

Génie de la Réaction Chimique : les réacteurs homogènes

Cesari Laetitia, Alain Chamayou, Patrick Cognet, Marie Debacq, Éric Schaer, Stéphane Vitu

▶ **To cite this version:**

Cesari Laetitia, Alain Chamayou, Patrick Cognet, Marie Debacq, Éric Schaer, et al.. Génie de la Réaction Chimique : les réacteurs homogènes. Master. CGP215 "Génie de la réaction chimique & Évaluation économique des procédés", Cnam Paris, France. 2022. cel-01487790v3

HAL Id: cel-01487790
https://hal.science/cel-01487790v3

Submitted on 14 Jul 2022

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - ShareAlike 4.0 International License

Génie de la Réaction Chimique : les réacteurs homogènes

Lætitia CESARI, Alain CHAMAYOU, Patrick COGNET,
Marie DEBACQ, Éric SCHAER et Stéphane VITU

version 1.3 juillet 2022

UNIT

Génie des procédés

Table des matières

Objectifs 5

Avant propos 6

Introduction générale 7

II - Rappels utiles avant de commencer à étudier le Génie de la Réaction Chimique 9

1. Savez-vous faire un bilan matière ? 9

2. Formulaire mathématique 9

2.1. Décomposition en éléments simples 10

2.2. Dérivation et intégration 11

3. Méthodes numériques....12

3.1. Intégration numérique....12

3.2. Recherche d'optimum....14

3.3. Résolution d'une équation algébrique....15

3.4. Intégration d'une équation différentielle....16

III - Notions de base du Génie de la Réaction Chimique 17

1. Classification des réactions et des réacteurs....17

2. Technologie des réacteurs....18

3. Exercice : QCU - Vous avez dit GRC ? 22

4. Définitions et notations pour le GRC....22

4.1. Notations générales 22

4.2. Coefficient stœchiométrique....22

4.3. Exercice : Reformage du méthane à la vapeur d'eau 23

4.4. Exercice : Coefficient stœchiométrique....23

4.5. Taux de conversion....24

4.6. Exercice : Oxydation complète du méthane....24

4.7. Avancements 25

4.8. Exercice : Oxydation partielle du méthane en gaz de synthèse 26

4.9. Flux molaire total 26

4.10. Exercice : Avancements 27

4.11. Volume et débit volumique 27

4.12. Exercice : Quand utiliser le taux de conversion ou l'avancement généralisé ?....28

4.13. Exercice : QCU - Concentration en phase gazeuse....28

4.14. Exercice : QCU - Débit volumique en phase gazeuse 28

4.15. Exercice : QCU - n ou F ? 28

4.16. Exercice : QCU - Expansion chimique 28

4.17. Exercice : QCU - Expansion chimique, encore ! 28

5. Rappels de thermodynamique 29

6. Notions utiles de cinétique chimique....30

6.1. Vitesses de réaction chimique 31

6.2. Exercice : QCU - Réaction d'ordre un 33

6.3. Exercice : QCU - Dépendance de la vitesse de réaction 33
6.4. Exercice : QCU - Loi d'Arrhénius 33

IV - Réacteurs idéaux isothermes 34

1. Généralités sur les réacteurs idéaux 34
2. Exercice : Série de QCU - Identification des réacteurs idéaux 36
3. Exercice : QCU - Écriture du bilan matière 37
4. Exercice : QCU - Débit de production 37
5. Exercice : QCU - Écriture du bilan matière en réacteur fermé 37
6. Exercice : QCU - Écriture du bilan matière en réacteur semi-fermé 37
7. Réacteurs idéaux sièges d'une seule réaction 37
   7.1. Réacteur fermé parfaitement agité 38
   7.2. Réacteur parfaitement agité en régime permanent 40
   7.3. Réacteur piston en régime permanent 42
   7.4. Maîtrise de la conversion 43
8. Cas de plusieurs réactions 50
   8.1. Quantification du rendement et de la sélectivité 50
   8.2. Réactions concurrentes 52
   8.3. Réactions successives 53

V - Écoulement dans les réacteurs réels : Distribution des Temps de Séjour 55

1. Notion de Distribution des temps de séjour (DTS) 55
2. Méthodes de mesure de DTS 56
3. Propriétés de la fonction DTS 60
4. Exploitation qualitative de la DTS : diagnostic des écoulements 61
   4.1. Réacteur piston 62
   4.2. RPA 63
   4.3. Défauts d'écoulement typiques 64
5. Exploitation quantitative de la DTS : modélisation 64
6. Exercice : Utilisation du modèle de Cholette et Cloutier 68
7. Exercice : DTS et conversion chimique 70

VI - Effets thermiques dans les réacteurs 73

1. Bilans énergétiques dans les réacteurs chimiques 73
   1.1. Du premier principe de la thermodynamique au bilan énergétique 73
   1.2. Cas d'un réacteur ouvert en régime permanent 74
   1.3. Exercice : Réactions exothermiques consécutives dans un réacteur piston 76
   1.4. Exercice : Bilan thermique dans un réacteur à recyclage avec échangeur extérieur 77
   1.5. Exercice : Saponification : estimation de la surface d'un échangeur de chaleur 77
   1.6. Exercice : Fabrication du chlorure d'allyle dans un réacteur tubulaire pseudo-isotherme 78
   1.7. Cas d'un réacteur fermé 79
2. Progression Optimale de Température 80
   2.1. Choix de la température de travail dans un réacteur chimique 80
   2.2. Exercice : Fabrication d'huiles siccatives à partir d'huile de ricin 81

2.3. Exercice : Réaction exothermique équilibrée 82
2.4. Exercice : Réaction exothermique renversable 82
2.5. Exercice : Réaction réversible exothermique 83
3. Emballement thermique 83
3.1. Conditions de sécurité et de stabilité 83
3.2. Exercice : Stabilité thermique 84
Conclusion générale **85**
Glossaire **86**
Nomenclature **87**
Références **91**
Bibliographie **92**

Objectifs

savoirs :

- les différents types de réacteurs homogènes
- les différentes technologies de ces réacteurs
- les notations génériques (indices, coefficient stœchiométrique, etc.)
- les notions de taux de conversion et d'avancement normalisé (et lien entre les deux)
- les vitesses de réaction
- le vocabulaire se rapportant aux lois de vitesse
- les rendements en cas de réactions multiples
- les modèles d'écoulement : réacteur piston, RPA, réacteur piston dispersif, cascade de RPA
- les allures des courbes iso-vitesse et progresion optimale de température (POT)
- la notion d'emballement thermique et les critères d'évaluation

savoir-faire :

- expliciter les nombres de moles / flux molaires en fonction de leurs valeurs initiales / en entrée et du taux de conversion ou des avancements normalisés
- prendre en compte les variations de volume / débit volumique
- écrire les bilans de matière sur tous les types de réacteurs idéaux, sièges d'une ou plusieurs réactions puis en déduire un temps de réaction, un volume de réacteur, un débit, une constante de vitesse, une composition
- après avoir calculé le volume d'un réacteur tubulaire, évaluer si son dimensionnement est réaliste
- déterminer graphiquement le réacteur optimal / l'association de réacteurs optimale pour une conversion donnée dans le cas d'une seule ou de plusieurs réactions
- écrire le bilan énergétique / enthalpique / thermique sur un réacteur et en déduire une surface d'échangeur nécessaire, une température, un débit optimal
- tracer une POT à partir de données thermodynamiques et cinétiques

Avant propos

Ce module d'autoformation a été réalisé en 2020-2021 dans le cadre du projet Unit numéro 2019-11, avec le soutien financier de la fondation Unit[1] (projet porté par Éric SCHAER, Ensic, Université de Lorraine).

AgroParisTech-Cnam

- Marie DEBACQ

Cnam

- Nicole CORSYN, Clément HAUSTANT, Jean-Louis HAVET & Stéphane VITU
- remerciements : Lilian BEZARD (serveur Scenari) ; Christophe LE NOUAIL & Guillaume VATAN (tournages)

Ensiacet

- Patrick COGNET
- remerciements : Naila EVEN (tournages)

Ensic

- Lætitia CESARI & **Éric SCHAER (porteur du projet)**
- prestataire : Loïc ALEJANDRO (Odigi[2])

IMT Mines Albi

- Fabien BAILLON & Alain CHAMAYOU

Projet Unit « Réacteurs Homogènes »



Les suggestions que vous pourrez faire pour améliorer ce module seront bienvenues !

marie.debacq@agroparistech.fr[3]

[1] http://www.unit.eu/
[2] https://www.odigi.eu/
[3] mailto:marie.debacq@agroparistech.fr

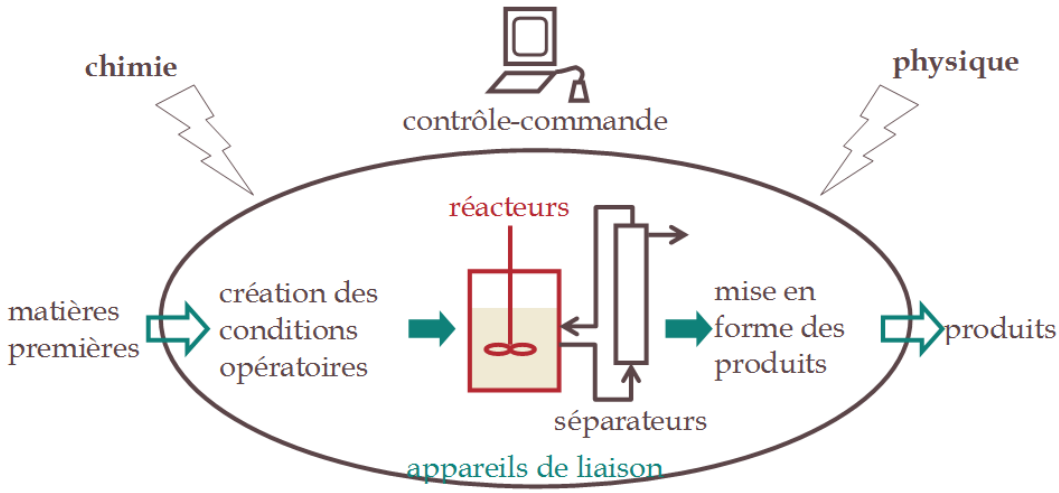
Introduction générale

Si l'on veut définir ce qu'est le Génie de la Réaction Chimique (GRC), on peut se reporter à la définition qu'en donne le Professeur Jacques VILLERMAUX dans le premier chapitre de son ouvrage du même nom :

« C'est une branche du génie des procédés qui traite des méthodes de mise en œuvre rationnelle des transformations de la matière et des appareils dans lesquels sont conduites les réactions : les réacteurs. »

« En général, le réacteur ne représente pas la plus grosse part de l'investissement dans un procédé industriel. Et pourtant ses caractéristiques de fonctionnement conditionnent les installations placées en amont (préparation des charges de réactif, choix de la température et de la pression) et les dispositifs placés en aval pour la séparation des produits notamment. Une amélioration de quelques points de rendement du réacteur peut donc se traduire par un abaissement notable des coûts d'investissement et de production. En ce sens, on peut dire que le réacteur est véritablement le "cœur du procédé", qui requiert toute l'attention de l'ingénieur. »

Cette position du réacteur au cœur du procédé est illustrée sur la figure ci-dessous.



Le réacteur au cœur du procédé.

Le Professeur Octave LEVENSPIEL précise dans la préface de son livre les objectifs du Génie de la Réaction Chimique :

« Chemical reaction engineering is the branch of engineering that is concerned with the exploitation of chemical reactions on a commercial scale for purposes other than the production of power. Here the goal is the successful design of chemical reactors, and this is achieved by knowing what a reactor can produce and by knowing how this product can be controlled to suit requirements. (...) The primary problem facing the engineer in chemical reaction engineering is to decide which of the many possible design alternatives is the most favorable. »

Comme l'indique Daniel SCHWEICH dans la préface de son ouvrage, le Génie de la Réaction Chimique n'est nullement un recueil de recettes, mais s'efforce de présenter une méthode. On peut retrouver cette méthode dans l'épilogue du livre du Professeur Jacques VILLERMAUX, intitulé "la voie royale".

introduction : https://youtu.be/rTLNVfNBqkk

GRC : introduction [cf. rTLNVfNBqkk]

→ plan du cours

Un chapitre préliminaire fournit quelques rappels utiles de mathématiques et méthodes numériques.

Le premier chapitre fera le point sur les notions de base du Génie de la Réaction Chimique, avec la classification des réactions et des réacteurs, quelques éléments de technologie, les définitions des grandeurs caractérisant une réaction chimique (coefficients stœchiométriques, taux de conversion et avancement) et le rappel des éléments de base de cinétique chimique (vitesse de réaction, lois usuelles, liens avec la thermodynamique). L'étude des réacteurs s'appuie sur la thermodynamique et la cinétique chimique.

Le deuxième chapitre sera consacré aux réacteurs idéaux isothermes. Les bilans de matière seront explicités dans plusieurs cas classiques : réacteur agité discontinu, réacteurs continus parfaitement agité ou à écoulement piston ; avant de détailler le comportement de ces réacteurs idéaux lorsqu'ils sont le siège d'une seule ou de plusieurs réactions, et d'aborder le problème de l'optimisation de la conversion ou du rendement.

Le troisième chapitre traitera de l'étude de l'écoulement dans les réacteurs réels grâce aux mesures de Distribution des Temps de Séjour (DTS) : après la description de la méthode et de la fonction de distribution associée, le diagnostic des écoulements et leur modélisation seront étudiés.

Le quatrième et dernier chapitre s'intéressera aux effets thermiques dans les réacteurs : l'écriture des bilans d'énergie sera détaillée, puis la Progression Optimale de Température (POT) et le problème de l'emballement thermique seront abordés.

→ pré-requis

Pour pouvoir suivre profitablement ce cours, il est nécessaire de maîtriser les aspects suivants :

- outils scientifiques de base :
    - mathématiques : manipulation d'équations, fonctions logarithmes et exponentielle, résolution d'une équation du second degré, dérivation et intégration des fonctions usuelles, résolution d'une équation différentielle du premier ordre ;
    - chimie : notions de mole et de concentration, calcul d'une masse molaire, notions de bases liées aux réactions chimiques (écriture d'une équation de réaction, stœchiométrie) ;
    - symboles scientifiques : conversions d'unités & alphabet grec ;
    - informatique / calcul numérique : traitement de données, y compris leur représentation sous une forme graphique adaptée, l'utilisation d'un outil informatique adapté pour effectuer des calculs scientifiques simples ;
- génie chimique / génie des procédés :
    - notions de bases : opération continue/discontinue, régime permanent (= stationnaire) ;
    - bilans de matière : sur une installation, un appareil, un volume de contrôle, un volume infinitésimal ;
    - thermodynamique : notions de base (énergies, systèmes, enthalpies, énergie libre) ; premier et second principes de la thermodynamique ; thermodynamique chimique (enthalpie de réaction, constante d'équilibre, déplacement d'équilibre) ;
    - hydrodynamique :viscosité, nombre de Reynolds, perte de charge, agitation ;
    - transferts thermiques : évaluation des coefficients d'échange thermique, écriture des flux thermiques, échangeurs thermiques.

Rappels utiles avant de commencer à étudier le Génie de la Réaction Chimique



Objectifs

Avant d'entrer dans le vif du sujet, nous vous proposons quelques rappels sur l'écriture des bilans matière, puis quelques notions utiles de mathématiques et méthodes numériques.

1. Savez-vous faire un bilan matière ?

Rappel

Pour vous remémorer ma manière d'écrire les bilans matière, en régime permanent et en instationnaire, vous pouvez réaliser le mini-module « Savez-vous faire un bilan matière ?[1] ».

2. Formulaire mathématique

Propriétés de la fonction logarithme

$\ln\ a + \ln\ b = \ln\ (a \cdot b)$ a,b > 0 et sans dimension

$\ln\ a - \ln\ b = \ln\ \left(\frac{a}{b}\right)$

$a \cdot \ln\ b = \ln\ (b^a)$

$\exp\ (\ln\ a) = a$

Factoriel *Définition*

$n! = n \cdot (n-1) \cdot (n-2) \cdot \ldots \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1$

Développements limités courants

pour x → 0

$\exp\ (x) = 1 + x + \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3!} + \frac{x^4}{4!} \ldots$

$\ln\ (x+1) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} \ldots$

$\frac{1}{1+x} = 1 - x + x^2 - x^3 + \ldots$

[1] https://sites.cnam.fr/industries-de-procedes/ressources-pedagogiques-ouvertes/bilansMatiere/

Solution(s) d'une équation du second degré *Rappel*

L'équation $a \cdot x^2 + b \cdot x + c = 0$ admet : - 2 solutions réelles si $\Delta > 0$: $x_1 = \frac{-b - \sqrt{\Delta}}{2 \cdot a}$ et $x_2 = \frac{-b + \sqrt{\Delta}}{2 \cdot a}$

- 1 solution réelle si $\Delta = 0$: $x_0 = \frac{-b}{2 \cdot a}$

- aucune solution réelle si $\Delta < 0$

où $\Delta = b^2 - 4 \cdot a \cdot c$

Lorsqu'elle admet 2 solutions réelles, on a : $a \cdot x^2 + b \cdot x + c = a \cdot (x - x_1) \cdot (x - x_2)$.

2.1. Décomposition en éléments simples

La décomposition en éléments simples est une technique qui permet de séparer une fraction en une somme de fractions, par exemple en vue d'une intégration plus aisée.

Pour effectuer une décomposition en éléments simples : *Méthode*

1. décomposition de la fraction de gauche (multiplication au dénominateur) en deux fractions distinctes dont les valeurs au numérateur ne sont pas connues et sont notées α et β :
$$\frac{e + f \cdot x}{(a + b \cdot x) \cdot (c + d \cdot x)} = \frac{\alpha}{a + b \cdot x} + \frac{\beta}{c + d \cdot x}$$
2. regroupement des deux fractions distinctes pour reformer une structure similaire à la fraction de départ :
$$\frac{\alpha}{a + b \cdot x} + \frac{\beta}{c + d \cdot x} = \frac{\alpha}{a + b \cdot x} \cdot \frac{c + d \cdot x}{c + d \cdot x} + \frac{\beta}{c + d \cdot x} \cdot \frac{a + b \cdot x}{a + b \cdot x}$$
$$\frac{\alpha}{a + b \cdot x} + \frac{\beta}{c + d \cdot x} = \frac{\alpha \cdot (c + d \cdot x)}{(a + b \cdot x) \cdot (c + d \cdot x)} + \frac{\beta \cdot (a + b \cdot x)}{(a + b \cdot x) \cdot (c + d \cdot x)}$$
$$\frac{\alpha}{a + b \cdot x} + \frac{\beta}{c + d \cdot x} = \frac{\alpha \cdot (c + d \cdot x) + \beta \cdot (a + b \cdot x)}{(a + b \cdot x) \cdot (c + d \cdot x)}$$
3. développement du numérateur :
$$\frac{\alpha}{a + b \cdot x} + \frac{\beta}{c + d \cdot x} = \frac{\alpha \cdot c + \alpha \cdot d \cdot x + \beta \cdot a + \beta \cdot b \cdot x}{(a + b \cdot x) \cdot (c + d \cdot x)}$$
4. regroupement des termes en x et des autres termes :
$$\frac{\alpha}{a + b \cdot x} + \frac{\beta}{c + d \cdot x} = \frac{(\alpha \cdot d + \beta \cdot b) \cdot x + (\beta \cdot a + \alpha \cdot c)}{(a + b \cdot x) \cdot (c + dx)}$$
5. identification :

   Termes en x : $f \cdot x = (\alpha \cdot d + \beta \cdot b) \cdot x$ donc $f = \alpha \cdot d + \beta \cdot b$

   Autres termes : $e = \beta \cdot a + \alpha \cdot c$
6. résolution :

   Détermination de β en fonction de α : $\beta = \frac{e - \alpha \cdot c}{a}$

   Remplacement de β dans la première expression, puis détermination de α :
$$f = \alpha \cdot d + \beta \cdot b = \alpha \cdot d + \frac{e - \alpha \cdot c}{a} \cdot b$$

D'où : $\alpha = \frac{f \cdot a - e \cdot b}{a \cdot d - c \cdot b}$ et donc $\beta = \frac{e}{a} - \left(\frac{f \cdot a - e \cdot b}{a \cdot d - c \cdot b}\right) \cdot \frac{c}{a}$

Identité remarquable (une version élémentaire de décomposition en éléments simples)

$$\frac{1}{(x-a)\cdot(x-b)} = \frac{1}{a-b} \cdot \left[\frac{1}{x-a} - \frac{1}{x-b}\right]$$

Exercez-vous... *Exemple*

Exemples de décomposition en éléments simples.

fraction	solution
$\frac{1}{(X+1)\cdot(X-2)}$	$\frac{-1}{3} \cdot \frac{1}{(X+1)} + \frac{1}{3} \cdot \frac{1}{(X-2)}$
$\frac{X}{(X+1)\cdot(X-2)}$	$\frac{1}{3} \cdot \frac{1}{(X+1)} + \frac{2}{3} \cdot \frac{1}{(X-2)}$
$\frac{1}{(1-X)\cdot(S+X)}$	$\frac{1}{(1+S)} \cdot \left[\frac{1}{(1-X)} + \frac{1}{(S+X)}\right]$
$\frac{1}{(1-X)\cdot X}$	$\frac{1}{1-X} + \frac{1}{X}$

2.2. Dérivation et intégration

Dérivées usuelles *Rappel*

$$\left(\frac{1}{f}\right)' = -\frac{f'}{f^2}$$

$$(u \cdot v)' = u' \cdot v + u \cdot v'$$

$$\left(\frac{u}{v}\right)' = \frac{u' \cdot v - u \cdot v'}{v^2}$$

Intégrales usuelles

$\int_{x_1}^{x_2} f(x) \cdot dx = F(x_2) - F(x_1)$ où F est la primitive de la fonction f

$\int x^n \cdot dx = \frac{x^{n+1}}{n+1} + constante$ n étant un entier ≠ -1

$\int \frac{dx}{x} = \ln\ x + constante$ x étant > 0

$\int \exp\ (x) \cdot dx = \exp\ (x) + constante$

Intégration par parties *Méthode*

$$\int u' \cdot v = u \cdot v - \int u \cdot v'$$

Équations différentielles du premier ordre

La solution de l'équation différentielle du premier ordre sans second membre $\frac{dy}{dx} + k \cdot y = 0$ est $y(x) = y_0 \cdot \exp\ (-k \cdot x)$, y_0 étant la valeur de la fonction y en x = 0.

La solution de l'équation différentielle du premier ordre avec second membre constant $\frac{dy}{dx} + k \cdot y = z$ (où z ne dépend pas de x), est $y(x) = \left[y_0 - \frac{z}{k}\right] \cdot \exp\ (-k \cdot x) + \frac{z}{k}$, y_0 étant la valeur de la fonction y en x = 0.

3. Méthodes numériques

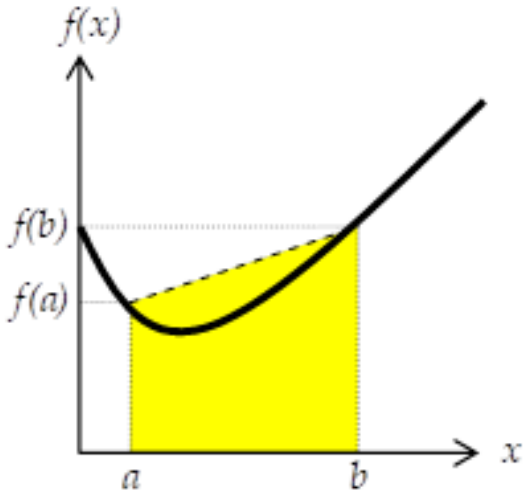
Objectifs

Nous vous proposons ici quelques éléments synthétiques, à propos des méthodes numériques couramment utilisées pour le calcul de réacteur.

3.1. Intégration numérique

a) Méthode des trapèzes

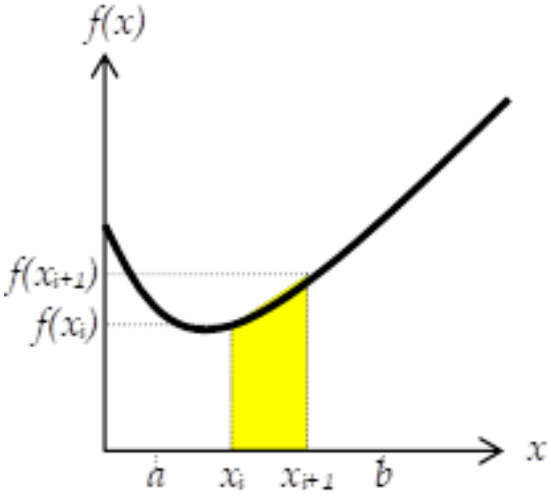
Cette méthode consiste à approximer l'aire sous-tendue à une courbe par le trapèze correspondant, comme illustré ci-dessous.



Représentation graphique de l'intégration par la méthode du trapèze.

Ainsi, $\int_a^b f(x) \cdot dx \approx \frac{(f(a) + f(b)) \cdot (b - a)}{2} \left(= \frac{(grande\ base + petite\ base) \cdot hauteur}{2}\right)$

On aura bien sûr une meilleure précision si on "découpe" l'intervalle [a,b] en petits intervalles :



Représentation graphique de l'intégration par la méthode des trapèzes.

$$\int_a^b f(x)\cdot dx \approx \sum_i \frac{(f(x_i)+f(x_{i+1}))\cdot(x_{i+1}-x_i)}{2}$$

Généralement on prend une valeur de constante, que l'on appelle le pas.

b) Autres méthodes d'intégration

Il existe des méthodes plus sophistiquées pour approximer l'aire sous la courbe :

$$\int_a^b f(x)\cdot dx \approx \sum_{i=0}^{n-1}\left(\frac{h}{s}\cdot\sum_{j=0}^{m}\left(\sigma_j\cdot f\left(x_i+j\cdot h\right)\right)\right) \text{ avec } h=\frac{\delta}{m}$$

Le pas d'intégration vaut $\delta = \frac{b-a}{n}$, où n est le nombre de pas d'intégration dans l'intervalle $[a,b]$.

Chaque valeur x_i peut être calculée comme suit : $x_i = a + i\cdot\delta$.

Les valeurs de m, s et des σ_j sont données dans le tableau suivant, pour chaque méthode :

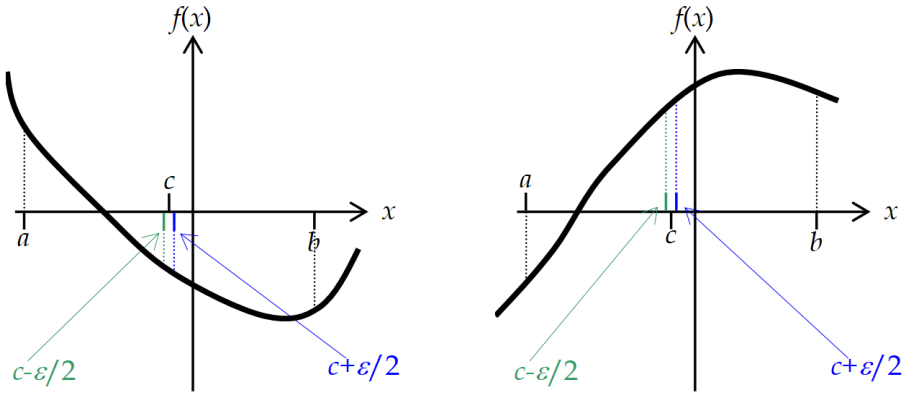
Valeurs des paramètres des diverses méthodes d'intégration numérique.

méthode	m	s	σ_j (**j = 0 à m**)
trapèzes	1	2	1 1
SIMPSON	2	3	1 4 1
3/8	3	8/3	1 3 3 1
MILNE	4	45/2	7 32 12 32 7

3.2. Recherche d'optimum

a) Méthode dichotomique

Cette méthode permet de déterminer l'optimum d'une fonction à condition que cet optimum soit unique dans l'intervalle de recherche [a,b].



Représentation graphique de la recherche d'optimum par la méthode dichotomique.

La méthode est la suivante : on sépare l'intervalle initial [a,b] en deux en plaçant $c = \frac{b-a}{2}$ puis on calcule $c - \frac{\varepsilon}{2}$ et $c + \frac{\varepsilon}{2}$ (ε étant la précision souhaitée pour la détermination de l'optimum).

- Si on cherche un minimum et si $f\left(c - \frac{\varepsilon}{2}\right) > f\left(c + \frac{\varepsilon}{2}\right)$ (c'est le cas de la figure de gauche), c'est que l'optimum se trouve dans l'intervalle [c,b] qui devient le nouvel intervalle de recherche ; sinon le nouvel intervalle de recherche est [a,c].
- Si on cherche un maximum et si $f\left(c - \frac{\varepsilon}{2}\right) < f\left(c + \frac{\varepsilon}{2}\right)$ (c'est le cas de la figure de droite), c'est que l'optimum se trouve dans l'intervalle [c,b] qui devient le nouvel intervalle de recherche ; sinon le nouvel intervalle de recherche est [a,c].

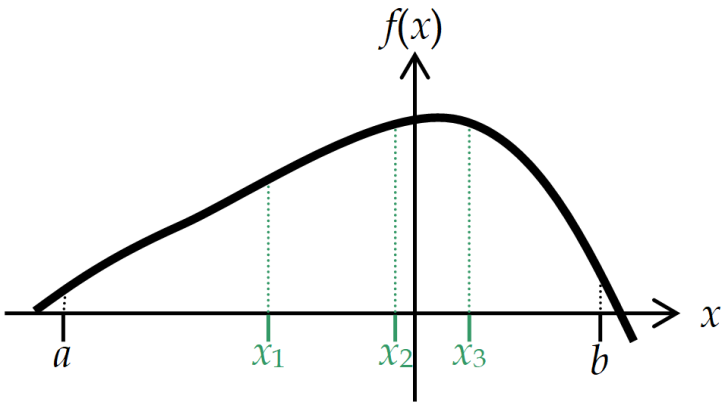
On calcule le milieu du nouvel intervalle, et ainsi de suite.

On recommence tant que la longueur de l'intervalle est supérieure à ε.

b) Méthode du nombre d'or

Cette méthode permet également de déterminer l'unique optimum d'une fonction dans l'intervalle [a,b].

Cette fois on sépare l'intervalle de recherche en trois selon le nombre d'or $\frac{\sqrt{5}-1}{2} \approx 0,618$: $x_1 = b - \frac{\sqrt{5}-1}{2} \cdot |b-a|$ et $x_2 = a + \frac{\sqrt{5}-1}{2} \cdot |b-a|$.



Représentation graphique de la recherche d'optimum par la méthode du nombre d'or.

Marie DEBACQ

Si on cherche un maximum et si $f(x_1) < f(x_2)$, c'est que l'optimum se trouve dans l'intervalle [x_1,b] qui devient le nouvel intervalle de recherche ; sinon le nouvel intervalle de recherche est [a,x_2].

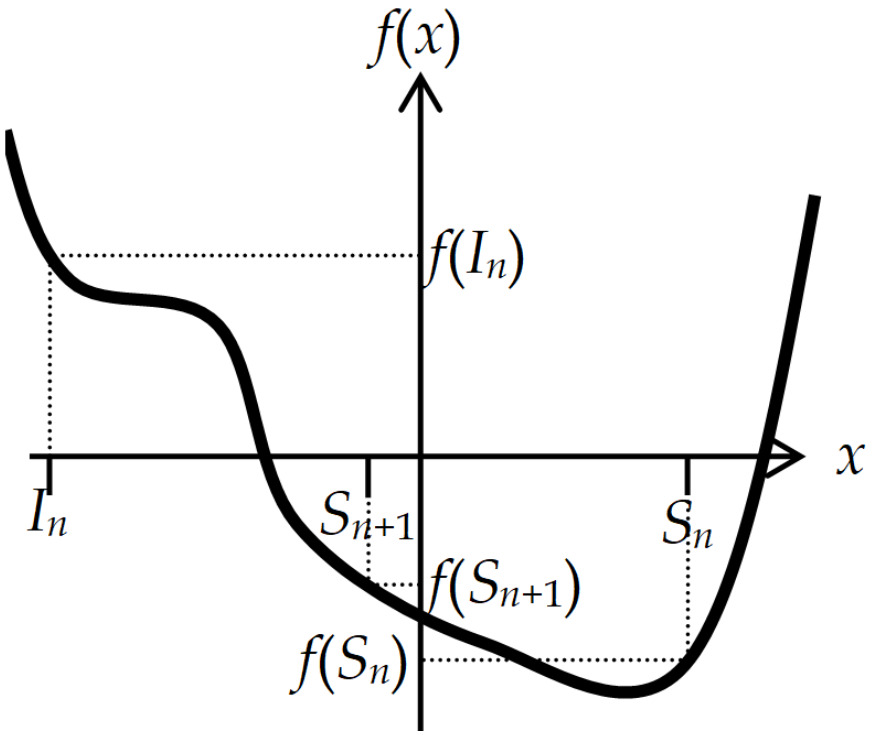
On sépare le nouvel intervalle selon le nombre d'or, la particularité étant qu'une valeur est déjà connue (x_2 pour le cas de la figure), ce qui limite le calcul de la fonction à 1 point supplémentaire au lieu de 2 avec la méthode dichotomique.

On recommence tant que la longueur de l'intervalle est supérieure à ε.

3.3. Résolution d'une équation algébrique

a) Méthode dichotomique

Cette méthode permet de résoudre une équation du type $f(x) = 0$ dans un intervalle [a,b]. Il faut qu'il existe une solution unique dans cet intervalle, la première condition est donc que $f(a) \cdot f(b) < 0$.



Représentation graphique de la recherche de solution d'une équation algébrique par la méthode dichotomique.

La méthode est la suivante : on cherche à réduire l'intervalle [I_n,S_n] (initialement [a,b]) dans lequel se trouve la solution jusqu'à ce que $S_n - I_n$ soit inférieur à la précision ε que l'on souhaite pour la solution. On teste si $f(I_n) \cdot f\left(\frac{I_n + S_n}{2}\right) < 0$ (c'est le cas de la figure précédente), dans ce cas la solution se trouve dans l'intervalle $\left[I_n, \frac{I_n + S_n}{2}\right]$, par conséquent $I_{n+1} = I_n$ et $S_{n+1} = \frac{I_n + S_n}{2}$; sinon $I_{n+1} = \frac{I_n + S_n}{2}$ et $S_{n+1} = S_n$. On recommence tant que $S_n - I_n > \varepsilon$.

b) Méthode de NEWTON

Cette méthode permet de résoudre une équation du type $f(x) = 0$, à condition que l'on puisse calculer la dérivée f' de la fonction f.

La méthode est la suivante : on part d'une valeur initiale x_0. La formule d'itération est : $x_{k+1} = x_k - \frac{f(x_k)}{f'(x_k)}$. On recommence tant que la différence $|x_k - x_{k-1}|$ est supérieure à la précision souhaitée.

3.4. Intégration d'une équation différentielle

a) Méthode d'EULER explicite

La méthode d'EULER permet de résoudre une équation différentielle linéaire du premier ordre du type $\frac{dy}{dz} = f(z, y)$ avec condition initiale. Ainsi, connaissant y_0 en $z = z_0$, on calcule de proche en proche les valeurs de y sur tout le domaine d'étude $0 \leq z_k = z_0 + k \cdot \delta \leq L$ selon : $y_{k+1} = y_k + \delta \cdot f(z_k, y_k)$ pour la forme explicite de la méthode d'EULER.

où δ est le `pas d'intégration` : $\delta = \frac{L}{n}$ (n étant le nombre de pas d'intégration)

b) Méthode de HEUN

Cette méthode permet de résoudre le même type d'équation que la méthode d'EULER ; elle est plus précise.

$$y_{k+1} = y_k + \frac{\delta}{4} \cdot (Y_1 + 3 \cdot Y_2)$$

Avec :

$$\begin{cases} Y_1 = f\ (z, y) \\ Y_2 = f\left(z + \frac{2 \cdot \delta}{3}, y + \frac{2 \cdot \delta}{3} \cdot Y_1\right) \end{cases}$$

c) Méthode de RUNGE-KUTTA

La méthode de RUNGE-KUTTA d'ordre 4 permet également de résoudre ce type d'équation.

$$y_{k+1} = y_k + \frac{\delta}{6} \cdot (Y_1 + 2 \cdot Y_2 + 2 \cdot Y_3 + Y_4)$$

Avec :

$$\begin{cases} Y_1 = f\ (z, y) \\ Y_2 = f\left(z + \frac{\delta}{2}, y + \frac{\delta}{2} \cdot Y_1\right) \\ Y_3 = f\left(z + \frac{\delta}{2}, y + \frac{\delta}{2} \cdot Y_2\right) \\ Y_4 = f\ (z + \delta, y + \delta \cdot Y_3) \end{cases}$$

Cette méthode est habituellement plus précise que les deux précédentes.

d) Intégration d'un système d'équations différentielles

Conseil

Ces méthodes restent applicables si y et f sont des vecteurs ; elles permettent donc de résoudre un système d'équations différentielles.

Notions de base du Génie de la Réaction Chimique

Il s'agit en quelque sorte ici de définir le `vocabulaire` du Génie de la Réaction Chimique.

1. Classification des réactions et des réacteurs

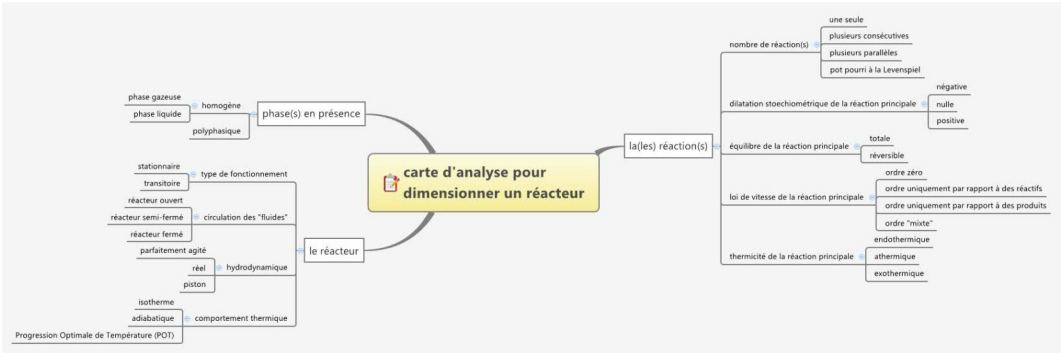
Puisque le Génie de la Réaction Chimique traite des appareils (les réacteurs) dans lesquels sont conduites les réactions, pour organiser la connaissance concernant les procédés de transformation chimique, on propose généralement une classification. Celle-ci se situe en fait à deux niveaux : la réaction et le réacteur.

classification des réactions et des réacteurs : https://youtu.be/J-lVvJ-q3IQ

GRC : classification des réactions et des réacteurs [cf. J-lVvJ-q3IQ]

Classification des réactions et des réacteurs : résumé

Méthode



Carte heuristique : dimensionner un réacteur.

Classification des réactions

Méthode

Une classification pour les réactions peut s'appuyer sur différents critères :

Classification selon les réactions.

critère	exemples
nombre de phases en présence : • 1 seule phase (fluide), on parlera alors de réaction (ou réacteur) homogène, • plusieurs phases, on parlera alors de réaction (ou réacteur) hétérogène ou polyphasique ;	chloration de l'éthylène nitration des aromatiques

critère	exemples
nombre de réactions ayant lieu : • 1 seule réaction, • plusieurs réactions : présence de réactions compétitives (parallèles), consécutives ;	synthèse de SO_3 chloration du benzène
équilibre de la réaction (principale) : • réaction totale, • réaction réversible ;	polymérisation du styrène synthèse du méthanol
thermicité de la réaction (principale) : • réaction endothermique, • réaction athermique, • réaction exothermique.	déshydrogénation de l'éthylbenzène estérification de l'éthanol oxydation de l'orthoxylène en anhydride phtalique

Classification des réacteurs *Méthode*

Pour les réacteurs, les principaux critères sont les suivants :

→ évolution dans le temps :

- fonctionnement en régime transitoire (opérations discontinues),
- fonctionnement en régime permanent/stationnaire (opérations continues) ;

→ circulation du mélange réactionnel :

- réacteur fermé,
- réacteur semi-fermé,
- réacteur ouvert ;

→ degré de mélange :

- réacteur parfaitement agité,
- réacteur piston,
- et tous les cas intermédiaires.

2. Technologie des réacteurs

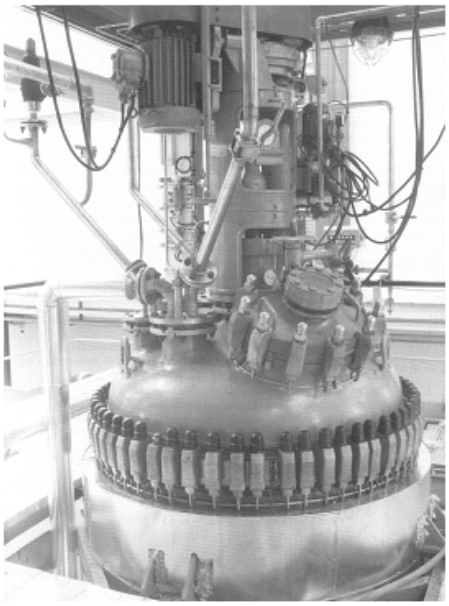
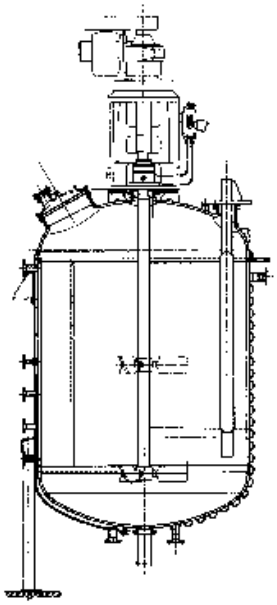
La variété des technologies de réacteurs rend impossible une présentation exhaustive ; on peut toutefois donner quelques exemples de grands types de réacteurs monophasiques utilisés industriellement.

éléments de technologie : https://youtu.be/qSyHREqQIH8

GRC : éléments de technologie [cf. qSyHREqQIH8]

Réacteur agité en phase liquide *Définition*

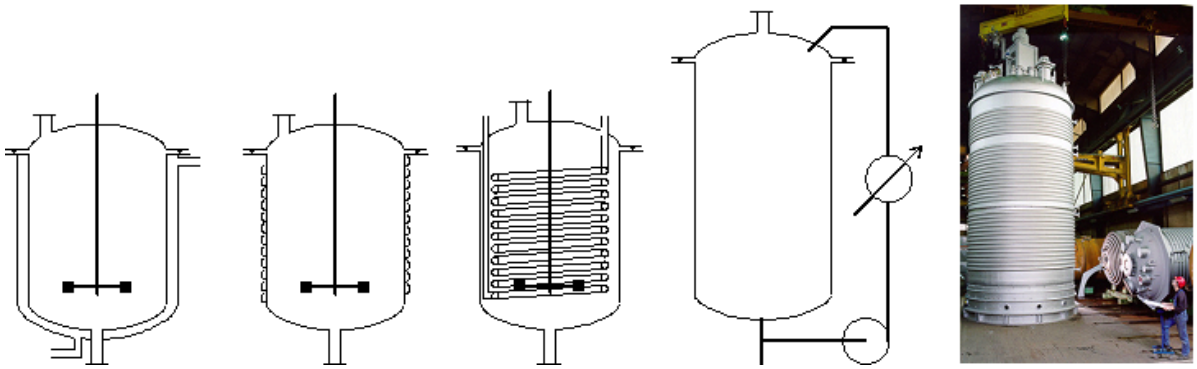
La photographie et le schéma suivants montrent le premier des grands types de réacteurs industriels : le réacteur agité en phase liquide.

Réacteur de type cuve agitée.

Comme l'illustrent les photographies et le schémas précédents et suivants, un tel réacteur comporte trois éléments essentiels :

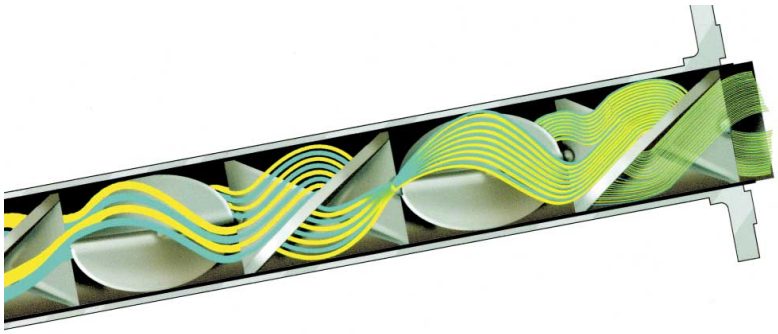
- un récipient capable de contenir le volume réactionnel : c'est généralement une cuve cylindrique, dont le fond peu avoir une forme plus ou moins arrondie ;
- un système d'agitation permettant de maintenir une composition la plus uniforme possible dans le milieu réactionnel et de faciliter les échanges thermiques : le système d'agitation comprend un mobile, un arbre et un moteur ;
- une surface d'échange pour le maintien en température du milieu réactionnel, qui peut se présenter sous divers types de forme, comme illustré sur la figure suivante :
    - la double enveloppe est relativement simple à réaliser, mais n'offre que des surfaces d'échange limitées (1,5 à 2,5 $m^2\ m^{-3}$) et le coefficient d'échange est faible (60 à 350 $W\ m^{-2}\ K^{-1}$),
    - le serpentin extérieur permet d'atteindre des coefficients d'échange plus élevés,
    - le serpentin intérieur permet d'obtenir de relativement bons coefficients d'échange (700 à 800 $W\ m^{-2}\ K^{-1}$), mais sa surface est limitée et sa présence peut gêner l'agitation et générer des problèmes d'encrassement,
    - l'échangeur externe permet d'atteindre à la fois des surfaces importantes (10 à 50 $m^2\ m^{-3}$) et des coefficients d'échange élevés (1000 à 3000 $W\ m^{-2}\ K^{-1}$), mais ne peut être utilisé pour des produits sensibles du fait du fort cisaillement lors de la circulation externe, de plus le coût d'investissement est nettement plus élevé qu'avec les technologies précédentes.



Divers types de système de maintien en température des réacteurs agités : double enveloppe ; serpentin extérieur ; serpentin intérieur ; échangeur externe ; cuves de réacteurs agités à serpentin extérieur.

Réacteur agité en phase gazeuse

La réalisation d'un réacteur agité en phase gazeuse peut se limiter à une enceinte dans laquelle on injecte ces gaz à grande vitesse. On peut éventuellement utiliser des systèmes pour faciliter le mélange tels que le mélangeur statique illustré sur la figure suivante.



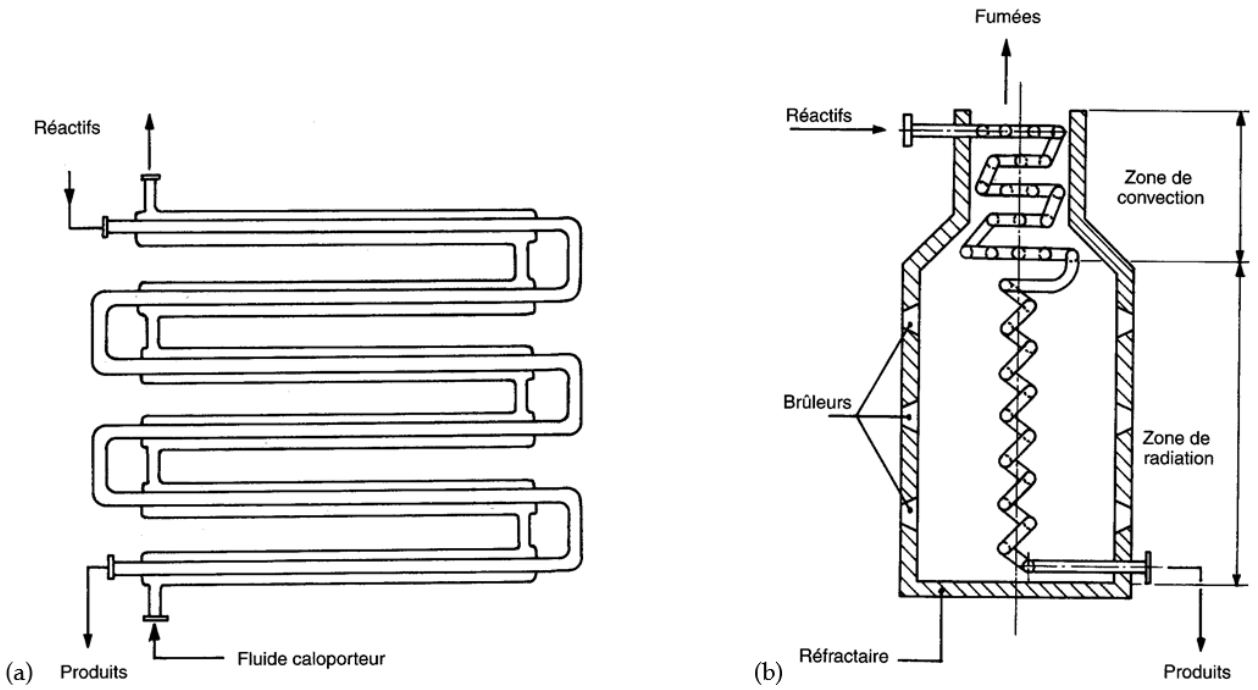
Mélangeur statique.

Réacteur tubulaire

Définition

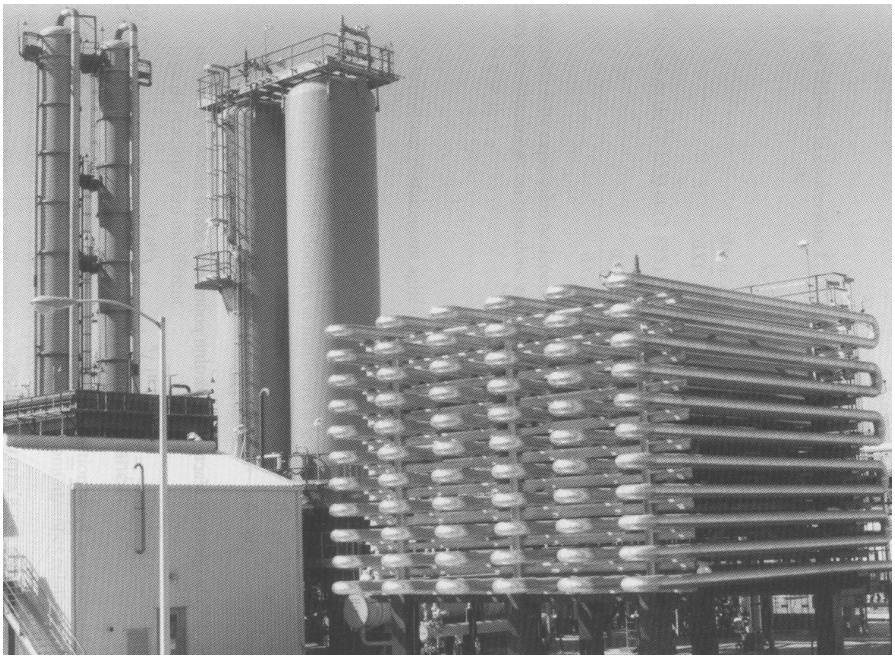
Le second grand type de réacteur industriel est le réacteur tubulaire. Comme son nom l'indique, le réacteur tubulaire est un simple tube, dont la longueur est au moins 100 fois supérieure à son diamètre. En outre, pour assurer un bon écoulement proche du piston, le nombre de Reynolds caractéristique doit être d'au moins 10^4.

En ce qui concerne l'échange de chaleur, pour les températures modérées (< 500°C), on utilise un système de tubes concentriques (coaxiaux) avec une circulation de fluide caloporteur (figure suivante à gauche) ; tandis que pour les températures élevées (> 500°C), on placera le tube dans un four (figure suivante à droite).



Les deux types de réacteurs tubulaires : (a) à température modérée ; (b) à température élevée.

La photographie ci-après montre un réacteur tubulaire industriel (au premier plan).

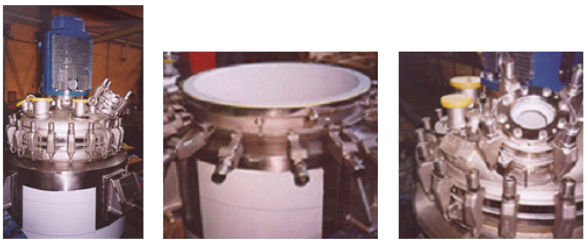


Ensemble réactionnel d'un procédé de dimérisation d'oléfines (Dimersol) mettant en œuvre 2 étages de réacteurs agités (ballons verticaux avec recirculation et un réacteur tubulaire (au premier plan à droite).

Matériaux

Remarque

Le choix du matériau de construction d'un réacteur est un compromis entre sa résistance (chimique, mais aussi thermique, voire mécanique) et son coût. L'acier, l'inox et la fonte sont très répandus comme matériau de construction des réacteurs. Dans certains cas l'acier pourra être émaillé (figure suivante), ou encore vitrifié, le verre étant inerte vis-à-vis de tous les produits chimiques, sauf l'acide fluorhydrique et les solutions alcalines chaudes. L'acier peut également être revêtu d'un polymère si celui-ci est compatible avec les solvants utilisés ; le téflon (PTFE) est inerte vis-à-vis de tous les produits, mais son utilisation est limitée par la température et son prix.

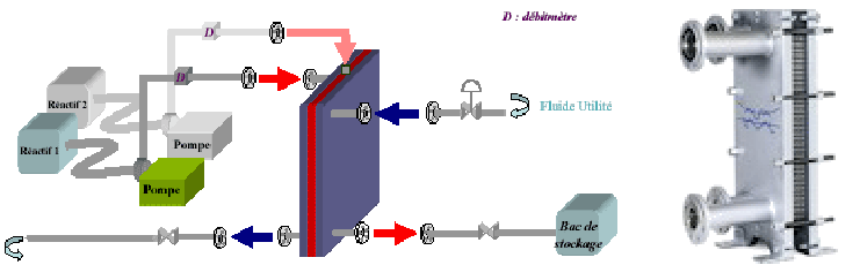


Réacteur émaillé.

Pour aller plus loin : Réacteur multi-fonctionnel intensifié

Complément

Même si le réacteur agité et le réacteur tubulaire sont les plus utilisés à l'échelle industrielle, bien des innovations technologiques existent. Par exemple, la société Alpha-Laval et le laboratoire de recherche LGC de Toulouse ont étudié un réacteur à plaques (figure ci-après), à la fois réacteur multi-fonctionnel et procédé intensifié.



Réacteur / échangeur à plaques.

3. Exercice : QCU - Vous avez dit GRC ?

Le Génie de la Réaction Chimique concerne :

- ○ L'utilisation des bilans de matière et d'énergie pour optimiser un réacteur.
- ○ La mesure de cinétiques de réaction.

4. Définitions et notations pour le GRC

Objectifs

Avant d'entrer dans le vif du sujet, il est nécessaire de se familiariser avec les notations du domaine, d'acquérir des connaissances et un certain nombre de réflexes.



notations diverses, taux de conversion et avancement généralisé : https://youtu.be/-ys1orBmrjM

GRC : notations diverses, taux de conversion et avancement généralisé [cf. -ys1orBmrjM]

4.1. Notations générales

Dans tout ce document, comme dans la plupart des ouvrages consacrés au Génie de la Réaction Chimique, l'indice j fera référence à l'*espèce chimique* [p.87] concernée ; tandis que l'indice i précisera la *réaction* [p.87] (s'il y en a plusieurs).

De façon générale, pour décrire la composition d'un mélange réactionnel, les grandeurs pertinentes sont les grandeurs molaires :

- *nombre de moles* [p.88] n en réacteur fermé
- *débit (flux) molaire* [p.87] F en réacteur ouvert

Le *titre molaire* [p.89] d'un gaz j sera noté y_j et le *titre molaire* [p.89] d'une espèce condensée x_j.

On aura ainsi : $y_j = \frac{n_j}{n_{total}}$ ou $y_j = \frac{F_j}{F_{total}}$.

4.2. Coefficient stœchiométrique

Le *coefficient stœchiométrique* [p.90] de l'espèce j dans la réaction numéro i sera noté : ν_{ij}.

C'est un nombre, il est donc sans dimension. Et c'est un nombre algébrique : négatif pour les réactifs et positif pour les produits.

Dilatation stœchiométrique *Définition*

La variation du nombre de moles (parfois appelée *dilatation stœchiométrique* p.89) au cours d'une réaction i sera :

$$\Delta\nu_i = \sum_j \nu_{ij}$$

4.3. Exercice : Reformage du méthane à la vapeur d'eau

Les 5 constituants mis en jeux sont numérotés de la façon suivante :

Notation des espèces chimiques.

formule brute	CH_4	H_2O	H_2	CO	CO_2
j	1	2	3	4	5

Les réactions sont les suivantes :

$CH_4 + H_2O \rightarrow 3\ H_2 + CO$ (1)

$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$ (2)

$CH_4 + 2\ H_2O \rightarrow 4\ H_2 + CO_2$ (3)

Question 1

Comment doit-on noter le coefficient stœchiométrique du CO_2 dans la 2^e réaction, combien vaut-il ?

Question 2

Que désigne ν_{33} et combien vaut-il ?

Question 3

Combien vaut ν_{12} ?

Question 4

Quelle est la dilatation stœchiométrique de la réaction (3) ?

Question 5

Reprise de toutes les questions en vidéo.

4.4. Exercice : Coefficient stœchiométrique

L'oxychloration de l'éthylène (E) en chlorure de vinyle (CV) et dichloréthane symétrique (D12) s'effectue selon les réactions ci-dessous :

$E + Cl_2 \rightarrow D12$ (1)

$E + Cl_2 \rightarrow CV + HCl$ (2)

$4\ HCl + O_2 \rightarrow 2\ Cl_2 + 2\ H_2O$ (3)

Les 7 constituants mis en jeux seront numérotés de la façon suivante :

Notation des espèces chimiques.

formule brute ou nom abrégé	E	CV	D12	Cl_2	HCl	O_2	H_2O
j	1	2	3	4	5	6	7

Question 1

Comment doit-on noter le coefficient stœchiométrique de CV ; combien vaut-il ?

Question 2

Donner la notation et la valeur du coefficient stœchiométrique de HCl dans chaque réaction.

Question 3

Combien vaut $\Delta\nu_3$? Dans quelles conditions la réaction correspondante est-elle favorisée ?

4.5. Taux de conversion

Taux de conversion — *Définition*

Dans le cas d'une opération mettant en jeu une seule réaction, on caractérise le déroulement de cette réaction à l'aide d'un `taux de conversion` p.89. Il est toujours défini par rapport à un `réactif clé` que l'on choisi. Généralement c'est le réactif présent en défaut étant donnés d'une part la stœchiométrie de la réaction et d'autre part les nombres de moles initiaux de réactifs pour une opération discontinue ou les débit (flux) molaires entrants pour une opération continue. Ce réactif est parfois appelé `réactif limitant`.

- $n_A = n_{A0} \cdot (1 - X_A)$ en réacteur fermé
- $F_A = F_{A0} \cdot (1 - X_A)$ en réacteur ouvert

L'indice 0 correspond à l'état de référence. L'état de référence choisi est le plus souvent l'instant initial dans le cas d'une opération discontinue ou l'entrée du réacteur pour une opération continue en régime permanent.

État de référence en phase gazeuse — *Remarque*

Dans le cas d'une réaction en phase gazeuse, l'état de référence retenu pourra être l'état standard (pression P_0 = 1 bar) à la température de référence ; avec la composition initiale dans le cas d'une opération discontinue ou à l'entrée du réacteur pour une opération continue en régime permanent.

Notion fondamentale : Expressions du nombre de moles ou du flux molaire d'une espèce quelconque en fonction du taux de conversion en réactif clé — *Fondamental*

On peut alors exprimer le nombre de moles ou le flux molaire de n'importe quelle espèce j :

- $n_j = n_{j0} - \frac{\nu_j}{\nu_A} \cdot n_{A0} \cdot X_A$ en réacteur fermé
- $F_j = F_{j0} - \frac{\nu_j}{\nu_A} \cdot F_{A0} \cdot X_A$ en réacteur ouvert

Simplification de l'écriture du nombre de moles ou du flux molaire d'une espèce quelconque en fonction du taux de conversion en réactif clé — *Conseil*

Pour simplifier l'écriture, on s'arrange pour écrire la réaction de telle sorte que **le coefficient stœchiométrique du réactif clé soit égal à -1**. On a alors :

- $n_j = n_{j0} + \nu_j \cdot n_{A0} \cdot X_A$ en réacteur fermé
- $F_j = F_{j0} + \nu_j \cdot F_{A0} \cdot X_A$ en réacteur ouvert

4.6. Exercice : Oxydation complète du méthane

On réalise la réaction ci-dessous dans un réacteur en régime permanent. Ce réacteur est alimenté en continu par 15 mol h^{-1} de méthane, 35 mol h^{-1} de dioxygène pur et 5 mol h^{-1} d'eau.

$CH_4 + 2\,O_2 \rightarrow CO_2 + 2\,H_2O$

Question 1

Quel est le réactif limitant dans ce cas ?

Question 2

Pour un taux de conversion de 80% de ce réactif limitant, calculer les flux molaires sortants du réacteur.

Question 3

Reprise de toutes les questions en vidéo.

4.7. Avancements

Avancement — *Définition*

L'avancement d'une réaction i est noté ξ_i. Il est tel que la variation élémentaire du nombre de moles de l'espèce j au cours de la réaction i soit :

$$\mathrm{d}n_{ij} = \nu_{ij} \cdot \mathrm{d}\xi_i \text{ ou encore } \xi_i = \left.\frac{n_j - n_{j0}}{\nu_{ij}}\right|_{réaction\ i}$$

Pour une transformation finie, avec plusieurs réactions ayant lieu simultanément,

- $n_j = n_{j0} + \sum_i \nu_{ij} \cdot \xi_i$ en réacteur fermé
- $F_j = F_{j0} + \sum_i \nu_{ij} \cdot \xi'_i$ en réacteur ouvert

Avancement généralisé — *Définition*

L'avancement présentant l'inconvénient majeur d'avoir une dimension, qui de plus n'est pas la même en réacteur fermé [ξ en mol] ou ouvert [ξ' en mol s^{-1}], on définit un *avancement normalisé (parfois appelé avancement généralisé)* p.89 pour chaque réaction, noté X_i :

- $X_i = \frac{\xi_i}{n_0}$ en réacteur fermé
- $X_i = \frac{\xi'_i}{F_0}$ en réacteur ouvert

On peut lire dans l'*ouvrage de Jacques VILLERMAUX*[VILLERMAUX "Génie de la réaction chimique" p.92] :

> « L'avancement généralisé est un nombre sans dimension qui n'est attaché à aucun constituant particulier. Il varie entre 0 et une valeur limite X_L déterminée par l'épuisement du premier réactif qui se trouverait en défaut compte-tenu de la stœchiométrie. Si le réactif limitant a pour coefficient stœchiométrique $\nu_L < 0$ et un nombre de moles initialement présentes dans un réacteur fermé n_{L0} ou bien un flux molaire entrant dans un réacteur ouvert F_{L0} :
>
> - $X_L = \frac{n_{L0}}{-\nu_L \cdot n_0}$ pour un réacteur fermé
> - $X_L = \frac{F_{L0}}{-\nu_L \cdot F_0}$ pour un réacteur fermé
>
> Cette limite est théorique et il peut se faire que l'avancement généralisé soit borné pour des raisons thermodynamiques à un avancement à l'équilibre X_{eq}. »

Cas des inertes *Remarque*

En présence d'inertes, c'est-à-dire d'espèces n'étant mise en jeu dans aucune réaction, n_0 est le *nombre total de moles d'espèces présentes* ***HORS inertes*** p.88 à l'état de référence ; F_0 est le *flux molaire entrant total* ***HORS inertes*** p.87. On notera n_I et F_I respectivement le nombre de moles et le flux molaire d'inertes.

Notion fondamentale : Expressions du nombre de moles ou du flux molaire d'une espèce quelconque en fonction des avancements généralisés *Fondamental*

Finalement,

- $n_j = n_{j0} + n_0 \cdot \sum_i \nu_{ij} \cdot X_i$ en réacteur fermé
- $F_j = F_{j0} + F_0 \cdot \sum_i \nu_{ij} \cdot X_i$ en réacteur ouvert

Avancement en GRC = avancement normalisé = avancement généralisé *Attention*

L'avancement vrai ξ n'étant dans la pratique pratiquement jamais utilisé en GRC, par abus de langage, on nommera souvent l'avancement généralisé X_i de la réaction i, simplement avancement de la réaction i.

4.8. Exercice : Oxydation partielle du méthane en gaz de synthèse

Dans un réacteur ouvert fonctionnant en régime permanent, on injecte 25 Nm^3 h^{-1} de méthane et 100 Nm^3 p.86 h^{-1} d'air.

Les réactions qui ont lieu sont les suivantes :

$CH_4 + 2\ O_2 \rightarrow CO_2 + 2\ H_2O$ (1)

$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3\ H_2$ (2)

$CH_4 + CO_2 \rightarrow 2\ CO + 2\ H_2$ (3)

Question

Déterminer les avancements normalisés des trois réactions sachant que le flux sortant du réacteur contient 2,9% de méthane, 1,8% d'oxygène, 53,4% d'azote, 1,6% de CO_2, 9,3% d'eau, 18,6% d'hydrogène, 12,4% de CO (% molaires).

4.9. Flux molaire total

Expressions du nombre de moles total ou du flux molaire total en fonction des avancements généralisés *Remarque*

Le résultat obtenu lors de l'exercice précédent est général :

$n_{total} = n_I + n_0 \cdot \left(1 + \sum_i \Delta\nu_i \cdot X_i\right)$ en réacteur fermé

$F_{total} = F_I + F_0 \cdot \left(1 + \sum_i \Delta\nu_i \cdot X_i\right)$ en réacteur ouvert

4.10. Exercice : Avancements

On s'intéresse aux réactions de l'oxychloration de l'éthylène. Elles sont réalisées dans un réacteur fonctionnant en continu et alimenté par un mélange éthylène-chlore-air.

L'oxychloration de l'éthylène (E) en chlorure de vinyle (CV) et dichloréthane symétrique (D12) s'effectue selon les réactions ci-dessous :

E + Cl_2 → D12 (1)

E + Cl_2 → CV + HCl (2)

4 HCl + O_2 → 2 Cl_2 + 2 H_2O (3)

Question

Exprimer (littéralement uniquement) les flux molaires de chaque espèce en sortie de réacteur, en fonction des flux molaires entrants ($F_{E,0}$, $F_{Cl_2,0}$ et $F_{air,0}$) et des avancements normalisés des trois réactions (X_1, X_2 et X_3).

4.11. Volume et débit volumique

Le dimensionnement d'un réacteur implique généralement le calcul d'un volume V ou d'un débit volumique Q_v.

Dans la mesure où l'on dispose d'une **équation d'état** donnant le volume molaire des différents constituants, en l'absence d'effet de mélange sur le volume, on peut démontrer que :

- le *volume* [p.89] du milieu réactionnel vaut : $V = \beta \cdot V_0 \cdot \left(1 + \sum_i \alpha_i \cdot X_i\right)$ en réacteur fermé, où V_0 est le volume du milieu réactionnel dans l'état de référence
- le *débit volumique* [p.88] du milieu réactionnel vaut : $Q_v = \beta \cdot Q_{v0} \cdot \left(1 + \sum_i \alpha_i \cdot X_i\right)$ en réacteur ouvert en régime permanent, où $Q_{v,0}$ est le débit volumique dans l'état de référence

Le coefficient β est appelé facteur d'expansion physique et les coefficients α_i sont les facteurs d'expansion chimique correspondants à chaque réaction i. Le tableau suivant donne les valeurs de ces coefficients dans des cas simples.

Facteurs d'expansion physique et chimiques.

état	β	α_i
gaz parfait	$\frac{P^0}{P} \cdot \frac{T}{T^0}$	$\frac{\Delta\nu_i}{1+I}$
liquide indilatable	1	0
liquide idéal	fonction de T/T^0, mais proche de 1	$C_0 \cdot \sum_j \nu_{ij} \cdot v_j^0$

où v_j^0 est le volume molaire partiel de l'espèce j dans l'état de référence et I est le rapport d'inertes : $I = \frac{n_I}{n_0}$ en réacteur fermé et $I = \frac{F_I}{F_0}$ en réacteur ouvert

Conseil

On verra dans les exercices qu'il est préférable de retrouver l'équation adaptée à chaque situation.

4.12. Exercice : Quand utiliser le taux de conversion ou l'avancement généralisé ?

L'avancement généralisé.

Le taux de conversion est utilisé préférentiellement.

Est utilisé préférentiellement pour une seule réaction.	Est utilisé préférentiellement dans le cas de réaction multiples.

4.13. Exercice : QCU - Concentration en phase gazeuse

Dans le cas d'une réaction A = B + C en phase gazeuse isotherme et isobare :

- $C_A = \frac{C_{A0} \cdot (1 - X_A)}{(1 + X_A)}$
- $C_A = C_{A0} \cdot (1 - X_A)$

4.14. Exercice : QCU - Débit volumique en phase gazeuse

La pression P et la température T peuvent modifier le débit volumique Q_v d'une phase gazeuse en écoulement permanent.

- oui
- non

4.15. Exercice : QCU - n ou F ?

En mode fermé, je raisonne :

- Sur les nombres de moles n.
- Sur les flux molaires F.

4.16. Exercice : QCU - Expansion chimique

Pour prendre en compte l'expansion chimique :

- J'apprends les formules par cœur.
- Je décris la variation des nombres de moles ou flux molaires et j'utilise les équations d'état.

4.17. Exercice : QCU - Expansion chimique, encore !

En phase gazeuse, l'expansion chimique est à prendre en compte :

- Dans tous les cas.
- Lorsque le nombre de moles varie au cours de la réaction ; autrement dit quand la dilatation stœchiométrique est non nulle.

5. Rappels de thermodynamique

Loi des gaz parfaits

Système fermé : $P \cdot V = n \cdot \mathbb{R} \cdot T$, où P est la *pression* p.88, V le *volume* p.89, n est le *nombre de moles* p.88, $\mathbb{R}$ la *constante des gaz parfaits* p.88 et T la *température* p.89.

Système ouvert : $P \cdot Q_v = F \cdot \mathbb{R} \cdot T$, où Q_v est le *débit volumique* p.88 et F le *flux molaire* p.87.

Approximation valable pour les basses pressions (généralement inférieure à 10 bar mais pour certaines espèces la loi des gaz parfaits peut être appliquée à plus haute pression).

Calculs des grandeurs de réaction — *Méthode*

État standard : l'état standard est défini pour un solide ou un liquide à la pression de 1 bar pour une température donnée.

- *Enthalpie standard de la réaction* p.89 i à la température standard T_0 est : $\Delta_r H_i^0(T_0) = \sum_j \nu_{ij} \cdot H_{fj}^0(T_0)$, où $H_{fj}^0(T_0)$ est l'enthalpie standard de l'espèce j à la température T_0 et ν_{ij} le coefficient stœchiométrique de l'espèce j dans la réaction i.
- *Entropie standard de la réaction* p.89 i à la température standard T_0 : $\Delta_r S_i^0(T_0) = \sum_j \nu_{ij} \cdot S_{fj}^0(T_0)$, où $S_{fj}^0(T_0)$ est l'entropie standard de l'espèce j à la température T_0.
- Capacité calorifique standard de la réaction i à la température standard T_0 : $\Delta_r Cp_i^0(T_0) = \sum_j \nu_{ij} \cdot Cp_j^0(T_0)$, où $Cp_j^0(T_0)$ est la *capacité calorifique* p.87 standard de l'espèce j à la température T_0.

Sur un faible intervalle de température $T_0 \pm \Delta T$, il est possible de considérer $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$ constants. Il est alors possible de calculer l'*énergie de Gibbs (également appelée enthalpie libre) standard de la réaction* p.89 i à une *température* p.89 T donnée comme suit : $\Delta_r G_i^0(T) = \Delta_r H_i^0(T_0) - T \cdot \Delta_r S_i^0(T_0)$

Dans le cas contraire, les propriétés standards de réaction à une température T sont calculées comme suit :

$$\Delta_r H_i^0(T) = \Delta_r H_i^0(T_0) + \int_{T_0}^{T} \Delta_r Cp_i^0(T) \cdot \mathrm{d}T$$

$$\Delta_r S_i^0(T) = \Delta_r S_i^0(T_0) + \int_{T_0}^{T} \frac{\Delta_r Cp_i^0(T)}{T} \cdot \mathrm{d}T$$

$$\Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0(T) - T \cdot \Delta_r S^0(T)$$

Évolution de systèmes vers l'équilibre — *Définition*

Définition de la *constante d'équilibre* p.87 K sans dimension : $\Delta_r G^0 = -R \cdot T \cdot \ln(K)$

Constante d'équilibre en phase liquide — *Exemple*

Condition d'équilibre : $K = \prod_j \left(\frac{C_j}{C_0}\right)^{\nu_j}$, où la concentration de référence C_0 vaut 1 mol L^{-1} en phase liquide.

Notons que l'expression donnée ici pour K n'est valable qu'en phase liquide idéale.

Constante d'équilibre en phase gazeuse *Exemple*

En phase gazeuse, pour un mélange de gaz parfaits, on peut écrire la condition d'équilibre : $K = \prod_j \left(\frac{P_j}{P_0}\right)^{\nu_j} = \left(\prod_j \left(y_j\right)^{\nu_j}\right) \cdot \left(\frac{P_{totale}}{P_0}\right)^{\Delta\nu}$, où la pression de référence P_0 vaut 1 bar. Rappelons que $\Delta\nu$ est la *dilatation stœchiométrique* p.89 de la réaction considérée.

Notion fondamentale : Loi Van't Hoff *Fondamental*

$$\frac{\mathrm{d}\left(\ln\ K\right)}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta_r H^0}{R \cdot T^2}$$

La constante d'équilibre thermodynamique n'est pas affectée par la pression du système, les inertes, ni la cinétique de réaction, mais uniquement par la température.

Lois de Le Chatelier *Remarque*

Influence de la température

Si la réaction est endothermique ($\Delta_r H^0 > 0$), la conversion est favorisée par une augmentation de température. Si la réaction est exothermique ($\Delta_r H^0 < 0$), la conversion diminue lorsque l'on augmente la température.

Influence de la pression

Dans le cas des réactions en phase gazeuse, une augmentation de pression déplace la réaction dans le sens d'une diminution du nombre de moles.

Influence des inertes

Dans tous les cas (liquide ou gaz) une diminution de la quantité d'inertes déplace la réaction dans le sens d'une diminution du nombre de moles.

6. Notions utiles de cinétique chimique

Objectifs

Cette partie se limitera au rappel de la définition des vitesses de réaction et à une présentation des différentes formes de lois cinétiques classiquement rencontrées. Pour plus de détails, en particulier sur l'obtention de ces lois cinétiques (par expérimentation ou par modélisation à partir des processus élémentaires), le lecteur pourra se référer à tout ouvrage de base en cinétique chimique.

La vidéo suivante reprend les différentes notions de cinétique utiles pour le Génie de la Réaction Chimique.

rappels de cinétique chimique : https://youtu.be/z7A2SF1pTBg

GRC : rappels de cinétique chimique [cf. z7A2SF1pTBg]

6.1. Vitesses de réaction chimique

Définition des vitesses de réaction

Définition

On définit la *vitesse r_i d'une réaction* [p.88] i dans un réacteur fermé comme suit :

$r_i = \frac{1}{V} \cdot \frac{\mathrm{d}\xi_i}{\mathrm{d}t}$, V étant le volume réactionnel.

Cette vitesse se quantifie donc en mol m^{-3} s^{-1}.

Par conséquent la variation du nombre de moles d'espèce j due à la réaction i est :

$$\left.\frac{\mathrm{d}n_j}{\mathrm{d}t}\right|_{réaction\ i} = \nu_{ij} \cdot r_i \cdot V$$

Ainsi la variation du nombre de moles d'espèce j due à l'ensemble des réactions est :

$$\left.\frac{\mathrm{d}n_j}{\mathrm{d}t}\right|_{réactions} = \left(\sum_i \nu_{ij} \cdot r_i\right) \cdot V$$

Par la suite, pour simplifier l'écriture des bilans, on notera $\mathcal{R}_j = \sum_i \nu_{ij} \cdot r_i$.

Remarque

Dans le cas d'une réaction mettant en jeu un catalyseur solide, la vitesse de réaction sera généralement définie comme une masse de réactif consommé par unité de temps et de masse de catalyseur.

Formes usuelles des lois cinétiques

Exemple

Dans les cas simples, la vitesse de réaction peut se mettre sous la forme :

- $r_i = k_i \cdot \prod_j C_j^{\chi_{ij}}$ en phase liquide ou gazeuse
- parfois $r_i = k_i \cdot \prod_j P_j^{\chi_{ij}}$ en phase gazeuse

C_j étant la concentration en espèce j dans un liquide et P_j la *pression partielle* [p.88] d'espèce j dans un gaz.

χ_{ij} est l'ordre par rapport à l'espèce j dans la réaction numéro i. Quelques exemples sont donnés dans le tableau suivant.

Exemples d'expression des lois de vitesse dans des cas simples en phase liquide.

type de réaction	vitesse de réaction	
A → produits	$r = k \cdot C_A$	réaction d'ordre 1 par rapport au réactif A
2 A → produits	$r = k \cdot C_A^2$	réaction d'ordre 2 par rapport au réactif A
A + B → produits	$r = k \cdot C_A \cdot C_B$	réaction d'ordre 1 par rapport à chaque réactif
A → produits	$r = k \cdot C_A^2$	réaction d'ordre 2 par rapport au réactif A

type de réaction	vitesse de réaction	
A → produits	$r = k$	réaction d'ordre zéro
A → P	$r = k \cdot C_A \cdot C_P$	réaction autocatalytique (d'ordre 1 par rapport au réactif A et au produit P)

Complexité des lois de vitesse — *Attention*

Il ne faudrait pas croire que l'expression de la vitesse d'une réaction est toujours de ce type. Par exemple pour la réaction de fabrication de l'acétone par déshydrogénation catalytique de l'isopropanol en phase gazeuse $CH_3CHOHCH_3 \leftrightarrows CH_3COCH_3 + H_2$, la vitesse de réaction globale s'exprime selon :

$r = k_1 \cdot \frac{k_2 \cdot P_i \cdot P_{H_2}^{1/2}}{\left(k_3 \cdot \sqrt{P_{H_2}} + k_4 \cdot P_{H_2} + k_5 \cdot P_i\right)^2}$ (où P_i est la pression partielle d'isopropanol et P_{H_2} la pression partielle de dihydrogène).

Dans ce genre de cas la notion d'ordre n'existe plus.

a) Constantes de vitesse de réaction

Constante de vitesse — *Définition*

k est appelée *constante de vitesse* p.87, son unité dépend de la valeur des χ_{ij} et du type de phase concernée.

Par exemple si $r = k \cdot C_A$, k s'exprime en s^{-1} ; si $r = k \cdot C_A \cdot C_B$, k s'exprime en $m^3\ mol^{-1}\ s^{-1}$; et si $r = k \cdot P_A^2$, k s'exprime en $mol\ Pa^{-2}\ m^{-3}\ s^{-1}$.

Notion fondamentale : Dépendance en température — *Fondamental*

En réalité la constante de vitesse dépend de la température, généralement selon la loi d'Arrhenius :

$k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{Ea}{R \cdot T}\right)$

Ea est appelée *énergie d'activation* p.87 de la réaction et k_0 est le *facteur pré-exponentiel ou facteur de fréquence* p.88. Ce sont des grandeurs supposées constantes.

R est la *constante des gaz parfaits* p.88.

Cas des réactions réversibles — *Remarque*

Dans les cas simples (ordre 1) de réactions réversibles, c'est-à-dire pouvant se produire dans le sens direct ou dans le sens inverse, la *constante d'équilibre* p.87 K relie les constantes de vitesse dans le sens direct k et dans le sens inverse k' selon :

$K = \frac{k}{k'}$

6.2. Exercice : QCU - Réaction d'ordre un

Pour une réaction d'ordre 1 :

- $r = k \cdot C$
- $r = -\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}t}$

6.3. Exercice : QCU - Dépendance de la vitesse de réaction

La vitesse d'une réaction chimique :

- Dépend du réacteur.
- Ne dépend pas du réacteur.

6.4. Exercice : QCU - Loi d'Arrhénius

La loi d'Arrhénius s'écrit :

- $k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{Ea}{R \cdot T}\right)$
- $k = k_0 \cdot T^n \cdot \exp\left(-\frac{Ea}{R \cdot T}\right)$

Réacteurs idéaux isothermes

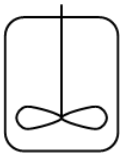
Nous abordons maintenant la `grammaire` du Génie de la Réaction Chimique, soit pour reprendre les termes du Petit Robert, l'ensemble des règles de cet art.

1. Généralités sur les réacteurs idéaux

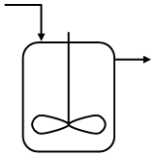
Réacteurs idéaux — *Définition*

Les réacteurs dits idéaux sont au nombre de trois :

- le réacteur fermé (*batch reactor*) : Son idéalité tient dans le fait que les grandeurs qui le caractérisent (composition, température, etc.) sont uniformes. Il fonctionne en discontinu.



- le réacteur parfaitement agité - RPA (*constant flow stirred tank reactor - CFSTR*) : C'est la version continue du précédent. Ainsi non seulement les grandeurs qui le caractérisent sont uniformes, mais elles sont en outre constantes dans le temps (régime permanent).

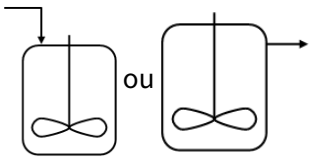


- le réacteur piston (*plug flow reactor*) : Il fonctionne lui aussi en régime permanent ; mais contrairement au précédent, les tranches de fluide y entrent successivement et y progressent les unes derrière les autres sans se mélanger.

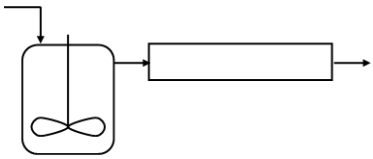


Il existe des déclinaisons classiques de ces trois réacteurs idéaux :

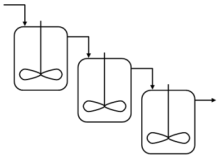
- le RPA semi-fermé ou semi-ouvert :

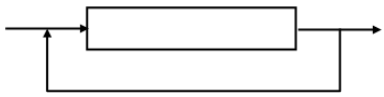


- l'association d'un RPA et d'un réacteur piston :



- la cascade de RPA :



- le réacteur piston à recyclage : 

Bilan de matière global

Rappel

Le bilan de matière global sur un système quelconque s'écrit en terme de *débits (flux) massiques* [p.88] :

$$Q_m^e = Q_m^s + \frac{\mathrm{d}m}{\mathrm{d}t}$$

Q_m^e et Q_m^s sont respectivement les *débits massiques* [p.88] totaux entrant et sortant du système ; $\frac{\mathrm{d}m}{\mathrm{d}t}$ est le terme d'accumulation de masse totale.

En régime permanent, il n'y a pas de terme d'accumulation. Pour un système fermé, il n'y a pas de termes d'entrée ni de sortie.

Notion fondamentale : Écriture du bilan en une espèce dans les réacteurs

Fondamental

Le bilan en espèce j sur un système réactif quelconque s'écrit en terme de *débits (flux) molaires* [p.87] :

$$F_j^e + F_j^{production} = F_j^s + \frac{\mathrm{d}n_j}{\mathrm{d}t}$$

F_j^e et F_j^s sont respectivement les débits molaires d'espèce j entrant et sortant du système ; $F_j^{production}$ est le terme de production de j par les différentes réactions ; $\frac{\mathrm{d}n_j}{\mathrm{d}t}$ est le terme d'accumulation de l'espèce j.

Le mot "production" s'entend ici au sens large : il peut s'agir d'une production comme produit d'une ou plusieurs réaction(s) chimique(s) ou au contraire d'une consommation (production négative) en tant que réactif d'une ou plusieurs réaction(s). De sorte que :

$F_j^{production} = \left.\frac{\mathrm{d}n_j}{\mathrm{d}t}\right|_{réactions} = \mathcal{R}_j \cdot V$ comme on l'a vu au chapitre précédent.

D'où le bilan en espèce j sur un réacteur :

$$F_j^e + \mathcal{R}_j \cdot V = F_j^s + \frac{\mathrm{d}n_j}{\mathrm{d}t}$$

Système sur lequel on peut écrire ce bilan

Attention

La vitesse de réaction dépendant de la composition du mélange et de sa température, ce bilan ne peut s'écrire ainsi que sur un volume dont la composition et la température sont uniformes.

Expression des concentrations

Remarque

Les lois de vitesse s'exprimant le plus souvent en fonction de *concentrations* [p.87], il faut relier ces dernières aux nombres de moles ou aux flux molaires :

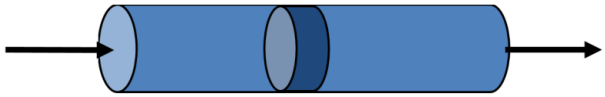
- en réacteur fermé uniforme : $C_j = \frac{n_j}{V}$
- en réacteur ouvert en régime permanent : $C_j = \frac{F_j}{Q_v}$

Les expressions de V et Q_v ont été vues précédemment ou sont à retrouver à partir des équations d'état (loi des gaz parfaits ou autre).

2. Exercice : Série de QCU - Identification des réacteurs idéaux

Exercice

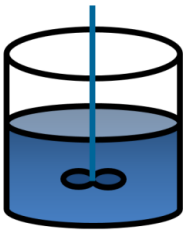
C'est un réacteur :



- ○ Fermé
- ○ Piston
- ○ Agité continu

Exercice

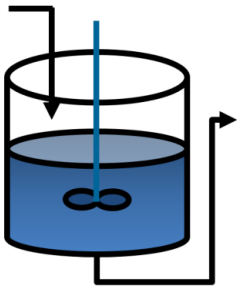
C'est un réacteur :



- ○ Fermé
- ○ Piston
- ○ Agité continu

Exercice

C'est un réacteur :



- ○ Fermé
- ○ Piston
- ○ Agité continu

Exercice

Un réacteur fermé idéal :

- ○ Est parfaitement agité.
- ○ Peut présenter des gradients de concentration ou de température.

Exercice

Dans un réacteur ouvert parfaitement agité continu (RPAC) :

- La composition est uniforme et égale à celle de sortie.
- La composition est uniforme mais différente de celle de sortie.
- Il y a des gradients de concentration ou de température.

3. Exercice : QCU - Écriture du bilan matière

Un bilan de matière s'écrit :

- Entrée + Sortie = Production
- Entrée + Accumulation = Sortie
- Entrée + Production = Sortie + Accumulation
- Entrée + Consommation = Sortie + Accumulation + Création

4. Exercice : QCU - Débit de production

Si une espèce est consommée par la réaction (cas d'un réactif) :

- Son débit de production est négatif.
- Son débit de production est positif.

5. Exercice : QCU - Écriture du bilan matière en réacteur fermé

Un bilan de matière en réacteur fermé parfaitement agité conduit à :

- Entrée + Production = Sortie
- Production = Accumulation

6. Exercice : QCU - Écriture du bilan matière en réacteur semi-fermé

Un bilan de matière en réacteur semi-fermé sans soutirage conduit à :

- Entrée + Production = Sortie
- Entrée + Production = Accumulation

7. Réacteurs idéaux sièges d'une seule réaction

Dans cette partie, on suppose qu'une seule réaction a lieu au sein du réacteur idéal isotherme.



écriture des bilans matière : https://youtu.be/iJpTFDeQDsg

GRC : écriture des bilans matière [cf. iJpTFDeQDsg]

7.1. Réacteur fermé parfaitement agité

a) Bilan matière sur un réacteur fermé parfaitement agité

Dans un réacteur fermé parfaitement agité, il n'y a ni entrée ni sortie de matière, donc le bilan en espèce j s'écrira :

$$\nu_j \cdot r \cdot V = \frac{\mathrm{d}n_j}{\mathrm{d}t}$$

Cas où le volume est constant — *Exemple*

Si le *volume* [p.89] V du milieu réactionnel peut être considéré comme constant : $\nu_j \cdot r = \frac{\mathrm{d}C_j}{\mathrm{d}t}$

d'où $t = \frac{1}{\nu_j} \cdot \int_{C_j^e}^{C_j^s} \frac{\mathrm{d}C_j}{r}$

b) Exercice : QCU - Bilan matière en réacteur fermé pour une réaction d'ordre 1

Un bilan de matière, pour une réaction d'ordre 1 mise en œuvre en réacteur fermé parfaitement agité, conduit à :

- C = Constante
- $C = C_0 \cdot \exp\ (-k \cdot t)$
- $C = \frac{C_0}{1 + k \cdot t}$

c) Exercice : Réaction d'ordre 1 dans un RPA fermé uniforme

On met en œuvre la réaction en phase liquide A → P (d'ordre 1 par rapport au réactif A : $r = k \cdot C_A$, avec $k = 0{,}5$ min^{-1}) dans un réacteur fermé uniforme (contenant initialement 5 m^3 d'une solution de A dans un solvant inerte, avec une concentration $C_{A0} = 3$ mol L^{-1}).

Question 1

Comment évolue la concentration en réactif A en fonction du temps ?

Question 2

Combien de temps faut-il pour atteindre un taux de conversion de A de 90% ? de 99% ? de 99,9% ?

Question 3

Reprise de toutes les questions en vidéo.

d) Exercice : Fabrication de l'acétate de n-butyle

On désire produire, en discontinu, de l'acétate de n-butyle par estérification de l'alcool butylique en présence d'acide sulfurique (catalyseur). Le mélange initial contient n-butanol / acide acétique, dans les proportions molaires 4,97 / 1. Le catalyseur est l'acide sulfurique (0,032% en masse).

La vitesse de réaction est proportionnelle au carré de la concentration en acide acétique et la constante de vitesse à la température de travail (100°C) vaut 0,0174 L mol^{-1} min^{-1}. La masse volumique du mélange est supposée constante ($\rho = 0{,}75$ kg/L), ainsi que le volume de la charge. Les masses molaires sont les suivantes : $M_{AcAc} = 60$ g/mol ; $M_{BuOH} = 74$ g/mol.

Question

Déterminer le temps nécessaire pour une conversion de 50% de l'acide acétique.

e) Exercice : Réaction d'ordre 0 dans un RPA fermé en phase gazeuse

Un réactif gazeux A, initialement pur, subit une décomposition A → B + C à pression et température constantes suivant une loi cinétique d'ordre zéro dans un réacteur fermé.

Question

Comment évolue la conversion en fonction du temps ?

f) Exercice : Hydrolyse alcaline de l'acétate d'éthyle en réacteurs fermé ou semi-fermé

On s'intéresse à la mise en œuvre isotherme de l'hydrolyse alcaline de l'acétate d'éthyle (A) :

$CH_3COOC_2H_5 + OH^- = CH_3COO^- + C_2H_5OH$

La lettre (B) désignera la soude.

La cinétique de cette réaction est d'ordre un par rapport à chaque réactif.

La constante cinétique k vaut 7 L mol-*1* min-*1* à la température ambiante.

On dispose de solutions de concentrations respectives C'_{A0} =0,2 mol L-*1* et C'_{B0} =0,3 mol L-*1*.

On désire effectuer la réaction de manière discontinue en mode isotherme.

Question

1. Dans un réacteur fermé contenant 30 litres d'acétate d'éthyle (V_A = 30 L) et 25 litres de soude (V_B =25 L).

   Au bout de combien de temps l'acétate sera-t-il saponifié à 95% ?

2. Dans un réacteur semi-fermé contenant initialement 30 litres d'acétate (V_A = 30 L) et alimenté à un débit de soude Q_{vB} =2,5 L min-*1*.

   Quelle sera la conversion au bout de 10 min ?

   Combien faut-il ensuite de temps pour atteindre 95% de conversion ?

g) Exercice : Fabrication de l'acétate d'éthyle (réaction équilibrée)

On veut réaliser à 100°C dans des conditions isothermes, l'estérification de l'acide acétique par l'alcool éthylique en acétate d'éthyle, à partir de 1 m^3 de solution aqueuse, de masse volumique 1030 kg/m^3 contenant 250 kg d'acide acétique, 500 kg d'alcool et 40 kg d'acide chlorhydrique (catalyseur).

La vitesse nette r est la différence entre la vitesse de l'estérification r_1 et la vitesse de la réaction inverse r_2 . Ces vitesses sont exprimées par les relations suivantes :

$r_1 = k_1 \cdot C_{AcAc} \cdot C_{EtOH}$ avec k_1 =4,8 10^{-4} L mol^{-1} min^{-1}

$r_2 = k_2 \cdot C_{AcOEt} \cdot C_{H_2O}$ avec k_2 =1,6 10^{-4} L mol^{-1} min^{-1}

Question

En supposant qu'il n'y ait pas d'évaporation des réactifs ni des produits et que la masse volumique reste constante pendant tout le processus, déterminer le taux de conversion à l'équilibre et en fonction du temps.

Note : cet exercice demande pas mal de travail, mais en suivant les étapes données par les indices, vous devriez être en mesure de le réaliser ; persévérez dans vos tentatives avant de regarder la solution !

Indice

Commencer par expliciter la vitesse nette $r = r_1 - r_2$ en fonction du taux de conversion en acide acétique (que l'on pourra noter X_A).

Indice 2

Écrire qu'à l'équilibre, $r = 0$. On obtient alors un polynôme du second degré, dont la seule racine comprise entre 0 et 1 correspond à X_A^{eq}, que l'on peut calculer.

Indice

Calculer le taux de conversion en fonction du temps :

- soit par intégration numérique (méthode des trapèzes) ;
- soit à partir de la forme factorisée du polynôme du second degré (en faisant intervenir X_A^{eq} et la seconde racine (non comprise entre 0 et 1) que l'on pourra noter Z.)

7.2. Réacteur parfaitement agité en régime permanent

a) Bilan matière sur un réacteur parfaitement agité en régime permanent

Dans un réacteur parfaitement agité continu fonctionnant en régime permanent, il n'y a pas d'accumulation ; avec une seule réaction mise en jeu, le bilan en espèce j s'écrira :

$$F_j^e + \nu_j \cdot r \cdot V = F_j^s$$

Cas où le débit volumique est uniforme — *Exemple*

Si le *débit volumique* [p.88] total Q_v peut être considéré comme uniforme, ce bilan devient : $C_j^e + \nu_j \cdot r \cdot \tau = C_j^s$

On a alors $\nu_j \cdot r = \dfrac{C_j^s - C_j^e}{\tau}$, où τ est le *temps de passage* [p.90].

Notion fondamentale : Débit volumique uniforme — *Fondamental*

Le débit volumique est uniforme dans un réacteur continu : s'il n'y a ni *dilatation stœchiométrique* [p.89] ($\Delta\nu = 0$), ni variation de température ou de pression.

b) Exercice : QCU - Écriture du bilan matière en RPAC

Un bilan de matière en RPAC conduit à :

- O Entrée + Production = Sortie
- O Production = Sortie + Accumulation

c) Exercice : QCU - Temps de passage d'un RPAC

Le temps de passage τ d'un RPAC est défini par :

- O $\tau = \dfrac{V}{Q_v^{entrée}}$
- O $\tau = \dfrac{V}{Q_v^{sortie}}$

d) Exercice : QCU - Bilan matière en RPAC pour une réaction d'ordre 1

Un bilan de matière, pour une réaction d'ordre 1 mise en œuvre en RPAC, conduit à :

- O C = Constante
- O $C = C_0 \cdot \exp\ (-k \cdot t)$
- O $C = \dfrac{C_0}{1 + k \cdot t}$

e) Exercice : Pyrolyse de l'éthane dans un réacteur agité continu en phase gazeuse

On s'intéresse à la pyrolyse de l'éthane vers 1000 K sous 1 bar. À cette température, la réaction est quasiment irréversible et du premier ordre par rapport à l'éthane : $C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 + H_2$. La constante de vitesse de réaction vaut 0,132 s^{-1} à 1000 K.

Question

Déterminer le volume du réacteur agité alimenté sous 1 bar par de l'éthane pur, dont le débit mesuré sous 1 bar et à 27°C est de 1 cm^3 s^{-1}, permettant d'atteindre un taux de conversion de l'éthane à la sortie de 73%.

Sur ce premier exemple, on décortique la méthodologie que l'on suivra ensuite à chaque fois (voir les indices successifs).

Indice

Choisir le réactif clé et définir le taux de conversion correspondant.

Indice 2

Expliciter tous les flux molaires (sous forme d'un tableau).

Indice 3

Expliciter les concentrations utiles puis la loi de vitesse.

Indice 4

Écrire le bilan en réactif clé sur le réacteur et remplacer la vitesse de réaction par l'expression établie précédemment.

Indice 5

Après réarrangement de ce bilan matière, en déduire la valeur recherchée.

f) Exercice : Réacteur parfaitement agité en régime permanent

Un courant de gaz chaud contenant le réactif A (2 L/min ; 2 atm ; 677 K ; 1/6 de A et 5/6 d'inertes (fractions molaires)) et un courant de gaz froid contenant le réactif B pur (0,5 L/min ; 1,95 atm ; 330 K) sont introduits dans un réacteur parfaitement agité continu (0,75 L ; maintenu à 440 K ; sous 1,3 atm) où A et B réagissent selon la réaction A + 2B → 6R. La vitesse de réaction est $r = k \cdot C_A \cdot C_B$. La pression partielle de A dans le courant de sortie est de 0,02899 atm.

Question

Déterminer le taux de conversion de A et de B dans le réacteur et la constante de vitesse de la réaction.

g) Exercice : Réaction d'ordre 1 en modes fermé et continu

Une réaction irréversible en phase liquide de la forme A = Produits, est mise en œuvre dans un réacteur fermé isotherme. On suppose que la réaction est d'ordre 1.

Pour une température de 27°C (300 K), la conversion X_A est de 80% au bout d'une heure.

À 77°C (350 K), la conversion de 80% est atteinte au bout d'une demi-heure.

Question

Calculer le temps de passage τ pour atteindre une conversion de 80% en réacteur parfaitement agité continu et isotherme, fonctionnant à 67°C (340 K).

7.3. Réacteur piston en régime permanent

a) Bilan matière sur un réacteur piston en régime permanent

Dans un réacteur en régime permanent, il n'y a pas d'accumulation ; en outre, dans une tranche infinitésimale de réacteur piston, on pourra considérer que la composition et la température sont uniformes ; donc le bilan en espèce j en présence d'une unique réaction s'écrira : $F_j + \nu_j \cdot r \cdot \mathrm{d}V = \left(F_j + \mathrm{d}F_j\right)$

En effet, si le *flux molaire* [p.87] de j entrant dans la tranche infinitésimale de réacteur piston est F_j, son flux molaire sortant sera : $F_j + \mathrm{d}F_j$

D'où :

$$\nu_j \cdot r \cdot \mathrm{d}V = \mathrm{d}F_j$$

Cas où le débit volumique est uniforme — *Exemple*

Si le *débit volumique* [p.88] total Q_v peut être considéré comme uniforme (c'est typiquement le cas en phase liquide) : $\nu_j \cdot r \cdot \mathrm{d}\tau = \mathrm{d}C_j$

Soit le *temps de passage* [p.90] dans le réacteur piston : $\tau = \frac{1}{\nu_j} \cdot \int_{C_j^e}^{C_j^s} \frac{\mathrm{d}C_j}{r}$

Intégration — *Méthode*

On voit que l'on devra systématiquement intégrer une expression du type $\int_{X_j^e}^{X_j^s} \frac{\mathrm{d}X_j}{r}$, où l'équation donnant la vitesse de réaction r en fonction de X_j pourra être plus ou moins complexe.

Dans les cas les plus simples, on pourra intégrer analytiquement. Dans d'autres cas, il faudra avoir recours à une intégration numérique (par la méthode des trapèzes par exemple ; *cf. rappel sur les méthodes d'intégration numérique* [(cf. p.12)]).

Parallèle entre réacteur parfaitement agité fermé et réacteur piston en régime permanent — *Remarque*

Formellement, le bilan en espèce j sur un réacteur fermé parfaitement agité ou sur un réacteur piston en régime permanent est similaire :

- $\nu_j \cdot r = \frac{\mathrm{d}C_j}{\mathrm{d}t}$ en RPA fermé de volume constant ;
- $\nu_j \cdot r = \frac{\mathrm{d}C_j}{\mathrm{d}\tau}$ en réacteur piston en régime permanent traversé par un débit volumique constant.

b) Exercice : Réacteur piston en phase gazeuse en régime permanent

On considère la réaction en phase gazeuse : N_2O_5 + NO → 3 NO_2, dont la vitesse est définie par $r = k \cdot C_{N_2O_5}$ (ordre 1), avec $k = 0,345 \cdot \exp\left[7850 \cdot \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T}\right)\right]$ en h^{-1} (T en K). Cette transformation est réalisée, en présence d'azote, dans un réacteur tubulaire (que l'on supposera en écoulement piston) à alimentation continue, maintenu à température et pression constantes (150°C ; 1 atm). Le débit d'alimentation est 10 kmol/h, à 150°C sous 1 atm ; sa composition : 12,5% N_2O_5 + 12,5% NO + 75,0% N_2 (% molaire).

Question 1

Calculer le volume du réacteur nécessaire pour atteindre un taux de conversion de N_2O_5 de 50%.

Question 2

Serait-il réaliste de mettre en œuvre un réacteur de 10 cm de diamètre ?

Question 3

Reprise de toutes les questions en vidéo.

c) Exercice : Décomposition de l'acétaldéhyde dans un réacteur tubulaire

On étudie la décomposition à la pression atmosphérique de l'acétaldéhyde dans un réacteur tubulaire à marche isotherme (518°C) sans inerte : $CH_3CHO \rightarrow CH_4 + CO$

Le réacteur a un diamètre de 3,3 cm et une longueur de 80 cm. La cinétique est d'ordre 2 par rapport à l'acétaldéhyde et la constante de vitesse vaut 0,33 L s^{-1} mol^{-1}.

Question

Quel débit faut-il utiliser pour obtenir une conversion est de 35% ?

7.4. Maîtrise de la conversion

On se propose de dégager quelques tendances dans le choix du type de réacteur. Cette partie s'appuiera essentiellement sur des exemples.

a) Comparaison des réacteurs idéaux

Levenspiel plot : https://youtu.be/cbGFwMjST7A

[cf. cbGFwMjST7A]

Raisonnement

On peut déduire un comparatif qualitatif (voire quantitatif) entre réacteurs idéaux à partir du cas particulier des bilans à volume (ou débit volumique) constant avec un coefficient stœchiométrique du réactif clé A égal à -1. Pour cela reprenons les expressions des bilans de matière dans les différents cas :

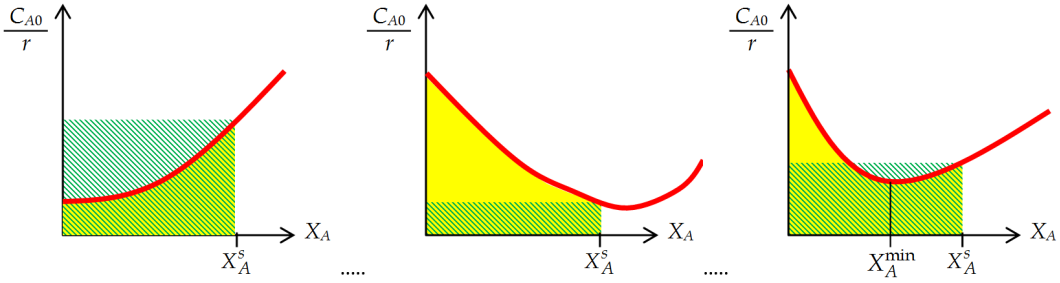
- réacteur parfaitement agité (continu, en régime permanent) : $F_{A0} - r \cdot V = F_{A0} \cdot \left(1 - X_A^s\right)$, soit $r \cdot V = F_{A0} \cdot X_A^s$, qui à débit volumique contant devient $r \cdot \tau = C_{A0} \cdot X_A^s$ (on a divisé chaque membre par Q_v), que l'on peut réarranger en $\tau = \frac{C_{A0}}{r} \cdot X_A^s$; comme un RPA fonctionne dans les conditions de sortie, on peut aussi écrire $\tau = \left.\frac{C_{A0}}{r}\right|_s \cdot X_A^s$; ainsi le *temps de passage* [p.90] dans le RPA continu est l'aire du rectangle de base X_A^s et de hauteur $\left.\frac{C_{A0}}{r}\right|_s$ figuré en vert sur les graphiques suivants (appelés *Levenspiel plot*) ;
- réacteur piston (en régime permanent) : $-r \cdot \mathrm{d}V = \mathrm{d}F_A = -F_{A0} \cdot \mathrm{d}X_A$, qui à débit volumique contant devient $r \cdot \mathrm{d}\tau = C_{A0} \cdot \mathrm{d}X_A$, que l'on peut intégrer en $\tau = \int_0^{X_A^s} \frac{C_{A0}}{r} \cdot \mathrm{d}X_A$; ainsi le temps de passage dans le réacteur piston est l'aire jaune sous la courbe rouge sur les graphiques suivants ;

- réacteur fermé (parfaitement agité) : $-r \cdot V = \frac{\mathrm{d}n_A}{\mathrm{d}t}$, qui à volume contant devient $-r = \frac{\mathrm{d}C_A}{\mathrm{d}t} = -C_{A0} \cdot \frac{\mathrm{d}X_A}{\mathrm{d}t}$, que l'on peut intégrer en $t = \int_0^{X_A^s} \frac{C_{A0}}{r} \cdot \mathrm{d}X_A$; on retrouve l'équivalence entre temps de passage dans le réacteur piston et temps de fonctionnement du RPA fermé déjà évoqué précédemment.

Notion fondamentale : Levenspiel plot

Fondamental

Le temps de passage dans un RPA fonctionnant en régime permanent est égal à l'aire du rectangle hachuré en vert sur le `Levenspiel plot` (courbe $\frac{C_{A0}}{r}$ *vs* X_A). Tandis que le temps de passage dans un réacteur piston fonctionnant en régime permanent (mais aussi le temps de fonctionnement d'un RPA fermé) est égal à l'aire sous la courbe, coloriée en jaune sur les graphiques suivants.



Levenspiel plot

Plus petit réacteur

Remarque

On remarque sur les graphiques précédents que :

- lorsque la courbe $\frac{C_{A0}}{r}$ *vs* X_A est monotone croissante (cas le plus courant), le réacteur piston aura toujours un temps de passage (et donc un volume, à débit volumique fixé) inférieur au RPA continu permettant d'obtenir le même taux de conversion en sortie ;
- lorsque cette courbe présente un minimum et que le taux de conversion recherché se trouve avant ce minimum (ce qui revient à une zone où la courbe est monotone décroissante), c'est le RPA continu qui aura le plus petit volume, pour un taux de conversion en sortie donné ;
- lorsque cette courbe présente un minimum situé avant le taux de conversion recherché, il n'y a pas de réponse unique : tout dépend de la forme de la courbe et de la position du minimum par rapport au taux de conversion en sortie souhaité.

Cette différence se comprend aisément lorsque l'on songe à la manière de fonctionner d'un réacteur piston par rapport à un réacteur parfaitement agité continu :

- le RPA fonctionnant dans les conditions de sortie, il y règne une concentration en réactif(s) uniforme et faible ; si la loi de vitesse dépend uniquement de concentrations de réactifs (la courbe $\frac{C_{A0}}{r}$ *vs* X_A est alors monotone croissante), la vitesse de réaction partout dans le RPA sera faible et il faudra un réacteur de grande taille pour atteindre le taux de conversion en sortie voulu ;
- alors que dans un réacteur piston, la concentration en réactif(s) est grande en entrée, puis diminue progressivement ; la vitesse de réaction, toujours lorsqu'elle dépend uniquement des concentrations des réactifs, est donc grande en entrée et diminue jusqu'à la sortie ; il faut par conséquent un réacteur de plus petit taille pour obtenir le même taux de conversion en sortie que dans le RPA continu ;

- dans un RPA fermé, la concentration en réactif(s) est certes uniforme, mais elle évolue dans le temps : elle est grande au début de l'opération, puis diminue au cours de la fabrication ; le phénomène est encore une fois similaire à ce qui se produit dans le réacteur piston.

b) Exercice : Hydrolyse alcaline de l'acétate d'éthyle en réacteurs ouverts

On s'intéresse à la mise en œuvre isotherme de l'hydrolyse alcaline de l'acétate d'éthyle (A) :

$CH_3COOC_2H_5 + OH^- = CH_3COO^- + C_2H_5OH$

La lettre (B) désignera la soude.

La cinétique de cette réaction est d'ordre un par rapport à chaque réactif.

La constante cinétique k vaut 7 L mol-*1* min-*1* à la température ambiante.

On dispose de solutions de concentrations respectives C'_{A0} =0,2 mol L-*1* et C'_{B0} =0,3 mol L-*1*.

On désire effectuer la réaction de manière continue dans un réacteur alimenté par deux courants de débits respectifs Q_{vA} =3 L min-*1* et Q_{vB} =2,5 L min-*1* des solutions précédentes.

Question

Quel volume V faut–il donner au réacteur pour que l'espèce A soit convertie à 95 % en sortie ?

1. Pour un seul réacteur agité ?
2. Pour deux réacteurs agités de même volume V/2 en série ?
3. Pour un seul réacteur piston ?

c) Exercice : Comparaison de réacteurs idéaux : dimensionnement d'un réacteur en phase liquide

On a montré expérimentalement que la réaction A + B → C + D + E est du premier ordre par rapport à A et B, avec une constante de vitesse de 6 L mol^{-1} h^{-1} à 80°C. On souhaite construire un réacteur pilote fonctionnant en continu pour étudier la possibilité de produire économiquement E à partir de deux solutions de A et de B dans l'eau : une solution 1 à 32,2% en masse de A & une solution 2 à 16,8% en masse de B.

On supposera que toutes les opérations se font à 80°C, température à laquelle la masse volumique du mélange réactionnel est constante et vaut 1 kg/L. Les masses molaires des différentes espèces sont : M_A =80,5 g/mol ; M_B =84 g/mol ; M_E =62 g/mol.

Question 1

On désire produire 31 kg/h de E avec un avancement de 40 % pour une alimentation équimolaire en A et B. Calculer les débits molaires et volumiques d'une telle alimentation.

Question 2

Quel est le volume du réacteur parfaitement agité qui permettrait cette production ?

Question 3

Quel est le volume du réacteur piston qui permettrait cette production ?

Question 4

Expliquer en quoi la différence était prévisible.

Question 5

Reprise de toutes les questions en vidéo.

d) Exercice : Réacteur piston en phase gazeuse ; comparaison avec un RPA

Le gaz issu d'un atelier d'oxydation d'ammoniac est refroidi rapidement jusqu'à la température ambiante pour condenser la vapeur d'eau : il contient alors 10% d'oxyde nitrique NO, 1% de peroxyde d'azote NO_2, 8% d'oxygène et 81% azote (pourcentages molaires). Avant d'envoyer le gaz dans les colonnes d'absorption pour la production d'acide nitrique, on le laisse s'oxyder jusqu'à atteindre le rapport $(NO_2)/(NO)$ = 8/1 (ce rapport élevé est nécessaire car la réaction d'absorption est réversible). Le refroidissement est suffisant pour maintenir la température à 20°C. Le débit de gaz à l'entrée du réacteur est de 10 000 m^3/h (mesurés à 0°C sous 1 atm) et la pression est constante et égale à 1 atm. La loi des gaz parfaits est applicable.

La réaction NO + ½ O_2 → NO2 est pratiquement irréversible. C'est une réaction homogène de vitesse r = k.$(NO)^2$.(O_2). À 20°C, Bodenstein et Lindner ont mesuré la constante de vitesse k = 1,4 10^4 mol^{-2} L^2 s^{-1}.

Question 1

À quelle conversion de NO correspond le rapport de concentration $(NO_2)/(NO)$ = 8/1 ?

Indice

Expliciter les flux des différentes espèces en entrée et dans le réacteur. Puis exprimer le rapport $(NO_2)/(NO)$ à partir de ces flux pour des gaz parfaits. En déduire la valeur de X_{NO}^s correspondant à $(NO_2)/(NO)$ = 8/1.

Question 2

Démontrer que le volume du réacteur piston pour cette production correspond à l'expression suivante :

$$V = \kappa \cdot \int_0^{X_{NO}^s} \frac{y_{NO}^e \cdot \left(1 - \frac{y_{NO}^e}{2} \cdot X_{NO}\right)^3}{\left[y_{NO}^e \cdot (1 - X_{NO})\right]^2 \cdot \left[y_{O_2}^e - \frac{y_{NO}^e}{2} \cdot X_{NO}\right]} \cdot \mathrm{d}X_{NO}$$

Et préciser l'expression de κ.

Indice

Écrire le bilan en NO sur une tranche de réacteur piston, puis retravailler l'expression pour faire apparaître l'équation proposée et identifier l'expression de κ.

Question 3

Calculer la valeur de κ à la pression de travail. Quelle serait sa valeur si la pression utilisée était de 3 atm et quelles seraient les conséquences sur le dimensionnement du réacteur ?

Indice

Il suffit ici de calculer les valeurs de κ à la pression de travail et sous 3 atm.

Question 4

Effectuer l'intégration numérique (méthode des trapèzes) de la fonction trouvée à la première question et donner la valeur du volume calculé (en indiquant la précision).

Question 5

Quel serait le volume du réacteur parfaitement agité permettant la même opération. Commenter la différence.

Indice

Écrire le bilan en NO sur un RPA et calculer le volume correspondant.

e) Associations spécifiques de réacteurs idéaux

Dans certains cas particuliers, des associations judicieuses de réacteurs idéaux s'avèrent plus performantes que les réacteurs idéaux eux-mêmes, comme illustré par les deux exemples suivants.

f) Exercice : Réaction autocatalytique : optimisation de la conversion

L'étude cinétique de l'action de l'oxyde de propylène sur le thioglycol propylénique en phase aqueuse a montré que cette réaction était d'ordre 1 par rapport à l'époxyde (A), d'ordre zéro par rapport au Mercaptan (B) et qu'elle était catalysée (ordre 1) par le thiodiglycol (C) formé. À 20°C, la constante de vitesse vaut 8,17 10^{-4} m^3 $kmol^{-1}$ s^{-1}. La réaction est la suivante :

$C_3H_6O + HS\text{-}C_3H_6OH \xrightarrow{H_2O} S\text{-}(C_3H_6OH)_2$

que l'on notera simplement : A +B → C

On veut traiter un débit d'alimentation Q_{v0} = 1,40 10^{-3} m^3 s^{-1} et obtenir un taux de conversion final de A égal à 90%. La température du mélange réactionnel est maintenue à 20°C. La composition de l'alimentation est la suivante : C_{A0} = a = 0,99 kmol m^{-3} ; C_{B0} = b = 0,90 kmol m^{-3} ; C_{C0} = c = 0,033 kmol m^{-3}.

Question 1

Calculer le volume nécessaire pour atteindre le taux de conversion final fixé dans le cas d'un réacteur parfaitement agité continu.

Question 2

Même question dans le cas d'un réacteur tubulaire (à écoulement piston).

Question 3

On envisage un montage associant un réacteur agité continu (RAC) et un réacteur tubulaire (TUB). Comment réaliser le montage afin que le volume global $V_{RAC} + V_{TUB}$ soit le plus faible possible ? Calculer les volumes V_{RAC} et V_{TUB} correspondants. Commenter.

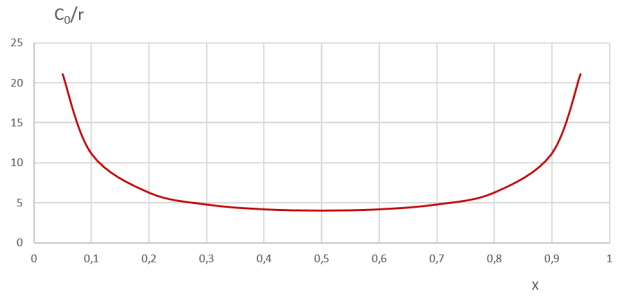
Question 4

Reprise de toutes les questions en vidéo.

g) Exercice : Réaction autocatalytique en phase liquide : comparaison de performance de réacteurs idéaux

On étudie une réaction autocatalytique de la forme A + B = B + B en phase liquide. La vitesse est d'ordre 1 en A et 1 en B ; la constante de vitesse est de 1 L mol-*1* min-*1*. On désire traiter une solution contenant A ($C_{A0} = 0{,}99$ mol L-*1*) et un peu de B ($C_{B0} = 0{,}01$ mol L-*1*) et on veut la convertir de façon à obtenir une solution contenant $C_A = 0{,}1$ mol L-*1* et $C_B = 0{,}9$ mol L-*1*.

On prendra comme référence $C_0 = 1$ mol L-*1*, si bien que les concentrations pourront s'écrire sous la forme $C_A = C_0 \cdot (1 - X)$ et $C_B = C_0 \cdot X$, avec $X^E = 0{,}01$ et $X^S = 0{,}9$.



Question

1. Calculer le temps de passage d'un réacteur parfaitement agité unique et isotherme.
2. Le comparer à celui d'un réacteur piston, isotherme également.
3. Proposer un arrangement de réacteur idéaux permettant de minimiser le temps de passage. Calculer le temps de passage dans chacun des réacteurs idéaux, ainsi que le temps de passage global.

On envisage de traiter un liquide contenant seulement A ($C_{A0} = 1$ mol L-*1*) et pas de B. On pourra toujours écrire $C_A = C_0 \cdot (1 - X)$ et $C_B = C_0 \cdot X$.

On vise toujours $X^S = 90\%$.

4. Quel dispositif permet alors de mettre en œuvre cette réaction ?

5. Calculer son temps de passage pour un taux de recyclage $R = 1$?

6. Trouver la valeur du taux de recyclage permettant de minimiser le temps de passage d'un réacteur piston à recyclage ?

h) Exercice : Réacteur piston avec recyclage optimal

Une substance A se transforme selon la réaction autocatalytique d'ordre global 2 : A → R ($\Delta rH° = -10$ kJ/kg) ; cette réaction est mise en œuvre en phase liquide, sans variation de volume. La constante de vitesse est égale à 1 L mol^{-1} min^{-1}. On veut traiter un débit d'alimentation F_{A0} = 1 mol min^{-1} contenant seulement A (C_{A0} = 1 mol L^{-1}, C_{R0} = 0) à la température de 25°C, dans un réacteur piston avec recyclage. On veut obtenir 99% de conversion.

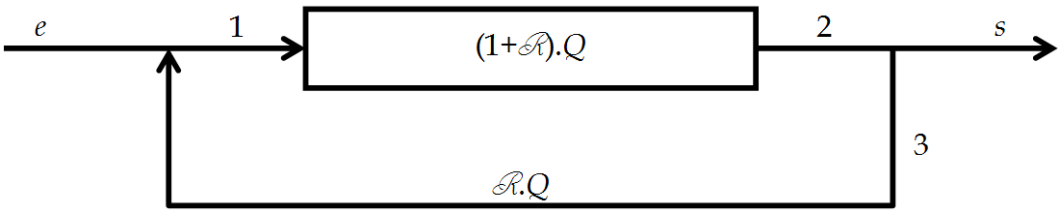


schéma du réacteur piston avec recyclage

Question 1

Trouver le taux de recyclage R_{opt} qui minimise le volume du réacteur nécessaire. Calculer le volume V_{opt} correspondant.

Indice

Définir le taux de conversion, puis établir les relations entre les débits et les compositions aux niveaux du diviseur de courant en sortie de réacteur et de la jonction en entrée, enfin écrire le bilan en A sur le réacteur.

Indice 2

En manipulant les différentes équations obtenues, établir l'expression du volume du réacteur en fonction du taux de recyclage. Il "suffira" alors de trouver (graphiquement) quel taux de recyclage minimise ce volume.

Question 2

Comparer ce volume optimal avec celui qu'il faut prévoir si R = 4.

Question 3

Comparer V_{opt} avec le volume à prévoir pour un réacteur agité (R infini) et pour un réacteur piston sans recyclage (R = 0).

Indice

Pour le RPA on peut soit regarder comment évolue l'équation obtenue à la première question quand R tend vers l'infini, soit écrire le bilan en A sur le RPA.

Indice 2

Pour le réacteur piston sans recyclage, il faut faire tendre R vers zéro dans l'équation de la première question...

i) Exercice : Réaction irréversible d'ordre 1 en phase liquide en mode continu

Une réaction irréversible en phase liquide, de la forme A = Produits, est mise en œuvre dans un réacteur piston de volume V alimenté en réactif A pur.

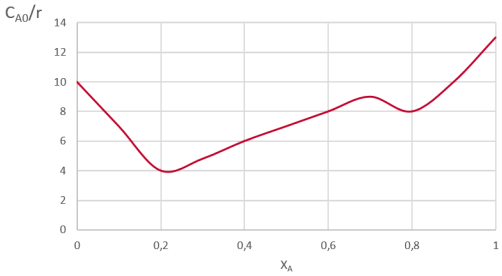
La réaction est supposée du premier ordre et la conversion mesurée est $X_A = 63\%$.

Question

1. Quelle serait la conversion dans un réacteur parfaitement agité continu de même volume V, pour les mêmes conditions d'alimentation ?
2. Quelle serait la conversion dans un dispositif en série constitué d'un réacteur parfaitement agité de volume $V/2$ suivi d'un réacteur piston de volume $V/2$?

j) Exercice : Réacteurs idéaux, résolution graphique

Une réaction irréversible en phase liquide de la forme A = Produits, de vitesse r, est mise en œuvre en mode continu et isotherme. La variation du rapport CA0/r en fonction du taux de conversion XA est :



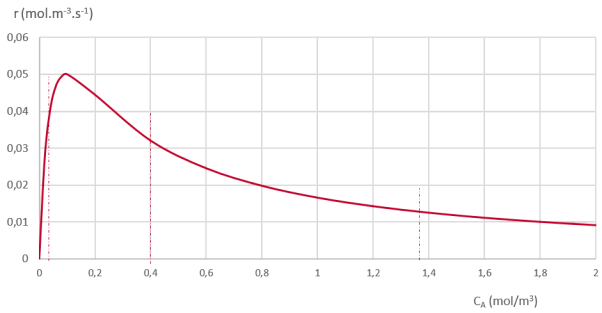
On vise une conversion de 90%

Question

Proposer un arrangement de réacteurs idéaux (RPAC ou RP) en série permettant de minimiser le temps de passage, ou le volume total.

k) Exercice : Points de fonctionnement multiples en RPA

On étudie la réaction A = Produits dans un réacteur parfaitement agité isotherme. Cette réaction présente une loi de vitesse relativement complexe :



La mise en œuvre de cette réaction dans un RPA isotherme et pour une concentration initiale C_{A0} de 2 mol m-*3* fait apparaître 3 points de fonctionnement correspondant à C_A = 0,036 ; 0,4 et 1,36 mol m-*3*.

Question

1. Identifier les points de fonctionnement multiples et en déduire le temps de passage correspondant.

Afin d'éviter les problèmes liés aux points de fonctionnement multiples, on envisage de mettre en œuvre la réaction dans une cascade de deux réacteurs parfaitement agités ayant chacun un volume deux fois plus faible que le réacteur initial,

2. Cette solution permettrait-elle d'éviter les points multiples ? Quelle seraient alors les concentrations en sortie de chacun des RPA ?

Si on reste alors sur l'idée d'un réacteur unique alimenté par une solution de concentration initiale C_{S0} de 2 mol m-*3* :

3. Quelle est la concentration en sortie du RPA pour un temps de passage de 80 s ?
4. Quelle est la valeur extrême du temps de passage permettant d'éviter les points multiples ?

8. Cas de plusieurs réactions

Un réacteur est souvent le siège de plusieurs réactions. Pourtant généralement seulement un produit présente un intérêt : les réactions n'y conduisant pas ou le dégradant sont alors appelées réactions parasites. La réaction conduisant du(des) réactif(s) au produit d'intérêt est appelée `réaction principale`.

Une réaction qui consomme du réactif utile sans produire le produit d'intérêt est dite `concurrente` ou `parallèle`. Une réaction qui consomme le produit d'intérêt est appelée réaction `consécutive` ou `successive`.

8.1. Quantification du rendement et de la sélectivité

En présence de réactions parasites, la notion de *taux de conversion* p.89 ou d'*avancement* p.89 n'est plus suffisante pour mesurer l'efficacité du réacteur pour fabriquer le produit d'intérêt. On doit alors définir d'autres grandeurs.



rendements et sélectivité : https://youtu.be/j2YHTaBMc3A

GRC : rendements et sélectivité [cf. j2YHTaBMc3A]

a) Rendements

rendement global — *Définition*

Dans les réacteurs ouverts, on définit le *rendement global* p.89 (également appelé `taux de produit utile`) :

$$Y_{P/A} = \frac{F_P}{\nu_{P/A} \cdot F_{A0}}$$

où P est le produit désiré, A le réactif clé et $\nu_{P/A}$ le nombre maximum de moles de P que l'on peut obtenir à partir d'une mole de A

$Y_{P/A}$ est toujours inférieur à 1, car d'autres réactions peuvent consommer A et tout A n'est pas converti.

rendement relatif global — *Définition*

On peut également définir un *rendement relatif global* p.90 :

$$\eta_{P/A} = \frac{Y_{P/A}}{1 - X_A} = \frac{F_P}{\nu_{P/A} \cdot (F_{A0} - F_A)}$$

rendement relatif local — *Définition*

Enfin on définit un *rendement relatif local* p.90 :

$$\eta'_{P/A} = \frac{\mathcal{R}_P}{\nu_{P/A} \cdot (-\mathcal{R}_A)}$$ toujours positif

Méthode

Dans le cas d'un réacteur fermé, on remplace dans toutes ces définitions les flux molaires par des nombres de moles.

Le rendement relatif local est la dérivée du rendement global. *Remarque*

D'après la définition du rendement global, par dérivation, il vient : $\mathrm{d}Y_{P/A} = \dfrac{\mathrm{d}F_P}{\nu_{P/A} \cdot F_{A0}}$.

Par ailleurs $X_A = 1 - \dfrac{F_A}{F_{A0}}$, donc, toujours par dérivation, il vient : $\mathrm{d}X_A = -\dfrac{\mathrm{d}F_A}{F_{A0}}$. Ainsi, en divisant les 2 expressions, on a : $\dfrac{\mathrm{d}Y_{P/A}}{\mathrm{d}X_A} = -\dfrac{\mathrm{d}F_P}{\nu_{P/A} \cdot \mathrm{d}F_A}$.

Or par définition (*cf.* rappels de cinétique au chapitre I), $\mathcal{R}_A = -\dfrac{1}{V} \cdot \left.\dfrac{\mathrm{d}n_A}{\mathrm{d}t}\right|_{réactions}$ et $\mathcal{R}_P = \dfrac{1}{V} \cdot \left.\dfrac{\mathrm{d}n_P}{\mathrm{d}t}\right|_{réactions}$, donc $\dfrac{\mathcal{R}_P}{-\mathcal{R}_A} = \dfrac{\mathrm{d}n_P}{\mathrm{d}n_A} = \dfrac{\mathrm{d}F_P}{\mathrm{d}F_A}$, c'est-à-dire $\eta'_{P/A} = \dfrac{\mathrm{d}F_P}{\nu_{P/A} \cdot \mathrm{d}F_A}$ (pour qu'il soit positif), qui se trouve donc être égal à $\dfrac{\mathrm{d}Y_{P/A}}{\mathrm{d}X_A}$.

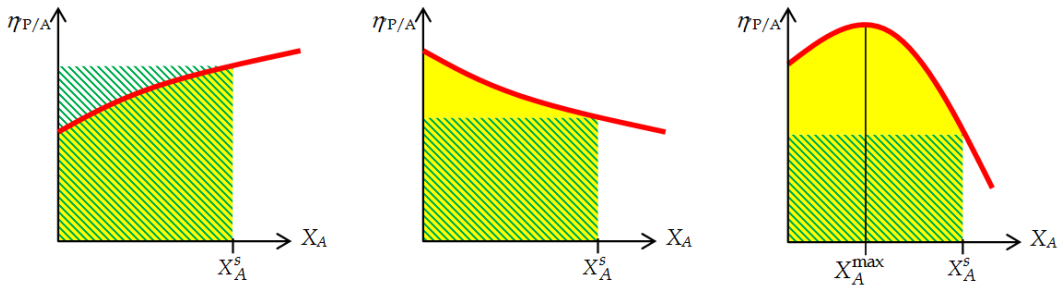
C'est pour cette raison que le rendement relatif local est aussi appelé `rendement différentiel`.

Notion fondamentale : Optimisation du rendement global *Fondamental*

Le rendement global s'obtient donc par intégration du rendement relatif local.

Le rendement global d'un RPA fonctionnant en régime permanent est ainsi égal à l'aire du rectangle hachuré en vert sur les graphiques suivants (courbes $\eta'_{P/A}$ *vs* X_A), puisque le taux de conversion et le rendement relatif local sont uniformes dans le RPA, égaux à leurs valeurs en sortie du réacteur.

Tandis que le rendement global d'un réacteur piston fonctionnant en régime permanent est égal à l'aire sous la courbe, coloriée en jaune sur les graphiques suivants.



Graphique du rendement relatif local en fonction du taux de conversion pour l'optimisation du rendement global

On remarque sur les graphiques précédents que :

- lorsque la courbe $\eta'_{P/A}$ *vs* X_A est monotone croissante, le réacteur piston aura toujours un rendement global inférieur au RPA continu permettant d'obtenir le même taux de conversion en sortie ;
- lorsque cette courbe est monotone décroissante, c'est le réacteur piston qui aura le meilleur rendement global, pour un taux de conversion en sortie donné ;
- lorsque cette courbe présente un maximum, il n'y a pas de réponse unique : tout dépend de la forme de la courbe et de la position de ce maximum.

Les tendances sont donc inversées par rapport au *Levenspiel plot*. Et contrairement au cas de l'optimisation du volume du réacteur, la forme de la courbe est difficilement prévisible, en plus d'être très variable d'une situation à l'autre.

Il est par conséquent délicat de dégager des règles quant au choix du meilleur réacteur dans le cas de plusieurs réactions ; le chapitre consacré à ces cas de figure dans l'*ouvrage d'Octave LEVENSPIEL*[LEVENSPIEL "Chemical reaction engineering" p.92] s'appelle d'ailleurs *Potpourri of Mutiple Reactions*. Nous verrons donc des exemples afin de dégager une méthode d'étude.

b) Sélectivité

La *sélectivité*[p.89] compare les productions de deux produits P1 et P2 à partir d'un même réactif clé A :

- $s_{P1/P2} = \frac{\nu_{P2/A}}{\nu_{P1/A}} \cdot \frac{n_{P1}}{n_{P2}}$ en réacteur fermé
- $s_{P1/P2} = \frac{\nu_{P2/A}}{\nu_{P1/A}} \cdot \frac{F_{P1}}{F_{P2}}$ en réacteur ouvert

8.2. Réactions concurrentes

a) Exercice : Optimisation technico-économique d'un réacteur siège de deux réactions parallèles

Un centre de recherche et de développement est chargé d'étudier la mise en œuvre de la transformation chimique obéissant au schéma stœchiométrique ci-dessous. Ces réactions ont lieu en phase liquide et une étude cinétique préalable a fourni les informations suivantes :

(1) A → R $r_1 = k_1 \cdot C_A$ avec $k_1 = 1$ min^{-1}

(2) 2 A → S $r_2 = k_2 \cdot C_A^2$ avec $k_2 = 0{,}25\ 10^{-2}$ m^3 mol^{-1} min^{-1}

On met en œuvre cette réaction en partant d'une solution de A pur de concentration $C_{A0} = 100$ mol/m^3.

Question 1

Calculer et tracer la courbe donnant la variation du rendement relatif du produit R par rapport au réactif A en fonction du taux de conversion de A.

Question 2

Choisir entre un réacteur parfaitement agité continu et un réacteur piston (fonctionnant chacun en régime permanent). Dans quelles conditions obtient-on le meilleur rendement global du produit R par rapport au réactif A ? Quel serait le volume du réacteur nécessaire ?

Question 3

Une étude technico-économique fait apparaître que le coût de fonctionnement du réacteur est $\mathcal{P}'_{fonctionnement} = 1{,}5$ € m^{-3} min^{-1} et que le prix du réactif A est $\mathcal{P}_A = 0{,}15$ € mol^{-1}.

Déterminer le point de fonctionnement qui conduit au prix de revient de production de R $\mathcal{P}_R$ minimal, sachant que le débit molaire de A à traiter est $F_{A0} = 10$ mol min^{-1}.

Question 4

Reprise de toutes les questions en vidéo.

b) Exercice : Optimisation de rendement dans un réacteur siège de trois réactions parallèles

En milieu aqueux, on met en œuvre le système de réactions suivant :

(1)	A → R	$r_1 = k_1$	$k_1 = 1$ mol L^{-1} h^{-1}
(2)	A → S	$r_2 = k_2 \cdot C_A$	$k_2 = 10$ h^{-1}
(3)	A → T	$r_3 = k_3 \cdot C_A^2$	$k_3 = 10$ L mol^{-1} h^{-1}

La solution à l'entrée du réacteur ne contient que de l'eau et du réactif A à la concentration $C_{A0} = 1$ mol/L. On se propose de mettre en œuvre ces réactions de manière isotherme à 50°C. On désigne par X_A le taux de conversion de A.

Question 1

Établir l'expression de la vitesse $\mathbb{R}_A$ de consommation de A en fonction de X_A ; ainsi que l'expression du rendement différentiel $\eta'_{S/A}$. Représenter $\eta'_{S/A}$ *vs* X_A graphiquement.

Question 2

On désire convertir A à 95% et on utilise à cet effet un réacteur agité continu. Calculer le temps de passage nécessaire ainsi que le rendement opératoire $Y_{S/A}$ en sortie de réacteur.

Question 3

Mêmes questions pour un réacteur piston.

Question 4

Montrer qu'il existe une combinaison optimale de réacteurs idéaux permettant de maximiser le rendement. Calculer le rendement global et le temps de passage pour la combinaison choisie (toujours pour = 0,95).

Question 5

Reprise de toutes les questions en vidéo : une version courte (11 min) et une version longue (23 min).

8.3. Réactions successives

a) Exercice : Réacteurs sièges de réactions consécutives

On étudie la réaction en phase liquide A → R → S. La décomposition de A en R suit une loi cinétique du premier ordre par rapport au réactif. Il en est de même pour la seconde réaction.

Question 1

On met en œuvre cette réaction dans un réacteur parfaitement agité continu alimenté en réactif A. On constate en faisant varier le temps de passage, que le rendement opératoire $Y_{R/A}$ passe par un maximum pour un temps de passage de 0,577 min. Sachant que la constante de vitesse de la première réaction est de 3 min^{-1}, déterminer la constante de vitesse de la seconde réaction.

Indice

Écrire le bilan en A puis le bilan en R sur le RPA afin d'obtenir les expressions des concentrations en A et en R en fonction du temps de passage. Remplacer la concentration de A dans le second bilan par son expression issue du premier bilan (et ainsi obtenir une expression de la concentration de R en fonction des constantes de vitesse, du temps de passage et de la concentration de A à l'entrée du réacteur).

Indice 2

En déduire l'expression du rendement global, puis le dériver afin d'obtenir une équation en temps de passage correspondant au maximum de rendement global. Connaissant la valeur de ce temps de passage, calculer la constante de vitesse recherchée.

Question 2

On met à présent en œuvre cette réaction dans un réacteur piston. Déterminer les coordonnées (rendement opératoire & temps de passage) du maximum de production de R.

Indice

Écrire le bilan en A sur une tranche de réacteur piston, puis faire l'intégration afin d'obtenir les expressions de la concentration en A en fonction du temps de passage.

Indice

Écrire le bilan en R sur une tranche de réacteur piston, y remplacer l'expression de la concentration en A obtenue précédemment, afin d'établir l'équation différentielle permettant de remonter à la concentration en R en fonction du temps de passage.

Indice 2

Résoudre cette équation différentielle (du premier ordre avec second membre).

Indice 3

En déduire l'expression du rendement global, puis dériver cette expression afin de déterminer les coordonnées du maximum de production de R.

Question 3

Le prix d'une mole de A est de 5 euros, tandis que le coût de fonctionnement du réacteur est de 10 euros par m^3 et par minute. Dans les deux cas (RPA et piston), calculer le prix de revient du produit R, sachant que le réacteur traite 10 moles de A par minute et que la concentration molaire de la solution alimentant le réacteur étant de 0,5 mole de A par litre.

Quel est le dispositif le mieux adapté ?

Indice

Expliciter le prix de revient de R.

Indice 2

Y remplacer l'expression de la concentration de R en RPA et calculer le prix de revient de R en RPA.

Indice 3

Faire de même en réacteur piston.

Écoulement dans les réacteurs réels : Distribution des Temps de Séjour



Objectifs

Ce chapitre est consacré à une méthode très efficace pour l'étude des écoulements dans les réacteurs réels : la Distribution des Temps de Séjour (DTS). Il s'agit en réalité d'une méthode d'étude applicable à bien d'autres cas que les réacteurs : des appareillages de l'industrie chimique, aux réseaux urbains d'évacuation des eaux usées, en passant par les zones portuaires ou les milieux naturels. Il s'agit aussi de l'exemple le plus connu d'une méthodologie d'étude très efficace en génie des procédés (et ailleurs) : la méthode systémique, qui consiste à obtenir des informations macroscopiques utiles à partir de mesures expérimentales simples.

On se propose d'étudier l'écoulement de liquides, de gaz ou de solides divisés en circulation dans des installations industrielles (réacteurs, séparateurs) ou dans des milieux naturels (milieux poreux, bassins fluviaux, zones côtières...). Dans le cas des installations industrielles, il s'agit de disposer des informations nécessaires sur l'écoulement pour prévoir leur capacité de production, et détecter d'éventuels défauts. Dans le cas des milieux naturels il s'agit de prévoir les risques de pollution, de comprendre les ensablements, etc. Dans tous les cas, on souhaite obtenir une information GLOBALE sur l'écoulement dans le système considéré.

On dispose aujourd'hui de logiciels de calculs multi-physiques permettant de déterminer l'écoulement dans toutes sortes de systèmes. Mais dans de nombreuses situations rencontrées dans la pratique (systèmes polyphasiques, fluides aux propriétés mal connues, géométries très complexes), les résultats de ces simulations sont quelque peu hasardeux et/ou nécessitent des moyens et des temps de calcul sans commune mesure avec l'objectif poursuivi. En outre, même lorsqu'il est faisable, ce calcul conduit à une description inutilement détaillée (champ de vitesse en tout point du système) au regard de certains besoins simples. Enfin toute approche théorique devant être confrontée à des données expérimentales, la mesure de Distribution des Temps de Séjour reste très pertinente, malgré les progrès constants et rapides en mécanique des fluides numérique.



5 min pour comprendre : le reacteur piston : https://youtu.be/7bM_nC3YPiU

5 min pour comprendre : le reacteur piston [cf. 7bM_nC3YPiU]

1. Notion de Distribution des temps de séjour (DTS)

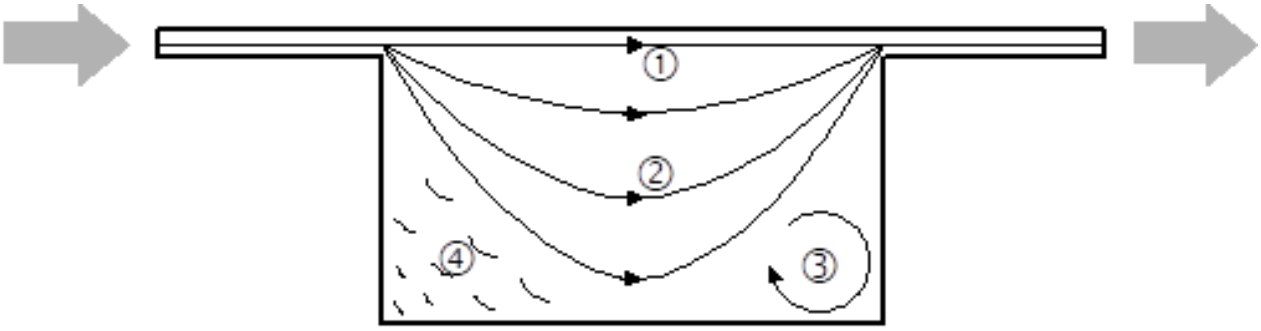


notion de Distribution des temps de séjour : https://youtu.be/6X7OEV5JbqQ

DTS1 : notion de Distribution des temps de séjour [cf. 6X7OEV5JbqQ]

Notion fondamentale *Fondamental*

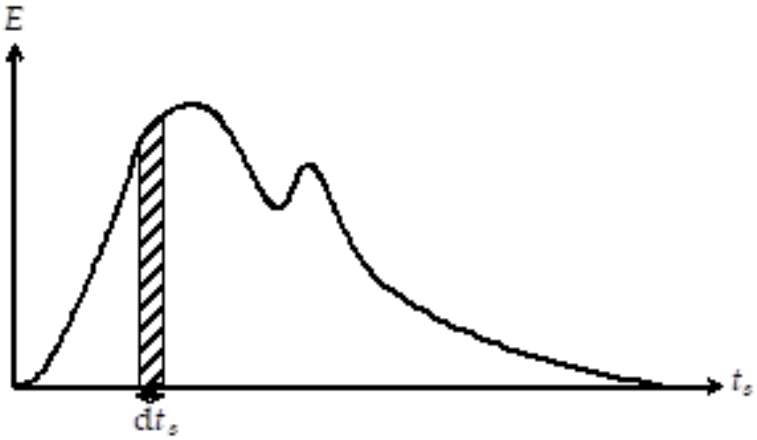
Il est rare que tous les éléments fluides ou solides qui pénètrent au même instant dans un système (réacteur, port, etc.) sortent ensemble de ce volume. Ces éléments n'ont pas tous le même "temps de séjour" individuel : comme l'illustre la figure suivante, certains 1) passent directement de l'entrée à la sortie, d'autres 2) y séjournent plus ou moins longtemps ; il peut exister des zones de recirculation 3) ou encore des zones immobiles 4) (zones mortes). La distribution des temps de séjour dans un système est une caractéristique importante de celui-ci, car elle influence de façon notable les performances d'un réacteur ou l'efficacité d'une roche comme barrière contre la pollution.



Représentation schématique de la distribution des temps de séjour.

Fonction de distribution des temps de séjour E *Définition*

C'est le mérite de DANCKWERTS d'avoir imposé dès 1953 une approche systémique à ce problème en définissant une fonction de distribution aisément accessible à l'expérience. La *fonction de distribution des temps de séjour* [p.87] E est telle que "la fraction de fluide qui séjourne dans l'installation pendant un temps compris entre t_s et $t_s + \mathrm{d}t_s$ égale le produit $E(t_s) \cdot \mathrm{d}t_s$", comme illustré sur la figure suivante.



Fonction de distribution des temps de séjour.

Le but de ce chapitre est d'étudier les distributions des temps de séjour (DTS) dans les systèmes en écoulement, de voir quelles informations on peut en tirer quant à leur fonctionnement hydrodynamique et de rendre compte de ces distributions à l'aide de modèles représentatifs. Dans tout ce qui suit la notion de "réacteur" est prise au sens large. Les méthodes décrites s'appliquent en effet à toute portion d'espace traversée par des éléments mobiles qui y séjournent pendant des durées variables : aussi bien les appareils industriels, que les bassins fluviaux, les organes d'un être vivant, ou une autoroute la veille d'un week-end prolongé.

2. Méthodes de mesure de DTS

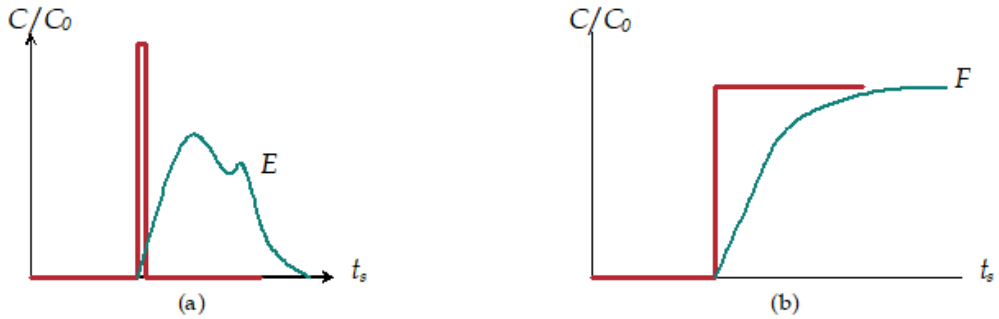
Pour caractériser l'hydrodynamique d'un système on peut imaginer de suivre l'histoire d'un traceur introduit dans l'écoulement.

Méthode des traceurs

Méthode

La méthode des traceurs consiste à "marquer" des molécules entrant dans le système et à les dénombrer dans le courant de sortie en fonction du temps. Ainsi on applique, à l'aide d'un traceur, un certain signal à l'entrée du système et on examine sa réponse en sortie, pour en déduire des renseignements sur le comportement interne du fluide sous la forme d'une fonction de transfert : c'est donc une méthode systémique.

L'introduction du traceur, qui ne doit pas perturber l'écoulement dans le milieu étudié, se fait généralement suivant une injection de type impulsion (figure de gauche, a, ci-dessous) ou échelon (figure de droite, b, ci-dessous).



Injections de type impulsion (a) ou échelon (b).

L'injection impulsion consiste à introduire N moles de traceur pendant un temps très court (au moins 100 fois inférieur au *temps de passage* p.90 τ). Le volume de traceur introduit doit être très faible par rapport au volume V du système afin de ne pas perturber son écoulement. On note $C_0 = \frac{N}{V}$, la concentration qu'aurait le traceur uniformément réparti dans tout le volume. La réponse $C(t_s)$ en sortie du système, une fois normalisée par son intégrale, est la *fonction de distribution* p.87 E :

$$E(t_s) = \frac{C(t_s)}{\int_0^\infty C(t) \cdot \mathrm{d}t}$$

L'injection échelon consiste à faire passer brusquement la concentration en traceur dans le flux d'alimentation du système d'une concentration nulle à une concentration C_0, sans perturber l'écoulement dans le système. La réponse normalisée est appelée "fonction F".

Conditions d'application de la méthode

Attention

L'application de cette méthode est soumise à 3 hypothèses principales : l'écoulement doit être en régime permanent, le fluide doit être incompressible et l'écoulement doit être déterministe, c'est-à-dire qu'il ne fait pas intervenir de processus aléatoires macroscopiques, du moins à grande échelle de temps et d'espace (un processus aléatoire stationnaire tel que la turbulence est quasi-déterministe à l'échelle de l'expérimentateur).

Toutefois, les résultats présentés ici peuvent être généralisés aux cas d'écoulements en régime transitoire, aux fluides compressibles ou dilatables, ou encore au cas d'alimentations multiples, mais ces aspects ne seront pas détaillés ici.

Des conditions supplémentaires sont imposées en entrée et en sortie du système : l'écoulement dans les conduites d'entrée et de sortie doit être SANS diffusion (type piston) et le fluide doit être homogène dans la zone de mesure.

Choix du traceur *Conseil*

Le traceur choisi doit respecter certaines caractéristiques : avoir les mêmes propriétés hydrodynamiques que le fluide, être décelable par une propriété physique, être stable et parfaitement neutre pour le système (mesures dans les milieux naturels, ou dans les installations de production alimentaire...). Il faut enfin être sûr de pouvoir se débarrasser de tout le traceur.

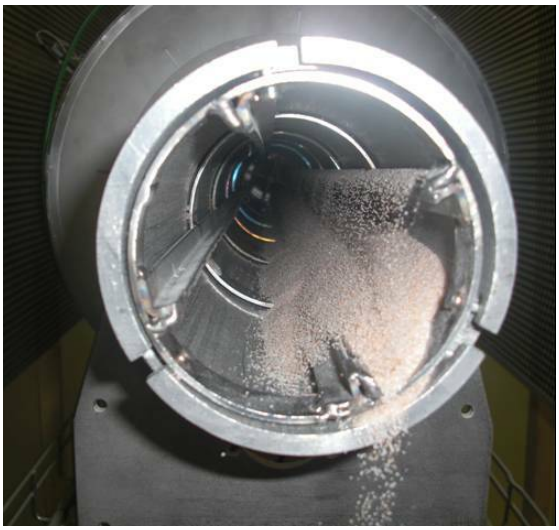
Plusieurs types de traceurs et de méthodes de détection peuvent être envisagés : les plus courantes sont listées dans le tableau suivant.

Exemples de couples traceur / moyen de détection.

fluide principal	**traceur**	**détection**
gaz inerte, air	hydrocarbure gazeux	ionisation de flamme, catharométrie ou spectrométrie de masse
hydrocarbure gazeux	gaz inerte	catharométrie ou spectrométrie de masse
phase aqueuse	électrolyte (sel par exemple) ou colorant	conductimétrie colorimétrie ou spectrométrie
hydrocarbure liquide non aromatique	hydrocarbure aromatique	spectrométrie UV
solide divisé	particules similaires en forme et en masse volumique, mais ayant une propriété détectable sans incidence sur l'écoulement par exemple : particules magnétiques	détecteur approprié détecteur magnétique
tout système	isotope radioactif	gammamétrie

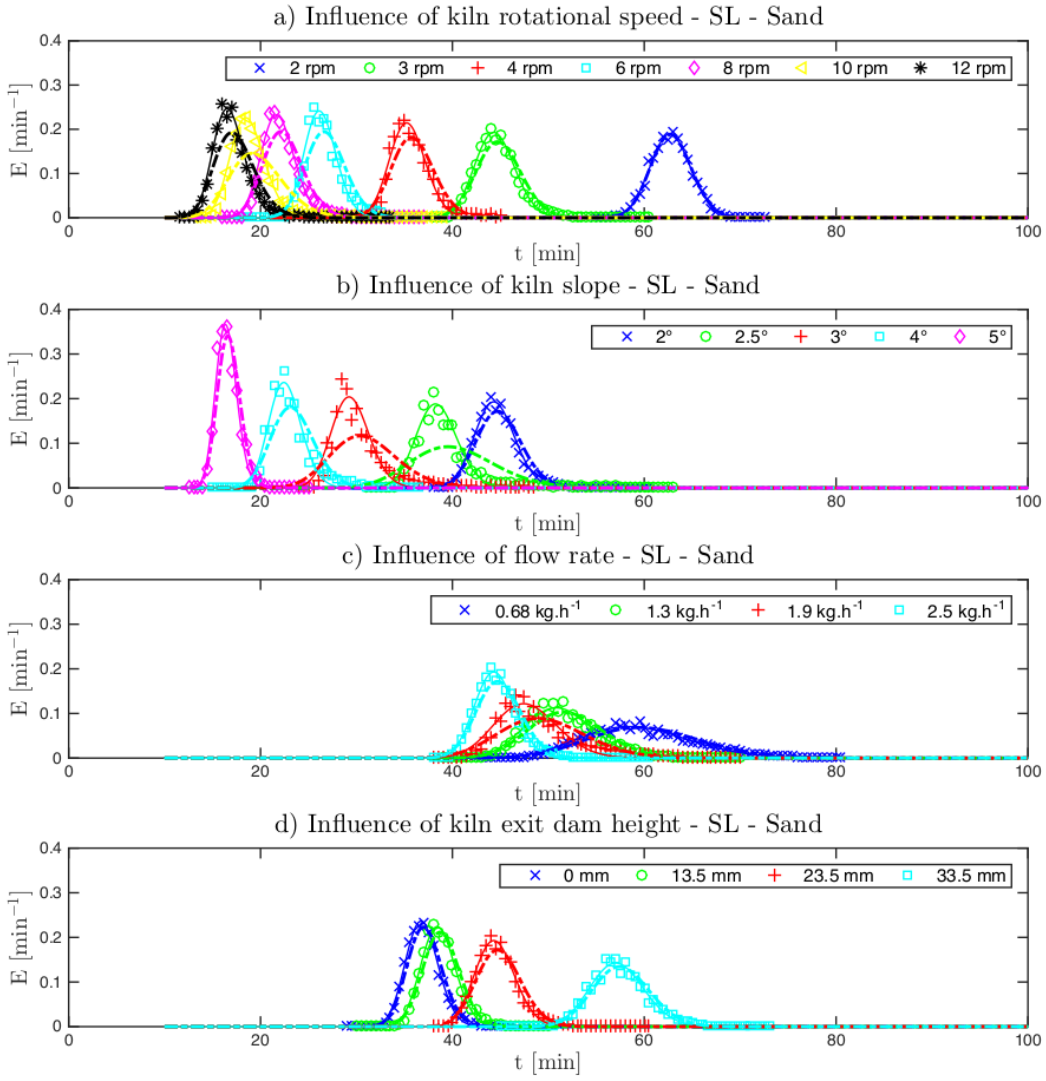
Écoulement d'une charge granulaire dans un four tournant

Exemple



Écoulement de sable dans un four tournant pilote équipé de releveurs

Voici un exemple d'étude de distribution des temps de séjour dans un four tournant (contacteur gaz/solide). La photographie précédente montre une vue transversale d'un four tournant pilote.



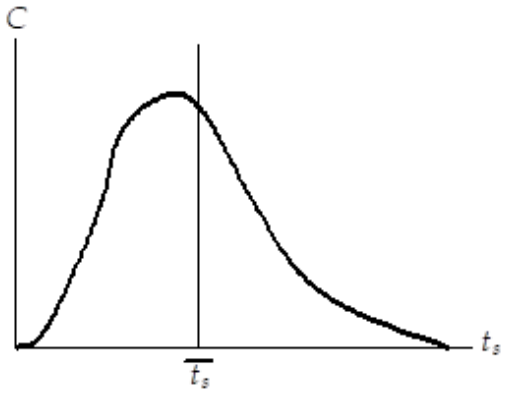
Les distributions des temps de séjour précédentes ont été obtenues dans un four tournant pilote équipé de releveurs plats (SL) pour un écoulement de sable (granulométrie d'environ 0,5 mm). Les paramètres étudiés sont, de haut en bas : la vitesse de rotation du tube tournant ; son inclinaison ; le débit de solide circulant à l'intérieur ; la hauteur du diaphragme en sortie de four.

Les résultats de ces travaux sont détaillés dans la *publication "Effect of lifter shape and operating parameters on the flow of materials in a pilot rotary kiln: Part I" et suivantes*[Effect of lifter shape and operating parameters on the flow of materials in a pilot rotary kiln p.91].

3. Propriétés de la fonction DTS

fonction distribution des temps de séjour : https://youtu.be/zehaNkKkdvg

DTS2 : fonction distribution des temps de séjour [cf. zehaNkKkdvg]



Réponse à une injection dirac.

Considérons le signal mesuré en sortie du système, comme illustré sur la figure ci-contre.

Réponse à une impulsion : la fonction de distribution E

La *fonction de distribution des temps de séjour*[p.87] E possède les propriétés usuelles des distributions. En particulier on peut définir les moments de cette distribution.

Moments de la distribution — ***Définition***

Le *moment*[p.90] d'ordre n de la fonction de distribution des temps de séjour est :

$$\mu_n = \int_0^\infty t_s^n \cdot E\ (t_s) \cdot \mathrm{d}t_s$$

Le moment d'ordre 0, est le `facteur de normation`. Il est unitaire puisque $E\ (t_s) = \dfrac{C\ (t_s)}{\int_0^\infty C\ (t) \cdot \mathrm{d}t}$:

$$\mu_0 = 1$$

Le moment d'ordre 1 représente la `moyenne de la distribution`. Il est relié au *temps de séjour moyen*[p.89] $\overline{t_s}$ par :

$$\overline{t_s} = \frac{\mu_1}{\mu 0} = \mu_1$$

Marie DEBACQ

Le moment d'ordre 2 représente l'étalement autour du temps de séjour moyen. Il est lié à la variance σ par :

$$\sigma = \frac{\mu_2}{\mu_0} - \left(\frac{\mu_1}{\mu_0}\right)^2 = \mu_2 - \mu_1^2$$

Le moment d'ordre 3 représente l'asymétrie de la distribution et le moment d'ordre 4 son aplatissement.

Réponse à un échelon : la fonction F — *Remarque*

La fonction F est simplement l'intégrale de la fonction de distribution des temps de séjour E, elle apporte donc la même information. La méthode de mesure de la *DTS* p.86 par injection échelon est donc dite "méthode intégrale".

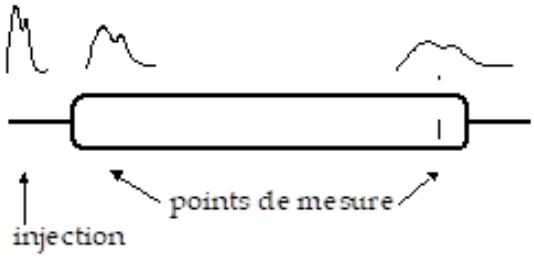
$$F\ (t_s) = \int_0^{t_s} E\ (t) \cdot \mathrm{d}t$$

Ceci se retrouve simplement en se rappelant que l'impulsion est la fonction dérivée de l'échelon.

Pour aller plus loin : Méthode à 2 points de mesure — *Complément*

Il est souvent difficile de réaliser pratiquement l'injection "proprement", en particulier d'avoir un temps d'injection très faible. Il peut également arriver que l'entrée du système que l'on souhaite étudier ne soit pas accessible, pour des raisons de sécurité par exemple.

La méthode dite des "deux points de mesure" permet, à partir d'une injection de forme quelconque, de déduire la DTS à l'aide de 2 mesures réalisées en entrée et en sortie du système comme illustré sur la figure suivante.



Méthode à 2 points de mesure.

Le dépouillement s'effectue alors à partir des concentrations $C^e\ (t_s)$ et $C^s\ (t_s)$ mesurées en entrée et en sortie, à l'aide du produit de convolution :

$$C^s\ (t_s) = \int_0^{t_s} C^e\ (t) \cdot E\ (t_s - t) \cdot \mathrm{d}t$$

4. Exploitation qualitative de la DTS : diagnostic des écoulements

diagnostic des écoulements : https://youtu.be/g2l6BawYAm0

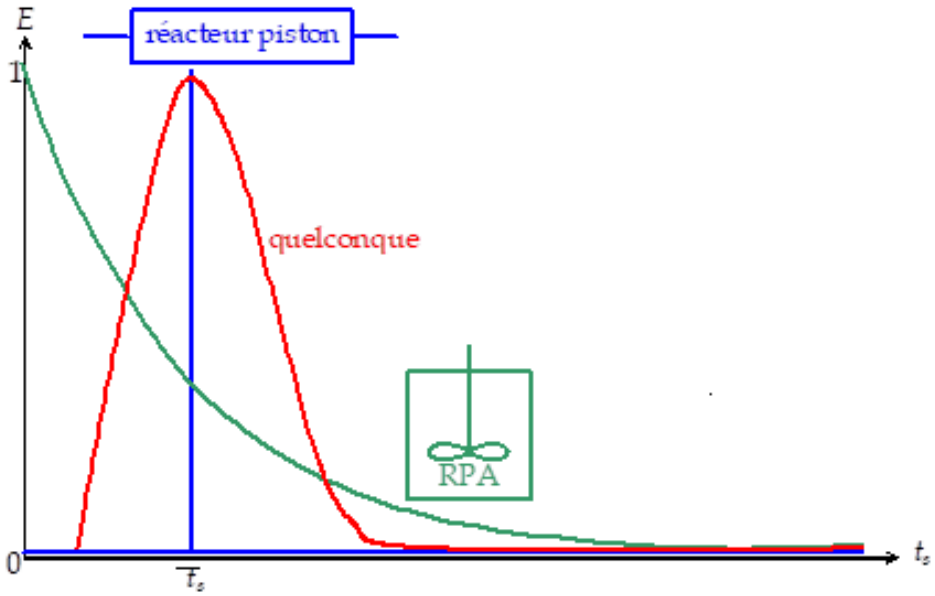
DTS3 : diagnostic des écoulements [cf. g2l6BawYAm0]

La simple observation de la forme de la courbe E obtenue permet d'effectuer un diagnostic de l'écoulement.

Notion fondamentale : Les réacteurs idéaux *Fondamental*

Il existe deux situations limites d'écoulement :

- L'écoulement piston, caractérisé par le fait que tous les éléments situés dans une section droite progressent à la même vitesse, comme poussés par un piston. Le temps de séjour est identique pour tous les éléments et la composition évolue le long du réacteur : on obtient de la sorte un traitement très uniforme de la matière.
- Le mélange parfait, qui se traduit par le fait que des propriétés physico-chimiques (concentration, température, etc.) sont les mêmes en tout point du réacteur et identiques à celles de la sortie. Dans le cas d'un fonctionnement continu, le mélange parfait donne lieu à une importante distribution des temps de séjour des éléments : certains quittent le système dès l'introduction (court-circuit), d'autres séjournent très longtemps (par suite de recirculations) ; ainsi les temps de séjour s'échelonnent de zéro à l'infini.



Courbes typiques de distribution des temps de séjour dans un réacteur piston, un réacteur quelconque et un réacteur parfaitement agité.

L'intérêt de ces deux concepts simples et extrêmes est que leur fonctionnement est bien connu. Par exemple on sait très bien calculer le taux de conversion chimique dans un réacteur piston ou un réacteur parfaitement agité (RPA).

Remarque

En l'absence de ces défauts d'écoulement, on a $E\ (t_s) = \dfrac{C\ (t_s)}{C_0 \cdot \tau}$.

4.1. Réacteur piston

Un réacteur piston se comporte comme un retard pur. Toutes les molécules ont le même temps de séjour, c'est le *temps de séjour moyen* p.89, et aussi le *temps de passage* p.90. La réponse à une impulsion est donc simplement une impulsion décalée dans le temps de $\overline{t_s} = \tau$:

$C\ (t_s) = C_0 \cdot \delta\ (t_s - \tau)$, où la fonction δ est la fonction dirac : $\delta(x) = 1$ pour $x = 0$; $\delta(x) = 0$ pour $x \neq 0$.

On voit que $\int_0^\infty C\ (t_s) \cdot \mathrm{d}t_s = C_0 \cdot \tau$. Ainsi, $E\ (t_s) = \dfrac{\delta\ (t_s - \tau)}{\tau}$.

Cette fonction distribution des temps de séjour dans un réacteur piston est représentée en bleu sur la figure précédente.

4.2. RPA

Dans le cas d'une injection impulsion de N moles de traceur, le bilan en traceur sur le réacteur parfaitement agité fonctionnant en régime permanent s'écrit :

$$0 = Q_v \cdot C_{traceur} + V \cdot \frac{\mathrm{d}C_{traceur}}{\mathrm{d}t}$$

Avec comme condition initiale la concentration $C_0 = \frac{N}{V}$, la solution de cette équation différentielle du premier ordre sans second membre est :

$$C = C_0 \cdot \exp\left(-\frac{t_s}{\tau}\right)$$

La concentration en traceur croît donc instantanément de 0 à C_0 à l'instant d'injection du traceur, puis décroît exponentiellement. Elle ne devient inférieure à 1% de C_0 qu'au bout de $5 \cdot \overline{t_s}$.

Notons que le temps de séjour moyen et le temps de passage sont ici aussi égaux : $\overline{t_s} = \tau = \frac{V}{Q_v}$.

Ainsi, $E\ (t_s) = \frac{1}{\tau} \cdot \exp\left(-\frac{t_s}{\tau}\right)$.

Cette fonction distribution des temps de séjour dans un RPA est représentée en vert sur la figure précédente.

Égalité entre temps de séjour moyen et le temps de passage dans un RPA *Raisonnement*

$$\overline{t_s} = \mu_1 = \int_0^\infty t_s \cdot E\ (t_s) \cdot dt_s = \int_0^\infty t_s \cdot \frac{C\ (t_s)}{\int_0^\infty C\ (t) \cdot dt} \cdot dt_s = \frac{\int_0^\infty t_s \cdot C\ (t_s) \cdot dt_s}{\int_0^\infty C\ (t) \cdot dt} =$$

En effet $\frac{\int_0^\infty t_s \cdot C_0 \cdot \exp\left(-\frac{t_s}{\tau}\right) \cdot dt_s}{\int_0^\infty C_0 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \cdot dt}$

Or $\int_0^\infty C_0 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \cdot dt = \left[-C_0 \cdot \tau \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)\right]_0^\infty = -C_0 \cdot \tau \cdot (0-1) = C_0 \cdot \tau.$

D'autre part $\int x \cdot \exp\ (-k \cdot x) \cdot dx = \frac{-1}{k} \cdot x \cdot \exp\ (-k \cdot x) - \frac{1}{k^2} \cdot \exp\ (-k \cdot x)$ [ceci s'obtient par intégration par parties].

$$\overline{t_s} = \frac{C_0 \cdot \left[-\tau \cdot t_s \cdot \exp\left(-\frac{t_s}{\tau}\right) - \tau^2 \cdot \exp\left(-\frac{t_s}{\tau}\right)\right]_0^\infty}{C_0 \cdot \tau} =$$

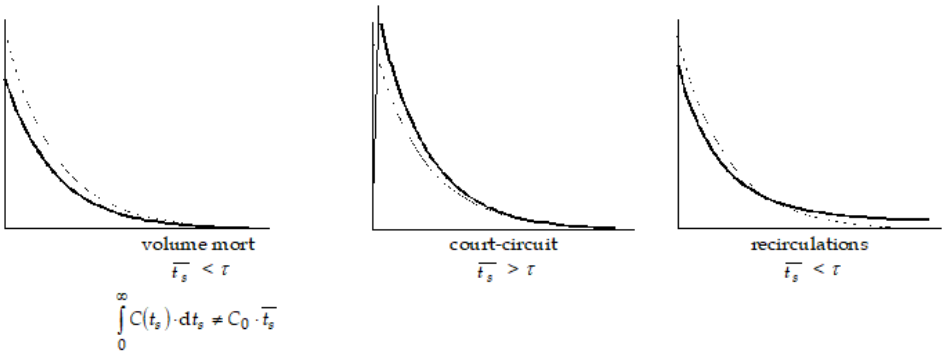
donc $-\left[t_s \cdot \exp\left(-\frac{t_s}{\tau}\right) + \tau \cdot \exp\left(-\frac{t_s}{\tau}\right)\right]_0^\infty = -\left[0 - 0 + \tau \cdot (0-1)\right] = \tau$

4.3. Défauts d'écoulement typiques

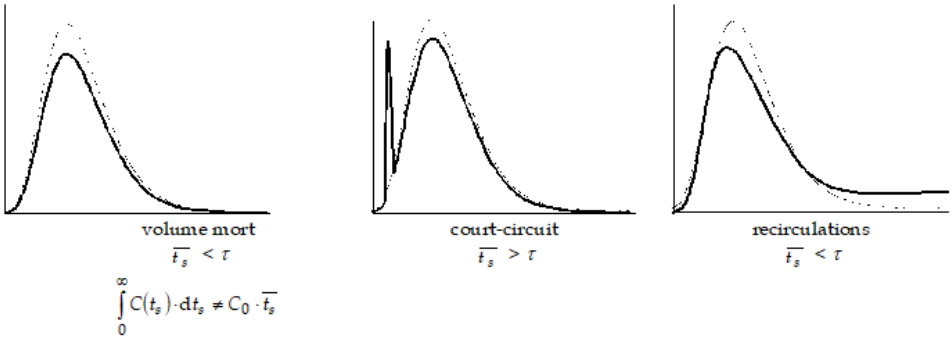
Comme on le voit sur cette même figure, un système réel présente un cas intermédiaire entre : d'une part la situation du mélangeur parfait ; d'autre part la situation de l'écoulement piston.

Le temps de séjour moyen $\overline{t_s}$ et le temps de passage $\tau = \frac{V}{Q_v}$ calculé à partir du débit volumique d'alimentation Q_v du système, peuvent être différents ; en outre on peut avoir $\int_0^\infty C\ (t_s) \cdot \mathrm{d}t_s \neq C_0 \cdot \overline{t_s}$; en particulier si tout le volume interne n'est pas réellement accessible au fluide.

Ceci est illustré sur les deux figures suivantes.



Défauts d'écoulement dans un réacteur agité.



Défauts d'écoulement dans un système quelconque.

5. Exploitation quantitative de la DTS : modélisation

modélisation des écoulements : https://youtu.be/yMwHyCXA9HQ

DTS4 : modélisation des écoulements [cf. yMwHyCXA9HQ]

Ayant obtenu par la méthode des traceurs une courbe expérimentale de *DTS* p.86, on se propose de rendre compte de l'allure observée au moyen d'un modèle hydrodynamique simple, utilisable commodément par la suite pour prédire la conversion chimique d'un réacteur ou pour servir de base à son extrapolation.

Modèle à dispersion axiale *Raisonnement*

Il s'agit de représenter les faibles écarts à l'écoulement piston. Le modèle superpose un écoulement piston purement convectif de vitesse u et une dispersion aléatoire obéissant formellement à une loi de Fick, dans le système de coordonnées x se déplaçant à la vitesse moyenne u du fluide :

$$D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = \frac{\partial C}{\partial t}$$

où D est un coefficient de dispersion phénoménologique qui rend compte à la fois du fluide, du régime d'écoulement et de la géométrie du système.

Pour $\tilde{N}$ moles de traceur par unité de surface déposées en $x = 0$, la solution de l'équation de dispersion est :

$$C\ (z) = \frac{\tilde{N}}{\sqrt{4\pi \cdot D \cdot t_s}} \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{4 \cdot D \cdot t_s}\right)$$

L'abscisse axiale $z = x + u \cdot t$ est fixe par rapport au système ; ainsi $z = 0$ en entrée et $z = L = u \cdot \overline{t_s}$ en sortie. L'observateur posté à la sortie voit la concentration en fonction du temps en écrivant :

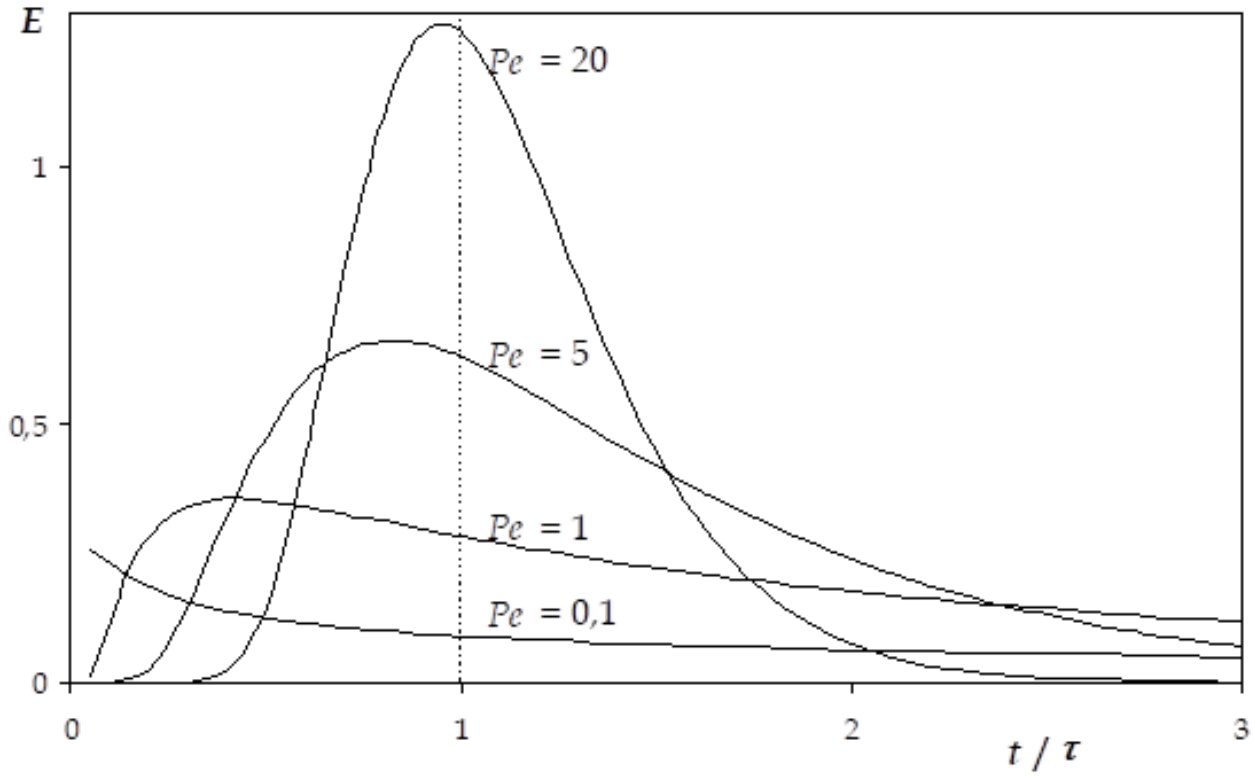
$$x = u \cdot \left(\overline{t_s} - t_s\right)$$

Comme $C_0 = \frac{\tilde{N}}{L}$ et $E\ (t_s) = \frac{C\ (t_s)}{C_0 \cdot \overline{t_s}}$, on a :

$$E\ (t_s) = \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{\mathrm{Pe}}{\pi \cdot t_s \cdot \overline{t_s}}\right)^{1/2} \cdot \exp\left(-\frac{Pe \cdot \left(\overline{t_s} - t_s\right)^2}{4 \cdot t_s \cdot \overline{t_s}}\right)$$

Cette expression fait intervenir le *critère de PECLET* p.88 Pe (produit d'une vitesse caractéristique de l'écoulement par une distance caractéristique, divisé par un coefficient de dispersion) : $\mathrm{Pe} = \frac{u \cdot L}{D}$.

L'écoulement piston parfait est obtenu pour $D = 0$, soit Pe infini (dans la pratique pour $\mathrm{Pe} > 200$). Pour les faibles critères de PECLET, la DTS s'affaisse et devient dissymétrique, comme on l'observe sur la figure suivante. On retrouve la DTS d'un RPA lorsque $\mathrm{Pe} \to 0$.



Courbes de DTS en fonction du critère de PECLET.

Les moments de la DTS sont reliés au critère de PECLET, pour les grandes valeurs de celui-ci, selon :

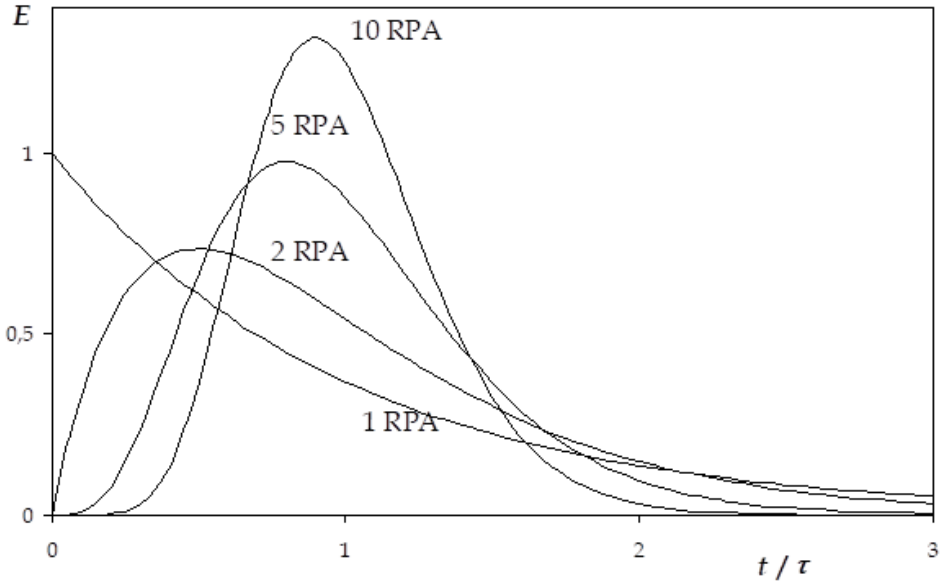
$$\mathrm{Pe} = 2 \cdot \left(\frac{\overline{t_s}}{\sigma}\right)^2$$

Modèle de cascade de RPA

Lorsque J réacteurs parfaitement agités sont associés en cascade (c'est-à-dire en série), la *DTS* p.86 est la suivante :

$$E\ (t_s) = \left(\frac{J}{\overline{t_s}}\right)^J \cdot \frac{{t_s}^{J-1} \cdot \exp\left(-J\frac{t_s}{\overline{t_s}}\right)}{(J-1)\ !}$$

Ce modèle est illustré sur la figure suivante.



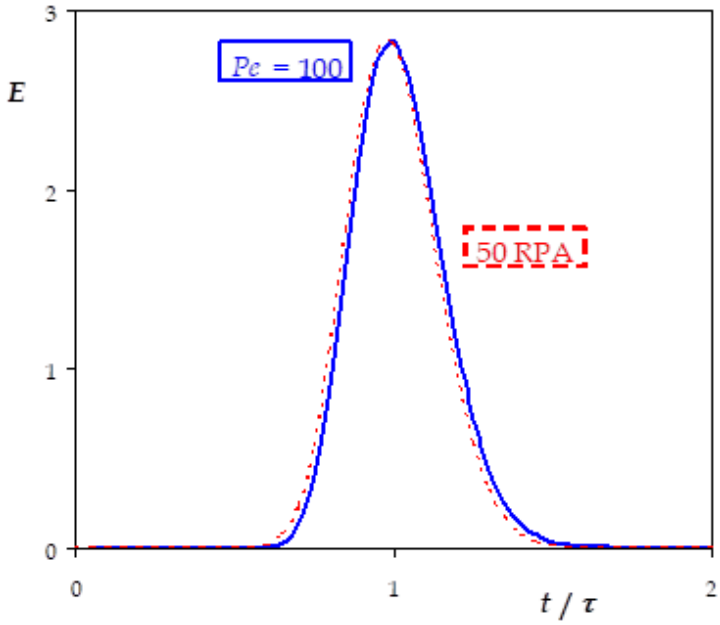
Courbes de DTS en fonction du nombre de RPA en cascade.

On retrouve le cas du mélangeur parfait pour $J = 1$ et le piston parfait pour J infini (dans la pratique pour $J > 100$).

Pour aller plus loin : Lien entre les deux modèles

Complément

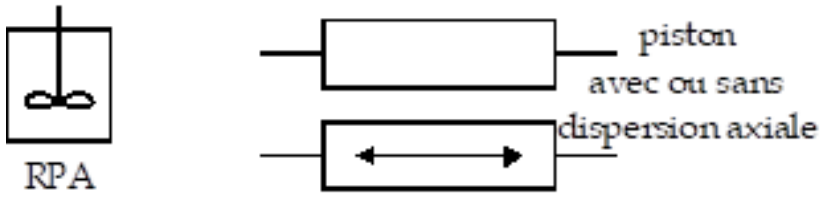
Ces deux modèles sont de natures différentes, en particulier la matière peut remonter le courant (diffusion) dans le cas "dispersion axiale" mais pas dans le cas "cascade de RPA". Toutefois, à Pe et J élevés, ces modèles coïncident, comme on le remarque sur la figure suivante. On a alors $\mathrm{Pe} = 2 \cdot (J-1)$.



Lien entre le modèle à dispersion axiale et la cascade de RPA.

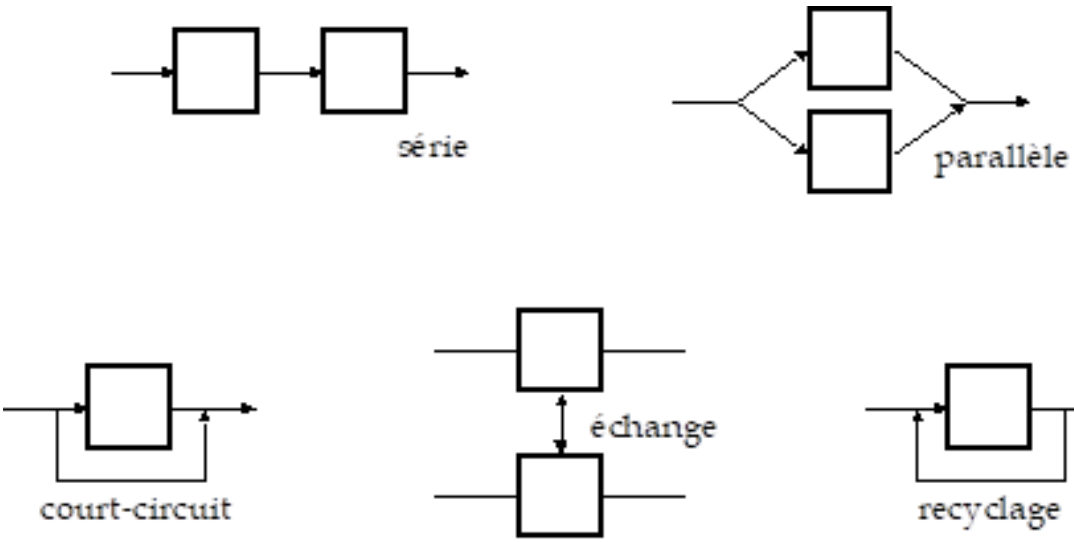
Ces deux modèles permettent une interpolation continue entre les deux cas idéaux que sont le piston et le mélangeur parfaits.

Représentation d'un réacteur réel



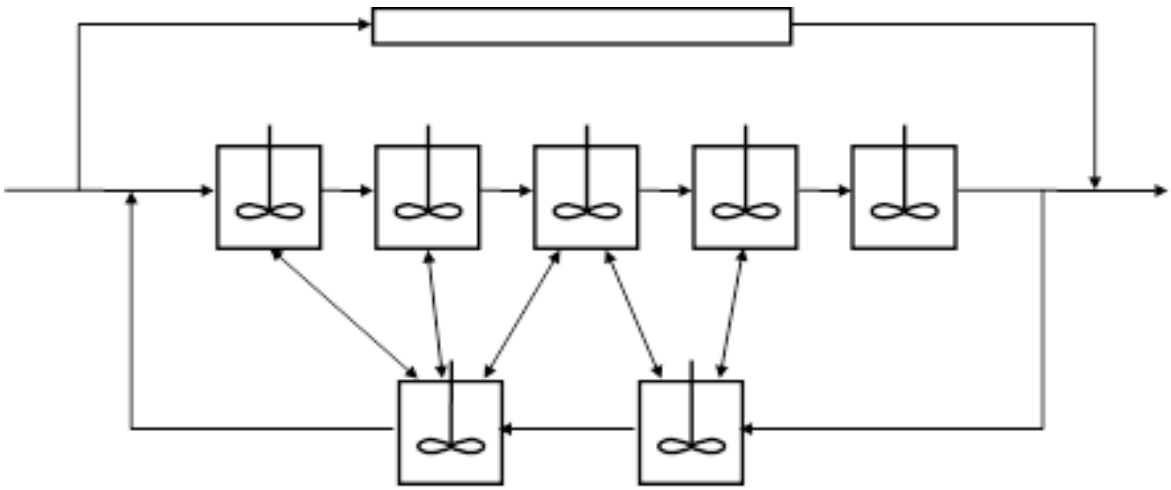
Motifs élémentaires.

Pour rendre compte du comportement de réacteurs réels où l'écoulement est complexe, on est amené à compliquer les modèles élémentaires (figurés ci-dessus) en les associant (selon les possibilités de la figure suivante).



Modes de liaison des motifs élémentaires.

On dit qu'une association de réacteurs idéaux (par exemple celle de la figure suivante) est représentative d'un réacteur réel, et on l'appelle modèle, si les courbes de répartition des temps de séjour des molécules qui les traversent sont identiques. La courbe relative à l'association est calculée et la courbe relative au réacteur est obtenue expérimentalement en utilisant la technique des traceurs. Ce modèle n'est pas toujours unique, notamment pour les écoulements complexes.



Exemple de représentation d'un réacteur réel comme l'association de réacteurs idéaux.

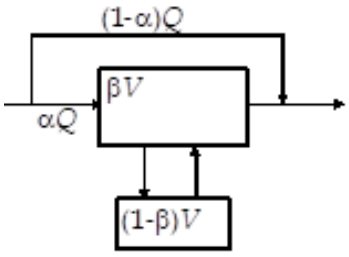
Représentation des défauts d'écoulement

Remarque

La figure ci-contre présente le modèle de Cholette et Cloutier. Le paramètre α permet de rendre compte des courts-circuits et le paramètre β des zones stagnantes (recirculations).

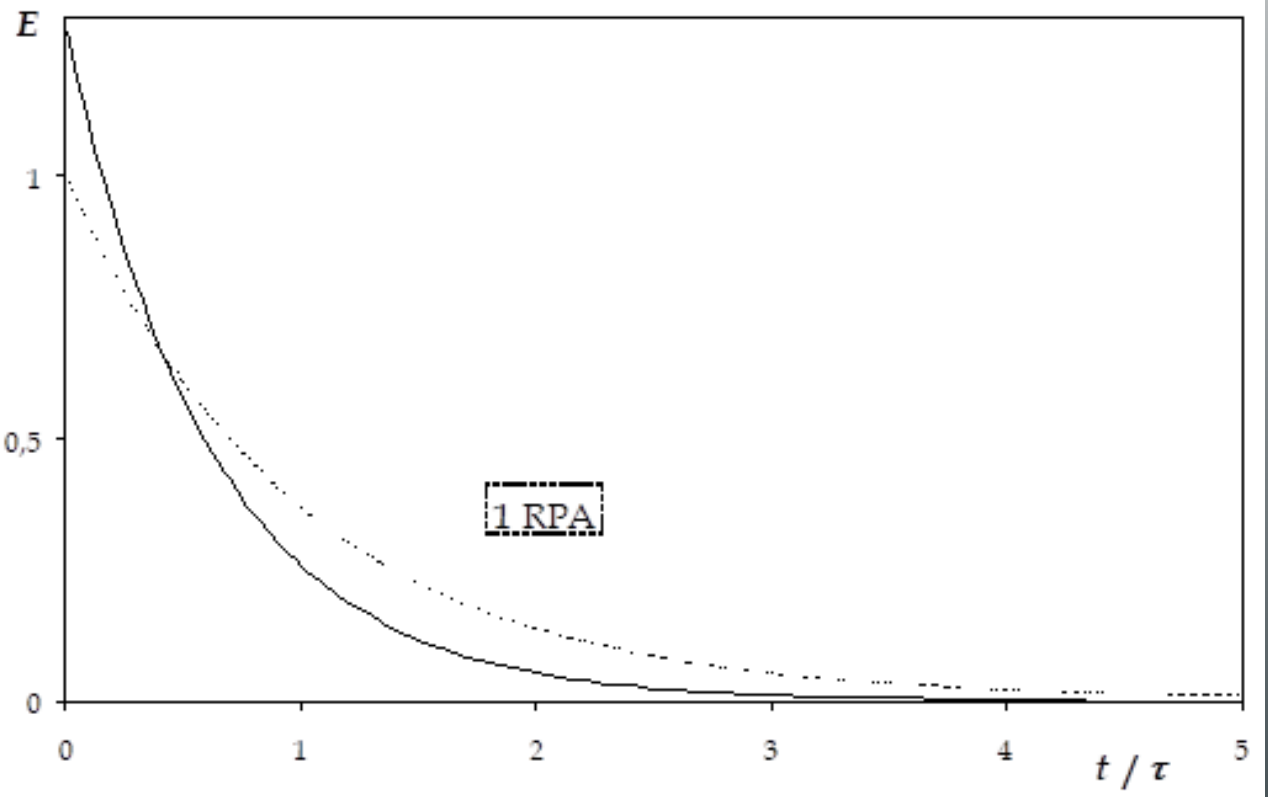
La fonction DTS associée est :

$$E(t) = (1-\alpha)\cdot\delta(t) + \frac{\alpha^2}{\beta\cdot\overline{t_s}}\cdot\exp\left(-\frac{\alpha\cdot t}{\beta\cdot\overline{t_s}}\right)$$



Modèle de Cholette et Cloutier.

La figure suivante représente la *DTS* p.86 pour des valeurs $\alpha = 0,8$ et $\beta = 0,5$ données.



Modèle de Cholette et Cloutier (pour alpha = 0,8 et béta = 0,5).

6. Exercice : Utilisation du modèle de Cholette et Cloutier

On effectue dans un réacteur agité fonctionnant en continu en régime permanent la réaction A → P dont la cinétique est du premier ordre et dont la constante de vitesse k a été évaluée à 0,185 min^{-1} à la température de travail désirée. Cette production de P est obtenue avec une cuve de 4000 L de volume alimentée avec un débit volumique de 3000 L/h d'une solution de réactif A, mais les résultats obtenus en termes de conversion ne correspondent pas à l'estimation initiale obtenue avec l'hypothèse d'une agitation parfaite.

Afin de comprendre ce manque de conversion, on envisage un "essai à blanc" avec un traceur pour mieux cerner l'hydrodynamique de l'installation et préciser la distribution des temps de séjour.

La cuve est remplie d'eau avec un traceur à la concentration C_{T0} puis, à l'instant $t = 0$, elle est alimentée en eau pure et on mesure l'évolution de la concentration en traceur C_T à la sortie de la cuve en fonction du temps t. Les résultats obtenus sont récapitulés dans le tableau suivant :

Résultat des mesures de concentration en traceur en sortie de réacteur

t **[min]**	$\frac{C_T}{C_{T0}}$ **[-]**
5	0,843
10	0,789
15	0,739
20	0,691
25	0,647
30	0,606
35	0,567
40	0,531
45	0,497
50	0,465
55	0,435
60	0,407
65	0,381

Question

1. Déterminer l'expression donnant l'évolution de la concentration C_T du traceur à la sortie du réacteur si la cuve était parfaitement agitée et comparer les concentrations qui seraient ainsi obtenues aux résultats expérimentaux du tableau précédent.
2. On se propose de modéliser l'hydrodynamique en utilisant un modèle avec court-circuit et volume mort (Modèle de Cholette et Cloutier illustré par la figure suivante) : une fraction (1-n) du débit volumique d'alimentation sort directement de la cuve (courant de court-circuit) et une fraction (1-m) du volume de la cuve est occupée par une quantité de liquide stagnant sans échange de matière avec le restant de l'installation.

   Déterminer l'expression permettant de décrire l'évolution de la concentration C_T du traceur à la sortie du réacteur avec ce modèle et identifier les paramètre m et n à partir des résultats expérimentaux de l'essai à blanc.
3. Déterminer, avec ce modèle, quel devrait être le taux de conversion en sortie en régime permanent et comparer ce taux de conversion à celui obtenu pour un modèle de type réacteur parfaitement agité.

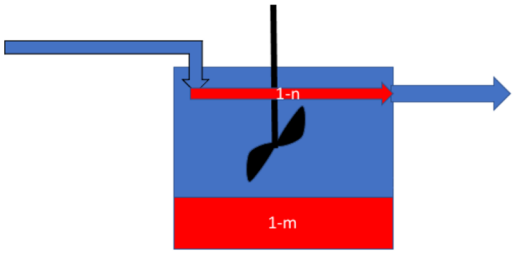


Illustration du modèle de Cholette et Cloutier

7. Exercice : DTS et conversion chimique

On injecte brusquement du sel à l'entrée d'un réacteur continu et on relève en fonction du temps la concentration en sel en sortie par conductimétrie :

Résultat des mesures de concentration en traceur en sortie de réacteur

t [min]	C [g/L]
0	0
5	0
10	0
15	0
15	20
20	12
25	7,5
30	4,5
35	2,7
40	1,5
45	1
50	0,5
55	0,4
60	0,2
65	0,1
70	0,1
75	0
80	0
85	0
90	0

Question 1

Calculer le temps de séjour moyen.

Question 2

Déterminer les paramètres du modèle associant en série un réacteur parfaitement agité et un réacteur piston. Pourquoi l'allure de la DTS, pouvait-elle faire penser à un tel modèle ?

Question 3

Calculer la concentration de réactif non converti en sortie de l'ensemble de ces deux réacteurs pour la réaction A → B du second ordre par rapport au réactif (constante de vitesse k = 0,1 L g^{-1} min^{-1} ; concentration en A dans le flux d'entrée C_{A0} = 100 g/L). Que devient cette concentration si on inverse le sens des réacteurs (piston puis RPA) ? La DTS est-elle changée pour autant ?

Question 4

On n'a pas pu effectuer une injection "propre" de traceur. Convoluer le signal d'entrée ci-dessous pour en déduire le signal obtenu en sortie.

Signal d'entrée

t **[min]**	0	5	10	15	20	25
C **[g/mol]**	0	25	15	20	0	0

conclusions sur la DTS : https://youtu.be/78J1bHfdBes

DTS5 : conclusions [cf. 78J1bHfdBes]

Les mesures de distribution des temps de séjour (DTS) permettent de **détecter les circulations défectueuses**. Dans les installations industrielles, ces défauts peuvent apparaître lors de réutilisations d'équipements existants, ou bien lorsque la capacité de production varie, ou encore quand la conception a été imprécise. Lorsque l'on a détecté un défaut d'écoulement sur un réacteur industriel, on n'effectue pas forcément d'amélioration, car le gain de productivité escompté est parfois trop faible pour justifier une modification coûteuse de l'installation : mais il est important de connaître ces défauts et d'en tenir compte dans la marche de l'appareillage.

L'association adéquate de réacteurs idéaux avec les modes de liaison appropriés permet de **modéliser** l'écoulement réel dans un système. Ce modèle pouvant ensuite être utilisé par exemple pour **calculer la conversion chimique** dans un réacteur.

Lorsque l'on est confronté à un système trop complexe pour être immédiatement "calculé" à l'aide d'une approche analytique classique, on doit définir une approche quantitative plus globale. L'**approche systémique** s'appuie sur la relation entrée/sortie et sur la réponse du système à des stimuli extérieurs. Elle est complémentaire de l'approche analytique détaillée et fournit un autre type d'information : globale et souvent très efficace. La Distribution des Temps de Séjour est l'exemple le plus célèbre d'approche systémique, car elle fut extrêmement féconde.

→ limites

Cette approche, souvent très efficace, a cependant des limites. En particulier du fait des conditions d'application (régime permanent, fluide incompressible), toutefois la généralisation est souvent possible.

La courbe de répartition des temps de séjour d'une association de réacteurs est indépendante de l'ordre dans lequel on les place, comme symbolisé sur la figure suivante. En chimie, cette indépendance est limitée au cas des réactions du premier ordre (les plus fréquentes toutefois). Pour les réactions d'un ordre différent, il convient d'étudier en outre les macro- et micro-mélanges.



Deux configurations donnant la même DTS.

Effets thermiques dans les réacteurs



Jusqu'à présent nous avons travaillé sur des réacteurs fonctionnant à température constante/uniforme, sans se préoccuper du choix de cette température. La question de la valeur de cette température se pose à présent.

En outre on peut se demander si le fonctionnement à température constante/uniforme est les plus souhaitable pour les réacteurs industriels.

Enfin pour des questions de sécurité, il est crucial de s'intéresser aux aspects thermiques dans les réacteurs pour éviter tout risque d'emballement.

1. Bilans énergétiques dans les réacteurs chimiques

Revoyons tout d'abord l'écriture des bilans énergétiques.

1.1. Du premier principe de la thermodynamique au bilan énergétique

Le premier principe de la thermodynamique s'écrit : $\Delta \mathrm{E} = W + q$. Ou encore, E étant l'*énergie totale par unité de masse* [p.87], Q_m le *débit massique* [p.88] et m la *masse* [p.88] :

$$Q_m^e \cdot \mathrm{E}^e + \phi + \dot{W} = Q_m^s \cdot \mathrm{E}^s + \frac{\mathrm{d}\,(m \cdot \mathrm{E})}{\mathrm{d}t}$$

Flux effectivement reçus positifs — *Remarque*

Les *flux de chaleur* [p.89] ϕ et le flux de travail $\dot{W}$ reçus sont comptés positivement.

L'énergie totale par unité de masse E peut être décomposée : $\mathrm{E} = \mathrm{U} + \mathrm{Ep} + \mathrm{Ec}$. Ou encore, si U est l'*énergie interne par unité de masse* [p.89] : $\mathrm{E} = \mathrm{U} + g \cdot z + \frac{u^2}{2}$. Ep et Ec étant respectivement l'énergie potentielle et cinétique par unité de masse ; u la *vistesse d'écoulement* [p.89] ; z l'*altitude* [p.89] ; g l'*accélération de la pesanteur* [p.87].

L'*enthalpie par unité de masse* [p.87] est : $\mathrm{H} = \mathrm{U} + \frac{P}{\rho}$. D'où $\mathrm{E} = \mathrm{H} - \frac{P}{\rho} + g \cdot z + \frac{u^2}{2}$

$$Q_m^e \cdot \left(\mathrm{H}^e - \frac{P^e}{\rho^e} + g \cdot z^e + \frac{(u^e)^2}{2}\right) + \phi + \dot{W} = Q_m^s \cdot \left(\mathrm{H}^s - \frac{P^s}{\rho^s} + g \cdot z^s + \frac{(u^s)^2}{2}\right) +$$

On a donc : $\frac{\mathrm{d}\left[m \cdot \left(\mathrm{H} - \frac{P}{\rho} + g \cdot z + \frac{u^2}{2}\right)\right]}{\mathrm{d}t}$

Le terme $\dot{W} + Q_m^s \cdot \frac{P^s}{\rho^s} - Q_m^e \cdot \frac{P^e}{\rho^e} = \dot{W} + Q_v^s \cdot P^s - Q_v^e \cdot P^e$ n'est autre que le flux de travail reçu de l'extérieur, diminué du flux de travail des forces de pression ; il sera noté $\dot{W}'$.

$$Q_m^e \cdot \left(\mathrm{H}^e + g \cdot z^e + \frac{(u^e)^2}{2}\right) + \phi + \dot{W}' = Q_m^s \cdot \left(\mathrm{H}^s + g \cdot z^s + \frac{(u^s)^2}{2}\right) +$$

Soit, $\frac{\mathrm{d}\left[m \cdot \left(\mathrm{H} + g \cdot z + \frac{u^2}{2}\right) - P \cdot V\right]}{\mathrm{d}t}$

Ordres de grandeur des variations d'énergie potentielle et d'énergie cinétique *Exemple*

En régime permanent, le bilan matière fournit : $Q_m^e = Q_m^s = Q_m$.

Ainsi, $\phi + \dot{W}' = Q_m \cdot \left[(\mathrm{H}^s - \mathrm{H}^e) + g \cdot (z^s - z^e) + \frac{(u^s)^2 - (u^e)^2}{2}\right]$.

Supposons :

- une vitesse en entrée de 2 m/s et en sortie de 1 m/s ;
- une variation de niveau entre entrée et sortie de 1 m ;
- une variation de température entre entrée et sortie de 1 K.

L'évaluation des ordres de grandeur des différents termes dans le cas de l'eau liquide vers 20°C fournit ceci :

$\mathrm{H}^s - \mathrm{H}^e = \mathrm{Cp} \cdot \Delta T$	$g \cdot (z^s - z^e)$	$\frac{(u^s)^2 - (u^e)^2}{2}$
4,18 10^3 J kg^{-1}	9,81 J kg^{-1}	3 J kg^{-1}

Notion fondamentale : Bilan enthalpique *Fondamental*

Dans la plupart des problèmes de génie des procédés, le bilan énergétique sur un système quelconque, pourra se faire en négligeant les énergies cinétiques et potentielles :

$$Q_m^e \cdot \mathrm{H}^e + \phi + \dot{W}' = Q_m^s \cdot \mathrm{H}^s + \frac{\mathrm{d}(m \cdot \mathrm{H} - P \cdot V)}{\mathrm{d}t} = Q_m^s \cdot \mathrm{H}^s + \frac{\mathrm{d}(m \cdot \mathrm{H})}{\mathrm{d}t} - P \cdot \frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t} - V \cdot \frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}t}$$

Dans la plupart des problèmes de génie des procédés, aucun travail (autre que celui des forces de pression) n'est mis en jeu. En outre les réacteurs fermés ou semi-fermés travaillent à volume constant et sont rarement le siège de grandes variations de pression ; les réacteurs ouverts fonctionnent en régime permanent (hors démarrages et arrêts). C'est pourquoi on écrira souvent le bilan "enthalpique" :

$$Q_m^e \cdot \mathrm{H}^e + \phi = Q_m^s \cdot \mathrm{H}^s + \frac{\mathrm{d}(m \cdot \mathrm{H})}{\mathrm{d}t}$$

1.2. Cas d'un réacteur ouvert en régime permanent

Dans un réacteur ouvert, en régime permanent, ce bilan enthalpique devient : $Q_m^e \cdot \mathrm{H}^e + \phi = Q_m^s \cdot \mathrm{H}^s$

Si l'enthalpie de mélange est négligeable : $Q_m \cdot \mathrm{H} = \sum_j Q_{m,j} \cdot \mathrm{H}_j$

Par conséquent, $\sum_j Q_{m,j}^e \cdot \mathrm{H}_j^e + \phi = \sum_j Q_{m,j}^s \cdot \mathrm{H}_j^s$

Comme nous l'avons vu au premier chapitre, pour chaque constituant j : $F_j = F_{j0} + F_0 \cdot \sum_i \nu_{ij} \cdot X_i$, où F_0 est le *débit molaire d'actifs en entrée* p.87, ν_{ij} le *coefficient stœchiométrique* p.90 de l'espèce j dans la réaction numéro i et X_i l'*avancement* p.89 de la réaction numéro i.

On a donc : $Q^s_{m,j} = F^s_j \cdot M_j = Q^e_{m,j} + F_0 \cdot M_j \cdot \sum_i \nu_{ij} \cdot X_i$ (où M_j est la *masse molaire* p.88 du constituant j)

D'où : $\sum_j Q^e_{m,j} \cdot \mathrm{H}^e_j + \phi = \sum_j \left(Q^e_{m,j} + F_0 \cdot M_j \cdot \sum_i \nu_{ij} \cdot X_i \right) \cdot H^s_j$, soit

$$\phi = \sum_j Q^e_{m,j} \cdot \left(H^s_j - H^e_j \right) + F_0 \cdot \sum_i \left(\sum_j \nu_{ij} \cdot M_j \cdot H^s_j \right) \cdot X_i$$

Puisque le produit de la masse molaire M par l'*enthalpie massique* p.87 H est l'*enthalpie molaire* p.87 H, le terme $\left(\sum_j \nu_{ij} \cdot M_j \cdot \mathrm{H}^s_j \right)$ n'est autre que l'*enthalpie molaire de réaction* p.89 $\Delta rH_i(T^s)$ de la réaction i à la température de sortie du réacteur, d'où : $\phi = \sum_j Q^e_{m,j} \cdot \left(H^s_j - H^e_j \right) + F_0 \cdot \sum_i \Delta rH_i(T^s) \cdot X_i$

En l'absence de changement d'état, et si les *capacités calorifiques massiques* p.87 Cp peuvent être considérées comme constantes dans le domaine de température étudié, on aura : $\phi = \sum_j Q^e_{m,j} \cdot \mathrm{Cp}_j \cdot (T^s - T^e) + F_0 \cdot \sum_i \Delta rH_i(T^s) \cdot X_i$

Notion fondamentale : Bilan thermique

Fondamental

Finalement on obtient le bilan :

$$\phi = Q^e_m \cdot \mathrm{Cp} \cdot (T^s - T^e) + F_0 \cdot \sum_i \Delta rH_i(T^s) \cdot X_i$$

Autres écritures du bilan thermique

Remarque

Ou encore : $\phi = F^e_{total} \cdot Cp \cdot (T^s - T^e) + F_0 \cdot \sum_i \Delta rH_i(T^s) \cdot X_i$ (où Cp est la *capacité calorifique molaire* p.87 du mélange).

Pour une réaction unique consommant un réactif A, le bilan thermique devient :

$\phi = Q^e_m \cdot \mathrm{Cp} \cdot (T^s - T^e) + F_{A0} \cdot X^s_A \cdot \Delta rH(T^s) = F_{A0} \cdot Cp \cdot (T^s - T^e) + F_{A0} \cdot X^s_A \cdot \Delta rH(T^s)$

On rappelle que les capacités calorifiques sont notées : Cp lorsqu'elles sont molaires et Cp lorsqu'elles sont massiques.

On ne crée pas d'énergie !

Attention

L'enthalpie de réaction ne correspond donc en aucun cas à une création d'énergie, il s'agit d'une commodité d'écriture du bilan thermique !!!

Différents "chemins" pour écrire le bilan thermique

Remarque

Pour se souvenir de ce bilan (et éviter de le redémontrer à chaque fois), on peut remarquer que le premier terme $Q^e_m \cdot \mathrm{Cp} \cdot (T^s - T^e) = F^e \cdot Cp \cdot (T^s - T^e)$ correspond à l'échauffement (algébrique) des réactifs jusqu'à la température de sortie du réacteur ; le second terme $F_0 \cdot \sum_i \Delta rH_i(T^s) \cdot X_i$ est quant à lui le flux de chaleur nécessaire pour faire réagir les flux de matières transformées selon les diverses réactions numérotées i à la température de sortie T^s.

L'enthalpie étant une fonction d'état, on peut aussi effectuer ce calcul est ajoutant le terme avec l'enthalpie de réaction calculée à la température d'entrée du réacteur et un terme d'échauffement (toujours algébrique) des produits de la température d'entrée à la température de sortie du réacteur. Ou encore, si l'on dispose d'une donnée sur l'enthalpie de réaction à la température T_1 et en l'absence de tout changement d'état des réactifs et des produits sur toute la gamme de température $[T_1, T_e, T_s]$:

$$\phi = F^e_{total} \cdot Cp \cdot (T_1 - T^e) + F_0 \cdot \sum_i \Delta rH_i(T_1) \cdot X_i + F^s_{total} \cdot Cp \cdot (T^s - T_1)$$

Cette expression pourra en particulier être très utile si T_1 est la température de référence.

La marche adiabatique *Remarque*

La "marche adiabatique" consiste à faire fonctionner le réacteur sans échange de chaleur avec l'extérieur. Pour une réaction unique consommant un réactif A, le bilan thermique est : $\phi = F_{A0} \cdot Cp \cdot (T^s - T^e) + F_{A0} \cdot X^s_A \cdot \Delta rH(T^s) = 0$

Soit $\frac{T^s - T^e}{X^s_A} = -\frac{\Delta rH(T^s)}{Cp}$. On appelle $J = -\frac{\Delta rH}{Cp}$ l'élévation de température adiabatique. C'est l'élévation maximum de température que peut subir un volume réactionnel suite à une conversion X^s_A. C'est enfin l'inverse de la pente de la droite X_A *vs* T représentant le bilan thermique.

Résumé en vidéo sur les bilans enthalpique et thermique et leur représentation graphique *Méthode*

bilan thermique : https://youtu.be/OVHzER_ZBSA

GRC : bilan thermique [cf. OVHzER_ZBSA]

1.3. Exercice : Réactions exothermiques consécutives dans un réacteur piston

On met en œuvre les réactions suivantes : A →R →S en phase liquide dans un réacteur piston. Les réactions sont exothermiques à la température de travail : ΔrH_1 =-10 kcal mol^{-1} & ΔrH_2 =-20 kcal mol^{-1}

Afin de refroidir le réacteur, on fait circuler de l'eau dans une chemise extérieure. La circulation d'eau est assurée par une pompe à fort débit, de sorte que la température de l'eau dans la chemise peut être considérée comme uniforme (T). L'ensemble du circuit de refroidissement est bien isolé de l'extérieur. La boucle de refroidissement est alimentée par un débit volumique Q'_v d'eau à la température T_0.

Le réacteur est alimenté par un débit volumique Q_v de solution aqueuse contenant le réactif A à la concentration C_{A0} =5 mol L^{-1} ; sa température est T^e. Le liquide ressort du réacteur à la température T^s et les concentrations des différentes espèces sont C^s_A, C^s_R =3,75 mol L^{-1} et C^s_S =0, 75 mol L^{-1}. Le liquide réactionnel a sensiblement les propriétés de l'eau.

L'installation a en outre les caractéristiques suivantes :

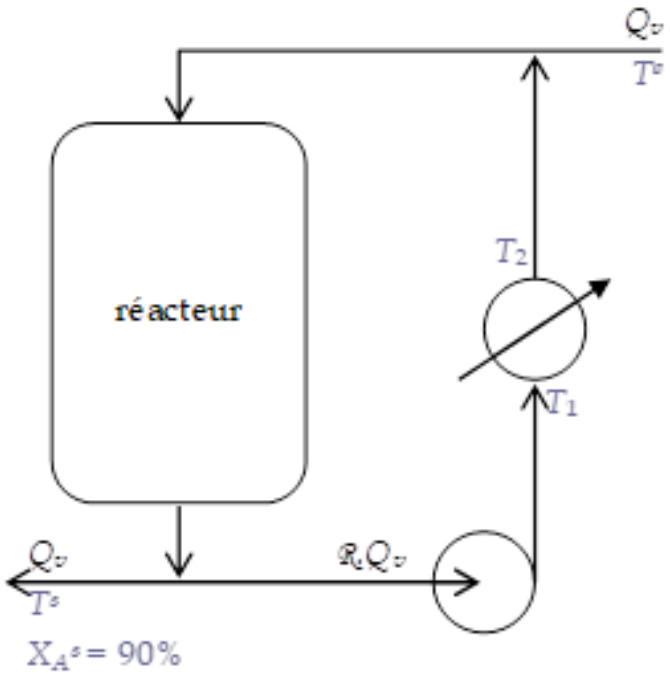
$$T_0 = T^e ; Ts \cong T ; Q'_v = 2 \cdot Q_v$$

Question

Établir le bilan thermique de cette installation. En déduire la différence de température $T - T_0$.

1.4. Exercice : Bilan thermique dans un réacteur à recyclage avec échangeur extérieur

On considère le réacteur à recirculation représenté ci-dessous :



Exercice 4-3

On met en œuvre une réaction exothermique (ΔrH = - 84 kJ mol^{-1} à la température de travail) dans un liquide ayant sensiblement les propriétés de l'eau. Le taux de conversion du réactif est de 90% ; sa concentration en entrée de 10 000 mol m^{-3}.

Question

Quel taux de recirculation $\mathcal{R}$ faut-il adopter pour que l'écart de température aux bornes de l'échangeur extérieur ne dépasse pas 10°C, sachant que l'on veut que le liquide réactionnel ressorte de l'installation à la même température que celle à laquelle il est entré ?

1.5. Exercice : Saponification : estimation de la surface d'un échangeur de chaleur

La saponification de l'acétate d'éthyle est une réaction irréversible du second ordre en phase aqueuse (ordres 1 par rapport à chaque réactif). La constante de vitesse vaut 0,11 L mol^{-1} s^{-1} à la température ordinaire.

$CH_3COOC_2H_5 + OH^- \rightarrow CH_3COO^- + C_2H_5OH$

ΔrH = -10 kcal/mol

Un laboratoire d'enseignement de travaux pratiques désire mettre au point un réacteur agité continu pour l'étude de cette réaction. Dans le réacteur, un serpentin immergé maintiendra la température à 25°C ; le coefficient d'échange thermique vaut h = 142 cal m^{-2} s^{-1} K^{-1}. Le volume du réacteur est de 6 L. La solution d'acétate d'éthyle entre avec un débit de 25 cm^3/s, une concentration de 1 mol/L et une température de 25°C. La solution de soude entre avec un débit de 10 cm^3/s, une concentration de 5 mol/L et une température de 20°C.

Question

Estimer la surface d'échange nécessaire pour que l'eau de refroidissement entrant dans le serpentin à 15°C en sorte à 20°C. On négligera les pertes thermiques entre le réacteur et l'extérieur.

1.6. Exercice : Fabrication du chlorure d'allyle dans un réacteur tubulaire pseudo-isotherme

Voici un problème plus conséquent !

On désire dimensionner un réacteur tubulaire pseudo-isotherme pilote pour la fabrication du chlorure d'allyle.

Dans ce réacteur, il entre 100 mol h^{-1} de propylène et 50 mol h^{-1} de dichlore. Ils sont préchauffés séparément à 200°C et mélangés à l'entrée du réacteur.

Le réacteur est constitué d'un tube de diamètre 30 mm dont la paroi est maintenue à 200°C par ébullition d'éthylène glycol dans une double enveloppe. La pression de marche est constante et égale à 2 atm (pression absolue). Le coefficient de transfert entre le tube et le milieu réactionnel est h = 30 kcal h^{-1} m^{-2} K^{-1}.

La réaction principale est la suivante (Réaction 1) : $Cl_2 + C_3H_6 \rightarrow CH_2=CH-CH_2Cl + HCl$

ou encore, en écriture simplifiée : Cl + P → A + H

Une étude préliminaire de laboratoire a montré qu'en plus de la réaction principale, une réaction annexe se produisait : une partie du dichlore se fixe par addition sur le propylène pour former du 1-2 dichloropropane (Réaction 2) : $Cl_2 + C_3H_6 \rightarrow CH_2Cl-CHCl-CH_3$

ou encore, en écriture simplifiée : Cl + P → D

Les chaleurs de réaction ont été déterminées à 273 K et 355 K :

Réaction 1 : $\Delta rH_1(273K)$ = -26 800 cal mol^{-1} ; $\Delta rH_1(355K)$ = -26 700 cal mol^{-1}

Réaction 2 : $\Delta rH_2(273K)$ = -44 000 cal mol^{-1} ; $\Delta rH_2(355K)$ = -44 000 cal mol^{-1}

D'après les résultats de laboratoire, les vitesses de réaction (exprimées en moles de chlore transformées par m^3 et par heure) peuvent s'écrire :

Réaction 1 : $r_1 = k_{0,1} \cdot \exp\left(\frac{-Ea_1}{\mathbb{R} \cdot T}\right) \cdot P_P \cdot P_{Cl}$ avec $k_{0,1}$ = 3,3 10^9 mol m^{-3} h^{-1} atm^{-2} et Ea_1 = 15 100 cal mol^{-1}

Réaction 2 : $r_2 = k_{0,2} \cdot \exp\left(\frac{-Ea_2}{\mathbb{R} \cdot T}\right) \cdot P_P \cdot P_{Cl}$ avec $k_{0,2}$ = 1,87 10^5 mol m^{-3} h^{-1} atm^{-2} et Ea_2 = 3 810 cal mol^{-1}

avec $\mathbb{R}$ = 1,9865 cal mol^{-1} K^{-1}, T étant en K et les pressions partielles en atm

Les chaleurs spécifiques des divers constituants peuvent être supposées constantes et ont les valeurs suivantes :

- Propylène : Cp_P = 25,3 cal mol^{-1} K^{-1}
- Acide chlorhydrique : Cp_H = 7,2 cal mol^{-1} K^{-1}
- Chlore : Cp_{Cl} = 8,6 cal mol^{-1} K^{-1}
- Chlorure d'allyle : Cp_A = 28,0 cal mol^{-1} K^{-1}
- 1-2-Dichloropropane : Cp_D = 35,1 cal mol^{-1} K^{-1}

Question 1

Établir les bilans de matière et d'énergie.

PUIS :

Concevoir un fichier dans votre tableur préféré ou un programme dans votre langage favori, afin d'estimer les profils de taux de conversion et de température le long du réacteur (méthode d'EULER explicite par exemple). Tracer les courbes correspondantes et commenter la forme des profils obtenus.

Question 2

Comparer les profils obtenus pour différents pas d'intégration.

Question 3

Recalculer les profils pour un fonctionnement adiabatique (h = 0 kcal h^{-1} m^{-2} K^{-1}) et pour un fonctionnement pseudo-isotherme (h = 500 kcal h^{-1} m^{-2} K^{-1}).

Question 4

Proposer des améliorations de fonctionnement de ce réacteur...

1.7. Cas d'un réacteur fermé

Dans un réacteur fermé, le bilan thermique devient : $\phi = \frac{\mathrm{d}(m \cdot \mathrm{H})}{\mathrm{d}t}$

Si l'enthalpie de mélange est négligeable : $m \cdot \mathrm{H} = \sum_j m_j \cdot \mathrm{H}_j$

Par conséquent, $\phi = \sum_j \frac{\mathrm{d}m_j}{\mathrm{d}t} \cdot \mathrm{H}_j + \sum_j m_j \cdot \frac{\mathrm{dH}_j}{\mathrm{d}t}$

Comme nous l'avons vu au premier chapitre, pour chaque constituant j : $n_j = n_{j0} + n_0 \cdot \sum_i \nu_{ij} \cdot X_i$, où n_0 est le *nombre de moles d'actifs initialement présents dans le réacteur* p.88.

On peut également écrire : $\frac{\mathrm{d}n_j}{\mathrm{d}t} = n_0 \cdot \sum_i \nu_{ij} \cdot \frac{\mathrm{d}X_i}{\mathrm{d}t}$

Donc : $\frac{\mathrm{d}m_j}{\mathrm{d}t} = n_0 \cdot \sum_i \nu_{ij} \cdot M_j \cdot \frac{\mathrm{d}X_i}{\mathrm{d}t}$

$$\phi = \sum_j \left(n_0 \cdot \sum_i \nu_{ij} \cdot M_j \cdot \frac{\mathrm{d}X_i}{\mathrm{d}t} \right) \cdot \mathrm{H}_j + \sum_j m_j \cdot \frac{\mathrm{dH}_j}{\mathrm{d}t} = n_0 \cdot \sum_i \left(\sum_j \nu_{ij} \cdot M_j \cdot \mathrm{H}_j \right) \cdot \frac{\mathrm{d}X_i}{\mathrm{d}t} +$$

Ainsi, $\sum_j m_j \cdot \frac{\mathrm{dH}_j}{\mathrm{d}t}$

Le terme $\left(\sum_j \nu_{ij} \cdot M_j \cdot \mathrm{H}_j \right)$ n'est autre que l'enthalpie de réaction ΔrH_i de la réaction i.

D'où : $\phi = n_0 \cdot \sum_i \Delta rH_i \cdot \frac{\mathrm{d}X_i}{\mathrm{d}t} + \sum_j m_j \cdot \frac{\mathrm{dH}_j}{\mathrm{d}t}$

Si les capacités calorifiques peuvent être considérées comme constantes dans le domaine de température étudié, on aura donc : $\phi = n_0 \cdot \sum_i \Delta rH_i \cdot \frac{\mathrm{d}X_i}{\mathrm{d}t} + \sum_j m_j \cdot \mathrm{Cp}_j \cdot \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}$

Finalement :

$$\phi = n_0 \cdot \sum_i \Delta rH_i \cdot \frac{\mathrm{d}X_i}{\mathrm{d}t} + m \cdot \mathrm{Cp} \cdot \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}$$

Pour une réaction unique consommant un réactif A, le bilan thermique devient :

$$\phi = n_{A0} \cdot \frac{\mathrm{d}X_A}{\mathrm{d}t} \cdot \Delta rH + m \cdot \mathrm{Cp} \cdot \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}$$

2. Progression Optimale de Température

Objectifs

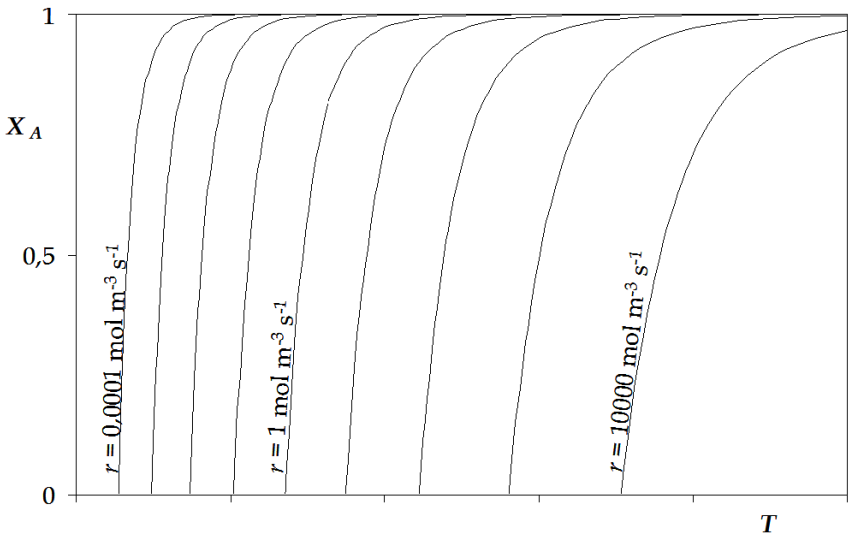
Cette partie a pour objectif de préciser comment fixer la température pour obtenir le réacteur « optimal ».

2.1. Choix de la température de travail dans un réacteur chimique

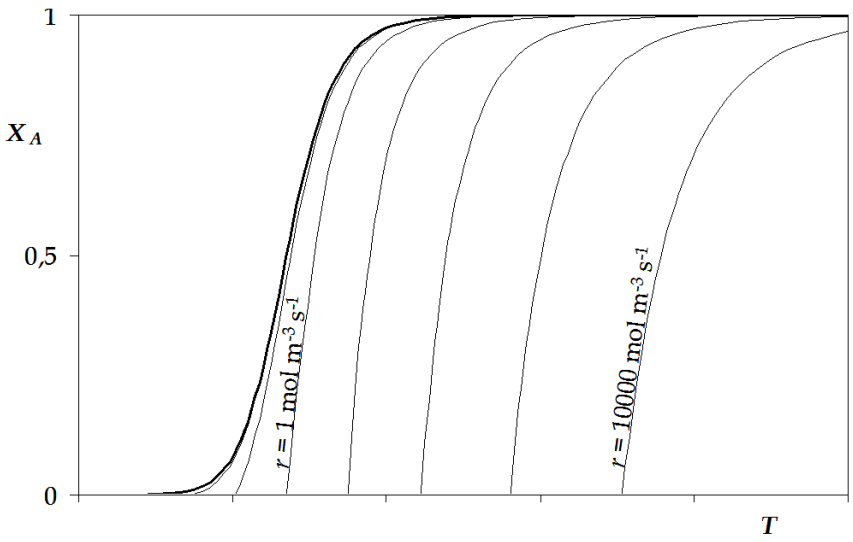
choix de la température de travail : https://youtu.be/dp2IXSKpyEQ

GRC : choix de la température de travail [cf. dp2IXSKpyEQ]

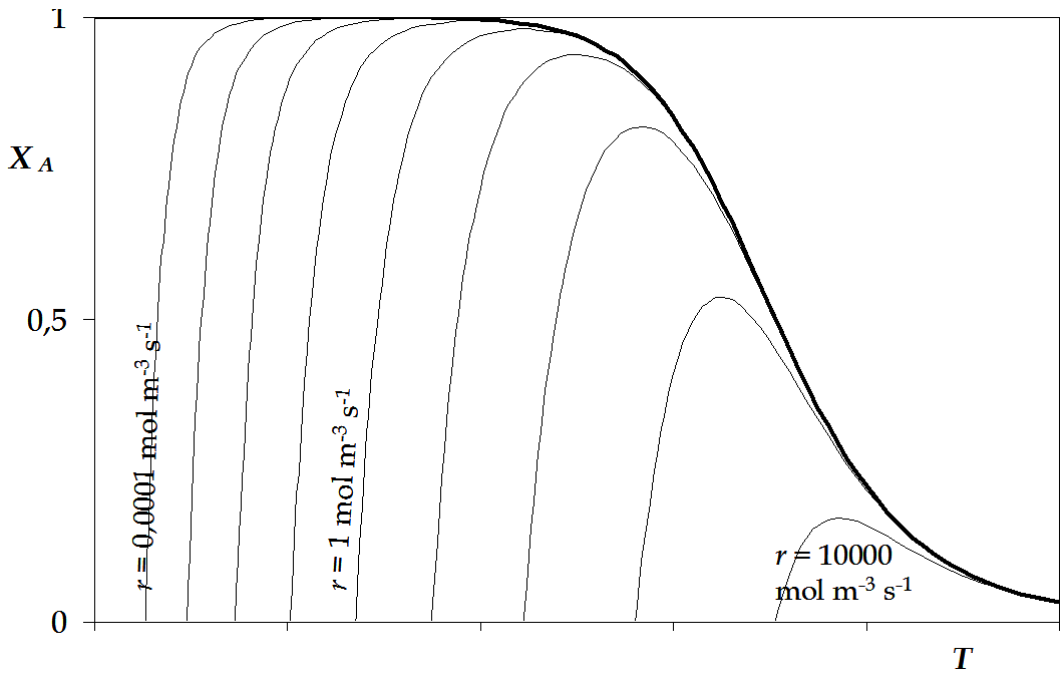
Les figures suivantes montrent l'allure des courbes iso-vitesse lorsque l'on représente le taux de conversion du réactif A en fonction de la température pour des réactions du premier ordre par rapport à A.



Courbes iso-vitesse XA vs T pour une réaction irréversible (réaction d'ordre 1 par rapport au réactif A)



Courbes iso-vitesse XA vs T pour une réaction endothermique réversible (réaction d'ordre 1 par rapport au réactif A)



Courbes iso-vitesse XA vs T pour une réaction exothermique réversible (réaction d'ordre 1 par rapport au réactif A)

On voit ainsi que pour une réaction irréversible ou une réaction réversible endothermique, il est préférable de travailler à la température constante et la plus élevée possible, compte tenu des contraintes technologiques. En revanche pour une réaction réversible exothermique, il est utile de travailler à haute température pour des taux de conversion faibles, puis de diminuer progressivement la température pour des taux de conversion de plus en plus élevés ; la `progression optimale de température` (*POT* p.86) est constituée par le lieu des maxima des courbes iso-vitesse.

2.2. Exercice : Fabrication d'huiles siccatives à partir d'huile de ricin

L'huile de ricin, constituée essentiellement par un glycéride de l'acide ricinoléique, peut être acétylée. Par perte d'une molécule d'acide acétique, on obtient de l'huile de ricin déshydratée constituée par des glycérides d'acides linoléiques qui sont des acides diéniques conjugués doués de propriétés siccatives.

La réaction s'écrit : huile de ricin acétylée → acide acétique + huile siccative

Cette réaction est d'ordre 1 par rapport à l'huile de ricin acétylée, dont la concentration est exprimée en gramme d'acide acétique libérable par cm^3 d'huile. La constante de vitesse, exprimée en min^{-1}, est donnée, entre 300 et 600°C, par : $k = \exp\left(35,2 - \frac{44500}{R \cdot T}\right)$, avec T en K et R = 1,9865 cal mol^{-1} K^{-1}

La concentration initiale est égale à 0,156 g d'acide acétique libérable par gramme d'huile, dont la masse volumique est de 0,9 g/cm^3.

Question 1

Exprimer le taux de conversion d'huile X_A en fonction de la vitesse de réaction r et de la température T. Tracer X_A vs T pour diverses valeurs de r.

La réaction est endothermique, avec ΔrH =15 kcal mol^{-1} dans la même gamme de températures. La capacité calorifique du milieu réactionnel vaut 40 cal mol^{-1} K^{-1}.

Question 2

Quelle conversion fournira un RPA fonctionnant en continu et adiabatique, avec un temps de passage de 1 min et pour une alimentation à 550°C ?

Question 3

Reprise de toutes les questions en vidéo.

2.3. Exercice : Réaction exothermique équilibrée

La réaction en phase gazeuse A + B = C + D est mise en œuvre en mode adiabatique dans une série de réacteurs catalytiques à lits fixes avec des refroidissements intermédiaires.

L'alimentation est équimolaire en A et B, sans inertes. Le mélange est alimenté à un débit $F_{A0} = F_{B0} = 10$ mol min^{-1}, à une température de 50°C, qui est la plus basse à laquelle le mélange peut être refroidi. Les capacités calorifiques molaires des réactifs et des produits sont identiques : $Cp_A = Cp_B = Cp_C = Cp_D = 100$ J mol^{-1} K^{-1}.

La quantité de catalyseurs dans chaque réacteur permet d'atteindre 99,9 % de la conversion à l'équilibre. La réaction est équilibrée et exothermique.

On donne $\Delta_r H = -120$ kJ mol^{-1} et la constante d'équilibre à 50°C est $K_{eq} = 50\,000$.

Question

Si 4 réacteurs et 3 refroidisseurs intermédiaires, qui permettent de refroidir le mélange jusqu'à 50°C, sont disponibles, quelle conversion pourrait être atteinte ?

2.4. Exercice : Réaction exothermique renversable

On considère la réaction en phase liquide A ⇄ B . Elle est du premier ordre par rapport au réactif dans les deux sens. Une étude préalable de la cinétique et de la thermodynamique de cette réaction a donné les résultats suivants (où k_1 est la constante de vitesse de réaction dans le sens direct, k_2 est la constante de vitesse de réaction dans le sens indirect et K est la constante d'équilibre) :

T [K]	400	410	420	430	440	450	460	470
k_1 [s^{-1}]	0,00052	0,00129	0,00309	0,00708	0,0156	0,0334	0,0689	0,138
K [-]	22000	6510	2040	673	234	85,2	32,4	12,8

T [K]	480	490	500	510	520	530	540	550
k_1 [s^{-1}]	0,268	0,507	0,936	1,685	2,97	5,11	8,64	14,31
K [-]	5,29	2,26	1	0,456	0,215	0,104	0,0517	0,0263

Question 1

Déterminer l'enthalpie de réaction ΔrH ainsi que les énergies d'activation Ea_1 et Ea_2.

Question 2

Calculer le taux de conversion à l'équilibre, ainsi que celui correspondant à la P.O.T., en fonction de la température.

Question 3

Pour une alimentation comprenant uniquement l'espèce A, calculer le taux de conversion en sortie d'un réacteur piston **isotherme** (de temps de passage 20 s) en fonction de la température de réaction. Tracer la courbe correspondante et déterminer la température optimale et l'avancement correspondant. Ce point est-il sur la P.O.T. ?

Quelle serait la conversion optimale (pour le même temps de passage) dans un réacteur parfaitement agité lui-aussi isotherme ? Ce point est-il sur la P.O.T. ?

Quel flux de chaleur faut-il évacuer pour assurer ce fonctionnement optimal dans un RPA isotherme alimenté par 100 mol min^{-1} de réactif A à la température de 300 K ; la capacité calorifique du milieu étant de 50 J mol^{-1} K^{-1} ?

Enfin, comment faire pour obtenir un taux de conversion de 95% ? (expliquer qualitativement)

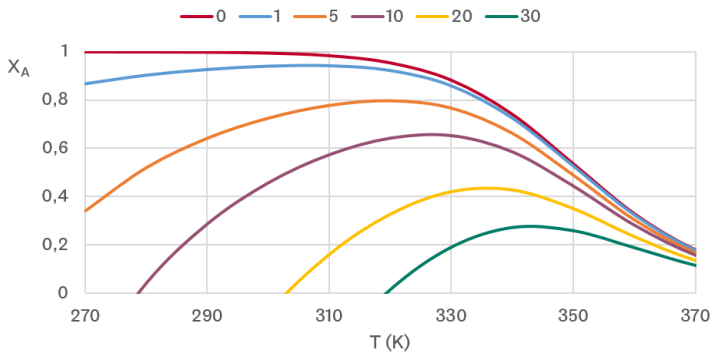
Éric SCHAER

2.5. Exercice : Réaction réversible exothermique

La réaction réversible en phase liquide A = R est mise en œuvre en réacteur parfaitement agité continu, dans un milieu dont les propriétés physico-chimiques sont proches de celles de l'eau.

Les cinétiques sont supposées d'ordre 1, la concentration initiale C_{A0} est de 5 000 mol m^{-3} et la constante de vitesse dans le sens direct s'exprime par : $k_1 = 11 \exp(-2400/T)$, en mol m^{-3} s^{-1}.

On donne aussi $\Delta_r H = -90$ kJ mol^{-1} et $K_{eq} = 200$ à 300 K.



Courbes iso-vitesse en mol m-3 s-1

Question

1. On vise un taux de conversion $X_A = 0,8$, calculer le temps de passage pour un fonctionnement isotherme du RPA à 300 K.
2. Quelle température de fonctionnement permettrait de minimiser le temps de passage du RPA, toujours pour $X_A = 0,8$?
3. Calculer alors le temps de passage du RPA pour cette température optimale.
4. Dans le cas d'un fonctionnement adiabatique, quelle devrait être la température d'alimentation T_E du réacteur ?
5. On envisage une alimentation à 280 K. Calculer la quantité de chaleur à retirer du RPA. Le débit d'alimentation étant de 1 10^{-3} m^3 s^{-1}.

3. Emballement thermique

3.1. Conditions de sécurité et de stabilité

Première condition de sécurité — *Définition*

La première condition de sécurité d'un réacteur est que $T_0 + J << T_{max}$. On rappelle que $J = -\frac{\Delta rH}{Cp}$ est l'élévation de température adiabatique. T_{max} est la température maxime acceptable pour le réacteur (compte tenu des matériaux de construction, de sa construction elle-même, du risque d'inflammation ou d'explosion des espèces présentes, etc.).

Seconde condition de stabilité — *Définition*

La seconde condition de stabilité est que le flux de chaleur évacué augmente plus vite avec la température que la chaleur dégagée par la réaction.

La problématique de l'emballement thermique sera abordée par le biais de l'exercice suivant.



emballement thermique : https://youtu.be/tucDARhKt4c

GRC : emballement thermique [cf. tucDARhKt4c]

3.2. Exercice : Stabilité thermique

Le peroxyde de di-tertiobutyle $(CH_3)_3$-C-O-O-C-$(CH_3)_3$ est un composé liquide susceptible de se décomposer thermiquement suivant une réaction du premier ordre, de constante $k = 10^{15} \cdot \exp\left(-\frac{Ea}{R \cdot T}\right)$ exprimée en s-1, avec Ea = 157 kJ mol^{-1}.

On dispose des renseignements suivants :

- enthalpie de réaction : ΔrH = -150 kJ mol^{-1}
- masse volumique : ρ = 900 kg m^{-3}
- chaleur massique : Cp = 2,1 kJ kg^{-1} K^{-1}

Ce peroxyde est stocké dans un réservoir sphérique ayant un coefficient de transfert de chaleur global vers le milieu extérieur U = 15 W m^{-2} K^{-1}.

Question

Calculer, en fonction de la température T_0 le rayon critique Rc de la sphère remplie de peroxyde au-delà duquel un emballement thermique est susceptible de se produire.

Conclusion générale

La vidéo suivante propose une synthèse de l'ensemble des notions vues dans ce module, par Patrick COGNET.



GRC : conclusion : https://prismes.univ-toulouse.fr/player.php?code=44Bg5o7j&width=100%25&height=100%25
[cf. GRC : conclusion]

En complément, le lecteur pourra utilement lire la méthode de conception d'un réacteur industriel dite *« la voie royale »* décrite dans l'épilogue du *livre du Professeur Jacques VILLERMAUX*[VILLERMAUX "Génie de la réaction chimique" p.92].

Pour continuer sur les réacteurs, hétérogènes cette fois-ci, rendez-vous sur le module qui leur est consacré : Les réacteurs polyphasiques[1].

[1] https://sites.cnam.fr/industries-de-procedes/ressources-pedagogiques-ouvertes/GRCpoly/

Glossaire



DTS

Distribution des Temps de Séjour

Nm3

Nm^3 signifie "normo mètres cubes", c'est-à-dire que le volume est mesuré dans les conditions normales, soit à la pression standard ($P_0 = 1$ bar) et à la température de 0°C (273 K).

On rappelle que le volume molaire d'un gaz parfait dans les conditions normales vaut 22,4 L mol^{-1}.

POT

progression optimale de température

Lætitia CESARI, Alain CHAMAYOU, Patrick COGNET, Marie DEBACQ, Éric SCHAER et Stéphane VITU

Nomenclature



C • concentration • mol m^{-3}

Cp • capacité calorifique massique • J kg^{-1} K^{-1}

Cp • capacité calorifique molaire • J mol^{-1} K^{-1}

E • énergie totale par unité de masse • J kg^{-1}

E • fonction de distribution des temps de séjour • *Elle est telle que la fraction de fluide qui séjourne dans l'installation pendant un temps compris entre* t_s *et* $t_s + \mathrm{d}t_s$ *égale le produit* $E(t_s) \cdot \mathrm{d}t_s$ • -

Ea • énergie d'activation d'une réaction • J mol^{-1}

F • flux molaire (également appelé débit de matière) • mol s^{-1}

F_0 • flux molaire d'actifs entrants • *Somme des débits molaires des espèces actives entrant dans le réacteur (réactif ou produit d'au moins une réaction), hors inertes donc.* • mol s^{-1}

F_j • flux molaire de l'espèce j • mol s^{-1}

g • accélération de la pesanteur • *Champ caractéristique de la pesanteur.* • 9,80665 m s^{-2}

H • enthalpie massique • J kg^{-1}

H • enthalpie molaire • J mol^{-1}

i • réaction • *Indice faisant référence à la réaction considérée.* • -

j • espèce chimique • *Indice faisant référence à l'espèce chimique concernée.* • -

k • constante de vitesse de réaction • L'unité dépend de l'ordre global de la réaction.

K • constante d'équilibre d'une réaction • Équation associée : $\Delta_r G^0 = -R \cdot T \cdot \ln(K)$ • -

k_0	facteur pré-exponentiel	Équation associée : $k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{Ea}{R \cdot T}\right)$	Unité identique à celle de la constante de vitesse.	
m	masse	*Depuis Einstein, réunion des concepts de masse inertielle (capacité d'un corps à résister aux modifications de son mouvement sous une contrainte) et de la masse gravitationnelle ou pesante (qui définit la force d'attraction vers le sol et l'énergie potentielle de pesanteur).*		kg
M_j	masse molaire de l'espèce j			kg mol^{-1}
n	nombre de moles			mol
n_0	nombre de moles d'actifs initialement présents	*Somme des nombres de moles des espèces actives initialement présentes dans le réacteur (réactif ou produit d'au moins une réaction), hors inertes donc.*		mol
P	pression ou pression statique	*C'est la pression ordinaire. Au contraire de la pression dynamique par exemple, qui correspond à l'énergie cinétique par unité de volume.* *La pression est une énergie par unité de volume, ou encore une force par unité de surface.* *(On rappelle que 1 bar = 10^5 Pa.)*		Pa
Pe	nombre (ou critère) de PECLET	*Nombre sans dimension utilisé en transfert thermique ou en transfert de matière.* *Il représente le rapport du transfert par convection forcée et du transport par diffusion.*	Équation associée : $\mathrm{Pe} = \mathrm{Re} \cdot \mathrm{Sc} = \frac{u \cdot L}{D}$	-
P_j	pression partielle	*La pression partielle de l'espèce j est le produit de la fraction molaire y_j de cette espèce par la pression totale.*	Équation associée : $P_j = y_j \cdot P_{totale}$	Pa
Q_m	débit massique	*Rapport de la masse écoulée pendant un certain temps, par ce temps.*	Équation associée : $Q_m = \frac{m}{t}$	kg s^{-1}
Q_v	débit volumique	*Rapport du volume écoulé pendant un certain temps, par ce temps.* *C'est aussi le produit de la vitesse moyenne du fluide circulant dans une conduite par la section de cette conduite.*	Équation associée : $Q_v = \frac{V}{t} = \overline{u} \cdot S$	m^3 s^{-1}
$\mathbb{R}$	constante des gaz parfaits	*1,9865 cal mol^{-1} K^{-1} (à utiliser lorsque la pression est en atm)*		8,3144621 J mol^{-1} K^{-1}
r_j	débit de matière de l'espèce j par unité de volume (ou vitesse de réaction)			mol m^{-3} s^{-1}

$s_{P1/P2}$	sélectivité	*Rapport normalisé entre les flux de production de deux produits P1 et P2 à partir d'un même réactif clé A.*	Équation associée : $s_{P1/P2} = \frac{\nu_{P2/A}}{\nu_{P1/A}} \cdot \frac{F_{P1}}{F_{P2}}$ en réacteur ouvert	-
T	température	*Mesure de l'agitation des molécules. (On rappelle que la température en K est obtenue en ajoutant 273,15 à la valeur de cette température en °C.)*		K
$\overline{t_s}$	temps de séjour moyen			s
U	énergie interne par unité de masse			J kg^{-1}
u ou v	vitesse	*Rapport de la longueur d'un déplacement sur sa durée.*		m s^{-1}
V	volume	*Grandeur physique qui mesure l'extension d'un objet ou d'une partie de l'espace. (On rappelle que 1 L = 1 dm^3 = 10^{-3} m^3.)*		m^3
X_A	taux de conversion	*Taux de conversion défini par rapport au réactif A.*		-
X_i	avancement	*Avancement normalisé (parfois appelé avancement généralisé) de la réaction numérotée i.*		-
x_j ou y_j	titre molaire de l'espèce j en phase liquide (x) ou gazeuse (y)	*Rapport entre le nombre de moles d'espèce j et le nombre de moles total.*		-
$Y_{P/A}$	rendement global (ou taux de produit utile)	*Rapport normalisé entre le flux de production d'un produit P et le flux de réactif A disponible.*	Équation associée : $Y_{P/A} = \frac{F_P}{\nu_{P/A} \cdot F_{A0}}$ en réacteur ouvert	-
z	altitude ou cote ou position dans l'espace unidimensionnel	*Repère de position (éventuellement verticale : altitude ou profondeur).*		m
$\Delta_r G$	énergie de Gibbs (également appelée enthalpie libre) standard de réaction			J mol^{-1}
$\Delta_r H$	enthalpie standard de réaction			J mol^{-1}
$\Delta_r S$	enthalpie standard de réaction			J mol^{-1} K^{-1}
$\Delta\nu_i$	dilatation stœchiométrique de réaction	*Dilatation stœchiométrique de la réaction numéro i.*		-
ϕ	débit de chaleur			W

$\eta_{P/A}$	rendement relatif global	*Rapport normalisé entre le flux de production d'un produit P et le flux de réactif A non consommé.*	$\eta_{P/A} = \frac{F_P}{\nu_{P/A} \cdot (F_{A0} - F_A)}$ Équation associée : en réacteur ouvert	-
$\eta'_{P/A}$	rendement relatif local	*Rapport normalisé entre la vitesse de production d'un produit P et la vitesse de consommation du réactif A.*	$\eta'_{P/A} = \frac{\mathcal{R}_P}{\nu_{P/A} \cdot (-\mathcal{R}_A)}$ Équation associée :	-
μ_n	moment d'ordre n de la fonction DTS		$\mu_n = \int_0^\infty t_s^n \cdot E\ (t_s) \cdot \mathrm{d}t_s$ Équation associée :	L'unité dépend de n.
ν_{ij}	coefficient stœchiométrique	*Coefficient stœchiométrique de l'espèce j dans la réaction numéro i. C'est un nombre algébrique : positif pour les produits ; négatif pour les réactifs.*		-
τ	temps de passage	*Rapport entre le volume d'un équipement et le débit volumique qui le traverse.*		s

Références



Effect of lifter shape and operating parameters on the flow of materials in a pilot rotary kiln

Alex Stéphane Bongo Njeng, Stéphane Vitu, Marc Clausse, Jean-Louis Dirion, Marie Debacq. Effect of lifter shape and operating parameters on the flow of materials in a pilot rotary kiln, Powder Technology, Elsevier.

Part I. Experimental RTD and Axial Dispersion Study, 2015, 269, pp.554-565. DOI: 10.1016/j.powtec.2014.03.066[1] ; archive ouverte ; hal-00974052[2]

Part II. Experimental hold-up and mean residence time modeling, 2015, 269, pp.566-576. DOI: 10.1016/j.powtec.2014.05.070[3] ; archive ouverte ; hal-01071437[4]

Part III. Up-scaling considerations and segregation analysis, 2016, 297, pp.415-428. DOI: 10.1016/j.powtec.2016.04.052[5] ; archive ouverte ; hal-01486593[6]

[1] https://doi.org/10.1016/j.powtec.2014.03.066
[2] https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00974052
[3] https://doi.org/10.1016/j.powtec.2014.05.070
[4] https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-01071437
[5] https://doi.org/10.1016/j.powtec.2016.04.052
[6] https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-01486593

Bibliographie



[LEVENSPIEL "Chemical reaction engineering"] Octave LEVENSPIEL, *"Chemical reaction engineering" 3th edition*, Ed. Wiley, New-York, 1999

[SCHWEICH "Génie de la réaction chimique"] Daniel SCHWEICH, "*Génie de la réaction chimique*", Ed. Tec&Doc - Lavoisier, Paris, 2001

[TRAMBOUZE "Les réacteurs chimiques"] Pierre TRAMBOUZE et Jean-Paul EUZEN, "*Les réacteurs chimiques*", Ed. Technip, Paris, 2002

[VILLERMAUX "Génie de la réaction chimique"] Jacques VILLERMAUX, "*Génie de la réaction chimique*", Ed. Tec&Doc - Lavoisier, Paris, 1993