

3-E Procédés industriels continus

Introduction :

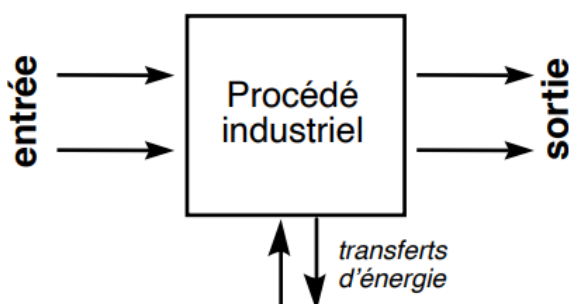
On appelle procédé industriel, l'ensemble des opérations permettant de convertir de la matière à l'échelle industrielle, c'est-à-dire au moins à l'échelle du m^3 , par opposition à un procédé de laboratoire qui vise à convertir la matière au plus à l'échelle du litre.

Cela va s'accompagner d'un changement de réacteur. Au laboratoire, on utilise des systèmes qui n'échangent pas de matière avec le milieu extérieur (réacteur fermé).

Dans l'industrie, l'usage des réacteurs fermés est possible mais suppose une succession de séquences : démarrage du système, fonctionnement puis arrêt (vidange, lavage et remplissage du réacteur). Cette alternance de périodes de fonctionnement et d'arrêt est peu rentable : on leur préfère donc les **réacteurs ouverts** qui échangent de la matière avec l'extérieur : par l'alimentation (ou l'entrée) et par le soutirage (la sortie).

Les systèmes ouverts présentent une qualité finale et un rendement constants, un coût de fonctionnement plus faible et une gestion plus facile par automatisation.

Au cours du procédé, la matière peut subir un ensemble de **transformations chimiques et physiques** ainsi que des **transferts d'énergie avec l'extérieur**.



Le passage à l'échelle industrielle nécessite une vigilance particulière liée aux tonnages mis en jeu, à l'énergie dégagée par la réaction. Un emballement thermique pourrait en effet avoir des conséquences dramatiques.

En 2021, un stock de nitrate d'ammonium a explosé à Beyrouth (Liban), détruisant le port et une partie de la ville : https://www.youtube.com/watch?v=3s54_MF2XPk

Ce même nitrate d'ammonium a causé l'explosion de l'usine AZF à Toulouse en 2001 :

<https://www.youtube.com/watch?v=s10-ih2WIBI>

Dans un autre contexte, en 2007, à Jacksonville (Floride), l'usine T2 Laboratories a été dévastée suite à un dysfonctionnement du système de refroidissement de son réacteur.

<https://www.csb.gov/t2-laboratories-inc-reactive-chemical-explosion/>

Objectifs :

- Comprendre le fonctionnement des réacteurs ouverts ;
- Etablir un bilan de matière ;
- Prévoir le dimensionnement optimal d'un réacteur ou optimiser son fonctionnement.

I - D'un protocole de laboratoire à un procédé industriel :

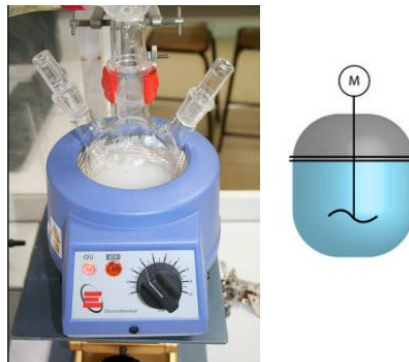
1) Procédé discontinu ou continu :

Selon le type de production, on peut se contenter de travailler à l'échelle du laboratoire, en réacteur fermé (industrie pharmaceutique pour certaines molécules produites en faible quantité et à haute valeur ajoutée) ou bien on doit envisager des installations industrielles de grande taille fonctionnant en continu car les tonnages sont énormes (ex : usine Bayer en Espagne qui produit 30 000 tonnes d'aspirine par an).

Selon le type de réacteur choisi, on qualifiera le procédé de continu ou discontinu.

Capacité exigible : identifier un procédé continu ou discontinu.

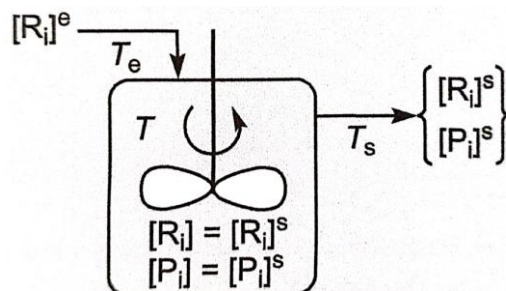
Quand on remplit un **réacteur fermé** (ou réacteur « batch ») pour y effectuer une réaction, qu'on le vide, qu'on le nettoie, et que l'on recommence, il s'agit d'un **procédé discontinu**.



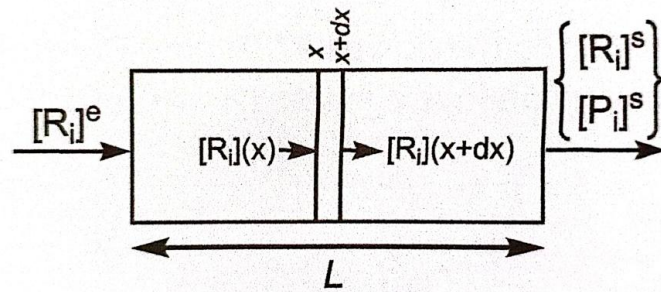
Si on choisit un **réacteur ouvert**, avec des réactifs introduits en permanence, à débit constant, et des produits soutirés en permanence, à débit constant également, il s'agit d'un **procédé continu**.

2 types de réacteurs ouverts sont au programme :

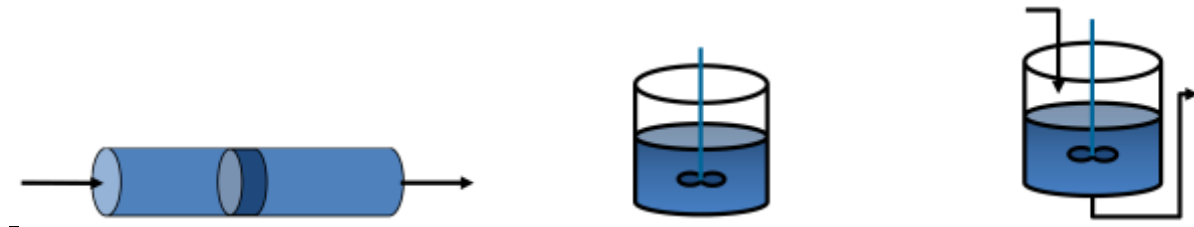
- le réacteur **parfaitement agité continu (RPAC)** : c'est un réacteur ouvert de volume V dont l'agitation est idéale, ce qui assure que la composition du réacteur est uniforme. On considère donc que les réactifs qui entrent sont mélangés au contenu du réacteur en un temps infiniment court, et réagissent instantanément pour atteindre les concentrations de sortie.



- le réacteur piston (RP) : c'est un réacteur ouvert de longueur L et de section S à travers lequel les réactifs et les produits se déplacent 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 longueur dx et de section S .



Application : identifier s'il s'agit d'un réacteur fermé / RP / RPAC et si le procédé est continu ou discontinu.



	Procédé discontinu	Procédé continu
Avantages	<ul style="list-style-type: none"> - appareillage polyvalent - pas de problème de circulation de matière 	<ul style="list-style-type: none"> - qualité du produit constante - coût de production plus faible - besoins réduits en personnel (automatisation) - grande sécurité
Inconvénients	<ul style="list-style-type: none"> - frais d'exploitation élevés à cause des temps morts - besoins en personnel - qualité du produit pouvant évoluer dans le temps 	<ul style="list-style-type: none"> - investissement élevé - appareillage non transférable à une autre production

2) Opérations unitaires :

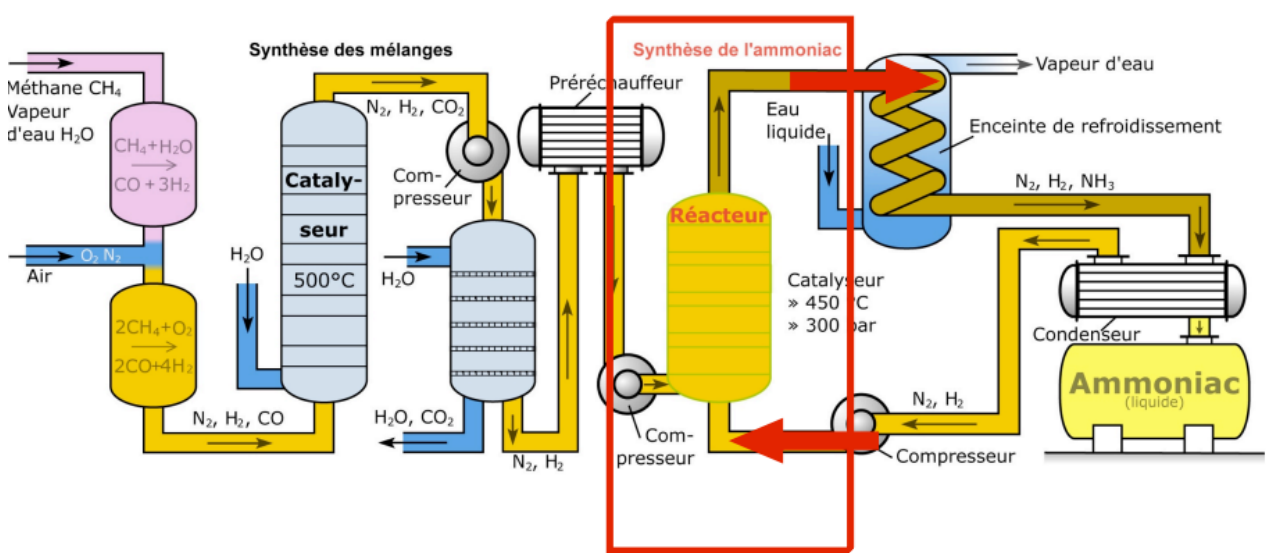
Tout comme une synthèse au laboratoire est une succession d'étapes (synthèse, filtration, distillation, recristallisation,...), un procédé industriel peut être décrit comme la combinaison d'un nombre restreint d'unités opérationnelles ayant chacune leur finalité propre comme la synthèse, la distillation, la séparation, la cristallisation, le mélange... Les opérations élémentaires réalisées dans ces unités sont nommées **opérations unitaires**.

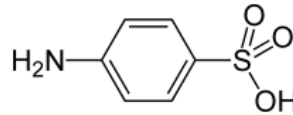
Ces opérations unitaires peuvent être :

- des opérations liées à des étapes classiques d'un protocole de laboratoire (filtration, distillation, extraction liquide/liquide,...)
- des opérations permettant de prendre en compte les transferts de matière (pompe, vanne), les transferts thermiques (échangeurs thermiques) ou encore des changements de pression (compression, turbine).

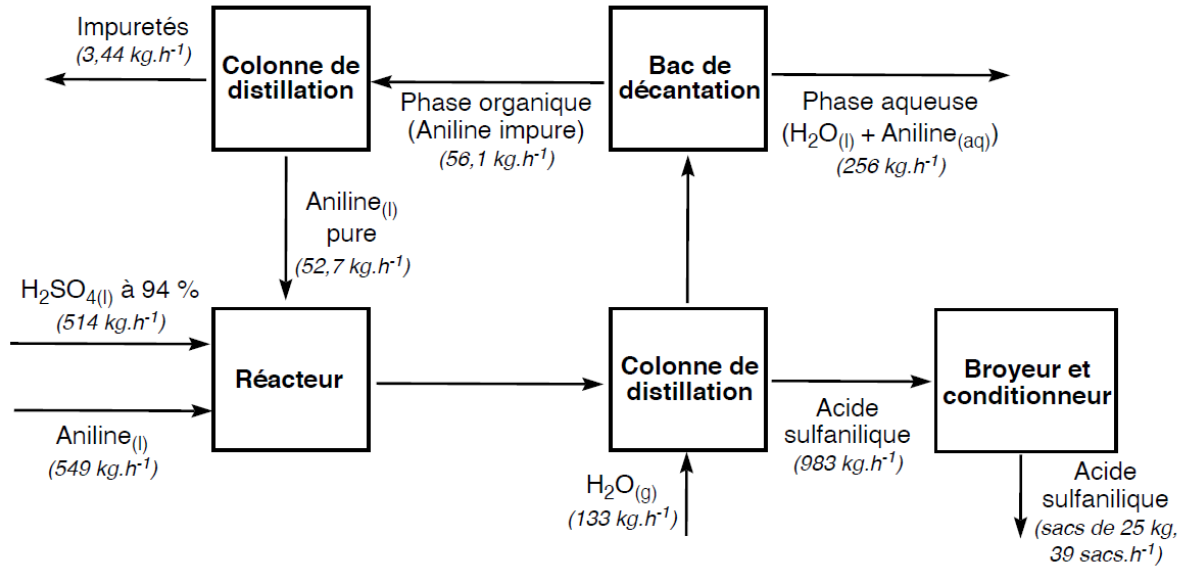
Toutes ces opérations unitaires vont être rassemblées sur un **schéma de procédé**.

Ex : synthèse de l'ammoniac NH_3 :





Autre exemple : synthèse de l'acide sulfanilique



On constate sur ce schéma un certain nombre d'informations, qui sont des débits, et qui nous permettrons d'exploiter ce schéma.

3) Débits :

La description d'un procédé industriel peut mentionner un certain nombre de débits :

- le **débit en volume** D_v ou Q_v ou \dot{V} (en $L.s^{-1}$) : il représente le volume qui entre ($D_{v,e}$, débit volumique d'entrée) ou sort ($D_{v,s}$, débit volumique de sortie) pendant une unité de temps. Comme on se limite à l'étude de réacteurs de volume constant, on a $D_{v,e} = D_{v,s} = D_v$.

- le **débit en quantité de matière** D_n ou Q_n ou F_n ou \dot{n} (en $mol.s^{-1}$) : il représente la quantité de matière qui entre ($D_{n,e}$, débit d'entrée) ou sort ($D_{n,s}$, débit de sortie) pendant une unité de temps.

- le **débit en masse** D_m ou Q_m ou \dot{m} (en $kg.s^{-1}$) : il représente la masse qui entre ($D_{m,e}$, débit en masse en entrée) ou sort ($D_{m,s}$, débit en masse en sortie) pendant une unité de temps.

- le **débit en quantité de matière d'une espèce i** noté $D_{n,i}$ ou $Q_{n,i}$ ou F_i ou \dot{n}_i (en $mol.s^{-1}$) : il représente la quantité de matière de l'espèce i qui entre ($F_{i,e}$, débit en quantité de matière en entrée) ou sort ($F_{i,s}$, débit en quantité de matière en sortie) pendant une unité de temps.

- le **débit en masse d'une espèce i** noté $D_{m,i}$ ou $Q_{m,i}$ ou \dot{m}_i (en $kg.s^{-1}$) : il représente la masse de l'espèce i qui entre ou sort pendant une unité de temps.

Lien entre débit en volume et débit en quantité de matière : ils sont reliés par la concentration en quantité de matière C_i de l'espèce i dans le réacteur :

$$D_{n,i} = D_v * C_i$$

Lien entre débit en volume et débit en masse : ils sont reliés par la concentration en masse $C_{m,i}$ de l'espèce i dans le réacteur :

$$D_{m,i} = D_v * C_{m,i}$$

Capacité exigible : exploiter un schéma de procédé légendé.

Application : sur le schéma du procédé de synthèse de l'acide sulfanilique, calculer :

- le débit en masse global entrant dans le réacteur : $549 + 514 + 52,7 = 1115,7 \text{ kg.h}^{-1}$
- le débit en masse en acide sulfurique entrant dans le réacteur : $0,94 * 514 = 483 \text{ kg.h}^{-1}$
- le débit en quantité de matière en eau entrant dans le réacteur :

On peut déjà calculer le débit en masse d'eau entrante $0,06 * 514 = 30,8 \text{ kg.h}^{-1}$

Grâce à la masse molaire, on obtient $30,8 * 10^3 / 18 = 1,71 * 10^3 \text{ mol.h}^{-1}$.

4) Bilan de matière :

Capacité exigible : effectuer un bilan de matière global ou sur une seule espèce pour une opération unitaire d'un procédé continu de caractéristiques données.

On suppose que l'opération unitaire est en régime stationnaire ou permanent, et **qu'elle n'est pas siège d'une réaction chimique** (on étudiera ce cas au II).

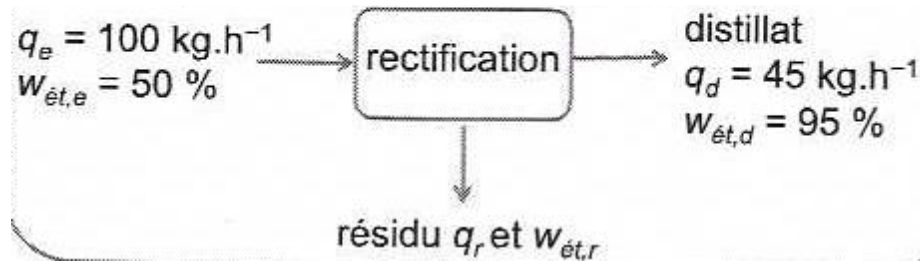
En régime stationnaire, le **débit en masse se conserve** (il n'y a pas d'accumulation de masse dans le réacteur).

Il existe donc une relation entre le débit en masse entrant et le débit en masse sortant global : $D_{m,e} = D_{m,s}$ soit $\sum D_{m,i,e} = \sum D_{m,i,s}$.

Il existe également une relation sur le débit en masse entrant et sortant d'une seule espèce i : $D_{m,i,e} = D_{m,i,s}$

Application :

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 ci-dessous :



Ce schéma indique l'introduction d'éthanol aqueux (50 % en masse d'éthanol) dans la colonne (débit en masse de 100 kg.h⁻¹). A l'issue de la distillation, on obtient un distillat et un résidu.

Calculer le débit de résidu q_r ainsi que sa fraction massique en éthanol w_r .

Avec un bilan global : $q_e = q_d + q_r$ donc $q_r = q_e - q_d = 55 \text{ kg.h}^{-1}$

Avec un bilan sur l'éthanol : $q_{\text{éthanol},e} = q_{\text{éthanol},d} + q_{\text{éthanol},r}$

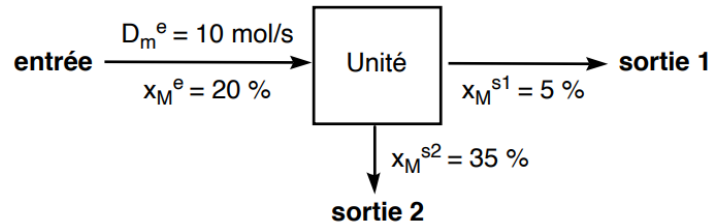
soit $0,50 \cdot 100 = 0,95 \cdot 45 + w_{\text{ét},r} \cdot 55$

On trouve $w_{\text{ét},r} = 0,13$ soit 13%.

Application :

Soit une opération unitaire mettant en jeu un mélange binaire de méthanol (M) et d'eau (E) (miscibles en toutes proportions) et fonctionnant en régime stationnaire et sans aucune réaction chimique.

Le schéma de l'unité associée est représenté ci-dessous (D_m représente un débit en quantité de matière total et x_M la fraction molaire en méthanol).



Compléter le tableau suivant :

	x_i^e	$D_{m,i}^e$	$x_{i,sortie\ 1}$	$D_{m,i}^{sortie\ 1}$	$x_{i,sortie\ 2}$	$D_{m,i}^{sortie\ 2}$
méthanol						
eau						

Quatre colonnes sont faciles à compléter avec les données fournies.

	x_i^e	$D_{m,i}^e$	$x_{i,sortie\ 1}$	$D_{m,i}^{sortie\ 1}$	$x_{i,sortie\ 2}$	$D_{m,i}^{sortie\ 2}$
méthanol	0,20	2	0,05		0,35	
eau	0,80	8	0,95		0,65	

Il nous reste à déterminer les débits en masse pour les différentes espèces.

Pour le méthanol : $D_{m,M}^e = D_{m,M}^{sortie\ 1} + D_{m,M}^{sortie\ 2}$

que l'on peut écrire : $2 = 0,05 \cdot D_m^{sortie\ 1} + 0,35 \cdot D_m^{sortie\ 2}$

et on sait aussi que $D_m^e = D_m^{sortie\ 1} + D_m^{sortie\ 2}$ soit $10 = D_m^{sortie\ 1} + D_m^{sortie\ 2}$

On a un système de deux équations à deux inconnues.

On trouve $D_m^{sortie\ 2} = 5 \text{ mol.s}^{-1}$

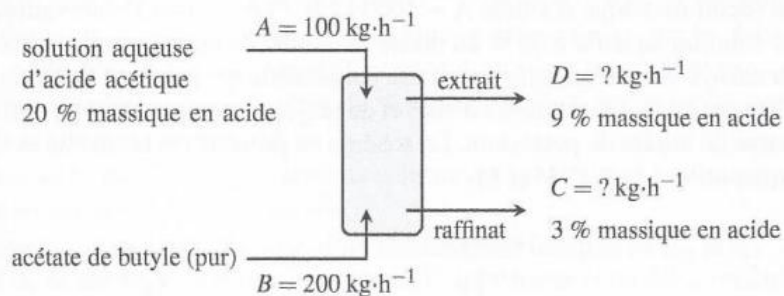
On en déduit $D_m^{sortie\ 1} = 5 \text{ mol.s}^{-1}$

On peut désormais finir le tableau.

	x_i^e	$D_{m,i}^e$	$x_{i,sortie\ 1}$	$D_{m,i}^{sortie\ 1}$	$x_{i,sortie\ 2}$	$D_{m,i}^{sortie\ 2}$
méthanol	0,20	2	0,05	0,25	0,35	1,75
eau	0,80	8	0,95	4,75	0,65	3,25

Application :

L'extraction liquide-liquide est une opération industrielle clé, elle consiste à isoler un composé dans une solution (soluté dilué dans un solvant) par transfert sélectif dans un second solvant liquide, peu miscible au premier et de masse volumique différente. Le schéma général d'un extracteur continu industriel montre l'introduction de la solution contenant le soluté à extraire, l'introduction du solvant d'extraction, la sortie de l'extrait (solvant permettant l'extraction du soluté cible) et la sortie du raffinat (solvant contenant initialement le soluté dont la teneur en soluté a diminué). L'exemple suivant montre l'extraction de l'acide acétique contenu dans l'eau par le solvant acétate de butyle. Certains débits en masse sont précisés, ainsi que certaines teneurs massiques.



- 1) Calculer le débit en masse du raffinat ainsi que le débit en masse de l'extrait.
- 2) Calculer le rendement de l'extraction, défini comme la masse d'acide par unité de temps qui quitte l'extracteur au niveau de l'extrait divisée par la masse d'acide par unité de temps qui entre dans l'extracteur.

1) $A + B = C + D$ soit $300 = C + D$
et $20/100 * 100 = 3/100 * C + 9/100 * D$
On isole $C = 300 - D$
et $20/100 * 100 = 3/100 * (300 - D) + 9/100 * D$
On en déduit $D = 183 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$
et $C = 117 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$

2) Calcul du rendement de l'extraction : $(9/100 * D)/(20/100 * A) = 0,82$ soit 82 %

II - Cinétique des transformations en réacteur ouvert :

Désormais, on considère qu'une **réaction chimique a lieu** dans le réacteur ouvert. Ce réacteur a un fonctionnement isotherme, c'est-à-dire que la température d'entrée est égale à la température au sein du réacteur et à la température de sortie (on fait comme si la réaction ne dégagait ou ne consommait pas d'énergie). La réaction aura une certaine vitesse, qui sera représentée par la lettre r (rate en anglais) pour éviter toute confusion avec le volume V .

1) Temps de passage τ :

On appelle temps de passage τ (tau) le temps moyen durant lequel la réaction a lieu. Il s'agit du temps moyen passé par une particule dans le réacteur de volume V . Il correspond au temps nécessaire pour renouveler tout le contenu du réacteur avec un débit en volume Q_v :

$$\tau = V/Q_v$$

2) Taux de conversion X ou α :

On appelle taux de conversion X du réactif A , également noté α (alpha), le pourcentage de réactif transformé dans le réacteur. C'est l'équivalent du taux d'avancement par rapport au réactif limitant dans un réacteur fermé.

Rappel en réacteur fermé :

Pour mesurer l'état d'avancement de la réaction, on utilise le **taux d'avancement**, noté α ou τ (tau). $\alpha = \frac{\xi}{\xi_{\max}}$. Cette grandeur est comprise entre 0 et 1.

Exemple :	A	=	B	
A $t=0$:	n_0		0	
A t (en fonction de ξ) :	$n_0 - \xi$		ξ	Par conséquent $\alpha = \frac{\xi}{n_0}$
A t (en fonction de α) :	$n_0(1 - \alpha)$		$n_0\alpha$	

En réacteur ouvert :

L'état initial ($t = 0$) du réacteur fermé va avoir pour équivalent l'entrée du réacteur ouvert. L'état final (t) du réacteur fermé va avoir pour équivalent la sortie du réacteur ouvert.

$$C_{A,s} = C_{A,e} \cdot (1 - X)$$
$$\text{et } X = (C_{A,e} - C_{A,s}) / C_{A,e}$$

Exemple : pour un taux de conversion $X = 0,90$: $C_{A,s} = 0,1 \cdot C_{A,e}$.

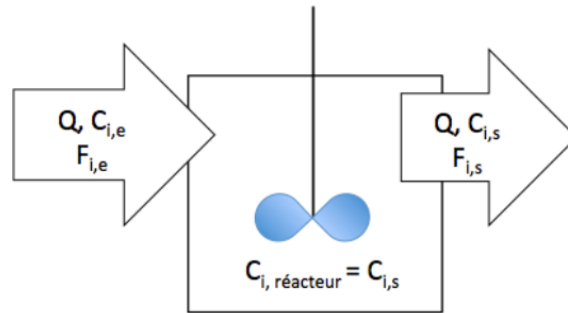
Dans l'industrie, on cherche la meilleure productivité possible, donc on cherche à obtenir un taux de conversion maximal (X ou $\alpha \rightarrow 1$).

3) Réacteur parfaitement agité continu : (RPAC)

Rappel : il s'agit d'un réacteur ouvert (qui peut donc échanger de la matière avec l'extérieur) parfaitement agité, de sorte que la composition, la température, la pression soient parfaitement uniformes dans tout le volume, y compris à la sortie du réacteur.

Dans tout le réacteur, la concentration d'un constituant est égale à sa concentration de sortie : $C_{i,\text{réacteur}} = C_{i,s}$

Il y a donc un changement immédiat des concentrations de réactifs dès l'entrée du mélange réactionnel dans le réacteur. Tout se passe comme si la réaction avait lieu instantanément à l'entrée du réacteur. C'est un modèle.



a) Régime permanent ou régime stationnaire :

On appelle **régime permanent** un régime dans lequel les grandeurs décrivant le système ne dépendent pas du temps (Q , F , r (la vitesse de la réaction, rate en anglais), ...).

En régime permanent, la quantité de matière de chaque espèce dans le réacteur est constante au cours du temps : $n_{i,\text{réacteur}} = \text{constante}$ donc $\frac{dn_{i,\text{réacteur}}}{dt} = 0$

b) Bilan de matière pour un RPAC :

Capacité exigible : effectuer un bilan de matière pour un réacteur parfaitement agité continu.

Soit la réaction $A \rightarrow B$ ayant lieu dans un RPAC en régime permanent.

On notera :

- V le volume du réacteur (L)
- Q_v le débit en volume ($L \cdot s^{-1}$)
- r ($\text{mol} \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$) la vitesse de la réaction : $r = \frac{1}{v_i V} \frac{dn_i}{dt}$

En régime permanent, la quantité de matière d'une espèce i dans le réacteur ne varie pas au cours du temps $\frac{dn_{i,\text{réacteur}}}{dt} = 0$.

Pendant une durée quelconque, on a donc :

$$\frac{dn_{i,\text{réacteur}}}{dt} = 0 = \text{Entrée} + \text{Création} - \text{Sortie} - \text{Consommation}$$

Ces bilans sont en général effectués en $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$ (homogène à un débit en quantité de matière)

Application au réactif A :

$$D_{n,A,\text{entrée}} + 0 \text{ (pas de création)} - D_{n,A,\text{sortie}} - r \cdot V = 0$$

$$\text{soit } Q_V \cdot C_{A,\text{entrée}} = Q_V \cdot C_{A,\text{sortie}} + r \cdot V$$

Capacité exigible : relier le taux de conversion du réactif au temps de passage pour transformation modélisée par une réaction de loi de vitesse donnée.

Si on veut faire apparaître le temps de passage :

$$C_{A,\text{entrée}} = C_{A,\text{sortie}} + r \cdot V / Q_V$$

$$C_{A,\text{entrée}} = C_{A,\text{sortie}} + r \cdot T$$

Si on veut faire apparaître le taux de conversion : $C_{A,\text{sortie}} = C_{A,\text{entrée}} \cdot (1 - X)$

$$C_{A,\text{entrée}} = C_{A,\text{entrée}} \cdot (1 - X) + r \cdot T$$

$$\text{soit } C_{A,\text{entrée}} \cdot X = r \cdot T = r \cdot V / Q_V$$

Si l'objectif est d'atteindre un certain taux de conversion X , cette relation permet de dimensionner le réacteur, c'est-à-dire d'en calculer le volume en connaissant le débit d'entrée.

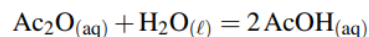
Si on dispose d'un réacteur d'un certain volume V donné, c'est le débit d'alimentation qui définira le taux de conversion atteint.

c) Applications :

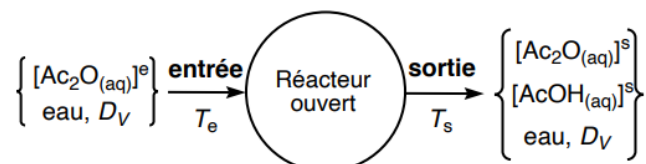
Capacité exigible : estimer le dimensionnement d'un réacteur parfaitement agité continu pour un taux de conversion et un débit de matière donnés.

L'hydrolyse de l'anhydride acétique Ac_2O est menée dans un réacteur continu fonctionnant en régime stationnaire. Le réacteur est alimenté par une solution aqueuse d'anhydride acétique à la concentration de $0,90 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ avec un débit volumique de $0,60 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$.

La réaction qui se produit dans le réacteur est :



Le réacteur peut être schématisé comme suit :



La réaction est d'ordre 1 en anhydride Ac_2O et la constante de vitesse $k_f = 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

- 1) Faire un bilan de matière sur le réactif Ac_2O en faisant apparaître le taux de conversion X .
- 2) Quel serait le volume du réacteur pour obtenir un taux de conversion de 97% en anhydride d'acide à $25^\circ C$ avec un débit en volume $D_v = 0,60 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. Que vaudrait le temps de passage.
- 3) Exprimer le taux de conversion X en fonction du temps de passage τ pour un cas quelconque.
- 4) Tracer l'allure de la courbe $X = f(\tau)$ pour τ compris entre 0 et 6000 s.

Correction :

- 1) En utilisant les notations de cet énoncé :

$$D_v \cdot C_{Ac_2O, \text{entrée}} = D_v \cdot C_{Ac_2O, \text{sortie}} + r \cdot V$$

$$\text{soit } D_v \cdot (C_{Ac_2O, \text{entrée}} - C_{Ac_2O, \text{sortie}}) = r \cdot V$$

$$\text{or } C_{Ac_2O, \text{sortie}} = C_{Ac_2O, \text{entrée}}(1-X)$$

$$D_v \cdot C_{Ac_2O, \text{entrée}} \cdot X = r \cdot V$$

- 2) $D_v \cdot C_{Ac_2O, \text{entrée}} \cdot X = r \cdot V$

$$\text{donc } V = D_v \cdot C_{Ac_2O, \text{entrée}} \cdot X / r = D_v \cdot C_{Ac_2O, \text{entrée}} \cdot X / (k C_{Ac_2O, \text{sortie}})$$

$$\text{Application numérique : } V = 0,60 \cdot 0,90 \cdot 10^3 \cdot 0,97 / (2,1 \cdot 10^{-3} \cdot 3600 \cdot 0,03 \cdot 0,90 \cdot 10^3)$$

$$V = 2,56 \text{ m}^3$$

$$\tau = V / D_v = 2,56 / 0,60 = 4,3 \text{ h}$$

- 3) $D_v \cdot C_{Ac_2O, \text{entrée}} \cdot X = r \cdot V$ soit $X = r \cdot \tau / C_{Ac_2O, \text{entrée}}$

$$\text{or } r = k C_{Ac_2O, \text{sortie}} = k C_{Ac_2O, \text{entrée}}(1-X)$$

$$\text{donc } X = k C_{Ac_2O, \text{entrée}}(1-X) \cdot \tau / C_{Ac_2O, \text{entrée}} = k(1-X) \cdot \tau$$

$$\text{ou encore } X = k \cdot \tau / (1 + k \cdot \tau)$$

Cette relation importante (taux d'avancement cinétique, on en reparle au III).

4) `import matplotlib.pyplot as plt`

`import numpy as np`

`x = np.linspace(0, 6000, 600)`

`k = 2.1*10**(-3)`

`y = k*x/(1+k*x)`

`plt.plot(x, y, label = 'X = f(temps de passage) dans un RPAC')`

`plt.title('Taux de conversion en fonction du temps de passage')`

`plt.xlabel('Temps de passage en s')`

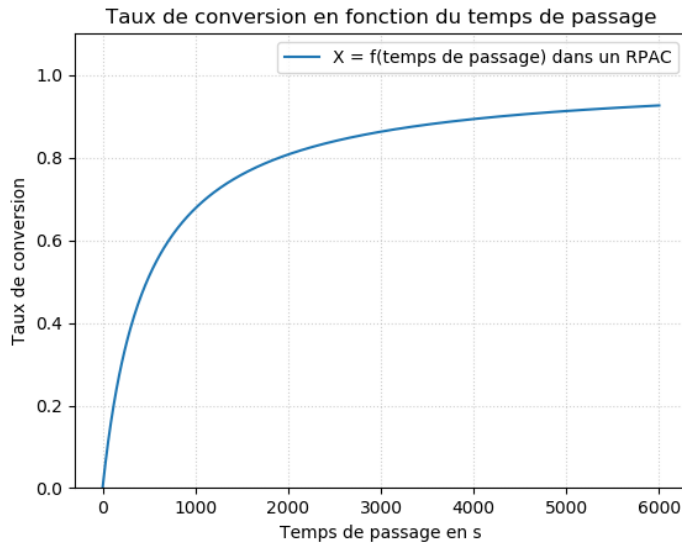
`plt.ylabel('Taux de conversion')`

`plt.ylim(0,1)`

`plt.grid(alpha =.6, linestyle = ':')`

`plt.legend()`

`plt.show()`



Application : Optimisation de la taille d'un réacteur

Une enzyme E catalyse la fermentation d'un substrat A pour produire un composé B. Cette transformation est modélisée par $A \rightarrow B$.

On considère un RPAC dont le flux d'entrée est caractérisé par un débit $Q = 25 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ et une concentration en réactif $C_{A,e} = 2,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

On travaille en régime permanent. La cinétique de la réaction $A \rightarrow B$ n'admet pas d'ordre et la vitesse de la réaction s'exprime par la relation suivante :

$$r = \frac{0,1 * C_A}{1 + 0,5 * C_A} \text{ (en mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}\text{)}$$

Déterminer le volume du RPAC nécessaire pour que le taux de conversion du réactif A soit de 95 %. Déterminer alors le temps de passage.

Correction :

On réalise un bilan instantané sur le réactif A :

$$Q \cdot C_{A,entr\acute{e}e} = Q \cdot C_{A,sortie} + r \cdot V \text{ (dans } r, \text{ prendre } C_{A,sortie}\text{)}$$

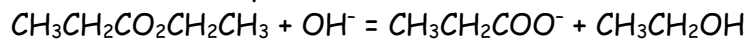
$$25 \cdot 2 = 25 \cdot 2 \cdot (1 - 0,95) + [0,1 \cdot (0,05 \cdot 2) / (1 + 0,5 \cdot (0,05 \cdot 2))] \cdot V$$

$$\text{On trouve } V = 5,0 \cdot 10^3 \text{ L}$$

Le temps de passage $\tau = V/D_V = 5,0 \cdot 10^3 / 25 = 200 \text{ min}$.

Application : Calcul d'un temps de passage

La saponification de l'acétate d'éthyle A est mise en œuvre dans un RPAC :



La loi de vitesse de la réaction est : $v = k[\text{A}][\text{HO}^-]$ avec $k = 5,0 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$.

Le réacteur est alimenté avec un débit en volume $Q_v = 340 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$, avec une concentration entrante en soude à $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et une concentration entrante en acétate d'éthyle A à $0,80 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Calculer le temps de passage pour avoir un taux de conversion de A de 80%.

Correction :

Bilan de matière instantané sur A :

$$Q \cdot C_{A,\text{entrée}} - k C_{A,\text{sortie}} C_{B,\text{sortie}} V = Q C_{A,\text{sortie}} \text{ soit } C_{A,\text{entrée}} - k C_{A,\text{sortie}} C_{B,\text{sortie}} T = C_{A,\text{sortie}}$$

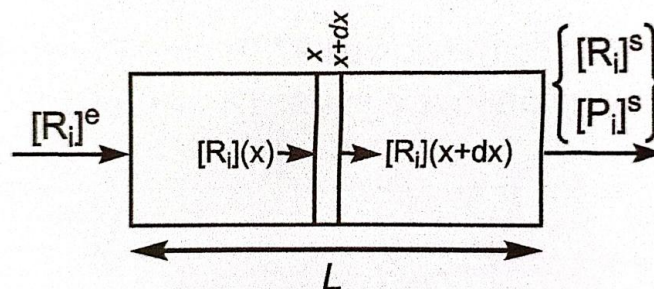
$$\text{Comme } C_{A,\text{sortie}} = 0,20 \times C_{A,\text{entrée}} = 0,16 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$\text{et } C_{B,\text{sortie}} = C_{B,\text{entrée}} - 0,80 \times C_{A,\text{entrée}} = 0,36 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$\text{AN: } \tau = 2,2 \text{ min}$$

4) Réacteur piston : (RP)

Rappel : c'est un réacteur ouvert de longueur L et de section S à travers lequel les réactifs et les produits se déplacent 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 longueur dx et de section S.



Capacité exigible : établir un bilan de matière pour un réacteur en écoulement piston.

En reprenant l'exemple de l'hydrolyse de l'anhydride acétique, un bilan de matière sur le réactif Ac_2O au niveau d'une tranche infiniment mince comprise entre x et x + dx qui est considérée comme parfaitement agitée (choisie comme système pour réaliser le bilan) donne :

$$0 = + D_{n,\text{Ac}_2\text{O},\text{entrant}}(\text{en } x) - D_{n,\text{Ac}_2\text{O},\text{sortant}}(\text{en } x+dx) - r \cdot dV$$

$$D_v \cdot C_{\text{Ac}_2\text{O}}(x) = D_v \cdot C_{\text{Ac}_2\text{O}}(x + dx) + r \cdot S \cdot dx$$

Si on divise par D_v :

$$C_{\text{Ac}_2\text{O}}(x) = C_{\text{Ac}_2\text{O}}(x + dx) + r \cdot S \cdot dx / D_v$$

Si on divise par dx :

$$(C_{\text{Ac}_2\text{O}}(x) - C_{\text{Ac}_2\text{O}}(x + dx)) / dx = + r \cdot S / D_v$$

$$-\frac{dC_{Ac2O}}{dx} = \frac{r \cdot S}{D_v}$$

La réaction étant d'ordre 1 par rapport à $Ac_2O(aq)$, on a :

$$-\frac{dC_{Ac2O}}{dx} = \frac{k \cdot C_{Ac2O} \cdot S}{D_v}$$

On sépare les variables :

$$\frac{dC_{Ac2O}}{C_{Ac2O}} = -\frac{k \cdot S \cdot dx}{D_v}$$

On intègre sur toute la longueur du piston (entre $x = 0$ et $x = L$) :

$$\ln\left(\frac{C_{Ac2O,sortie}}{C_{Ac2O,entrée}}\right) = -\frac{k \cdot S \cdot L}{D_v}$$

soit

$$\ln\left(\frac{C_{Ac2O,sortie}}{C_{Ac2O,entrée}}\right) = -\frac{k \cdot V}{D_v} = -k \cdot \tau$$

ou encore : $C_{Ac2O,sortie} = C_{Ac2O,entrée} \cdot \exp(-k \cdot \tau)$

Capacité exigible : 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 d'ordre 1.

En faisant intervenir le taux de conversion X :

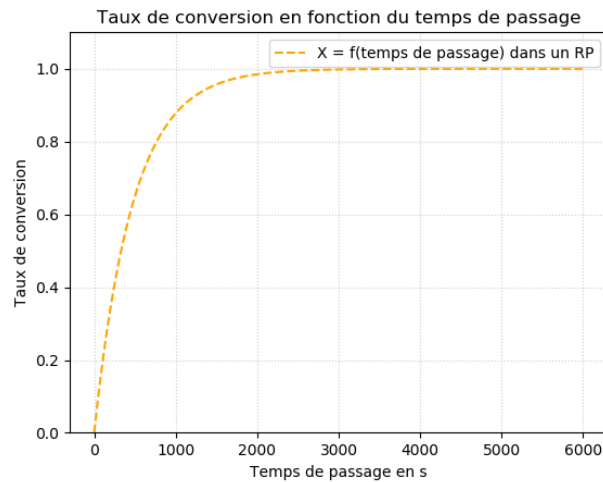
$$\begin{aligned} C_{Ac2O,entrée}(1 - X) &= C_{Ac2O,entrée} \cdot \exp(-k \cdot \tau) \\ \Leftrightarrow (1 - X) &= \exp(-k \cdot \tau) \\ \Leftrightarrow X &= 1 - \exp(-k \cdot \tau) \end{aligned}$$

Capacité exigible : estimer le dimensionnement d'un réacteur en écoulement piston pour un taux de conversion et un débit de matière donné.

Pour obtenir un taux de conversion de 97 % ($X = 0,97$) lors de l'hydrolyse de l'anhydride acétique dans les mêmes conditions que précédemment, on trouve : $\tau = 1,67 \cdot 10^3$ s soit 0,46 h. C'est 10 fois moins que dans le RPAC !

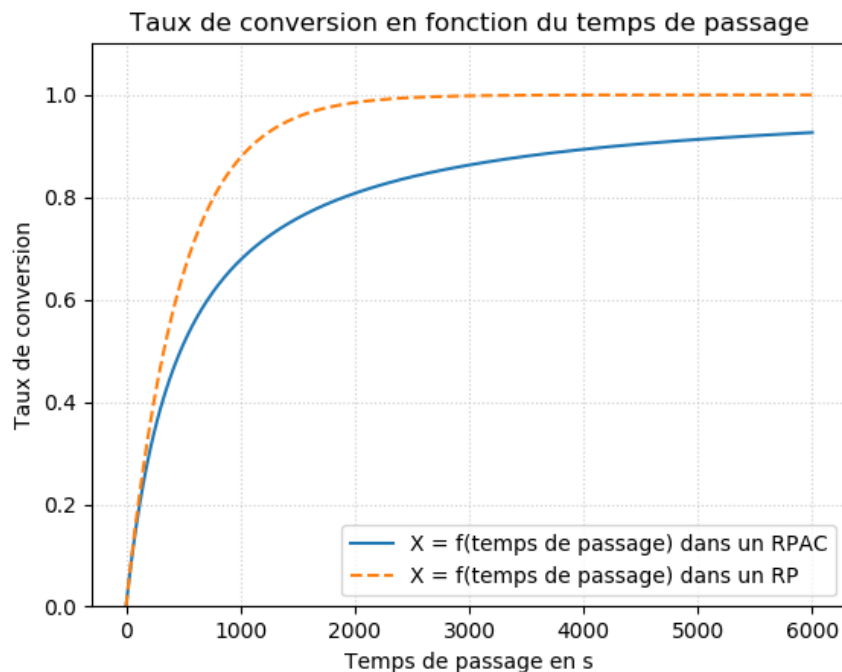
Le volume du réacteur $V = \tau \cdot D_v = 0,46 \cdot 0,60 = 0,28 \text{ m}^3$

Tracé du taux de conversion en fonction du temps de passage :



5) Comparaison des deux réacteurs RPAC et RP

Pour comparer l'efficacité des deux réacteurs, on peut tracer le taux de conversion X en fonction du temps de passage τ pour la réaction d'hydrolyse de l'anhydride acétique (réaction d'ordre 1).



Le graphe montre que, pour obtenir une même valeur du taux de conversion en sortie, un RP nécessite un temps de passage inférieur par rapport à un RCPA, c'est-à-dire un volume de réacteur moindre pour le même débit volumique.

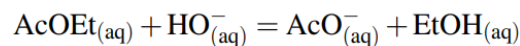
Le réacteur piston est plus efficace que le réacteur continu parfaitement agité de même dimensionnement (pour une réaction d'ordre 1 en tout cas).

Chimiquement, la vitesse de la réaction au sein d'un RP est maximale en entrée ($v_{\max} = k ([R]_e)^n$) pour une réaction d'ordre $n > 0$) et diminue le long du cylindre. Elle est minimale juste avant la sortie ($v_{\min} = k ([R]_s)^n$). Pour un RCPA, elle est toujours égale à v_{\min} car la concentration au sein du réacteur vaut la concentration en sortie. Ainsi, quelle que soit la position dans le réacteur, la vitesse au sein du RP est toujours supérieure ou égale à celle au sein du RCPA.

Cependant, même si le RP est plus efficace que le RCPA du point de vue de la conversion, il est à noter que sa maintenance est plus compliquée que celle du RCPA et que le contrôle des échanges thermiques de manière homogène tout au long du cylindre peut s'avérer délicat. Quand des contraintes techniques rendent l'utilisation d'un RP difficile, il peut être intéressant d'associer plusieurs RCPA en série. Le taux de conversion se rapproche alors de celui du RP.

Application :

L'hydrolyse alcaline de l'acétate d'éthyle (noté A) est menée dans un réacteur isotherme continu :



La réaction est d'ordre 1 par rapport à chaque réactif et la constante de vitesse vaut $k = 7.10^{-2} \text{ L.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$.

Les réactifs sont introduits à des concentrations $C^0_A = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ et $C^0_{\text{HO}^-} = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ et avec des débits $D_{V,A} = 1 \text{ L.min}^{-1}$ et $D_{V,\text{HO}^-} = 9 \text{ L.min}^{-1}$.

- 1) Calculer les concentrations entrantes en A et HO^- au sein du réacteur et en déduire une simplification de la loi de vitesse.
- 2) Déterminer le volume V d'un RCPA pour que le taux de conversion soit de 95 % en réactif limitant.
- 3) Même question pour un réacteur piston de volume V.
- 4) Même question pour deux réacteurs parfaitement agités en série de volumes égaux V. Utiliser le solveur d'une calculatrice ou un programme Python pour trouver le résultat numérique.

Correction :

1) Commençons par calculer les débits en quantité de matière :

$$D_{m,A} = C^0_A \cdot D_{V,A} = 0,2 \text{ mol.min}^{-1} \text{ et } D_{m,\text{HO}^-} = C^0_{\text{HO}^-} \cdot D_{V,\text{HO}^-} = 9 \text{ mol.min}^{-1}$$

Comme le débit global est de 10 L.min^{-1}

On en déduit les concentrations entrantes en A et HO^- :

$$[A]_{\text{entrante}} = 0,2/10 = 0,02 \text{ mol.L}^{-1} \text{ et } [\text{HO}^-]_{\text{entrante}} = 9/10 = 0,9 \text{ mol.L}^{-1}$$

On constate que $[A]_{\text{entrante}} \ll [\text{HO}^-]_{\text{entrante}}$

La loi de vitesse est : $r = k \cdot [A][\text{HO}^-]$

Elle peut se simplifier en : $r = k_{\text{app}} \cdot [A]$ avec $k_{\text{app}} = k \cdot [\text{HO}^-]_{\text{entrante}}$

2) On réalise un bilan instantané sur le réactif A :

$$Q \cdot C_{A,entr\acute{e}e} = Q \cdot C_{A,sortie} + r \cdot V$$

$$V = Q \cdot (C_{A,entr\acute{e}e} - C_{A,sortie}) / r$$

Application numérique : $V = 10 \cdot (0,02 - 0,05 \cdot 0,02) / (7 \cdot 10^{-2} \cdot 0,9 \cdot 0,05 \cdot 0,02)$

$$\text{On trouve } V = 3,0 \cdot 10^3 \text{ L}$$

3) On réalise un bilan instantané sur le réactif A :

$$Q \cdot C_{A,entr\acute{e}e}(x) = Q \cdot C_{A,sortie}(x + dx) + r \cdot S \cdot dx$$

Si on divise par Q :

$$C_{A,entr\acute{e}e}(x) = C_{A,sortie}(x + dx) + r \cdot S \cdot dx / Q$$

Si on divise par dx :

$$(C_{A,entr\acute{e}e}(x) - C_{A,sortie}(x + dx)) / dx = + r \cdot S / Q$$

$$-\frac{dC_A}{dx} = \frac{r \cdot S}{Q}$$

La réaction étant d'ordre 1 apparent par rapport à A, on a :

$$-\frac{dC_A}{dx} = \frac{k_{app} \cdot C_A \cdot S}{Q}$$

On sépare les variables :

$$\frac{dC_A}{C_A} = -\frac{k_{app} \cdot S \cdot dx}{Q}$$

On intègre sur toute la longueur du piston (entre $x = 0$ et $x = L$) :

$$\ln\left(\frac{C_{A,sortie}}{C_{A,entr\acute{e}e}}\right) = -\frac{k_{app} \cdot S \cdot L}{Q}$$

soit

$$V = SL = \frac{Q}{k_{app}} \ln\left(\frac{C_{A,entr\acute{e}e}}{C_{A,sortie}}\right) = 475 \text{ L}$$

4) Pour le premier réacteur, on a :

$$Q \cdot C_{A,entr\acute{e}e1} = Q \cdot C_{A,sortie1} + r_1 \cdot V \quad (\text{équation 1})$$

$$Q \cdot C_{A,entr\acute{e}e1} = Q \cdot C_{A,sortie1} + k_{app} \cdot C_{A,sortie1} \cdot V$$

$$\text{soit } C_{A,sortie1} = \frac{Q C_{A,entr\acute{e}e1}}{Q + k_{app} V} \quad (\text{équation 3})$$

Pour le second réacteur, on a :

$$Q \cdot C_{A,entr\acute{e}e2} = Q \cdot C_{A,sortie2} + r_2 \cdot V \quad (\text{équation 2})$$

Si on somme l'équation 1 et l'équation 2, sachant que $Q \cdot C_{A,sortie1} = Q \cdot C_{A,entr\acute{e}e2}$:

$$Q \cdot C_{A,entr\acute{e}e1} = Q \cdot C_{A,sortie2} + (r_1 + r_2) \cdot V$$

On isole V : $V = \frac{Q(C_{A,entrée\ 1} - C_{A,sortie\ 2})}{r_1 + r_2}$

soit : $V = \frac{Q(C_{A,entrée\ 1} - C_{A,sortie\ 2})}{k_{app}(C_{A,sortie\ 1} + C_{A,sortie\ 2})}$

Si on réinjecte l'expression obtenue dans l'équation 3 :

$$V = \frac{Q(C_{A,entrée\ 1} - C_{A,sortie\ 2})}{k_{app} \left(\frac{Q C_{A,entrée\ 1}}{Q + k_{app} V} + C_{A,sortie\ 2} \right)}$$

On peut alors résoudre numériquement et on trouve $V = 551\text{ L}$.

On obtient avec deux RPAC de volume proche du RP le même taux de conversion.