

# Transformations de la matière : aspects thermodynamiques et cinétiques 3

## Procédés industriels continus : aspects cinétiques et thermodynamiques

### COMPÉTENCES

A la fin de ce chapitre, je saurai :

- Exploiter un schéma de procédé légendé pour identifier les différentes opérations unitaires.
- Identifier un procédé discontinu ou continu.
- Effectuer un bilan de matière sur une espèce chimique à partir de données sur les compositions et les débits entrants et sortants.
- Effectuer un bilan de quantité de matière sur une espèce chimique.
- Relier le taux de conversion du réactif au temps de passage pour une transformation de loi de vitesse de réaction donnée.
- Établir un bilan de quantité de matière sur une espèce chimique.
- Relier le taux de conversion en sortie d'un réacteur en écoulement piston et le temps de passage pour une transformation modélisée par une loi de vitesse donnée.
- Effectuer un bilan énergétique sur un réacteur ouvert afin d'établir une relation entre les températures d'entrée et de sortie, le taux de conversion et le flux thermique éventuellement échangé.
- À l'aide d'un langage de programmation, déterminer le(s) point(s) de fonctionnement (température et taux de conversion) d'un réacteur ouvert siège d'une transformation modélisée par une réaction isotherme unique et en discuter la stabilité.

### RÉSUMÉ DU COURS

#### 1 Procédé continu

##### 1.1 Classification des procédés industriels

Un réacteur est un appareillage dans lequel se déroule une transformation chimique : des réactifs sont transformés en produits.

Dans un réacteur fermé, le procédé est discontinu : on introduit les réactif en une seule fois et on laisse le système évoluer. C'est ce qu'on fait la grande majorité du temps en TP.

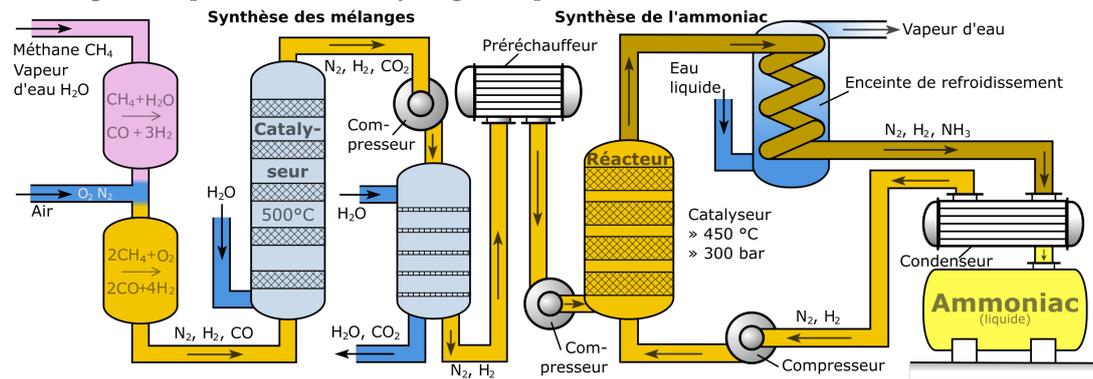
Dans un réacteur ouvert, le procédé est continu : les réactifs sont introduits en continu et les produits sont retirés en continu également. La plupart des procédés industriels utilisent des réacteurs ouverts.

#### EXEMPLE

Pot catalytique d'une voiture

## EXEMPLE

Le procédé Haber-Bosch est un procédé continu de synthèse de l'ammoniac. Il comporte plusieurs réacteurs ouverts et de nombreuses opérations élémentaires telles que la compression, le chauffage ou la production de dihydrogène à partir de méthane et d'eau.



## 1.2 Débits et bilans

Le débit molaire  $F_A$  de l'espèce A est la quantité de matière traversant une section par unité de temps. Il se mesure en  $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ .

### Débit molaire et concentration

$$F_A = [A]D_V$$

Avec

- $F_A$  le débit molaire de l'espèce A (en  $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ )
- $[A]$  la concentration de l'espèce A (en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )
- $D_V$  le débit volumique (en  $\text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ )

### Débit molaire et débit massique

$$Q_A = F_A M_A$$

Avec

- $Q_A$  le débit massique de l'espèce A (en  $\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$ )
- $F_A$  le débit molaire de l'espèce A (en  $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ )
- $M_A$  la masse molaire de l'espèce A (en  $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

Le débit massique total traversant une section est la somme des débits massiques pour toutes les espèces chimiques constituant le mélange.

### Bilan de quantité de matière sur un réacteur ouvert en régime stationnaire

*Hypothèses* Le régime est stationnaire

$$F_{A,\text{sortie}} = F_{A,\text{entrée}} + \nu_A \dot{\xi}$$

Avec

- $F_{A,\text{sortie}}$  le débit molaire de l'espèce A en sortie (en  $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ )
- $F_{A,\text{entrée}}$  le débit molaire de l'espèce A en entrée (en  $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ )
- $\nu_A$  le coefficient stœchiométrique de l'espèce A (sans unité)
- $\dot{\xi}$  l'avancement de la réaction.

## 1.3 Taux de conversion et concentration

Le taux de conversion  $X_A$  d'un réactif désigne la proportion de la quantité de matière de ce réactif qui a réagit.



$$X_A = \frac{F_{A,entree} - F_{A,sortie}}{F_{A,entree}}$$

Avec

- $X_A$  le taux de conversion (sans unité)
- $F_{A,sortie}$  le débit molaire de l'espèce A en sortie (en mol · s<sup>-1</sup>)
- $F_{A,entrée}$  le débit molaire de l'espèce A en entrée (en mol · s<sup>-1</sup>)

## APPLICATION



Exprimer  $[A]_{sortie}$  en fonction de  $[A]_{entrée}$  et  $X_A$ . On supposera  $D_{v,e} = D_{v,s} =: D_v$ .

## 2 Cinétique des transformations en réacteur ouvert

### 2.1 Réacteur parfaitement agité continu en régime stationnaire

Un réacteur ouvert parfaitement agité continu (RPAC) est un réacteur ouvert dans lequel toutes les grandeurs sont uniformes.

Pour un RPAC, la concentration en sortie est la concentration à l'intérieur du réacteur.

## Temps de passage



$$\tau = \frac{V}{D_V}$$

Avec

- $\tau$  le temps de passage (en s)
- $V$  le volume du réacteur (en m<sup>3</sup>)
- $D_V$  le débit volumique (en m<sup>3</sup> · s<sup>-1</sup>)

Le temps de passage représente le temps moyen qu'un réactif passe dans le réacteur.

## Concentrations et vitesse de réaction



## Hypothèses

- Le régime est stationnaire.
- Le volume se conserve.

$$D_V([A]_{entrée} - [A]_{sortie}) + R_A V = 0$$

Avec

- $D_V$  le débit volumique (en m<sup>3</sup> · s<sup>-1</sup>)
- $[A]_{entrée}$  la concentration de l'espèce A en entrée (en mol · L<sup>-1</sup>)
- $[A]_{sortie}$  la concentration de l'espèce A en sortie (en mol · L<sup>-1</sup>)
- $R_A = \nu_A v = \nu_A \frac{\dot{\xi}}{V}$  la vitesse volumique d'apparition de A<sup>a</sup> (en mol · s<sup>-1</sup> · m<sup>-3</sup>)
- $v = \frac{\dot{\xi}}{V}$  la vitesse volumique de réaction (en mol · s<sup>-1</sup> · m<sup>-3</sup>)
- $V$  le volume du réacteur (en m<sup>3</sup>)

<sup>a</sup>Donc négative pour un réactif

## APPLICATION



On s'intéresse à la réaction  $A + B \rightleftharpoons C + D$  dont la loi de vitesse est  $v = k[A]$ . Exprimer le taux de conversion de A en fonction de la constante de vitesse  $k$  et du temps de passage  $\tau$ . Quel temps de passage faut-il prévoir pour avoir un taux de conversion de 95 % sachant que  $k = 0,1 \text{ min}^{-1}$  ?

## 2.2 Réacteur en écoulement piston

Dans un réacteur en écoulement piston (RP), le fluide progresse dans le réacteur sans se mélanger. Deux "tranches" de fluides successives, bien qu'en contact, n'échangent pas de matière.

### Évolution du débit molaire

*Hypothèses* Le régime est stationnaire

$$\frac{dF_A}{dx} = \nu_A v(x) S$$

*Avec*

- $F_A(x)$  débit molaire de l'espèce A (en mol·s<sup>-1</sup>)
- $\nu_A$  le coefficient stœchiométrique de l'espèce A (sans unité)
- $v(x)$  la vitesse volumique de réaction (en mol·s<sup>-1</sup>·m<sup>-3</sup>)
- $S$  la section du réacteur (en m<sup>2</sup>)

### Évolution de la concentration

*Hypothèses*

- Le régime est stationnaire
- Le débit volumique est uniforme

$$d[A] = \nu_A v(x) d\tau$$

*Avec*

- $[A](x)$  concentration de l'espèce A (en mol·s<sup>-1</sup>)
- $\nu_A$  le coefficient stœchiométrique de l'espèce A (sans unité)
- $v(x)$  la vitesse volumique de réaction (en mol·s<sup>-1</sup>·m<sup>-3</sup>)
- $\tau$  le temps de passage (en s)

### APPLICATION

On s'intéresse à la réaction  $A + B \rightleftharpoons C + D$  dont la loi de vitesse est  $v = k[A]$ . Exprimer le taux de conversion de A en fonction de la constante de vitesse  $k$  et du temps de passage  $\tau$ . Quel temps de passage faut-il prévoir pour avoir un taux de conversion de 95 % sachant que  $k = 0,1 \text{ min}^{-1}$  ?

## 2.3 Comparaison RPAC et RP

### APPLICATION

On s'intéresse à la réaction  $A + B \rightleftharpoons C + D$  dont la loi de vitesse est  $v = k[A]$ . En posant  $x = k\tau$ , montrer que  $\frac{X_{A,RP}}{X_{A,RPAC}} - 1 = \frac{1}{x} e^{-x} (e^x - 1 - x)$ . En étudiant le signe de  $(e^x - 1 - x)$  sur  $\mathbb{R}^+$ , en déduire que le RP a un meilleur taux de conversion qu'un RPAC.

De manière générale, pour les réactions d'ordre positif<sup>1</sup>, les RP ont un meilleur taux de conversion que les RPAC.

<sup>1</sup>Le grande majorité des réactions ont un ordre positif ou nul.

### 3 Étude thermique d'un réacteur ouvert

*Hypothèses*

- Le réacteur est un RPAC
- Le régime est stationnaire
- Le débit volumique est constant

*Avec*

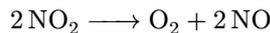
- $P_t$  la puissance thermique fournie par le réacteur (en W)
- $c_p$  la capacité thermique massique à pression constante (en  $J \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1}$ )
- $\mu$  la masse volumique (en  $kg \cdot m^{-3}$ )
- $D_V$  le débit volumique (en  $m^3 \cdot s^{-1}$ )
- $T_s$  la température en sortie (en K)
- $T_e$  la température en entrée (en K)
- $\Delta_r H^\circ$  l'enthalpie de réaction (en  $J \cdot mol^{-1}$ )
- $[A]_e$  la concentration de l'espèce A en entrée (en  $mol \cdot L^{-1}$ )
- $X_A$  le taux de conversion de l'espèce A (sans unité)
- $\nu_A$  le coefficient stoechiométrique de l'espèce A (sans unité)

$$P_{th} = c_p \mu D_V (T_s - T_e) - \Delta_r H^\circ \frac{[A]_e X_A}{\nu_A} D_V$$

## TD

### 1 Détermination d'une loi de vitesse

La réaction de décomposition du dioxyde d'azote en phase gazeuse a pour équation



On effectue cette réaction en réacteur ouvert parfaitement agité de volume constant à température constante. On obtient les résultats rassemblés dans le tableau ?? pour une concentration d'entrée en dioxyde d'azote de  $[NO_2]_e = 0,010 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ .

$[NO_2]_s$ (mmol · L <sup>-1</sup> )	2.0	3.0	5.0	7.0	9.0
$\tau$ (min)	430	160	43	13	2.6

TAB. 1 : Concentration de sortie en fonction du temps de passage.

1. Quel est le lien entre la vitesse volumique d'apparition de NO<sub>2</sub> ( $r_{NO_2}$ ) et la vitesse volumique de réaction  $r$  ?
2. Montrer que pour une réaction d'ordre 2, on a  $\ln \left( \frac{[NO_2]_e - [NO_2]_s}{\tau} \right) = \alpha \ln [NO_2]_s + B$ .
3. Les résultats expérimentaux sont-ils compatibles avec une cinétique d'ordre 2 ? Calculer la constante de vitesse  $k$  à la température de l'expérience.

### 2 Comparaison d'installation

Un acide gras insaturé A est obtenu par saponification d'un ester E en présence d'un excès de soude. Cette transformation est modélisée par l'équation



En présence de cet excès de soude, la vitesse de réaction est du premier ordre par rapport à l'ester, avec une constante de vitesse  $k_{app} = 6,0 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ .

1. Dans un premier temps, on emploie un **réacteur fermé** contenant 40 L de mélange homogène. Quelle doit être la durée de l'opération pour obtenir un taux de conversion égal à 98 % ?
2. On désire cette fois traiter  $40 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$  de solution dans un **réacteur ouvert** parfaitement agité continu pour obtenir un taux de conversion de 98 %. Quels doivent être le temps de passage et le volume du réacteur ?
3. On désire, enfin, traiter  $40 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$  de solution dans une cascade de  $n = 10$  réacteur parfaitement agités continus de mêmes dimensions, associés en série. On suppose que le temps de passage est le même dans chaque réacteur. Quels doivent être le temps de passage et le volume total des réacteurs pour obtenir un taux de conversion de 98 % ?