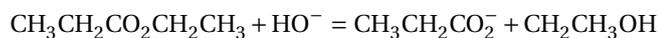


TD de thermochimie

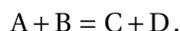
Génie des procédés

1 — Temps de passage

La réaction de saponification du propanoate d'éthyle, noté A, est mise en œuvre dans un RPAC :



que l'on notera symboliquement



La loi de vitesse s'écrit

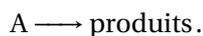
$$v = k[\text{A}][\text{B}] \quad \text{avec} \quad k = 5 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{min}^{-1}.$$

Le réacteur est alimenté avec un débit volumique $Q = 340 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ avec une concentration entrante en soude $[\text{B}]_0 = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et une concentration entrante en propanoate d'éthyle $[\text{A}]_0 = 0,80 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Calculer le temps de passage τ pour avoir un taux de conversion de A de 80 %.

2 — Association de réacteurs en série

On considère la réaction d'ordre un



Cette réaction a lieu dans un réacteur isotherme constitué de N étages identiques, de volume réactionnel V et parfaitement agité. Le réacteur est alimenté en permanence à débit volumique constant Q par une solution de A de concentration $[\text{A}]_0$.

En régime permanent, on constate que les concentrations $[\text{A}]_1, [\text{A}]_2, \dots, [\text{A}]_N$ en A dans les étages 1, 2, ..., N , sont constantes dans le temps.

1. On pose $\tau = V/Q$. Quelle est la signification physique de ce paramètre ?
2. À partir d'un bilan de matière, trouver la relation entre $[\text{A}]_i$ et $[\text{A}]_{i+1}$.
3. Calculer le nombre d'étages à utiliser pour que le taux de conversion de A soit supérieur ou égale à 0,8 à la sortie du réacteur.
4. Quel serait le volume V' d'un réacteur à un seul étage réalisant le même taux de conversion ?

Données

$$V = 50 \text{ L}, Q = 10 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}.$$

Pour $[\text{A}] = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, le temps de demi-réaction est $t_{1/2} = 13 \text{ min}$.

3 — Réacteur en fonctionnement isotherme

On alimente un réacteur parfaitement agité continu de volume 6 litres, avec une solution aqueuse à 20 °C d'un composé A à la concentration de $0,7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Il s'y déroule une réaction d'ordre 2 de bilan $2\text{A} \longrightarrow \text{B} + \text{C}$, avec un taux d'avancement égal à 85,0 % lorsque le débit d'alimentation est de $45,0 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$.

Pour maintenir le réacteur à 60 °C, le flux thermique sortant du réacteur vaut $\mathcal{P}_{\text{th}} = 22,0 \text{ kJ} \cdot \text{h}^{-1}$.

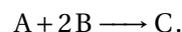
Thermiquement, on assimile la solution aqueuse à de l'eau. On rappelle que la capacité isobare massique de l'eau vaut $c_p = 4,18 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$.

1. Calculer la constante de vitesse de la réaction à 60 °C.
2. Calculer l'enthalpie standard de réaction de cette réaction.
3. Le coefficient d'échange thermique est $K = 5,0 \text{ W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ et on utilise comme fluide de refroidissement l'eau d'alimentation du réacteur, à la température de 20 °C.

Déterminer la surface d'échange totale nécessaire pour assurer le fonctionnement isotherme du réacteur.

4 — Choix d'un réacteur

On veut réaliser dans un réacteur continu la réaction suivante :



Cette réaction se fait en phase liquide, et sa cinétique est d'ordre 2 par rapport à A, selon la loi

$$r = k(T)[\text{A}]^2$$

où la constante de réaction est donnée par

$$k(T) = 2,225 \exp\left(-\frac{4700}{RT}\right)$$

avec T en kelvin, $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ et k en $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

Le courant d'alimentation est constitué des réactifs A et B, et d'un constituant interne (ne participant pas à la réaction) I, dont on donne les flux molaires en entrée :

$$F_{\text{A}}^0 = 8000 \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1}; \quad F_{\text{B}}^0 = 2F_{\text{A}}^0; \quad F_{\text{I}}^0 = F_{\text{A}}^0.$$

Ce courant entre dans le réacteur à 30 °C. On désire atteindre, à la sortie du réacteur, un taux de conversion en A de 0,8. On envisage un réacteur parfaitement agité isotherme (RAC) ou un réacteur piston idéal isotherme ($T = 30 \text{ °C}$).

Données

Les constituants sont pris à l'état liquide.

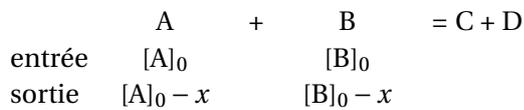
constituant A	$M_{\text{A}} = 46 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\rho_{\text{A}} = 1000 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$
constituant B	$M_{\text{B}} = 12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\rho_{\text{B}} = 890 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$
constituant I	$M_{\text{I}} = 40 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\rho_{\text{I}} = 950 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$

1. Calculer le débit volumique total en $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$.
2. Calculer le volume du réacteur agité continu.
3. Calculer le volume de réacteur piston. Conclure.

Solutions

1 — Temps de passage

Dressons un tableau d'avancement en notant x l'avancement :



Le taux d'avancement est défini par rapport au constituant A :

$$[\text{A}]_1 = [\text{A}]_0(1 - \alpha) = [\text{A}]_0 - x$$

d'où $x = \alpha[\text{A}]_0$. On a donc en sortie

$$[\text{A}]_1 = (1 - \alpha)[\text{A}]_0 \quad \text{et} \quad [\text{B}]_1 = [\text{B}]_0 - \alpha[\text{A}]_0.$$

Le bilan de matière pour A s'écrit

$$Q[\text{A}]_1 = Q[\text{A}]_0 - \left. \frac{\delta n_A}{dt} \right|_{\text{rx}} = Q[\text{A}]_0 - rV$$

où r est la vitesse de réaction.

On a donc

$$Q(1 - \alpha)[\text{A}]_0 = Q[\text{A}]_0 - k[\text{A}]_1[\text{B}]_1V$$

► Il faut prendre les concentrations de sortie pour exprimer la vitesse de réaction, la composition du réacteur étant celle de sortie.

Avec le temps de passage $\tau = V/Q$, on obtient

$$\alpha[\text{A}]_0 = k[\text{A}]_1[\text{B}]_1\tau$$

d'où

$$\tau = \frac{\alpha[\text{A}]_0}{k[\text{A}]_1[\text{B}]_1}$$

soit

$$\tau = \frac{\alpha[\text{A}]_0}{k(1 - \alpha)[\text{A}]_0([\text{B}]_0 - \alpha[\text{A}]_0)}.$$

On calcule

$$\tau = \frac{0,8 \times 0,8}{5 \times (1 - 0,8) \times 0,8 \times (1 - 0,8 \times 0,8)}$$

soit $\tau = 2,22 \text{ min}$.

2 — Associations de réacteurs en série

1. Cf. cours : temps de passage.

2. Bilan de matière pour un réacteur où se produit $\text{A}_i \longrightarrow \text{A}_{i+1}$:

$$Q[\text{A}]_{i+1} = Q[\text{A}]_i - rV = Q[\text{A}]_i - k[\text{A}]_{i+1}V.$$

pour une cinétique d'ordre un (ne pas oublier de prendre la concentration en sortie de réacteur pour la loi de vitesse).

Avec $V = Q\tau$, on obtient

$$[\text{A}]_{i+1} = [\text{A}]_i - k\tau[\text{A}]_{i+1}$$

d'où

$$[\text{A}]_{i+1} = \frac{1}{1 + k\tau}[\text{A}]_i.$$

3. D'après la relation de récurrence précédente, on établit la concentration à la sortie du n -ième réacteur :

$$[\text{A}]_n = \frac{1}{(1 + k\tau)^n}[\text{A}]_0.$$

La valeur du temps de demi-réaction permet de trouver la constante de vitesse k :

$$\frac{d[\text{A}]}{dt} = -k[\text{A}] \quad \text{d'où} \quad [\text{A}](t) = [\text{A}](0)e^{-kt}.$$

On a

$$\frac{[\text{A}]}{2} = [\text{A}](0)e^{-kt_{1/2}}$$

d'où $kt_{1/2} = \ln 2$.

En notant α le taux de conversion à la sortie, on a

$$[\text{A}]_n = (1 - \alpha)[\text{A}]_0 = \frac{1}{(1 + k\tau)^n}[\text{A}]_0.$$

Avec $\alpha = 0,8$, on en déduit

$$(1 + k\tau)^n = \frac{1}{0,2}$$

d'où $n \ln(1 + k\tau) = -\ln(0,2) = \ln 5$. On a donc

$$n = \frac{\ln 5}{\ln(1 + kV/Q)} = \frac{\ln 5}{\ln\left(1 + \frac{\ln 2}{13} \frac{50}{10}\right)} = 6,8.$$

On en déduit le nombre (entier!) de réacteurs nécessaires : **7 réacteurs**.

4. Pour un seul réacteur, on a en sortie

$$[\text{A}]_1 = (1 - \alpha)[\text{A}]_0 = \frac{1}{1 + k\tau'}[\text{A}]_0$$

d'où

$$1 - \alpha = \frac{1}{1 + k\tau'} = \frac{1}{1 + \frac{kV'}{Q}}.$$

Le volume vaut donc

$$V' = \frac{Q}{k} \frac{\alpha}{1 - \alpha}.$$

On calcule $V' = \frac{10 \times 13}{\ln 2} \frac{0,8}{1 - 0,8}$ soit $V' = 750 \text{ L}$.

Le volume total avec 7 réacteurs en série est 350 L, significativement plus faible.

► Avec un seul réacteur, la concentration en A y est faible (égale à la concentration de sortie), et donc la vitesse aussi. En plaçant plusieurs réacteurs en série, la concentration en A diminue d'un réacteur à l'autre jusqu'à atteindre la concentration de sortie. La vitesse de réaction est donc plus grande pour les premiers réacteurs.

3 — Réacteur en fonctionnement isotherme

1. Le bilan de matière pour l'espèce A s'écrit

$$Q[A]_s = Q[A]_e - \frac{\delta n_A}{dt}$$

où δn_A est la quantité de A qui réagit pendant dt .

La vitesse de réaction est définie par

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

où V est le volume du réacteur.

Compte tenu de la stœchiométrie de la réaction, on a $\delta n_A = 2d\xi$, d'où

$$Q[A]_s = Q[A]_e - 2 \frac{d\xi}{dt} = Q[A]_e - 2rV.$$

Le taux d'avancement α est donné par

$$\alpha = \frac{[A]_e - [A]_s}{[A]_e}$$

d'où $[A]_s = (1 - \alpha)[A]_e$. On a donc

$$(1 - \alpha)Q[A]_e = Q[A]_e - 2rV$$

d'où

$$2rV = \alpha Q[A]_e.$$

La cinétique étant d'ordre deux, on a

$$r = k[A]_s^2$$

soit comme $[A]_s = (1 - \alpha)[A]_e$

$$r = k(1 - \alpha)^2 [A]_e^2.$$

L'équation (1) donne alors

$$2k(1 - \alpha)^2 [A]_e^2 V = \alpha Q[A]_e$$

d'où

$$k = \frac{\alpha}{(1 - \alpha)^2} \frac{Q}{V} \frac{1}{2[A]_e}.$$

On calcule

$$k = \frac{0,85}{(1 - 0,85)^2} \frac{45}{6} \frac{1}{2 \times 0,7} = 2,0 \times 10^2 \text{ mol}^1 \cdot \text{L} \cdot \text{h}^{-1}.$$

2. La variation d'enthalpie du réacteur pendant dt est

$$dH = \Delta_r H^\circ d\xi.$$

La puissance sortante vaut

$$\mathcal{P}_{th} = -\frac{dH}{dt} = -\Delta_r H^\circ \frac{d\xi}{dt}$$

soit avec la vitesse de réaction

$$\mathcal{P}_{th} = -\Delta_r H^\circ r V = -\Delta_r H^\circ \frac{\alpha Q[A]_e}{2}$$

d'où

$$\Delta_r H^\circ = -\frac{2\mathcal{P}_{th}}{\alpha Q[A]_e}.$$

On calcule

$$\Delta_r H^\circ = -\frac{2 \times 22}{0,85 \times 45 \times 0,7} = -1,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

3. La puissance évacuée est $\mathcal{P}_{th} = KS(T_{int} - T_{ext})$, d'où

$$S = \frac{P_{th}}{K(T_{int} - T_{ext})} = \frac{22 \times 10^3 / 3600}{5 \times (60 - 20)}$$

soit $S = 2,0 \times 10^2 \text{ cm}^2$.

4 — Choix d'un réacteur

1. Le débit volumique total est donné par

$$Q = Q_A + Q_B + Q_I = \frac{F_A^\circ M_A}{\rho_A} + \frac{F_B^\circ M_B}{\rho_B} + \frac{F_I^\circ M_I}{\rho_I}.$$

On calcule $Q = 368 + 215,73 + 336,84$ soit

$$Q = 920,57 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}.$$

2. On calcule la constante de vitesse à la température du réacteur :

$$k = 2,225 \exp\left(-\frac{47000}{8,314 \times 303,15}\right)$$

soit $k = 344,71 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

La concentration en A en sortie est donnée par le bilan

$$Q[A] = Q[A]^\circ - r V_{RAC} = Q[A]^\circ - k V_{RAC} [A]^2$$

d'où

$$k[A]^2 V_{RAC} = Q([A]^\circ - [A]) = Q\alpha[A]^\circ.$$

On a donc

$$V_{RAC} = \frac{Q\alpha[A]^\circ}{k[A]^2} = \frac{Q\alpha[A]^\circ}{k(1 - \alpha)^2 ([A]^\circ)^2}$$

soit

$$V_{RAC} = \frac{Q\alpha}{k(1 - \alpha)^2 [A]^\circ}.$$

On calcule $V_{RAC} = \frac{950,57 \times 0,8}{344,71 \times (0,2)^2 \times 8,69}$ soit

$$V_{RAC} = 6,16 \text{ L}.$$

3. On fait un bilan de matière pour une tranche dx de volume dV :

$$F_A(x + dx) = F_A - r dV$$

soit

$$F_A(x + dx) - F_A = dF_A = -r dV = -k[A]^2 dV.$$

Comme $F_A = Q[A]$, on a

$$Qd[A] = -k[A]^2 dV$$

d'où

$$dV = -\frac{Q d[A]}{k [A]^2}.$$

Intégrons entre l'entrée et la sortie du réacteur piston :

$$V = \frac{Q}{k} \left(\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]^\circ} \right) = \frac{Q}{k} \left(\frac{1}{(1-\alpha)[A]^\circ} - \frac{1}{[A]^\circ} \right) = \frac{Q\alpha}{k(1-\alpha)[A]^\circ}.$$

On remarque que $V = (1-\alpha)V_{\text{RAC}}$. On calcule

$$V = 1,23 \text{ L}.$$

Le réacteur piston a un plus petit volume que le RAC pour un taux de conversion identique en sortie.