

Thermochimie Procédés industriels : aspects cinétiques et thermodynamiques

1 — D'un protocole de laboratoire à un procédé industriel

Optimiser un procédé de transformation des matières premières en produits fonctionnels :

- coûts;
- rendement.

1.1 Opérations unitaires d'un procédé

Un procédé est une succession d'opérations unitaires, qui se classent en trois familles :

- acheminement et préparation (broyage, transport...);
- transformations chimiques en réacteurs;
- séparation et purification des produits (recyclage...).

On peut représenter un procédé schématique de plusieurs façons.

Schéma block (*block flow diagram*)

Représentation simplifiée du principe. Les opérations sont représentées par des blocs, les flux par des flèches.

Exemple pour la production du benzène :

DIAPO 1

Schéma de synthèse (*flow sheet*)

Les flux sont numérotés.

Les appareils sont représentés avec un code à 4 caractères : symbole, numéro zone, numéro appareil.

DIAPO 2

lettre code	type d'appareil
R	réacteur
C	colonne
E	échangeur
K	compresseur
P	pompe
TK	stockage

Exemple : **DIAPO 3**

1.2 Procédés discontinus ou continus

On distingue deux types de procédés :

Procédé discontinu (*batch reactor*) **DIAPO 4**

Trois étapes successives : remplissage, réaction, vidange.

Adapté au laboratoire (phase d'essai), ou à la synthèse de produits à haute valeur ajoutée (pharmacie de pointe).

Constitué d'un récipient (acier, inox, verre) de 1 à 15 000 L, d'un agitateur, d'un système de chauffage/re-froidissement. **DIAPO 5 et 6**

Il est très facile de passer d'un procédé à un autre.

- La variable pertinente est le temps : évolution des concentrations dans le réacteur, début et fin de réaction.

Procédé continu (RAC) **DIAPO 7**

On alimente le réacteur et on soutire les produits en continu.

Adapté à la production de grandes quantités, en chimie lourde, pétrochimie, plastique, papier.

DIAPO 8 et 9

Système adapté à un type de production, de conception complexe.

- La variable pertinente est l'espace : composition à l'entrée et à la sortie du réacteur. On est le plus souvent en régime stationnaire.

2 — Procédé continu en régime stationnaire

2.1 Débit de matière en masse

Débit massique en entrée : $D_{m,e}$.

Débit massique en sortie : $D_{m,s}$.

En régime stationnaire, le bilan de masse conduit à

$$D_{m,s} = D_{m,e}.$$

► Si on a plusieurs espèces A_i en entrée et en sortie, on a les débits globaux en entrée et en sortie

$$D_{m,e} = \sum_{A_i} D_{m,e}(A_i) \quad \text{et} \quad D_{m,s} = \sum_{A_i} D_{m,s}(A_i).$$

On note Q_e et Q_s les débits volumiques entrant et sortant. On a $D_{m,e} = \mu_e Q_e$ et $D_{m,s} = \mu_s Q_s$.

► *A priori* le débit volumique n'est pas conservé en régime stationnaire; il l'est pour des fluides incompressibles.

Exemple

Distillation (séparation de constituants d'un mélange liquide).

Entrée : débit massique $A = 2,78 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$, solution 47,1 % en masse d'éthanol.

Sorties : – distillat avec débit massique $D = 1,34 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ et 90,7 % en masse d'éthanol;

– en bas de colonne avec débit massique B et fraction massique w en éthanol.

Déterminer B et w .

Conservation débit massique $A = D + B$ d'où $B = 1,44 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$.

Conservation de masse d'éthanol : $0,471A = 0,907D + wB$, d'où $w = 0,065 = 6,5 \%$.

2.2 Débit de matière en quantité de matière

Le débit molaire en espèce A est noté $F(A)$, en $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$.

La quantité d'espèce A qui entre pendant dt est $\delta n_e(A) = F_e(A) dt$.

La quantité d'espèce A qui sort pendant dt est $\delta n_s(A) = F_s(A) dt$.

Soit Q_e le débit volumique entrant, et $[A]_e$ la concentration molaire en

Pendant dt il entre le volume $\delta V = Q_e dt$, contenant la quantité

$$\delta n_e(A) = [A]_e \delta V = [A]_e Q_e dt = F_e(A) dt.$$

On a donc

$$F_e(A) = [A]_e Q_e \quad \text{et} \quad F_s(A) = [A]_s Q_s.$$

2.3 Bilan de matière

Soit A une espèce participant à une réaction chimique. Pendant dt , on note $\delta n(A)_{\text{réac}}$ la quantité *algébriquement consommée* par la réaction : $\delta n(A)_{\text{réac}} > 0$ si A est un réactif et $\delta n(A)_{\text{réac}} < 0$ si A est un produit.

Variation de la quantité de A dans le réacteur entre t et $t + dt$:

$$dn_A = n_A(t + dt) - n_A(t) = \delta n_e(A) - \delta n_s(A) - \delta n(A)_{\text{réac}} = \left([A]_e Q_e - [A]_s Q_s - \frac{\delta n(A)_{\text{réac}}}{dt} \right) dt.$$

En régime stationnaire, on a $dn_A = 0$, d'où

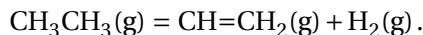
$$[A]_s Q_s = [A]_e Q_e - \left(\frac{\delta n(A)}{dt} \right)_{\text{réac}}.$$

En terme de flux molaires, on peut écrire

$$F_s(A) = F_e(A) - \left(\frac{\delta n(A)}{dt} \right)_{\text{réac}}.$$

Exemple

On considère la réaction en phase gazeuse



La température à l'entrée du réacteur est de 25 °C, la pression de 1 bar. Le débit volumique en entrée est $Q_e = 1,0 \text{ L} \cdot \text{s}^{-1}$. On considère les gaz parfaits.

1. Calculer le débit molaire et le débit massique de l'éthane en entrée.

Pendant dt il entre le volume $\delta V = Q_e dt$, soit la quantité $\delta n_e = \frac{P \delta V}{RT_e} = \frac{Q_e P}{RT_e} dt$.

Le débit molaire est défini par $\delta n_e = F_e dt$, d'où $F_e = \frac{Q_e P_e}{RT_e}$. On a $F_e = \frac{10^{-3} \times 10^5}{8,314 \times 293}$, soit $F_e = 41 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$.

2. La réaction a lieu à 1000 K et 75 % du réactif initial a réagi. Exprimer les débits molaires en sortie des différents constituants.

Tableau d'avancement pour le système, avec les débits molaires. Le taux de conversion de l'éthanol est $X = 0,75$.

	CH_3CH_3	=	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	+	H_2
entrée	$F_e(\text{éthane})$		0		0
sortie	$F_e(\text{éthane})(1 - X)$		$F_e(\text{éthane})X$		$F_e(\text{éthane})X$

On calcule les débits molaires en sortie :

$$F_s(\text{CH}_3\text{CH}_3) = 10,3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}; \quad F_s(\text{CH}_2\text{CH}_2) = F_s(\text{H}_2) = 30,7 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}.$$

► On peut obtenir le débit massique de chaque espèce selon $D_m = MF$, où M est sa masse molaire.

3 — Cinétique de transformations en réacteur ouvert

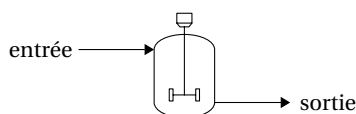
3.1 Modèle du réacteur parfaitement agité continu (RPAC)

Réacteur parfaitement agité :

- les réactifs sont introduits avec un débit constant;
- **la composition du milieu réactionnel est uniforme;**
- **on prélève en sortie du réacteur un fluide ayant même composition que le mélange réactionnel;**
- on considère les débits volumiques égaux à l'entrée et à la sortie;
- la température du milieu réactionnel est uniforme.

- $Q_e = Q_s = Q$, même si on a des constituants gazeux (c'est un modèle).
- Parfaitement agité : composition uniforme, que l'on récupère en sortie.
- En régime stationnaire, on a conservation du débit massique : $D_{m,e} = D_{m,s} = D_m$.

Représentation d'un réacteur parfaitement agité continu (RPAC) :



3.2 Taux de conversion d'un réactif

Le bilan de matière sur une espèce A s'écrit

$$[A]_s Q = [A]_e Q - \left(\frac{\delta n(A)}{dt} \right)_{\text{réac}}.$$

On définit le taux de conversion du réactif A comme le rapport de la quantité ayant réagi sur la quantité entrant pendant dt :

$$\alpha(A) = \frac{\delta n(A)_{\text{réac}}}{\delta n_e(A)}.$$

D'après le bilan en régime stationnaire

$$\delta n(A)_{\text{réac}} = \delta n_e(A) - \delta n_s(A),$$

on a

$$\alpha(A) = \frac{\delta n_e(A) - \delta n_s(A)}{\delta n_e(A)} = \frac{F_e(A) - F_s(A)}{F_e(A)}.$$

Avec $Q_e = Q_s = Q$, on obtient

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

On obtient la concentration en A en sortie de réacteur par rapport à la concentration en entrée de réacteur :

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

- Le taux de conversion est une grandeur sans dimension qui prend ses valeurs entre 0 (A ne réagit pas du tout) et 1 (la totalité de A a réagi).

3.3 Temps de passage

Le temps de passage est défini comme le temps mis pour renouveler un volume de réactif égal au volume V du réacteur :

$$\tau = \frac{V}{Q}.$$

- S'il n'y a pas de variation du débit volumique au sein du réacteur, alors cela correspond au temps moyen qu'une particule de fluide passe dans le réacteur.

3.4 Dimensionnement d'un réacteur

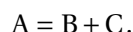
Les réactifs réagissent d'autant plus qu'ils restent longtemps dans le réacteur, c'est-à-dire que le temps de passage est long.

Le problème est que ça demande un débit volumique Q faible, donc une faible productivité volumique (problème de coût), ou un réacteur de grand volume V . Il s'agit de trouver un compromis entre le dimensionnement du réacteur et le taux de conversion. L'étude dépend de la loi de vitesse de la réaction.

La vitesse de réaction est définie par

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

Considérons le réactif A, consommé lors de la réaction



Variation de sa quantité pendant dt : $dn(A) = -d\xi < 0$, d'où la vitesse de réaction

$$r = -\frac{1}{V} \frac{dn(A)}{dt}.$$

On note $\delta n(A)_{\text{réac}} = -dn(A)$ la quantité (positive) qui a réagi pendant dt , d'où

$$\left(\frac{\delta n(A)}{dt} \right)_{\text{réac}} = rV = r\tau Q.$$

Le bilan de matière pour ce réactif s'écrit

$$Q[A]_s = Q[A]_e - r\tau Q$$

soit

$$[A]_s = [A]_e - r\tau.$$

En fonction du taux de conversion, on a $[A]_s = (1 - \alpha(A))[A]_e$, d'où

$$(1 - \alpha(A))[A]_e = [A]_e - r\tau.$$

Le temps de passage est donc donné par

$$\tau = \frac{[A]_e}{r} \alpha(A).$$

- Le temps de passage croît avec le taux de conversion souhaité en sortie (plus on veut un taux élevé, plus les réactifs doivent rester longtemps dans le réacteur).
- Le temps de passage décroît quand la vitesse de réaction r augmente, ce qui est logique.

Il faut connaître la loi de vitesse r pour pousser l'étude.

Cinétique d'ordre zéro

La vitesse de réaction ne dépend pas de la concentration en réactif : $r = k$, d'où

$$\tau = \frac{[A]_e}{k} \alpha(A).$$

Le taux de conversion est proportionnel au temps de passage.

Cinétique d'ordre un

La vitesse dépend de la concentration **dans le réacteur**, qui est égale à la concentration **de sortie** pour un RPAC, soit $r = k[A]_s$. On a alors

$$\tau = \frac{1}{k} \frac{[A]_e}{[A]_s} \alpha(A) = \frac{1}{k} \frac{\alpha(A)}{1 - \alpha(A)}.$$

Le taux de conversion vaut alors

$$\alpha(A) = \frac{k\tau}{1 + k\tau}.$$

- On a relié le taux de conversion en sortie du réacteur au temps de passage.

Le volume du réacteur est donné par

$$V = \tau Q = \frac{Q}{k} \frac{\alpha(A)}{1 - \alpha(A)}.$$

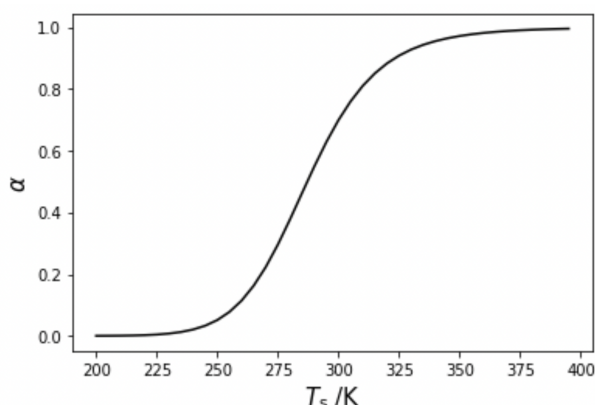
3.5 Influence de la température (cinétique d'ordre un)

La constante d'équilibre suit la loi d'Arrhénius $k = B \exp\left(-\frac{E_a}{RT_s}\right)$.

En reprenant l'exemple précédent de la cinétique d'ordre un, le taux de conversion est donné par

$$\alpha(A) = \frac{\tau B \exp\left(-\frac{E_a}{RT_s}\right)}{1 + \tau B \exp\left(-\frac{E_a}{RT_s}\right)}.$$

Allure de la courbe :



- Quand la température est faible, la vitesse est si faible que le taux de conversion est quasi nul.
- Quand la température est élevée, le taux de conversion augmente, et tend vers 1 quand la vitesse est tellement grande que tous les réactifs sont convertis instantanément dès qu'ils entrent dans le réacteur.

4 — Modèle du réacteur chimique en écoulement piston

4.1 Modèle du réacteur piston isotherme

Un réacteur à écoulement piston est un réacteur tubulaire de longueur L et de section S , fonctionnant en continu. La réaction se produit tout au long du réacteur : la composition du mélange évolue en fonction de la position dans le tube.

Dans le piston, la matière progresse par tranches parallèles, comme un piston dans un cylindre. Les tranches n'échangent pas de matière entre elles : on peut alors considérer chaque tranche comme un RCPA de longueur dx et de section S .

Représentation d'un réacteur piston :



Modèle adopté :

- la réaction a lieu dans une canalisation dans laquelle on injecte les réactifs en continu;
- l'écoulement est stationnaire dans le réacteur : la composition d'une tranche élémentaire ne varie pas au cours du temps;
- l'écoulement est unidimensionnel dans le réacteur;
- on prélève en sortie du réacteur un débit constant de fluide ayant la composition du mélange réactionnel à l'extrémité du tube;
- on considère les débits volumiques égaux à l'entrée et à la sortie;
- la température est constante tout au long du réacteur.

4.2 Bilan de matière pour une espèce chimique

On considère toujours l'exemple $A = B + C$.

La concentration de l'espèce A dépend de l'abscisse le long du réacteur : $[A](x)$. L'entrée est en $x = 0$, la sortie en $x = L$. Le volume du réacteur est $V = SL$.

On considère une tranche comprise entre x et $x + dx$, de volume $dV = S dx$, contenant $\delta n(A)$ mole de l'espèce A. En régime stationnaire, cette quantité varie de

$$d(\delta n(A)) = 0 = F_A(x) dt - F_A(x + dx) dt - \delta n(A)_{\text{réac}}$$

On a déjà établi la quantité réagissant pendant dt :

$$\delta n(A)_{\text{réac}} = r dV dt.$$

Comme $F_A(x) = [A](x)Q$, on a

$$\delta n(A)_{\text{réac}} = F_A(x) dt - F_A(x + dx) dt = ([A](x) - [A](x + dx)) Q dt = -d[A] Q dt,$$

d'où $d[A] Q dt = -r dV dt$; on a donc

$$Q d[A] = -r dV.$$

Soit $\alpha_A(x)$ le taux de conversion de l'espèce A entre l'entrée et l'abscisse x . On a

$$[A](x) = [A]_e [1 - \alpha_A(x)],$$

soit en différenciant

$$d[A] = -[A]_e d\alpha_A.$$

On a donc

$$Q[A]_e d\alpha_A = r dV$$

On en déduit le volume total en intégrant entre l'entrée, où le taux de conversion vaut $\alpha_A(x = 0) = 0$ et la sortie où il vaut $\alpha_{A,s}$:

$$V = [A]_e Q \int_0^{\alpha_{A,s}} \frac{d\alpha_A}{r}.$$

- La constante k de la vitesse de réaction dépend de la température selon la loi d'Arrhenius $k(T) = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right)$. L'hypothèse du piston isotherme permet de considérer que r ne dépend que de la concentration $[A](x)$ le long du tube.

Cinétique d'ordre un

On a $r = k[A](x) = k[A]_e(1 - \alpha_A)$ d'où

$$V = [A]_e Q \int_0^{\alpha_{A,s}} \frac{d\alpha_A}{k[A]_e(1 - \alpha_A)}.$$

Le temps de passage $\tau = V/Q$ est alors donné par

$$\tau = \frac{1}{k} \int_0^{\alpha_{A,s}} \frac{d\alpha_A}{1 - \alpha_A} = -\frac{1}{k} \left[\ln(1 - \alpha_A) \right]_0^{\alpha_{A,s}}$$

d'où

$$k\tau = -\ln(1 - \alpha_{A,s}).$$

Le volume du réacteur est $V = -\frac{Q}{k} \ln(1 - \alpha_{A,s})$.

Cinétique d'ordre deux

On a $r = k[A]^2 = k[A]_e^2(1 - \alpha_A)^2$ d'où

$$\tau = \frac{1}{k[A]_e} \int_0^{\alpha_{A,s}} \frac{d\alpha_A}{(1 - \alpha_A)^2} = \frac{1}{k[A]_e} \left[\frac{1}{1 - \alpha_A} \right]_0^{\alpha_{A,s}} = \frac{1}{k[A]_e} \left(\frac{1}{1 - \alpha_{A,s}} - 1 \right) = \frac{1}{k[A]_e} \frac{\alpha_{A,s}}{1 - \alpha_{A,s}}$$

d'où

$$[A]_e k\tau = \frac{\alpha_{A,s}}{1 - \alpha_{A,s}}.$$

Le volume du réacteur est $V = \frac{Q}{[A]_e k} \frac{\alpha_{A,s}}{(1 - \alpha_{A,s})}$.

5 — Étude énergétique d'un RPAC

5.1 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 α ; à la sortie $[A]_s = [A]_e(1 - \alpha)$;
- masse volumique μ et capacité thermique massique c_p du milieu indépendants de la composition¹ ;
- 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 δm qui rentre dans le réacteur pendant dt , à la température T_e ;

à l'instant $t + dt$ constitué du réacteur et de la masse δm qui sort dans le réacteur pendant dt , 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.

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

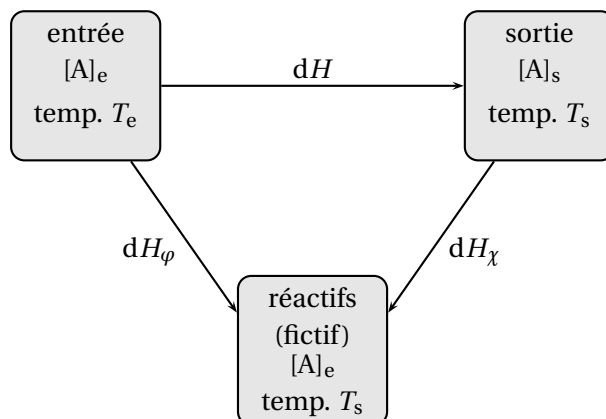
$$dH = H(t + dt) - H(t) = (H_{réac} + \delta H_s) - (H_{réac} + \delta H_e) = \delta H_s - \delta H_e$$

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 δm 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 δm 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 .



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

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

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

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

5.2 Fonctionnement adiabatique

5.2.1 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 α 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 :

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

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) :

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

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

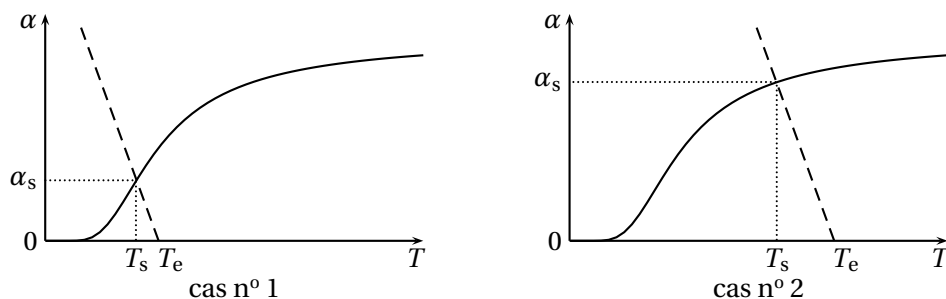
$$\alpha_{cin}(T) = \frac{A\tau \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)}{1 + A\tau \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)} \quad \text{et} \quad \alpha_{th}(T) = -\frac{\mu c_p (T - T_e)}{[A]^e \Delta_r H^\circ}.$$

Leur intersection donne le point de fonctionnement (α_s, T_s) du réacteur.

5.3 Cas d'une réaction endothermique

La courbe α_{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

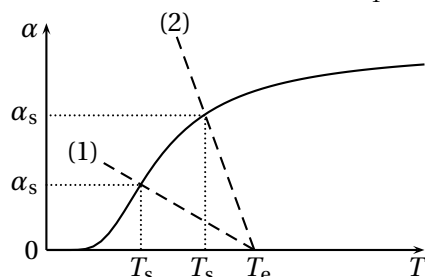
La température d'entrée est faible : la température de sortie, à laquelle s'effectue la réaction, est encore plus faible ; la cinétique étant alors lente, le taux de conversion est faible.

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

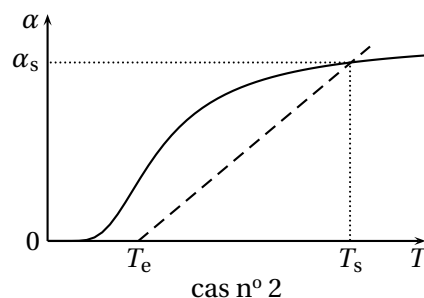
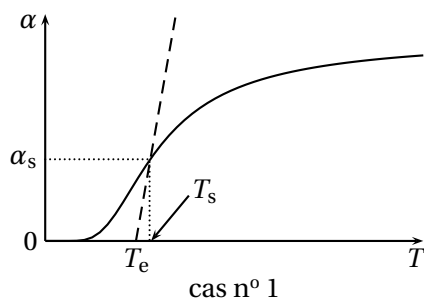
La pente de la droite est proportionnelle à $1/\Delta_r H^\circ$. Considérons $\Delta_r H_1^\circ > \Delta_r H_2^\circ$.



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.

5.3.1 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**

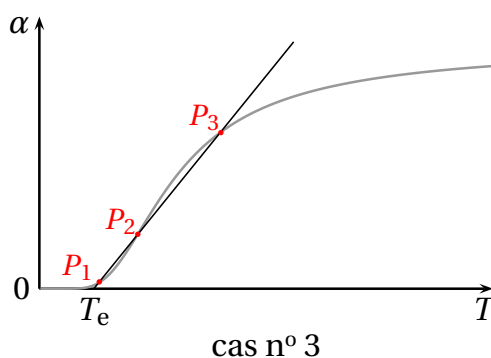
La réaction peu exothermique : $|\Delta_r H^\circ|$ est faible. La température de sortie est peu supérieure à la température d'entrée. La transformation reste assez lente et le taux de conversion est peu élevé.

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

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

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 α_{cin} augmente moins vite que celle de α_{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 α_{cin} augmente plus vite que celle de α_{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 .

5.4 Fonctionnement en présence d'un flux thermique

5.4.1 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) :

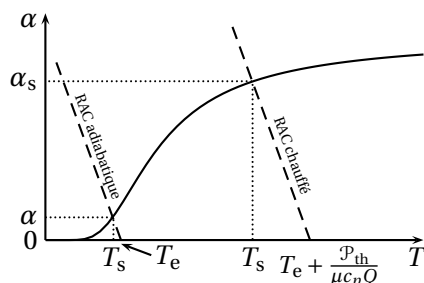
$$\alpha_{\text{th}}(T) = \frac{\mathcal{P}_{\text{th}}}{Q[A]_e \Delta_r H^\circ} - \frac{\mu c_p}{[A]_e \Delta_r H^\circ} (T - T_e). \quad (10)$$

5.4.2 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.

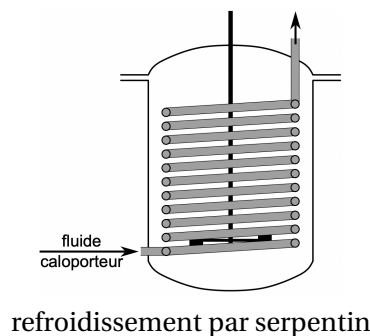
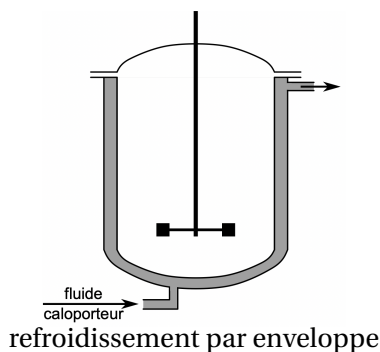
Il convient alors d'apporter de l'énergie thermique pour compenser l'énergie consommée par la réaction, soit $\mathcal{P}_{\text{th}} > 0$. Cet apport d'énergie se fait au moyen de résistances chauffantes, donnant un terme constant $\mathcal{P}_{\text{th}} = RI^2$ par effet Joule.

Par rapport au cas adiabatique décrit par (9), la droite $\alpha_{\text{th}}(T)$ 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.



5.4.3 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 produite par la réaction à l'aide d'un échangeur thermique : une enveloppe ou un serpentin 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

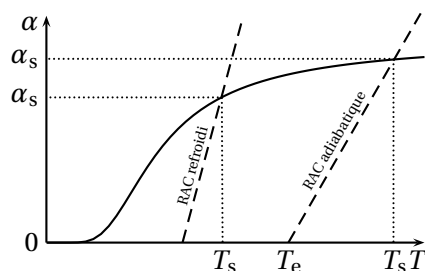
$$\alpha_{th}(T) = -\frac{hS(T - T_0)}{Q[A]_e \Delta_r H^\circ} - \frac{\mu c_p}{[A]_e \Delta_r H^\circ} (T - T_e),$$

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.