

Étude thermique d'une réaction chimique en réacteur ouvert

I. Hypothèses et notations

On considère un réacteur ouvert de volume constant, siège d'un écoulement fluide, avec une entrée (e) et une sortie (s) fonctionnant en régime **stationnaire**, ce qui implique l'égalité des débits massiques.

En **entrée** et en **sortie**, les caractéristiques de l'écoulement sont **uniformes**. On suppose en outre que l'écoulement est **incompressible et indilatable**, ce qui assure l'égalité des débits volumiques.

On particularise dans l'écoulement une espèce A dont on connaît la concentration $[A]_e$ en entrée. On suppose que la transformation chimique est modélisable par une réaction unique dont l'équation est de la forme $A + \dots \rightarrow \dots$, selon une loi cinétique d'ordre q par rapport à A . On cherche à déterminer la concentration de sortie $[A]_s$.

grandeurs propres au réacteur et à l'écoulement	
D_m	débit massique
ρ	masse volumique
$Q = D_m/\rho$	débit volumique
V	volume du réacteur
$\tau = V/Q$	temps de passage
ϕ_{ext}	flux thermique cédé vers l'extérieur

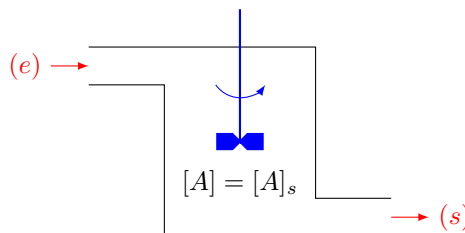
grandeurs d'entrée	grandeurs de sortie	
$[A]_e$	$[A]_s$	concentration de l'espèce A
$F_{A,e} = Q[A]_e$	$F_{A,s} = Q[A]_s$	débit de quantité de matière de l'espèce A
T_e	T_s	température
h_e	h_s	enthalpie massique du fluide
$c_{p,e}$	$c_{p,s}$	capacité thermique massique du fluide

grandeurs propres à la transformation chimique	
$r = k(T)[A]^q$	vitesse volumique locale de la réaction d'ordre q
$k(T) = \tilde{A} \exp(-E_a/RT)$	loi d'Arrhénius (\tilde{A} désigne le facteur pré-exponentiel)
$X = ([A]_e - [A]_s)/[A]_e$	taux de conversion de l'espèce A

II. Réacteur parfaitement agité continu (RPAC)

1. Modèle

L'hypothèse d'agitation parfaite signifie que l'état du fluide contenu dans le réacteur est **uniforme et identique à l'état de sortie**. On dit que le réacteur fonctionne dans sa condition de sortie.



2. Bilan de quantité de matière

Le bilan de quantité de matière pour l'espèce A s'écrit :

$$F_{A,s} = F_{A,e} - Vr \quad \Rightarrow \quad [A]_e - [A]_s = \tau r$$

3. Taux de conversion

Pour une cinétique d'ordre q , $r = k[A]_s^q$.

- Pour l'ordre $q = 0$:

$$[A]_e - [A]_s = \tau k \quad \Rightarrow \quad X_0 = \frac{\tau k}{[A]_e}$$

Comme le taux de conversion diverge quand τ augmente, il faut écrire plus rigoureusement :

$$X_0 = \min\left(\frac{\tau k}{[A]_e}, 1\right)$$

.

- Pour l'ordre $q = 1$:

$$[A]_e - [A]_s = \tau k[A]_s \quad \Rightarrow \quad X_1 = \frac{\tau k}{1 + \tau k}$$

4. Bilan énergétique

Le premier principe industriel vu en cours de physique s'écrit :

$$D_m(h_s - h_e) = -\phi_{\text{ext}}$$

Pour évaluer $h_s - h_e$, on utilise le chemin fictif en deux étapes :

- (1) Réaction selon le taux de conversion X à la température T_e , associée à la variation d'enthalpie

massique : $\frac{X[A]_e}{\rho} \Delta_r H^\circ(T_e)$;

- (2) Variation de température du mélange final, associée à la variation d'enthalpie massique : $c_{p,s}(T_s - T_e)$.

Il vient :

$$D_m\left(\frac{X[A]_e}{\rho} \Delta_r H^\circ(T_e) + c_{p,s}(T_s - T_e)\right) = -\phi_{\text{ext}}$$

Pour la suite, on introduit la quantité P égale à l'opposé du premier membre précédent :

$$P = -Q\left(X[A]_e \Delta_r H^\circ(T_e) + \rho c_{p,s}(T_s - T_e)\right)$$

La quantité P s'interprète comme la puissance apportée dans le réacteur par la réaction et le transfert convectif. En régime stationnaire, cette puissance est égale au flux thermique ϕ_{ext} qui s'évacue éventuellement à travers les parois du réacteur.

5. Étude des points de fonctionnement d'un réacteur isotherme

On considère un réacteur à double enveloppe permettant la circulation externe d'un fluide réfrigérant de température T_0 . L'écoulement du fluide réactif au cœur du réacteur est supposé isotherme depuis son entrée jusqu'à sa sortie, soit $T_s = T_e$, notée T par la suite. On décrit le flux thermique par une loi de Newton de la forme $\phi_{\text{ext}} = hS(T - T_0)$ où S représente l'aire de l'enveloppe interne du réacteur.

Par ailleurs, on suppose que la constante cinétique vérifie une loi d'Arrhénius de la forme $k(T) = \tilde{A}e^{-E_a/RT}$ (la dimension de \tilde{A} dépend de l'ordre q), ce qui permet de définir une température d'activation $T_a = E_a/R$. En revanche, on considère que l'enthalpie standard de la réaction est indépendante de la température.

Les puissances précédentes s'écrivent :

$$P = -QX[A]_e \Delta_r H^\circ \quad \phi_{\text{ext}} = hS(T - T_0)$$

Le tracé de ces deux grandeurs en fonction de la température T correspond à un diagramme de Semenov, ou de Van Heerden. Pour se cultiver rapidement sur la question, on peut par exemple consulter les pages 12 à 17 de la thèse de Rasmei Try sur le lien <http://www.theses.fr/2018LYSE1038>.

Afin d'identifier des comportements universels, on introduit les grandeurs adimensionnées :

$$\begin{aligned} T^* &= T/T_a \\ T_0^* &= T_0/T_a \\ P^* &= \frac{P}{-Q[A]_e \Delta_r H^\circ} = X \\ \phi_{\text{ext}}^* &= \frac{\phi_{\text{ext}}}{-Q[A]_e \Delta_r H^\circ} = \alpha(T^* - T_0^*) \quad \text{avec} \quad \alpha = \frac{hST_a}{-Q[A]_e \Delta_r H^\circ} \end{aligned}$$

Le coefficient α est positif pour une réaction exothermique.

Ainsi, le **taux de conversion X représente de manière adimensionnée la puissance apportée par la réaction chimique** dans le réacteur. En régime stationnaire, la résolution de l'équation $X(T^*) = \phi_{\text{ext}}^*(T^*)$ donne la température de fonctionnement à l'équilibre T_{eq}^* .

Pour $T^* \neq T_{\text{eq}}^*$, le système n'est pas en régime stationnaire, le déséquilibre entre $X = P^*$ et ϕ_{ext}^* produit une variation de T^* avec un retard à cause d'un terme de variation d'enthalpie stockée dans le réacteur. Le sens d'évolution de T^* est donné par le signe de $X(T^*) - \phi_{\text{ext}}^*(T^*)$ et permet de discuter la stabilité du système.

a) Réaction d'ordre nul

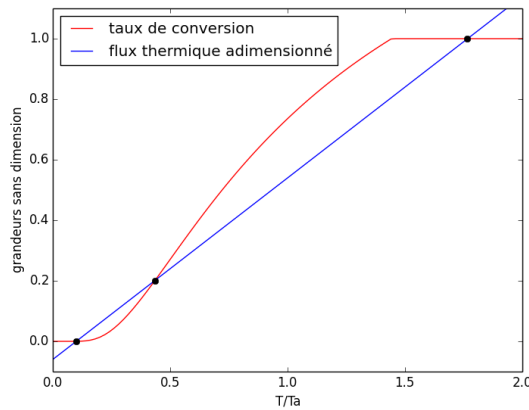
À l'aide de la loi d'Arrhénius, on exprime le taux de conversion en fonction de la température :

$$X_0 = \min\left(\frac{\tau k}{[A]_e}, 1\right) = \min\left(\frac{V}{Q[A]_e} \tilde{A} e^{-E_a/RT}, 1\right)$$

En posant $\beta_0 = \frac{V}{Q[A]_e} \tilde{A}$, il vient :

$$X_0 = \min\left(\beta_0 e^{-1/T^*}, 1\right)$$

Le réacteur est complètement caractérisé par les trois paramètres sans dimension α , T_0^* , β_0 . On obtient par exemple ce type de courbe ($\alpha = 0,6$; $T_0^* = 0,1$; $\beta_0 = 2$) :



Ici, on obtient trois points de fonctionnement :

T_{eq}^*	0,10	0,44	1,77
équilibre	stable	instable	stable
X_{eq}	$9,1 \cdot 10^{-5}$	0,20	1

b) Réaction d'ordre unitaire

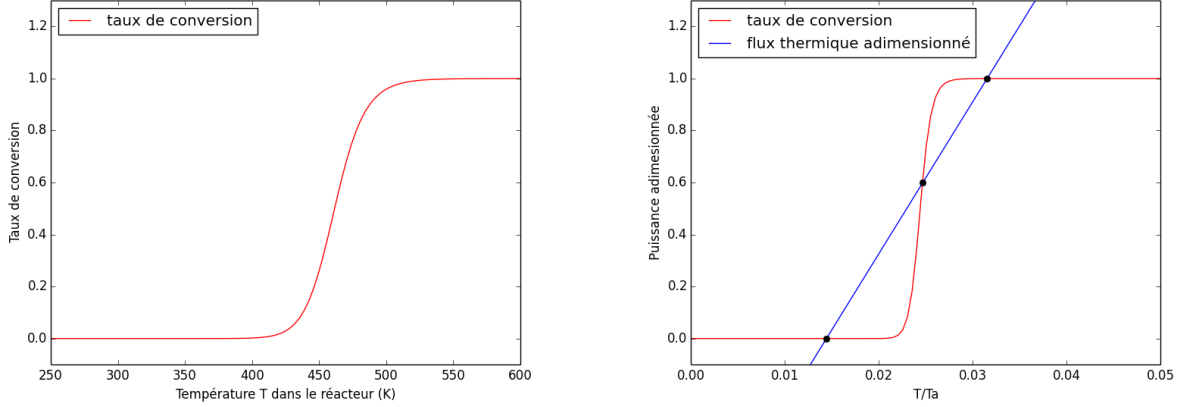
On considère une cinétique d'ordre $q = 1$, avec une constante de vitesse vérifiant la loi d'Arrhénius $k = \tilde{A} e^{-E_a/RT}$. On conserve les écritures adimensionnées T^* , T_0^* , $\phi_{\text{ext}}^* = \alpha(T^* - T_0^*)$. Le taux de conversion s'écrit à présent :

$$X_1 = \frac{\tau k}{1 + \tau k}$$

En posant $\beta_1 = \frac{V\tilde{A}}{Q}$, il vient :

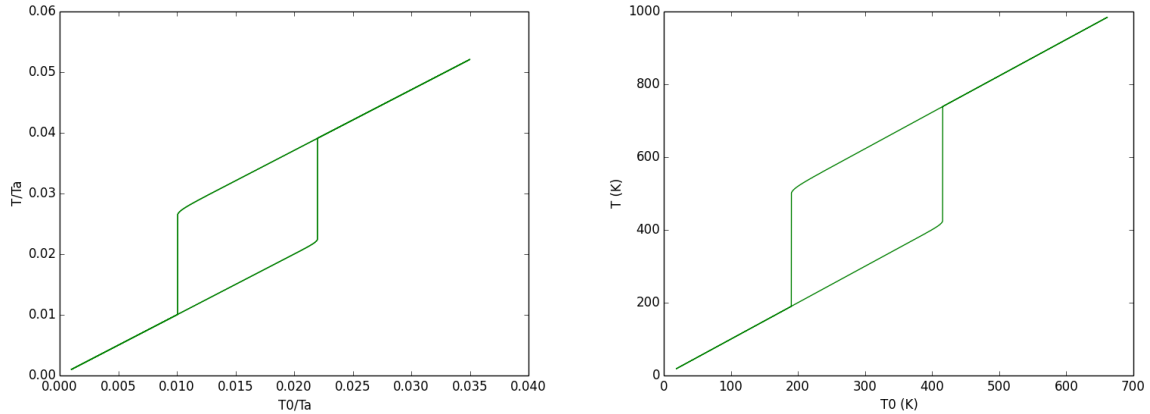
$$X_1 = \frac{\beta_1 e^{-1/T^*}}{1 + \beta_1 e^{-1/T^*}}$$

On trace $X_1(T)$, $X_1(T^*)$ et $\phi_{\text{ext}}^*(T^*)$ pour une décomposition du peroxyde de ditertiobutyle ($\alpha = 58,5$; $T_0^* = 1,45 \cdot 10^{-2}$; $\beta_1 = 6 \cdot 10^{17}$) :



Les conclusions sont semblables au cas précédent, avec deux point stables et un point central instable.

On peut poursuivre l'étude en faisant varier de manière cyclique la température T_0 du réfrigérant. La température d'équilibre stable du réacteur décrit alors un cycle d'hystérésis dans le plan (T_0, T) qui peut être calculé selon le programme Python décrit en annexe. La figure de droite représente le cycle avec les températures dimensionnées.



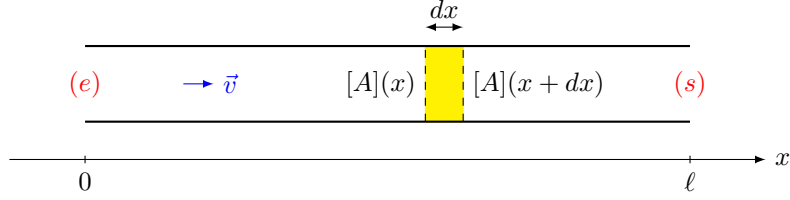
Cette figure montre que, avec un réfrigérant de température $T_0 \approx 300$ K, on peut faire fonctionner le réacteur avec une température de l'ordre de 600 K, ce qui correspond à un taux de conversion unitaire. Il faut cependant amorcer le réacteur à l'aide d'un fonctionnement transitoire adiabatique afin de se placer sur la branche supérieure du cycle. En effet, pour un tel fonctionnement, la résolution de l'équation $P = 0$ avec l'expression II.4 pour $X = 1$ conduit à l'élévation de température :

$$T_s - T_e = -\frac{[A_e]\Delta_r H^\circ}{\rho c_{p,s}} = 490 \text{ K}$$

III. Réacteur à écoulement piston (RP)

1. Taux de conversion

Dans un réacteur à écoulement piston, le champ des vitesses de l'écoulement $\vec{v} = v\vec{e}_x$ est uniforme et constant dans le réacteur, les caractéristiques du fluide sont radialement uniformes. Soit $x \in [0, \ell]$ le domaine du réacteur, S sa section, $V = S\ell$ son volume.



En régime stationnaire, la concentration $[A](x)$ d'une espèce ne dépend que de la position x . Le bilan de matière sur l'intervalle $[x, x + dx]$ s'écrit :

$$F_A(x + dx) = F_A(x) - Sdx r(x)$$

En considérant que le transport de l'espèce A est purement convectif, le flux de quantité de matière à travers une section d'abscisse x s'écrit $F_A(x) = Q[A](x)$. On obtient pour une cinétique d'ordre q :

$$Q[A](x + dx) = Q[A](x) - Sdx r(x) \quad \Rightarrow \quad \frac{d[A]}{dx} = -\frac{Sr(x)}{Q} = -\frac{Sk}{Q}([A](x))^q$$

Pour aller plus loin, il faut considérer que la température $T(x)$ est uniforme pour pouvoir supposer que la constante de vitesse k est uniforme.

- Pour l'ordre $q = 0$:

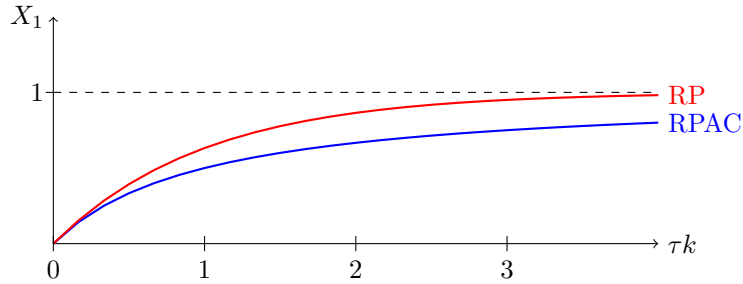
$$\frac{d[A]}{dx} = -\frac{Sk}{Q} \quad \Rightarrow \quad [A]_s - [A]_e = -\frac{S\ell k}{Q} = -\tau k \quad \text{soit} \quad \boxed{X_0 = \min\left(\frac{\tau k}{[A]_e}, 1\right)}$$

Le taux de conversion est identique à celui du RPAC pour un même temps de passage.

- Pour l'ordre $q = 1$:

$$\frac{d[A]}{dx} = -\frac{Sk}{Q}[A](x) \quad \Rightarrow \quad \ln \frac{[A]_s}{[A]_e} = -\frac{S\ell k}{Q} = -\tau k \quad \text{soit} \quad \boxed{X_1 = 1 - e^{-\tau k}}$$

Le taux de conversion est meilleur que celui du RPAC pour un même temps de passage.

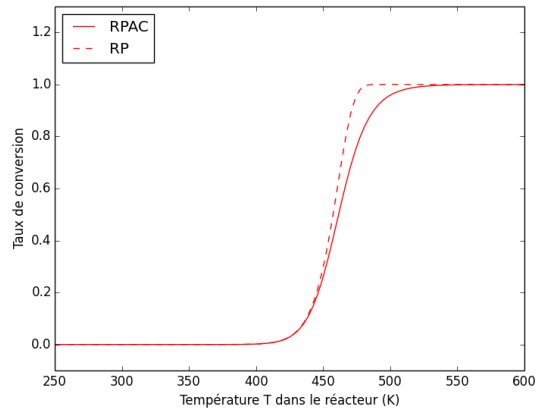


2. Exemple

On reprend l'exemple de la cinétique d'ordre $q = 1$ du **II.5.b** avec la loi de conversion du réacteur à écoulement piston :

$$X_1(T) = 1 - \exp\left(-\frac{V\tilde{A}}{Q}e^{-E_a/RT}\right) \quad \text{ou bien} \quad X_1(T^*) = 1 - \exp(-\beta_1 e^{-1/T^*})$$

La courbe du taux de conversion est semblable à celle du RPAC, la discussion sur la stabilité du réacteur est identique.



IV. Annexe

#Etude de la décomposition du peroxyde de ditertiobutyle dans un RPAC
 #Modèle cinétique d'ordre un, cycle d'hystérésis

```
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt

A = 1e15      #facteur préexponentiel Arrhenius (1/s)
Ea = 157e3    #énergie d'activation (J/mol)
R = 8.31      #constante des gaz parfaits (J/(K*mol))
h = 80        #coefficient de transfert thermique (échangeur de chaleur) (W/(m^2*K))
Cp = 2.1e3    #capacité thermique massique du liquide (J/(kg*K))
rho = 900     #masse volumique du réactif liquide (kg/m^3)
DrH = -150e3  #enthalpie standard de la réaction de décomposition (J/mol)
tau = 600     #temps de passage (s)
S = 3.1e-2    #surface du réacteur, sur laquelle a lieu l'échange de chaleur (m^2)
Te = 400      #température des réactifs à l'entrée (K)
V = 5.2e-4    #volume du réacteur (m^3)
M = 146e-3    #masse molaire du peroxyde de ditertiobutyle (kg/mol)
Q=V/tau       #débit volumique

Ta=Ea/R        #température d'activation
alpha=-h*S*Ta*M/Q/rho/DrH #coefficient sans dimension
beta=V*A/Q     #coefficient sans dimension

def X(T):
    # Renvoie le taux de conversion
    # T est la température adimensionnée
    q=beta*np.exp(-(1/T))
    return q/(1+q)

def phi(T):
    # Renvoie le flux thermique adimensionné évacué par le réfrigérant
    # T et T0 sont les températures adimensionnées
    return alpha*(T-T0)

T0=1e-3
T=1e-5
dTx=1e-4
dT=1e-6
Tx=[]
Ty=[]
while T0<0.035:
    while X(T)>phi(T):
        T+=dT
    Tx.append(T0)
    Ty.append(T)
```

```

    T0+=dTx
while T0>1e-3:
    while X(T)<phi(T):
        T+=-dTy
        Tx.append(T0)
        Ty.append(T)
        T0+=-dTx

plt.xlabel('T0/Ta')
plt.ylabel('T/Ta')
plt.plot(Tx,Ty, 'g')
plt.show()

```