

Thermochimie

III — Procédés industriels : aspects énergétiques

Bilan d'énergie d'un réacteur ouvert (RPAC)

Application du premier principe

On considère un RPAC de volume V , siège d'une réaction de bilan

$$A = B.$$

Hypothèses :

- conservation du débit volumique Q ;
- température de sortie T_s a priori différente de T_e , température d'entrée;
- taux de conversion α ; à la sortie $[A]^s = [A]^e(1 - \alpha)$;
- masse volumique μ et capacité thermique massique c_p du milieu indépendants de la composition;
- le réacteur reçoit la puissance thermique \mathcal{P}_{th} ;
- la vitesse de réaction est notée r .

Premier principe : $dH = \mathcal{P}_{th} dt$.

On décompose $dH = dH_\phi + dH_\chi$.

Réactifs passant de T_e à T_s : $dH_\phi = \mu c_p Q (T_s - T_e) dt$.

Réaction se déroulant à T_s : $dH_\chi = r V \Delta_r H^\circ dt = \alpha Q [A]^e dt$.

Bilan thermodynamique :

$$\mu c_p Q (T_s - T_e) + \alpha Q [A]^e \Delta_r H^\circ = \mathcal{P}_{th}.$$

Le taux de conversion déduit du bilan thermodynamique pour la réaction se produisant à la température T est donc

$$\alpha_{th}(T) = -\frac{\mu c_p (T - T_e)}{\Delta_r H^\circ [A]^e} + \frac{\mathcal{P}_{th}}{Q \Delta_r H^\circ [A]^e}. \quad (1)$$

Utilisation de la loi cinétique

Pour une cinétique d'ordre n , on a $r = k([A]^s)^n$.

Avec $[A]^s = [A]^e(1 - \alpha)$ le bilan de matière $Q[A]^e = Q[A]^s + rV$ s'écrit

$$Q[A]^e = Q(1 - \alpha)[A]^e + V k (1 - \alpha)^n ([A]^e)^n.$$

Avec $\tau = V/Q$ et la loi d'Arrhénius $k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT_s}\right)$ on obtient l'équation permettant de déterminer le taux de conversion $\alpha_{cin}(T)$ vérifiant la cinétique de la réaction à la température T :

$$0 = -\alpha_{cin}(T)[A]^e + (1 - \alpha_{cin}(T))^n \tau A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) ([A]^e)^n. \quad (2)$$

Cas d'une cinétique d'ordre 1

Avec $n = 1$, l'équation 2 conduit à

$$\alpha_{cin}(T) = \frac{\tau A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)}{1 + \tau A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)}. \quad (3)$$

Point de fonctionnement d'un réacteur RPAC

Méthode générale

Le point de fonctionnement d'un réacteur est donné par le couple (α_s, T_s) , solution des équations (1) et (2).

On peut procéder par méthode graphique : le point de fonctionnement est donné par l'intersection des courbes $\alpha_{th}(T)$ et $\alpha_{cin}(T)$.

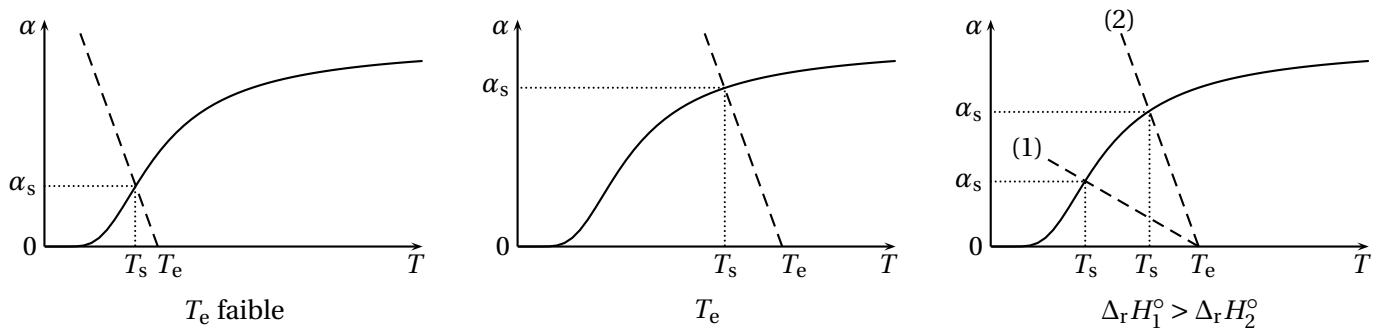
Cinétique d'ordre 1 et réacteur adiabatique

Avec $\mathcal{P}_{th} = 0$, on a

$$\begin{cases} \alpha_{th}(T) = -\frac{\mu c_p (T - T_e)}{\Delta_r H^\circ [\Delta]^e} \\ \alpha_{cin}(T) = \frac{\tau A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)}{1 + \tau A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)} \end{cases}$$

Cas d'une réaction endothermique

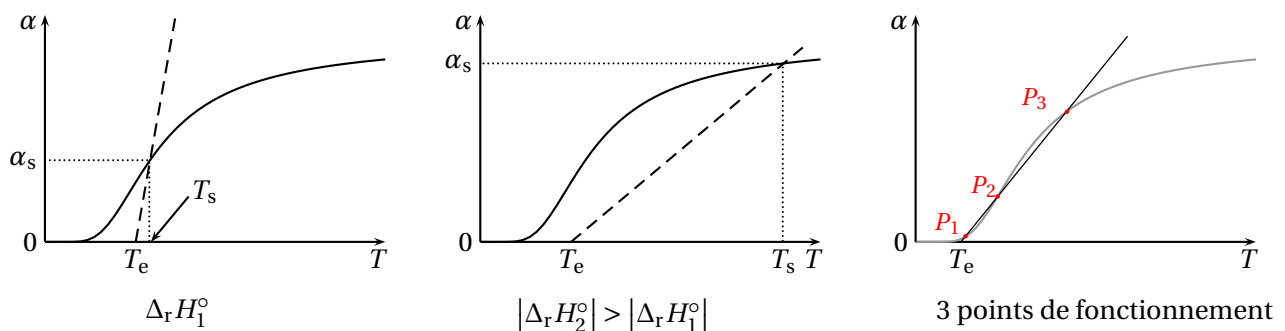
Cas où $\Delta_r H^\circ > 0$:



- La température de sortie est inférieure à la température d'entrée.
- Plus la température d'entrée est élevée, meilleur est le taux de conversion α .
- Plus la réaction est endothermique ($\Delta_r H^\circ$ élevé), plus le taux de conversion est faible.

Cas d'une réaction exothermique

Cas où $\Delta_r H^\circ < 0$:



- Pour une réaction très exothermique ($|\Delta_r H_2^\circ| > |\Delta_r H_1^\circ|$), la température de sortie est très nettement supérieure à la température d'entrée, et le taux de conversion est grand.
- Quand il existe 3 points de fonctionnement, les points P_1 et P_3 sont stables, tandis que le point P_2 est instable.

Cinétique d'ordre 1 et présence d'un flux thermique

Dans le cas d'une réaction endothermique, on peut apporter de l'énergie thermique pour compenser l'énergie consommée par la réaction : $\mathcal{P}_{th} = RI^2 > 0$ dans le cas d'une résistance chauffante.

Dans le cas d'une réaction exothermique, on évacue une partie de l'énergie produite à l'aide d'un échangeur thermique. L'échange est décrit par la loi de Newton : $\mathcal{P}_{th} = -hS(T - T_0) < 0$, où S est la surface de l'échangeur, T_0 la température du fluide caloporteur et T celle du milieu réactionnel.