PROGRAMME OFFICIEL

Notions et contenus	Capacités exigibles
7.3. Procédés industriels continus : aspects cinétiques et thermodynamiques	
D'un protocole de laboratoire à un procédé industriel.	
Opérations unitaires d'un procédé.	Exploiter un schéma de procédé légendé pour identifier les différentes opérations unitaires.
Procédés discontinus ou continus.	Identifier un procédé discontinu ou continu.
Procédés continus en régime stationnaire : débit de matière en masse et en quantité de matière, bilan de matière.	Effectuer un bilan de matière sur une espère chimique à partir de données sur les compositions et les débits entrants et sortants.
Cinétique de transformations en réacteur ouvert.	
Modèle du réacteur parfaitement agité continu en régime stationnaire dans le cas d'un écoulement de débits volumiques égaux à l'entrée et à la sortie.	Effectuer un bilan de quantité de matière sur une espèce chimique.
Taux de conversion d'un réactif. Temps de passage.	Relier le taux de conversion du réactif au temps de passage pour une transformation de loi de vitesse de réaction donnée.
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 ; dimensionnement d'un réacteur en écoulement piston.	Établir un bilan de quantité de matière sur une espèce chimique. Relier le taux de conversion en sortie d'un réacteur en écoulement piston et le temps de passage pour une transformation modélisée par une loi de vitesse donnée.
Étude thermique d'un réacteur ouvert.	
Bilan énergétique sur un réacteur parfaitement agité continu en régime stationnaire dans le cas de débits volumiques égaux à l'entrée et à la sortie.	Effectuer un bilan énergétique sur un réacteur ouvert afin d'établir une relation entre les températures d'entrée et de sortie, le taux de conversion et le flux thermique éventuellement échangé. Capacité numérique : à l'aide d'un langage de programmation, déterminer le(s) point(s) de fonctionnement (température et taux de conversion) d'un réacteur ouvert siège d'une transformation modélisée par une réaction isotherme unique et en discuter la stabilité.

DECOUPAGE D'UN PROCEDE EN OPERATIONS UNITAIRES

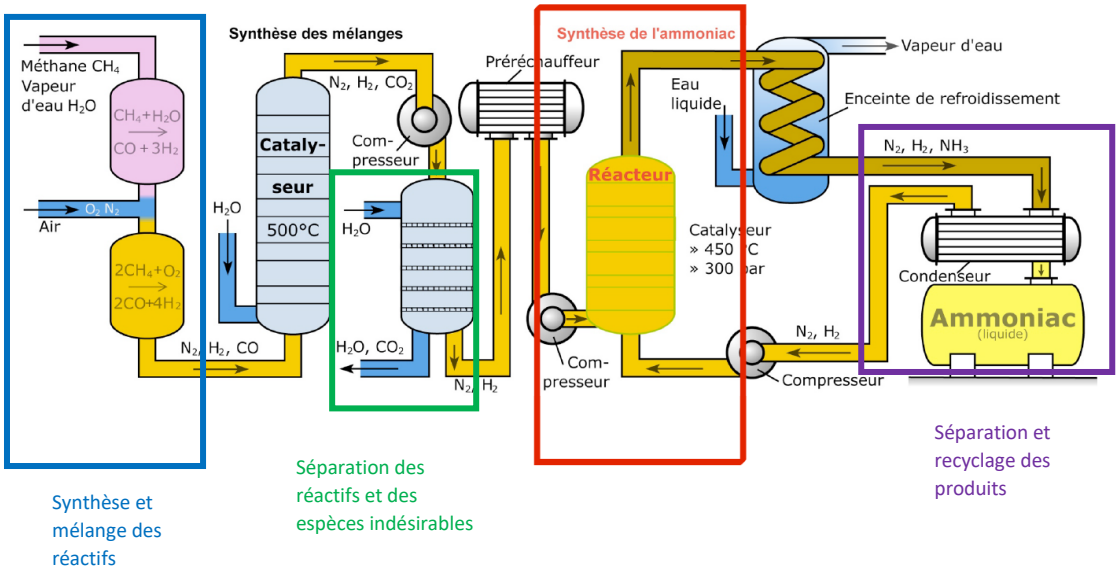
Tout procédé industriel peut être décomposé en opérations unitaires, qui correspondent chacune à une étape spécifique, physique ou chimique, de ce procédé.

On peut les classer comme suit :

- Préparation, conditionnement et acheminement des matières premières :
  - Pompage
  - Changement de phase, broyage, …
  - Mélange

- Transformation chimique des réactifs en produits :
  - Réactions proprement dites effectuées dans les **réacteurs**.

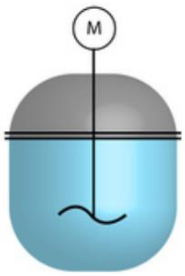
- Séparation, purification et conditionnement des produits :
  - Distillation
  - Absorption
  - Sédimentation, cristallisation, liquéfaction, …



Un exemple de procédé industriel : la synthèse de l'ammoniac

Quelques opérations unitaires sont précisées

LES DIFFERENTS TYPES DE REACTEURS



Agitation parfaite

Réacteur fermé – Procédé discontinu

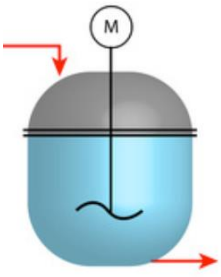
Dans un tel réacteur, les réactifs sont introduits à l'instant t = 0 et la réation démarre ; à un instant t_{fin}, on arrête le processus chimique et on extrait les espèces restantes : le procédé est donc par nature *discontinu*.

Si on considère un réactif A quelconque, son bilan de quantité de matière est :

$n_A(t + dt) - n_A(t) = - \delta n_A$, où δn_A est la quantité de matière de A consommée par la réaction, $\delta n_A > 0$.

Soit : $\frac{dn_A}{dt} = - (\frac{\delta n_A}{dt})_{réaction}$.

La variation de la quantité de matière de A n'est due qu'à la réaction elle-même.



Réacteur ouvert Parfaitement Agité Continu : Le RPAC

Succession de RPAC : vers le Réacteur Piston

Dans un réacteur *ouvert*, au contraire, on injecte continûment le(s) réactif(s) tout en prélevant continûment le(s) produit(s) de la réaction ainsi que le(s) réactif(s) n'ayant pas réagi. Le procédé est donc par nature *continu*.

Dans la suite de ce cours, nous supposerons que tous les procédés en réacteurs ouverts seront réalisés en *régime stationnaire*.

Dans les synthèses industrielles, on rencontre deux grands types de réacteurs « modèles » :

- **Le RPAC**

La réaction a lieu dans une *enceinte unique* dans laquelle on injecte continûment le(s) réactif(s) avec un débit d'entrée constant.

Le mélange réactionnel est *idéalement agité* de sorte que la composition et la température du mélange réactionnel sont *uniformes*.

On prélève en sortie du réacteur un débit de sortie constant de fluide ayant la *même composition et la même température que le mélange réactionnel*.

Réacteur à circulation extérieure de fluide caloporteur

Réacteur à double enveloppe pour le maintien en température

- **Le réacteur piston RP**

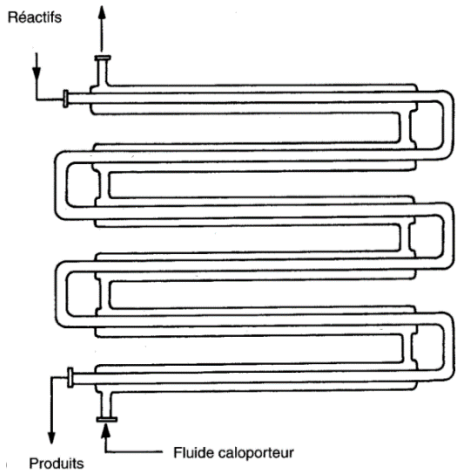
La réaction a lieu dans une *canalisation* qui est le siège d'un écoulement stationnaire, et on injecte continûment le(s) réactif(s) avec un débit d'entrée constant.

L'écoulement y est stationnaire et unidimensionnel et tel qu'*une tranche élémentaire du fluide* en écoulement ne subit *aucun mélange avec l'amont ou avec l'aval*.

La réaction se fait « de proche en proche » et donc, la composition du mélange réactionnel *évolue spatialement* depuis l'entrée jusqu'à la sortie du réacteur.

La composition du mélange réactionnel situé dans un volume élémentaire dV situé à une abscisse fixe *n'évolue pas temporellement*.

On prélève en sortie du réacteur un débit constant de fluide ayant la composition et la température du mélange réactionnel de sortie.



DEBITS MASSIQUES – DEBITS VOLUMIQUES – DEBITS MOLAIRES

BILANS DE MATIERE

Nous avons vu en mécanique des fluides que lors d'un écoulement de fluide en régime stationnaire le débit massique était conservé.

Donc dans tous nos procédés continus, RPA ou RP, $D_{m,e} = D_{m,s}$.

Il n'en est pas forcément de même avec le débit volumique, D_v comme nous allons le voir.

Définissons tout d'abord les débits molaires entrant et sortant :

Pour une espèce i, le débit de quantité de matière ou débit molaire, F_i, est la quantité de matière qui traverse une surface par unité de temps : F_i s'exprime donc en mol/s.

$F_{i,e}$ et $F_{i,s}$ sont respectivement les débits molaires entrant et sortant.

Si C_i est la concentration de l'espèce i, **$F_{i,e} = C_{i,e} D_{v,e}$ - $F_{i,s} = C_{i,s} D_{v,s}$**

Prenons l'exemple de la réaction « virtuelle » *en phase* gaz 2A = B + 2C et effectuons un bilan.

X_A est le taux de conversion de l'espèce A, soit la fraction de composé A qui a été transformée :

$X_A = \frac{F_{A,e} - F_{A,s}}{F_{A,e}}$.

	2A	B	2C	F_{tot}
entrée	$F_{A,e}$			$F_e = F_{A,e}$
sortie	$F_{A,s} = F_{A,e}(1 - X_A)$	½ X_A $F_{A,e}$	$F_{A,e} X_A$	$F_s = F_{A,e}(1 + ½ X_A)$

R_1 : le taux de conversion est en général défini par rapport au réactif limitant lorsqu'il y a plusieurs réactifs.

R_2 : Dans un bilan en réacteur fermé, entrée serait remplacée par t = 0, sortie par $t = t_{final}$ (t_{infini} pour un équilibre) et $F_{A,e}$ par $n_{A,0}$.

Ecrivons les lois des GP pour l'entrée et la sortie en termes de débits :

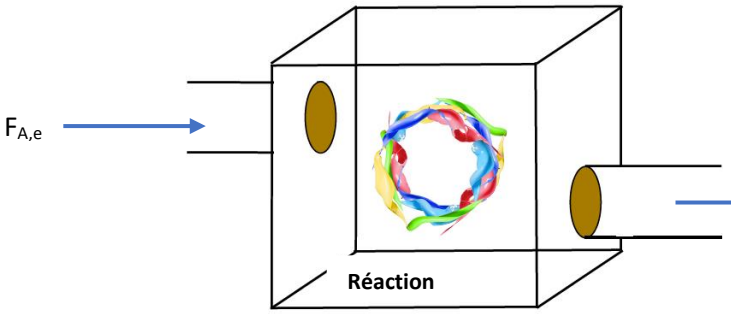
$P_e D_{v,e} = F_e RT_e = F_{A,e} RT_e$ et $P_s D_{v,s} = F_s RT_s = F_{A,e}(1 + ½ X_A)RT_s$, d'après le bilan ci-dessus.

Avec ces deux équations, il vient $D_{v,s} = D_{v,e}(1 + ½ X_A)\frac{P_e T_s}{P_s T_e}$.

On voit donc que le débit volumique d'entrée n'est égal au débit volumique de sortie qu'à certaines conditions qui seront supposées respectées dans toute la suite du cours (on peut par exemple fixer les températures et pressions des entrées et sorties aux mêmes valeurs et travailler expérimentalement de sorte qu'un réactif ou un composé inerte soient en très large excès).

Dans tout le cours, les réacteurs fonctionnent à débits volumiques égaux à l'entrée et à la sortie

ETUDE D'UN RPAC



Rappelons que la composition et la température du mélange réactionnel sont *uniformes,* et qu'en sortie du réacteur *le flux de matière a même composition que le mélange réactionnel*

Bilan de matière :

Pour un RPAC, le bilan de matière dans le réacteur sur l'espèce A s'écrit :

$n_A(t + dt) - n_A(t) = (F_{A,e} - F_{A,s})dt - \delta n_A$, soit :

$\frac{dn_A}{dt} = F_{A,e} - F_{A,s} - (\frac{\delta n_A}{dt})_{réaction}$. Rappelons que $\delta n_A > 0$ est la quantité de matière de A consommée par la réaction.

Ce bilan est identique à ceux faits en mécanique des fluides ou en diffusion particulaire sur un volume de contrôle qui est ici le réacteur lui-même.

R : $\frac{dn_A}{dt}$ porte le nom de débit d'accumulation de A ; il peut être > 0, < 0 ou nul (cf. ci-dessous)

En régime stationnaire, il n'y a pas d'accumulation de A dans le réacteur et donc :

$\frac{dn_A}{dt} = 0$ et $F_{A,e} - F_{A,s} = (\frac{\delta n_A}{dt})_{réaction}$; en introduisant le débit volumique et les concentrations,

$D_v(C_{A,e} - C_{A,s}) = (\frac{\delta n_A}{dt})_{réaction}$, ou encore avec le taux de conversion,

$D_v X_A C_{A,e} = (\frac{\delta n_A}{dt})_{réaction}$

Vitesse de réaction

Notons r (pour rate) la vitesse de la réaction (nous éviterons ainsi la confusion avec *V*, volume du réacteur), $r = \frac{1}{V}\frac{d\xi}{dt}$, où ξ est l'avancement (en mol).

Le composé A va être consommé par la réaction dans l'enceinte du réacteur et la vitesse de réaction peut être exprimée grâce à n_A et ν_A : $r = -\frac{1}{V}\frac{1}{\nu_A}(\frac{\delta n_A}{dt})_{réaction}$, avec $\nu_A < 0$

Ainsi, **$D_v X_A C_{A,e} = - rV\nu_A$** (Si $\nu_A = -2$ comme dans l'exemple ci-dessus, $D_v X_A C_{A,e} = 2rV$).

On a l'habitude d'introduire la grandeur τ, homogène à un temps, appelée temps de passage, par la relation $\tau = \frac{V}{D_V}$; on peut lui donner deux significations physiques qualitatives : c'est le temps moyen de passage d'un réactif dans le réacteur ; c'est aussi le temps de renouvellement de tout le volume du réacteur pour un débit volumique fixé.

Ce temps intervient alors dans la relation de la vitesse au taux de conversion : $X_A = -\frac{r\,\tau\,\nu_A}{C_{A,e}}$

Pour le cas où $\nu_A = -1$: $\tau = C_{A,e}\frac{X_A}{r}$

On peut réfléchir à la logique de la dépendance du taux de conversion en fonction des différents paramètres du problème.

Le volume du réacteur, qui caractérise son dimensionnement, est donné par :

$$V = \frac{D_V X_A C_{A,e}}{r}$$

On peut ensuite appliquer différentes lois de vitesse pour exprimer r.

Exemples d'application

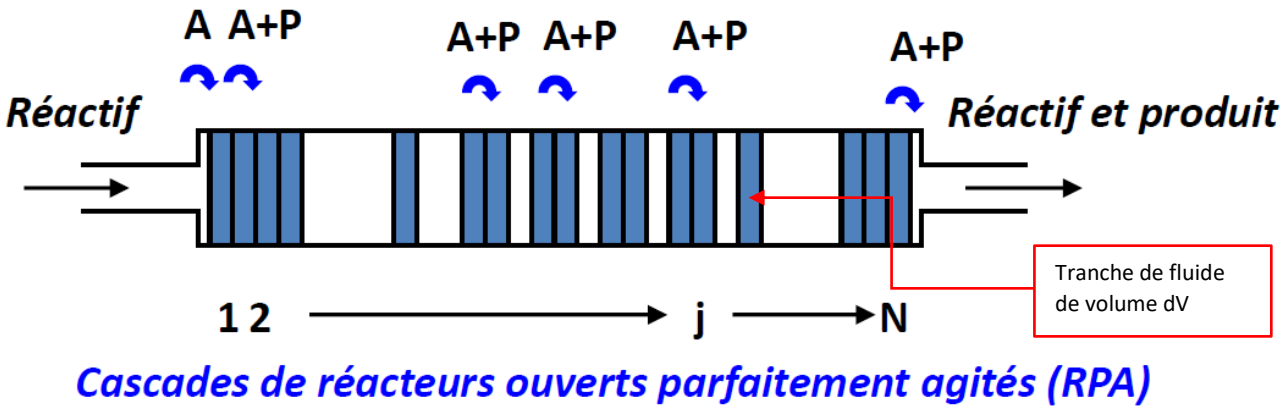
- Dans le cas d'une réaction d'ordre 1 par rapport à A :

$$V = \frac{D_V X_A}{k(1-X_A)}$$

- De même pour une réaction d'ordre 2 par rapport à A :

$$V = \frac{D_V X_A}{kC_{A,e}(1-X_A)^2}$$

ETUDE D'UN REACTEUR PISTON



Cascades de réacteurs ouverts parfaitement agités (RPA)

Le réacteur piston peut être considéré comme la suite d'une infinité de RPAC mésoscopiques de volume dV ; dans chaque tranche la composition est uniforme et les tranches n'échangent pas de matière entre elles. La réaction progresse donc *spatialement*.

Chaque tranche de volume dV constitue alors un volume de contrôle pour lequel on peut faire un bilan similaire au cas du RPAC :

A l'entrée d'une tranche, $F_{A,e} = D_V C_A$ et à la sortie, $F_{A,s} = D_V (C_A + dC_A)$; la différence entre les deux quantités est due à la consommation de A : $F_{A,e} - F_{A,s} = (\frac{\delta n_A}{dt})_{réaction}$; or, $r = -\frac{1}{dV}\frac{1}{\nu_A}(\frac{\delta n_A}{dt})_{réaction}$, d'où : $D_V dC_A = \nu_A r dV$; soit maintenant X_A le taux de conversion à l'entrée de la tranche, on a

$C_A = C_{A,e}(1 - X_A)$ et en différenciant, $dC_A = - C_{A,e} dX_A$; d'où finalement :

$D_V C_{A,e} dX_A = - \nu_A r dV$; intégrons entre l'entrée et la sortie en prenant comme précédemment $X_{A,e} = 0$ et $\nu_A = - 1$: $V = D_V C_{A,e} \int_0^{X_{A,s}} \frac{1}{r} dX_A$, ou avec le temps de passage (dont la définition est la même que précédemment) :

$$\tau = \frac{V}{D_V} = C_{A,e} \int_0^{X_{A,s}} \frac{1}{r} dX_A$$

De même que pour les RPAC on peut ensuite appliquer différentes lois de vitesse pour exprimer r.

Exemples d'application

- Dans le cas d'une réaction d'ordre 1 par rapport à A :

$$V = -\frac{D_V}{k}\ln(1 - X_{A,s})$$

- De même pour une réaction d'ordre 2 par rapport à A :

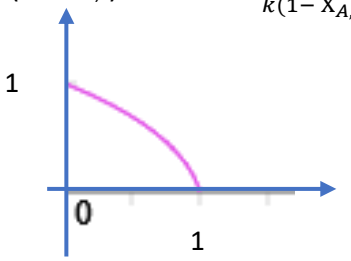
$$V = \frac{D_V X_{A,s}}{kC_{A,e}(1- X_{A,s})}$$

De même que précédemment, la connaissance de V permet de dimensionner le réacteur.

COMPARAISON DES DEUX TYPES DE REACTEURS

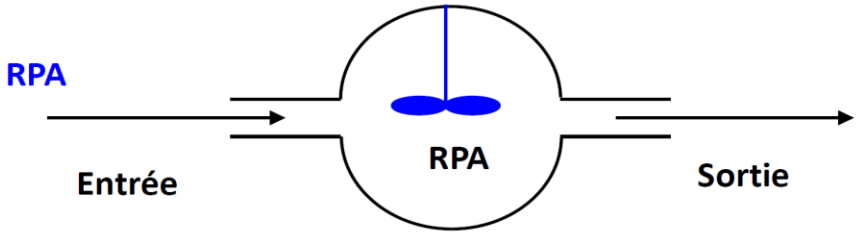
Comparons les processus précédents dans le cas de lois de vitesse d'ordre 1 et pour un même taux conversion final :

$V_{RP} = -\frac{D_V}{k}\ln(1 - X_{A,s})$ et $V_{RPAC} = \frac{D_V X_{A,s}}{k(1- X_{A,s})}$, donc $\frac{V_{RP}}{V_{RPAC}} = \frac{X_{A,s} - 1}{X_{A,s}}\ln(1 - X_{A,s})$ que l'on trace :

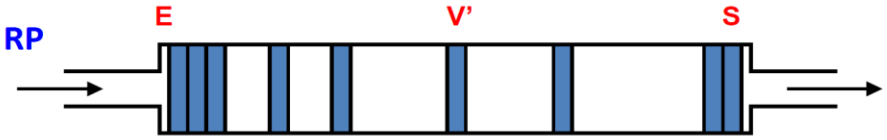


On constate que ce rapport est toujours plus petit que 1 : A taux de conversion donné, le réacteur piston nécessite un volume plus faible et est donc plus intéressant.

Ce résultat est général et les schémas ci-dessous permettent d'expliquer pourquoi : les vitesses dans les différentes tranches diminuent de l'entrée vers la sortie, mais en restant toujours supérieures à la vitesse dans le RPAC.

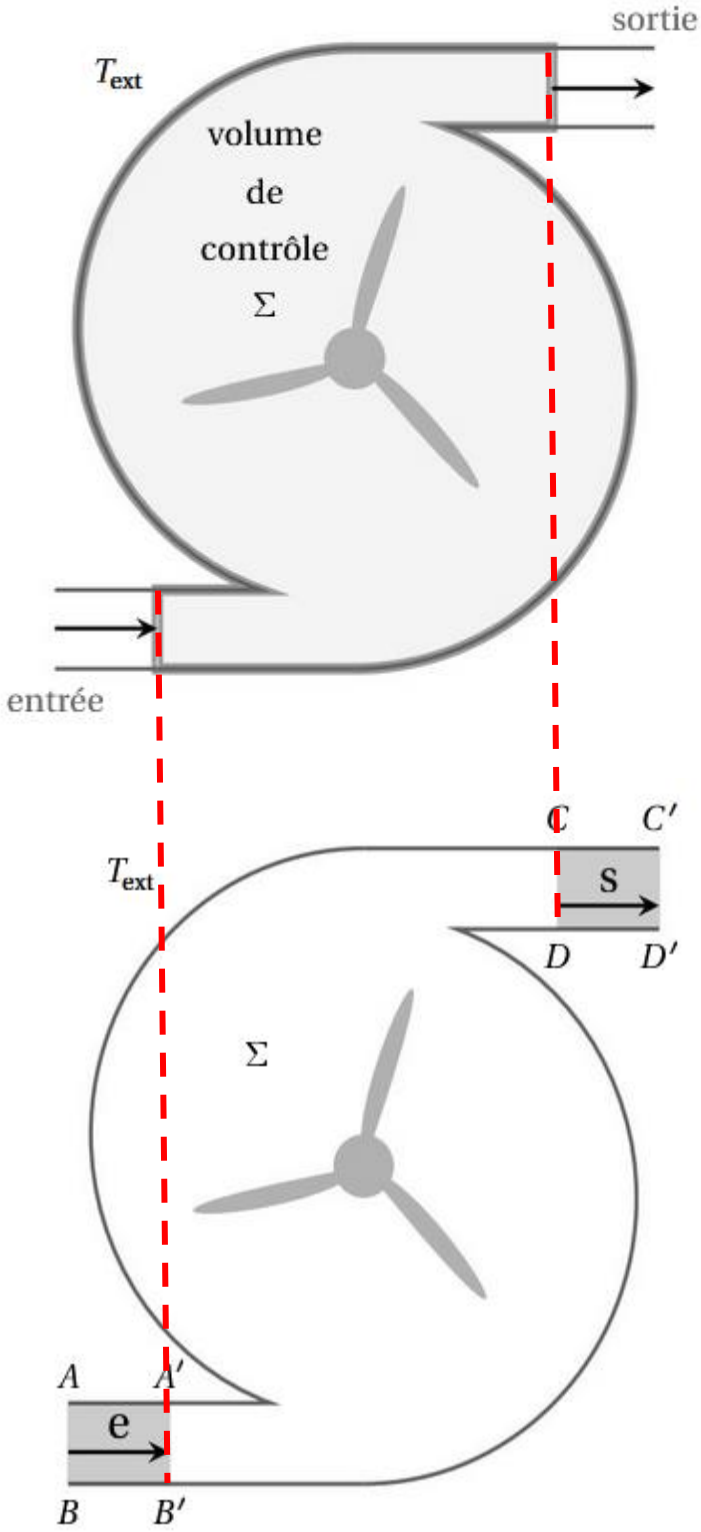


D'après la loi de vitesse, $r_{RPA}=k\,C_{A,S}$ dans tout le volume du réacteur



$r_{RP,e} = kC_{A,e} > \ldots.> r_{RP,V'} = kC_{A,V'} > \ldots.. r_{RP,S} = kC_{A,S}$

ETUDE THERMODYNAMIQUE



Rappelons l'énoncé du premier principe industriel en écoulement stationnaire tel que nous l'avons vu en physique :

$$D_m((h_s - h_e) + (e_{c,s} - e_{c,e}) + (gz_s - gz_e)) = \mathcal{P}_u + \mathcal{P}_{th}.$$

Voyons comment nous pouvons adapter cette relation au cas de la réaction chimique en réacteur ouvert.

Hypothèses

- Les variations d'énergie potentielle de pesanteur et d'énergie cinétique sont nulles ou négligeables (cette hypothèse est comparable à celle faites dans le cas des machines thermiques à écoulement).

- La puissance utile est négligeable (le seul terme à prendre éventuellement en compte serait l'agitation).

Il reste donc $D_m(h_s - h_e) = \mathcal{P}_{th}$.
$D_m h_e$ correspond au débit d'enthalpie à l'entrée du réacteur et $D_m h_s$ à celui à la sortie du réacteur. Pour le premier terme seuls les réactifs sont à prendre en compte ; pour le second il faut prendre en compte les produits mais aussi les réactifs n'ayant pas réagi.

$D_m h_e = \sum_{i\ (réactifs\ entrants)} D_{m,i,e}\ h_{i,e}$; or $D_{m,i,e} = F_{i,e} M_i$, avec les notations usuelles et

$D_m h_e = \sum_{i\ (réactifs\ entrants)} F_{i,e} M_i\ h_{i,e}$; comme $M_i h_{i,e} = H_{mol,i,e}$ et que $F_{i,e} = D_V C_{i,e}$,

On obtient finalement, $D_m h_e = D_V \sum_{i\ (réactifs\ entrants)} C_{i,e}\ H_{mol,i,e}$
De même, $D_m h_s = D_V \sum_{i\ (réactifs\ et\ pdts\ sortants)} C_{i,s}\ H_{mol,i,s}$ et $D_m(h_s - h_e) = \mathcal{P}_{th}$ devient :

$$D_V \left(\sum_{i\ (réactifs\ et\ pdts\ sortants)} C_{i,s}\ H_{mol,i,s} - \sum_{i\ (réactifs\ entrants)} C_{i,e}\ H_{mol,i,e} \right) = \mathcal{P}_{th}$$

Considérons l'espèce A, réactif limitant, de coefficient stœchiométrique ν_A,

Pour les réactifs, $C_{i,s} = C_{i,e} - \frac{\nu_i}{\nu_A} X_{A,s} C_{A,e}$ et pour les produits : $C_{i,s} = -\frac{\nu_i}{\nu_A} X_{A,s} C_{A,e}$

Rappelons que les coefficients stœchiométriques sont algébriques…donc notamment $\nu_A < 0$.

$$\sum_{i\ (réactifs\ et\ pdts\ s)} C_{i,s}\ H_{mol,i,s} = \sum_{i\ (réactifs\ s)} \left(C_{i,e} - \frac{\nu_i}{\nu_A} X_{A,s} C_{A,e}\right) H_{mol,i,s} + \sum_{i\ (pdts\ s)} \left(-\frac{\nu_i}{\nu_A} X_{A,s} C_{A,e}\right) H_{mol,i,s}$$

$$\sum_{i\ (réactifs\ et\ pdts\ s)} C_{i,s}\ H_{mol,i,s} = \sum_{i\ (réactifs\ s)} C_{i,e}\ H_{mol,i,s} - \frac{1}{\nu_A} X_{A,s} C_{A,e} \sum_{i\ (réactifs\ et\ pdts)} \nu_i H_{mol,i,s}$$

$$D_V \left(\sum_{i\ (réactifs)} C_{i,e}\ (H_{mol,i,s} - H_{mol,i,e}) - \frac{1}{\nu_A} X_{A,s} C_{A,e} \sum_{i\ (réactifs\ et\ pdts)} \nu_i H_{mol,i,s} \right) = \mathcal{P}_{th}\ .$$

- $\sum_{i\ (réactifs\ et\ pdts)} \nu_i H_{mol,i,s}$ est l'enthalpie de réaction de la réaction considérée dans les conditions de la sortie du réacteur ; or nous avons vu en thermochimie que l'enthalpie de réaction est quasiment égale à l'enthalpie standard de réaction, elle-même constante dans l'hypothèse d'Ellingham ; donc $\sum_{i\ (réactifs\ et\ pdts)} \nu_i H_{mol,i,s} = \Delta_r H°$.

- Avec les hypothèses usuelles du cours de thermodynamique, $(H_{mol,i,s} - H_{mol,i,e}) = C_{P_{mol,i}}(T_s - T_e)$.

$$\text{Ainsi, } D_V \left(\sum_{i\ (réactifs)} C_{i,e}\ C_{P_{mol,i}} (T_s - T_e) - \frac{1}{\nu_A} X_{A,s} C_{A,e}\ \Delta_r H° \right) = \mathcal{P}_{th}\ .$$

On introduit usuellement une capacité calorifique molaire « moyenne » des réactifs en entrée de réacteur :

$\overline{C_{P_{mol}}} = \frac{1}{C_{A,e}} \sum_{i\ (réactifs)} C_{i,e}\ C_{P_{mol,i}}$ et la relation du bilan enthalpie (PPSO ou PPI en réacteur ouvert) s'écrit :

$$C_{A,e}\ D_V(\overline{C_{P_{mol}}}(T_s - T_e) - \frac{1}{\nu_A} X_{A,s}\ \Delta_r H°) = \mathcal{P}_{th}$$

Nous pouvons noter que cette relation contient implicitement la cinétique de la réaction, puisque nous avons vu dans la partie précédente que le taux de conversion de A était relié au temps de passage, τ, et à la vitesse de réaction, r.

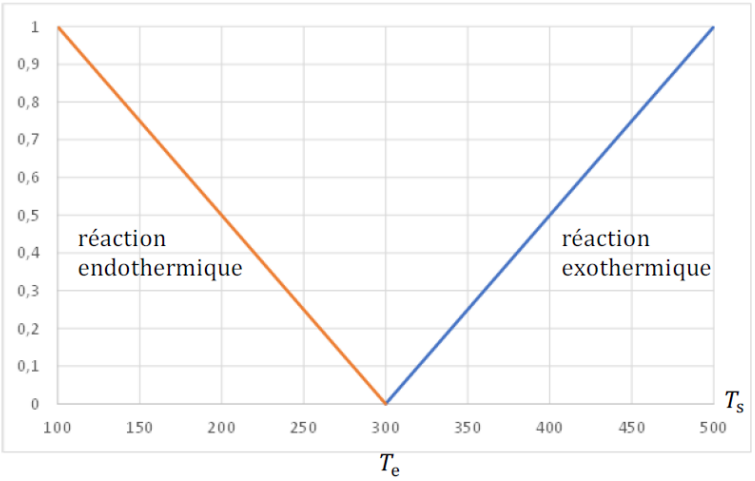
REACTEUR PARFAITEMENT AGITE ADIABATIQUE

Nous allons exploiter cette relation générale en particularisant les situations expérimentales :

- Dans un premier temps, nous considérons que le réacteur fonctionne sans échange thermique avec le milieu extérieur : on parle de *« marche adiabatique »* du réacteur ; on a alors $\mathcal{P}_{th} = 0$.
- Supposons la réaction de la forme A ⟶ produits, $\nu_A = -1$.

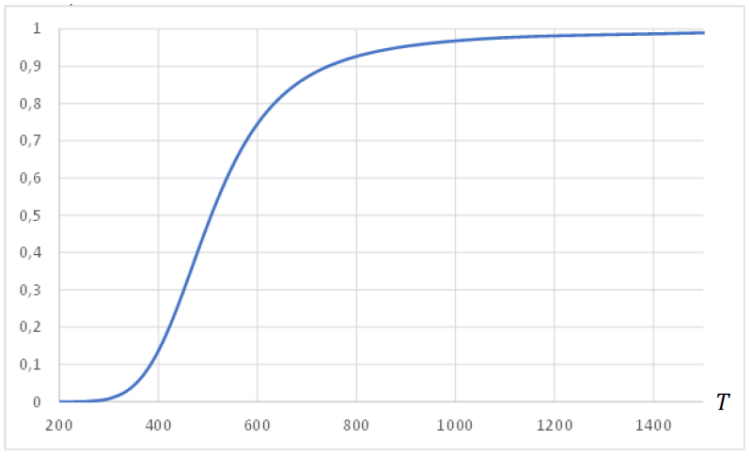
Alors, $X_{A,s} = \frac{-1}{\Delta_r H°} \overline{C_{P_{mol}}}(T_s - T_e)$.

On trace l'allure de $X_{A,s}$ en fonction de T_S pour une valeur donnée de T_e :



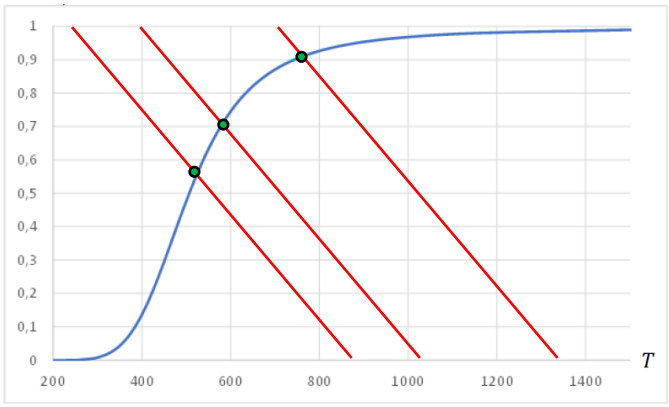
- Enfin, considérons que la réaction est d'ordre 1 par rapport à A ; nous avons vu précédemment que $\tau = \frac{X_{A,s}}{k(1-X_{A,s})}$; la constante de réaction est donnée en fonction de T par la loi d'Arrhenius $k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$ et donc : $X_{A,s} = k_0\tau \frac{\exp(-\frac{E_a}{RT})}{1+k_0\tau\exp(-\frac{E_a}{RT})}$.

  On peut tracer l'allure de la courbe $X_{A,s}(T)$ correspondante :



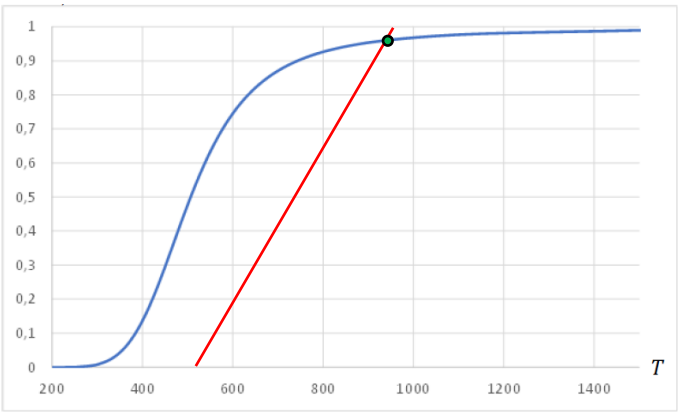
La ou les intersection(s) des courbes $X_{A,s}(T)$ précédentes nous donne(nt) le ou les points de fonctionnement du réacteur :

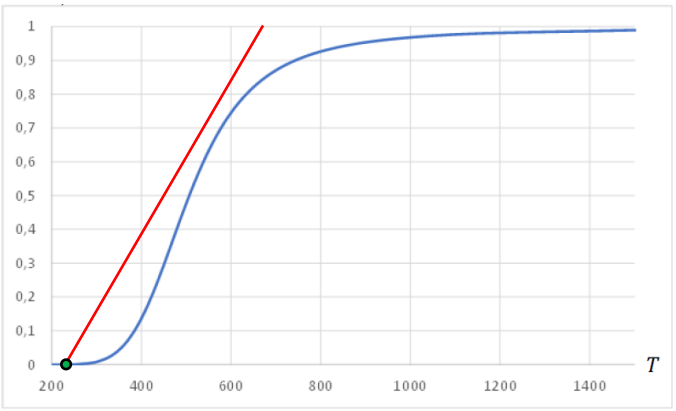
- Cas endothermique :

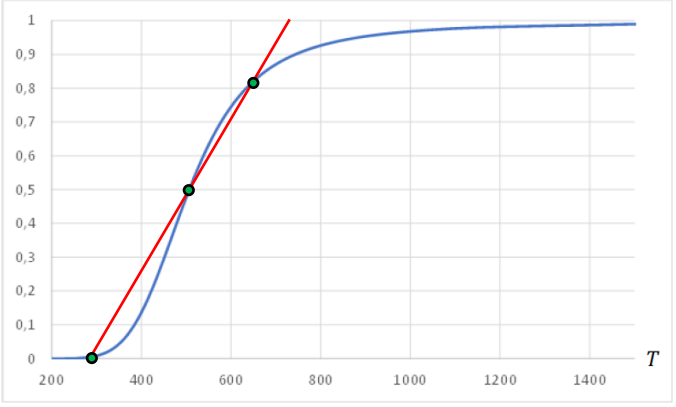


On a choisi une même valeur de $\Delta_r H°$ et des valeurs différentes de T_e : Plus T_e est grande, plus le taux de conversion est important à taux de passage fixé.

- Cas exothermiques :







Là encore, on a choisi une même valeur de $\Delta_r H°$ et des valeurs différentes de T_e. L'étude est plus délicate :

- Si T_e est assez grande, il n'y a qu'un point de fonctionnement et $X_{A,s}$ a une valeur intéressante.

- Si T_e est trop faible, il n'y a qu'un point de fonctionnement pour lequel la valeur de $X_{A,s}$ n'est pas intéressante.

- Dans le dernier cas, il y a trois points de fonctionnement possibles, dont l'un seulement est intéressant.

Dans tous les cas il pourra être intéressant de préchauffer le mélange entrant afin d'avoir une température d'entrée T_e suffisante.