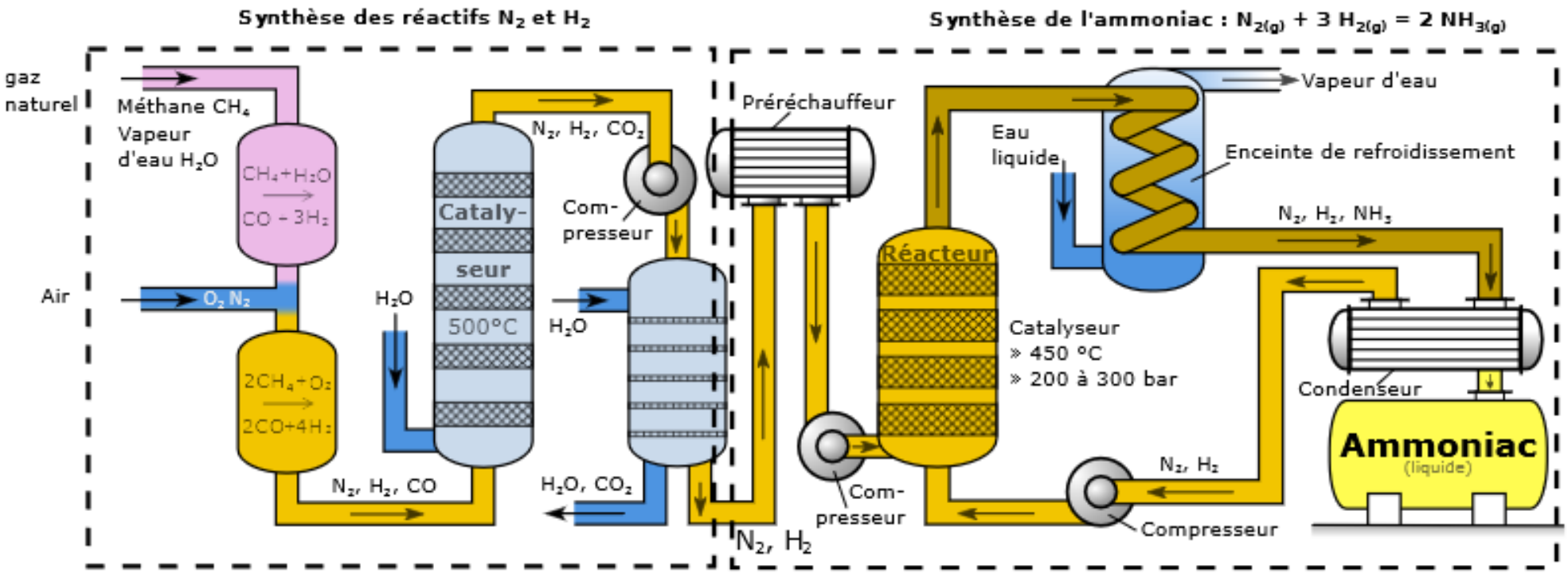
Procédés industriels continus

Application des notions de cinétique et de thermo à des processus industriels

Unité pilote de l'ENCPB (2ème étage)

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.

De nombreux procédés industriels fonctionnent **en continu**, la matière entrant et sortant sans interruption de l'installation.

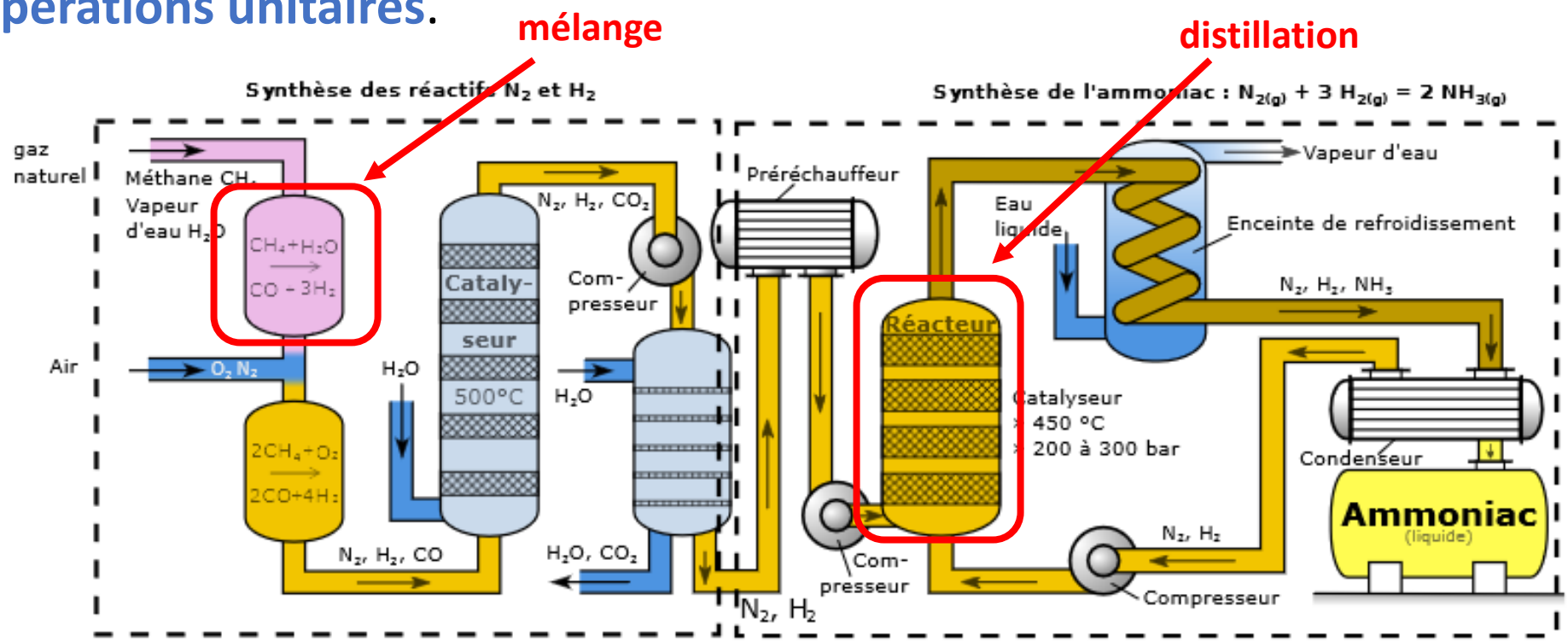


Synthèse industrielle de l'ammoniac

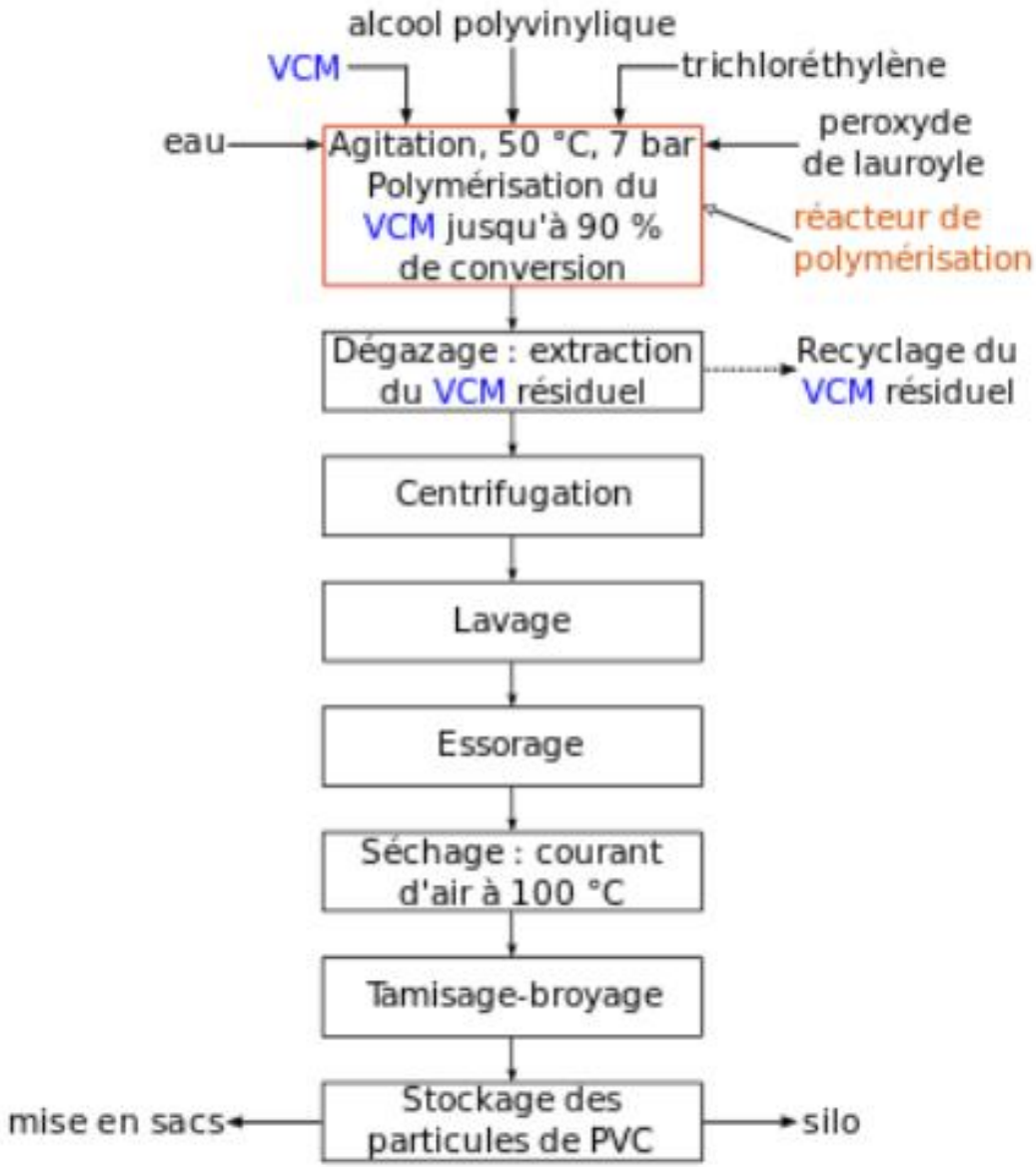
I) Du laboratoire à l'industriel

Un procédé industriel continu peut être décrit comme la combinaison d'un nombre d'**unités opérationnelles**.

Les opérations élémentaires réalisées dans ces unités sont appelées **opérations unitaires**.



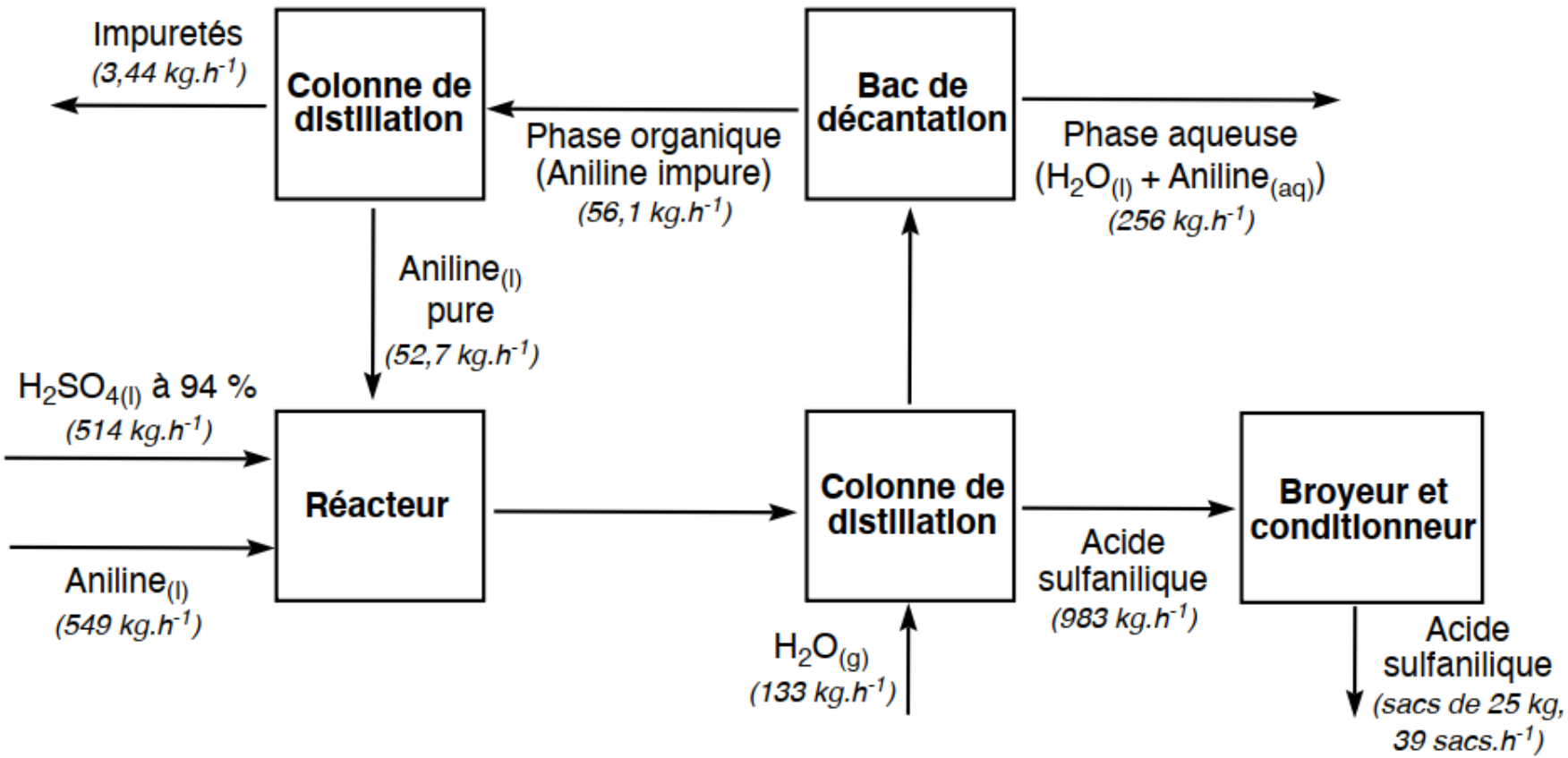
Liste des opérations unitaires nécessaires à la fabrication du PVC



Remarque: il existe aussi des procédés discontinus réalisés dans un réacteur fermé (*batch reactor*).

Les réactifs sont introduits dans le réacteur puis on les laisse réagir en agitant le mélange réactionnel . On vide le réacteur à la fin pour récupère les produits.

1) Procédés continus en régime stationnaire



procédé industriel de synthèse de l'acide sulfanilique

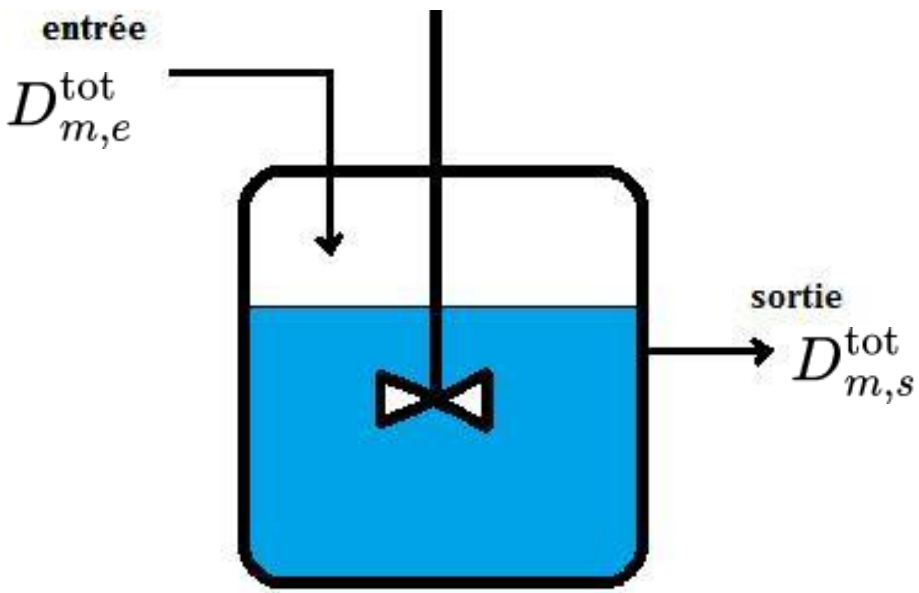
Les flux de matière entrant et sortant d'une espèce *A* au cours de chaque **opération unitaire** sont caractérisés par des **débits massiques** $D_{m,\mathrm{A}}$ ou des **débits molaires** D_{A}.

	en entrée	en sortie	unité
Débit massique de A	$D_{m,\mathrm{A}}^{\mathrm{e}} = \left(\frac{dm_{\mathrm{A}}}{dt}\right)^{\mathrm{e}}$	$D_{m,\mathrm{A}}^{\mathrm{s}} = \left(\frac{dm_{\mathrm{A}}}{dt}\right)^{\mathrm{s}}$	$\mathrm{kg \cdot s^{-1}}$
Débit molaire de A	$D_{\mathrm{A}}^{\mathrm{e}} = \left(\frac{dn_{\mathrm{A}}}{dt}\right)^{\mathrm{e}} =$	$D_{\mathrm{A}}^{\mathrm{s}} = \left(\frac{dn_{\mathrm{A}}}{dt}\right)^{\mathrm{s}} =$	

On peut aussi définir les débits massiques et molaires **globaux**.

$$D_m^{\text{tot}} = \sum_i D_{m,i} \qquad D^{\text{tot}} = \sum_i D_i$$

En régime stationnaire, les débits massiques globaux entrants et sortants au cours de chaque opération unitaire sont égaux:



$$D_{m,e}^{\text{tot}} = D_{m,s}^{\text{tot}}$$

Attention! En présence de réaction chimique, le débit molaire global n'est pas conservé en régime stationnaire.

Exo type: Effectuer un bilan de matière sur une espère chimique à partir de données sur les compositions et les débits entrants et sortants.

- Débit massique global entrant dans le réacteur :
- Débit massique en acide sulfurique entrant dans le réacteur :
- Débit molaire en eau entrant dans le réacteur :
- Débit molaire en aniline entrant dans le réacteur:
- Fraction massique en aniline de la phase organique en sortie de décantation :

2) Tableau d'avancement en réacteur ouvert

La réaction de synthèse de l'acide sulfanilique est :

$$PhNH_2 + H_2SO_4 = HOSO_2C_6H_4NH_2 + H_2O$$

En réacteur fermé, le tableau d'avancement s'écrit en nombre de moles

	$PhNH_2$	H_2SO_4	$HOSO_2C_6H_4NH_2$	H_2O
entrée	n_1	n_2	0	n_4
sortie	$n_1-\xi$	$n_2-\xi$	ξ	$n_4+\xi$

- En réacteur ouvert, on utilise les débits molaires de chaque constituant **en mol.h^{-1}** (ou parfois en mol.s^{-1}).

- On définit l'avancement par unité de temps:

$$\dot{\xi} = \frac{d\xi}{dt}$$

mol.h^{-1} (ou parfois en mol.s^{-1})

- Le tableau d'avancement s'écrira en mol.h^{-1} ou mol.s^{-1}:

	$PhNH_2$	H_2SO_4	$HOSO_2C_6H_4NH_2$	H_2O
entrée	6,47	4,93	0	1,71
sortie	6,47-$\dot{\xi}$	4,93-$\dot{\xi}$	$\dot{\xi}$	1,71+$\dot{\xi}$

- En général, les débits de sorties sont limités par le débit d'un réactif limitant *A*.

- On définit le **taux de conversion** α:

$$\alpha = 1 - \frac{D_{A,s}}{D_{A,e}}$$

★★★

- α est un nombre sans dimension compris entre 0 et 1.
  - Si α = 0, le réactif limitant n'est pas du tout consommé.
  - Si α = 1, le réactif limitant est complètement consommé (réaction totale).
  - Dans le cas général: 0 < α < 1

Plus le taux de conversion est grand, plus le procédé industriel est efficace.

- On peut réécrire le tableau d'avancement en fonction de α. Exemple de la fabrication de l'acide sulfanilique.
  - Réactif limitant:
  - Lien entre α et $\dot{\xi}$:

	$PhNH_2$	H_2SO_4	$HOSO_2C_6H_4NH_2$	H_2O
entrée	6,47	4,93	0	1,71
sortie				

3) Hypothèse d'incompressibilité

Dans le cadre du programme, on fait les hypothèses suivantes :

- la transformation considérée a lieu **en phase liquide** considérée **incompressible** et **indilatable**;
- même si la composition du liquide change au cours de la transformation, on suppose que sa **masse volumique est constante**.

On introduit alors le débit volumique de l'écoulement considéré comme constant (écoulement incompressible)

$$D_v = \frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t}$$

L.s^{-1} (ou parfois en m^3.s^{-1})

- Vous savez déjà que pour un fluide de masse volumique ρ :

$$D_m = \rho D_V$$

- Pour un composant chimique A ayant un débit molaire D_A:

$D_A =$ ★★★

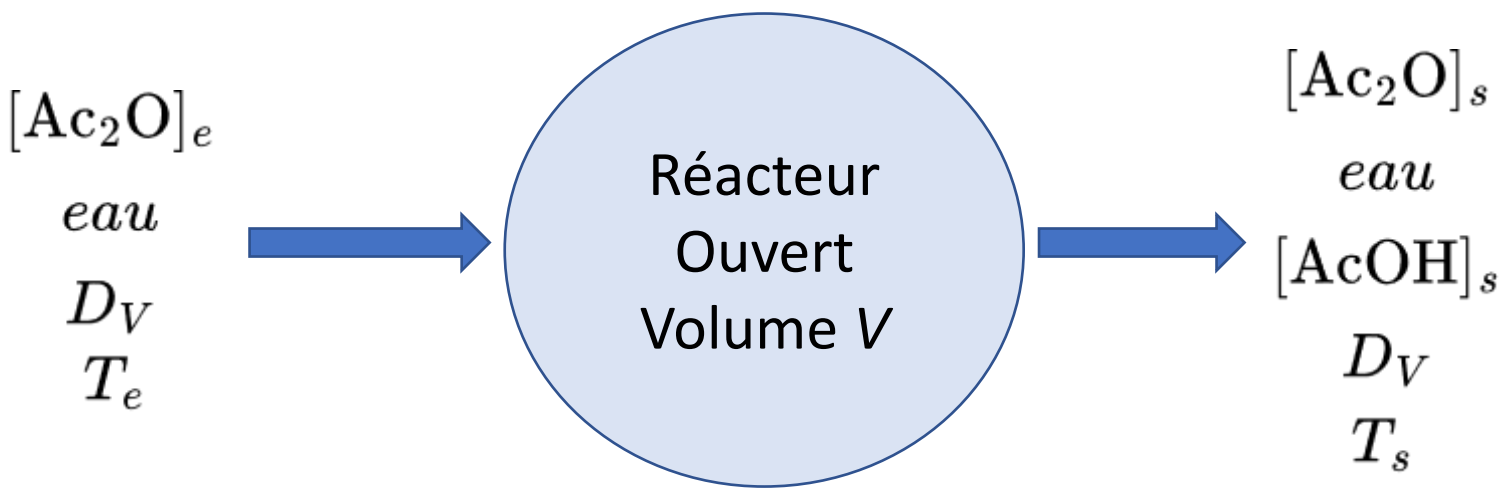
	$PhNH_2$	H_2SO_4	$HOSO_2C_6H_4NH_2$	H_2O
EI			0	
EF				

II) Cinétique des transformations en réacteur ouvert

1) Exemple étudié

- 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 mol.L^{-1} avec un débit volumique de 0,60 m^3.h^{-1}

$$Ac_2O(aq) + H_2O(l) = 2\ AcOH(aq)$$

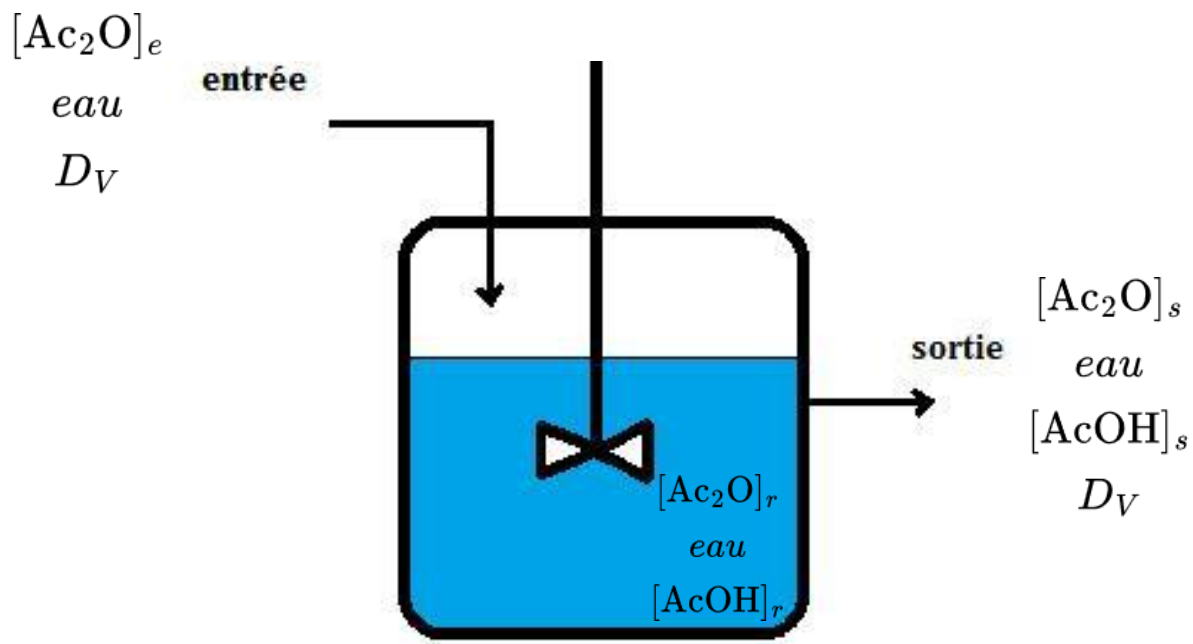


Compétence: Relier le taux de conversion du réactif au temps de passage de l'écoulement dans le réacteur.

2) Réacteur continu parfaitement agité (RCPA)

a) Présentation

- Un RCPA est un réacteur ouvert de volume *V* dont l'agitation est idéale ce qui assure que la composition du réacteur est **uniforme** (les réactifs se mélangent et réagissent immédiatement).



★★★

Dans un RPA, les concentrations des réactifs et des produits **à l'intérieur du réacteur** sont égales à leurs concentrations **à la sortie du réacteur.**

b) Dimensionnement

Le **dimensionnement de l'installation** consiste à optimiser le volume du réacteur et le débit volumique du fluide introduit.

Ici, on suppose $T_e = T_r = T_s$ (transformation isotherme). L'eau est supposée en excès.

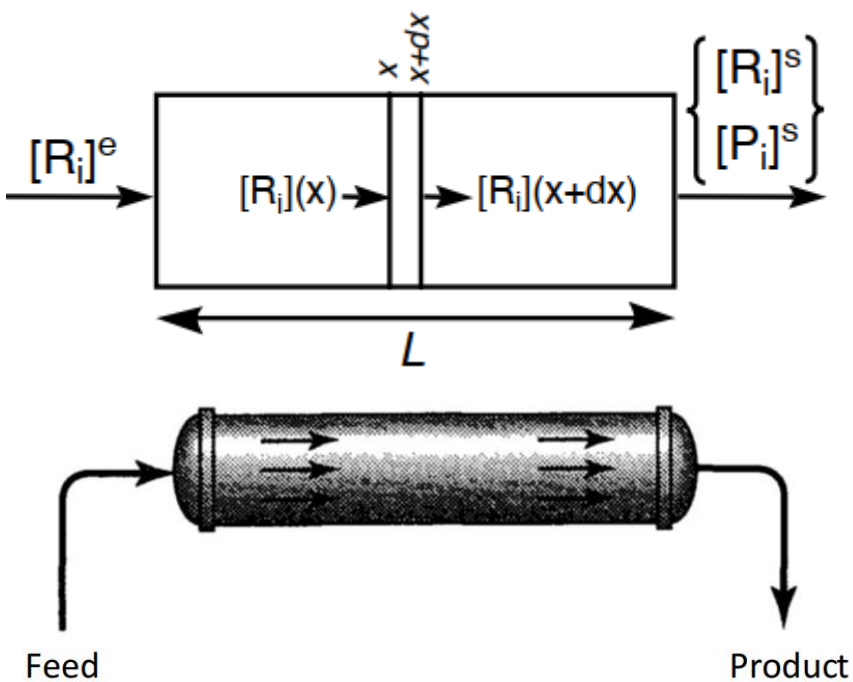
Bilan de matière en régime permanent sur le réactif Ac_2O:

3) Réacteur piston (RP)

a) Présentation

- Un réacteur piston est un réacteur ouvert 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 longueur *dx* et de section *S*.

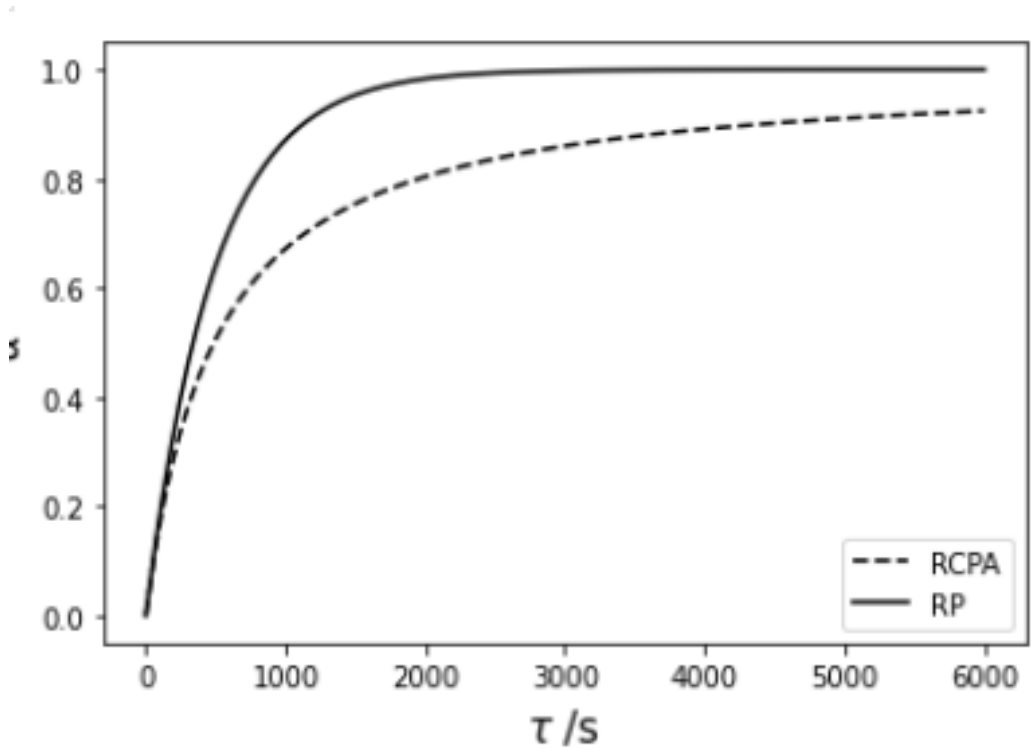


b) Dimensionnement

Bilan de matière en régime permanent sur une tranche d’épaisseur dx:

c) Comparaison des deux réacteurs

Traçons le taux de conversion α en fonction du temps de passage τ pour les deux réacteurs.



Pour des réactions d'ordre supérieur à 0, **le réacteur piston est plus efficace** que le réacteur continu parfaitement agité **de même dimensionnement**.

III) Transformations non isothermes en réacteur ouvert

1) Premier principe dans un RCPA

La plupart des transformations chimiques étant exo ou endothermiques, il est difficile d'avoir une transformation isotherme dans un réacteur ouvert.

On va donc chercher à estimer la température de sortie T_s connaissant la température d'entrée T_e en appliquant le **premier principe pour les systèmes en écoulement.**

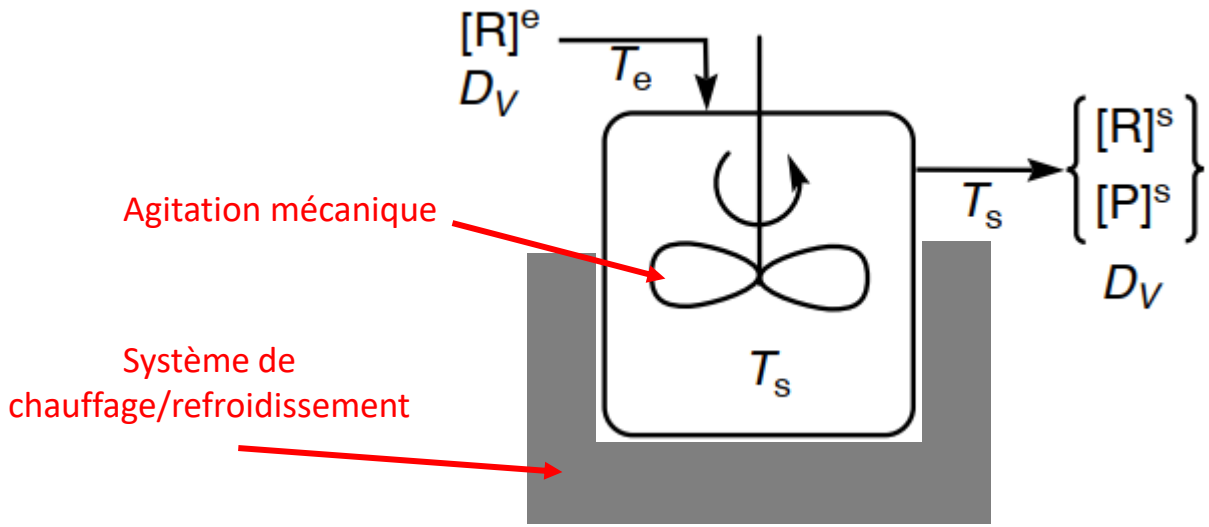
Compétence: Effectuer un bilan énergétique sur un réacteur ouvert afin d'établir une relation entre les températures d'entrée et de sortie, le taux de conversion et le flux thermique éventuellement échangé.

On considère la réaction suivante ayant lieu en milieu aqueux dans un RPCA:

$$R(\mathrm{aq}) = \mathrm{P}(\mathrm{aq})$$

	R(aq)	*P*(aq)
entrée	$[\mathrm{R}]_e$	0
sortie	$(1-\alpha)\,[\mathrm{R}]_e$	$\alpha[\mathrm{R}]_e$

Le débit volumique est noté D_V.



$$[R]_s = (1-\alpha)[R]_e$$
$$[P]_s = \alpha[R]_e$$

On néglige le travail utile ω_u échangé par l'écoulement avec le système d'agitation.

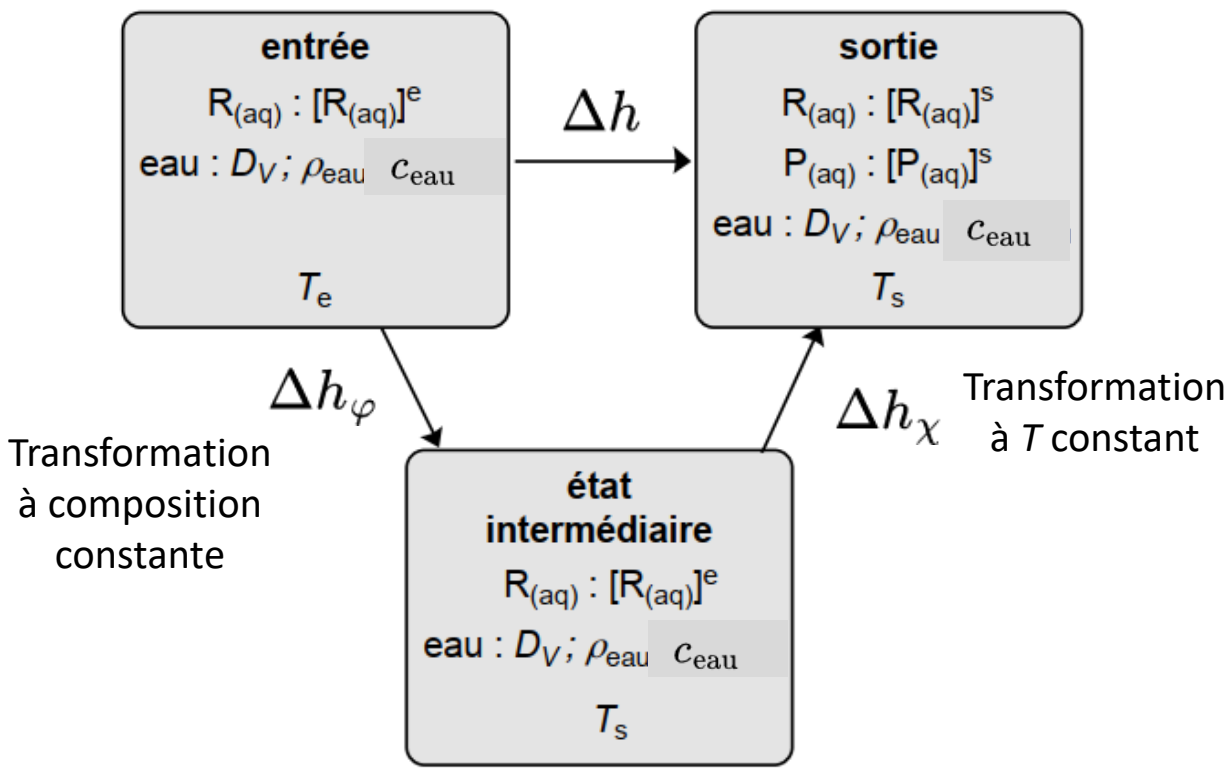
Le premier principe appliqué à {1 kg de fluide en écoulement} s'écrit:

En multipliant tout par le débit massique $D_m = \rho D_V$ de l'écoulement, on obtient:

La variation d'enthalpie du système entre l'entrée et la sortie est due:

- à une réaction chimique,
- à une augmentation de température de T_e à T_s.

Ces deux effets ont lieu simultanément mais l'enthalpie étant une fonction d'état, on peut passer par une étape fictive:



$$\Phi_{th} = D_m \left(\Delta h_\chi + \Delta h_\varphi \right)$$

- Variation d’enthalpie à composition constante:

On néglige les capacités thermiques des réactifs et des produits.

- Variation d’enthalpie à température constante:

2) Cas d'un fonctionnement adiabatique $(\Phi_{th} = 0)$

- On peut exprimer le taux d'avancement:

- Par ailleurs, pour une réaction d'ordre 1:

- Pour déterminer la valeur de α satisfaisant ces deux équations, on recherche graphiquement le **point de fonctionnement** du réacteur.

a) Cas d’une transformation endothermique

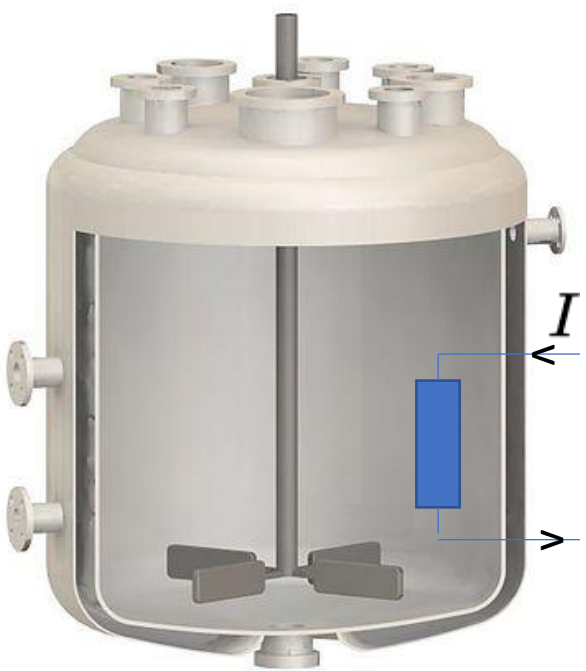
b) Cas d’une transformation exothermique

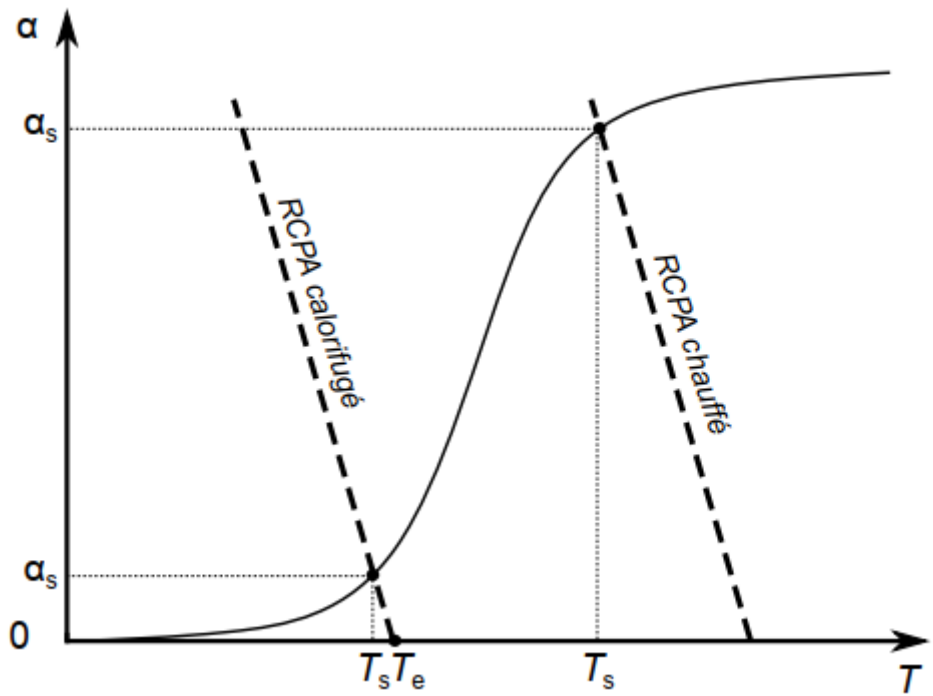
3) Fonctionnement avec échange de chaleur avec l'extérieur ($\Phi_{th} \neq 0$)

a) Cas endothermique

Un apport d'énergie thermique est nécessaire pour compenser l'énergie consommée par la réaction chimique et atteindre ainsi un taux de conversion élevé.

On peut utiliser une résistance chauffante pour laquelle $\Phi_{th} = RI^2$.

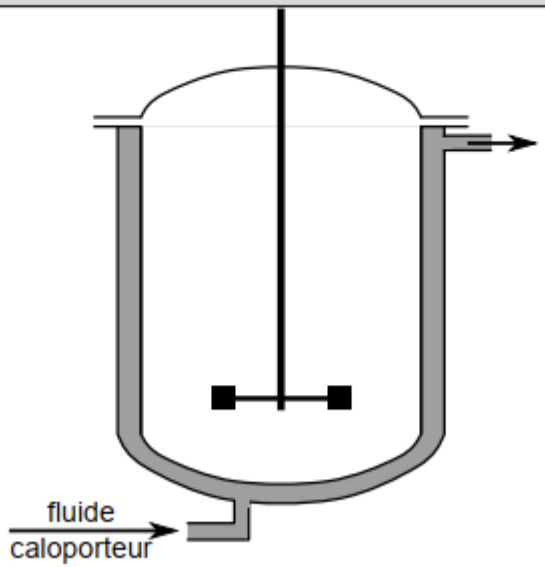
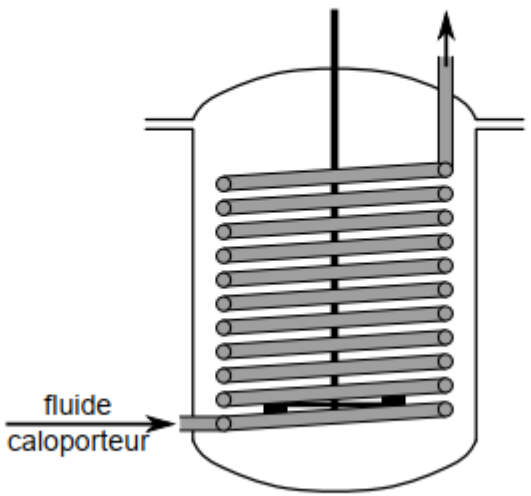




La courbe thermique est décalée vers la droite ce qui **augmente** le taux de conversion.

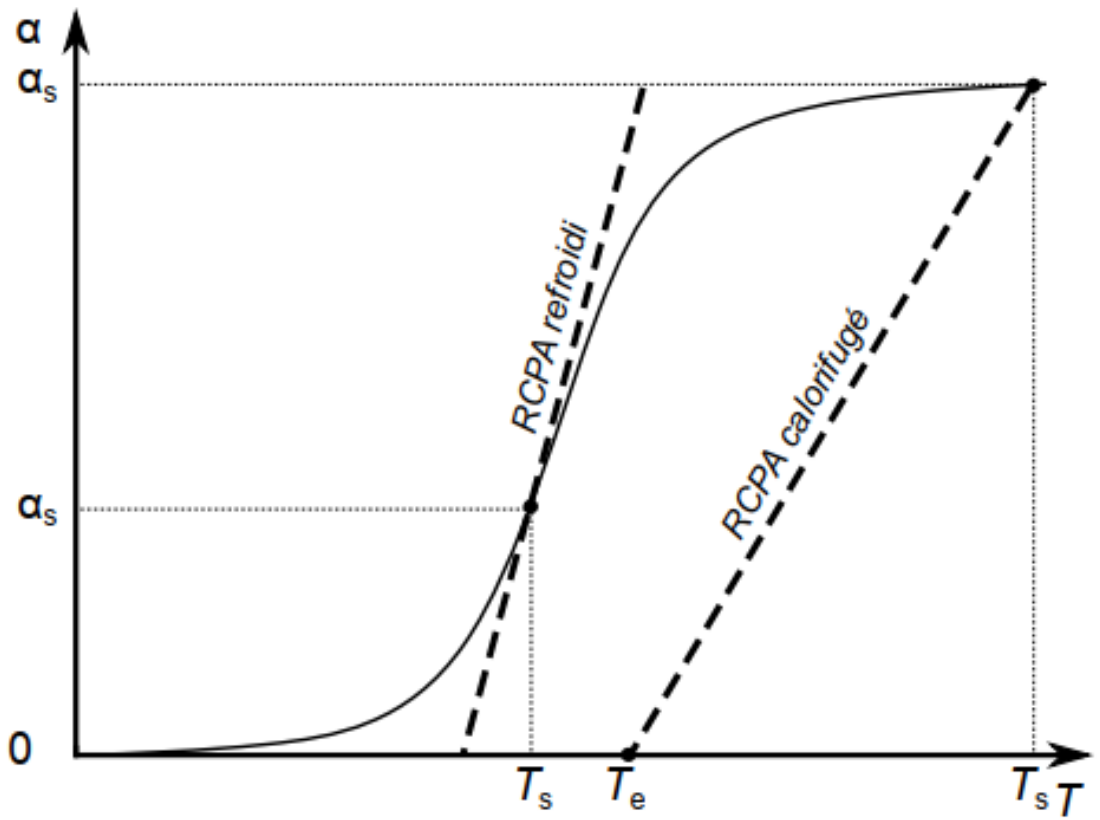
b) Cas exothermique

Pour éviter les phénomènes d'emballement thermique, il est possible d'évacuer une partie de l'énergie thermique à l'aide d'un **système de refroidissement** qui génère un flux thermique de type **conducto-convectif**.

Refroidissement par enveloppe	Refroidissement par serpentin
	

Le flux thermique avec l'extérieur est donné par la loi de Newton:

$$\Phi_{th} = -hS(T_s - T_0)$$



La pente de la droite $a_{th}(T)$ est donc plus forte et l'abscisse à l'origine décalée. Lorsque le réacteur est refroidi, la température de sortie est beaucoup plus raisonnable pour une conversion correcte