

PROCEDES EN REACTEURS OUVERTS :	2
ETUDE CINETIQUE ET THERMODYNAMIQUE	2

I-OBJECTIFS : LE GENIE CHIMIQUE 2

II. OUTIL MATHEMATIQUE POUR LE BILAN DE MATIERE CINETIQUE : EQUATION DE DAMKÖHLER..... 4

1- Application au Réacteur fermé (parfaitement agité) : 4

2- Application au Réacteur Continu (ouvert) Parfaitement Agité (RCPA)..... 5

2-A DESCRIPTION DU MODELE RCPA 5

2-B ETUDE MATHEMATIQUE GENERALE..... 5

2-C REACTION D'ORDRE 1 EN RCPA..... 5

2-B REACTION D'ORDRE 2 EN RCPA 6

3- Application réacteur piston ou RP, en quantité de matière..... 7

3-A LA DESCRIPTION DU MODELE 7

3-B L'ETUDE MATHEMATIQUE GENERALE 7

3-C CAS D'UNE REACTION D'ORDRE 1 8

3-D COMPARAISON DE L'EFFICACITE D'UN RCPA ET D'UN RP DE MEME DIMENSION 9

III- INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DU REACTEUR ISOTHERME SUR LE TAUX DE CONVERSION..... 10

1- Rappel sur les expressions des taux de conversion selon les réacteurs 10

CAS DU RPAC CAS DU RP 10

2- Tracés des fonctions $X=f(\tau)$ et $X=f(T)$ 10

IV- OUTIL MATHEMATIQUE POUR LE BILAN ENERGETIQUE EN RCPA..... 11

1- Le modèle RCPA, pour un bilan énergétique..... 11

2- Le premier principe appliqué au RCPA : équation thermochimique 11

3- Etude du fonctionnement adiabatique du RCPA, pour une réaction d'ordre 1 12

3-A REACTION ENDOTHERMIQUE ($\Delta_R H^\circ > 0$) 13

3-B REACTION EXOTHERMIQUE ($\Delta_R H^\circ < 0$) 14

4- Fonctionnement en présence d'un flux thermique..... 16

4-A TRANSFORMATION ENDOTHERMIQUE $\Rightarrow \mathcal{P}_{TH} > 0$ 16

4-A TRANSFORMATION EXOTHERMIQUE $\Rightarrow \mathcal{P}_{TH} < 0$ 17

EXERCICES	19
------------------------	-----------

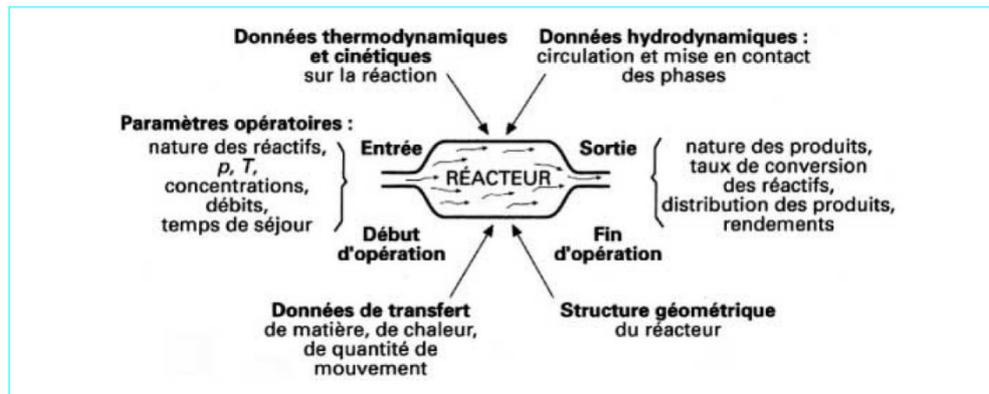
PROCEDES EN REACTEURS OUVERTS : ETUDE CINETIQUE ET THERMODYNAMIQUE

I-OBJECTIFS : LE GENIE CHIMIQUE

Le génie des procédés est la science de l'ingénieur dont l'objet est la mise en œuvre **optimale** des procédés de transformation des matières premières en produits fonctionnels.

Plus spécifique du génie de la réaction chimique (ou génie chimique), il s'agit d'optimiser les réacteurs chimiques : l'amélioration de quelques points de conception du réacteur peut se traduire par un abaissement notable des coûts (investissement, matière et énergie) pour un rendement optimal.

En particulier le passage d'une production discontinue à une production continue peut s'avérer particulièrement rentable. Les réacteurs ouverts sont la solution .



1-Opérations unitaires d'un procédé

Un procédé est la succession de différentes opérations à effectuer pour passer des matières premières au produit élaboré prêt à être livré. Chaque opération est appelée opération unitaire. La description du procédé apparaît sous forme d'un schéma légendé qui indique la succession effectuée.

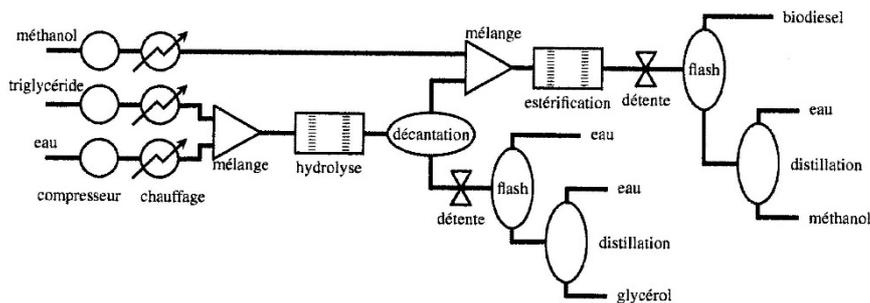
On distingue 3 grandes catégories d'opérations unitaires :

- Acheminement et préparation
- **Transformation chimique en réacteur**
- **Séparation et purification**, conditionnement, recyclage...

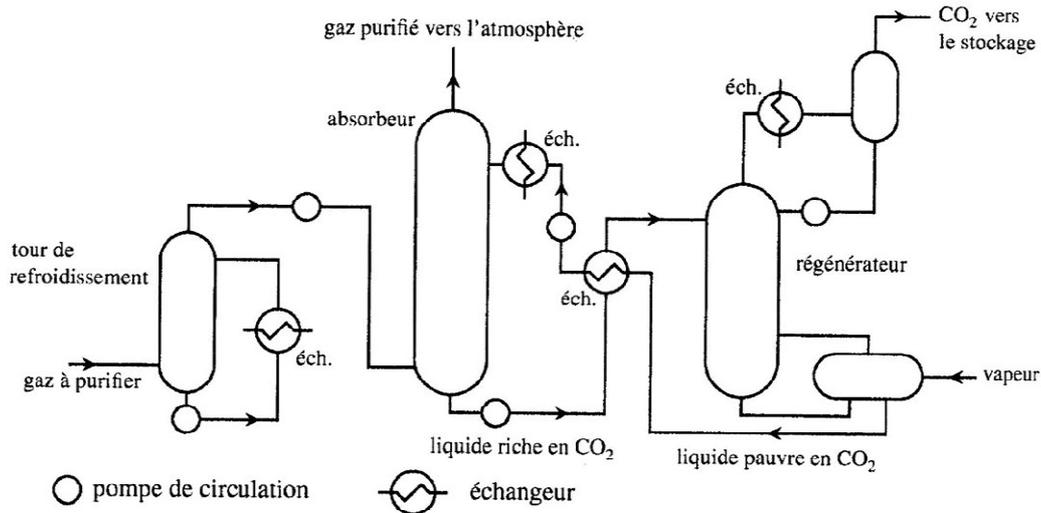
La nature des opérations unitaires est très variée dans les technologies mises en œuvre.

2-Exemples de schémas de production

SYNTHESE D'UN BIODIESEL

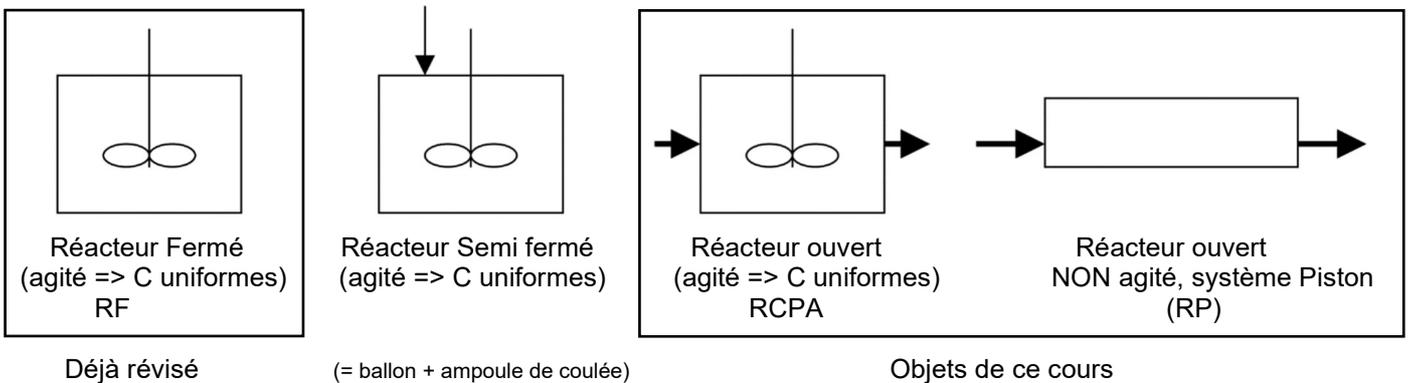


PIEGEAGE DE DIOXYDE DE CARBONE



3- Différents types de réacteurs

Dans le cadre de votre cours de cinétique, modeste, il s'agit d'étudier la **cinétique des réactions chimiques**, dans **3 types de réacteurs** chimiques **idéaux** : les réacteurs **fermés** (RF), les réacteurs continus parfaitement agités (RCPA), et réacteurs PISTON (RP) qui sont deux réacteurs **ouverts** :



Dans le cadre de votre cours de thermodynamique, vous avez appris qu'un système en réaction dans une enceinte adiabatique voit sa température évoluer, par récupération par le système, de la chaleur dégagée.

Par ailleurs, la loi d'Arrhénius nous apprend que la constante de vitesse évolue avec la température, ce qui accélère les réactions, qui dégagent alors leur énergie plus rapidement...On devine le risque majeur d'emballement !

L'objectif sera d'établir des BILANS de **matière**, et **chaleur** entre l'entrée et la sortie du réacteur (ou dans le réacteur si celui-ci est fermé) pour juger de la qualité de la transformation en fonction des paramètres du réacteur, juger de l'élévation de température, pour pouvoir adapter au mieux les réacteurs de production. On se rapproche du travail de génie chimique d'un ingénieur qui doit concevoir / améliorer un procédé.

II. OUTIL MATHEMATIQUE POUR LE BILAN DE MATIERE CINETIQUE : EQUATION DE DAMKÖHLER

On s'intéresse à une espèce A choisie parmi celles qui sont présentes, pour son évolution

dans un **réacteur ISOTHERME**, pour tout ce qui concerne ce § .

L'équation qui traduit le bilan de matière dans tout type de réacteurs idéaux est l'équation suivante, exprimée pour un constituant A_j quelconque du système : (Damköhler , 1936)

$$\begin{aligned}
 & \text{[Débit Entrant de A]} + \text{[Débit de réaction de A]} - \text{[Débit Sortant de A]} = \text{[Débit d'accumulation de A]} \\
 & \left(\frac{dn_A}{dt}\right)_e + \left(\frac{dn_A}{dt}\right)_{\text{réaction}} - \left(\frac{dn_A}{dt}\right)_s = \left(\frac{dn_A}{dt}\right)_{\text{global}} \quad \text{en mol.s}^{-1} \\
 & \text{(flux entrant)} \quad \quad \quad \text{(vitesse molaire de (R))} \quad \quad \quad \text{(flux sortant)} \quad \quad \quad \text{(variation globale)}
 \end{aligned}$$

Lié au **mouvement physique** de matière entrante dans le réacteur.

Outils de mesure :

Débit volumique >0 :

$$\left(\frac{dV}{dt}\right)_e$$

D_{Ve} en m³.s⁻¹ ou L.s⁻¹

=> Débit de matière >0
Ou **Flux de matière >0**

$$F_{eA} = \left(\frac{dn_A}{dt}\right)_e$$

F_{eA} = D_{Ve} x C_{Ae}
en mol.s⁻¹

indiqué e pour entrant

Lié à la **transformation chimique**, et à sa **vitesse**,
ou

Débit spécifique de transformation,

Outils de mesure :

Vitesse spécifique

>0 ou <0

$$\frac{d[A]}{dt} \quad \text{en mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

Avec $\frac{d[A]}{dt} = \sum \bar{v}_A \cdot v_i$
où v_i est la vitesse volumique d'une réaction dans laquelle A est transformé.

Vitesse molaire en mol.s⁻¹
= débit de réaction

$$\frac{dn_A}{dt} = V \cdot \frac{d[A]}{dt}$$

Lié au **mouvement physique** de matière sortante dans le réacteur.

Outils de mesure :

Débit volumique >0 :

$$\left(\frac{dV}{dt}\right)_s$$

D_{Vs} en m³.s⁻¹ ou L.s⁻¹

=> Débit de matière >0
Ou **Flux de matière >0**

$$F_{sA} = \left(\frac{dn_A}{dt}\right)_s$$

F_{sA} = D_{Vs} x C_{As}
en mol.s⁻¹

indiqué s pour sortant

Bilan de variation de qtté de A selon t dans le réacteur.

Outils de mesure :

$$\frac{dn_A}{dt}$$

en mol.s⁻¹

>0
(accumulation)

<0
(épuisement)

=0

(définition du **régime permanent** en système ouvert)

Dans ce cours, on utilisera **Débit** pour le volume de solution en L ou m³.s⁻¹ et **Flux** pour l'espèce étudiée, en mol.s⁻¹.

1- Application au Réacteur fermé (parfaitement agité) :

~~$$[\text{Débit entrant de A}] + [\text{Débit de réaction de A}] - [\text{Débit sortant de A}] = [\text{Débit d'accumulation de A}]$$~~

et l'on retrouve l'expression $V \cdot \frac{d[A]}{dt} = \frac{dn_A}{dt}$ et donc $\frac{d[A]}{dt} = \frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt}$

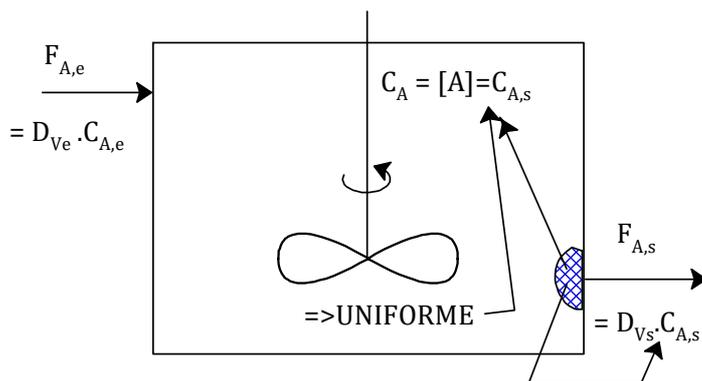
que l'on exploite par $\frac{d[A]}{dt} = \sum \bar{v}_A \cdot v_i$ à développer avec les ordres connus des étapes de mécanisme par exemple.

L'équation précédente est donc bien cohérente avec le travail effectué en cinétique en 1^o année.

2- Application au Réacteur Continu (ouvert) Parfaitement Agité (RCPA)

ou RAC (Réacteur Agité Continu)
ou RPA (Réacteur Parfaitement Agité)

2-A DESCRIPTION DU MODELE RCPA



Le réacteur étant parfaitement agité et homogène, => $[A] = C_A = C_{A,s}$ et en flux continu $D_{Ve} = D_{Vs} = D_V$

NOTATION Abrégée : en cinétique des réacteurs ouverts on note $r_A = \frac{d[A]}{dt}$

2-B ÉTUDE MATHÉMATIQUE GÉNÉRALE

[Débit entrant de A] + [Débit de réaction de A] - [Débit sortant de A] = ~~[Débit d'accumulation de A]~~
en régime permanent

$$\left(\frac{dn_A}{dt}\right)_e + \left(\frac{dn_A}{dt}\right)_{\text{réaction}} - \left(\frac{dn_A}{dt}\right)_s = 0$$

$$+ D_{Ve} \cdot C_{Ae} + V \cdot \frac{d[A]}{dt} - D_{Vs} \cdot C_{As} = 0$$

>0 ou <0

$$\Rightarrow + D_V \cdot C_{Ae} + V \cdot r_A - D_V \cdot C_{As} = 0$$

ce qui entre ce qui est en réaction ce qui sort car permanent

Si des études ordinaires (en réacteur fermé par exemple), ont permis de connaître les expressions des vitesses des réactions $\frac{d[A]}{dt}$ (exemple typique, réaction ayant un ordre $-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^n$) on peut ensuite grâce à cette équation relier $C_{A,s}$ à $C_{A,e}$, l'objectif étant en général que $C_{A,s}$ soit minimal (réactif) ou maximal (produit).

2-C REACTION D'ORDRE 1 EN RCPA

Supposons une transformation simple d'ordre 1 : $A \rightarrow \dots$ $\overset{\text{déf.}}{\mathcal{U}} = -\frac{d[A]}{dt} \overset{\text{notation.}}{=} -r_A \overset{\text{Prop. RCPA}}{=} k \cdot [A] \overset{\text{RCPA}}{=} k \cdot C_{A,s}$

Reprenons l'équation de bilan de matière dans le cas d'un réacteur ouvert :

$$+ D_V \cdot C_{Ae} + V \cdot r_A - D_V \cdot C_{As} = 0 \quad \text{avec} \quad r_A = -\mathcal{U} = -k \cdot C_{A,s}$$

Donc (1) devient : $D_V \cdot C_{Ae} - k \cdot V \cdot C_{A,s} - D_V \cdot C_{A,s} = 0$

$$\text{Donc : } C_{A,s} = \frac{C_{Ae}}{1 + k \frac{V}{D_V}} = \frac{C_{Ae}}{1 + k\tau} \quad \text{avec} \quad \tau = \frac{V}{D_V} \quad (\text{définition de } \tau) \quad \text{unité : s, min, h ...}$$

τ est appelé le **temps de passage** du réacteur. C'est le temps mis pour traiter un volume de réactif égal au volume du réacteur.

Remarque : Si le débit est uniforme dans le réacteur (condition simplificatrice systématique en prépa), c'est aussi le temps dont dispose une molécule A, en moyenne, pour réagir, appelé temps de séjour dans le réacteur, et donc parfois notée τ_s . Retenir que τ et τ_s sont la même valeur.

Commentaires :

La concentration résiduelle de A sera d'autant plus faible (taux de transformation de A d'autant plus grand) que τ sera grand, et donc que le **volume du réacteur sera grand** et le **débit faible**.

=> PROBLEMES... ↑ coûteux ↑ faible productivité

Le résultat peut aussi d'exprimer en fonction du **taux de conversion X de A**, A étant un réactif :

$$X = \frac{\text{quantité convertie}}{\text{quantité initiale}} = \frac{C_{A,e} - C_{A,s}}{C_{A,e}} = 1 - \frac{C_{A,s}}{C_{A,e}} \Rightarrow C_{A,s} = C_{A,e}(1 - X)$$

On peut chercher à exprimer le taux de conversion en fonction des paramètres du réacteur et de la réaction : τ et k.

$$C_{A,s} \stackrel{\text{Ordre 1.}}{=} \frac{C_{A,e}}{1 + k\tau} \Rightarrow \frac{C_{A,s}}{C_{A,e}} \stackrel{\text{déf X}}{=} 1 - X \stackrel{\text{ordre 1}}{=} \frac{1}{1 + k\tau} \Rightarrow X = \frac{k\tau}{1 + k\tau} \quad \text{en ordre 1}$$

NE dépend PAS de C_{Ae} .

Inversement on peut exprimer la caractéristique du réacteur en fonction du taux de conversion souhaité X et de la caractéristique de la réaction k :

$$X = \frac{k\tau}{1 + k\tau} \Rightarrow X(1 + k\tau) = k\tau \Rightarrow \tau = \frac{X}{k(1 - X)} \quad \text{en ordre 1.}$$

Par exemple pour un taux de conversion souhaité de 95%, ($X=0,95$), connaissant la valeur numérique de la constante de vitesse k (exemple $k=10^{-1} \text{ min}^{-1}$) $\Rightarrow \tau = 0,95/(0,1*0,05) = 190 \text{ min}$. Si le volume du réacteur est fixé à par exemple 2000 L (une entreprise qui veut transformer son unité de production d'un système en réacteur fermé, en réacteur ouvert, veut souvent garder les mêmes cuves pour des raisons de coût d'investissement)

$\Rightarrow D_V = V/\tau = 10,5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$

Cela représente un débit a priori acceptable.

2-B REACTION D'ORDRE 2 EN RCPA

Soit une transformation d'ordre 2 : $A + B \rightarrow \dots$

$$v = -\frac{d[A]}{dt} \stackrel{\text{déf.}}{=} -r_A \stackrel{\text{notation}}{=} -r_A \stackrel{\text{prop.}}{=} k \cdot C_A \cdot C_B$$

Soit X le taux de conversion de A (réactif limitant).

Montrer que : $\tau = \frac{I}{kC_{Bo} (1 - X)(1 - \frac{C_{Ao}}{C_{Bo}} X)}$

Soit V_{RP} le volume total du piston, qui permet de faire passer le taux de conversion de la valeur 0 à la valeur X_s en sortie du réacteur piston :

Il suffit d'intégrer l'équation précédente, pour mettre ces valeurs en relation :

$$V_{RP} = \int_{X_e=0}^{X_s} dV = - \int_{X_e=0}^{X_s} \frac{D_V \cdot C_{Ae}}{r_{A,v}} \cdot dX_V \quad \Rightarrow \quad \boxed{\frac{V_{RP}}{D_V} = \tau_{RP} = -C_{Ae} \int_{X_e=0}^{X_s} \frac{dX_V}{r_{A,v}}}$$

Ainsi le temps de passage, caractéristique de la « géométrie » du piston (volume et débit), peut s'exprimer en fonction de la concentration entrante en réactif caractéristique A, et en fonction d'une intégrale en dX_V dépendante de la vitesse de la réaction dans la tranche dV . Cette vitesse pourra elle-même s'exprimer grâce à la propriété éventuellement connue de la réaction (ordre 1 ou 2 ou...) de telle sorte que seule la variable X sera présente dans cette intégrale.

3-C CAS D'UNE REACTION D'ORDRE 1

Supposons une transformation simple d'ordre 1 : $A \rightarrow \dots$ $v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A] = -\frac{dC_{A,V}}{dt} = -r_{A,v} = k \cdot C_{A,V}$

Entrant C_{Ae}
Evol V $C_{Ae}(1-X_V)$ où $\xi = C_{Ae} \cdot X_V$

Ainsi, $r_{A,v} = -k \cdot C_{A,V} = -k \cdot C_{Ae}(1 - X_V)$ que nous pouvons rapporter dans l'intégrale :

$$\boxed{\frac{V_{RP}}{D_V} = \tau_{RP} = -C_{Ae} \int_{X_e=0}^{X_s} \frac{dX_V}{r_{A,v}} = \int_{X_e=0}^{X_s} \frac{dX_V}{k \cdot (1 - X_V)} = \frac{1}{k} \cdot [-\ln(1 - X_V)]_0^{X_s} = -\frac{1}{k} \cdot \ln(1 - X_s)}$$

On peut travailler cette expression : $\Rightarrow \boxed{X_s = 1 - e^{-k \cdot \tau_{RP}}}$

Et revenir aux concentrations $C_{As} = C_{Ae}(1 - X_s) \Rightarrow \boxed{C_{As} = C_{Ae} \cdot e^{-k \cdot \tau_{RP}}}$

Il est intéressant de comparer l'efficacité d'un réacteur piston et d'un réacteur RCPA, de même volume, avec le même débit , pour une même réaction , et des conditions expérimentales identiques :

- $V = 2000L$
- $D_V = 10,5 L \cdot \text{min}^{-1} \Rightarrow \tau = 190 \text{ min}$
- $k = 10^{-1} \text{ min}^{-1}$

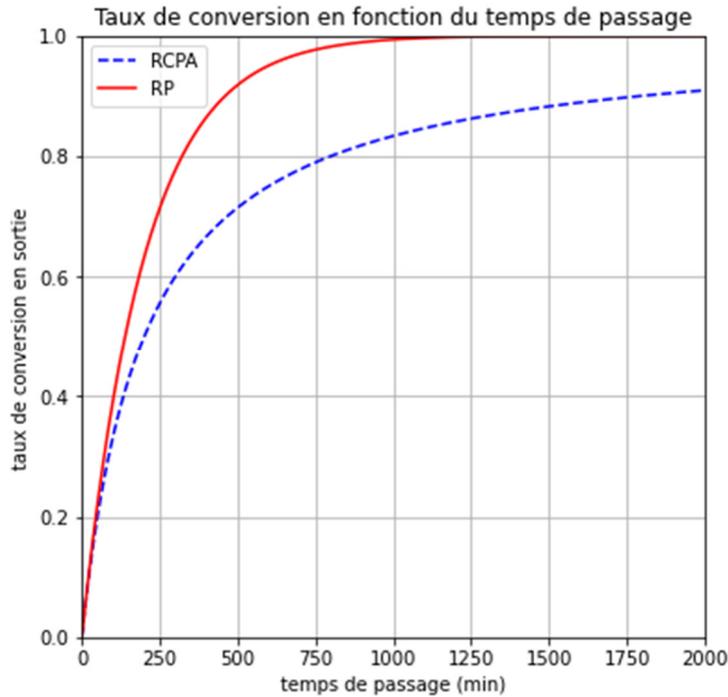
En RCPA, ces conditions correspondaient à $X_s = \frac{k\tau}{1+k\tau} = 0,95$

En RP : $X_s = 1 - e^{-k \cdot \tau} = 1 - e^{-0,1 \cdot 190} = 0,999999 \dots \approx 1$

Où l'on constate la SUPERIORITE d'un RP, de même volume et débit, par rapport à un RCPA , pour un ordre 1.

3-D COMPARAISON DE L'EFFICACITE D'UN RCPA ET D'UN RP DE MEME DIMENSION

En preuve de ce qui a déjà été énoncé sur un exemple particulier, pour un temps de passage unique, on peut à une température donnée, comparer les tracés des taux de conversion en sortie de 2 réacteurs RCPA et RP, à la même température, en fonction de leur « dimension » c'est-à-dire de leur temps de passage.



Rappel : (R) d'ordre 1 =>

$$\text{En RP : } X_s = 1 - e^{-k \cdot \tau_{RP}}$$

$$\text{En RCPA : } X_s = \frac{k\tau}{1+k\tau}$$

(Tracé effectué avec $k=0,005 \text{ min}^{-1}$)

Quel que soit le temps de passage, le taux de conversion en sortie d'un RCPA est inférieur au taux de conversion en sortie d'un RP, pour une réaction d'ordre 1. On peut obtenir un taux de conversion de 1 dans un réacteur piston, ce que l'on ne peut pas faire dans un RCPA, pour cette réaction de constante de vitesse = $0,005 \text{ min}^{-1}$

Remarque : On peut montrer par le calcul que :

- **Pour toutes les réactions d'ordre $n > 0$, le RP est plus performant que le RPAC. Plus n est grand, meilleur est le RP en comparaison du RPAC (ie temps de passage RP < temps de passage RPAC).**
- Pour les réactions d'ordre 0, RP et RPAC ont la même performance (temps de passage identiques)
- Pour les réactions d'ordre $n < 0$ (rare) , RPAC est plus performant que RP

Exercices 4 à 6 : Etudier / Comparer les efficacités de réacteurs et d'association de réacteurs , en quantité de matière.

III- INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DU REACTEUR ISOTHERME SUR LE TAUX DE CONVERSION

Dans ce § , en prenant en exemple le cas d'une **réaction unique d'ordre 1**, nous allons étudier l'influence de la température dans le réacteur, toujours considéré comme **isotherme**.

1- Rappel sur les expressions des taux de conversion selon les réacteurs

Supposons une transformation simple d'ordre 1 : $A \rightarrow \dots \quad v = -\frac{d[A]}{dt} = -r_A = k.[A]$

	A	→	...
EI	C_{Ae}		
E étudié	$C_A = C_{Ae}(1-X)$		où X est le taux de conversion de A

CAS DU RPAC

$$X_s = \frac{k\tau}{1+k\tau}$$

CAS DU RP

$$X_s = 1 - e^{-k\tau}$$

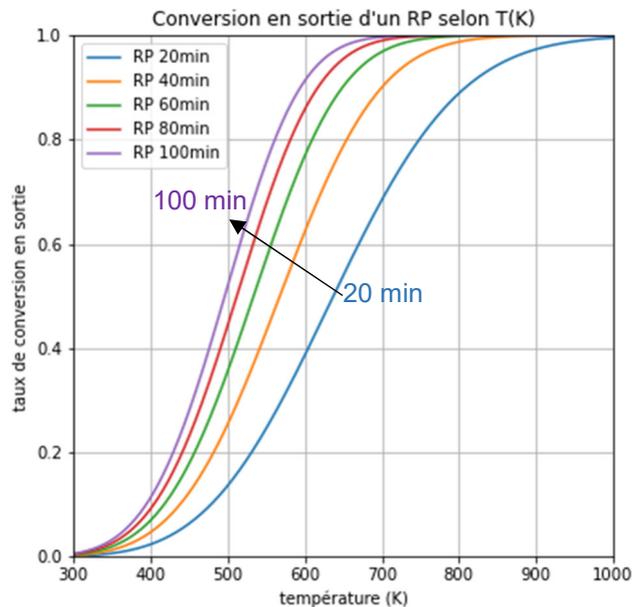
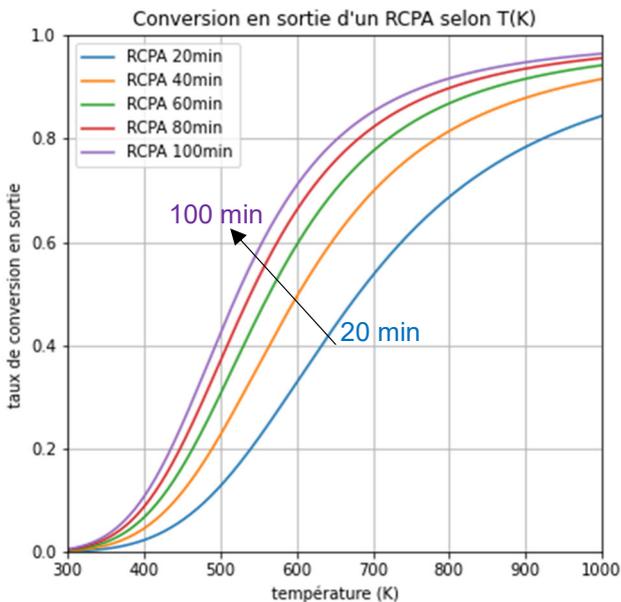
Or les constantes de vitesse dépendent de la température selon la loi d'Arrhénius. : $k(T) = A \cdot e^{\frac{-E}{RT}}$
de sorte que les expressions deviennent , en fonction de T :

$$X_s = \frac{A \cdot e^{\frac{-E}{RT}} \cdot \tau}{1 + A \cdot e^{\frac{-E}{RT}} \cdot \tau}$$

$$X_s = 1 - e^{-A \cdot e^{\frac{-E}{RT}} \cdot \tau}$$

2- Tracés des fonctions X=f(T) à des temps de séjour différents

Pour différents réacteurs (temps de séjours arbitrairement choisis), on trace le taux de conversion en fonction de la température, pour les 2 types de réacteurs ouverts :



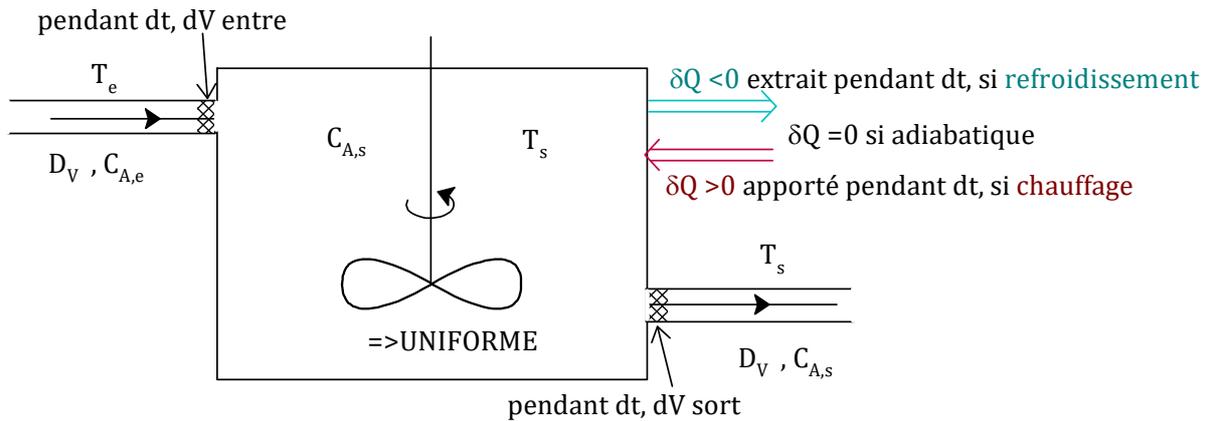
On remarque que la température a un effet majeur sur le taux de conversion obtenu, en RCPA, comme en RP . On remarque toutefois la supériorité (toujours !) du RP, qui permet d'obtenir un taux de conversion de 1, à température raisonnable (700 K), à condition d'avoir un temps de séjour de 100 minutes , ce qui n'est pas négligeable...

En réalité, les réacteurs sont rarement isothermes : le contrôle de la température y est un enjeu clairement démontré ci-dessus. Les conditions choisies sont soit **adiabatique**, soit avec régulation de température, c'est-à-dire **apport extérieur de chaleur**, ou **système de refroidissement** installé, pour extraire de la chaleur du système en réaction.

Ce sont ces conditions nouvelles que nous allons étudier dans le § suivant : Bilans énergétiques nécessaires !

IV- OUTIL MATHEMATIQUE POUR LE BILAN ENERGETIQUE EN RCPA

1- Le modèle RCPA, pour un bilan énergétique



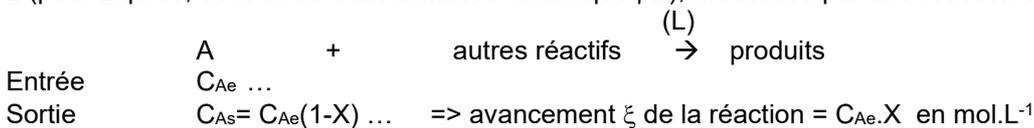
L'hypothèse d'une transformation isotherme est abandonnée : $T_s \neq T_e$. On tiendra compte du caractère endothermique ou exothermique de la transformation, voire de la présence d'un système de refroidissement ou de chauffage.

Dans la mesure où le réacteur est Parfaitement Agité, on en déduit que la seule modification du système pendant dt , provient de l'introduction, pendant dt , du volume dV , contenant la solution d'entrée à la concentration $C_{A,e}$, et à la température T_e , alors que pendant le même temps dt , le même volume dV sort, à une concentration modifiée en $C_{A,s}$, et à la température T_s . Tout se passe comme si la seule modification du système provenait de la transformation d'un volume dV avec variation de concentration et de température.

Néanmoins, en plus, dans le même temps dt , il a été éventuellement échangé avec l'extérieur une chaleur δQ (>0 ou <0), à moins que le réacteur ne soit adiabatique.

2- Le premier principe appliqué au RCPA : équation thermochimique

On envisage qu'il se produit dans le réacteur une transformation chimique, en solution dans un solvant quelconque L (pour Liquide, dont on connaît la masse volumique ρ_L), modélisée par une réaction unique :



On admettra que la capacité calorifique de la solution se réduit à la capacité calorifique du solvant, de sorte que celle-ci ne varie pas lors de la transformation.

Rappel du premier principe :

La chaleur échangé par un système, évoluant à pression constante, est égale à la variation d'enthalpie du système.

$$\delta Q = dH_P$$

Equation obtenue en appliquant ce premier principe au système élémentaire dV , seul concerné par une évolution pendant dt .

Or, en génie chimique, les chaleurs δQ sont gérées par la **puissance thermique** qui est développée par les systèmes de chauffage ou de refroidissement. La puissance thermique est définie par :

$$\mathcal{P}_{th} = \frac{\delta Q}{dt} \text{ en J.s}^{-1}$$

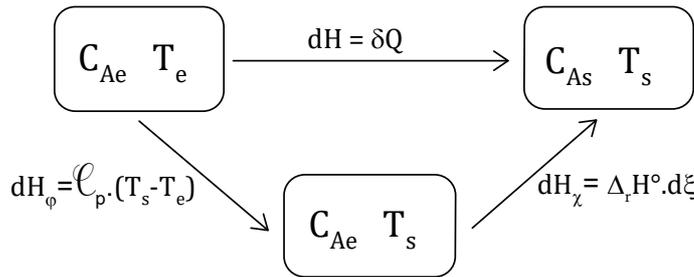
Ainsi, l'équation du premier principe devient, en divisant par dt :

$$\mathcal{P}_{th} = \frac{\delta Q}{dt} = \frac{dH}{dt}$$

(la mention P en indice sera omise : on travaille à P constante dans toute la suite)

dH s'évalue de façon « normale » avec les outils du premier principe.

H étant une fonction d'état, sa variation est indépendante du chemin suivi, donc on peut proposer le chemin suivant pour l'évolution du volume dV :



Avec C_p qui représente la capacité calorifique du volume dV de solvant L.

Les données fournissent :

- $C_{Pw}(L)$ en $J.K^{-1}.kg^{-1}$, la capacité calorifique massique de L
- ρ_L en $kg.L^{-1}$, la masse volumique de L
- Δ_rH° en $J.mol^{-1}$, enthalpie standard de la réaction.
- D_V en $L.s^{-1}$, débit volumique parcourant le système, constant

$$\rho_L = \frac{m}{V} = \frac{dm_L}{dV} \Rightarrow dm_L = \rho_L \cdot dV$$

Ainsi :

$$C_p = dm_L \cdot C_{Pw}(L) = \rho_L \cdot dV \cdot C_{Pw}(L) \Rightarrow dH_\phi = \rho_L \cdot dV \cdot C_{Pw}(L) \cdot (T_s - T_e)$$

$$d\xi = C_{Ae} \cdot X_s \cdot dV \Rightarrow dH_\chi = \Delta_rH^\circ \cdot C_{Ae} \cdot X_s \cdot dV$$

$$\text{Premier principe} \Rightarrow dH = dH_\phi + dH_\chi = dQ = \rho_L \cdot dV \cdot C_{Pw}(L) \cdot (T_s - T_e) + \Delta_rH^\circ \cdot C_{Ae} \cdot X_s \cdot dV$$

$$\text{En divisant par } dt \Rightarrow \frac{\delta Q}{dt} = \mathcal{P}_{th} = (\rho_L \cdot C_{Pw}(L) \cdot (T_s - T_e) + \Delta_rH^\circ \cdot C_{Ae} \cdot X_s) \cdot \frac{dV}{dt}$$

$$\text{Soit } \mathcal{P}_{th} = D_V (\rho_L \cdot C_{Pw}(L) \cdot (T_s - T_e) + \Delta_rH^\circ \cdot C_{Ae} \cdot X_s)$$

ou	$\mathcal{P}_{th} = D_V (\underbrace{\rho_L \cdot C_{Pw}(L) \cdot (T_s - T_e)}_{\mathcal{P}_\phi}) + D_V \cdot \underbrace{\Delta_rH^\circ \cdot C_{Ae} \cdot X_s}_{\mathcal{P}_\chi}$	Equation « thermochimique »
ou	$\mathcal{P}_{th} = \underbrace{\mathcal{P}_\phi}_{\text{puissance th échangée}} + \underbrace{\mathcal{P}_\chi}_{\text{Puissance th "Physique"}}$	

(exercice 7)

Cette équation est une équation à 2 inconnues, puisque contient X et T_s , alors qu'on a appris qu'ils sont couplés par effet cinétique, on constate ici qu'ils sont aussi couplés par effet thermochimique, de façon AFFINE a priori.

3- Etude du fonctionnement adiabatique du RCPA, pour une réaction d'ordre 1

Nous pouvons coupler à l'équation thermochimique précédente, qui devient, dans les conditions adiabatiques ,

$$\mathcal{P}_{th} = 0 \Rightarrow 0 = D_V (\rho_L \cdot C_{Pw}(L) \cdot (T_s - T_e) + \Delta_rH^\circ \cdot C_{Ae} \cdot X_s) \quad \text{Equation « thermochimique » adiabatique}$$

l'équation cinétique qui relie le taux de conversion au temps de passage, en tenant compte de l'influence de la température sur la constante de la vitesse de réaction :

$$X_s = \frac{A \cdot \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \cdot \tau}{1 + A \cdot \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \cdot \tau} \quad \text{Equation « cinétique »}$$

C'est donc un système de 2 équations, à deux inconnues : X_s et T_s .

Il est possible de calculer T_s , en introduisant cette expression cinétique de X_s dans l'équation « thermochimique » . Mais une résolution graphique est plus instructive.

Pour cela, exprimons le taux de conversion X_s en fonction de T à partir de l'équation thermochimique. On notera $X_{s,th}$ ce taux d'avancement :

$$0 = Dv (\rho_L \cdot C_{Pw}(L) \cdot (T_s - T_e) + \Delta_r H^\circ \cdot C_{Ae} \cdot X_s) \Rightarrow X_{s,th}(T) = - \frac{\rho_L \cdot C_{Pw}(L)}{\Delta_r H^\circ \cdot C_{Ae}} (T - T_e)$$

Alors que on note $X_{s,cin}$ l'autre expression : $\Rightarrow X_{s,cin}(T) = \frac{A \cdot \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \cdot \tau}{1 + A \cdot \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \cdot \tau}$

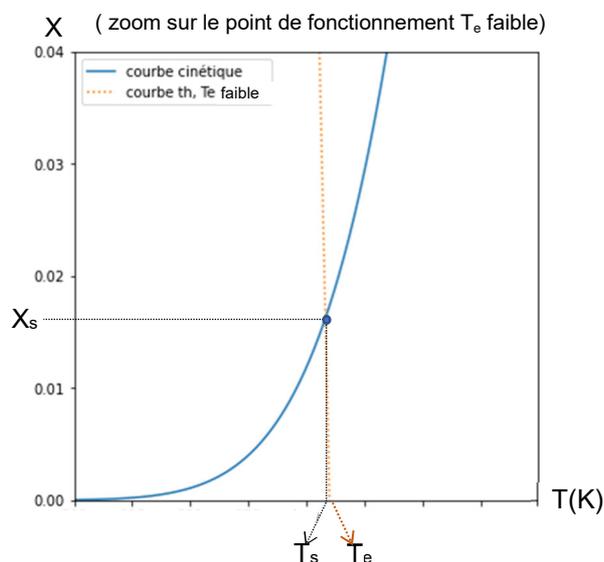
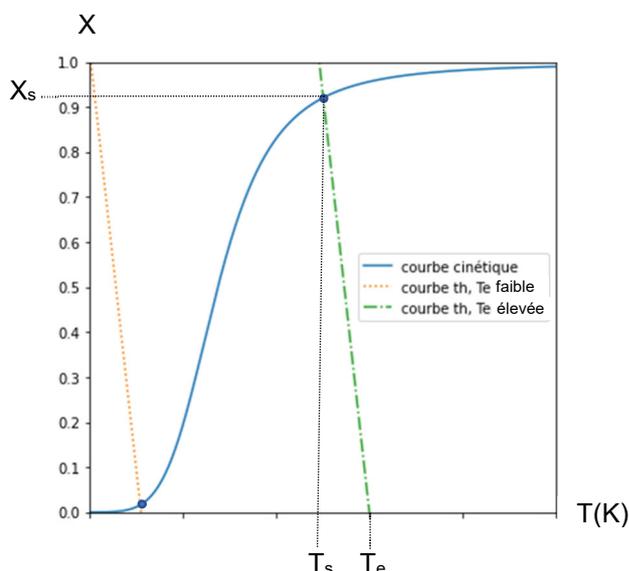
La solution des deux équations se trouve à l'**intersection** des 2 tracés, donnant le (les) **point(s) de fonctionnement** du réacteur, caractérisé par ses coordonnées (X_s , T_s) .

3-A REACTION ENDOTHERMIQUE ($\Delta_r H^\circ > 0$)

$X_{s,th}(T) = - \frac{\rho_L \cdot C_{Pw}(L)}{\Delta_r H^\circ \cdot C_{Ae}} (T - T_e)$ est une droite de pente $- \frac{\rho_L \cdot C_{Pw}(L)}{\Delta_r H^\circ \cdot C_{Ae}} < 0$ (droite thermochimique)
qui coupe l'axe des abscisses en T_e

$X_{s,cin}(T) = \frac{A \cdot \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \cdot \tau}{1 + A \cdot \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \cdot \tau}$ est une courbe (courbe cinétique)

Etude pour une même réaction ENDOTHERMIQUE, à 2 températures d'entrée différentes



1°) Endothermique => Pente < 0 => il existe toujours un point de fonctionnement unique.

2°) Dans tous les cas , $T_s < T_e$, car la réaction consomme de la chaleur.

T_e élevée

La chaleur apportée par le débit entrant de matière, à T_e assez élevée, est suffisante pour assurer une température de sortie = température de réaction, suffisamment élevée pour que le taux de conversion soit convenable. C'est finalement le débit entrant chaud qui est la source de chaleur nécessaire la réaction endothermique. La réaction est rapide.

Point de fonctionnement : (T_s , 0,92) 😊

T_e basse

La chaleur apportée par le débit entrant de matière, à T_e , n'est pas suffisante pour assurer une température de sortie = température de réaction, suffisamment élevée pour que le taux de conversion soit convenable. La réaction est trop lente. Il faut envisager d'augmenter T_e .

Point de fonctionnement : (T_s , 0,016) 😞

3°) Le fonctionnement en mode adiabatique pour une réaction endothermique n'est possible qu'avec un chauffage préalable des réactifs entrants (=> T_e élevée), qui deviennent ainsi, en plus, la source d'énergie du système.

3-B REACTION EXOTHERMIQUE ($\Delta_r H^\circ < 0$)

$X_{s,th}(T) = -\frac{\rho_L \cdot C_{Pw}(L)}{\Delta_r H^\circ \cdot C_{Ae}} (T - T_e)$ est une droite de pente $-\frac{\rho_L \cdot C_{Pw}(L)}{\Delta_r H^\circ \cdot C_{Ae}} > 0$ (droite thermique)
qui coupe l'axe des abscisses en T_e

$X_{s,cin}(T) = \frac{A \cdot \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \cdot \tau}{1 + A \cdot \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \cdot \tau}$ est une courbe (courbe cinétique)

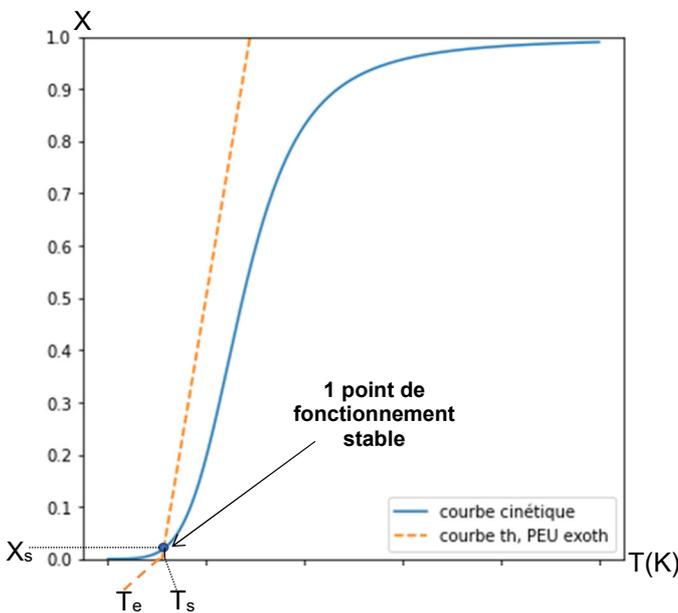
Etude pour des réactions différentes EXOTHERMIQUES, à T_e différentes

1°) On obtient 2 types de graphe, selon que la réaction soit plus ou moins exothermique, et T_e plus ou moins forte :

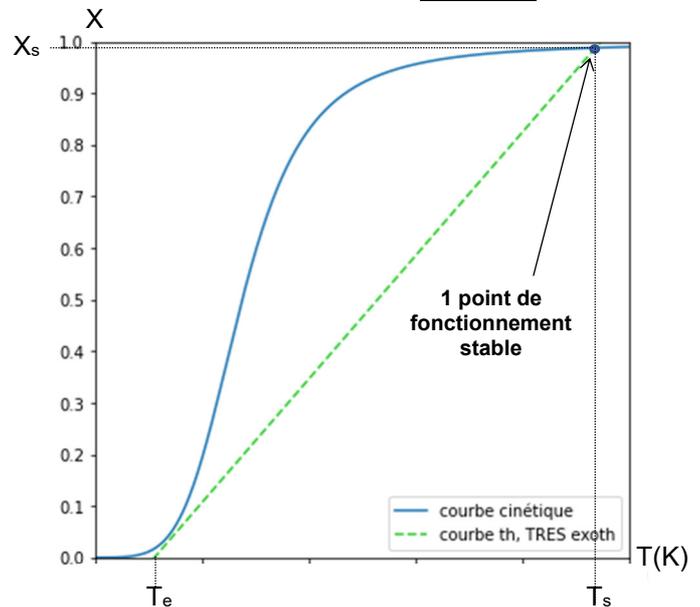
- Graphes à 1 seul point de fonctionnement stable
- Graphes à 3 points de fonctionnement, dont 1 instable

2°) Dans tous les cas, $T_s > T_e$, car la réaction produit de la chaleur.

Exemple d'une réaction **peu exothermique** **T_e variables**



Exemple d'une réaction **TRES exothermique** **T_e élevée**



Réaction PEU exothermique

La pente de la courbe thermochimique est toujours plus forte que celles de la courbe cinétique => 1 seul point de fonctionnement.

$T_s > T_e$ mais reste très proche de T_e , de sorte que la transformation reste trop lente si T_e est faible, => le taux de conversion est faible, ce qui ne sera pas satisfaisant.

Il suffit d'augmenter T_e pour obtenir un résultat plus satisfaisant, ce qui sous-entend une puissance thermique externe, mais le contrôle sera a priori facile. 😊

Réaction TRES exothermique

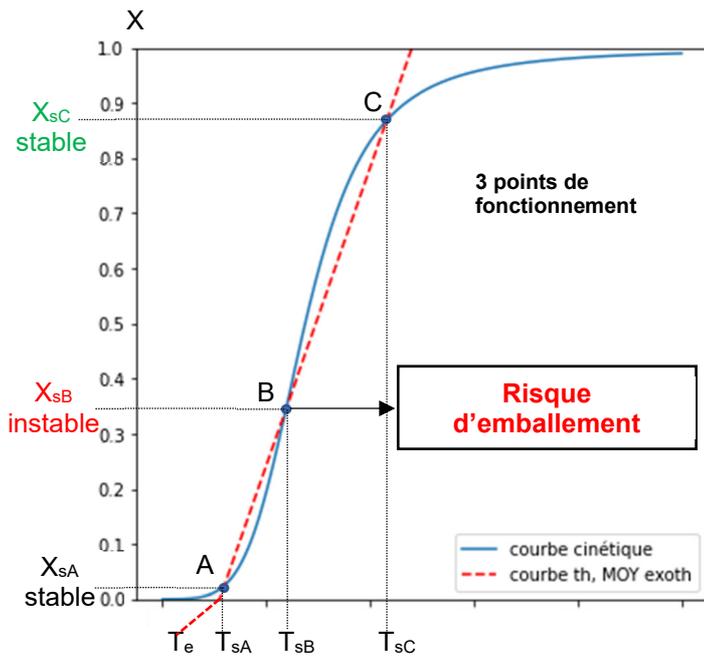
Avec T_e choisie, la courbe thermochimique est toujours plus basse que la courbe cinétique => 1 seul point de fonctionnement.

T_s est très élevée, $\gg T_e$, de sorte que la transformation est rapide dans le réacteur, et le taux de conversion est grand, ce qui serait satisfaisant.

TOUTEFOIS, T_s trop élevée pourra poser des problèmes de sécurité (changement de phase => explosions). Abaisser T_e fera tomber sur une figure du type 3 : voir ci-dessous. 😞

Un **point de fonctionnement STABLE** est caractérisé par une configuration où la **pente de la courbe cinétique est inférieure à la pente de la droite thermochimique**.

La justification : en chauffant, la puissance produite par la réaction à sa vitesse locale devient inférieure à la puissance d'absorption thermochimique => la température va rebaisser, pour un retour au point de fonctionnement. Inversement, en refroidissant, la puissance produite par la réaction à sa nouvelle vitesse locale devient supérieure à la puissance d'absorption thermochimique => la température va remonter, pour un retour au point de fonctionnement.



Réaction MOYENNEMENT ou TRES exothermique avec T_e trop faible.

La droite thermochimique est alternativement au-dessus (entre A et B), et en dessous (entre B et C), de la courbe cinétique : cela conduit à l'existence de 3 points de fonctionnement :

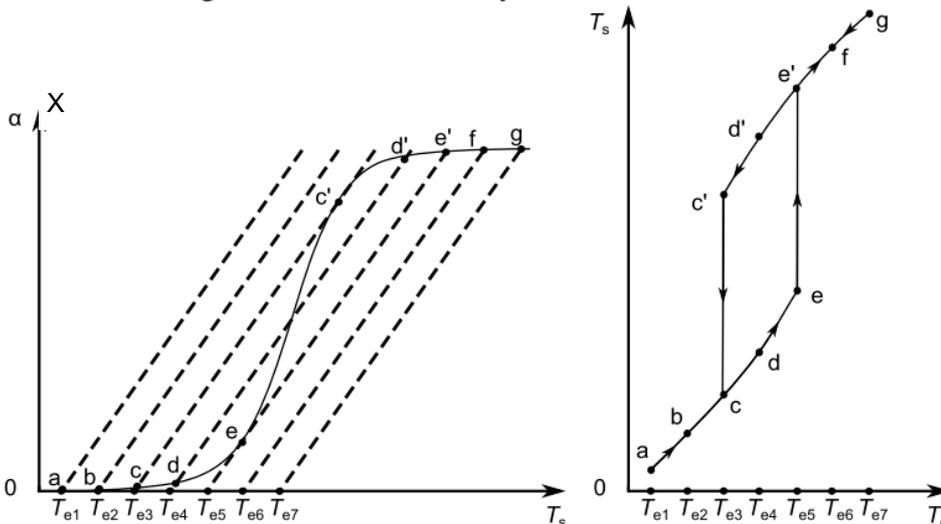
A et C sont des **points de fonctionnement STABLE**, alors qu'on peut montrer que le point de fonctionnement **B est INSTABLE**.

Un **point de fonctionnement INSTABLE** conduit à un risque d'**emballement** : une très légère augmentation de température à partir de B, conduit à une accélération de la réaction, produisant plus de chaleur que ne peut en absorber le système => T augmente brutalement (B→C) : risque d'explosion... 😞

Inversement, une légère baisse de la température conduit à un quasi arrêt de la réaction (B→A) : fâcheux... 😞

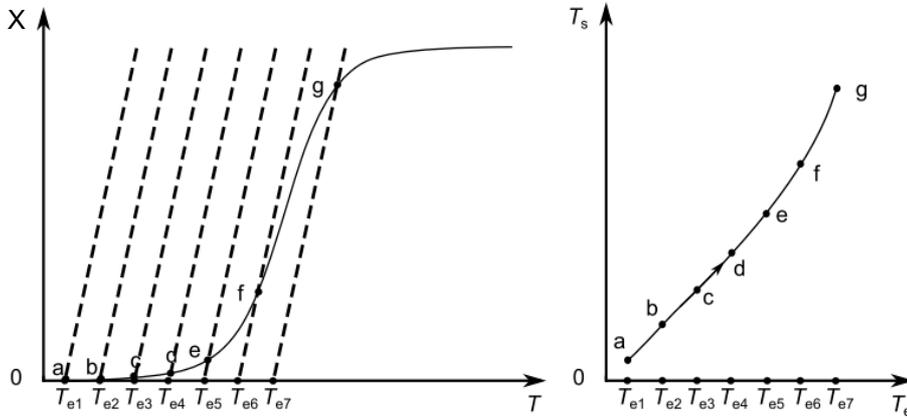
Un **point de fonctionnement INSTABLE** est caractérisé par une configuration où la **pente de la courbe cinétique** et **supérieure à la pente de la droite thermochimique**.

L'existence de plusieurs points de fonctionnement peut avoir des conséquences sur la **sécurité de l'installation**. Ainsi, pour une installation décrite par les courbes ci-dessous, si l'opérateur augmente la température en entrée de T_{e1} à T_{e7} , le système passe successivement par les points de fonctionnement stables a, b, c, d, e, f et g. On voit ainsi que la **conversion** et la **température de sortie** augmentent très fortement en passant de T_{e5} à T_{e6} : la **réaction s'emballe**. Pire, si l'opérateur cherche à diminuer la température en entrée en allant de T_{e7} à T_{e1} , le système passe par les points de fonctionnement stables g, f, e', d', c', b et a : il y a donc un **retard au refroidissement**.



On observe un phénomène **d'hystérésis** décrit sur la courbe $T_s = f(T_e)$ sur laquelle on peut identifier le point e comme le **point d'allumage** du réacteur (à T_{e5}) et le point c' comme le **point d'extinction** (à $T_{e3} < T_{e5}$).

Pour éviter le phénomène d’emballement tout en maintenant un taux de conversion élevé, on peut **diluer les réactifs** (cela revient à diminuer $C_{A,e}$). La pente de la droite $X_{th}(T)$ augmente ce qui évite les cas de figure à trois points de fonctionnement. Dans ce cas, les graphes suivants montrent l’évolution de T_s et du taux de conversion α_s quand T_e augmente de T_{e1} à T_{e7} . Au point g on obtient un bon taux de conversion et le phénomène d’hystérésis disparaît.



Une autre manière d’éviter l’emballement consiste à **refroidir le système**. Dans ce cas il faut considérer un **flux thermique** supplémentaire.

4- Fonctionnement en présence d’un flux thermique

On peut reprendre l’équation du bilan thermo-chimique, avec \mathcal{P}_{th} , NON NUL.

$\mathcal{P}_{th} > 0$ dans le cadre d’un apport thermique au réacteur, ou chauffage du réacteur

$\mathcal{P}_{th} < 0$ dans le cadre du refroidissement d’un réacteur.

$$\mathcal{P}_{th} = D_V (\rho_L \cdot C_{PW}(L) \cdot (T_s - T_e) + \Delta_r H^\circ \cdot C_{Ae} \cdot X_s) \quad \text{Equation « thermo-chimique » en flux thermique}$$

L’équation cinétique reste la même :

$$X_s = \frac{A \cdot \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \cdot \tau}{1 + A \cdot \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \cdot \tau} \quad \text{Equation « cinétique »}$$

De même que dans le cas adiabatique, le point de fonctionnement sera cherché par l’intersection des 2 courbes $X(T)$:

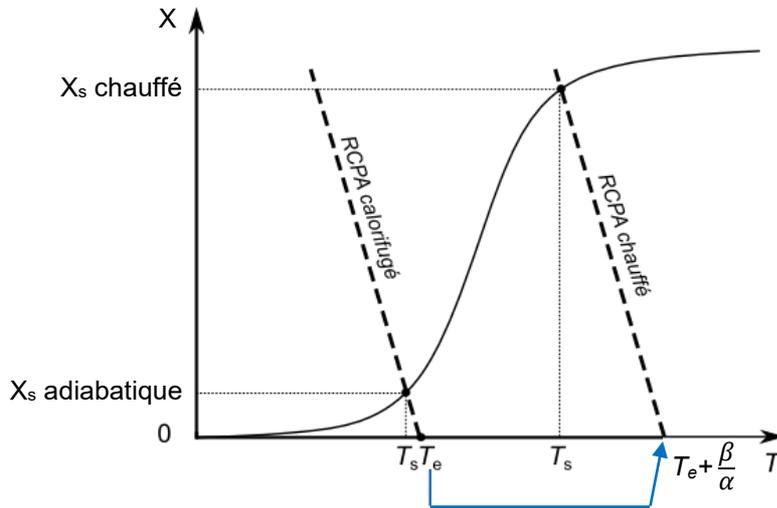
$$X_{s,th}(T) = \frac{\overbrace{\mathcal{P}_{th}}^{\beta}}{D_V \cdot \Delta_r H^\circ \cdot C_{Ae}} - \frac{\overbrace{\rho_L \cdot C_{PW}(L)}^{\alpha}}{\Delta_r H^\circ \cdot C_{Ae}} (T - T_e) \text{ est une droite de même pente } -\alpha = -\frac{\rho_L \cdot C_{PW}(L)}{\Delta_r H^\circ \cdot C_{Ae}} \text{ (droite thermique)}$$

mais qui ne coupe plus l’axe des abscisses en T_e mais en $T_e + \frac{\beta}{\alpha}$

$$X_{s,cin}(T) = \frac{A \cdot \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \cdot \tau}{1 + A \cdot \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \cdot \tau} \text{ est la même courbe cinétique .}$$

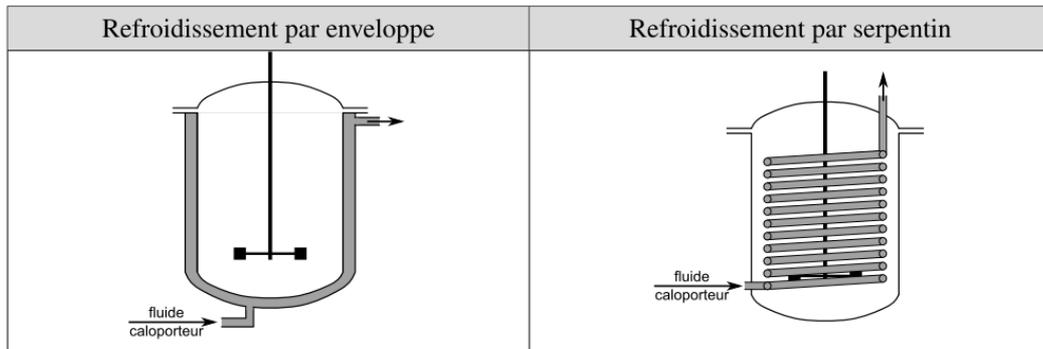
4-A TRANSFORMATION ENDOTHERMIQUE $\Rightarrow \mathcal{P}_{th} > 0$

Le chauffage peut-être effectué par exemple par une résistance chauffante de puissance constante $\mathcal{P}_{th} = RI^2$ (effet joule). Ainsi, la courbe $X_{th}(T)$ est décalée vers la droite car $\mathcal{P}_{th} > 0$, et $\Delta_r H^\circ > 0 \Rightarrow \frac{\beta}{\alpha} > 0$: cela augmente le rendement au point de fonctionnement alors que la température d’entrée est identique.



4-A TRANSFORMATION EXOTHERMIQUE => $\mathcal{P}_{th} < 0$

Techniquement, il s'agit de mettre le réacteur avec un **système de refroidissement**, qui peut être, soit une **enveloppe** placée autour du réacteur, et contenant un **fluide caloporteur réfrigérant**, soit un tuyau **serpentin** à l'intérieur du réacteur, contenant lui-même le fluide caloporteur réfrigérant.



Quel que soit le dispositif, ces systèmes de refroidissement génèrent un flux thermique de type **conducto-convectif**.

Le flux thermique peut alors s'écrire sous la forme :

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

qui dépend de la température T du réacteur.

- h est le coefficient de transfert conducto-convectif (en $W.m^{-2}.K^{-1}$) > 0
- S est la surface d'échange (en m^2)
- T est la température du réacteur
- T_0 est la température du fluide caloporteur , $< T$

L'équation du bilan thermochimique s'écrit alors :

$$\mathcal{P}_{th} = -hS(T-T_0) = D_V (\rho_L \cdot C_{PW}(L) \cdot (T_s - T_e) + \Delta_r H^\circ \cdot C_{Ae} \cdot X_s) \quad \text{de sorte que l'expression de } X_{th}(T) \text{ devient :}$$

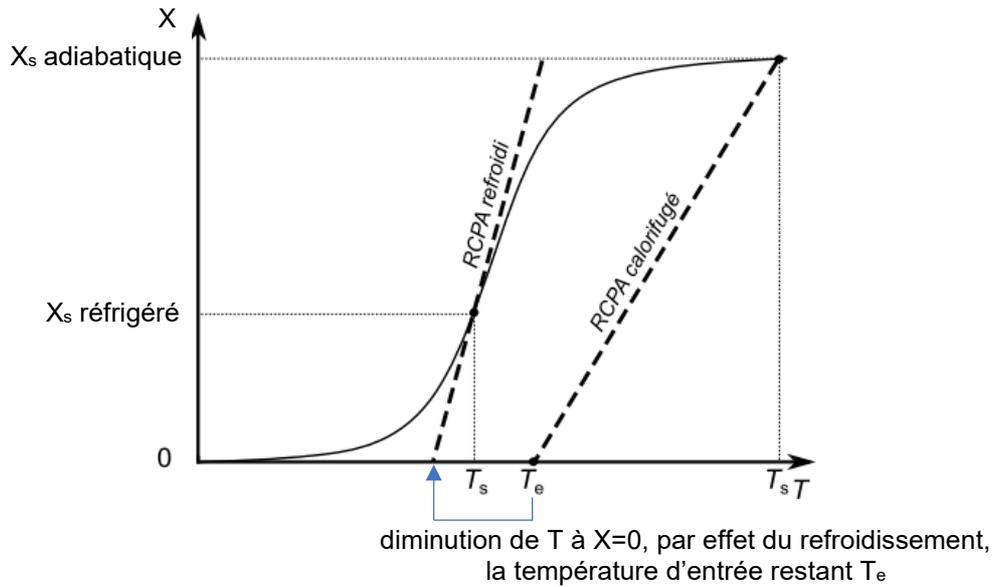
$$X_{s,th}(T) = \frac{-h.S(T-T_0)}{D_V \cdot \Delta_r H^\circ \cdot C_{Ae}} - \frac{\rho_L \cdot C_{PW}(L)}{\Delta_r H^\circ \cdot C_{Ae}} (T - T_e) = -\frac{\frac{h.S}{D_V} + \rho_L \cdot C_{PW}(L)}{\Delta_r H^\circ \cdot C_{Ae}} T + \frac{\frac{h.S.T_0}{D_V} + \rho_L \cdot C_{PW}(L) \cdot T_e}{\Delta_r H^\circ \cdot C_{Ae}} \quad \text{droite thermochimique}$$

De pente > 0 plus élevée (par addition de $\frac{h.S}{D_V} > 0$)

Qui coupe l'axe des abscisses à T plus basse (admis !)

$$X_{s,cin}(T) = \frac{A \cdot \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \cdot \tau}{1 + A \cdot \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \cdot \tau} \quad \text{est la même courbe cinétique .}$$

Objectif : Dans l'idéal, le refroidissement devrait permettre de passer d'une situation à très haute température de sortie, à une situation à température de sortie plus faible, sans risque d'emballement :



En travaillant à T_e légèrement plus élevée, puis réfrigération, on peut, grâce à l'augmentation de la pente et, simultanément, la translation de la droite thermique vers les températures plus basses, obtenir la nouvelle droite thermo-chimique, qui croise la courbe cinétique, avec un point unique de fonctionnement, sans risque d'emballement.

Cette dernière étude termine cette introduction au génie chimique. Elle montre l'importance du contrôle de la température dans les productions industrielles. Elle montre la nécessité de connaître la cinétique de la réaction pour modéliser en amont les points de fonctionnement, et ajuster les caractéristiques du réacteur. Ces exemples sont très simples : une seule réaction d'ordre 1, pas d'équilibre thermodynamique étudié. Les réacteurs réels NE sont PAS parfaits (non homogènes, déplacement dans le piston non régulier, etc...). Tous les problèmes sont résolus par des modélisations de plus en plus subtiles !

Exercice 8 : Etude d'un réacteur refroidi : détermination de son point de fonctionnement