

# Thermochimie Procédés industriels : aspects thermodynamiques

## 1 — Étude énergétique d'un RPAC

### 1.1 Bilan d'énergie

On considère un réacteur parfaitement agité continu, mais on ne considère plus la transformation isotherme : la température de sortie  $T_s$  est *a priori* différente de la température d'entrée  $T_e$ . Nous allons chercher à la déterminer.

On considère la réaction



Les hypothèses sont les suivantes :

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

La composition à l'entrée est donc  $[A]_e$  et  $[B]_e = 0$ .

La composition à la sortie est  $[A]_s = [A]_e(1 - \alpha)$  et  $[B]_s = \alpha[A]_e$ .

Le réacteur étant un système ouvert, on définit un système fermé associé :

à l'instant  $t$  constitué du réacteur et de la masse  $\delta m$  qui rentre dans le réacteur pendant  $dt$ , à la température  $T_e$ ;

à l'instant  $t + dt$  constitué du réacteur et de la masse  $\delta m$  qui sort dans le réacteur pendant  $dt$ , à la température  $T_s$ .

Le premier principe s'écrit

$$dH = \mathcal{P}_{th} dt. \quad (2)$$

Notons  $H_{réac}$  l'enthalpie du milieu dans le réacteur, indépendante du temps en régime stationnaire.

Le bilan d'enthalpie s'écrit alors

$$dH = H(t + dt) - H(t) = (H_{réac} + \delta H_s) - (H_{réac} + \delta H_e) = \delta H_s - \delta H_e$$

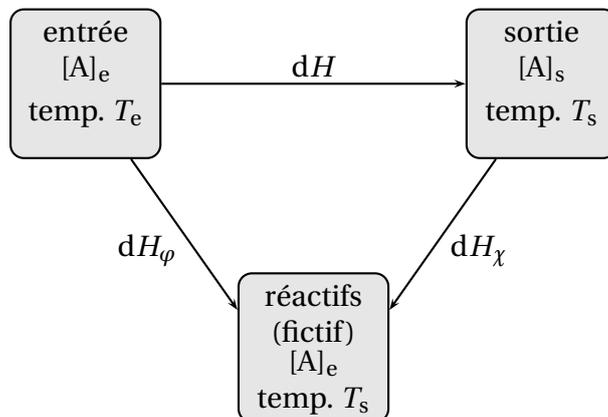
où  $H_e$  est l'enthalpie de la masse  $\delta m = \mu Q dt$  à l'entrée (composition  $[A]_e$ , température  $T_e$ ) et  $H_s$  est l'enthalpie de la masse  $\delta m$  à la sortie (composition  $[A]_s$ , température  $T_s$ )

L'enthalpie étant une fonction d'état, nous pouvons calculer la variation de l'enthalpie de la masse  $\delta m$  entre l'entrée et la sortie en considérant un chemin fictif allant du même état initial au même état final :

**étape 1 :** on porte les réactifs de la température  $T_e$  à la température  $T_s$ ;

**étape 2 :** la réaction se produit à la température  $T_s$ .

1. Si le réactif A est pur, on a  $\mu = \mu(A)$ , s'il est dilué en solution aqueuse, on prend  $\mu = \mu_{eau}$  par exemple.



La première étape est purement « physique ». Dans cette étape, la masse  $\delta m = \mu Q dt$  passe de la température  $T_e$  à la température  $T_s$ , d'où

$$dH_\varphi = Q\mu c_p(T_s - T_e) dt. \quad (3)$$

La seconde étape est purement « chimique » : la réaction se produit à la température  $T_s$ . On a donc

$$dH_\chi = \Delta_r H^\circ d\xi.$$

La vitesse de réaction étant donnée par

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

on en déduit

$$dH_\chi = rV\Delta_r H^\circ dt. \quad (4)$$

Le bilan (2) s'écrit alors avec (3) et (4)

$$Q\mu c_p(T_s - T_e) dt + rV\Delta_r H^\circ dt = \mathcal{P}_{th} dt. \quad (5)$$

Le bilan de matière pour le réacteur s'écrit, en prenant en compte le bilan (1)

$$Q[A]_s = Q[A]_e - \left( \frac{dn_A}{dt} \right)_{rx} = Q[A]_e - rV$$

soit

$$Q[A]_e(1 - \alpha) = Q[A]_e - rV.$$

On a donc  $rV = \alpha Q[A]_e$  et le bilan (5) s'écrit  $\mu Q c_p(T_s - T_e) + \alpha Q[A]_e \Delta_r H^\circ = \mathcal{P}_{th}$ , soit

$$\mu c_p Q(T_s - T_e) + \alpha Q[A]_e \Delta_r H^\circ = \mathcal{P}_{th}. \quad (6)$$

► Dans le cas où le réactif est pur à l'entrée, sa « concentration » peut s'écrire  $[A]_e = \frac{\mu}{M_A}$ , où  $M_A$  est la masse molaire du constituant A, et la relation (6) s'écrit

$$c_p Q(T_s - T_e) + \alpha \frac{Q}{M_A} \Delta_r H^\circ = \mathcal{P}_{th}.$$

## 1.2 Fonctionnement adiabatique

### 1.2.1 Mise en équation - point de fonctionnement

En considérant un fonctionnement adiabatique, on a  $\mathcal{P}_{th} = 0$  et le bilan (6) s'écrit après simplification

$$\mu c_p (T_s - T_e) + \alpha [A]_e \Delta_r H^\circ = 0 \quad (7)$$

La détermination de la température de sortie  $T_s$  n'est pas immédiate, car le taux d'avancement  $\alpha$  dépend de  $T_s$  via la loi de cinétique de vitesse (Arrhénius).

Plaçons-nous dans le cas d'une cinétique d'ordre 1 :

$$r = k[A]_s.$$

Avec  $[A]_e = \frac{[A]_s}{1 - \alpha}$ , le bilan de matière s'écrit

$$Q \frac{[A]_s}{1 - \alpha} = Q[A]_s + rV = Q[A]_s + k[A]_s V$$

d'où l'on tire en fonction du temps de passage

$$\alpha = \frac{kV}{Q + kV} = \frac{k\tau}{1 + k\tau} \quad \text{avec} \quad \tau = \frac{V}{Q}.$$

En prenant en compte la loi d'Arrhénius  $k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT_s}\right)$ , on obtient l'expression du taux d'avancement dû à la cinétique de la réaction :

$$\alpha_{\text{cin}}(T_s) = \frac{A\tau \exp\left(-\frac{E_a}{RT_s}\right)}{1 + A\tau \exp\left(-\frac{E_a}{RT_s}\right)}. \quad (8)$$

La température de sortie doit donc vérifier les équations (7) et (8).

On peut effectuer une résolution graphique en exprimant le taux de conversion à partir de l'équation thermodynamique (7) :

$$\alpha_{\text{th}}(T_s) = -\frac{\mu c_p (T_s - T_e)}{[A]^e \Delta_r H^\circ}. \quad (9)$$

On représente sur le même graphe les courbes donnant le taux de conversion  $\alpha$  en fonction de la température avec les lois thermodynamique et cinétique :

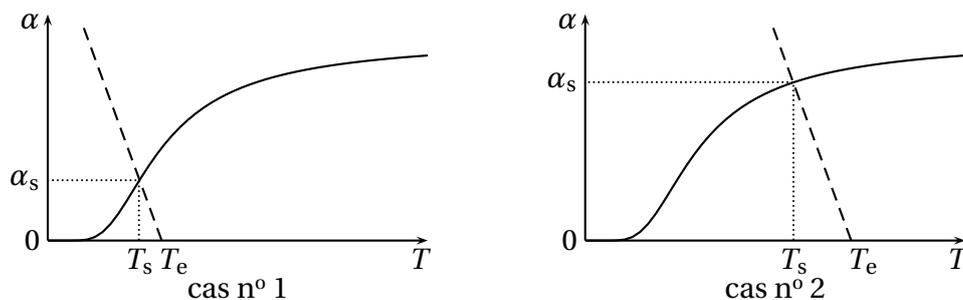
$$\alpha_{\text{cin}}(T) = \frac{A\tau \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)}{1 + A\tau \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)} \quad \text{et} \quad \alpha_{\text{th}}(T) = -\frac{\mu c_p (T - T_e)}{[A]^e \Delta_r H^\circ}.$$

Leur intersection donne le point de fonctionnement  $(\alpha_s, T_s)$  du réacteur.

## 1.3 Cas d'une réaction endothermique

La courbe  $\alpha_{\text{th}}$  est une droite de pente négative; la température de sortie est donc inférieure à la température d'entrée, ce qui est prévisible car la réaction chimique absorbe de l'énergie thermique.

## Influence de la température d'entrée



## Cas n° 1

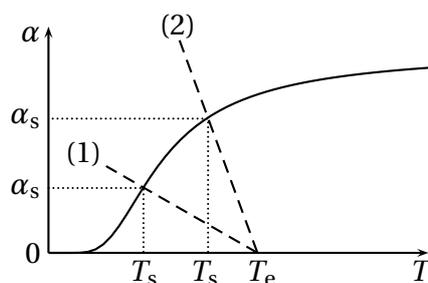
La température d'entrée est faible : la température de sortie, à laquelle s'effectue la réaction, est encore plus faible ; la cinétique étant alors lente, le taux de conversion est faible.

## Cas n° 2

La température d'entrée est élevée ; on est dans la zone de la courbe  $\alpha_{\text{cin}}(T)$  qui conduit à une température de sortie élevée ; la cinétique est rapide, ce qui conduit à un taux de conversion élevé.

## Influence de l'enthalpie de réaction

La pente de la droite est proportionnelle à  $1/\Delta_r H^\circ$ . Considérons  $\Delta_r H_1^\circ > \Delta_r H_2^\circ$ .

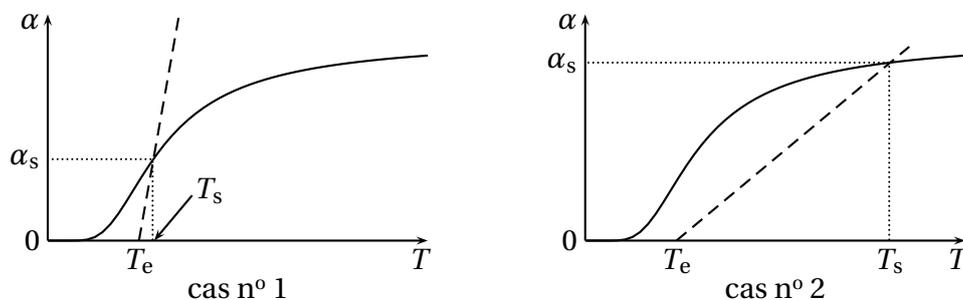


Le cas (1) correspond à une réaction « plus endothermique » : elle absorbe plus d'énergie thermique, ce qui conduit à une température finale et un taux de conversion plus faibles.

## 1.3.1 Cas d'une réaction exothermique

La pente de la droite  $\alpha_{\text{th}}(T)$  est positive. Plusieurs cas peuvent se présenter.

## Un seul point de fonctionnement



## Cas n° 1

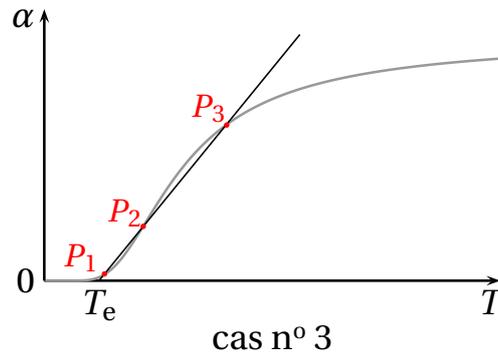
La réaction peu exothermique :  $|\Delta_r H^\circ|$  est faible. La température de sortie est peu supérieure à la température d'entrée. La transformation reste assez lente et le taux de conversion est peu élevé.

## Cas n° 2

La réaction est très exothermique :  $|\Delta_r H^\circ|$  est élevée. La température de sortie est nettement supérieure à la température d'entrée (la réaction dégage beaucoup d'énergie thermique). La réaction est donc rapide, et le taux de conversion élevé.

### Cas n° 3

Le système présente 3 points de fonctionnement.



Comparons la puissance thermique  $|\mathcal{P}_\chi|$  dégagée par la réaction et la puissance  $|\mathcal{P}_\varphi|$  transférée au milieu, pour élever sa température.

On a

$$\mathcal{P}_\chi = \Delta_r H^\circ V r = \Delta_r H^\circ Q \tau r \quad \text{avec} \quad r = k[A]_s = k[A]_e(1 - \alpha) = \frac{k}{1 + k\tau} [A]_e,$$

d'où

$$\mathcal{P}_\chi = \Delta_r H^\circ Q \frac{k\tau}{1 + k\tau} [A]_e = \Delta_r H^\circ Q [A]_e \alpha_{\text{cin}}.$$

D'autre part

$$\mathcal{P}_\varphi = \mu c_p (T_s - T_e) = -D r H^\circ Q [A]_e \alpha_{\text{th}}.$$

Nous allons donc comparer

$$|\mathcal{P}_\chi| = |\Delta_r H^\circ| Q [A]_e \alpha_{\text{cin}} \quad \text{et} \quad |\mathcal{P}_\varphi| = |\Delta_r H^\circ| Q [A]_e \alpha_{\text{th}}$$

Les points  $P_1$  et  $P_3$  sont stables : la courbe  $\alpha_{\text{cin}}$  augmente moins vite que celle de  $\alpha_{\text{th}}$ . Si la température du milieu augmente, la puissance absorbée par le milieu augmente plus vite que celle produite par la réaction exothermique, ce qui a pour effet de faire diminuer la température du milieu, revenant au point  $P_1$  (ou  $P_3$ ).

Le point  $P_2$  est instable : la courbe  $\alpha_{\text{cin}}$  augmente plus vite que celle de  $\alpha_{\text{th}}$ . Si la température du milieu augmente, la puissance produite par la réaction augmente plus vite que ce qu'absorbe le milieu. La température du milieu continue donc à augmenter, jusqu'à rejoindre le point  $P_3$ .

On montre de même que si la température diminue, le système refroidit jusqu'à atteindre le point  $P_1$ .

## 1.4 Fonctionnement en présence d'un flux thermique

### 1.4.1 Principe

On se place dans le cas où le réacteur ne peut plus être considéré comme adiabatique, soit  $\mathcal{P}_{\text{th}} \neq 0$ .

On peut alors exprimer le taux de conversion à partir du bilan thermodynamique (6) :

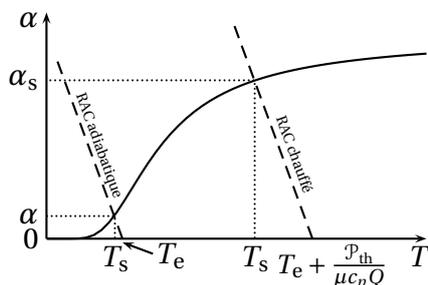
$$\alpha_{\text{th}}(T) = \frac{\mathcal{P}_{\text{th}}}{Q[A]_e \Delta_r H^\circ} - \frac{\mu c_p}{[A]_e \Delta_r H^\circ} (T - T_e). \quad (10)$$

### 1.4.2 Cas d'une réaction endothermique

La réaction tend à refroidir le milieu réactionnel et donc à baisser la cinétique de réaction, ce qui se traduit par un taux de conversion plus faible.

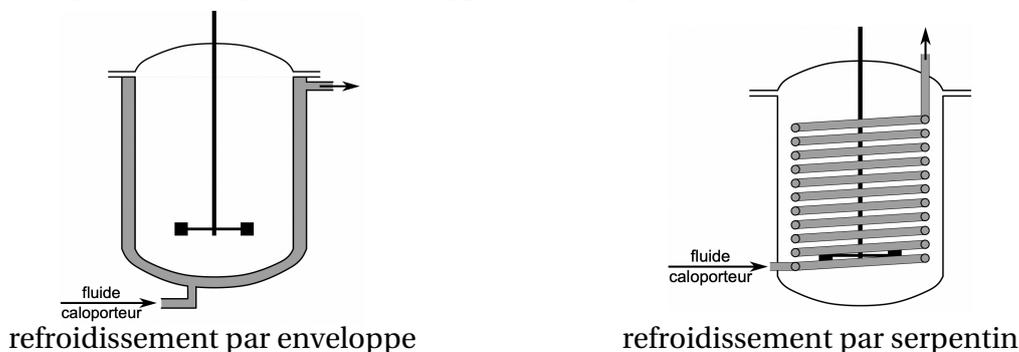
Il convient alors d'apporter de l'énergie thermique pour compenser l'énergie consommée par la réaction, soit  $\mathcal{P}_{th} > 0$ . Cet apport d'énergie se fait au moyen de résistances chauffantes, donnant un terme constant  $\mathcal{P}_{th} = RI^2$  par effet Joule.

Par rapport au cas adiabatique décrit par (9), la droite  $\alpha_{th}(T)$  est donc décalée « vers la droite » : plus l'apport thermique est important, plus la température finale est élevée, ce qui augmente la cinétique de réaction et conduit à un taux de conversion plus élevé.



### 1.4.3 Cas d'une réaction exothermique

La réaction tend à chauffer le milieu réactionnel, ce qui augmente la cinétique : il y a un risque d'emballement qu'il faut éviter. On évacue donc une partie de l'énergie thermique produit par la réaction à l'aide d'un échangeur thermique : une enveloppe ou un serpentín contient un fluide caloporteur.



L'échange thermique entre le fluide du milieu réactionnel à la température  $T$  et la paroi de l'échangeur thermique à la température  $T_0 < T_e$  est décrit par la loi de Newton

$$\mathcal{P}_{th} = -hS(T - T_0)$$

où  $S$  est la surface d'échange.

La bilan thermique (10) conduit alors à

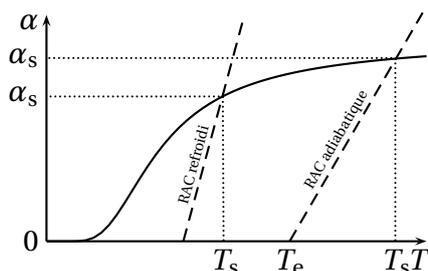
$$\alpha_{th}(T) = -\frac{hS(T - T_0)}{Q[A]_e \Delta_r H^\circ} - \frac{\mu c_p}{[A]_e \Delta_r H^\circ} (T - T_e),$$

soit

$$\alpha_{th}(T) = -\left(\frac{hS}{Q} + \mu c_p\right) \frac{T}{\Delta_r H^\circ [A]_e} + \frac{hST_0}{Q \Delta_r H^\circ [A]_e} + \frac{\mu c_p T_e}{\Delta_r H^\circ [A]_e} \quad (11)$$

Par rapport à la loi (9), on constate que la droite :

- a une pente plus forte ;
- a une ordonnée à l'origine plus élevée, et est donc décalée « vers la gauche ».



Le refroidissement permet d'obtenir une température de sortie plus faible pour un taux de conversion raisonnable.