

J.COURTIN

PSI — LYCÉE V.HUGO

Procédés industriels continus : aspects cinétiques et $Q\Delta$

Objectifs :

- Comprendre la chimie à l'échelle industrielle
- Réaction en système ouvert
- Etude thermique d'un réacteur ouvert

Préalables :

- Bilans thermodynamiques
- Cinétique

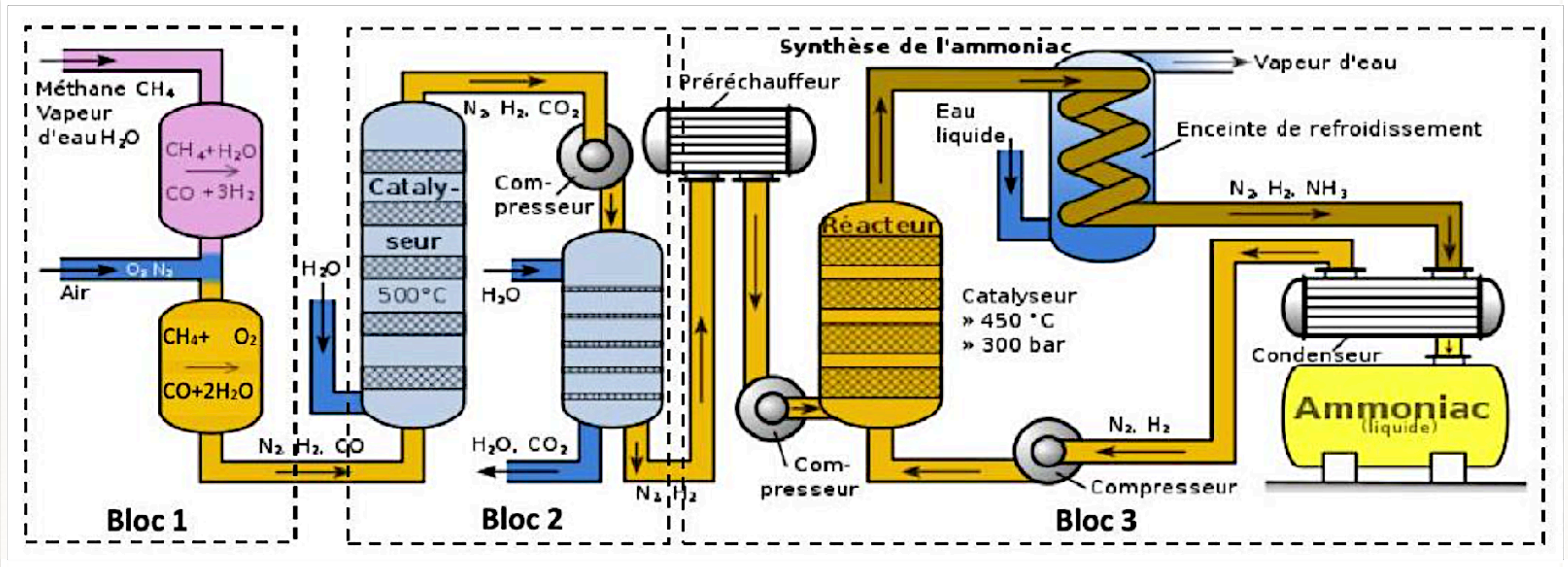
D'un protocole de labo à un procédé industriel

Extrait du programme PSI

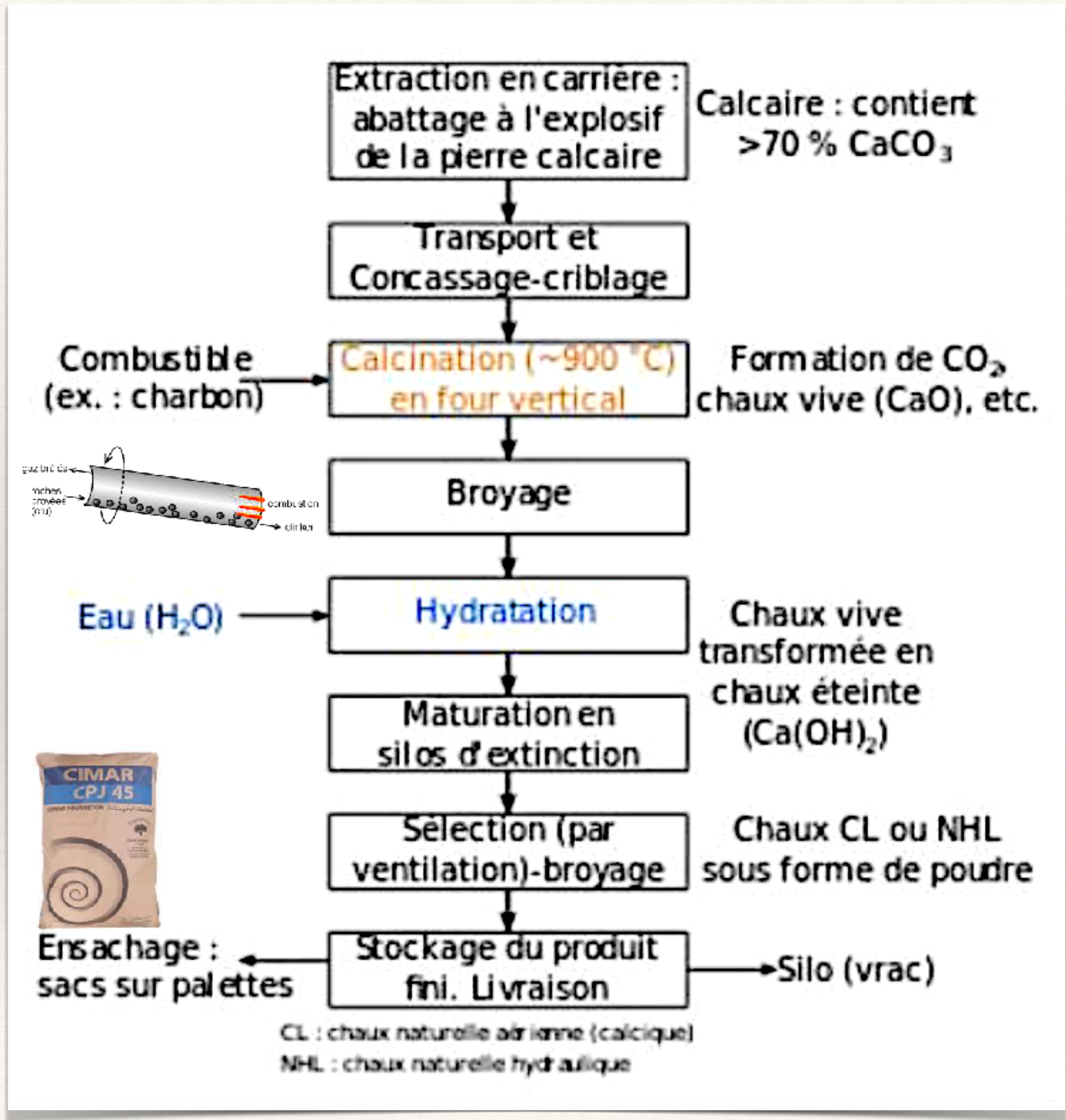
Les transformations chimiques de la matière réalisées au laboratoire mettent en jeu de faibles quantités de matière et sont conduites en réacteur fermé. À l'échelle industrielle, les transformations mettent en jeu des quantités de matière beaucoup plus élevées et sont souvent conduites en réacteur ouvert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

L'objectif de cette partie « Procédés industriels continus : aspects cinétiques et thermodynamiques » est une initiation aux bilans de matière et d'énergie effectués sur des réacteurs ouverts continus.

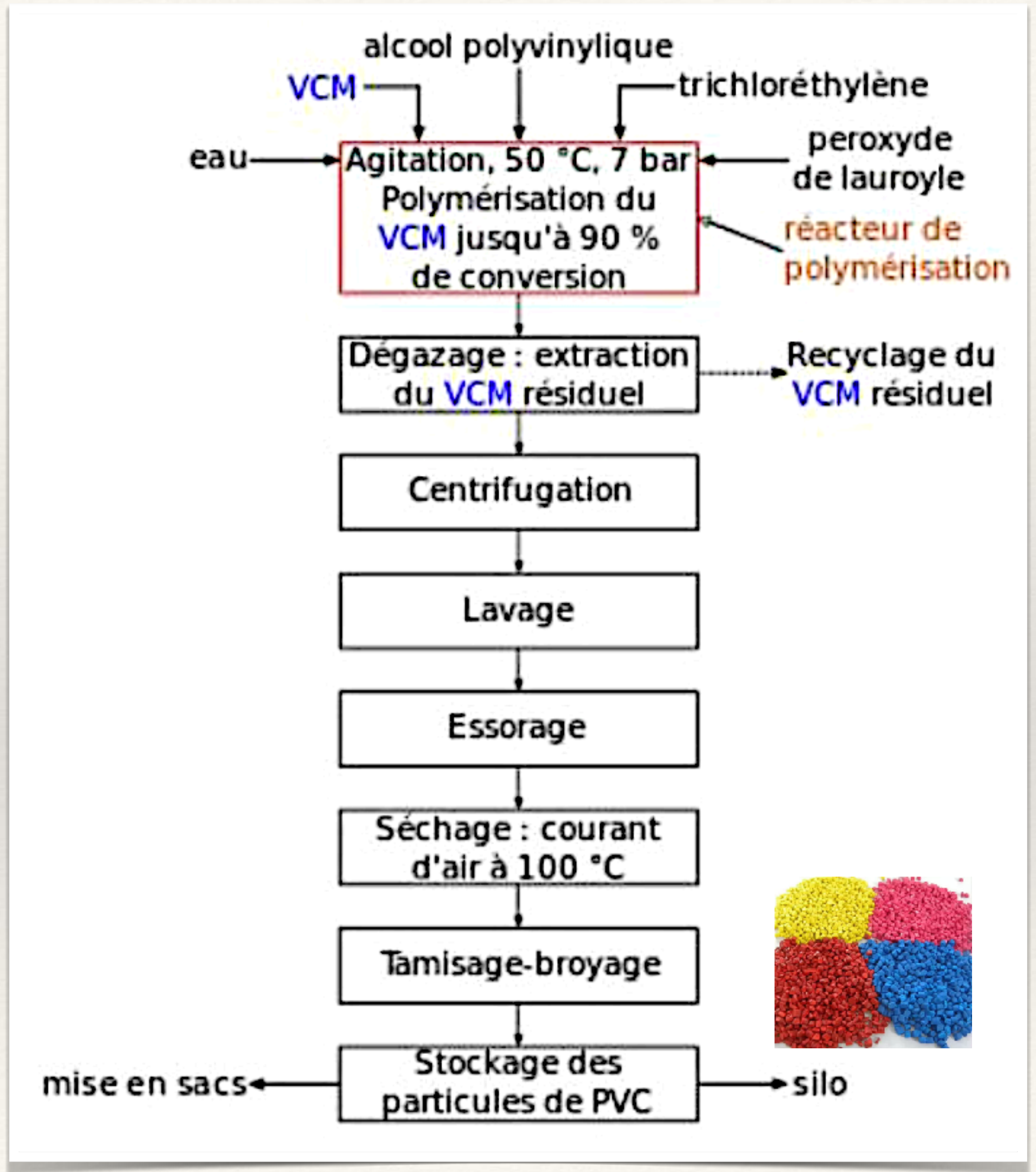
I - Du protocole de laboratoire à un procédé industriel.



Fabrication du ciment



Fabrication du PVC



LA FABRICATION DU CIMENT

VOIE SÈCHE

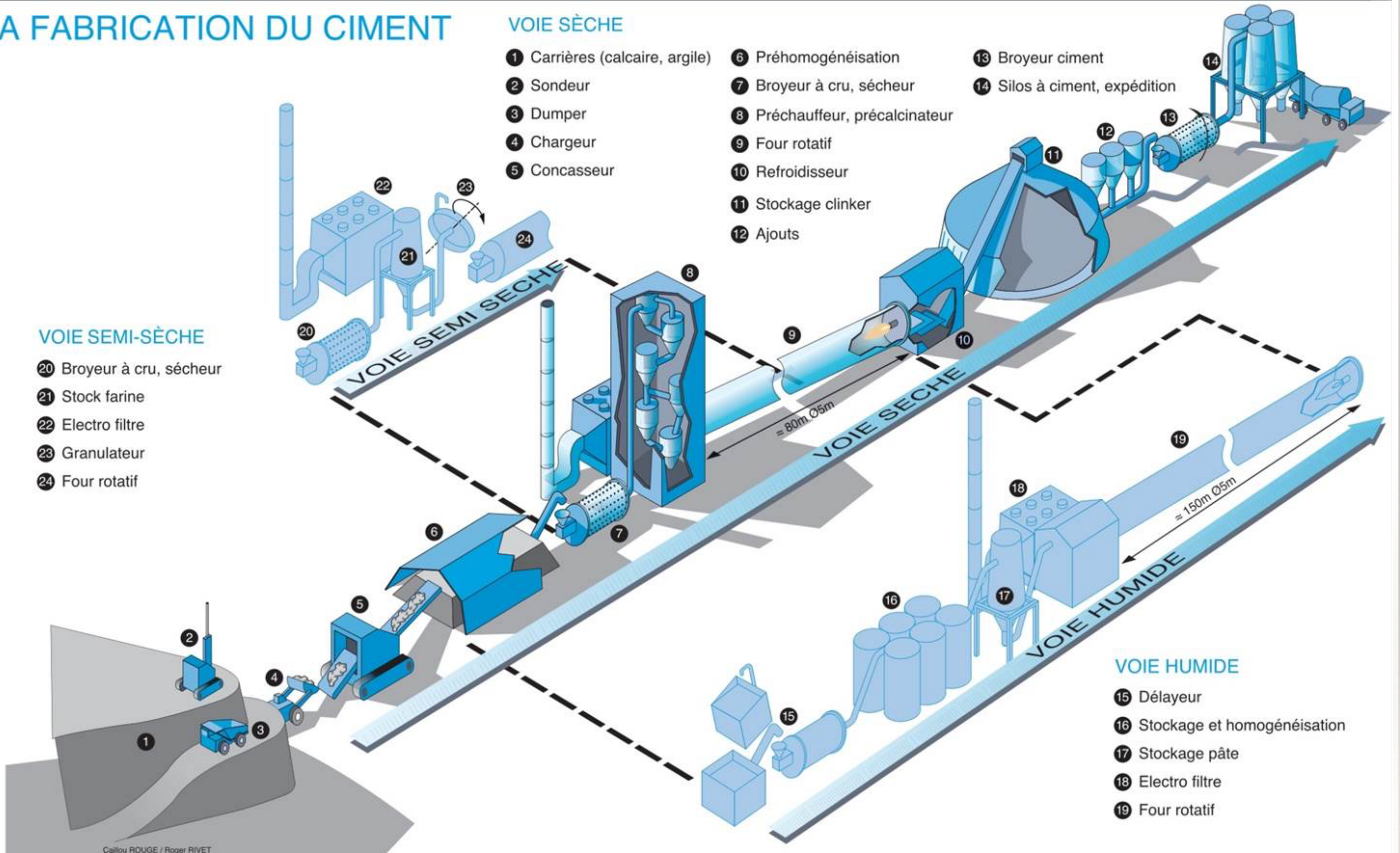
- 1 Carrières (calcaire, argile)
- 2 Sondeur
- 3 Dumper
- 4 Chargeur
- 5 Concasseur
- 6 Préhomogénéisation
- 7 Broyeur à cru, sécheur
- 8 Préchauffeur, précalcinateur
- 9 Four rotatif
- 10 Refroidisseur
- 11 Stockage clinker
- 12 Ajouts
- 13 Broyeur ciment
- 14 Silos à ciment, expédition

VOIE SEMI-SÈCHE

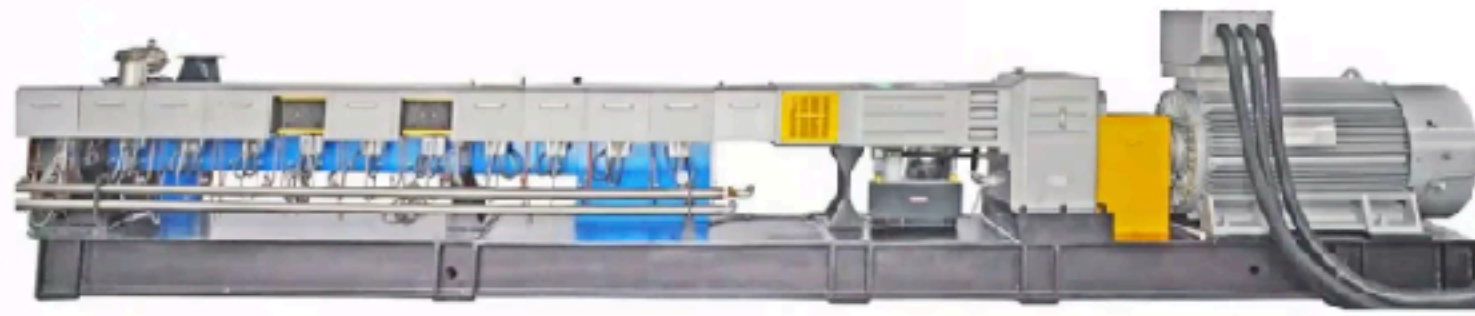
- 20 Broyeur à cru, sécheur
- 21 Stock farine
- 22 Electro filtre
- 23 Granulateur
- 24 Four rotatif

VOIE HUMIDE

- 15 Délayeur
- 16 Stockage et homogénéisation
- 17 Stockage pâte
- 18 Electro filtre
- 19 Four rotatif



Engineering plastic extruder



Nanjing Haisi Extrusion

US \$40,000 / Piece | 1 Piece (Min. Order)

After-sales Service:

Engineers Available to Service Machinery Overseas

Warranty:

1 Year

Raw Material:

PVC



Pelletizer with vibrating sieve

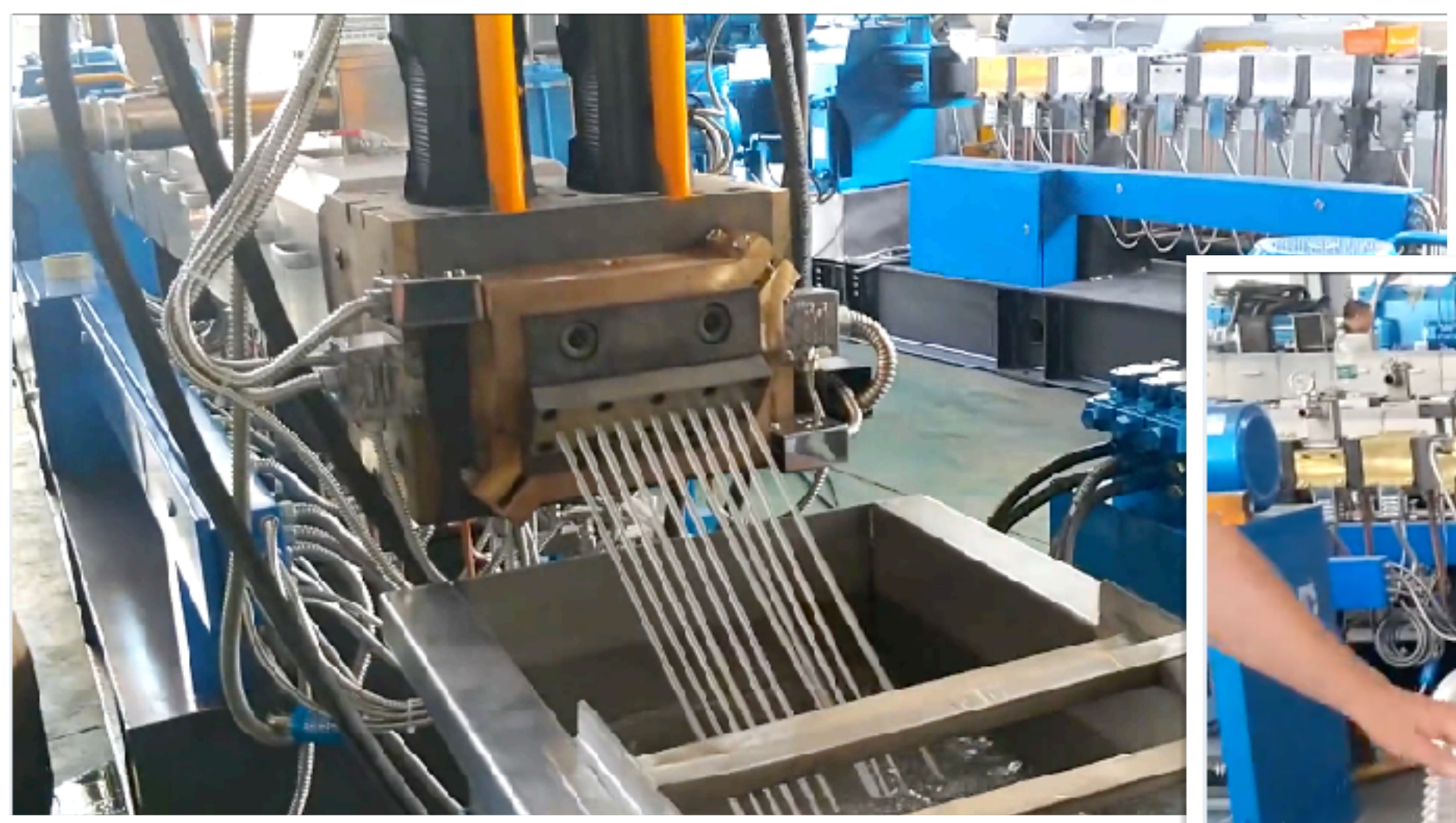
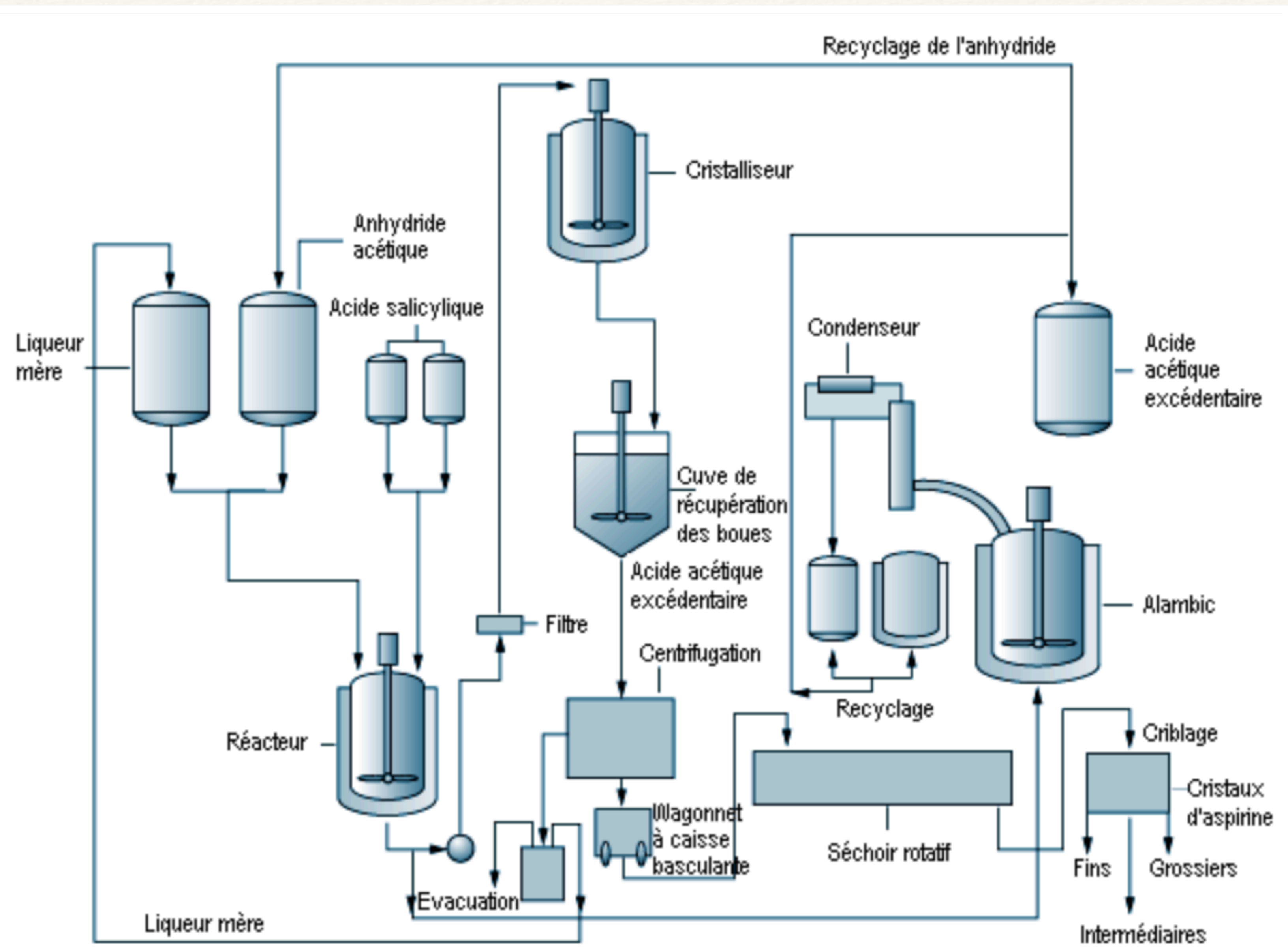


Schéma d'un processus de synthèse organique : Aspirine



Source: Environmental Protection Agency (EPA), 1993.

1 - Opération unitaire d'un procédé

Un procédé chimique visant à la synthèse d'un produit donné est décomposable en opérations élémentaires appelées **opérations unitaires**. Ces opérations unitaires sont successives mais il peut y avoir aussi 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 grandes classes successives :

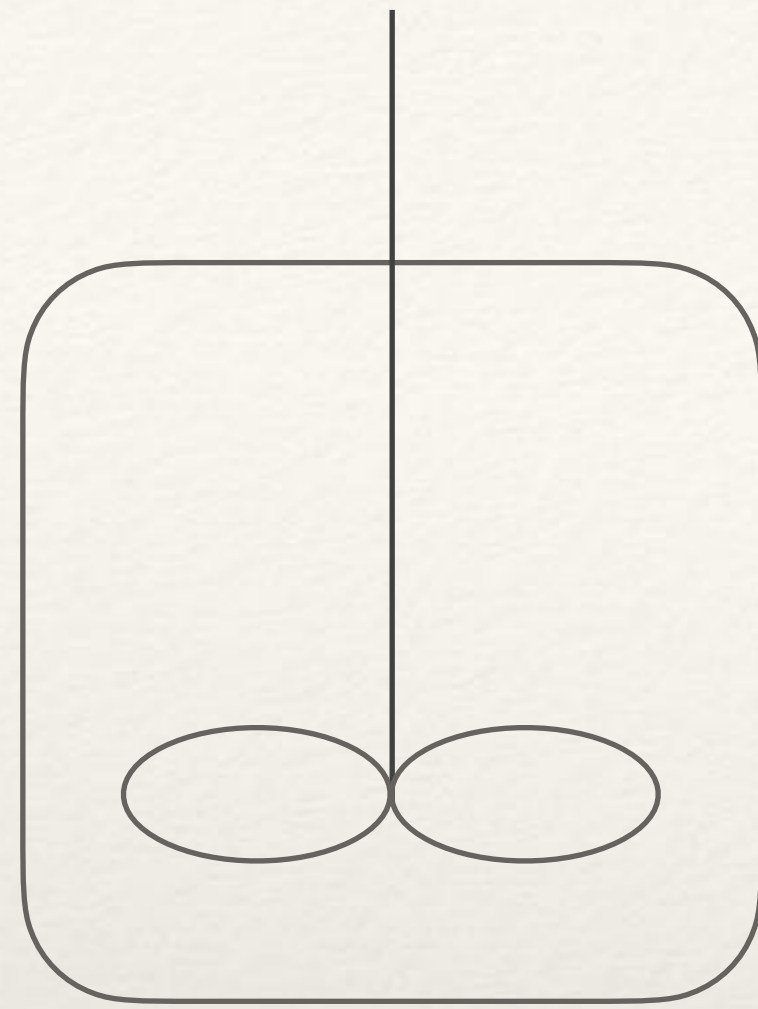
- **Préparation, conditionnement et acheminement des matières premières** (réactifs) : il s'agit d'opérations unitaires de nature physique.
- **Transformation chimique des réactifs en produits** : c'est le cœur du procédé, réalisé dans un réacteur.
- **Séparation, purification et conditionnement des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

Dans tout ce qui suit, nous ne nous intéresserons qu'au réacteur chimique.

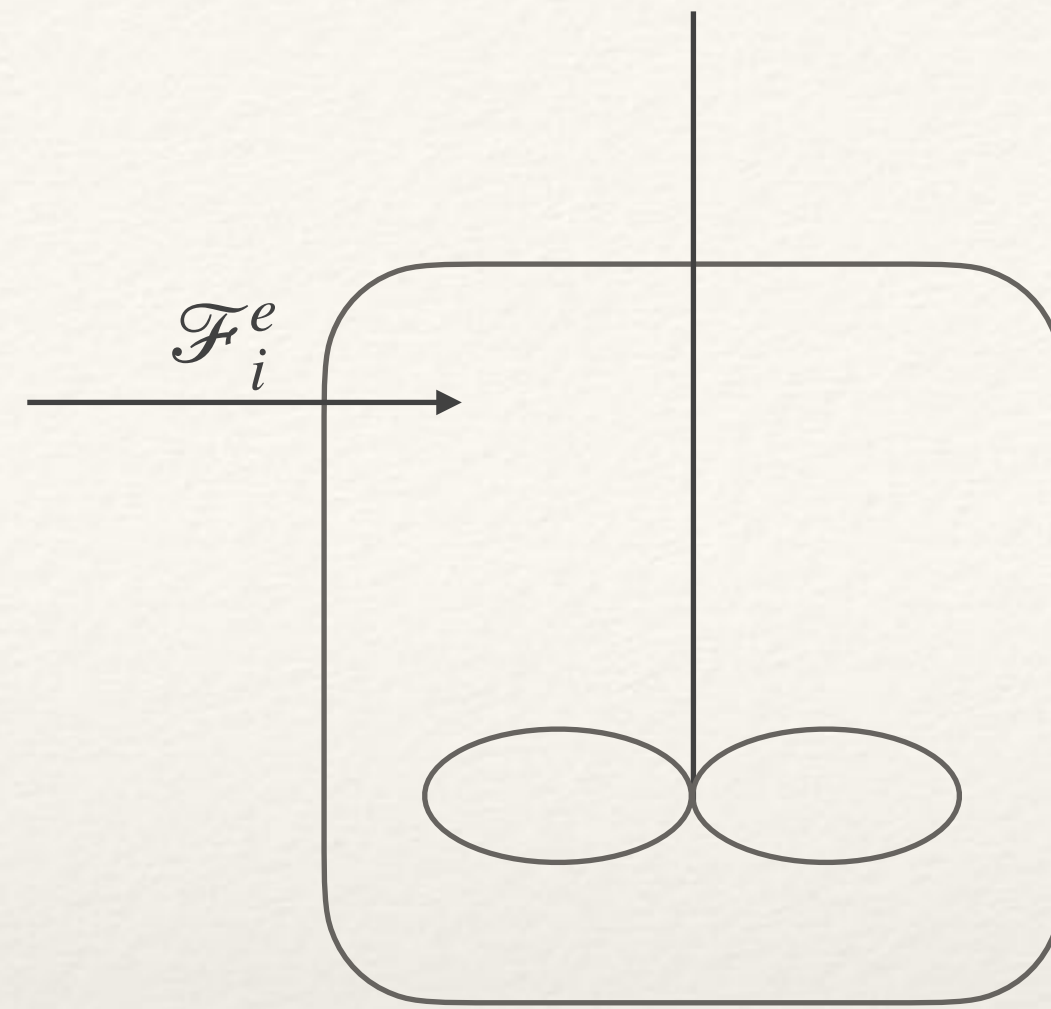
Programme : « Exploiter un schéma de procédé légendé pour identifier les différentes opérations unitaires »

⇒ retour sur les 3 exemples

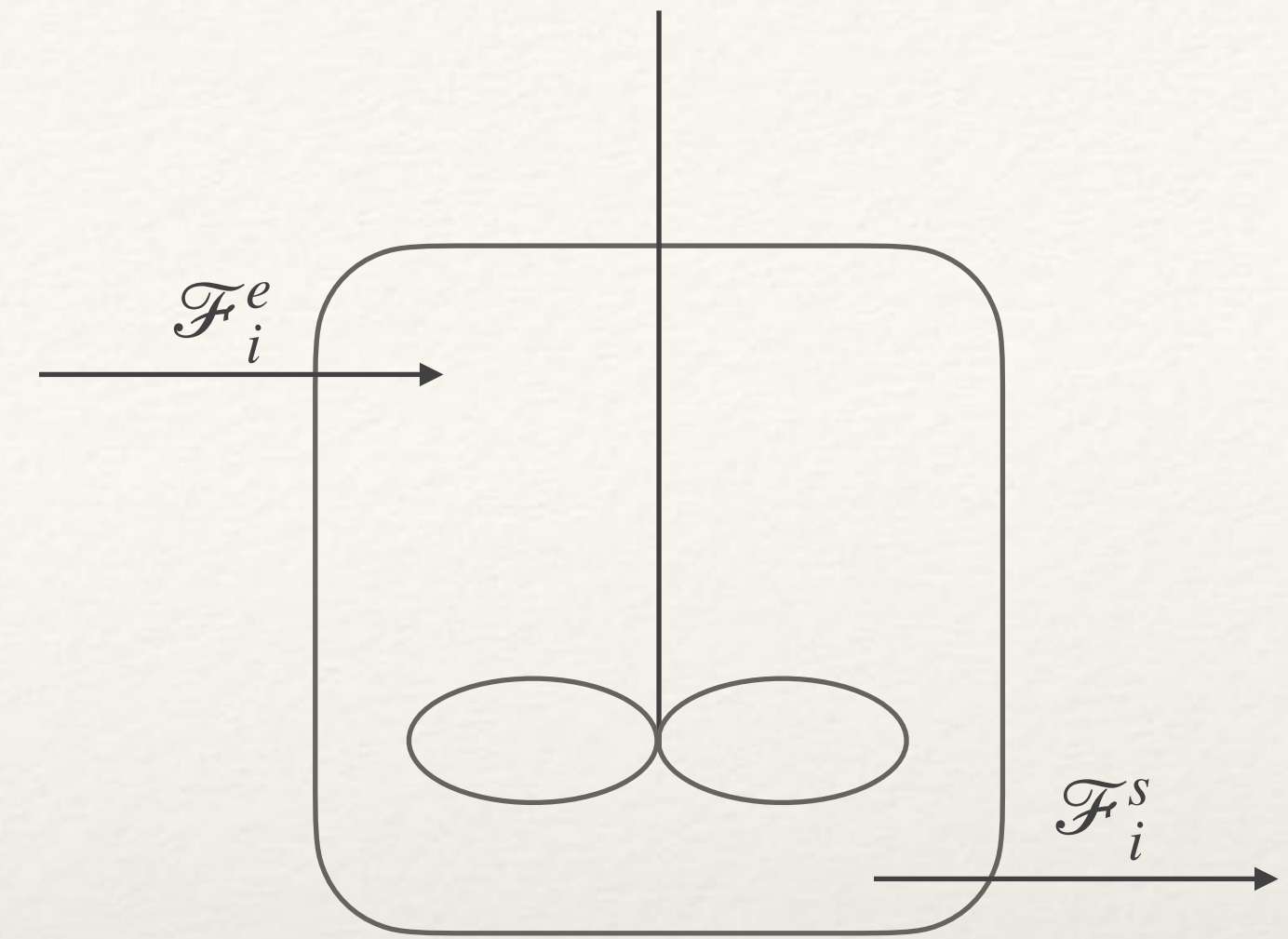
Symbolique :



Réacteur fermé



Réacteur semi-continu



Réacteur ouvert continu
R.P.A



Réacteur Piston
R.P

2 - Procédés discontinus ou continus

α - Procédés discontinus : le réacteur est fermé (batch reactor)

Dans un **réacteur fermé**, les réactifs sont introduits à $t = 0$, puis on les laisse réagir en agitant le mélange réactionnel. **Il n'y a donc ni entrée ni sortie de matière.**

Soit la réaction : $A + \nu_B B \longrightarrow \nu_P P$ avec A le réactif limitant

On voit sur ce bilan qu'un tel réacteur ne peut fonctionner qu'en régime instationnaire, c'est-à-dire « discontinu ».



β - Procédés continus

Dans un réacteur continu, au contraire, on injecte continûment le ou les réactifs tout en prélevant continûment les produits de la réaction ainsi que les éventuels réactifs n'ayant pas réagi, le tout en régime stationnaire.

Un tel procédé est donc stationnaire par nature : on parle de procédé « continu ».

Ces procédés sont les seuls susceptibles de permettre la production d'une grande quantité de produits de réaction. Ce sont donc de loin les plus répandus dans l'industrie.

On en distinguera deux types distincts :

- le **réacteur parfaitement agité RPA** (ou constant flow stirred tank reactor)
- le **réacteur piston RP** (plug flow reactor)

Réacteur parfaitement agité

Les réacteurs multivalents constituent l'équipement de base pour les opérations de synthèse chimique [voir figure].

La nature des réactions chimiques et les propriétés physiques des matériaux (réactifs, corrosifs, inflammables) déterminent leur conception, leurs caractéristiques et leur construction.

Pression :

Ce sont des cuves sous pression renforcées, intérieurement d'acier inoxydable, de verre ou d'un alliage métallique.

Selon sa conception et ses caractéristiques et selon les nécessités du processus chimique, un réacteur peut fonctionner sous pression élevée ou sous un vide peu poussé.

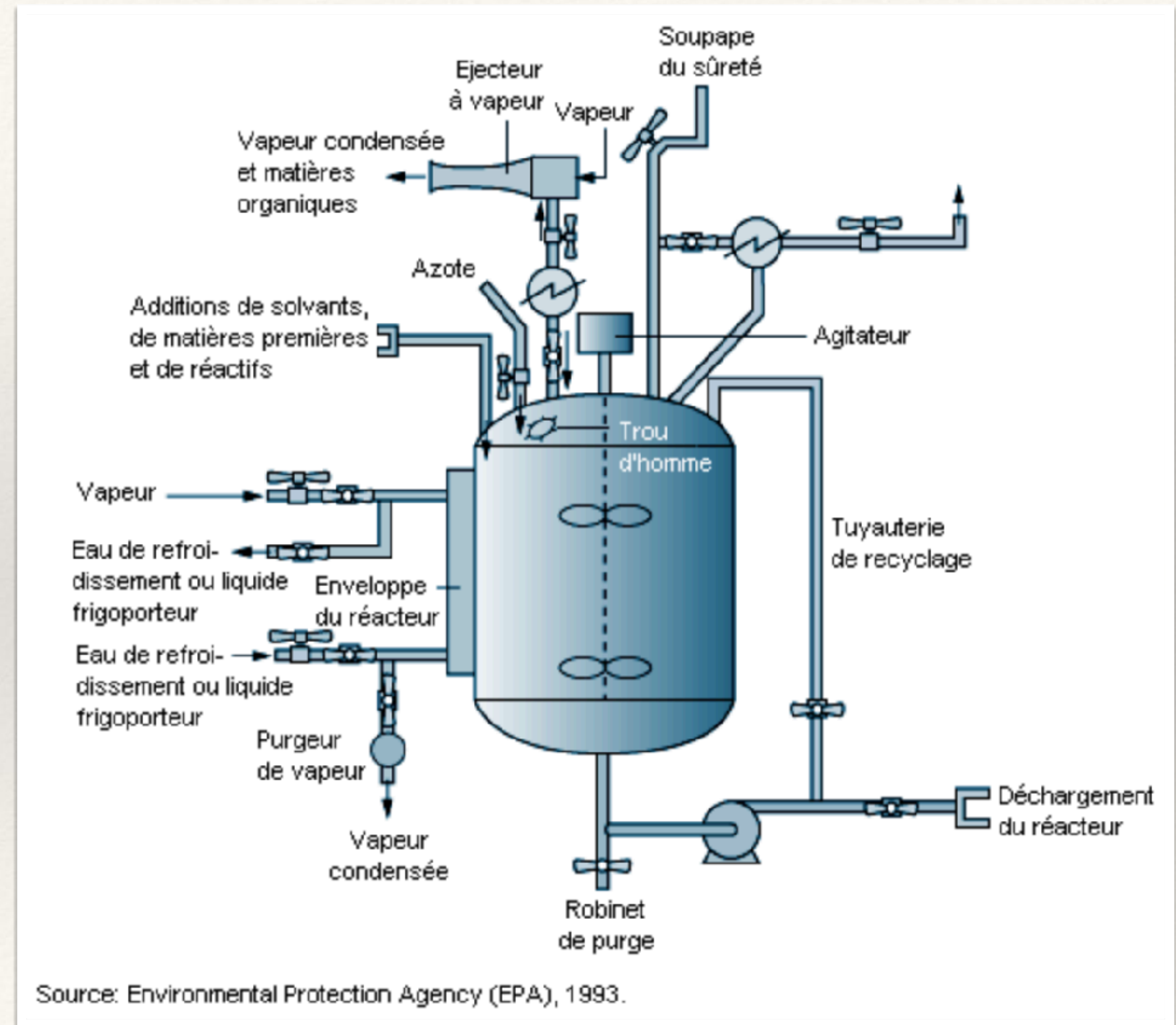
Température :

Les réacteurs multivalents ont une double paroi et des serpentins où circulent de l'eau de refroidissement, de la vapeur ou des fluides frigoporteurs.

La cuve du réacteur est chauffée ou refroidie selon les cas.

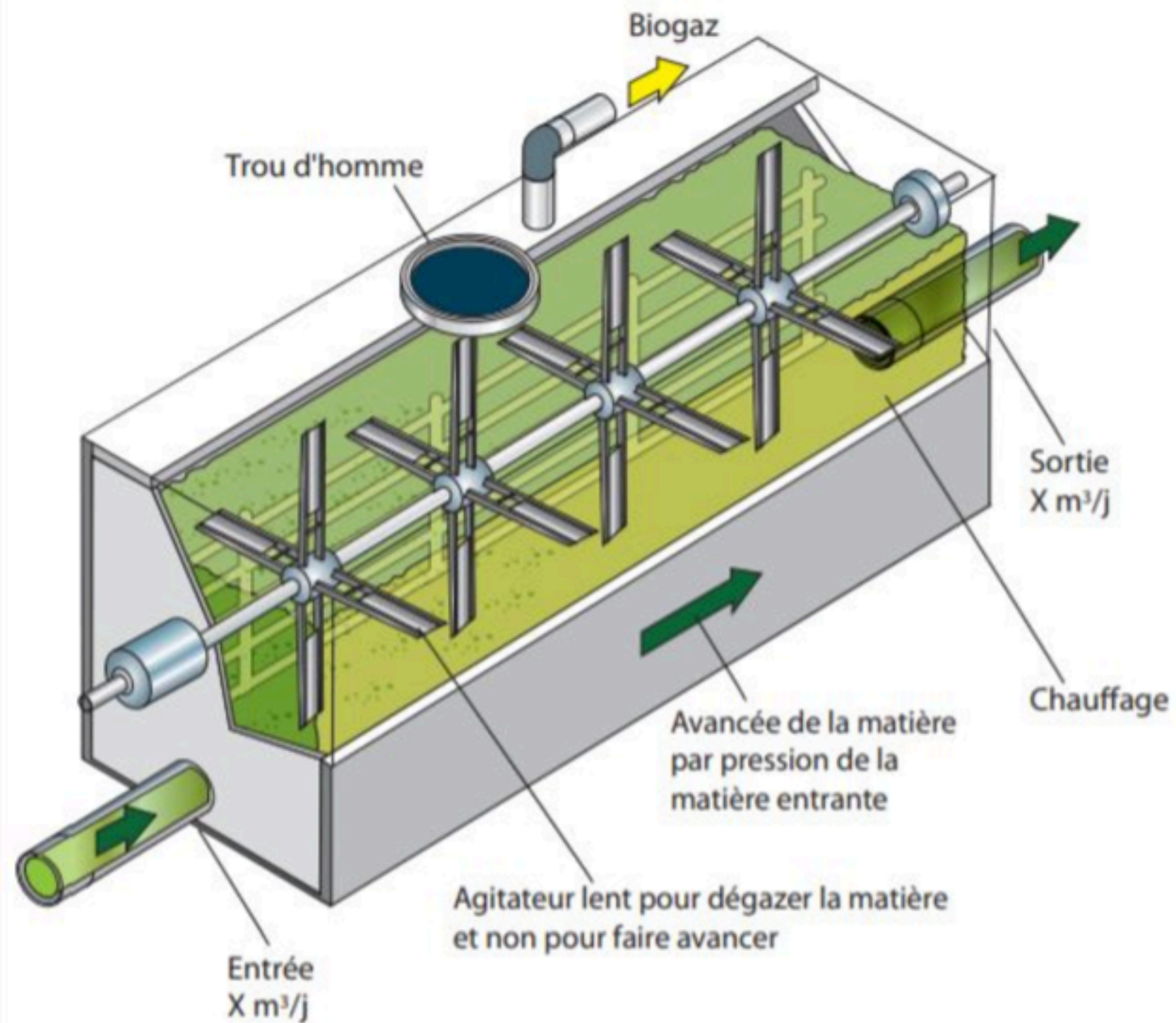
Un réacteur multivalent est équipé d'agitateurs, de chicanes et de plusieurs orifices d'entrée et de sortie qui permettent de le connecter à d'autres cuves ou appareils et de l'alimenter en matières premières.

Des instruments de mesure de la température, de la pression et du poids contrôlent les processus chimiques au sein du réacteur.



Méthanisation

Schéma d'un digesteur piston

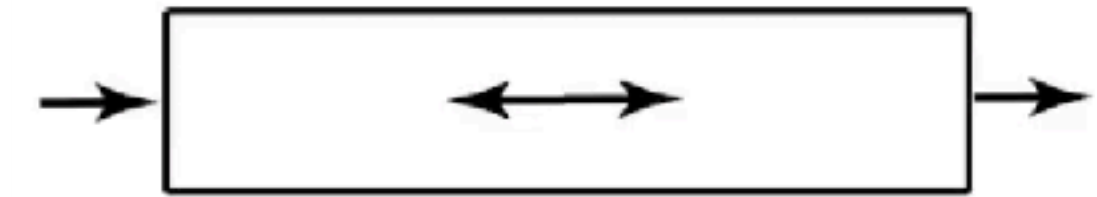


© ADEME, Solagro, AILE, Trame

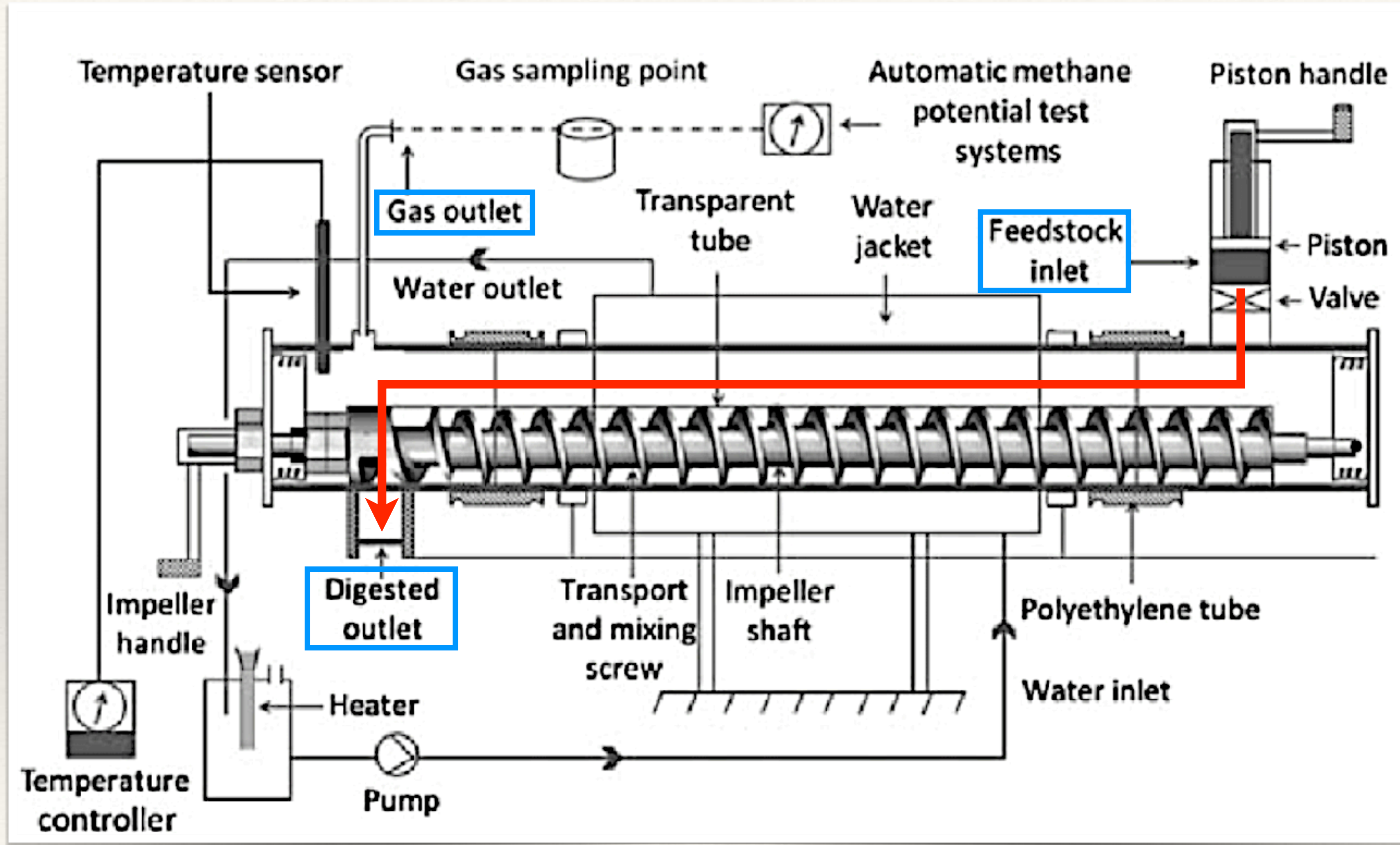
Contrairement au réacteur parfaitement agité où les réactif on un temps de séjour très aléatoire on maîtrise plus finement le temps de passage dans le réacteur piston, car on accompagne leur progression.

Cela permet une vitesse de réaction plus importante

DISPERSION AXIALE



Production expérimentale de biogaz



3 - Procédés continus en régime stationnaire

α - Débit de matière

On peut définir plusieurs **débites massiques** de matière \mathcal{D}_m tous en kg/s , quantifiant la masse entrant ou sortant du système par unité de temps. On aura ainsi les débits globaux entrant \mathcal{D}_m^e ou sortant \mathcal{D}_m^s mais également les débits par espèces chimiques $\mathcal{D}_{m,i}^e$ ou $\mathcal{D}_{m,i}^s$

On peut également souhaiter travailler avec les **débites volumiques** : \mathcal{D}_V tous en m^3/s . Exemple : $\mathcal{D}_{V,i}^e$ débit volumique entrant de l'espèce i . Ces débits massique et volumique sont reliés par $\mathcal{D}_m = \mu \mathcal{D}_V$.

Enfin l'étude cinétique pourra demander de travailler en **débit molaire noté \mathcal{F}** en mol/s .

Exemple : \mathcal{F}_i^e **injection de l'espèce i en moles par seconde** et \mathcal{F}_i^s sortie de l'espèce i en moles par seconde.

Soit C_i^e la concentration de l'espèce i entrante, on obtient simplement : $\mathcal{F}_i^e = C_i^e \mathcal{D}_{V,i}^e$ etc ...

β - Bilan de matière

Réacteur Parfaitement Agité : Soit $m(t)$ la masse dans un RPA. On a $\frac{dm}{dt} = \mathcal{D}_m^e - \mathcal{D}_m^s = 0$ en Régime Permanent R.P.

$$\text{Soit } \mathcal{D}_m^e = \mathcal{D}_m^s = \mathcal{D}_m$$

N.B : Notez toutefois qu'on ne sait rien sur le temps de séjour d'une molécule au sein du réacteur.

Réacteur Piston : le même bilan de masse peut être effectué sur une tranche de fluide élémentaire de volume dV , supposée fixe dans l'écoulement (volume de contrôle). Par conséquent, les résultats sont strictement identiques :
le débit de masse est conservé tout le long du réacteur piston.

$$\text{Au global on a toujours : } \mathcal{D}_m^e = \mathcal{D}_m^s = \mathcal{D}_m$$

γ - Approximation du volume constant : Dans bien des cas la masse volumique μ ou le volume massique $v = 1/\mu$ sont constants. Cette hypothèse s'applique aux phases denses ou si le nombre de mole gaz est inchangé.

Comme $\mathcal{D}_m = \mu \mathcal{D}_v$ on aura alors $\mathcal{D}_v^e = \mathcal{D}_v^s = \mathcal{D}_v$ Valide pour le RPA et RP.

Débit en quantité de matière d'un réactif et bilan de quantité de matière :

Reprenons la réaction dont l'équation bilan s'écrit sous la forme : $A + \nu_B B \longrightarrow \nu_P P$ où on a choisi A le réactif limitant : par définition $\nu_A \equiv -1$.

Pour un RPA, le bilan de quantité de matière sur le réactif limitant s'écrit :

$$\frac{dn_A}{dt} = \mathcal{F}_A^e - \mathcal{F}_A^s - \left(\frac{\delta n_A}{dt} \right)_{rxn}$$

où \mathcal{F}_A^e et \mathcal{F}_A^s sont les débits en quantité de matière du réactif A en entrée et en sortie du réacteur (en mol/s). Et où $\left(\frac{\delta n_A}{dt} \right)_{rxn} = \frac{d\xi}{dt} > 0$ étant donné qu'il s'agit de la quantité de matière du réactif A ayant réagi : **comptée positivement par unité de temps.**

Comme on est en **Régime Permanent RP**, le bilan devient :

$$\mathcal{F}_A^e = \mathcal{F}_A^s + \left(\frac{\delta n_A}{dt} \right)_{rxn}$$

*
Consommation positive du réactif A
par la réaction seule
→ notation employée dans toute la suite.

On a donc bien $\mathcal{F}_A^e > \mathcal{F}_A^s$ puisque A est consommé. Ces débits s'expriment très naturellement par analogie avec le débit en masse :

$$\mathcal{F}_A^e = \mathcal{D}_v^e C_A^e$$

$$\mathcal{F}_A^s = \mathcal{D}_v^s C_A^s$$

soit dans l'approximation de constance du débit en volume :

$$\mathcal{F}_A^e = \mathcal{D}_v C_A^e$$

$$\mathcal{F}_A^s = \mathcal{D}_v C_A^s$$

où C_A^e et C_A^s sont les concentrations molaires du réactif A en entrée et en sortie du réacteur (en mol/s).

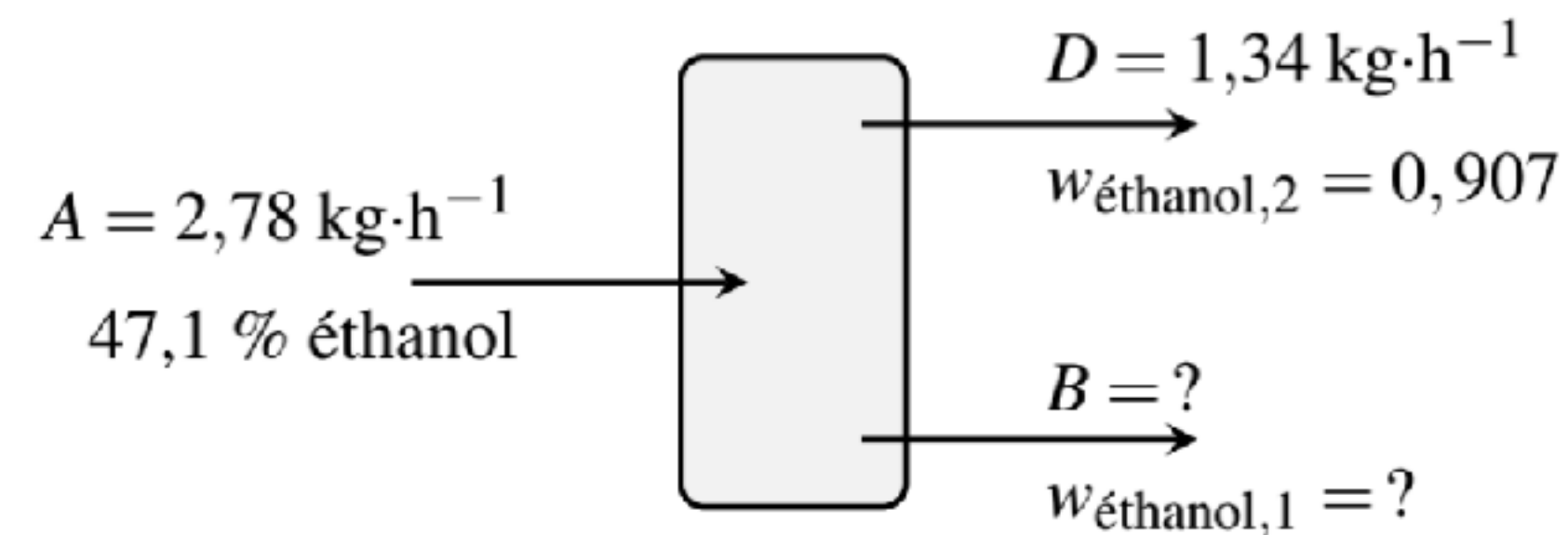
Par conséquent :

$$\mathcal{D}_v C_A^e = \mathcal{D}_v C_A^s + \left(\frac{\delta n_A}{dt} \right)_{rxn}$$

Pour le réacteur piston, nous expliciterons plus loin le bilan de quantité de matière, de manière très similaire.

δ - Exercice d'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. l'opération est menée dans une colonne à distiller. Le schéma de procédé simplifié est présenté à la figure suivante. Il indique l'introduction d'éthanol aqueux (47,1% massique en éthanol) dans la colonne (débit massique $A = 2,78 \text{ kg/h}$), le débit massique $D = 1,34 \text{ kg/h}$ en distillat (en haut de colonne, fraction massique en éthanol égale à 0,907) et le débit massique B en fraction moins volatile (en bas de colonne).



- Calculer la valeur numérique du débit massique B ,
- Ainsi que la fraction massique $w_{\text{éthanol},1}$ en éthanol dans la fraction moins volatile (bas de colonne).

Réponse :

Le principe de conservation de la masse appliqué à l'unité globale s'écrit : $A = B + D$. Le débit massique en fraction la moins volatile est donc $B = 1,44 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$. Le principe de conservation de la masse appliqué à l'éthanol s'écrit : $0,471A = 0,907 \times 1,34 + w_{\text{éthanol},1} \times B$ avec $w_{\text{éthanol},1}$ la fraction massique en éthanol dans la fraction moins volatile (bas de colonne). Ainsi $w_{\text{éthanol},1} = 0,065$.

II - Cinétique de Tf° en réacteur ouvert

On considère ici un réacteur ouvert avec un fluide incompressible, donc avec des débits massique (ou volumique) entrant et sortant égaux. On s'intéresse à la cinétique des transformations dans un RPA puis un RP ainsi qu'aux taux de conversion et temps de passage des réactifs.

1 - Généralités

Hypothèses : $\mathcal{D}_m^e = \mathcal{D}_m^s = \mathcal{D}_m$ ou $\mathcal{D}_V^e = \mathcal{D}_V^s = \mathcal{D}_V$

α - Vitesse de réaction

& Soit $V = V_0$ le volume fixé du réacteur

Pour les réactions en phase homogène, on introduit la vitesse spécifique ou volumique de réaction, notée r définie par :

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

r : « rate of reaction » correspond à terme source de création volumique de particule [en $mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$].

Soit A le réactif limitant : $\left(\frac{\delta n_A}{dt} \right)_{rxn} = \frac{d\xi}{dt} = V \cdot r$

β - Taux de conversion du réactif limitant

Soit $n_{A,0}$ la quantité de matière de A injectée dans le réacteur. La quantité de matière de A pour un avancement ξ vaut donc $n_A = n_{A,0} - \xi$.

Il est commode d'introduire le « taux de conversion de A » (sans dimension), noté α_A et défini par :

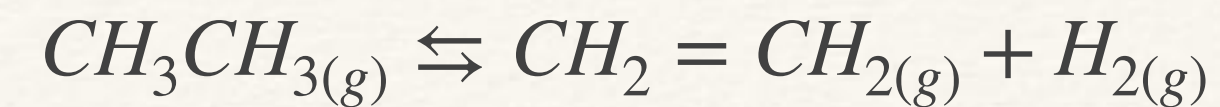
$\alpha_A = \frac{\xi}{n_{A,0}}$ de sorte que $n_A = n_{A,0} - \alpha_A \cdot n_{A,0}$ d'où $n_A = n_{A,0}(1 - \alpha_A)$

Lorsque l'avancement varie de 0 à $\xi_{max} = n_{A,0}$ le taux de conversion varie ainsi de 0 à 1. On peut donc exprimer la concentration $C_A = n_A/V$ de A en fonction du taux de conversion α_A sous la forme $C_A = C_{A,0}(1 - \alpha_A)$

Rq : on a utilisé l'hypothèse de volume du réacteur fixé $\frac{n_{A,0}}{V} = \frac{n_{A,0}}{V_0} = C_{A,0}$

Application : Craquage thermique de l'éthane

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



À 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 réactif initial a réagi. On note ainsi le taux de réaction $X_s = 0.75$ (sans dimension). Le débit volumique en entrée (noté \mathcal{D}_V^e) est noté $Q_e = 1,0 \text{ Ls}^{-1}$. Le réacteur fonctionne en régime permanent en régime isobare. Les gaz sont supposés se comporter comme des gaz parfaits.

- Calculer le débit molaire $\mathcal{F}_{C_2H_6}^e$ et le débit massique $Q_{C_2H_6}^{m,e}$ de l'éthane en entrée*.
- En effectuant un tableau d'avancement en système ouvert, exprimer les débits molaires en sortie des différents participants. En déduire les différents débits massiques. On notera : $\mathcal{F}_{C_2H_6}^s$ $\mathcal{F}_{C_2H_4}^s$ $\mathcal{F}_{H_2}^s$ puis $Q_{C_2H_6}^{m,s}$ $Q_{C_2H_4}^{m,s}$ $Q_{H_2}^{m,s}$
- Calculer les pressions partielles des différents gaz dans le mélange de sortie.
- Calculer le débit volumique total en sortie. Commenter le résultat obtenu.

* Je garde volontairement les notations du livre qui peuvent changer selon l'ouvrage, exercice ou sujet de concours.

Donc ici $Q_{C_2H_6}^{m,e}$ correspond à $\mathcal{D}_{m,C_2H_6}^e$

Réponse :

a) L'équation des gaz parfaits donne pour l'éthane en entrée de réacteur :

$$pV = nRT_e \quad \text{soit :} \quad \frac{V}{t} = \frac{n}{t} \cdot \frac{RT_e}{p}$$

La conversion du débit volumique V/t en débit molaire n/t s'effectue selon :

$$Q^e = \frac{V}{t} = F^e(\text{éthane}) \frac{RT_e}{p}$$

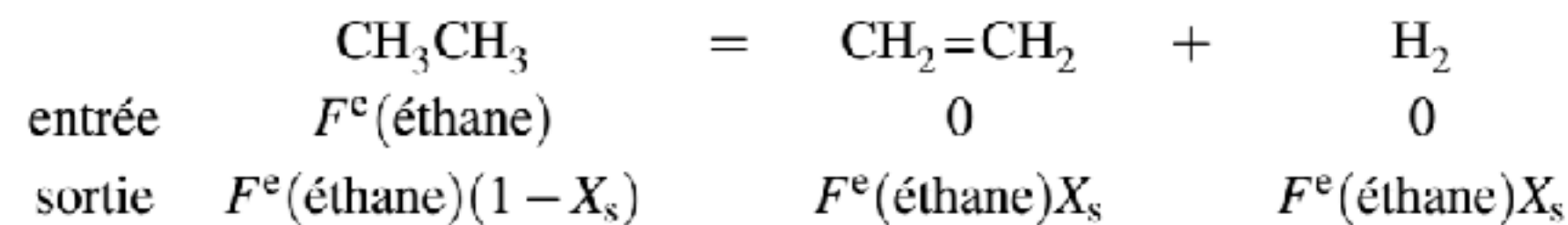
où $F^e(\text{éthane})$ est le débit molaire de l'éthane en entrée de réacteur. *Numériquement*, nous obtenons :

$$F^e(\text{éthane}) = \frac{10^5}{8,314 \times 293} \cdot 10^{-3} = 41 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$$

La conversion du débit molaire $F^e(\text{éthane})$ en débit massique $Q_m^e(\text{éthane})$ donne ($M(\text{éthane})$: masse molaire de l'éthane = $30 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) :

$$Q_m^e(\text{éthane}) = M(\text{éthane})F^e(\text{éthane}) \quad \text{numériquement :} \quad Q_m^e(\text{éthane}) = 1,23 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$$

b) Construisons le tableau d'avancement pour le système ouvert (les débits molaires remplacent les quantités de matière du tableau d'avancement en système fermé) :



où le taux de conversion en sortie de réacteur vaut : $X_s = 0,75$.

Nous obtenons *numériquement* :

$$F^s(\text{éthane}) = 10,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \quad ; \quad F^s(\text{éthène}) = F^s(\text{H}_2) = 30,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$$

La conversion en débit massique, en utilisant $Q_m = MF$, donne :

$$Q_m^s(\text{éthane}) = 306 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{s}^{-1} \quad ; \quad Q_m^s(\text{éthène}) = 860 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{s}^{-1} \quad ; \quad Q_m^s(\text{H}_2) = 61 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{s}^{-1}$$

Nous retrouvons bien que la somme des débits massiques de sortie est égale au débit massique en entrée : le système étudié est en régime stationnaire et il n'y a pas d'accumulation de matière dans le réacteur.

c) Pour calculer les pressions partielles dans le réacteur, il suffit de tenir compte de la pression totale et de l'avancement :

$$p_{\text{tot}} = \sum_i p_i \quad \text{et} \quad p(\text{éthène}) = p(\text{H}_2) = 3p(\text{éthane})$$

soit :

$$p(\text{éthane}) = 0,14 \text{ bar} \quad ; \quad p(\text{éthène}) = p(\text{dihydrogène}) = 0,43 \text{ bar}$$

d) Pour calculer le débit volumique en sortie, reprenons l'équation des gaz parfaits pour le mélange gazeux de sortie :

$$pV = nRT_s = \sum_i n_i RT_s \quad \text{soit :} \quad \frac{V}{t} = \frac{\sum_i n_i}{t} \cdot \frac{RT_s}{p}$$

Nous faisons ainsi apparaître la somme des trois débits molaires en sortie et donc :

$$Q^s = \sum_i F_{s,i} \frac{RT_s}{p}$$

expression qui peut se simplifier avec les expressions obtenues précédemment (cf. le tableau d'avancement), soit :

$$Q^s = F^e(\text{éthane}) (1 - X_s + 2X_s) \frac{RT_s}{p} = (1 + X_s) \frac{Q^e p}{RT_e} \frac{RT_s}{p} = (1 + X_s) \frac{T_s}{T_e} Q^e$$

expression qui met bien en évidence les deux facteurs qui rendent le débit volumique différent en sortie par rapport à l'entrée. Il s'agit d'une part du fait que la réaction produit de la matière en phase gazeuse (en terme de quantité de matière gazeuse, nombre de moles) : c'est la contribution du facteur $1 + X_s$. D'autre part la température en sortie du réacteur est notablement plus élevée qu'en entrée : c'est la contribution du rapport des températures thermodynamiques. *Numériquement*, nous avons :

$$Q_s = 1,75 \times \frac{1000}{293} \times 1,0 = 6,0 \text{ L} \cdot \text{s}^{-1}$$

2 - Réacteur parfaitement agité RPA à débit en volume conservé

α - Temps de passage et taux de conversion

Reprenons le bilan de quantité de matière effectué sur le réactif limitant A dans le cas du RPA, dans l'hypothèse de constance du débit en volume,

On a : $\mathcal{D}_V \cdot C_{A,e} = \mathcal{D}_V \cdot C_{A,s} + \left(\frac{\delta n_A}{dt} \right)_{rxn}$ Dans le cadre du RPA on supposera que $C_{A,e} = C_{A,0}$ c-à-d $\alpha_{A,e} = 0$ et $C_A = C_{A,s}$ dans tout le réacteur. [En effet le réacteur est parfaitement agité donc homogène et la sortie est semblable au contenu.]

Donc $\mathcal{D}_V \cdot C_{A,0} = \mathcal{D}_V \cdot C_{A,0}(1 - \alpha_{A,s}) + V \cdot r$ car $C_A = C_{A,0}(1 - \alpha_A)$ soit finalement $\mathcal{D}_V \cdot C_{A,0} \cdot \alpha_{A,s} = V \cdot r$

On définit alors le **temps de passage** : durée nécessaire au traitement d'un volume de réacteur alimenté par un débit donné, par : $\tau \equiv \frac{V}{\mathcal{D}_V}$

En effet : $\tau = \frac{C_{A,0} \cdot V}{\mathcal{D}_{A,e}} = \frac{C_{A,0} \cdot V}{\mathcal{D}_V \cdot C_{A,0}} = \frac{V}{\mathcal{D}_V}$ où l'on rappelle que $\mathcal{D}_{A,e}$ est le débit molaire en entrée de l'espèce A limitante.

Comprendre que τ est le temps pour remplir entièrement le réacteur de $n_A = C_{A,0} \cdot V$ moles du réactif limitant avec un débit $\mathcal{D}_{A,e}$ et donc d'en sortir les produits correspondants.

On en déduit l'expression simple : $\tau = \frac{C_{A,0}}{r} \alpha_{A,s}$

On peut vérifier que τ croît avec la concentration en réactif injecté ainsi qu'avec le taux de conversion souhaité en sortie, mais décroît avec la vitesse de réaction.

β - Dimensionnement du réacteur

On pose ici la question du volume nécessaire pour atteindre un certain taux de conversion désiré. Ce dernier dépend de la cinétique de réaction.

Notons déjà que $V = \mathcal{D}_V \cdot \tau = \frac{\mathcal{D}_V \cdot C_{A,0}}{r} \alpha_{A,s}$ On peut alors envisager différentes cinétiques. Avec $k(T) = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$ d'après la loi d'Arrhenius.

Réaction d'ordre 0 : soit $r = k$ On obtient simplement $k\tau = C_{A,0} \cdot \alpha_{A,s}$ donc $V = \frac{\mathcal{D}_V \cdot C_{A,0}}{k} \alpha_{A,s}$

Réaction d'ordre 1 : soit $r = k \cdot C_A$ Or $C_A = C_{A,s} = C_{A,0}(1 - \alpha_{A,s})$ par hypothèse de RPA. Donc $k\tau = \frac{\alpha_{A,s}}{1 - \alpha_{A,s}}$ et $V = \frac{\mathcal{D}_V}{k} \frac{\alpha_{A,s}}{1 - \alpha_{A,s}}$

Réaction d'ordre 2 : soit $r = k \cdot (C_A)^2$ on obtient cette fois $k\tau = \frac{\alpha_{A,s}}{C_{A,0} \cdot (1 - \alpha_{A,s})^2}$ donc $V = \frac{\mathcal{D}_V}{k \cdot C_{A,0}} \frac{\alpha_{A,s}}{(1 - \alpha_{A,s})^2}$

On note sur ces exemples qu'un taux de conversion de 1 (réaction totale) supposerait un temps de passage et un volume infinis dès que l'ordre de la réaction est supérieur à 0.

3 - Modèle du réacteur χ en écoulement Piston RP isotherme

α - Temps de passage et taux de conversion

On considère ici un modèle du réacteur chimique en écoulement piston isotherme en régime stationnaire dans le cas de débits volumiques égaux à l'entrée et à la sortie du réacteur. On reprend donc le même type de démarche mais en considérant que la concentration (et le taux de conversion du réactif) évolue lors de sa progression dans le piston. Le bilan s'effectue donc sur une tranche entre V et $V + dV$ du piston.

On retrouve ainsi : $\frac{dn_A}{dt} = \mathcal{D}_V \cdot C_{A,e} - \mathcal{D}_V \cdot C_{A,s} - \left(\frac{\delta n_A}{dt} \right)_{rxn} = 0$ mais cette fois la concentration évolue continûment : $C_{A,s} = C_A + dC_A$
par ailleurs $\left(\frac{\delta n_A}{dt} \right)_{rxn} = r dV$ où r évolue avec la concentration.

Ainsi $\mathcal{D}_V dC_A = -r dV$ puis sachant que $C_A = C_{A,0}(1 - \alpha_A)$ on obtient : $\mathcal{D}_V C_{A,0} d\alpha_A = r dV$

Le volume V du piston peut être calculé pour le taux de conversion souhaité, en connaissant la loi de réaction r :

$$V = \mathcal{D}_V C_{A,0} \int_0^{\alpha_{A,s}} \frac{d\alpha_A}{r}$$

Le temps de passage s'en déduit :

$$\tau = \frac{V}{\mathcal{D}_V} = C_{A,0} \int_0^{\alpha_{A,s}} \frac{d\alpha_A}{r}$$

Ces derniers dépendent de la cinétique de la réaction, car la concentration varie le long du piston. Toutefois, l'**hypothèse de fonctionnement isotherme** permet de considérer que r ne dépend que de l'évolution de la concentration entre l'entrée et la sortie.

β - Dimensionnement du réacteur

A nouveau on envisage des cinétiques d'ordre 0, 1 ou 2.

Réaction d'ordre 0 : soit $r = k$ On obtient simplement $k\tau = C_{A,0} \cdot \alpha_{A,s}$ donc $V = \frac{\mathcal{D}_V \cdot C_{A,0}}{k} \alpha_{A,s}$ Le résultat est le même qu'en RPA.
C'est attendu car la vitesse ne dépend pas de la concentration.

Réaction d'ordre 1 : soit $r = k \cdot C_A = kC_{A,0}(1 - \alpha_A)$ donc $k\tau = -\ln(1 - \alpha_{A,s})$ et $V = -\frac{\mathcal{D}_V}{k} \ln(1 - \alpha_{A,s})$

Réaction d'ordre 2 : soit $r = k \cdot (C_A)^2 = kC_{A,0}^2(1 - \alpha_A)^2$ on obtient cette fois $C_{A,0} \cdot k\tau = \frac{\alpha_{A,s}}{1 - \alpha_{A,s}}$ et $V = \frac{\mathcal{D}_V}{k \cdot C_{A,0}} \frac{\alpha_{A,s}}{1 - \alpha_{A,s}}$

On note à nouveau sur ces exemples qu'un taux de conversion de 1 (réaction totale) supposerait un temps de passage et un volume infinis dès que l'ordre de la réaction est supérieur à 0.

4 - Comparaison des deux types de réacteurs continus

Comparons maintenant les temps de passage (ou les volumes, c'est équivalent) requis pour les deux types de réacteurs étudiés précédemment, alimentés par le même débit molaire de réactif A (même débit en volume et même concentration en réactif à l'entrée). Pour cela, nous traçons les rapports $\frac{\tau_{RPA}}{\tau_{piston}} = \frac{V_{RPA}}{V_{piston}}$ en fonction de l'avancement $\alpha_{A,s}$ souhaité en sortie de réacteur pour les réactions d'ordres 0, 1 et 2 considérées précédemment. On obtient les expressions

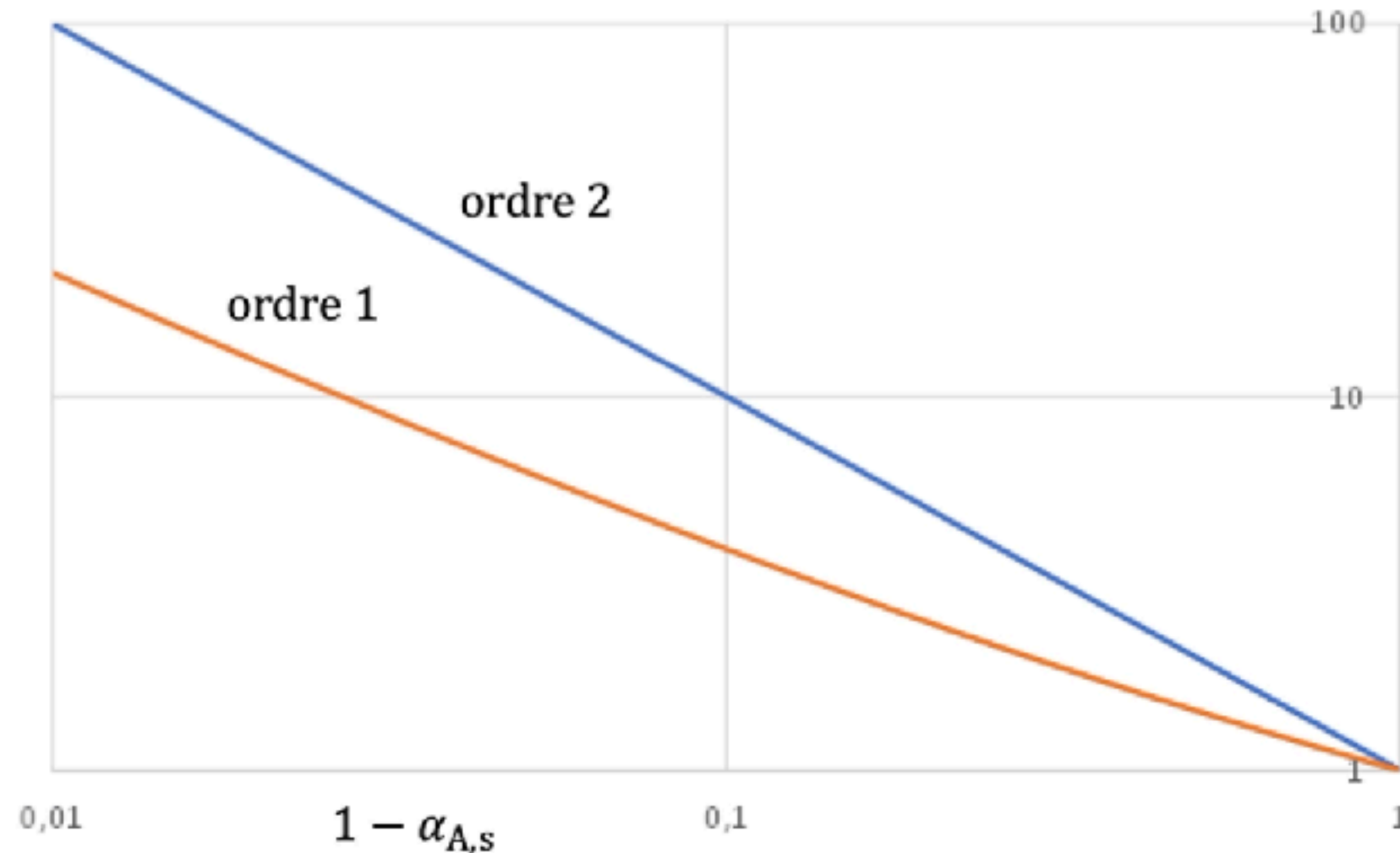
Ordre 0 :
$$\left(\frac{\tau_{RPA}}{\tau_{piston}} \right)_0 = \left(\frac{V_{RPA}}{V_{piston}} \right)_0 = 1$$

Dans ce cas, et seulement dans ce cas, les deux types de réacteurs continus idéaux sont équivalents.

Ordre 1 :
$$\left(\frac{\tau_{RPA}}{\tau_{piston}} \right)_1 = \left(\frac{V_{RPA}}{V_{piston}} \right)_1 = - \frac{\alpha_{A,s}}{(1 - \alpha_{A,s}) \ln(1 - \alpha_{A,s})}$$

Ordre 2 :
$$\left(\frac{\tau_{RPA}}{\tau_{piston}} \right)_2 = \left(\frac{V_{RPA}}{V_{piston}} \right)_2 = \frac{1}{1 - \alpha_{A,s}}$$

Voici les courbes correspondant aux ordres 1 et 2, donnant $\left(\frac{\tau_{RPA}}{\tau_{piston}} \right)_i = \left(\frac{V_{RPA}}{V_{piston}} \right)_i$ en fonction de $1 - \alpha_{A,s}$ en échelles logarithmiques.



$$\left(\frac{\tau_{RPA}}{\tau_{piston}} \right)_i = \left(\frac{V_{RPA}}{V_{piston}} \right)_i$$



Um zu weiter zu gehen

On constate que le réacteur RPA nécessite un temps de passage et un volume nettement supérieurs aux temps de passage et volume requis par le réacteur piston, dans les mêmes conditions d'alimentation, et ce d'autant plus que l'ordre de la réaction est plus élevé. Il semble donc que le réacteur piston soit une structure plus efficace que le RPA.

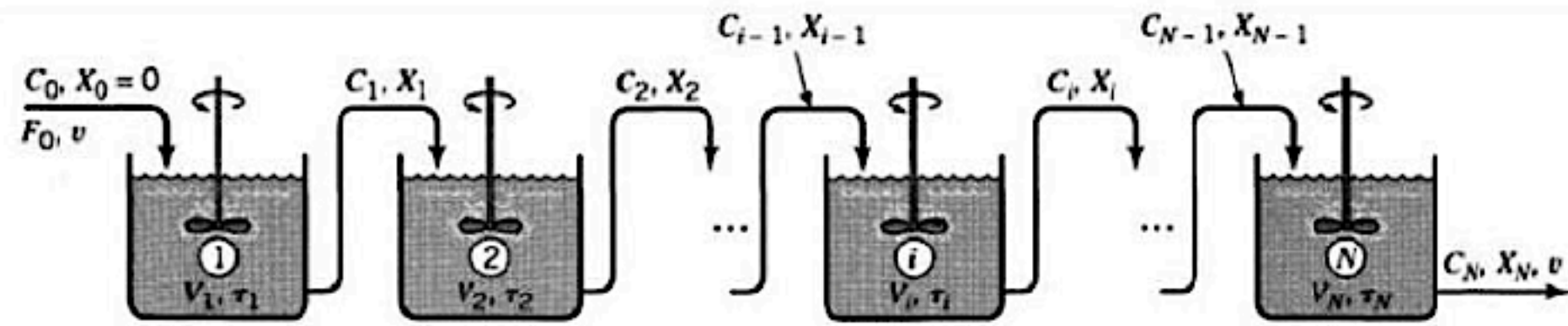
Cela peut être interprété simplement qualitativement. En effet, dans un réacteur piston règne un gradient de concentration et donc un gradient de vitesse de réaction : pour une cinétique d'ordre i , $kC_{A,0}^i > kC_A^i > kC_{A,s}^i$ le long du réacteur piston. Dans un RPA, l'homogénéisation des grandeurs fait que la vitesse de réaction correspond à la plus faible valeur du réacteur piston puisque $r = kC_{A,s}^i$ en tout point du RPA. La cinétique est donc plus rapide en tout point du réacteur piston, et il est donc naturel que le temps de passage et le volume requis dans un réacteur piston soient plus faibles que dans un RPA (sauf pour une cinétique d'ordre 0 pour laquelle la vitesse de réaction est indépendante de la concentration en réactif).

5 - Association en série de réacteurs parfaitement agités à débit en volume conservé



... und noch weiter!

Au vu de l'étude comparative que nous venons de mener, on peut avoir l'idée d'associer en série N réacteurs RPA identiques pour voir si l'on peut se rapprocher des performances du réacteur piston.



Le bilan de matière dans le réacteur numéro n conduit bien sûr à la relation

$$\tau_n = \frac{C_{A,e_n}}{r_n} \alpha_{A,s_n}$$

On suppose que tous les RPA opèrent à la même température, de sorte que les vitesses de réaction ne dépendent que de la concentration qui y règne.

Pour une cinétique d'ordre 1 ($r_n = kC_{A,s_n} = kC_{A,e_n}(1 - \alpha_{A,s_n})$), on obtient donc

$$k\tau_n = \frac{\alpha_{A,s_n}}{1 - \alpha_{A,s_n}}$$

Or, les concentrations dans les réacteurs numéros n et n - 1 sont reliés par

$$C_{A,n} = C_{A,n-1}(1 - \alpha_{A,s_n})$$

Par conséquent,

$$\frac{C_{A,n-1}}{C_{A,n}} = 1 + k\tau_n$$

Comme tous les RPA sont identiques (même volume $V_n = V_0$), le temps de passage dans les différents RPA est le même : $\tau_n = \frac{V_n}{D_v} = \frac{V_0}{D_v} = \tau_0$. On en déduit

$$\frac{C_{A,n-1}}{C_{A,n}} = 1 + k\tau_0$$

Une récurrence immédiate donne donc

$$\frac{C_{A,0}}{C_{A,s}} = (1 + k\tau_0)^N$$

On en déduit le temps de passage τ_N dans les N réacteurs :

$$k\tau_N = Nk\tau_0 = N \left(\left(\frac{C_{A,0}}{C_{A,s}} \right)^{1/N} - 1 \right) = N \left(\left(\frac{1}{1 - \alpha_{A,s}} \right)^{1/N} - 1 \right)$$

Le volume total V_N du milieu réactionnel vaut donc

$$V_N = NV_0 = D_v \tau_N = \frac{D_v}{k} N \left(\left(\frac{1}{1 - \alpha_{A,s}} \right)^{1/N} - 1 \right)$$

Si l'on fait tendre N vers l'infini,

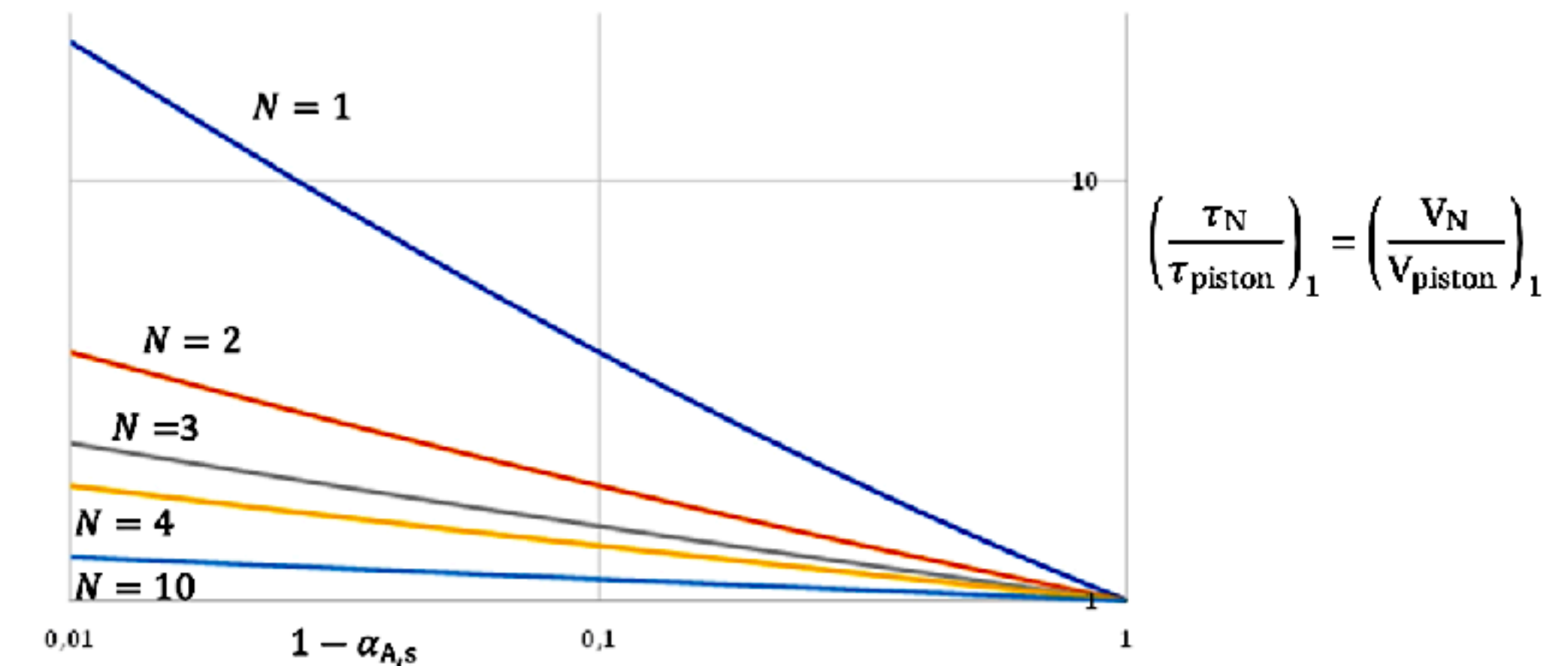
$$N(y^{1/N} - 1) = N \left(\exp\left(\frac{\ln y}{N}\right) - 1 \right) \approx N \left(1 + \frac{\ln y}{N} - 1 \right) = \ln y$$

On en déduit

$$\begin{cases} k\tau_{N \rightarrow \infty} \approx -\ln(1 - \alpha_{A,s}) \\ V_{N \rightarrow \infty} \approx -\frac{D_v}{k} \ln(1 - \alpha_{A,s}) \end{cases}$$

On retrouve logiquement les résultats obtenus pour le réacteur piston.

Pour conclure, comparons (pour une cinétique d'ordre 1) les performances de la cascade des N RPA à celles du réacteur piston en traçant en échelles logarithmiques le rapport $\left(\frac{\tau_N}{\tau_{\text{piston}}} \right)_1 = \left(\frac{V_N}{V_{\text{piston}}} \right)_1$ en fonction de $1 - \alpha_{A,s}$, pour différentes valeurs de N.



On constate que le plus grand gain en termes de temps de passage et de volume est obtenu dès $N = 2$ (facteur 5,5), alors que les gains obtenus au-delà de $N = 2$ sont moins significatifs.

III - Etude thermique d'un réacteur ouvert

1 - Le premier principe industriel appliqué au RPA à débit de volume conservé

Nous nous appuyerons ici sur l'expression du premier principe dit « industriel », s'appliquant à un écoulement stationnaire (seule hypothèse requise) d'un fluide traversant une machine, ou un échangeur thermique, ou une unité de synthèse telle qu'un RPA. Soit :

$$\mathcal{D}_m \left[h + \frac{v^2}{2} + gz \right]_e^s = \mathcal{P}_{th}^{ext} + \mathcal{P}_{utile}$$

- Où h sont les enthalpies massiques du fluide évaluées en sortie et en entrée du système ; v les vitesses débitantes du fluide en sortie et en entrée ; et z les altitudes de la sortie et de l'entrée du système.
- \mathcal{P}_{th}^{ext} est la puissance thermique échangée par le fluide en écoulement avec l'extérieur [échangeur thermique, effet convecto-conductif, etc ...].
- \mathcal{P}_{utile} est la puissance mécanique échangée par le fluide en écoulement avec des parties mobiles présentes au sein du système.

ODG :

Dans une unité d'un procédé physico-chimique on peut totalement négliger les variations d'énergie cinétique massique et d'énergie potentielle massique devant la variation d'enthalpie massique. On néglige également l'agitation qui n'est pas responsable de l'écoulement comparé aux pressions extérieures. Le premier principe industriel se réduit ainsi à :

$$\mathcal{D}_m [h_s - h_e] = \mathcal{P}_{th}^{ext}$$

On considère alors le réacteur comme siège d'une réaction chimique $\sum_i \nu_i A_i = 0$. Le bilan d'enthalpie peut s'exprimer :

$$\mathcal{D}_m h_s - \mathcal{D}_m h_e = \sum_{i \text{ sortants}} \mathcal{D}_{m,i}^s h_i^s - \sum_{i \text{ entrants}} \mathcal{D}_{m,i}^e h_i^e \text{ en notant que les produits sont toujours sortants, mais que les réactifs sont entrants et sortants.}$$

$$\text{Soit encore : } \mathcal{D}_m h_s - \mathcal{D}_m h_e = \sum_{i \text{ sortants}} \mathcal{F}_{A_i}^s M_i h_i^s - \sum_{i \text{ entrants}} \mathcal{F}_{A_i}^e M_i h_i^e \text{ avec } \mathcal{F}_{A_i} \text{ les débits molaire et } M_i \text{ les mises molaires de l'espèce } A_i .$$

On note alors que $M_i h_i = H_{m,i}$ enthalpie molaire partielle de A_i et $\mathcal{F}_{A_i} = \mathcal{D}_V C_{A_i}$ avec l'hypothèse de débit volumique constant $\mathcal{D}_V = C^{te}$.

$$\text{De sorte que : } \mathcal{D}_m h_s - \mathcal{D}_m h_e = \mathcal{D}_V \left(\sum_{i \text{ sortants}} H_{m,i}^s C_{A_i}^s - \sum_{i \text{ entrants}} H_{m,i}^e C_{A_i}^e \right) \text{ il nous faut alors détailler ce qui rentre et sort ! On distinguera :}$$

Les réactifs : $C_{A_i}^s = C_{A_i}^e + \nu_i C_A^e \alpha_{A,s}$ ($\nu_i < 0$).

Les produits : $C_{A_i}^s = \nu_i C_A^e \alpha_{A,s}$ ($\nu_i > 0$)

Rq : On raisonne en proportion de A, le réactif limitant via $\alpha_A = \alpha_{A,s}$ en RPA.

On coupe les A_i sortants en produits et en réactifs :

$$\text{Soit plus précisément : } \mathcal{D}_m h_s - \mathcal{D}_m h_e = \underbrace{\mathcal{D}_V C_A^e \alpha_{A,s} \sum_{i \text{ PS}} \nu_i H_{m,i}^s}_{\text{Produits sortants}} + \underbrace{\mathcal{D}_V \sum_{i \text{ RS}} \left(C_{A_i}^e + \nu_i C_A^e \alpha_{A,s} \right) H_{m,i}^s}_{\text{Réactifs sortants}} - \underbrace{\mathcal{D}_V \sum_{i \text{ RE}} H_{m,i}^e C_{A_i}^e}_{\text{Entrants}}$$

Prendre le temps de bien comprendre cette expression

Rq : Pour les réactifs $C_{A_i}^s = C_{A_i}^e + \nu_i C_A^e \alpha_{A,s}$ signifie ce qui a été introduit moins ce qui a été transformé (car $\nu_i < 0$) au taux homogène $\alpha_A = \alpha_{A,s}$

Ce bilan établi, on peut regrouper des termes en notant bien que la composition change entre l'entrée et la sortie donc : $H_{m,i}^e \neq H_{m,i}^s$

On obtient : $\mathcal{D}_m h_s - \mathcal{D}_m h_e = \mathcal{D}_V C_A^e \alpha_{A,s} \sum_i \nu_i H_{m,i}^s + \mathcal{D}_V \sum_{i \text{ reactifs}} (H_{m,i}^s - H_{m,i}^e) C_{A_i}^e$ La 1ère somme s'effectuant sur tous les A_i

- Le premier terme fait apparaître : $\Delta_r H(T_s, P_s, \alpha_{A,s}) = \sum_i \nu_i H_{m,i}^s \simeq \Delta_r H^\circ(T_s)$

- Le second s'obtient en lien avec la variation de température : $H_{m,i}^s - H_{m,i}^e = C_{P_{m,i}} (T_s - T_e) = C_{P_{m,i}} \Delta T$

Soit $\mathcal{D}_m h_s - \mathcal{D}_m h_e = \mathcal{D}_V C_A^e \left(\alpha_{A,s} \Delta_r H^\circ + \left(\sum_{i \text{ reactifs}} \frac{C_{A_i}^e}{C_A^e} C_{P_{m,i}} \right) \Delta T \right)$ on note alors : $C_{P,m}^e \equiv \sum_{i \text{ reactifs}} \frac{C_{A_i}^e}{C_A^e} C_{P_{m,i}}$ La capacité thermique molaire isobare moyenne entrante du RPA

D'où l'on tire l'expression du premier principe industriel pour une réaction chimique dans un RPA :

$$\mathcal{D}_V C_A^e \left(\alpha_{A,s} \Delta_r H^\circ + C_{P,m}^e \Delta T \right) = \mathcal{P}_{th}^{ext}$$

2 - Détermination d'un point de fonctionnement

α - Température de fonctionnement d'un réacteur parfaitement agité adiabatique

On considère ici le cas d'un réacteur RPA en évolution adiabatique \Rightarrow la formule précédente devient :

$$\mathcal{D}_V C_A^e \left(\alpha_{A,s} \Delta_r H^\circ + C_{P,m}^e \Delta T \right) = \mathcal{P}_{th}^{ext} = 0 \quad \text{soit grâce au caractère adiabatique :} \quad \alpha_{A,s} \Delta_r H^\circ + C_{P,m}^e \Delta T = 0$$

On en déduit le taux de conversion $\alpha_{A,s}$ en fonction de l'écart de température :

$$\alpha_{A,s} = - \frac{C_{P,m}^e}{\Delta_r H^\circ} \Delta T$$

Ou inversement l'écart de température en fonction du taux de conversion souhaité :

$$\Delta T = - \frac{\Delta_r H^\circ}{C_{P,m}^e} \alpha_{A,s}$$

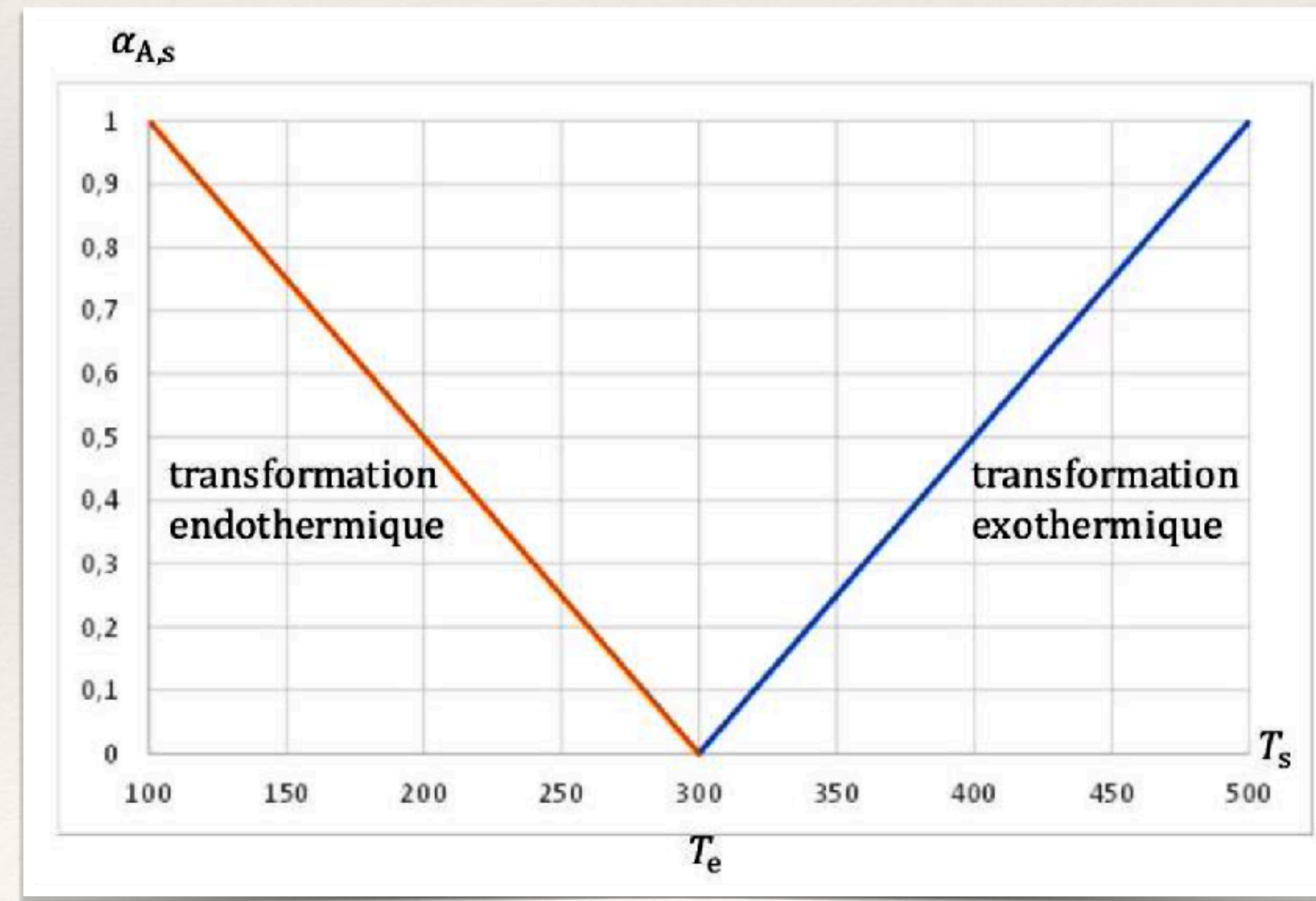
Il y a donc proportionnalité (dans le cadre de l'approximation d'Ellingham) entre le taux de conversion et la variation de température due à la réaction.

Graphiquement :

Cela donne, avec $\Delta_r H^\circ = \pm 100 \text{ kJ/mol}$ et $C_{P,m}^e = 500 \text{ J/K/mol}$

- Pour une transformation exothermique ($\Delta_r H^\circ < 0$), on observe bien sûr une élévation de température à mesure que le taux de conversion augmente.

- A contrario, pour une transformation endothermique ($\Delta_r H^\circ > 0$), l'augmentation du taux de conversion entraîne un refroidissement du mélange réactionnel.



β - Point(s) de fonctionnement d'un réacteur parfaitement agité adiabatique

Considérons le cas d'une **réaction irréversible d'ordre 1** ayant lieu dans un **RPA adiabatique**.

Le point de fonctionnement du réacteur (température et taux de conversion) est donné par l'observance conjointe :

- du bilan thermique effectué ci-dessus (étude thermodynamique)
- du bilan de matière dans le RPA (étude cinétique).

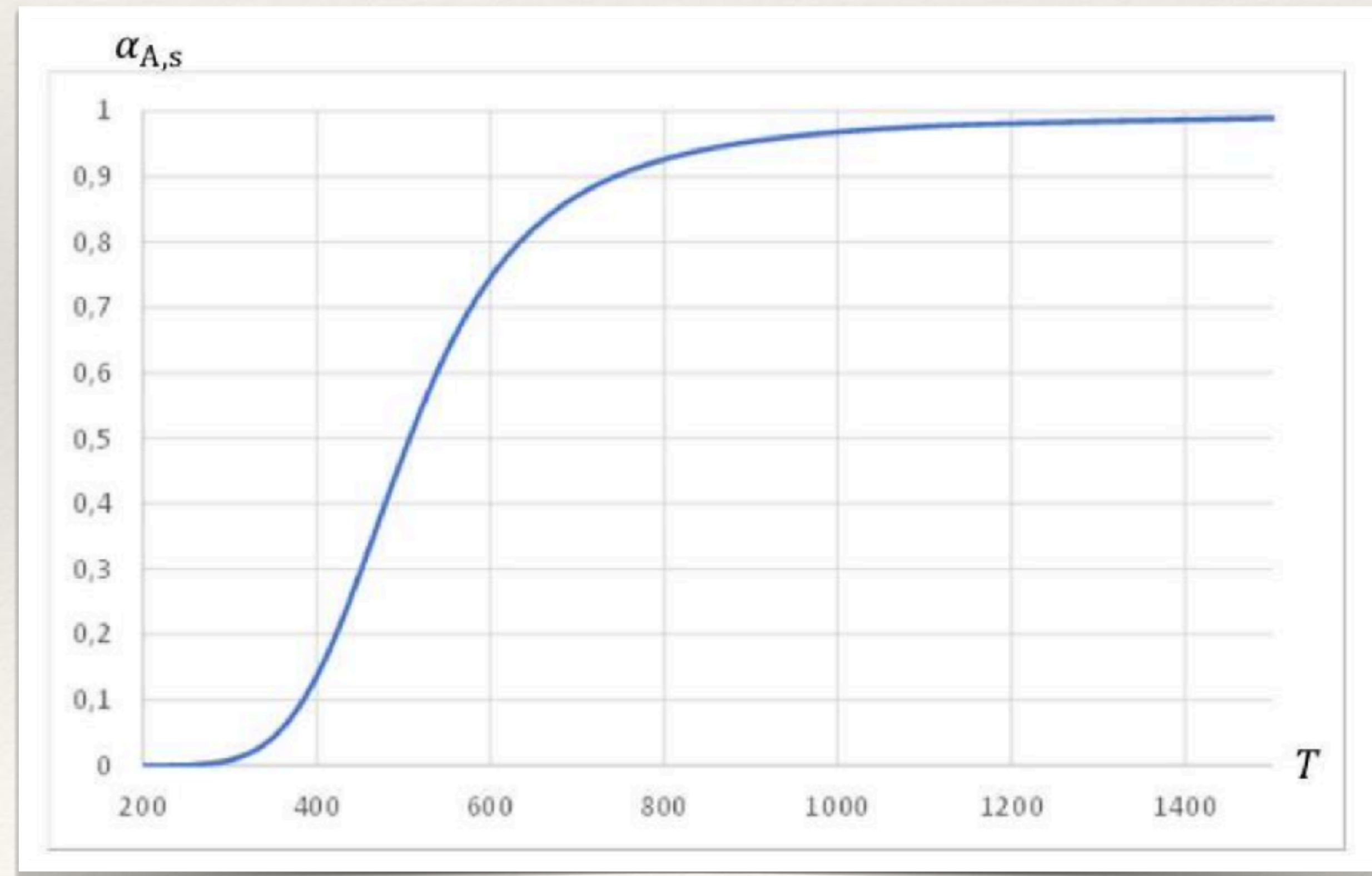
Nous avons vu plus haut que le bilan de matière s'exprimait dans ce cas :

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

On en déduit l'expression de la température en fonction du taux de conversion :

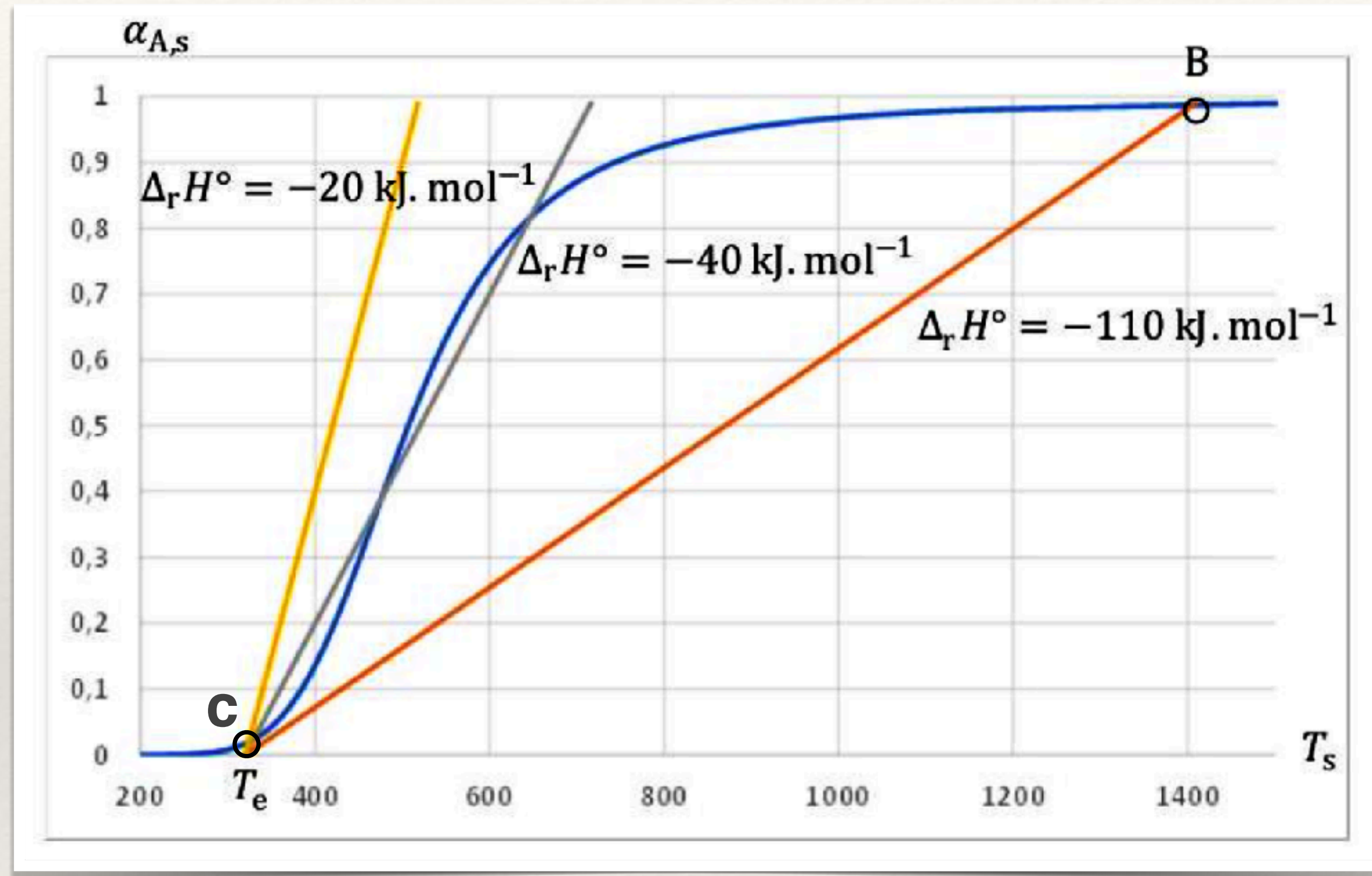
$$T = \frac{E_a}{R \ln\left(k_0 \tau \left(\frac{1 - \alpha_{A,s}}{\alpha_{A,s}}\right)\right)}$$

Traçons le taux de conversion en fonction de la température, selon cette équation cinétique ($E_a = 28 \text{ kJ/mol}$ et $k_0 = 1000$) :



Les points de fonctionnement du réacteur s'obtiennent en cherchant les points d'intersection de cette courbe de nature cinétique et de la courbe précédente, de nature thermodynamique.

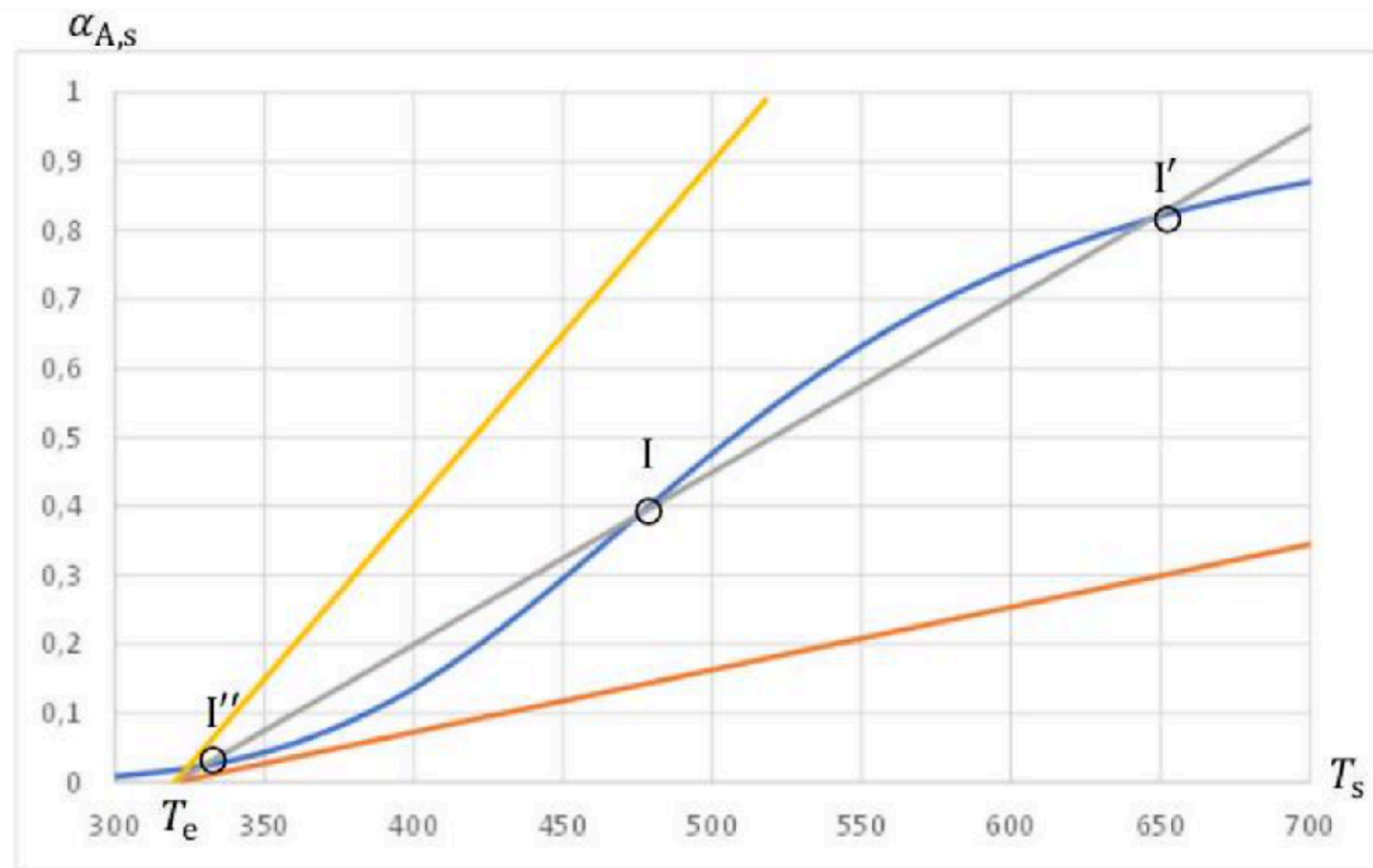
Voici ce que cela donne dans le cas d'une transformation exothermique pour diverses valeurs de $\Delta_r H^\circ$ et $C_{P,m}^e = 100 \text{ J/K/mol}$:



Pour $\Delta_r H^\circ = -110 \text{ kJ/mol}$ l'unique point de fonctionnement B 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.

Pour $\Delta_r H^\circ = -20 \text{ kJ/mol}$ l'unique point de fonctionnement C 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.

Pour $\Delta_r H^\circ = -40 \text{ kJ/mol}$ la situation est plus complexe : il y a trois points de fonctionnement I, I' et I''.



Pour $\Delta_r H^\circ = -40 \text{ kJ/mol}$ la situation est plus complexe : il y a trois points de fonctionnement I, I' et I''.

Le point I est un point instable : en effet, 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 I', qui lui est stable (ordre des pentes inversé). Ce point I' est analogue au point B considéré ci-dessus :

Température élevée et taux de conversion élevé \Rightarrow réaction auto-entretenu.

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 I'', stable comme le point C étudié ci-dessus : il est caractérisé par une température faible et un taux de conversion également faible. La réaction n'est pas auto-entretenu.

On peut donc considérer le point I comme le point d'ignition :

- si la température du mélange réactionnel est amenée au-dessus de $T_I \rightarrow$ la réaction sera auto-entretenu.
- si la température du mélange réactionnel demeure en dessous de $T_I \rightarrow$ la réaction ne sera pas auto-entretenu.

Capacité numérique : Déterminer le point de fonctionnement.