

## Thermochimie

## III — Procédés industriels : aspects cinétiques

## Procédé, opérations unitaires

Procédé : méthode ou technique utilisée pour la réalisation d'une tâche ou la fabrication d'un produit fini.

Un procédé industriel peut se décomposer en **opérations unitaires** (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  $\delta m$  la masse entrante ou sortante et  $\delta n$  la quantité entrante ou sortante, on définit les débits :

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

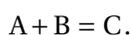
- On définit le débit total en masse en prenant en compte tous les constituants  $A_i$  :  $D_{m,\text{tot}} = \sum_i D_{m,i}$ .
- On définit le débit volumique  $Q^e$  en entrée et  $Q^s$  en sortie. On fera l'hypothèse de la conservation du débit volumique,  $Q^s = Q^e$ , qui sera noté  $Q$ .
- En 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  $F^s(A) = Q[A]^s$ .
- Régime stationnaire :  $D_{m,\text{tot}}^s = D_{m,\text{tot}}^e = D_{m,\text{tot}}$ , et  $D_{m,\text{tot}} = \mu Q$ , avec  $\mu$ , masse volumique 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



## Bilan de matière pour un constituant

Le bilan de matière pour le constituant A s'écrit  $F^s(A) = F^e(A) - \left(\frac{\delta n_A}{dt}\right)_{rx}$  où  $\delta n_A$  est la quantité de A consommée par la réaction pendant  $dt$ .

En terme de concentrations, le bilan s'écrit

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

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

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

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 :  $\alpha_A = \frac{k\tau v_A}{1 + k\tau v_A}$ .

## 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<sup>(1)</sup>.

(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

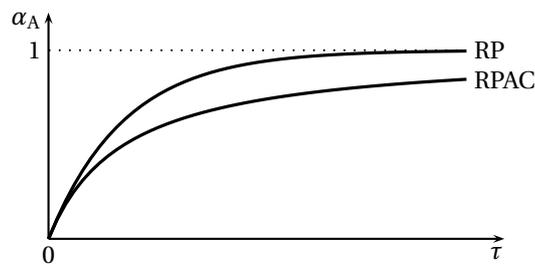
La vitesse de réaction dans la tranche  $[x, x + dx]$  est  $r = k[A](x)$ , d'où  $\frac{d[A]}{dx} + \frac{k v_A S}{Q} [A] = 0$ .

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.