

Thermochimie

III — Procédés industriels : aspects cinétiques

Procédé, opérations unitaires

Un procédé est une méthode ou une technique utilisée pour la réalisation d'une tâche ou la fabrication d'un produit fini.

- On parle de procédé industriel quand les opérations se font à l'échelle de m^3 , par opposition à un procédé de laboratoire, à l'échelle du litre.

Un procédé industriel peut se décomposer en **opérations unitaires** ayant chacune leur finalité propre (synthèse, filtrage, mélange...).

On peut représenter un procédé par un schéma légendé :

Schéma bloc : les fonctions sont représentées par des blocs, les flux par des flèches.

Schéma de synthèse : on représente chaque équipement, repéré par un code alphanumérique, les flux (numérotés), les vannes.

Procédé continu, procédé discontinu

Procédé discontinu : on remplit le réacteur, on laisse la réaction se dérouler, puis on vide le réacteur. La variable est le temps : début de réaction, fin de réaction.

Procédé continu (batch) : on alimente le réacteur en continu, et on soutire les produits en continu. La variable est l'espace : entrée du réacteur, sortie du réacteur.

- Le procédé discontinu est adapté à la production de faibles quantités.
- Le procédé continu est adapté à la production de grandes quantités.

Bilans pour un procédé continu en régime stationnaire

Pour une espèce A, en notant δm la masse entrante ou sortante et δn la quantité entrante ou sortante, on définit les débits :

	en entrée	en sortie	unité
débit en masse de A	$D_m^e(A) = \frac{\delta m_e(A)}{dt}$	$D_m^s(A) = \frac{\delta m_s(A)}{dt}$	$kg \cdot s^{-1}$
débit molaire de A	$F^e(A) = \frac{\delta n_e(A)}{dt}$	$F^s(A) = \frac{\delta n_s(A)}{dt}$	$mol \cdot s^{-1}$

- On définit le débit total en masse en prenant en compte tous les constituants A_i : $D_{m,tot} = \sum_i D_{m,i}$.
- On définit le débit volumique Q^e en entrée et Q^s en sortie. On fera l'hypothèse de la conservation du débit volumique, $Q^s = Q^e$, qui sera noté Q .
- En notant $[A]^e$ (resp. $[A]^s$) la concentration en A dans le mélange à l'entrée (resp. à la sortie) du réacteur, on a $F^e(A) = Q[A]^e$ et $F^s(A) = Q[A]^s$.
- En régime stationnaire, on a $D_{m,tot}^s = D_{m,tot}^e = D_{m,tot}$, et $D_{m,tot} = \mu Q$, où μ est la masse volumique constante du mélange.

Réacteur parfaitement agité continu (RPAC)

Un RPAC est un réacteur ouvert, de volume V , obéissant aux propriétés suivantes :

- fonctionnement en état stationnaire;
- le débit d'entrée est constant;
- la composition du réacteur est uniforme (agitation idéale);
- la température du réacteur est uniforme;
- la composition du mélange extrait en sortie est égale à sa composition dans le réacteur;
- le débit volumique est constant entre l'entrée et la sortie.

On considère la réaction



les coefficients stœchiométriques étant pris positifs.

Bilan de matière pour un constituant

Le bilan de matière pour le constituant A s'écrit

$$F^s(A) = F^e(A) - \left(\frac{dn_A}{dt} \right)_{rx},$$

où dn_A est la quantité de A consommée par la réaction pendant dt .
En terme de concentrations, le bilan s'écrit

$$Q[A]^s = Q[A]^e - \left(\frac{dn_A}{dt} \right)_{rx}.$$

Taux de conversion

Le taux de conversion du constituant A s'écrit $\alpha_A = \frac{[A]^e - [A]^s}{[A]^e}$, rapport de la quantité de A consommée sur la quantité initialement introduite. On a alors $[A]^s = [A]^e(1 - \alpha_A)$.

Temps de passage

Le temps de passage est défini par $\tau = \frac{V}{Q}$, où V est le volume du réacteur.

- C'est le temps nécessaire pour que passe dans le réacteur un volume de fluide égal à celui du réacteur.
- On peut considérer que c'est le temps moyen qu'une particule de fluide passe dans le réacteur.

Vitesse de réaction

La vitesse de réaction est définie par rapport à l'avancement de la réaction par

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

➤ Avec $dn_A = \nu_A d\xi$, on a $r = \frac{1}{V\nu_A} \frac{dn_A}{dt}$.

➤ Le bilan de matière s'écrit $[A]^s = [A]^e - \tau\nu_A r = [A]^e(1 - \alpha_A)$, d'où $\tau = \frac{[A]^e}{\nu_A r} \alpha_A$.

Il faut connaître la loi de cinétique r pour pousser le calcul.

Cas d'une cinétique d'ordre un

On a $r = k[A]^s$.

➤ La concentration dans le réacteur est égale à la concentration de sortie.

On en déduit le taux de conversion en fonction du temps de passage : $\alpha_A = \frac{k\tau\nu_A}{1 + k\tau\nu_A}$.

Réacteur piston (RP)

Un réacteur piston est un réacteur ouvert, de longueur L , de section S , obéissant aux propriétés suivantes :

- l'écoulement est stationnaire;
- l'écoulement est unidimensionnel, les grandeurs locales ne dépendant que de l'abscisse x ($0 \leq x \leq L$);
- la composition du mélange extrait à la sortie est égale à la composition à l'extrémité $x = L$;
- la température est constante tout au long du réacteur;
- la matière progresse par tranches parallèles (comme un piston);
- les tranches voisines n'échangent pas de matière entre elles⁽¹⁾.

(1) Une tranche de longueur dx peut être considérée comme un RPAC de volume $S dx$.

Le bilan de matière pour le constituant A pour la tranche comprise en x et $x + dx$, pendant dt , s'écrit

$$0 = Q[A](x) - Q[A](x + dx) - r v_A S dx$$

où la quantité consommée par la réaction dans le volume $S dx$ de la tranche est $dn_{A,rx} = r v_A S dx dt$.

On en déduit

$$\frac{d[A]}{dx} + \frac{r v_A S}{Q} = 0.$$

► Il faut connaître la loi de cinétique r pour pousser le calcul.

Cas d'une cinétique d'ordre un

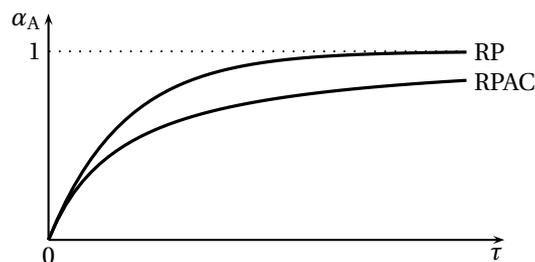
La vitesse de réaction dans la tranche $[x, x + dx]$ est $r = k[A](x)$, d'où $\frac{d[A]}{dx} + \frac{k v_A S}{Q} [A] = 0$.

En intégrant entre $x = 0$ et $x = L$, on obtient $[A]^s = [A]^e e^{-k v_A \tau} = [A]^e (1 - \alpha_A)$, avec $\tau = \frac{SL}{Q}$, d'où le taux de conversion en fonction du temps de passage

$$\alpha_A = 1 - e^{-k v_A \tau}.$$

Comparaison entre RPAC et RP

Taux de conversion en fonction du temps de passage pour une cinétique d'ordre un :



Pour des réactions d'ordre $n > 0$, le réacteur piston est plus efficace que le réacteur continu parfaitement agité de même volume.

- Dans le RP, la vitesse est maximale à l'entrée, $r_{\max} = k([A]^e)^n$, et minimale à la sortie $r_{\min} = k([A]^s)^n$.
- Dans le RPAC, la vitesse est $r = k([A]^s)^n$, égale à la vitesse minimale du réacteur piston.
- On peut améliorer le taux de conversion d'un RPAC en plaçant plusieurs RPAC en série, de même volume total.