

Procédés industriels continus : aspects cinétiques

Plan du chapitre

I. D'un procédé de laboratoire à un procédé industriel

I.1. Opérations unitaires

I.1.a. Schéma général d'une sous-unité

I.1.b. Échanges d'énergie et de matière avec le milieu extérieur

I.1.c. Étude en régime stationnaire

I.2. Caractéristiques d'un écoulement à travers un système ouvert

I.2.a. Flux

I.2.b. Loi de conservation

I.3. Réacteurs continus

I.3.a. Réacteurs modèles du génie des procédés

I.3.b. Réacteur continu parfaitement agité continu (RPAC)

I.3.c. Réacteur piston (ou réacteur tubulaire)

I.4. taux de conversion du réactif d'intérêt

I.5. bilan de matière en système ouvert siège d'une transformation chimique

I.6. dimensionner un réacteur ouvert

II. Cinétique des transformations en réacteur ouvert

II.1. Cinétique en Réacteur parfaitement agité continu (RPAC)

II.2. Cinétique en Réacteur piston (RP)

II.3. Comparaison des deux réacteurs

II.4. une option alternative : associer des rPAC

On appelle **procédé industriel**, l'ensemble des opérations permettant de convertir de la matière **à l'échelle industrielle**, c'est-à-dire au moins à l'échelle du m³, par opposition à un procédé de **laboratoire** qui vise à convertir la matière au plus à l'échelle du litre.

De nombreux procédés industriels fonctionnent **en continu**, la matière entrant et sortant sans interruption de l'installation. Au cours du procédé, la matière peut subir un ensemble de **transformations chimiques et physiques** ainsi que des **transferts d'énergie** avec l'extérieur.

Pour ce changement d'échelles, plusieurs questions se posent :

- Comment réguler la température dans un réacteur de grand volume,
- Comment optimiser l'agitation d'un réacteur de grand volume ?
- Faut-il privilégier un procédé continu ou discontinu des opérations ?
- Comment assurer le transfert de matière vers le réacteur ?
- Quelles sont la dimension et la forme à privilégier pour le réacteur ?
- Vaut-il mieux utiliser un réacteur unique ou plusieurs réacteurs en série ?
- etc.

I. D'un Procédé De Laboratoire À Un Procédé Industriel

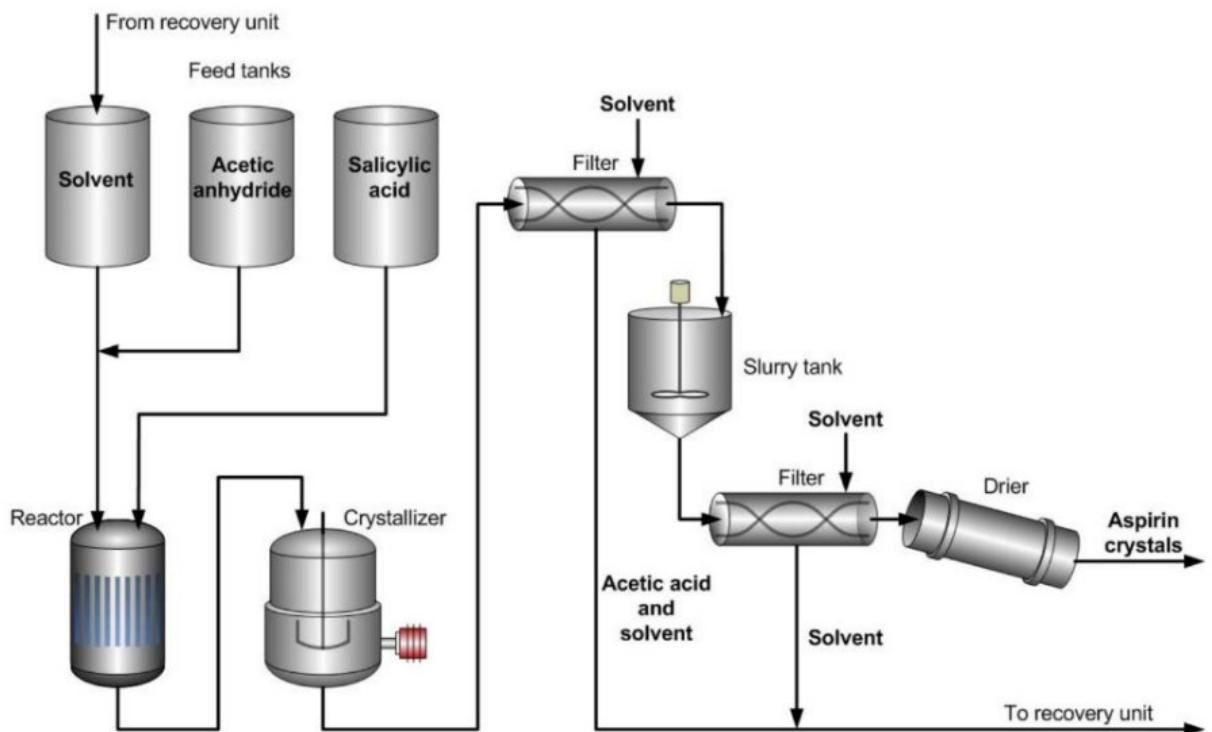
I.1. Opérations Unitaires

Un procédé industriel peut être décrit comme la combinaison d'un nombre restreint **d'unités opérationnelles** ayant chacune leur finalité propre comme la synthèse, la distillation, la séparation, la cristallisation, le mélange... Les opérations élémentaires réalisées dans ces unités sont nommées **opérations unitaires**.

Compte tenu de l'appareillage très varié nécessaire pour mettre en œuvre les différentes opérations unitaires, une classification n'est pas aisée. La tableau ci-dessous recense, de manière non exhaustive, certaines opérations unitaires parmi les plus classiques.

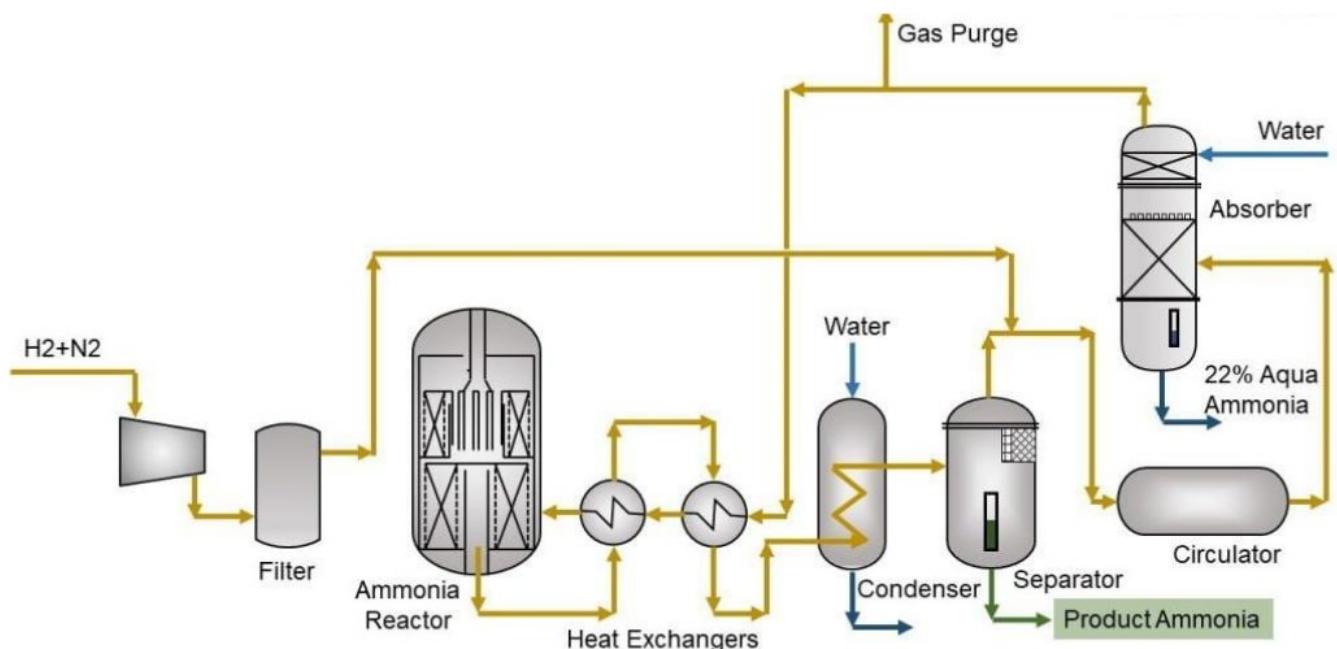
Opération unitaire	Rôle	Exemple d'appareillage
Synthèse	Transformation des réactifs au contact de solvants, catalyseurs	Réacteur
Mélange	Mise en contact de matière pour obtenir un mélange homogène	Mélangeur
Broyage	Réduction de la taille des grains d'un solide	Broyeur à marteaux
Distillation	Séparation de liquides basée sur la différence de volatilité	Colonne de distillation à plateaux
Décantation	Séparation de liquides basée sur la différence de densité	Bac de décantation
Extraction liquide/liquide	Transfert d'espèces d'une phase liquide à une autre	Mélangeur, décanteur
Filtration	Séparation d'une phase liquide et d'une phase solide	Filtre presse
Transport de fluide	Transport de liquides ou de gaz	Pompe, ventilateur
Échange de chaleur	Transfert thermique entre fluides	Radiateur, échangeur
Cristallisation	Formation d'une phase solide	Cristalliseur
Condensation	Formation d'une phase liquide	Condenseur
Séchage	Élimination par évaporation ou adsorption d'un liquide contenu dans un solide, un liquide ou un gaz	Sécheur à lit fluidifié
Évaporation	Retrait total ou partiel d'un solvant par évaporation	Évaporateur à couche mince
Adsorption	Transfert d'un soluté contenu dans une phase liquide vers un solide	Colonne à tamis moléculaire

Schéma d'un procédé industriel de synthèse de l'aspirine



Le schéma de procédé industriel identifie ainsi les opérations qui sont menées successivement dans des sous-unités de la chaîne de production (réacteur, mélangeur, broyeur, colonne de distillation, décanteur, sécheur, évaporateur, etc.)

Schéma du procédé de synthèse de l'ammoniac



Ces opérations peuvent être menées de façon :

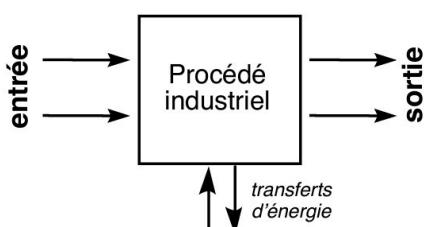
- **discontinue** : chaque opération est menée dans un appareil spécifique qu'il faut remplir, faire fonctionner, vider et reconditionner pour une nouvelle utilisation. La production est par conséquent fréquemment arrêtée. Ces dispositifs sont intéressants pour des productions à petite échelle. Ils sont en particulier très utilisés par l'industrie pharmaceutique pour la production de principes actifs à faible demande.

- **continue** : les dispositifs utilisés sont des systèmes ouverts en communication les uns avec les autres. L'espèce chimique d'intérêt est produite en continu, sans arrêt de la chaîne de production, sauf lors d'opérations de maintenance ou de nettoyage périodiques.

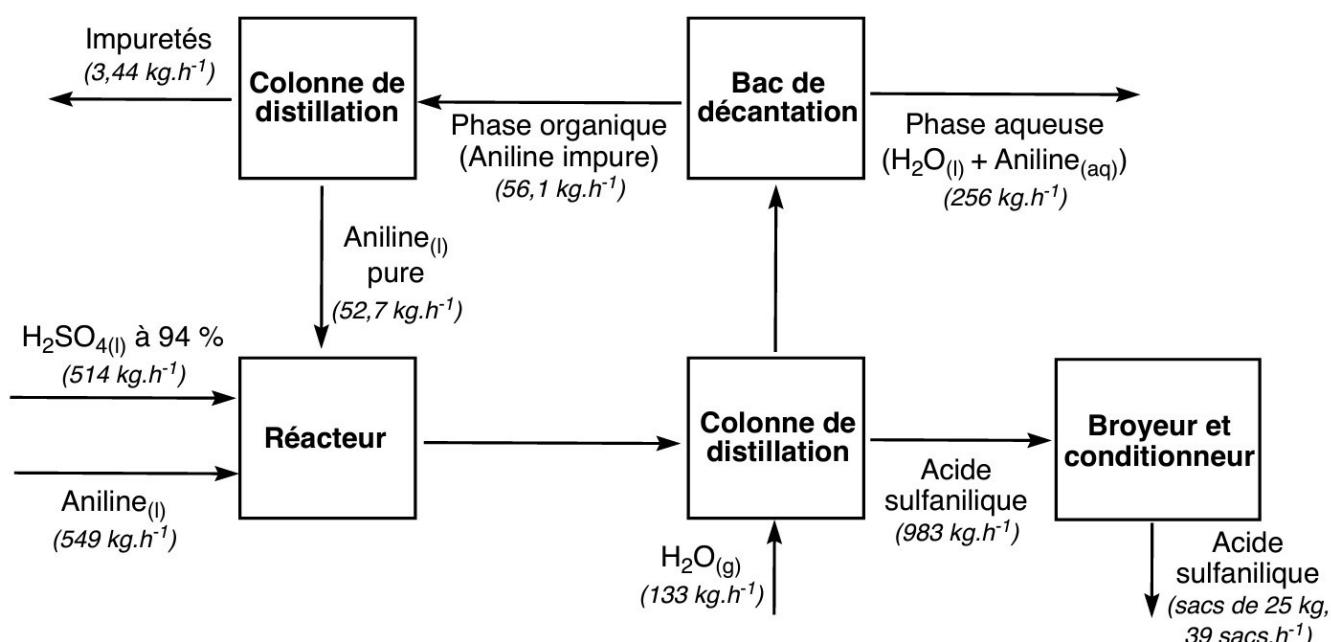
Le fonctionnement discontinu s'approche de celui d'un laboratoire d'enseignement ou de recherche, et ne constituera pas le point de vue adopté dans ce chapitre, même si des mises en relation seront régulièrement effectuées.

I.1.a. Schéma général d'une sous-unité

Pour la suite de ce cours, une sous-unité d'une chaîne de production industrielle sera modélisée par un système ouvert susceptible d'échanger de la matière et de l'énergie avec le milieu extérieur.



Ci-dessous est schématisé un procédé industriel de synthèse de l'acide sulfanilique.



I.1.b. Échanges d'énergie et de matière avec le milieu extérieur

Les entrées d'une sous-unité peuvent être multiples lorsque plusieurs espèces chimiques, stockées séparément,

sont introduites conjointement. C'est par exemple le cas de certains réacteurs, d'unités de lavage, etc. Il en est de même pour les sorties qui peuvent être multiples dans des sous-unités réalisant des filtrations, des distillations, etc. Certaines opérations nécessitent une régulation thermique, un chauffage ou un refroidissement. Dans ce cas, des transferts thermiques ont lieu entre le système et le milieu extérieur.

I.1.c. Étude en régime stationnaire

En dehors des phases de démarrage ou d'arrêt d'une installation, les industriels recherchent généralement à atteindre un régime stationnaire. En effet, le maintien de l'unité dans un régime dépendant du temps a peu d'intérêt puisqu'il implique que la composition, le débit de sortie ou encore la température du mélange en sortie sont susceptibles de varier au cours du temps. Ceci ne facilite pas le maintien de l'installation dans des conditions optimales de sécurité et engendre un besoin accru de surveillance. Les systèmes seront étudiés en régime stationnaire.

I.2. Caractéristiques D'un Écoulement À Travers Un Système Ouvert

I.2.a. Flux

Flux liés à une description physique des écoulements

Une description purement physique des écoulements peut se limiter à l'utilisation des débits massiques et volumiques.

Débit/Flux massique	Débit/Flux volumique
Masse de fluide traversant une surface donnée par unité de temps	Volume de fluide traversant une surface donnée par unité de temps
D_m (en $kg \cdot s^{-1}$)	D_v ou Q (en $m^3 \cdot s^{-1}$)
$D_m = \frac{\delta m}{dt}$	$D_v = \frac{\delta V}{dt}$

Applications 1 : Trouver la relation liant les débits massique et volumique

Ces débits sont reliés par la relation $D_m = \rho \cdot D_v$ où ρ représente la masse volumique du fluide supposée uniforme dans le milieu.

Flux liés à une description chimique des écoulements

Les flux « physiques » s'avèrent insuffisants pour décrire les variations de la composition du système lors de la traversée d'une sous-unité. La composition peut varier par suite d'un changement d'état, d'une séparation de phases ou d'une transformation chimique.

Les flux de matière entrant et sortant d'une espèce A au cours de chaque opération unitaire sont caractérisés par des **débits massiques** $D_{m,A}$ ou des **débits molaires** D_A . En notant M_A la masse molaire de A, on a :

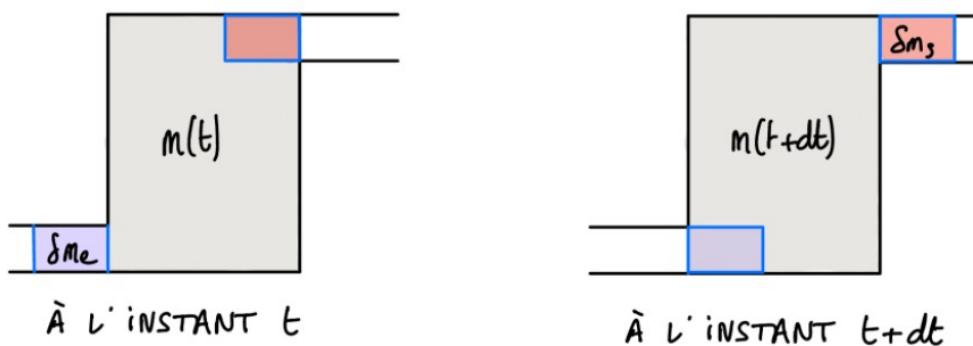
	en entrée	en sortie	unité
Débit massique de A	$D_{m,A}^e = \left(\frac{dm_A}{dt} \right)^e$	$D_{m,A}^s = \left(\frac{dm_A}{dt} \right)^s$	$\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$
Débit molaire de A	$D_A^e = \left(\frac{dn_A}{dt} \right)^e = \frac{D_{m,A}^e}{M_A}$	$D_A^s = \left(\frac{dn_A}{dt} \right)^s = \frac{D_{m,A}^s}{M_A}$	$\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$

On peut aussi définir les débits massiques et molaires globaux. Pour des espèces indiquées i:

$$D_m^{tot} = \sum_i D_{m,i} \quad \text{et} \quad D^{tot} = \sum_i D_i$$

I.2.b. Loi de conservation

En **régime stationnaire**, le débit massique **se conserve** dans une unité comme le montre le bilan élémentaire suivant :



$$m(t) + \delta m^e = m(t+dt) + \delta m^s \quad \text{où :}$$

- $m(t+dt)$ est la masse présente dans l'unité à la date $t+dt$;
- $m(t)$ est la masse présente dans l'unité à la date t ;
- δm^e est la masse de matière qui entre dans l'unité entre t et $t+dt$;
- δm^s est la masse de matière qui sort de l'unité entre t et $t+dt$.

$$m(t+dt) - m(t) = \frac{\partial m}{\partial t} dt = \delta m^s - \delta m^e$$

De plus, $m(t+dt) = m(t)$ en **régime stationnaire**, d'où :

$$\delta m^e = \delta m^s \quad \rightarrow \quad D_m^{tot,e} \cdot dt = D_m^{tot,s} \cdot dt$$

Application 2 : Plusieurs grandeurs peuvent être déduites du procédé de synthèse de l'acide sulfanilique :
 Le débit massique global entrant dans le réacteur, le débit massique en acide sulfurique entrant dans le réacteur, le débit molaire en eau entrant dans le réacteur, la fraction massique en aniline de la phase organique en sortie de décantation. Retrouver ces valeurs

Plusieurs grandeurs peuvent être déduites du procédé de synthèse de l'acide sulfanilique :
 Débit massique global entrant dans le réacteur : $514+549+52,7=1,12 \text{ tonne} \cdot \text{h}^{-1}$; Débit massique en acide sulfurique entrant dans le réacteur : $514 \times 0,94=483 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$;
 Débit molaire en eau entrant dans le réacteur : $\frac{514 \times 0,06}{18 \cdot 10^{-3}}=1,71 \text{ kmol} \cdot \text{h}^{-1}$;
 Fraction massique en aniline de la phase organique en sortie de décantation: $\frac{52,7}{56,1}=93,9\%$.

Remarque: Si l'opération élémentaire n'est pas une transformation chimique, il y a aussi conservation du débit molaire en régime stationnaire.

Conditions pour une conservation du débit volumique

Le débit volumique se conserve si le régime est stationnaire et que la masse volumique se conserve.

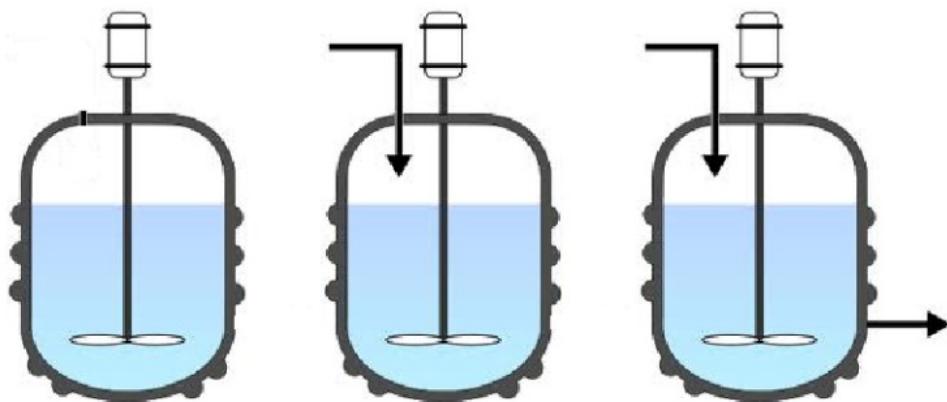
En phase condensée, la masse volumique varie peu, y compris par suite d'une modification de la composition par suite d'une transformation chimique ou encore d'une modification de la température et/ou de la pression. **C'est le cadre de travail retenu par le programme : les réacteurs ouverts seront étudiés en régime stationnaire et traversés par des mélanges indilatables incompressibles subissant des transformations ne générant pas de dilatation chimique.**

I.3. Réacteurs Continus

I.3.a. Réacteurs modèles du génie des procédés

Un réacteur est un dispositif au sein duquel se déroule l'opération unitaire visant à transformer des réactifs en produits, cette transformation étant modélisée par une ou plusieurs réaction(s) chimique(s).

À côté des **réacteurs fermés** (procédés « batch », analogues industriels de ballons dans lesquels l'ensemble des réactifs est introduit au début de la transformation) et **semi-fermés** (procédés « semi-batch » analogues industriels de ballons munis d'une ampoule de coulée permettant une introduction progressive de certains réactifs), il existe deux principaux modèles de **réacteurs ouverts** : le réacteur parfaitement agité continu (RPAC) et le réacteur piston.



(a) Batch reactor (b) Semi-batch reactor (c) Continuous reactor

Dans l'industrie, le réacteur est souvent **ouvert** : l'alimentation en réactifs et la récupération des produits peut avoir **lieu en continu**.

L'étude cinétique et la thermodynamique des transformations chimiques en réacteur fermé a été présentée en PCSI pour la partie cinétique et en PC pour la partie thermodynamique. Ce chapitre se concentre uniquement sur l'étude des transformations en réacteur ouvert fonctionnant en régime stationnaire.

I.3.b. Réacteur continu parfaitement agité continu (RPAC)

Un RPAC est un réacteur modèle dans lequel une agitation idéale entraîne une uniformisation instantanée de la température et des concentrations en tout point du réacteur. Les réactifs apportés par le (ou les) flux d'entrée sont par conséquent instantanément mélangés au contenu du réacteur. Les caractéristiques du flux de sortie sont celles régnant à l'intérieur du RPAC.

Du point de vue cinétique, ce réacteur fonctionne sur les caractéristiques de sortie, c'est-à-dire que la loi de vitesse s'écrit avec les concentrations et température de sortie puisque les concentrations et température dans le réacteur sont identiques à celles du flux sortant.

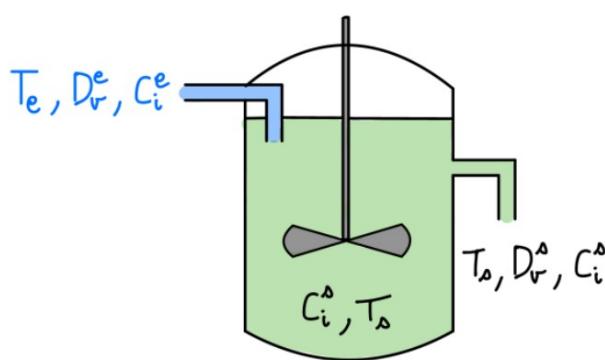
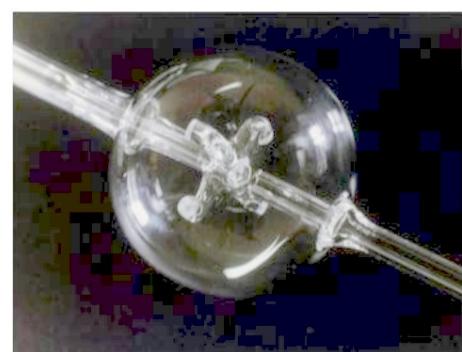


Schéma général d'un RPAC



RPAC expérimental pour des systèmes gazeux (volume d'environ 50 mL)
(ENSIC Nancy)

I.3.c. Réacteur piston (ou réacteur tubulaire)

Un réacteur piston est un réacteur en forme de tube (rapport longueur/diamètre au moins supérieur à 10^2) dans lequel l'écoulement du mélange réactionnel s'effectue à nombre de Reynolds supérieur à 10^4 . L'écoulement turbulent qui y règne assure un croisement des lignes de courant permettant un mélange des réactifs. Il est théoriquement décomposé en tranches comprises entre les abscisses x et $x+dx$, au sein desquelles les paramètres sont uniformes (températures, concentrations, etc.)

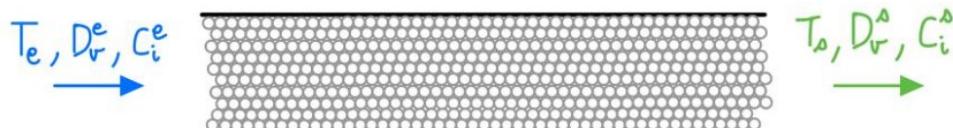


Schéma général d'un Réacteur Piston

Du point de vue cinétique, la loi de vitesse s'écrit localement en utilisant les concentrations et la température au sein de chaque tranche. En particulier, comme les concentrations en réactifs diminuent de l'entrée vers la sortie du réacteur, la vitesse de la transformation suit généralement la même tendance.



Exemple de dispositif industriel

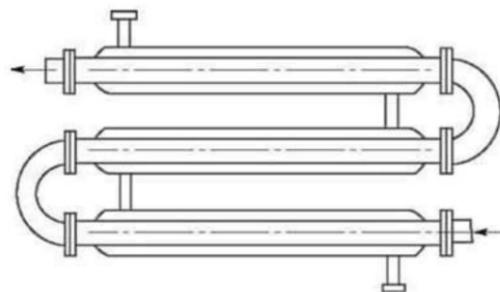


Schéma de principe avec thermorégulation

I.4. Taux De Conversion Du Réactif D'intérêt

Les réacteurs servent à convertir des réactifs. En général, l'un d'eux constitue le centre d'intérêt principal. Cela peut être le réactif limitant, mais pas nécessairement. Par exemple, pour la réduction d'un aldéhyde, c'est la conversion de l'aldéhyde qui risque d'intéresser plus particulièrement l'opérateur plutôt que celle du réducteur. Le taux d'avancement α est lié au degré de transformation du réactif limitant puisqu'il se calcule par comparaison de l'avancement ξ et de l'avancement maximal ξ_{max} : $\alpha = \frac{\xi}{\xi_{max}}$

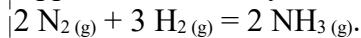
Les chercheurs en génie des procédés lui préfèrent le **taux de conversion d'une espèce chimique donnée** car il mesure le degré de transformation du réactif d'intérêt. Pour le réactif d'indice « i », le taux de conversion X_i

$$\text{se écrit : } X_i = \frac{n_i^{\text{converti}}}{n_i^{\text{introduit}}}$$

Pour un système ouvert, un raisonnement « par unité de temps » conduit à remplacer les quantités de matière par des flux molaires. La relation s'écrit pour le réactif d'intérêt : $X_i = \frac{D_i^{\text{conv}}}{D_i^e} = \frac{D_i^e - D_i^s}{D_i^e} \rightarrow D_i^s = D_i^e \cdot (1 - X_i)$

Remarque: Le taux de conversion est noté α dans ce chapitre et non t comme habituellement pour ne pas le confondre avec le temps de passage (cf. plus loin).

Application 3 : La synthèse de l'ammoniac est modélisée par la réaction d'équation



Le réacteur alimenté en continu avec des flux molaires de diazote et de dihydrogène suivants :

$$F_{\text{N}_2}^e = F_1^e = 20 \text{ mmol} \cdot \text{s}^{-1} \text{ et } F_{\text{H}_2}^e = F_2^e = 50 \text{ mmol} \cdot \text{s}^{-1}$$

Déterminer les flux molaires en sortie de réacteur pour un taux de conversion du diazote de 80 %.

I.5. Bilan De Matière En Système Ouvert Siège D'une Transformation Chimique

L'objectif est, cette fois, de prévoir la composition en sortie du réacteur en fonction de ses dimensions, du débit d'alimentation et des caractéristiques cinétiques de la transformation chimique. Dans cette partie du cours, on néglige les variations de température : le système est maintenu dans des conditions isothermes.

Forme générale du bilan de matière en écoulement

Le bilan de matière s'effectue **pour une espèce chimique donnée** en exprimant le flux molaire en sortie en fonction du flux molaire d'alimentation, du taux de conversion et d'une éventuelle accumulation de l'espèce à l'intérieur du réacteur.

En termes de quantités de matière, entre les instants t et $t+dt$, relativement à l'espèce « i » :

$$n_i(t+dt) = n_i(t) + \delta n_i^e - \delta n_i^s + \delta n_i^{\text{réaction}} - \delta n_i^{\text{accumulation}}$$

où :

- δn_i^e est la quantité de matière de i qui entre dans le réacteur entre t et $t+dt$
- δn_i^s est la quantité de matière de i qui sort du réacteur entre t et $t+dt$
- $\delta n_i^{\text{réaction}}$ correspond à la quantité de matière de i qui apparaît ou disparaît du fait de la transformation chimique entre t et $t+dt$
- $\delta n_i^{\text{accumulation}}$ correspond à la quantité de matière de i qui s'accumule dans le réacteur entre t et $t+dt$

En passant aux flux (c'est à dire en divisant par dt)

$$\frac{n_i(t+dt) - n_i(t)}{dt} = \frac{\delta n_i^e}{dt} - \frac{\delta n_i^s}{dt} + \frac{\delta n_i^{\text{réaction}}}{dt} - \frac{\delta n_i^{\text{accumulation}}}{dt}, \text{ en travaillant en régime stationnaire, la relation devient}$$

$$0 = D_i^e - D_i^s + \left(\frac{\delta n_i}{dt} \right)^{\text{réaction}} - \left(\frac{\delta n_i}{dt} \right)^{\text{accumulation}}$$

Focus sur le terme de réaction par la transformation chimique

Le terme $\left(\frac{\delta n_i}{dt} \right)^{\text{réaction}}$, directement lié à l'existence d'une transformation chimique, est algébrique.

En système fermé, la notion d'avancement s'avère utile pour exprimer les variations des quantités de matière des différentes espèces chimiques de façon unitaire, grâce à l'introduction des nombres stœchiométriques algébriques v_i :

$$\delta n_i^{\text{réaction}} = v_i \cdot d\xi \rightarrow \left(\frac{\delta n_i}{dt} \right)^{\text{réaction}} = v_i \cdot \frac{d\xi}{dt}$$

- Si l'espèce chimique «i» est un réactif ($v_i < 0$), elle est consommée au cours de la traversée du réacteur :
$$\left(\frac{\delta n_{réactif}}{dt} \right)^{réaction} < 0$$
 - Si l'espèce chimique «i» est un produit ($v_i > 0$), elle est formée au cours de la traversée du réacteur :
$$\left(\frac{\delta n_{produit}}{dt} \right)^{réaction} > 0$$
- Le terme $\left(\frac{\delta n_i}{dt} \right)^{réaction}$ s'exprime en fonction de la vitesse de la transformation, notée v ou r (rate) :
- $$r = \frac{1}{V} \cdot \frac{d\xi}{dt} \rightarrow \left(\frac{\delta n_i}{dt} \right)^{réaction} = v_i \cdot \frac{d\xi}{dt} = v_i \cdot r \cdot V$$

Focus sur le terme d'accumulation dans le réacteur

Dans certaines situations, une accumulation dans le réacteur est possible. Le terme d'accumulation, également algébrique, est positif si l'espèce «i» s'accumule effectivement dans le réacteur, négatif si elle en est libérée. Pour les réacteurs ouverts, en régime stationnaire, ce terme est nul, la composition au sein du réacteur ne dépendant pas du temps.

I.6. Dimensionner Un Réacteur Ouvert

Les contraintes à prendre en compte pour choisir les dimensions d'un réacteur sont de plusieurs ordres :

- Contraintes liées au volume de production souhaité** : le volume et la composition de production journalière visées conditionnent le débit volumique d'alimentation du réacteur et les concentrations des espèces chimiques dans l'effluent de sortie. Les exemples de bilan de matière conduits précédemment montrent que la composition de l'effluent peut être paramétrée par le taux de conversion X du réactif d'intérêt.

D'un point de vue purement physique, une grandeur nommée **temps de passage** est introduite pour caractériser la durée nécessaire au renouvellement du fluide dans le réacteur (V : volume utile du réacteur ; D_v débit volumique traversant le réacteur) : $\tau = \frac{V}{D_v}$

Remarque : Le temps de passage est une grandeur purement géométrique. Il ne représente pas le temps de séjour des entités chimiques dans le réacteur. En effet, les entités chimiques ont des temps de séjour très divers. Par exemple, dans un RPAC, certaines entités vont sortir immédiatement du réacteur, d'autres vont y séjournier longuement au gré des lignes de courant sur lesquelles elles vont dériver.

- Contraintes liées à la cinétique de la transformation chimique** : en fonction de la température, de la présence ou non d'un catalyseur et des concentrations des espèces chimiques au sein du réacteur, la transformation chimique sera plus ou moins rapide. Cela signifie que pour un temps de passage donné, le taux de conversion atteint sera différent. La connaissance de la loi de vitesse et la dépendance de la constante de vitesse vis-à-vis de la température sont des pré-requis indispensables à toute étude de dimensionnement.

Étapes d'une étude de dimensionnement

- Étude en réacteur fermé (PCSI) pour déterminer les caractéristiques cinétiques de la transformation en système fermé (la loi de vitesse, constante de vitesse (qui ne dépend pas du réacteur) et énergie d'activation),
- Réalisation d'un bilan de matière en écoulement pour déterminer la relation entre le taux de conversion

souhaité, la constante de vitesse et le temps de passage.

3. Réalisation d'un bilan d'énergie pour prévoir l'évolution de la température en fonction du taux de conversion (voir prochain chapitre).

II. Cinétique Des Transformations En Réacteur Ouvert

Dans cette partie, on suppose que le réacteur a un fonctionnement isotherme, c'est-à-dire que la température d'entrée (T^e) est égale à la température au sein du réacteur et est égale à la température de sortie (T^s).

II.1. Cinétique En Réacteur Parfaitement Agité Continu (RPAC)

On s'intéresse à l'exemple de l'hydrolyse de l'épichlorhydrine (notée A pour simplifier les équations) catalysée par l'acide perchlorique à $\text{pH} = 2$. Cette transformation, schématisée ci-dessous, consiste en l'ouverture de l'époxyde.

L'équation de réaction modélisant la transformation peut se mettre sous la forme $A + \text{H}_2\text{O} = D$ où D représente le diol formé.

La transformation est conduite en milieu aqueux à la température constante de 60°C . La loi de vitesse d'ordre 1 par rapport à l'épichlorhydrine A s'écrit $r = k[A]$ avec $k = 4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ à 60°C puisqu'il y a dégénérescence de l'ordre vis-à-vis de l'eau (k est par conséquent, ici, une constante de vitesse apparente).



Dans un réacteur industriel, le temps n'est plus une variable adaptée car ces réacteurs sont utilisés en régime stationnaire. C'est ici le temps de passage qui conditionne la composition du mélange en sortie de réacteur.

Commençons par dresser un tableau de flux en tenant compte du fait que l'eau joue à la fois le rôle de réactif et de solvant dans cette transformation. À ce titre, étant largement excédentaire par rapport à A, son flux molaire se conserve pendant la traversée du réacteur :

	A	H_2O (solvant)	Diol
$\dot{\xi} = 0$	D_A^e	D_{eau}^e	0
$\dot{\xi}$	$D_A^s = D_A^e - \dot{\xi}$	$D_{\text{eau}}^s = D_{\text{eau}}^e$	$D_D^s = \dot{\xi}$
$X = \frac{\dot{\xi}}{D_A^e} \Rightarrow \dot{\xi} = D_A^e X$	$D_A^s = D_A^e(1 - X)$	$D_{\text{eau}}^s = D_{\text{eau}}^e$	$D_D^s = D_A^e X$

Reprendons sur ce même exemple, le bilan de matière en épichlorhydrine A. Le terme d'accumulation s'annule en régime stationnaire de fonctionnement du réacteur :

$$D_A^s = D_A^e + v_A \cdot r \cdot V - \left(\frac{\delta n_i}{dt} \right)^{\text{accumulation}}$$

$$D_A^e(1 - X) = D_A^e + r \cdot V - 0$$

$$\rightarrow D_A^e \cdot X = r \cdot V$$

La loi de vitesse permet de mettre en relation le taux de conversion X, la constante de vitesse k et le temps de

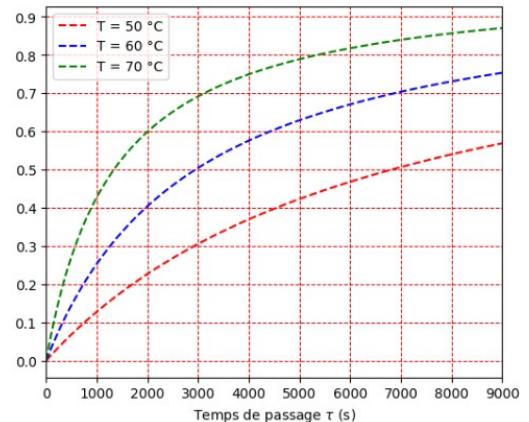
passage τ . Il faut se rappeler qu'**un RPAC fonctionne sur ses caractéristiques de sortie**. La concentration à l'intérieur du réacteur et la concentration de sortie sont égales :

$$D_A^e \cdot X = k[A] \cdot V = k[A]_s \cdot V \rightarrow D_A^e \cdot X = k \frac{D_A^s}{D_V} \cdot V = k D_A^e \cdot (1-X) \cdot \tau \rightarrow X = \frac{k \cdot \tau}{1 + k \cdot \tau}$$

Le taux de conversion, indépendant du temps en régime stationnaire, dépend de paramètres liés à :

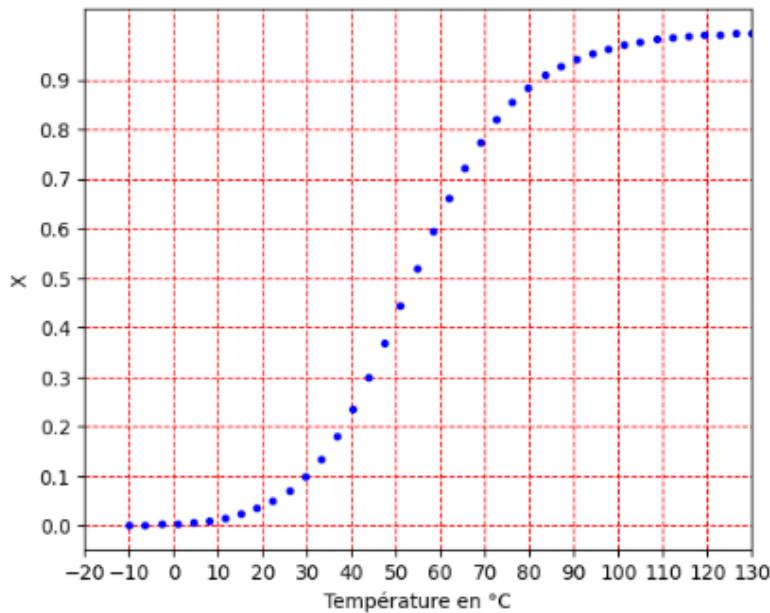
- La physique de l'écoulement : débit D_V et volume du réacteur V liés par le temps de passage ($V = \tau D_V$),
- La cinétique de la transformation : température et concentration du catalyseur influencent la valeur de la constante de vitesse apparente k . Le graphique montre que le taux de conversion en sortie du réacteur est une fonction croissante de la température pour un temps de passage donné, ce qui est cohérent avec une vitesse de transformation plus importante au sein du réacteur.

L'effet de la température sur le taux de conversion en sortie de réacteur pourrait être mis en évidence en exprimant la constante de vitesse avec la loi d'Arrhenius, le facteur pré-exponentiel k_0 et l'énergie d'activation E_a ayant été déterminés par des études cinétiques préalables en réacteur fermé.



Dans le cas de l'hydrolyse de l'épichlorhydrine, les valeurs sont $k_0 = 2 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ et $E_a = 75 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$$X = \frac{k(T) \cdot \tau}{1 + k(T) \cdot \tau} \quad \text{avec} \quad k(T) = k_0 \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

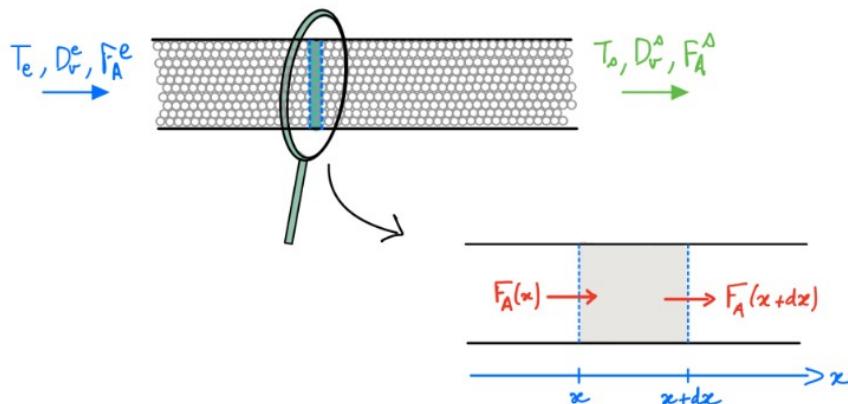


On observe naturellement que pour de faibles températures, la vitesse est si lente que le taux de conversion est nul. Quand la température est plus élevée, la conversion augmente puis plafonne quand la température est suffisamment haute pour que tous les réactifs soient instantanément convertis dès leur entrée dans le réacteur. La représentation du taux de conversion en fonction de la température pour un temps de passage donné prouve

qu'une augmentation de température peut réduire la taille de l'installation (mais cela peut poser des problèmes économiques, écologiques ou sécuritaires).

II.2. Cinétique En Réacteur Piston (RP)

Dans un écoulement piston, la concentration et la température sont uniformes sur une section du réacteur, d'aire S. Par conséquent, tout se passe comme si chaque tranche de réacteur, comprise entre les abscisses x et x + dx, était assimilable à un RPAC élémentaire.



Commençons par dresser un tableau de flux en tenant compte du fait que dans les conditions de travail retenues, l'eau est le solvant de la transformation. À ce titre, son flux molaire se conserve entre l'entrée et la sortie du réacteur.

Réalisons à nouveau un bilan de matière en épichlorhydrine A. Le terme d'accumulation est nul en régime

	A	H_2O (solvant)
x	$D_A(x) = D_A^e(1 - X(x))$	D_{eau}^e
$x + dx$	$D_A(x + dx) = D_A^e(1 - X(x + dx))$	D_{eau}^e

stationnaire pour un réacteur ouvert :

$$D_A(x+dx) = D_A(x) + v \cdot r \cdot dV - \left(\frac{\delta n_A}{dt} \right)^{accumulation}$$

$$D_A(x+dx) = D_A(x) + v \cdot r \cdot dV - 0$$

$$D_A^e dX = r \cdot dV$$

La loi de vitesse permet d'écrire une équation différentielle reliant les variations locales du taux de conversion X au temps de passage τ .

$$D_A^e dX = k[A] \cdot dV \quad \rightarrow \quad D_A^e dX = k \frac{F_A(x)}{D_V} \cdot dV = k D_A^e (1 - X) \cdot \frac{dV}{D_V} \quad \rightarrow \quad dX = k(1 - X) d\tau$$

$$\frac{dX}{(1 - X)} = k \cdot d\tau$$

L'intégration de cette équation différentielle entre l'entrée et la sortie du réacteur conduit à la loi d'évolution du taux de conversion X en fonction du temps de passage τ .

$$\int_0^X \frac{dX}{(1 - X)} = k \int_0^\tau d\tau \quad \rightarrow \quad [-\ln(1 - X)]_0^X = k \tau$$

$$-\ln(1 - X) = k \tau \quad \rightarrow \quad X = 1 - e^{-k \tau}$$

Comme dans le RPAC, le taux de conversion croît avec la constante de vitesse et le temps de passage.

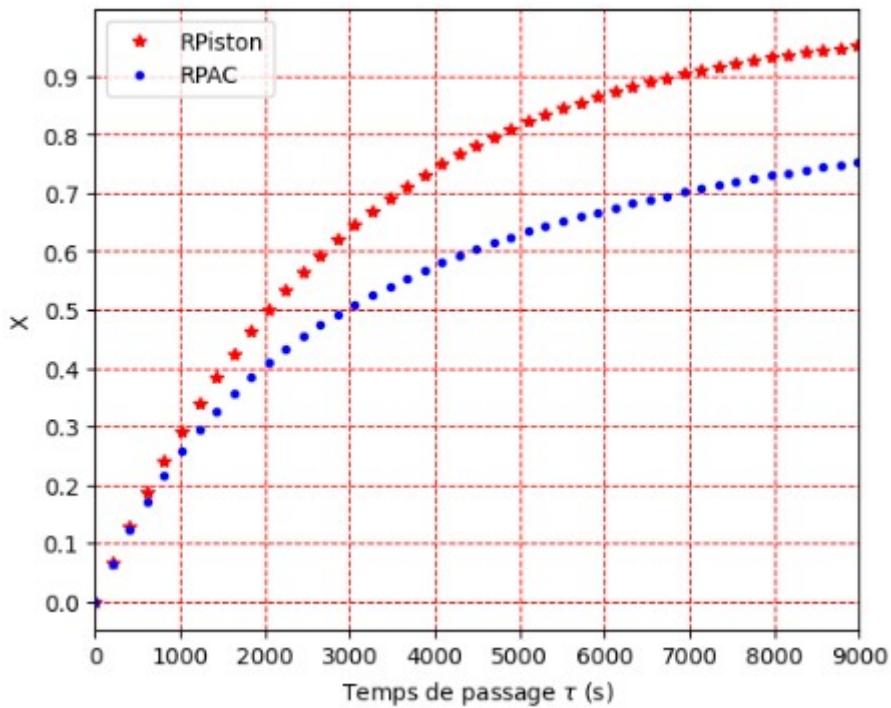
Remarque : Il faut remarquer ici l'analogie parfaite entre système fermé et réacteur piston : le temps, paramètre pertinent pour un système fermé, est remplacé par le temps de passage pour le réacteur piston :

$$\text{Système fermé } X(t) = 1 - e^{-kt} \qquad \text{Réacteur piston } X(\tau) = 1 - e^{-k\tau}$$

II.3. Comparaison Des Deux Réacteurs

La superposition des courbes $X = f(\tau)$ pour le RPAC et pour le réacteur piston montre que pour un temps de passage donné, le réacteur piston assure une meilleure conversion du réactif d'intérêt.

Ceci peut s'expliquer par le fait que le RPAC fonctionne à une vitesse liée à la concentration de sortie, appauvrie en réactif. Au contraire, dans le RP, la vitesse de la transformation varie tout au long du réacteur : elle est maximale à l'entrée (le réactif y est abondant), puis décroît à mesure que celui-ci est transformé.



Le graphe montre que, pour obtenir une même valeur du taux de conversion en sortie, un RP nécessite un temps de passage inférieur par rapport à un RCPA, c'est-à-dire un volume de réacteur moindre pour le même débit volumique. Ce résultat se retrouve pour toutes les réactions d'ordre supérieur à 0.

Comparaison du RCPA et du RP

Pour des réactions d'ordre supérieur à 0, le réacteur piston est plus efficace que le réacteur continu parfaitement agité de même dimensionnement.

Chimiquement, la vitesse de la réaction au sein d'un RP est maximale en entrée ($V_{\max} = k([R]^e)^n$ pour une réaction d'ordre $n > 0$) et diminue le long du cylindre. Elle est minimale juste avant la sortie ($V_{\min} = k([R]^s)^n$). Pour un RCPA, elle est toujours égale à V_{\min} car la concentration au sein du réacteur vaut la concentration en sortie. Ainsi, quelle que soit la position dans le réacteur, la vitesse au sein du RP est toujours supérieure ou égale à celle au sein du RCPA.

Cependant, même si le RP est plus efficace que le RCPA du point de vue de la conversion, il est à noter que sa maintenance est plus compliquée que celle du RCPA et que le contrôle des échanges thermiques de manière homogène tout au long du cylindre peut s'avérer délicat. Quand des contraintes techniques rendent l'utilisation d'un RP difficile, il peut être intéressant d'associer plusieurs RCPA en série. Le taux de conversion se rapproche alors de celui du RP (cf. exercices).

Application 2 : Une unité de production doit produire, à pH = 2 et à la température de 60 °C, 1 tonne de diol par jour à partir d'une solution aqueuse d'épichlorhydrine à 2 mol·L⁻¹. Le taux visé pour la conversion de l'épichlorhydrine est de 95 %.

Déterminer le volume d'un RPAC permettant d'assurer la conversion souhaitée.

Déterminer la longueur d'un réacteur piston (longueur 100 fois plus importante que le diamètre) assurant la même conversion.

Données : Masse molaire du produit : M_{diole} = 111 g · mol⁻¹

Taux de conversion dans un RPAC pour une loi d'ordre 1 : $X = \frac{k \cdot \tau}{1 + k \cdot \tau}$

Taux de conversion dans un RP pour une loi d'ordre 1 : $X(\tau) = 1 - e^{-k\tau}$

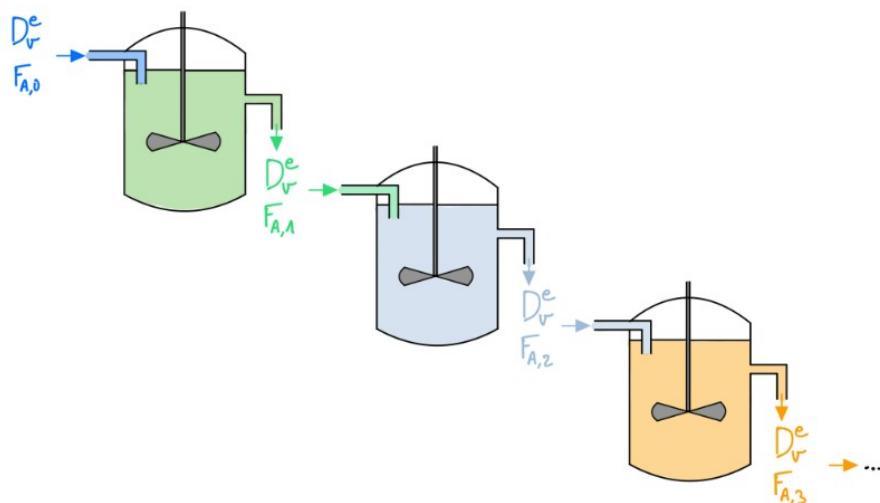
II.4. Une Option Alternative : Associer Des RPAC

Pour améliorer les performances d'un RPAC isolé de volume V et augmenter le taux de conversion en sortie du réacteur, l'industriel dispose a priori de deux leviers :

- **augmenter la température** (ce qui peut poser des difficultés en matière de coût voire de sécurité),
- **augmenter le temps de passage** ce qui peut se faire de deux manières :
 - augmenter le volume du réacteur (ce qui peut poser des difficultés en termes d'encombrement des installations et d'agitation du milieu),
 - diminuer le débit volumique (ce qui réduit la production effective).

Une option alternative consiste à associer plusieurs RPAC en série. Envisageons la situation modèle consistant à associer N réacteurs identiques de volumes unitaires V/N.

- **L'association en parallèle** ne change rien au taux de conversion en sortie puisque le débit volumique traversant chaque réacteur est D_v/N, et leur volume respectif est V/N : le temps de passage $\tau = V/D_v$ est inchangé, et, par conséquent, le taux de conversion non plus.
- **L'association en série** permet en revanche d'augmenter le taux de conversion.



Le temps de passage est le même pour tous les réacteurs : ils sont traversés par le même débit volumique D_v et ont le même volume. Leur volume propre V/N est inférieur au volume V du RPAC unique.

$$\tau_{cascade} = \frac{V_i}{D_v} = \frac{V/N}{D_v} = \frac{\tau_{réacteur\,unique}}{N}$$

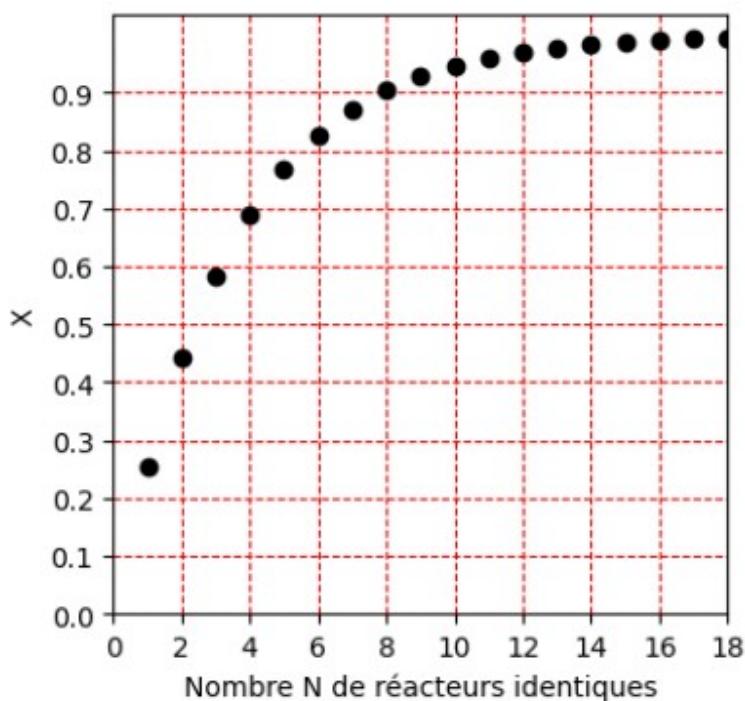
Raisonnons sur le flux molaire de l'espèce A à la sortie de chaque réacteur. Un tableau de flux permet d'exprimer le flux molaire en sortie du réacteur en fonction du flux molaire à l'entrée. D'autre part, l'étude menée sur le RPAC permet de relier le taux d'avancement au temps de passage dans chaque réacteur. Ainsi, comme les temps de passage sont identiques pour tous les réacteurs successifs, les taux de conversion s'expriment de façon semblable :

$$\begin{cases} F_A^{s,i} = F_A^{e,i} \cdot (1 - X_i) \\ X_i = \frac{k\tau_{cascade}}{1 + k\tau_{cascade}} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} F_{A,i} = F_{A,i-1} \cdot (1 - X_i) \\ 1 - X_i = \frac{1}{1 + k\tau_{cascade}} \end{cases} \Rightarrow F_{A,N} = F_{A,0} \cdot \left(\frac{1}{1 + k\tau_{cascade}} \right)^N$$

Le flux molaire en espèce A à la sortie du dernier réacteur s'exprime en fonction du flux d'entrée et du taux de conversion global $F_{A,N} = F_{A,0} \cdot (1 - X_{cascade})$ d'où l'expression du taux de conversion final :

$$X_{cascade} = 1 - \left(\frac{1}{1 + k\tau_{cascade}} \right)^N$$

Le tracé du taux de conversion en sortie de la cascade en fonction du nombre de réacteurs associés confirme la pertinence de ce type d'associations, même si les gains en termes de taux de conversion sont surtout importants dans les premiers réacteurs.



Correction

Application 1 :

Si la transformation se déroulait en système fermé, le bilan de matière s'écrirait :

	N_2	H_2	NH_3
$\dot{\xi} = 0$	$n_{1,0}$	$n_{2,0} = \frac{5}{2}n_{1,0}$	0
$\dot{\xi}$	$n_{1,0} - 2\xi$	$n_{2,0} - 3\xi$	2ξ
$X = \frac{2\xi}{n_{1,0}} \Rightarrow \xi = \frac{n_{1,0}}{2}X$	$n_{1,0}(1-X)$	$n_{1,0}\left(\frac{5}{2} - \frac{3}{2}X\right)$	$n_{1,0}X$

En travaillant avec des flux molaires, le bilan de flux s'écrit :

	N_2	H_2	NH_3
$\dot{\xi} = 0$	F_1^e	$F_2^e = \frac{5}{2}F_1^e$	0
$\dot{\xi}$	$F_1^e - 2\xi$	$F_2^e - 3\xi$	2ξ
$X = \frac{2\xi}{F_1^e} \Rightarrow \xi = \frac{F_1^e}{2}X$	$F_1^e(1-X)$	$F_1^e\left(\frac{5}{2} - \frac{3}{2}X\right)$	F_1^eX

Une conversion de 80 % du diazote signifie que $X = 0,8$, ce qui permet de déterminer les flux molaires :

$$F_{N_2}^s = F_1^s = 0,2 \times F_1^e = 4 \text{ mmol} \cdot \text{s}^{-1} \quad F_{H_2}^s = F_2^s = \left(\frac{5}{2} - \frac{3}{2} \times \frac{4}{5}\right) \times F_1^e = 26 \text{ mmol} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$F_{NH_3}^s = 0,8 \times F_1^e = 16 \text{ mmol} \cdot \text{s}^{-1} \quad F_{tot}^s = \sum_i F_i^s = 46 \text{ mmol} \cdot \text{s}^{-1}$$

La composition de sortie peut éventuellement être caractérisée par les fractions molaires des espèces en phase gaz, que l'on peut déduire de la comparaison des flux molaires. Enfin, on peut noter une non-conservation du flux molaire pour cette transformation car celui-ci passe de $70 \text{ mmol} \cdot \text{s}^{-1}$ à $46 \text{ mmol} \cdot \text{s}^{-1}$, ce qui est cohérent avec une diminution du nombre d'entités en phase gaz d'après l'équation de réaction.

$$x_{N_2}^s = \frac{F_{N_2}^s}{F_{tot}^s} = 0,08 \quad x_{H_2}^s = \frac{F_{H_2}^s}{F_{tot}^s} = 0,57 \quad x_{NH_3}^s = \frac{F_{NH_3}^s}{F_{tot}^s} = 0,35$$