes industrielles, on a donc parfois besoin de faire des échanges avec l'extérieur. On s'intéresse alors à un RPAC régulé par le contrôle des transferts thermiques avec l'extérieur.

Le terme $\mathcal{P}_{th}$ ne sera plus nul, et peut-être modélisé par une multitude d'expressions, les plus courants étant :

- Chauffage par une résistance $\mathcal{P}_{th} = RI^2$
- Transferts conducto-convectifs entre la paroi du réacteur et le fluide : par la loi de Newton, $\mathcal{P}_{th} = h(T_{ext} - T_s)S$.

L'équation thermodynamique est alors changée, mais la méthode reste la même que précédemment.

IV Étude des réacteurs pistons

IV.1 Principe et bilan de matière

Modèle : Le modèle du réacteur en écoulement piston suppose que le milieu réactionnel progresse en tranches parallèles, indépendantes, n'échangeant pas de matière, et de composition et de température uniforme.

La vitesse d'écoulement est supposée parallèle à l'axe du cylindre : $\vec{v} = v\vec{e}_z$

De plus, nous limiterons nos études à des tubes de rayon constant : tubes de section constante S et de longueur L .

IV.1.a Bilan de matière pour un fluide incompressible (liquide)

Comme dans le cadre des RPAC, dans le cadre du programme, on se limite au cas où **le débit volumique est constant**.

Considérons une tranche du réacteur comprise entre z et $z + dz$, et effectuons un bilan sur cette tranche.

$$\begin{aligned} \text{entrant} + \text{réaction} &= \text{sortant} \\ c_i(z) \times Q dt + r_i dt \times S dz &= c_i(z + dz) \times Q dt \end{aligned}$$

$$r_i = \frac{Q}{S} \frac{dc_i}{dz}$$

avec :

- Q le débit volumique
- S la surface de la section du tube
- c_i la concentration en composé i
- r_i la vitesse de **formation** de i .

Remarque : En réalité cette formule seule ne sert jamais. Pour le temps de passage et pour le dimensionnement du réacteur, on préférera réécrire ces deux lignes, et les adapter à ce que l'on cherche.

IV.1.b Bilan de matière pour un fluide compressible (HP)

C'est la même chose, sauf que comme le fluide est compressible, la tranche entrant et sortante n'ont pas la même vitesse, donc pas le même débit volumique ($Q = S \times v$) :

$$\begin{aligned} \text{entrant} + \text{réaction} &= \text{sortant} \\ c_i(z) \times S v(z) dt + r_i dt \times S dz &= c_i(z + dz) \times S v(z + dz) dt \\ r_i &= \frac{1}{S} \frac{dQ c_i}{dz} \end{aligned}$$

IV.2 Temps de passage

Considérons la réaction $A \longrightarrow$ produits d'ordre n par rapport à A et de constante de vitesse k_n .

On a alors $r_A = -k_n c_A^n$.

Démonstration complète :

Considérons une tranche du réacteur comprise entre z et $z + dz$, et effectuons un bilan de matière en A sur cette tranche.

entrant + réaction = sortant

$$c_A(z) \times Qdt + r_A dt \times Sdz = c_A(z + dz) \times Qdt$$

$$r_A = \frac{Q}{S} \frac{dc_A}{dz}$$

$$-k_n c_A^n = \frac{Q}{S} \frac{dc_A}{dz}$$

$$\frac{k_n S}{Q} dz = -\frac{dc_A}{c_A^n}$$

$$k_n \frac{SL}{Q} = k_n \tau = - \int_{c_A^e}^{c_A^s} \frac{dc_A}{c_A^n}$$

on intègre entre l'entrée et la sortie

On voit alors apparaître le temps de passage

$$\tau = \frac{V}{Q} = \frac{SL}{Q} = -\frac{1}{k_n} \int_{c_A^e}^{c_A^s} \frac{dc_A}{c_A^n}$$

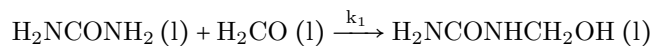
Remarque : Cette démonstration est à adapter en fonction des situations, mais en voici l'idée.

IV.3 Dimensionnement du piston

C'est la même démonstration.

Application : inspiré d'après Mines-Ponts PC 2002

On considère la réaction de l'urée (H_2NCONH_2) avec le méthanal formant de la méthylolurée ($\text{H}_2\text{NCONHCH}_2\text{OH}$) :



On alimente le réacteur piston avec une concentration en urée de 5 mol/L, et une concentration en méthanal de 0.5 mol/L, et aucune méthylolurée. On suppose que la réaction est d'ordre 1 par rapport à chaque réactif.

QUESTION : Trouver le volume du réacteur afin d'avoir un taux de conversion de 90%.

Remarque : A l'aide de cette technique, on peut trouver l'équation cinétique pour un réacteur piston, et donc

trouver le point de fonctionnement.

V Exercice classique : Comparaison du rendement d'un réacteur RPAC et d'un réacteur piston

On se limite aux réacteurs dont les débits volumiques totaux d'entrée et de sortie sont égaux. Pour chaque réacteur, la concentration d'un réactif d'entrée est $c_{i,e}$, et en sortie $c_{i,s}$. On note τ_A et τ_P les temps de passage respectivement dans un réacteur continu parfaitement agité (RPAC) et dans un réacteur en écoulement piston (RP), permettant de passer de $c_{i,e}$ à $c_{i,s}$.

1. Exprimer τ_A en fonction de $c_{i,e}$, $c_{i,s}$ et r_i (r_i désigne la vitesse de disparition du réactif A_i).
2. Exprimer τ_P en fonction de $c_{i,e}$, $c_{i,s}$ et r_i (r_i désigne la vitesse de disparition du réactif A_i).
3. Proposer une méthode graphique, mettant en jeu une courbe dans l'abscisse est la concentration c_i , permettant de comparer τ_A et τ_P .
4. On se place dans le cas d'un unique réactif R. On note n l'ordre de la réaction par rapport à ce réactif R, les ordres partiels par rapport aux produits étant nuls. Pour quels ordres a-t-on $\tau_A > \tau_P$? Pour quels ordres a-t-on $\tau_A < \tau_P$?
5. On définit le taux de conversion X par $X = \frac{c_e - c_s}{c_e}$. Lorsque l'ordre vaut un, on désire avoir un taux de conversion de 99%. Quelle doit être alors la valeur de V_A/V_P , rapport des volumes V_A d'un RPAC et V_P d'un RP, toutes choses étant égales par ailleurs? Que devient ce rapport lorsque l'ordre vaut deux? Commenter brièvement.

α) **Explication « avec les mains » :** Pourquoi le réacteur piston est très souvent plus performant que le RPAC ?

On peut comprendre pourquoi le réacteur piston est bien meilleur que le réacteur parfaitement agité : dans un RPAC, lorsque le réactif arrive, en réalité une grande partie va directement dans le tuyau de sortie, donc il faut dimensionner grandement le réacteur, afin que le réactif ait le temps de réagir. De plus, lorsque le réactif arrive, il est immédiatement dilué dans le réacteur, donc il faut plus de temps afin d'obtenir le même taux de conversion.

Une superbe vidéo explique cela très bien : https://www.youtube.com/watch?v=7bM_nC3YPiU