

## ASPECTS THERMODYNAMIQUES ET CINÉTIQUES DES PROCÉDÉS CONTINUS

Extrait du programme : « Au laboratoire et dans l'industrie, l'innovation comme l'optimisation des techniques et des procédés de synthèse ou de séparation s'appuient sur des fondements thermodynamiques et cinétiques. (...) L'objectif de cette partie est d'aborder les changements d'échelle opérés dans les procédés industriels avec les transformations et effets thermiques mis en jeu dans des réacteurs continus »

### I. Du procédé de laboratoire au procédé industriel

#### 1. Opérations unitaires

On appelle *procédé industriel* un procédé permettant la formation de produits en quantités importantes (à l'échelle du  $m^3$ ), par opposition à un *procédé de laboratoire* qui vise à former des produits au plus à l'échelle du L.

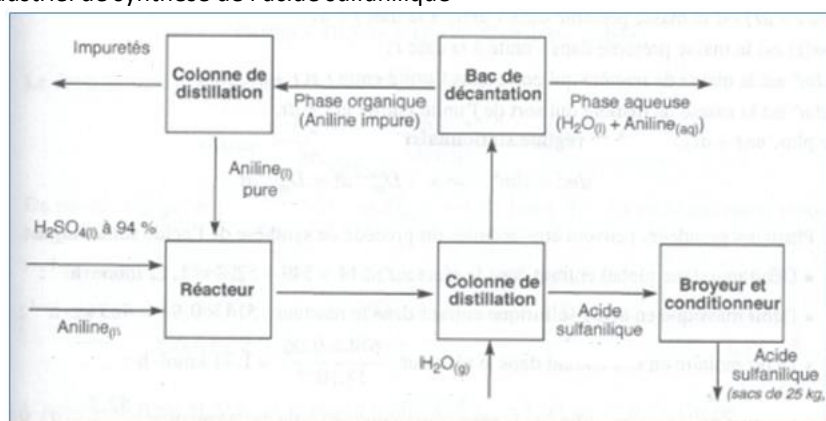
Un procédé industriel peut être décomposé en plusieurs étapes élémentaires appelées **opérations unitaires** ayant chacune un objectif propre.

Il existe trois grandes catégories d'opérations unitaires :

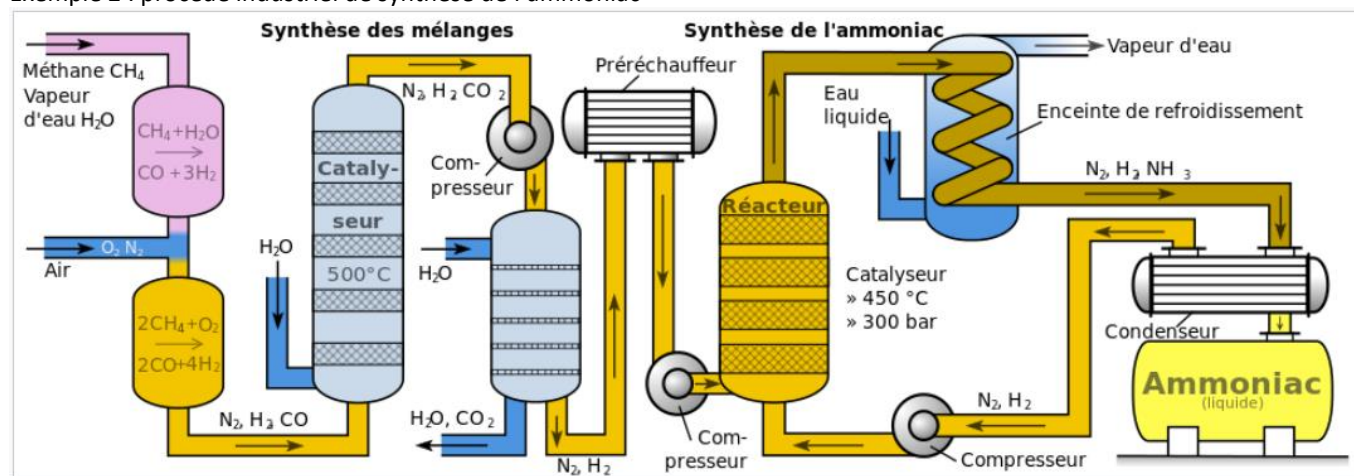
- Préparation, conditionnement et acheminement des matières premières (mélange, transport, ...)
- Transformation chimique (synthèse)
- Séparation, purification et conditionnement des produits (distillation, extraction, ...)

#### Exemples de procédés industriels :

Exemple 1 : procédé industriel de synthèse de l'acide sulfanilique



Exemple 2 : procédé industriel de synthèse de l'ammoniac



L'opération unitaire d'intérêt pour la suite du chapitre est l'opération de synthèse visant à la transformation des réactifs en produits et ayant lieu dans le réacteur.

## 2. Procédé discontinu et procédé continu

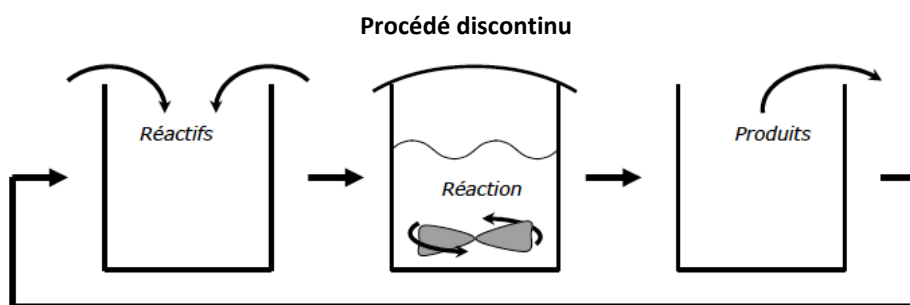
Il existe deux types de procédé : les procédés **discontinus** et les procédés **continus**.

### a. Procédé discontinu

Les procédés discontinus correspondent à des procédés en réacteur **fermé** (en anglais, appelé *batch reactor*).

Les réactifs sont introduits dans le réacteur, puis on laisse la réaction se faire pendant une durée  $t$ , enfin on récupère et on traite le milieu réactionnel (produits, réactifs restants, solvant, etc.)

→ Lors d'un procédé discontinu, **il n'y a ni entrée ni sortie de matière** du réacteur durant son fonctionnement.



### b. Procédé continu

Les procédés continus correspondent à des procédés en réacteur **ouvert**.

Les réactifs sont introduits de manière continue en entrée du réacteur et on prélève de manière continue en sortie du réacteur le milieu réactionnel.

→ Lors d'un procédé continu, **il y a entrée et sortie de matière en continu** lors de son fonctionnement.

Très souvent, les procédés continus fonctionnent en **régime stationnaire** : il n'y a pas d'accumulation de matière.

Dans la suite, nous étudierons deux types de réacteur utilisé en procédé continu : le réacteur continu parfaitement agité (RCPA) et le réacteur piston (RP).

## 3. Débits massiques et molaires

### Définitions :

Les flux de matière d'une espèce A entrant et sortant au cours d'une opération unitaire sont caractérisés par les débits massiques ou molaires :

**Débits massiques** : unité :

**Débits molaires** : unité :

Remarque : pour une espèce A, ses débits molaires et massiques sont reliés par sa masse molaire  $M_A$  :

On peut aussi définir les débits massiques et molaires globaux :

### Bilan massique élémentaire pour un réacteur ouvert :

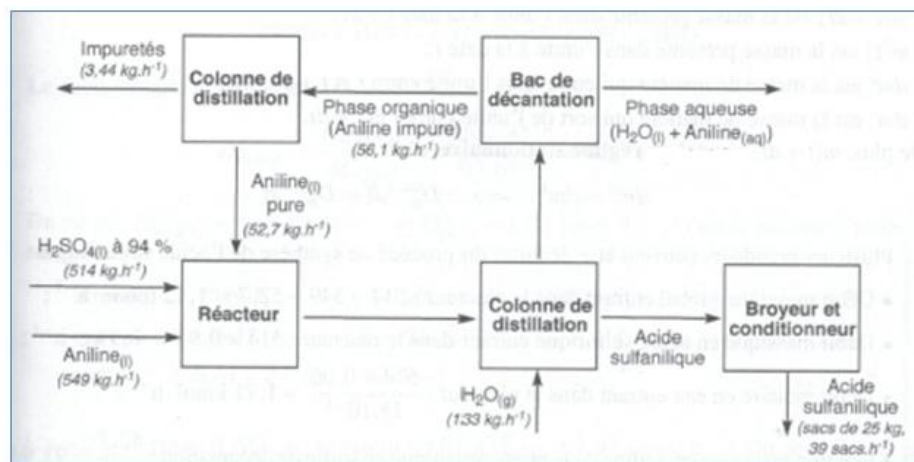
On s'intéresse ici à la masse totale  $m_{\text{tot}}$  dans le réacteur, et on fait un bilan entre  $t$  et  $t + dt$ .

Lors de la réaction ayant lieu dans le réacteur, la composition du système est modifiée, mais la masse ne l'est pas. Alors :

À l'instant  $t + dt$ ,  $m_{\text{tot}}(t + dt)$  est égale à :

En régime stationnaire, le débit massique global est conservé :  $D_{m,\text{tot}}^e = D_{m,\text{tot}}^s$

Exemple : procédé industriel de synthèse de l'acide sulfanilique



Déterminer les valeurs des débits massiques totaux :

- en sortie du réacteur
- en entrée du broyeur + conditionneur
- dans la phase aqueuse en sortie du bac de décantation

#### 4. Débit volumique

**Définition** : le débit volumique d'un fluide est le volume de ce fluide qui traverse une surface d'entrée par unité de temps.

Unité du débit volumique :

Dans un réacteur ouvert, on peut donc définir des débits volumiques d'entrée et de sortie :

Relation entre débits volumiques et débits massiques globaux :

Relation entre débits volumiques et débit molaires :

Pour une espèce A :

Dans le cas général, à cause de la réaction se déroulant dans le réacteur, la masse volumique du fluide n'est pas la même en entrée et en sortie :  $\rho^e \neq \rho^s$  et donc  $Dv^e \neq Dv^s$  même en régime stationnaire. C'est notamment le cas des réactions en phase gazeuse.

Cependant, il existe des cas où on peut négliger la variation de la masse volumique du fluide lors de son passage dans le réacteur. C'est le cas notamment des réactions se déroulant en phase liquide et en solution. On considère alors que la masse volumique du fluide est celle du solvant. **Dans la suite, nous nous placerons toujours dans ce cas.**

Conséquence : **en régime stationnaire, pour un fluide de masse volumique  $\rho$  constante, on a :  $Dv^e = Dv^s$  noté  $Dv$ .**

On a donc les relations suivantes entre les différents débits en régime stationnaire :

## II. Cinétique en réacteur ouvert

Dans le cadre de cette partie, nous considérerons que les réacteurs ouverts fonctionnent de manière **isotherme**. Les températures d'entrée et de sortie des espèces sont égales à la température du réacteur.

### 1. Vitesse de réaction

**Définition** : la vitesse volumique  $v$  d'une réaction d'avancement  $\xi$  est définie par :

Si l'on considère une transformation chimique modélisée par l'équation bilan  $\sum v_i A_i = 0$

### Bilan de matière en réacteur ouvert

Exemple : réaction d'équation bilan :  $\nu_A A + \nu_B B + \nu_C C = 0$ .

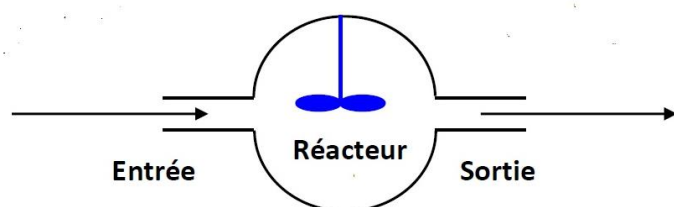
Bilan de matière sur l'espèce A, dans le réacteur, entre t et t + dt :

## 2. Le réacteur continu parfaitement agité (RCPA)

### a. Présentation d'un RCPA

**Définition :** un RCPA est un réacteur ouvert de volume V fonctionnant en régime stationnaire dont **l'agitation est idéale** ce qui assure que la composition du réacteur et sa température sont uniformes (on considère donc que les réactifs qui entrent sont mélangés au contenu du réacteur au cours d'un temps infiniment court). Le fluide à la sortie a donc la même composition et la même température que le milieu réactionnel.

**Ainsi, la concentration des réactifs et des produits dans le réacteur est égale à leur concentration en sortie.**



Le **dimensionnement** d'un réacteur consiste à déterminer le volume du réacteur (ou le débit volumique de fluide) permettant d'obtenir la conversion en produit la plus importante possible.

### b. Bilan de matière

Soit une réaction d'équation bilan :  $\nu_A A + \nu_B B + \nu_C C = 0$ .

Bilan de matière sur A :

**Définition :** le **temps de passage** est la grandeur notée  $\tau$  et définie par :

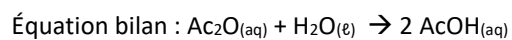
Signification physique : le temps de passage correspond au temps nécessaire pour que passe dans le réacteur un volume de fluide égal au volume du réacteur.

On a alors :

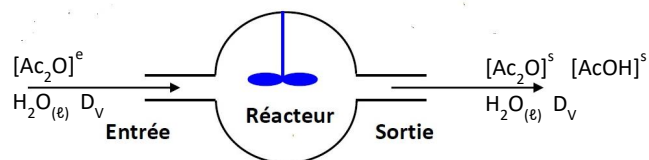
c. Concentration en sortie

Pour obtenir l'expression de la concentration en réactif R à la sortie du réacteur, il est nécessaire de connaître la loi de vitesse associée à la réaction.

**Application sur un exemple : hydrolyse de l'anhydride acétique**



Réaction d'ordre 1 :  $v = k[\text{Ac}_2\text{O}]$



Bilan de matière pour  $\text{Ac}_2\text{O}$  :

d. Taux de conversion

Par analogie avec les réacteurs fermés, il est possible pour les réacteurs ouverts de dresser un tableau d'avancement en fonction des débits molaires. Pour cela :

- l'état initial est remplacé par « entrée »
- l'état final est remplacé par « sortie »
- les quantités de matières sont remplacées par des débits molaires
- l'avancement  $\xi$  est remplacé par un avancement par unité de temps

**Définition** : avancement par unité de temps :

On peut alors définir le taux de conversion.

**Définition** : taux de conversion :

**Application sur l'exemple précédent : hydrolyse de l'anhydride acétique**

Comment avoir un taux de conversion  $\alpha$  élevé ?

- influence de  $\tau$  :

- influence de la température  $T$  :

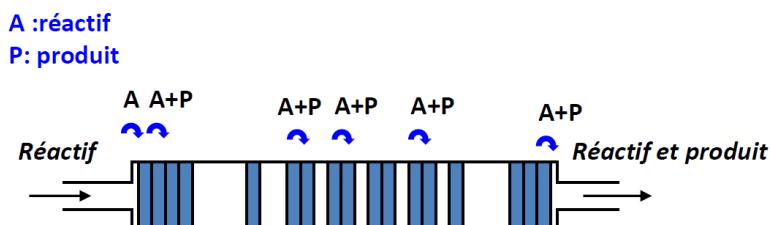
La constante de vitesse  $k$  dépend de la température  $T$  selon la loi d'Arrhénius :

On a donc, pour une loi de vitesse d'ordre 1 (et  $v_A = -1$ ) , la relation suivante entre  $\alpha$  et  $T$  :

### 3. Le réacteur piston (RP)

#### a. Présentation du RP

**Définition :** un **RP** est réacteur ouvert en régime stationnaire de longueur  $L$  et de section  $S$  dans lequel la matière progresse par **tranches parallèles** comme un piston dans un cylindre. Les tranches **n'échangent pas de matière entre elles** si bien qu'au niveau d'une tranche, on est ramené à un RCPA de section  $S$  et de longueur  $dx$ .



La réaction se fait de proche en proche, et donc la composition du fluide dépend de  $x$ .

#### b. Bilan de matière

On raisonne sur une tranche entre  $x$  et  $x + dx$  :

c. Concentration en sortie

Pour obtenir l'expression de la concentration en réactif R à la sortie du réacteur, il est nécessaire de connaître la loi de vitesse associée à la réaction.

**Application sur l'exemple précédent : hydrolyse de l'anhydride acétique**

d. Taux de conversion

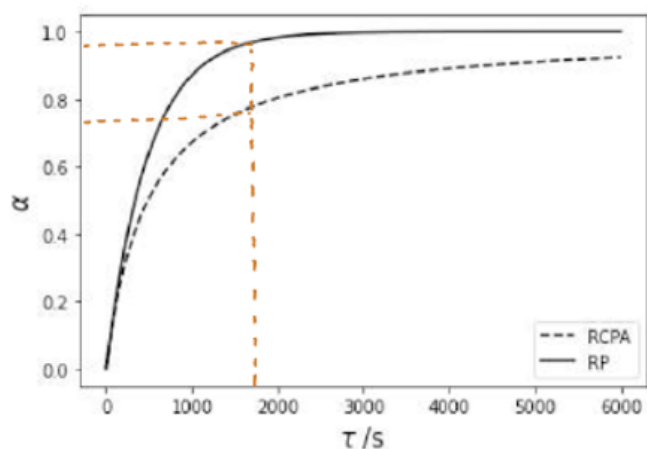
On continue sur l'exemple de l'hydrolyse de l'anhydride acétique.

Le tableau d'avancement en débit molaire est le même que celui fait précédemment.

#### 4. Comparaison des deux types de réacteurs

Pour comparer l'efficacité des deux types de réacteurs, on peut tracer l'évolution du taux de conversion en fonction du temps de passage.

Pour l'exemple étudié de l'hydrolyse de l'anhydride acétique, on obtient les courbes suivantes :



##### Observation

**Le RP est plus efficace que le RCPA.** Si on compare un RP et un RCPA de même débit volumique  $D_v$  :

- pour obtenir le même taux de conversion  $\alpha$ , le volume  $V$  du RP sera plus faible que celui du RCPA
- pour un même volume, le taux de conversion sera plus élevé pour le RP que pour le RCPA.

Ce résultat se retrouve pour toutes les réactions d'ordre supérieur à 0.

##### Explication

Comparons les vitesses de réaction à l'intérieur des deux types de réacteur. Soit  $v = k[A]^n$  avec  $n > 0$ .

- Dans le RCPA,  $v = \text{cste} = k([A]^s)^n$
- Dans le RP,  $[A](x)$  est une fonction décroissante donc en toute abscisse  $x$ ,  $[A]^e > [A](x) > [A]^s$ .  
Ainsi, dans le RP en toute abscisse  $x$ ,  $v(x) > k([A]^s)^n$

La vitesse de réaction est donc plus élevée dans le RP que dans le RCPA : pour un même volume  $V$ , le taux de conversion sera donc plus élevé dans le RP.

Bien que les RP soient plus efficaces que les RCPA, ils s'avèrent plus délicats à utiliser. Lorsque l'utilisation d'un RP est trop compliquée à mettre en œuvre, il peut être envisagé d'associer plusieurs RCPA en série. Le taux de conversion se rapproche alors de celui du RP.

### III. Thermodynamique d'un RCPA

Dans le cadre de cette partie, l'hypothèse d'une transformation isotherme est abandonnée.

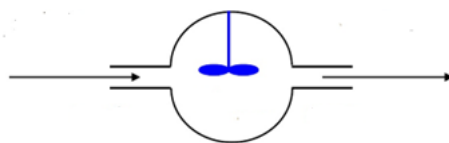
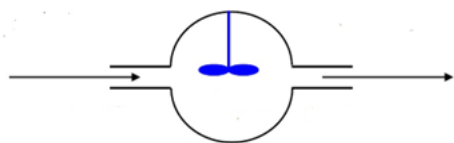
**L'objectif est de déterminer la température en sortie du réacteur  $T^s$  pour une température d'entrée  $T^e$  donnée.**

#### 1. Premier principe de la thermodynamique

Considérons une transformation modèle dans laquelle le réactif R réagit en solution aqueuse pour donner le produit P. La réaction est isobare, et il n'y a pas de travail utile.

Tableau d'avancement :

Nous allons appliquer le premier principe de la thermodynamique entre  $t$  et  $t + dt$  :





## 2. Réacteur adiabatique

### a. Équations thermochimiques et cinétiques

On étudie le cas d'un réacteur calorifugé ; dans ce cas, la transformation est adiabatique :  $\delta Q = 0$ . On a alors :

La détermination de  $T^s$  n'est pas triviale car le taux de conversion  $\alpha$  dépend de la constante de vitesse  $k$ , et donc aussi de  $T^s$  : on a ainsi vu précédemment, pour une réaction d'ordre 1 (et coeff. stœchio.  $\nu_R = -1$ ) :

### b. Principe de la résolution graphique

Il serait possible de reporter cette expression dans l'équation "thermochimique" pour trouver  $T^s$  mais une **résolution graphique** est plus instructive.

Ainsi, nous allons :

- Porter sur un même graphe les deux courbes donnant  $\alpha$  en fonction de  $T$  issues des équations "thermochimique" et "cinétique" :

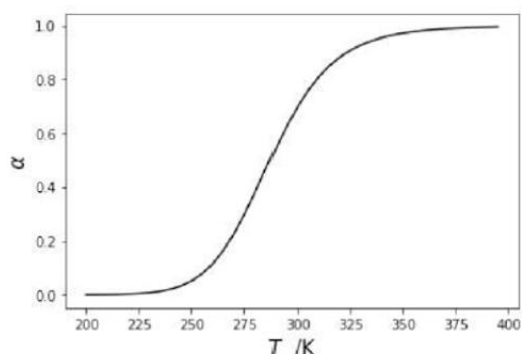
$$\alpha_{\text{cin}}(T) =$$

$$\alpha_{\text{th}}(T) =$$

- Déterminer les coordonnées du ou des points d'intersection des deux courbes, appelés **points de fonctionnement**.

### Allure des courbes $\alpha_{\text{cin}} = f(T)$ et $\alpha_{\text{th}} = f(T)$

$\alpha_{\text{cin}} = f(T)$  : on obtient une courbe de l'allure suivante :



$\alpha_{\text{th}} = f(T)$  : c'est une fonction affine de  $T$  ; la courbe obtenue est donc une droite. 2 cas possibles :

- réaction endothermique :
- réaction exothermique :

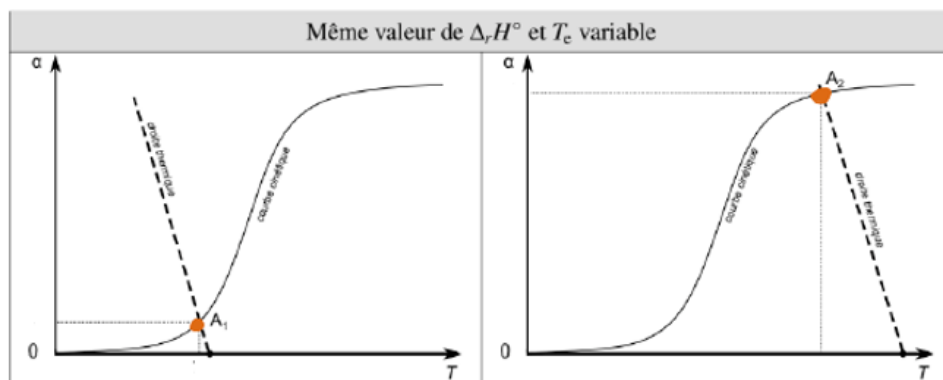
Remarque : pour quelle valeur de  $T$  a-t-on  $\alpha_{\text{th}} = 0$  ?

c. Cas d'une réaction endothermique

La courbe  $\alpha_{th} = f(T)$  est définie pour  $\alpha_{th} \geq 0$ , soit pour  $T \leq T^e$ , et est une droite de pente négative.

Dans ce cas, il existe un seul point d'intersection des courbes  $\alpha_{th} = f(T)$  et  $\alpha_{cin} = f(T)$  soit un seul **point de fonctionnement du réacteur**. Il permet de déterminer le taux de conversion et la température en sortie du réacteur.

Exemple de courbes obtenues :

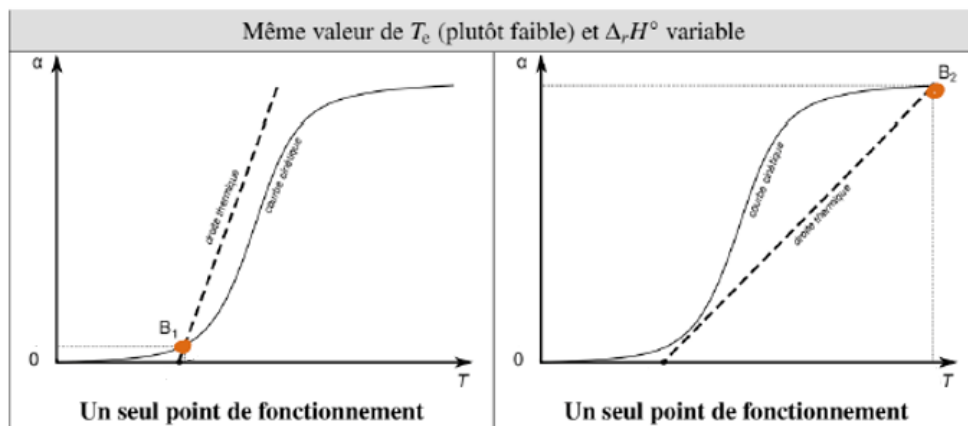
d. Cas d'une réaction exothermique

La courbe  $\alpha_{th} = f(T)$  est définie pour  $\alpha_{th} \geq 0$ , soit pour  $T \geq T^e$ , et est une droite de pente positive.

Il existe deux cas à considérer selon le nombre de points de fonctionnement.

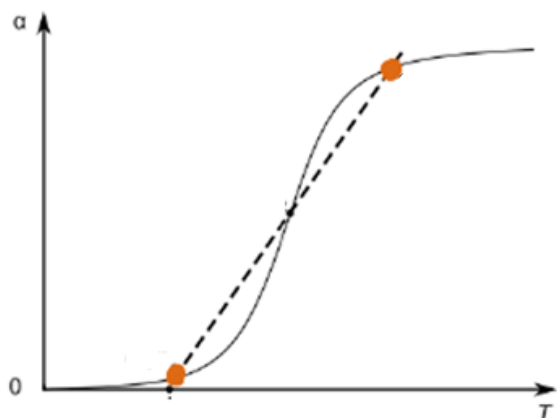
- **Cas 1 : un seul point de fonctionnement**

C'est le cas observé avec des courbes de l'allure suivante :



- **Cas 2 : 3 points de fonctionnement**

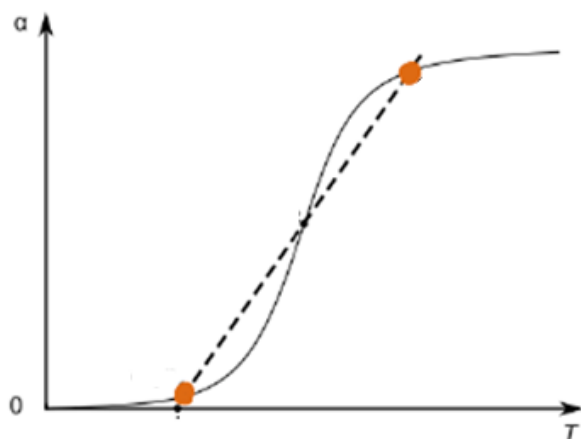
C'est le cas observé avec des courbes de l'allure suivante :



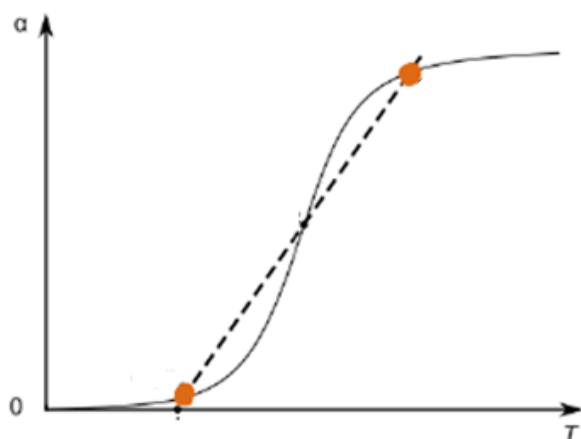
**Stabilité des points de fonctionnement**

Soit un RCPA adiabatique fonctionnant en régime stationnaire ;  $\alpha^s$  et  $T^s$  correspondent aux coordonnées d'un des 3 points de fonctionnement. Supposons qu'une perturbation entraîne une modification de la température.

- Point de fonctionnement  $C_1$  ou  $C_3$

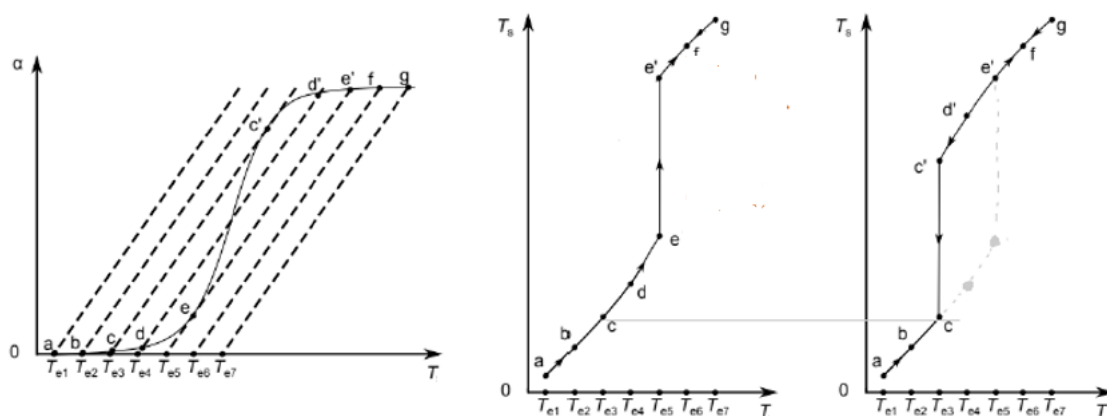


- Point de fonctionnement  $C_2$



Lors de l'évolution du système, il se stabilise au premier point stable qu'il atteint.

L'existence de plusieurs points de fonctionnement peut poser un risque de sécurité. On considère une installation décrite par les courbes ci-dessous :

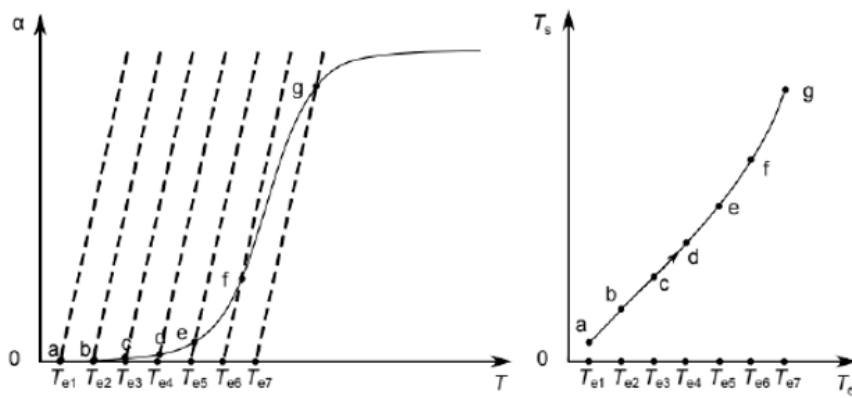


Si l'opérateur augmente la température en entrée de  $T_{e1}$  à  $T_{e7}$ , le système passe spontanément par les points de fonctionnement stables a, b, c, d, e, f et g. On voit ainsi que la température de sortie (et le taux de conversion) augmentent très fortement lorsqu'on passe de  $T_{e5}$  à  $T_{e6}$  : on parle d'*emballement* de la réaction. Si l'opérateur cherche à diminuer la température en entrée en passant de  $T_{e7}$  à  $T_{e1}$ , le système passe successivement par les points de fonctionnement stables g, f, e', d', c', b et a : il y a alors *retard au refroidissement*.

Sur les courbes  $T_s = f(T_e)$ , on observe un phénomène d'*hystérésis*. On appelle le point e le point d'*allumage* du réacteur et le point c' le point d'*extinction*.

Pour éviter le phénomène d'emballement tout en gardant un taux de conversion élevée, il faut éviter les cas de figure à plusieurs points de fonctionnement.

Pour cela, on cherche à augmenter la pente de la droite  $\alpha_{th} = f(T)$  ; comme  $\Delta_r H^\circ$  est caractéristique de la réaction et ne peut être modifié, une solution est de diminuer  $[R]^e$  : on dilue les réactifs.



Une autre manière d'éviter l'emballement est de refroidir le système. Dans ce cas, la transformation n'est plus adiabatique et il faut prendre en compte un flux thermique supplémentaire.

### 3. Réacteur fonctionnant avec un flux thermique supplémentaire

La transformation n'est donc plus adiabatique. Lorsque  $P_{th} \neq 0$ , l'équation thermochimique peut s'écrire sous la forme :

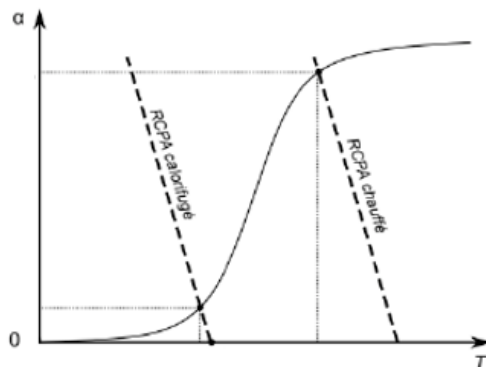
Selon le caractère endothermique ou exothermique de la réaction, on choisit de mettre en place un flux thermique permettant un réchauffement ou un refroidissement du système.

a. Cas d'une réaction endothermique

L'énergie thermique consommée par la réaction est compensée par un apport extérieur et permet d'atteindre un taux de conversion plus élevé.

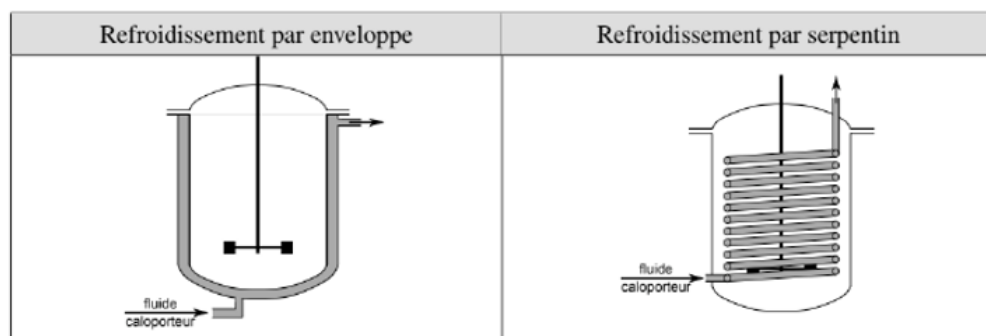
Cela peut être mis en place par un système de résistance chauffante de puissance thermique  $P_{Th} = R.i^2$ .

Dans ce cas,  $P_{th} = cste$ . Sur la courbe  $\alpha_{th} = f(T)$ , cela se traduit par une modification de l'abscisse à l'origine, sans modification de la pente.

b. Cas d'une réaction exothermique

On utilise un système de refroidissement pour compenser l'énergie thermique libérée par la réaction.

Le système de refroidissement est composé d'un fluide caloporteur :



Le flux thermique généré par le fluide caloporteur est de la forme :

$$P_{th} = -h.S(T - T_0) \quad \text{avec } h : \text{coeff. conducto-convectif (en } W.m^{-2}.K^{-1}) \text{ et } S : \text{surface d'échange (en } m^2)$$

L'équation thermochimique devient donc :

Sur la courbe  $\alpha_{th} = f(T)$ , cela se traduit par une modification de l'abscisse à l'origine et une augmentation de la pente.

