CHAPITRE PIC : PROCEDES INDUSTRIELS CONTINUS

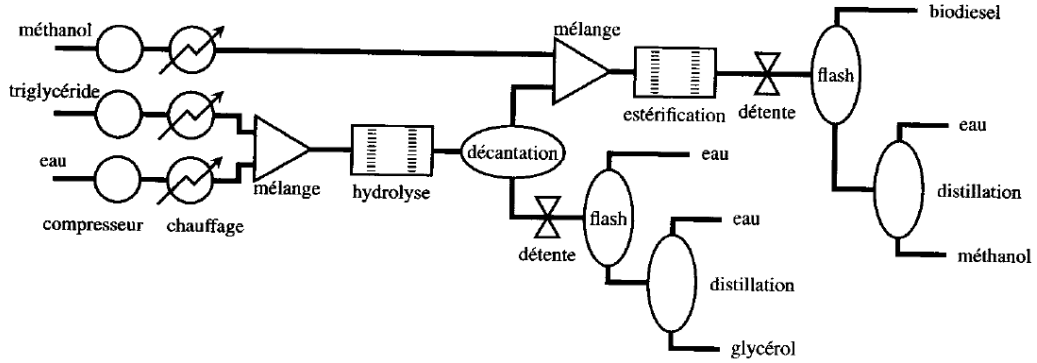
I) PROCEDES INDUSTRIELS :

1°) *Notion de procédé continu :*

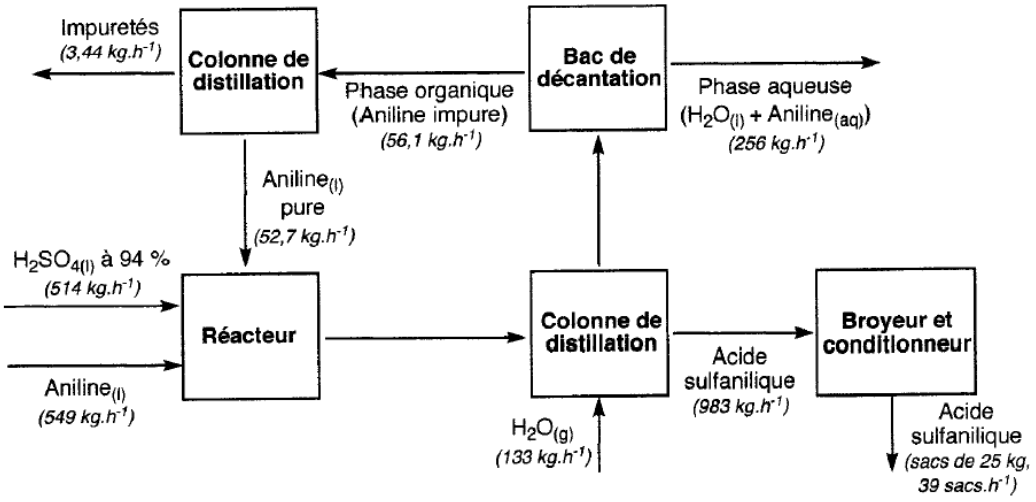
- Au laboratoire, les transformations chimiques se font selon des **procédés discontinus** : on introduit des réactifs selon un certain protocole, puis on stoppe l'arrivée de matière.
- Même lors d'un titrage ou d'un dosage, l'introduction de réactifs est discontinue : elle n'a lieu que lorsqu'on on ouvre le robinet de la burette. Et il n'y a pas de sortie de matière.
- En revanche, dans l'industrie chimique, la plupart des **procédés sont continus** : les réactifs entrent en permanence, sans interruption.

2°) *Exemples de schémas :*

- Le premier exemple montre le schéma d'un procédé industriel **continu** de production de biodiesel (carburant pour moteurs diesel n'utilisant pas d'hydrocarbures fossiles) : du triglycéride (provenant d'huiles et de graisses animales et végétales) est hydrolysé, puis l'acide linoléique obtenu est estérifié par du méthanol. Le terme « flash » désigne une distillation très sommaire.



- Le second exemple montre le schéma d'un procédé industriel **continu** de synthèse de l'acide sulfanilique.



3°) *Opérations unitaires :*

- Comme le montrent les deux exemples ci-dessus, un procédé industriel se décompose en un certain nombre d'**opérations unitaires**, qui se déroulent dans des **unités opérationnelles**.
- Une liste exhaustive serait difficile à établir ; le tableau ci-dessous donne des exemples classiques d'opérations unitaires :

Nom de l'opération unitaire	Rôle	Exemple d'unité opérationnelle
Synthèse	Transformation des réactifs	Réacteur
Mélange	Obtention d'un mélange homogène	Mélangeur
Distillation	Séparation de liquides selon leur volatilité	Colonne de distillation à plateaux
Décantation	Séparation de liquides non miscibles	Bac de décantation
Extraction liquide/liquide	Transfert d'une espèce d'un liquide à un autre	Mélangeur, décanteur
Filtration	Séparation entre une phase solide et une liquide	Filtre presse
Broyage	Réduction de la taille des grains d'un solide	Broyeur à marteaux
Echange thermique	Transfert thermique entre 2 fluides	Echangeur thermique
Transport de fluide	Circulation de fluides	Pompe

4°) *Les différents débits :*

On utilisera les différents débits suivants :

- Débit volumique d'un fluide (en général contenant plusieurs espèces chimiques) : D_v (en $\mathrm{m^3.s^{-1}}$, ou autre)
- Débit massique d'un fluide (en général contenant plusieurs espèces chimiques) : D_m (en $\mathrm{kg.s^{-1}}$, ou autre)
- Débit volumique d'une espèce chimique B : $D_{v,B}$ (en $\mathrm{m^3.s^{-1}}$, ou $\mathrm{L.s^{-1}}$, ou autre)
- Débit massique d'une espèce chimique B : $D_{m,B}$ (en $\mathrm{kg.s^{-1}}$, ou autre)
- Débit molaire d'une espèce chimique B : D_B (en $\mathrm{mol.s^{-1}}$, ou autre)

Si l'espèce chimique B a une masse molaire M_B, alors $D_{m,B} = M_B D_B$. Attention à l'unité de masse utilisée dans M_B et dans $D_{m,B}$!

Si l'espèce chimique B a une concentration [B] (en $\mathrm{mol.m^{-3}}$, ou $\mathrm{mol.L^{-1}}$) dans une solution de débit volumique D_v, alors $\boxed{D_B = [\mathrm{B}]D_v}$. Attention à l'unité de volume utilisée dans [B] et dans D_v !!

En régime stationnaire, le débit massique entrant est égal au débit massique sortant. Cette propriété est valable aussi bien pour une unité opérationnelle que pour une installation globale. Si ce n'était pas le cas, il y aurait stockage ou déstockage de masse dans l'unité opérationnelle ou dans l'installation globale.

5°) *Les fractions massique ou molaires :*

Lorsqu'un fluide sera un mélange de plusieurs constituants, on utilisera parfois les fractions massique w_i ou les fractions molaire x_i des différents constituants.
Si le mélange comporte N constituants, ils sont définis par :

$w_i = \frac{m_i}{\sum_{i=1}^{N} m_i}$; $x_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^{N} n_i}$

Ainsi, lorsque le mélange a un débit massique D_m, le constituant i a un débit massique $D_{m,i} = w_i D_m$
Et si le mélange a un débit molaire D, le constituant i a un débit molaire $D_i = x_i D$.

6°) *Exemples de calculs exploitant le schéma d'un procédé industriel :*

Exemples sur le second schéma du 3°) :

- Débit massique total entrant dans le réacteur : $D_{me} = \sum_{i=1}^{3} D_{me,i}$=52,7+514+549=1,12.$10^3$kg/h.
- Débit massique en acide sulfurique entrant dans le réacteur : $D_{me,acide} = w_{acide} D_{me,2}$= 0,94*514=483 kg/h.
- Débit molaire en eau entrant dans le réacteur : $D_{eau} = \frac{D_{m,eau}}{M_{eau}} = 0{,}060 * \frac{514}{0{,}018} = 1{,}7$ kmol/h
- Fraction massique en aniline de la phase organique en sortie de décantation : $w_{aniline} = \frac{D_{m,aniline}}{D_{m,mélange}} = \frac{52{,}7}{56{,}1} = 93{,}9\%$.

7°) *Bilans de matière dans un réacteur continu :*

a)Bilan de débits molaires en régime stationnaire :

Un réacteur continu est un dispositif dans lequel se déroule une transformation chimique modélisée par une (ou plusieurs) réaction(s) chimique(s), les réactifs se transformant en produits, de façon continue.

Le réacteur est alors un système ouvert, avec des entrées et des sorties de matière.

Le programme se limite aux régimes stationnaires, c'est-à-dire indépendants du temps, et modélisés par une seule réaction chimique.

Soit la réaction : $a_1\mathrm{B} \quad + \quad a_2\mathrm{D} \quad = \quad b_3\mathrm{E} \quad + \quad b_4\mathrm{F}$. On note $\dot{\xi}$ la dérivée par rapport au temps de son avancement, c'est-à-dire $\dot{\xi} = \frac{d\xi}{dt}$.

Rappel : pour un réacteur fermé, on effectue le bilan de matière de la façon suivante, sur une durée dt (entre t et $t + dt$) :

	$a_1\mathrm{B}$	+	$a_2\mathrm{D}$	=	$b_3\mathrm{E}$	+	$b_4\mathrm{F}$
à t :	n_1		n_2		n_3		n_4
à $t + dt$:	$n_1 - a_1 d\xi$		$n_2 - a_2 d\xi$		$n_3 + b_3 d\xi$		$n_4 + b_4 d\xi$

Pour des réacteurs continus, donc ouverts, il y a des arrivées de réactifs à l'entrée (ou aux entrées), et des départs de réactifs non consommés et de produits, à la sortie. On préfère donc faire des bilans, non pas en nombres de moles, mais en débits molaires.
Notons D_B, D_D, D_E et D_F les débits molaires à l'entrée.

Dans le cadre du programme, on se limite aux régimes stationnaires, donc les quantités de matière des produits et réactifs restent constantes dans le réacteur. En conséquence, pour chaque constituant physico-chimique, pendant dt :

Nb de moles sortant = nb de moles entrant + nb de moles créées algébriquement Régime stationnaire

Le dernier terme étant négatif (création négative car disparition) pour les réactifs, positif pour les produits.

Cela donne donc :

	$a_1\mathrm{B}$	+	$a_2\mathrm{D}$	=	$b_3\mathrm{E}$	+	$b_4\mathrm{F}$
à *l'entrée* :	$D_B dt$		$D_D dt$		$D_E dt$		$D_F\, dt$
à la *sortie* :	$D_B dt - a_1 \dot{\xi} dt$		$D_D dt - a_2 \dot{\xi} dt$		$D_E dt + b_3 \dot{\xi} dt$		$D_F dt + b_4 \dot{\xi} dt$

Mais on préfère exprimer cela directement en termes de débits, en divisant tout par dt :

	$a_1\mathrm{B}$	+	$a_2\mathrm{D}$	=	$b_3\mathrm{E}$	+	$b_4\mathrm{F}$
à *l'entrée* :	D_B		D_D		D_E		D_4
à la *sortie* :	$D_B - a_1 \dot{\xi}$		$D_D - a_2 \dot{\xi}$		$D_E + b_3 \dot{\xi}$		$D_F + b_4 \dot{\xi}$

Régime stationnaire

b) Bilan de débits exprimé au moyen du taux de conversion d'un des réactifs :

Du fait du bilan présenté au b), on a nécessairement $\dot{\xi} \leq \frac{D_B}{a_1}$, et $\dot{\xi} \leq \frac{D_D}{a_2}$.
Le réactif minoritaire (ou limitant) est celui qui limite le plus $\dot{\xi}$.
Soit B le réactif minoritaire, c'est-à-dire supposons que $\frac{D_B}{a_1} < \frac{D_D}{a_2}$. On a donc $\dot{\xi}_{max} = \frac{D_B}{a_1}$

On définit le taux de conversion par rapport au réactif minoritaire par $\boxed{\alpha = \frac{\dot{\xi}}{\dot{\xi}_{max}}}$.

Le bilan du a) peut donc s'écrire :

	$a_1\mathrm{B}$	+	$a_2\mathrm{D}$	=	$b_3\mathrm{E}$	+	$b_4\mathrm{F}$
à *l'entrée* :	D_B		D_D		D_E		D_F
à la *sortie* :	$\boxed{D_B(1-\alpha)}$		$D_D - \frac{a_2}{a_1}\alpha D_B$		$D_E + \frac{b_3}{a_1}\alpha D_B$		$D_F + \frac{b_4}{a_1}\alpha D_B$

Régime stationnaire

On retiendra que le débit molaire du réactif limitant en sortie s'exprime simplement en fonction de son débit molaire en entrée, D_B et du taux de conversion : débit molaire de sortie = $\boxed{D_B(1-\alpha)}$

c)Bilan de débits exprimé au moyen du débit volumique et des concentrations :

Dans le cadre du programme, on fait les hypothèses suivantes, en plus du caractère stationnaire du régime :

- La transformation a lieu en **phase liquide**, considérée **incompressible** ;
- Même si la composition de cette phase liquide change entre l'entrée et la sortie, la **masse volumique** du liquide est **la même à l'entrée et à la sortie** (ou aux entrées et aux sorties). On ne traite donc que les solutions diluées.

Dans ces conditions, le débit volumique se conserve : le débit volumique total entrant est égal au débit volumique total sortant.
Et dans le cas le plus fréquent où il n'y a qu'une entrée et qu'une sortie, le débit volumique, D_v est une constante caractéristique du réacteur : $D_{v\,e} = D_{v\,s} = D_v$.

Compte tenu de la relation obtenue au 4°) entre les débits molaires, les concentrations et le débit volumique, le bilan de matière peut s'écrire :

	a_1B	+	a_2D	=	b_3E	+	b_4F
à *l'entrée* :	$D_v[\mathrm{B}]_e$		$D_v[\mathrm{D}]_e$		$D_v[\mathrm{E}]_e$		$D_v[\mathrm{F}]_e$
à la *sortie* :	$D_v[\mathrm{B}]_s$		$D_v[\mathrm{D}]_s$		$D_v[\mathrm{E}]_s$		$D_v[\mathrm{F}]_s$

Régime stationnaire

Remarque : si on a par exemple 2 entrées et une sortie, le débit volumique dans le réacteur est $D_v = D_{v1} + D_{v2}$, et les concentrations changent à l'entrée dans le réacteur, par effet de dilution.

d) Synthèse : Lien entre les concentrations d'entrée et de sortie :

En utilisant les résultats du a) et du c), on obtient :

$D_v[\mathrm{B}]_s = D_v[\mathrm{B}]_e - a_1\dot{\xi}$, d'où $\boxed{[\mathrm{B}]_s = [\mathrm{B}]_e - \frac{a_1\dot{\xi}}{D_v}}$

Et, de même, $[\mathrm{D}]_s = [\mathrm{D}]_e - \frac{a_2\dot{\xi}}{D_v}$, $[\mathrm{E}]_s = [\mathrm{E}]_e + \frac{b_3\dot{\xi}}{D_v}$, $[\mathrm{F}]_s = [\mathrm{F}]_e + \frac{b_4\dot{\xi}}{D_v}$.

Et en utilisant le taux de conversion du réactif B : $D_v[\mathrm{B}]_s = D_v[\mathrm{B}]_e(1-\alpha)$, d'où :
$\boxed{[\mathrm{B}]_s = [\mathrm{B}]_e(1-\alpha)}$.

II) CINETIQUE DES TRANSFORMATIONS EN REACTEURS OUVERTS :

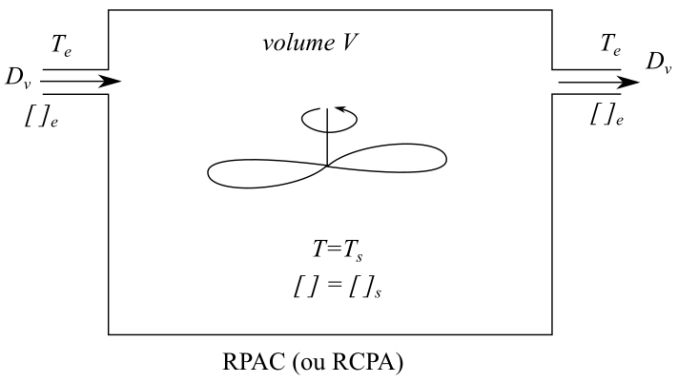
1°) *Introduction :*

Dans ce paragraphe, on suppose que le réacteur a un **fonctionnement isotherme** : la température est uniforme c'est-à-dire de même valeur en tout point du réacteur, et égale à celle de sortie.
On va étudier successivement deux réacteurs particuliers, le réacteur parfaitement agité continu (RPAC ou RCPA), puis le réacteur piston (RP).

2°) *Réacteur parfaitement agité continu (RPAC) :*

a)Hypothèses du RPAC

- Un réacteur parfaitement agité continu est un réacteur ouvert, de volume V.
- Les concentrations dans le réacteur sont uniformes et sont égales aux concentrations de sortie : que X soit un réactif ou un produit, $[\mathrm{X}]_s = [\mathrm{X}]$.
- Température uniforme, $T = T_s$.



RPAC (ou RCPA)

b) Rappels sur la vitesse de réaction :

$\boxed{v = \frac{1}{V}\frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{V}\dot{\xi}}$, V étant le volume du réacteur.

c) Temps de passage :

Pour un débit volumique D_v du liquide traversant le réacteur de volume V, le temps de passage est

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

d) Lien entre la vitesse de réaction et les concentrations en entrée et en sortie :

Pour la réaction $a_1\mathrm{B} + a_2\mathrm{D} = b_3\mathrm{E} + b_4\mathrm{F}$, le résultat $[\mathrm{B}]_s = [\mathrm{B}]_e - \frac{a_1\dot{\xi}}{D_v}$ du I)5°)d) conduit à :

$[\mathrm{B}]_s = [\mathrm{B}]_e - \frac{a_1 v V}{D_v}$, donc $\boxed{[\mathrm{B}]_s = [\mathrm{B}]_e - a_1 v\tau}$. RPAC

De même, $[\mathrm{D}]_s = [\mathrm{D}]_e - a_2 v\tau$, $[\mathrm{E}]_s = [\mathrm{E}]_e + b_3 v\tau$, $[\mathrm{F}]_s = [\mathrm{F}]_e + b_4 v\tau$

e) Lien entre le taux de conversion, le temps de passage et la vitesse de réaction :

Puisque, pour le réactif limitant, $[\mathrm{B}]_s = [\mathrm{B}]_e(1-\alpha)$, la relation précédente devient pour le réactif limitant :

$\boxed{[\mathrm{B}]_e\alpha = a_1 v\tau}$. RPAC

f) Expression du taux de conversion dans le cas particulier d'une réaction d'ordre 1 :

Si la réaction est d'ordre 1 par rapport au réactif B, $v = k[\mathrm{B}]_s$.

En remplaçant dans la relation du e) :

$[\mathrm{B}]_e\alpha = a_1\tau k[\mathrm{B}]_s$, c'est-à-dire $\frac{[\mathrm{B}]_s}{1-\alpha}\alpha = a_1\tau k[\mathrm{B}]_s$.

d'où $a_1 k\tau = \frac{\alpha}{1-\alpha}$, puis $a_1 k\tau - \alpha a_1 k\tau = \alpha$, et enfin : $\alpha = \frac{a_1 k\tau}{1+a_1 k\tau}$.

La plus souvent, on choisit $a_1 = 1$ pour le réactif limitant, d'où le taux de conversion de B en fonction de la constante de vitesse k et du temps de passage τ : $\boxed{\alpha = \frac{k\tau}{1+k\tau}}$. RPAC Ordre 1

Conclusions : On obtient un fort taux de conversion (α proche de 100%) si :

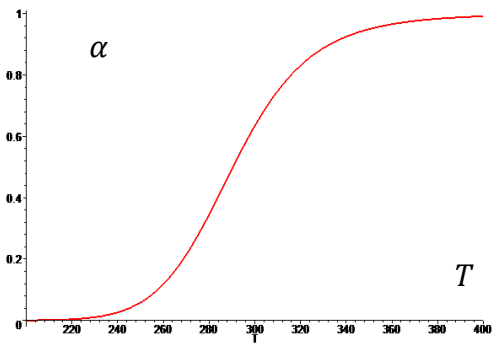
- la réaction est rapide (k élevé, donc par exemple haute température) ;
- le temps de passage est grand (grand volume, ou petit débit volumique).

g) Expression du taux de conversion en fonction de la température pour une réaction d'ordre 1 :

La loi d'Arrhénius donne : $k = A\exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$.

On reporte dans la relation du f) : $\boxed{\alpha = \frac{\tau A\exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)}{1+\tau A\exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)}}$. RPAC Ordre 1

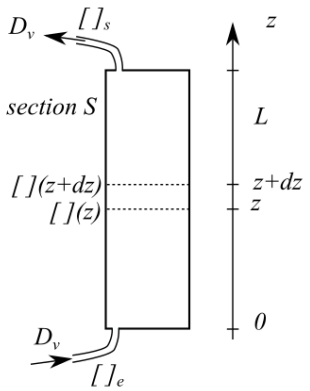
Si $\tau A \gg 1$, α tend vers $\simeq 1$ pour $T \to \infty$



3°) *Réacteur piston :*

a) Hypothèses du RP

- Un réacteur piston est de section constante S et de longueur L, d'axe (Oz).
- La matière y progresse par tranches parallèles, dans le sens z croissant
- Les tranches n'échangent pas de matière entre elles, donc une tranche dz de réacteur piston se comporte comme un RPAC.



b) Expression du taux de conversion dans un RP dans le cas particulier d'une réaction d'ordre 1 :

La relation $[B]_s = [B]_e - \frac{a_1 v V}{D_v}$ vue pour un RPAC peut s'appliquer à une tranche dz du RP :

$[B](z+dz) = [B](z) - \frac{a_1 v S\, dz}{D_v}$.

D'où l'équation différentielle : $\frac{d[B]}{dz} = -\frac{a_1 v S}{D_v}$.

Dans le cas d'une réaction d'ordre 1 par rapport à B, $\frac{d[B]}{dz} = -\frac{a_1 S k}{D_v}[B]$.

En primitivant, $[B](z) = [B]_e \exp\left(-\frac{a_1 S k z}{D_v}\right)$.

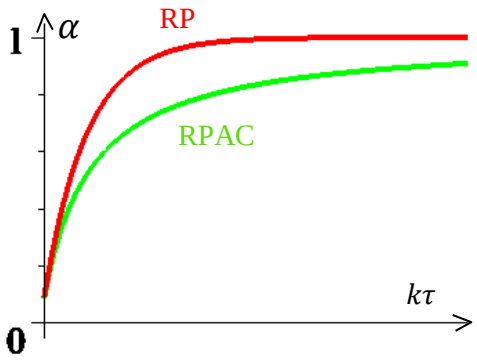
Et donc, à la sortie, $[B]_s = [B]_e \exp\left(-\frac{a_1 k S L}{D_v}\right)$, donc $[B]_s = [B]_e \exp(-a_1 k\tau)$.

Et dans le cas très fréquent où $a_1 = 1$,
$[B]_s = [B]_e \exp(-k\tau)$.

Le taux de conversion de B est donné par $[B]_s = [B]_e(1-\alpha)$, d'où $\boxed{\alpha = 1 - \exp(-k\tau)}$. RP Ordre 1

4°) *Comparaison entre RPAC et RP :*

Les fonctions $\frac{k\tau}{1+k\tau}$ et $1-\exp(-k\tau)$ sont toutes deux monotones croissantes de τ, et croissent de 0 à 1.
Mais la seconde croît plus vite, à cause de l'exponentielle.
Pour un même taux de conversion en sortie, un réacteur piston nécessite un temps de passage moindre, donc à débit volumique égal, un volume de réacteur plus faible.
On admet que ceci reste vrai pour une réaction d'ordre supérieur à 1.
Mais le RP présente aussi des inconvénients, par exemple une plus grande difficulté d'entretien, et une gestion de la température plus compliquée.



III) ETUDE THERMIQUE D'UN RPAC :

1°) *Bilan thermodynamique :*

On va ici s'appuyer à la fois sur le premier principe industriel et sur la démarche type température de flamme.

On suppose à nouveau que les débits volumiques se conservent entre l'entrée (ou les entrées) et la sortie, ce qui est le cas si le régime de fonctionnement est stationnaire, et si la masse volumique n'évolue pas au sein du réacteur (ce qui est vrai pour des solutions diluées, dans lesquelles le solvant est très majoritaire).

Soit la réaction $a_1 B + a_2 D = b_3 E + b_4 F$.

Le premier principe industriel, version puissance, s'écrit (pas de puissance mécanique utile) :
$D_m(h_s - h_e) = \mathcal{P}_{th}$, avec $D_m = \mu\, D_v$, où μ est la masse volumique du solvant (solution diluée).
Donc, pendant une durée dt, $D_m dt(h_s - h_e) = \mathcal{P}_{th} dt$
Et si on note $\delta H_e = D_m dt\, h_e$ la petite quantité d'enthalpie de la masse $D_m dt$ qui va entrer dans le réacteur entre t et $t+dt$, et $\delta H_s = D_m dt\, h_s$ qui va en sortir entre t et $t+dt$,

$$\delta H_s - \delta H_e = \mathcal{P}_{th} dt$$

Or, la variation d'enthalpie entre l'entrée et la sortie est due à 2 phénomènes : la variation de température, et la réaction chimique. On imagine un chemin fictif pour lequel il y a d'abord le changement de température, puis la réaction chimique, à la température du réacteur, que l'on considère à nouveau égale à celle de sortie :

$$\delta H_s - \delta H_e = \delta H_{fict} - \delta H_e + \delta H_s - \delta H_{fict}$$
$$\delta H_s - \delta H_e = D_m c_p dt(T_s - T_e) + \Delta_r H^0 d\xi$$
$$\delta H_s - \delta H_e = \mu D_v c_p dt(T_s - T_e) + \Delta_r H^0 d\xi$$

Il vient donc, en redivisant par dt : $\boxed{\mu D_v c_p (T_s - T_e) + \Delta_r H^0 \dot{\xi} = \mathcal{P}_{th}}$ (μ et c_p caractéristiques du solvant).

Remarque (hors pgm) : si le réacteur comporte plusieurs entrées (numérotées de 1 à n),

$$\boxed{\mu c_p (D_v T_s - \sum_{i=1}^{n} D_{vi} T_{ei}) + \Delta_r H^0 \dot{\xi} = \mathcal{P}_{th}}.$$

En effet, puisque le régime est stationnaire et les fluides incompressibles, avec une masse volumique considérée uniforme (solutions diluées), $D_v = \sum_{i=1}^{n} D_{vi}$.

2°) *Cas d'un fonctionnement adiabatique :*

a)Expression du taux de conversion en fonction de l'enthalpie standard de réaction :

Pour un fonctionnement adiabatique, $\mathcal{P}_{th} = 0$, d'où, pour un réacteur à une seule entrée, $T_s = T_e + \frac{-\Delta_r H^0 \dot{\xi}}{\mu D_v c_p}$, c'est-à-dire $T_s = T_e + \frac{-\Delta_r H^0 vV}{\mu D_v c_p}$

Dans le II), on a vu que pour le réactif limitant B,

d'une part $[\mathrm{B}]_s = [\mathrm{B}]_e - \frac{a_1 vV}{D_v}$,

d'autre part $[\mathrm{B}]_s = [\mathrm{B}]_e(1-\alpha)$,

d'où $[\mathrm{B}]_e \alpha = \frac{a_1 vV}{D_v}$, puis $\frac{vV}{D_v} = \frac{[\mathrm{B}]_e \alpha}{a_1}$

En reportant, $T_s = T_e + \frac{-\Delta_r H^0 \frac{[\mathrm{B}]_e \alpha}{a_1}}{\mu c_p}$.

Et si on prend $a_1 = 1$, $T_s = T_e + \frac{-\Delta_r H^0 \alpha [\mathrm{B}]_e}{\mu c_p}$, donc $\boxed{\alpha_{thq} = -\frac{\mu c_p}{\Delta_r H^0 [\mathrm{B}]_e}(T - T_e)}$, puisque $T = T_s$ pour un RPAC.

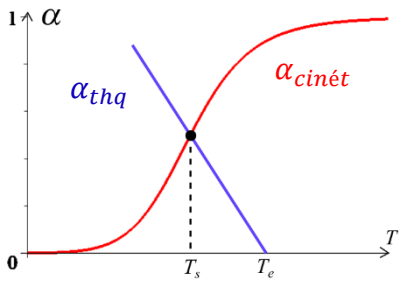
Or, au II)2°)g), on avait obtenu pour un RPAC et un ordre 1 : $\alpha_{cinét} = \frac{\tau A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)}{1+\tau A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)}$.

Pour une réaction d'ordre 1, on dispose donc de 2 fonctions $\alpha(T)$, qui ont chacune un sens physique différent :

- $\alpha_{thq}(T)$ exprime que, du fait du caractère endo ou exothermique de la réaction, il existe un point d'équilibre thermique (cad de régime stationnaire), pour lequel il y a adéquation entre l'effet thermique provoqué par la valeur de α, et la différence de température $(T_s - T_e)$.
- $\alpha_{cinét}(T)$ exprime que, plus la température est élevée, plus la réaction se fait vite, donc pour un temps de passage τ donné, plus le taux de transformation est grand.

b) Cas d'une réaction d'ordre 1 endothermique :

$\Delta_r H^0 > 0$ rend la fonction $\alpha_{thq}(T)$ affine décroissante, donc il n'existe qu'un point de fonctionnement possible, et c'est lui qui détermine la température du réacteur RPAC, donc de sortie T_s : cf ci-contre.



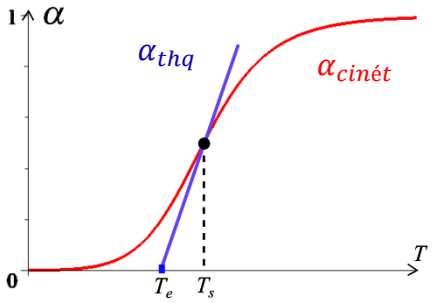
Pour une même valeur de $\Delta_r H^0$:

- Si T_e est faible, T_s l'est légèrement plus, mais surtout le taux de conversion est faible car la vitesse est lente, vu que la température du réacteur est basse.
- Si T_e est élevé, T_s est sensiblement plus faible, ce qui est logique car la réaction est endothermique, et elle est ici rapide, avec un fort taux de conversion.

c) Cas d'une réaction d'ordre 1 faiblement exothermique :

$\Delta_r H^0 < 0$ rend la fonction $\alpha(T)$ affine croissante, donc il peut exister un ou trois points de fonctionnement.

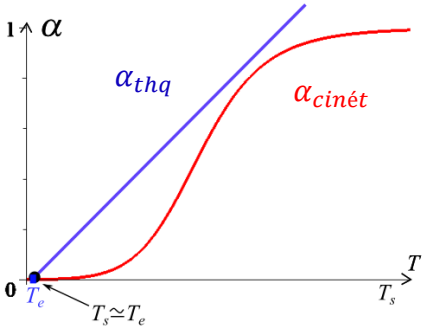
Si la réaction est peu exothermique, il n'y a qu'un point de fonctionnement. Les conclusions sont un peu similaires à celles des réactions endothermiques, mais avec $T_s > T_e$

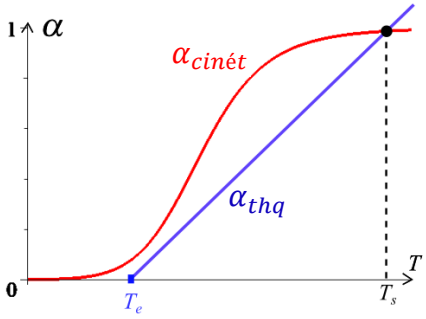


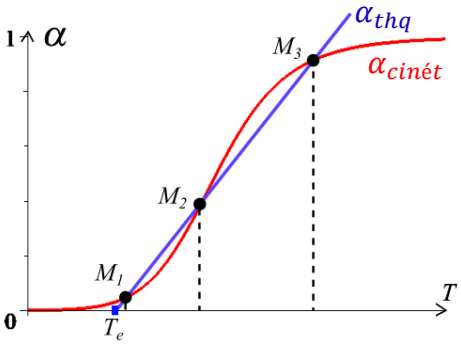
d) Cas d'une réaction d'ordre 1 fortement exothermique :

α) Etude graphique

- Si T_e est très faible ou très élevée, il n'y a qu'un point de fonctionnement.
- Mais si T_e est de valeur moyenne, il y a 3 points de fonctionnement possibles : M_1, M_2, M_3.







β) Etude de la stabilité des 3 points de fonctionnement :

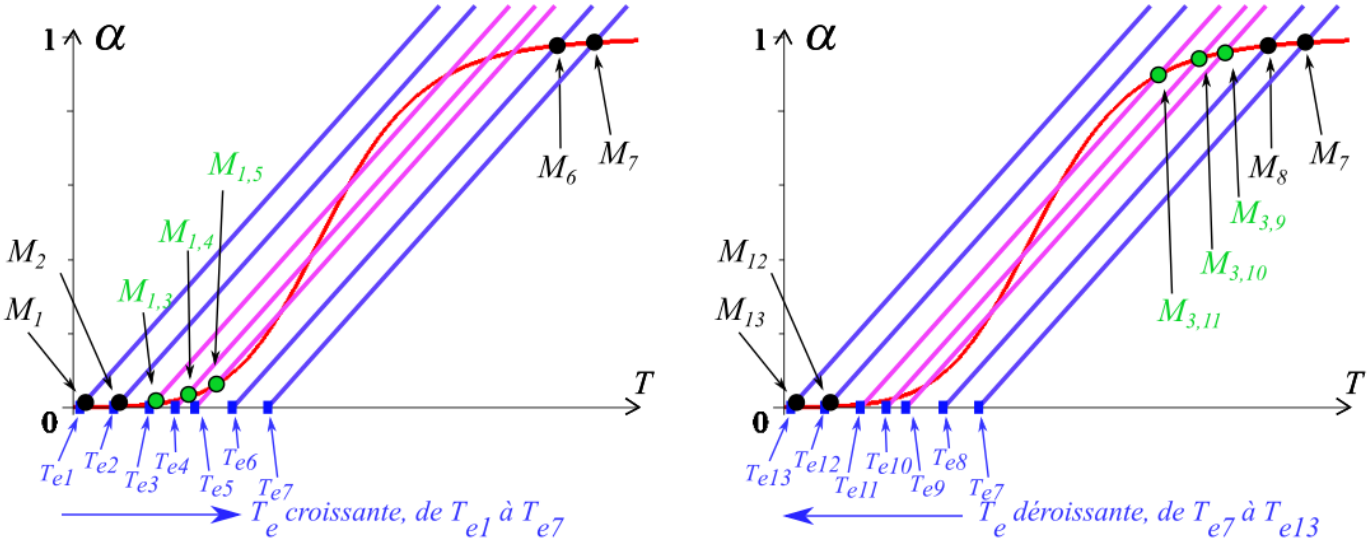
Tout d'abord, M_2 est instable. En effet,

- si une perturbation fait croître la température, $\alpha_{cinét}$ devient supérieur à α_{Thq}, ce qui signifie que la vitesse de réaction s'accélère, et conduit le taux de conversion α à devenir supérieur à la valeur qui permet d'obtenir l'équilibre thermique, donc la température augmente encore plus.
- si une perturbation fait décroître la température, $\alpha_{cinét}$ devient inférieur à α_{Thq}, ce qui signifie que la vitesse de réaction diminue, et conduit le taux de conversion α à devenir inférieur à la valeur qui permet d'obtenir l'équilibre thermique, donc la température diminue encore plus

À l'inverse, M_1 et M_3 sont stables. En effet, pour ces deux points, $\alpha_{cinét}$ croît moins vite que α_{Thq}, ce qui inverse les conséquences de perturbations de températures.

γ) Evolution de la température de fonctionnement en fonction de la température d'entrée :

Si on augmente la température d'entrée, sans changer les autres paramètres, en passant par T_{e1}, T_{e2}, etc, on peut voir (cf ci-dessous, compte tenu de la stabilité et de l'instabilité des points multiples) qu'il se produit une sorte d'effet d'emballement, qui conduit la température de sortie et le taux de conversion à augmenter beaucoup, pour une petite augmentation de T_e (ici entre T_{e3} et T_{e4}). Il y a donc danger !



À l'inverse, une fois la température de sortie élevée, si on réduit la température d'entrée, la température de sortie commence par redescendre doucement.

Il y a donc un phénomène d'hystérésis chimique.

Le danger est encore plus important que ce que pouvait prédire la montée brusque de la température : une petite augmentation de T_e peut provoquer un emballement, mais pour faire retomber la température de sortie, il faut ramener la température d'entrée nettement plus bas que celle qui avait provoqué l'emballement (dans l'exemple, T_{e6} pour l'emballement, mais T_{e12} pour la redescente !

3°) *Cas d'un fonctionnement non adiabatique :*

a)Nouvelle fonction $\alpha_{Thq}(T)$

Pour un fonctionnement non adiabatique, $\mathcal{P}_{th} \neq 0$, d'où, pour un réacteur à une seule entrée, $T_s = T_e + \frac{\mathcal{P}_{th}}{\mu D_v c_p} + \frac{-\Delta_r H^0 v V}{\mu D_v c_p}$.

Donc, dans les calculs, cela revient à remplacer, dans les calculs, T_e par $T_e + \frac{\mathcal{P}_{th}}{\mu D_v c_p}$.

D'où, $\boxed{\alpha_{thq} = -\frac{\mu c_p}{\Delta_r H^0[\mathrm{B}]_e}\left(T - T_e - \frac{\mathcal{P}_{th}}{\mu D_v c_p}\right)}$.

Dans les cas simples où $\mathcal{P}_{th}$ est une constante imposée par l'opérateur, l'effet de $\mathcal{P}_{th}$ est simplement un décalage horizontal de la droite $\alpha_{Thq}(T)$.

b) Réfrigération d'un réacteur (pour une réaction exothermique) :

Si par exemple la réaction est exothermique, et $\mathcal{P}_{th}$ est dû à un refroidissement par conducto-convection, $\mathcal{P}_{th}$ est de la forme $\mathcal{P}_{th} = -hS(T - T_{ext})$, où S est la surface de contact entre le réacteur et l'extérieur, et $T = T_s$, par hypothèse du RPAC.

Cela conduit à : $\alpha_{thq} = -\frac{\mu c_p}{\Delta_r H^0[\mathrm{B}]_e}\left(T - T_e + \frac{hS}{\mu D_v c_p}(T - T_{ext})\right)$, puis :

$$\alpha_{thq} = -\frac{\mu c_p}{\Delta_r H^0[\mathrm{B}]_e}\left(T\left(1 + \frac{hS}{\mu D_v c_p}\right) - T_e - \frac{hS}{\mu D_v c_p}T_{ext}\right) = \boxed{-\frac{\mu c_p + \frac{hS}{D_v}}{\Delta_r H^0[\mathrm{B}]_e}T + \frac{\mu c_p}{\Delta_r H^0[\mathrm{B}]_e}T_e + \frac{hS}{D_v \Delta_r H^0[\mathrm{B}]_e}T_{ext}}.$$

L'effet de $\mathcal{P}_{th}$ est donc à la fois de modifier le point de départ de la droite, mais aussi sa pente. Pour une réaction exothermique, la pente (positive) devient plus forte, grâce au refroidissement du réacteur. Il y a donc moins de chances d'avoir plusieurs points de fonctionnement, donc moins de risques d'emballement !