

Procédés industriels continus : partie 1

1. Introduction

Les transformations chimiques de la matière réalisées au laboratoire mettent en jeu de faibles quantités de matière et sont conduites en réacteur fermé. À l'échelle industrielle, les transformations mettent en jeu des quantités de matière beaucoup plus élevées et sont souvent conduites en réacteur ouvert pour assurer un fonctionnement continu.

L'objectif de cette partie "Procédés industriels continus : aspects cinétiques et thermodynamiques" est une **initiation aux bilans de matière et d'énergie effectués sur des réacteurs ouverts continus**.

L'étude des opérations unitaires s'inscrit dans le prolongement des connaissances acquises en physique, notamment en mécanique des fluides, et en chimie, en particulier en cinétique en réacteur fermé et en thermodynamique, domaines qui sont à la base du génie des procédés et de la technologie chimique.

Sensibiliser aux enjeux spécifiques du secteur industriel est un élément constitutif de la formation en chimie industrielle. Des procédés chimiques innovants s'imposent pour développer des techniques et des appareils adaptés permettant d'obtenir des rendements supérieurs à ceux des procédés conventionnels, tout en limitant leurs impacts environnementaux, en mettant au point des procédés plus sûrs, moins consommateurs d'énergie, de matières premières et de solvants et également moins polluants.

2. Types de réacteurs chimiques

On appelle réacteur chimique, tout appareillage dans lequel a lieu une transformation chimique, soit pour l'étudier, soit pour l'utiliser à la production de substances nouvelles. Le choix d'un type de réacteur est lié à la nature de la réaction qu'on désire y produire.

Les réacteurs peuvent être classés en deux grandes catégories :

- ⊕ Réacteurs fermés dans lesquels il n'y a aucun échange de matière avec le milieu extérieur.
- ⊕ Réacteurs continus dans lesquels le mélange réactionnel entre et sort en permanence.

Type de réacteur	Exemples industriels
Réacteur fermé (pas d'échange de matière avec l'extérieur)	Polymérisations en discontinu, chimie fine
Réacteur semi-fermé (une partie de la charge est ajoutée ou extraite en cours d'opération)	Chlorations organiques de produits en faible tonnage Chimie de spécialité. Formulations.
Réacteur ouvert (la charge circule dans le réacteur)	Synthèses et traitements des intermédiaires pétrochimiques de gros tonnage
Fonctionnement en régime transitoire	Opérations discontinues Démarrage des réacteurs continus
Fonctionnement en régime permanent	Marche continue des réacteurs ouverts
Réacteur parfaitement agité (composition uniforme, mélange parfait)	Sulfonations, nitrations, polymérisations
Réacteur en écoulement piston (progression de la charge en bloc sans mélange entre tranches successives)	Réacteurs catalytiques tubulaires à lit fixe Réacteurs tubulaires homogènes en régime turbulent
à cocourant	Hydrodésulfuration catalytique
à contre-courant	Absorption réactive d'un gaz dans un réacteur à ruissellement. Dépollution
à courants croisés	Combustion du charbon sur sole à bande transporteuse

3. D'un protocole de laboratoire à un procédé industriel.

3.1 Procédés discontinus ou continus.

D'un point de vue fonctionnement, pour un réacteur fermé : l'introduction des réactifs a lieu en une seule fois (c'est la charge) et à la fin de l'étude, l'élimination des constituants a lieu également en une seule fois (c'est la décharge). Durant l'évolution, le système n'échange pas de matière avec le milieu extérieur. Le système est en fonctionnement discontinu.

Réacteur ouvert : tous les réactifs sont introduits dans le réacteur et tous les constituants en sont extraits par le courant total de matière qui s'établit. C'est le cas de beaucoup de réacteurs utilisés dans l'industrie, et c'est

dans ce type de réacteur qu'a lieu par exemple, la synthèse de l'ammoniac, le craquage des alcanes, la synthèse du trioxyde de soufre...

Les industriels, pour des raisons pratiques, préfèrent réaliser les transformations chimiques en système ouvert. En effet, l'alimentation en continu d'un réacteur chimique et la récupération en sortie du mélange réactionnel, permettent un fonctionnement permanent du réacteur.

Au laboratoire, on travaille en système fermé car les quantités faibles de réactifs utilisés le permettent, et la finalité de notre étude est l'étude de la vitesse de la réaction, pas la production d'un des produits.

3. 2 Procédés continus en régime stationnaire : débit de matière en masse (D_m) et en quantité de matière, bilan de matière.

Le but est d'effectuer un bilan de matière sur une espèce chimique à partir de données sur les compositions et les débits entrants et sortants.

4. Loi d'Arrhénius

La loi d'Arrhénius précise la façon dont la constante de vitesse évolue avec la température :

$$k(T) = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

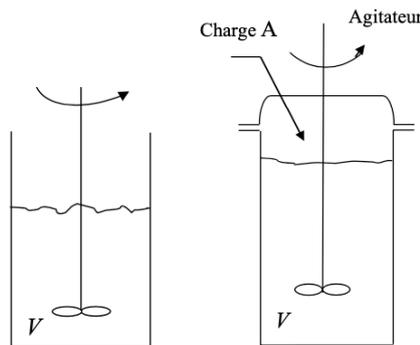
k_0 est le facteur pré-exponentiel,

E_a , en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ est appelée énergie d'activation ($E_a > 0$)

On voit donc que l'agitation thermique joue un rôle fondamental dans la cinétique : $k(T)$ est une fonction croissante de la température.

5. Cinétique de transformations en réacteur fermé. Rappels et adaptations.

Les réacteurs utilisés sont dits "discontinus".



Pour un réacteur de ce type, il consiste en un récipient dans lequel les réactifs sont introduits en début de l'opération. La réaction se déroule jusqu'au taux de transformation désiré, l'appareil est alors vidangé.

Ce réacteur est caractérisé par l'uniformité spatiale et la non permanence des concentrations : on admet que la composition du milieu réactionnel est identique en tout point du réacteur mais varie avec le temps.

5. 1 Notion d'avancement

Soit un système fermé en cours d'évolution et caractérisé par une seule réaction :

$$\sum_i \nu_i A_i = 0$$

On définit l'avancement par : $\xi = \frac{n_i - n_{i,0}}{\nu_i} \Rightarrow n_i = n_{i,0} + \nu_i \times \xi$

$n_{i,0}$: nombre initial de moles de l'espèce A_i

n_i : nombre de moles de l'espèce A_i

$\nu_i < 0$ pour les réactifs ; $\nu_i > 0$ pour les produits.

5. 2 Notion de vitesse de réaction

Lorsqu'on définit une vitesse de réaction d'un composé A, on écrit

$$v_A = \frac{d[A]}{dt} \quad \text{donc en } \text{mol/L/s} \text{ qui correspond globalement donc à } v = \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{dt} = \dot{\xi}$$

Il existe aussi une vitesse volumique de réaction sous la forme :

$$v_r = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{V} \dot{\xi}$$

5.3 Taux de conversion

On définit le taux de conversion τ_i (ou X_i) d'un réactif A_i par la relation :

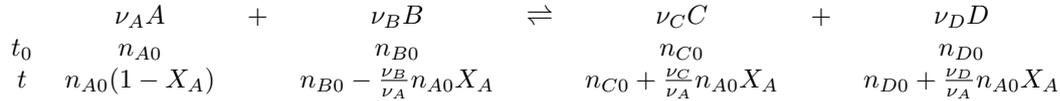
$$\tau_i = \frac{n_{i,0} - n_i}{n_{i,0}} \Rightarrow n_i = n_{i,0}(1 - \tau_i) \quad \text{ou} \quad \tau_i = -\frac{\nu_i \xi_i}{n_{i,0}}$$

$n_{i,0}$: nombre initiale de mole d'espèce A_i ;

n_i : nombre de moles de l'espèce A_i .

Il s'agit donc du nombre de mole d'une espèce à t , $(n_{i,0} - n_i)$, rapportée au nombre de mole initiale ($n_{i,0}$).

On réécrit alors les tableaux d'avancement :



5.4 Rendement d'une réaction

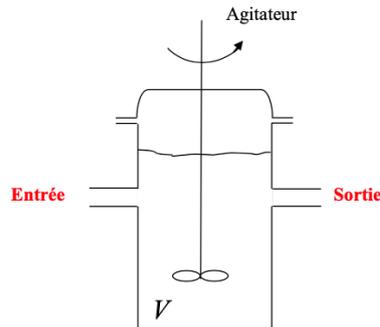
Pour une réaction chimique, le rendement est le rapport de la quantité de produit obtenu sur la quantité de réactif clé introduit, pondéré par les coefficients stoechiométriques. Il est donné par :

$$\eta = \frac{\frac{\nu_A}{\nu_C} n_C}{n_{A0}}$$

6. Cinétique de transformations en réacteur ouvert : cas du RCPA

Notons F_{Ae} le flux de matière entrant et F_{As} le flux de matière sortant associé à l'entité A. Le flux total entrant sera noté F_e et le flux total sortant F_s . On peut alors construire un tableau d'avancement analogue à celui que l'on construisait pour une réaction en réacteur fermé.

- 6.1 Modèle du réacteur parfaitement agité continu **RPAC** en régime stationnaire dans le cas d'un écoulement de débits volumiques égaux à l'entrée et à la sortie.



Si la réaction n'affecte pas la densité du mélange, le débit volumique à la sortie de l'appareil est identique au débit volumique qui entre dans l'appareil.

Ce réacteur est caractérisé par l'uniformité et la permanence des concentrations.

Important :

Puisque toutes les concentrations sont uniformes dans le volume réactionnel, elles sont donc égales aux concentrations dans le flux de sortie. Autrement dit, la concentration en réactifs subit une **discontinuité** à l'entrée dans le réacteur.

On effectue un bilan de quantité de matière sur une espèce chimique.

6.2 Taux de conversion d'un réactif et bilan de matière

$$X = \frac{n_0 - n_{A_i}(t)}{n_0}$$

Pour effectuer un bilan, on s'appuie sur notre expérience acquise en diffusion de particules où l'on fait un bilan entrée-sortie. Soit A le réactif clé ou limitant dont on désire étudier le taux de conversion. En notant $n_A(t)$ la quantité de matière de A située dans le volume V , la variation du stock entre les instants t et $t + dt$ s'écrit

$$n_A(t + dt) - n_A(t) = \frac{dn_A}{dt} dt$$

Pourquoi n_A varie ?

- il existe un flux entrant et/ou sortant à travers la surface de contrôle Σ , en $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$. Nous noterons F_{Ae} le flux entrant et F_{As} le flux sortant, exprimés en $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$. En pratique, ces flux ont lieu à des endroits différents du réacteur.
- au sein du volume V , l'entité A participe à une ou plusieurs réactions dont, idéalement, on connaît les cinétiques. Dans le cas simple où A ne participe qu'à une seule réaction et où les concentrations sont uniformes dans le milieu, la quantité de matière de A qui apparaît algébriquement par unité de temps s'écrit simplement :

$$\nu_A v_r V$$

où ν_A est le coefficient stoechiométrique affecté à A dans l'équation bilan de la réaction. C'est le fameux terme dit de création dont on parlait dans le cours de diffusion.

Résumé : l'équation d'évolution de la quantité de matière en A s'écrit alors

$$\frac{dn_A}{dt} = F_{Ae} - F_{As} + \nu_A v_r V$$

6.3 Débit d'accumulation.

La quantité $\frac{dn_A}{dt}$ s'appelle débit d'accumulation. En régime stationnaire, cette quantité est nulle.

6.4 Temps de passage.

On appelle temps de passage la quantité (homogène à un temps)

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

où Q_e est le débit de volume entrant total.

6.5 Lien entre ces deux paramètres

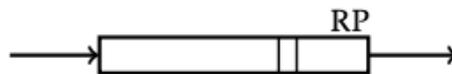
On peut relier le taux de conversion du réactif au temps de passage pour une transformation de loi de vitesse de réaction donnée.

7. Cinétique de transformations en réacteur ouvert : cas du réacteur piston RP

7.1 Modèle du réacteur chimique en écoulement piston isotherme RP

Etude en régime stationnaire dans le cas de débits volumiques égaux à l'entrée et à la sortie du réacteur ; dimensionnement d'un réacteur en écoulement piston.

Dans un réacteur piston idéal, la progression s'effectue par tranches parallèles qui n'échangent pas de matière entre elles. Par conséquent, le temps de passage est identique pour toutes les entités chimiques. On suppose que les concentrations sont uniformes dans chaque tranche mésoscopique du réacteur piston. Tout se passe comme si le réacteur piston était constitué d'un très grand nombre de RPAC mésoscopiques en cascade.

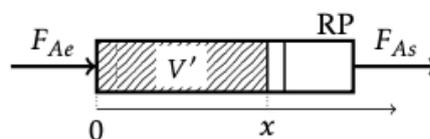


Des réacteurs tubulaires où l'écoulement est fortement turbulent ou bien des réacteurs avec garnissage sont de bonnes approximations d'un réacteur piston.

Contrairement au RPAC, les tranches de fluide entrent successivement et y progressent les unes derrière les autres sans se mélanger.

7.2 Bilan de matière

Plutôt que suivre une tranche au cours de son mouvement dans le réacteur et de faire comme s'il s'agissait d'un réacteur fermé parfaitement agité, on va s'intéresser à une tranche mésoscopique, comprise entre les abscisses x et $x + dx$, de volume élémentaire mésoscopique $\delta V = S dx$. Dans cette optique, la tranche constitue un système ouvert qui se comporte comme un réacteur ouvert parfaitement agité en version miniature.



Puisqu'on se place en régime stationnaire, le terme appelé **débit d'accumulation** est nul. En revanche, il faut tenir compte du fait que le flux molaire en A dépend de l'endroit où on se trouve dans le réacteur, c'est-à-dire que F_A dépend de l'abscisse x .

$$0 = F_A(x) - F_A(x + dx) + \nu_A v_r \delta V$$

Formellement, c'est-à-dire pour simplifier les calculs, on va changer la variable dont dépend F_A . Posons

$$V' = S \times x$$

donc

$$0 = F_A(V') - F_A(V' + \delta V) + \nu_A v_r \delta V \implies 0 = -\frac{dF_A}{dV'} + \nu_A v_r$$

On introduit maintenant le taux de conversion X qui est donc une fonction de x ou plutôt de V' :

$$F_A(V') = F_{Ae}(1 - X(V')) \implies \frac{dF_A}{dV'} = -F_{Ae} \frac{dX}{dV'}$$

Ensuite A est un réactif, donc $\nu_A < 0$ et donc $dV' = \frac{F_{Ae}}{|\nu_A| v_r} dX$ donc

$$V = \int dV' = \int_{X_e}^{X_s} \frac{F_{Ae}}{|\nu_A| v_r} dX$$

Ici, le réacteur est unique et le taux de conversion de A à l'entrée est supposé nul : $X_e = 0$.

7.3 Temps de passage

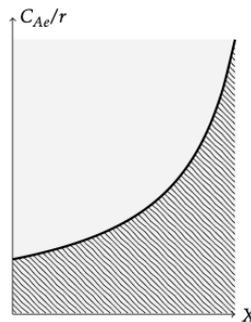
En divisant par le débit de volume à l'entrée du réacteur, on obtient le temps de passage :

$$\tau = \int_0^{X_s} \frac{C_{Ae}}{v_r} dX$$

Illustrons graphiquement ce résultat pour une cinétique d'ordre 1 et une équation très simple $A \xrightarrow{k} \text{Produits}$ (donc $\nu_A = -1$).

On a un taux de conversion :

$$X = \frac{([A_i]_e - [A_i]_s)}{[A_i]}$$

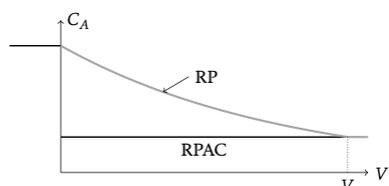


L'aire sous la courbe représente le temps de passage du réacteur piston, alors que le rectangle en gris clair représente le temps de passage du RPAC pour les mêmes conditions d'entrée et un même taux de conversion en sortie.

On constate que

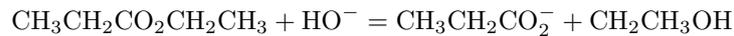
$$\tau_{RP} < \tau_{RPAC}$$

C'est logique car, dans le réacteur parfaitement agité continu, la concentration dans le réacteur est celle de la sortie, inférieure partout à celle de A dans le débit d'alimentation, ce qui réduit la vitesse de réaction.



8. exemple 1 : RPAC

La réaction de saponification du propanoate d'éthyle qui est noté A est mise en ?uvre dans un réacteur parfaitement agité continu (RPAC) :



La loi de vitesse de la réaction s'écrit : $v = k \cdot C_A \cdot C_B$ avec $k = 5 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{min}^{-1}$.

Le réacteur est alimenté avec un débit volumique $Q_v = 340 \text{ L.h h}^{-1}$ avec une concentration entrante en soude $C_{B0} = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et une concentration entrante en propanoate d'éthyle $C_{A0} = 0,80 \text{ mol}^{-1} \text{ L}^{-1}$.

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

9. Étude thermique d'un réacteur ouvert.

On cherche à établir le bilan énergétique sur un réacteur parfaitement agité continu en régime stationnaire dans le cas de débits volumiques égaux à l'entrée et à la sortie.

Le but est d'effectuer un bilan énergétique sur un réacteur ouvert afin d'établir une relation entre les températures d'entrée et de sortie, le taux de conversion et le flux thermique éventuellement échangé.