

# Procédés industriels continus : aspects thermodynamiques

## Plan du chapitre

- I. Rappel : Influence des effets thermiques sur la cinétique en système Fermé
  - I.1. aspect thermodynamique
  - I.2. couplage thermodynamique-cinétique
  - I.3. intégration numérique
- II. Étude thermique d'un RCPA
  - II.1. Application du premier principe de la thermodynamique
  - II.2. Fonctionnement adiabatique
- III. Stabilité thermique d'un réacteur
  - III.1. mise en route d'un rPAC avec plusieurs points de fonctionnement
  - III.2. Fonctionnement en présence d'un flux thermique
  - III.3. Conséquences sur la sécurité des installations

Le chapitre précédent a été traité dans l'hypothèse d'un fonctionnement isotherme du réacteur ce qui a permis de traiter la constante de vitesse comme une... constante. D'un point de vue pratique, cela suppose une thermorégulation du milieu réactionnel avec compensation ou évacuation des transferts thermiques mis en jeu lors de la transformation chimique si elle est exothermique ou endothermique. Envisageons cette fois que la température varie au cours de la transformation. Nous utiliserons une hypothèse d'adiabaticité pour mener cette étude.

## I. Rappel : Influence Des Effets Thermiques Sur La Cinétique En Système Fermé

### I.1. Aspect Thermodynamique

Les effets thermiques en système fermé ont déjà été traités dans le cours de thermodynamique appliquée aux systèmes chimiques. Les prévisions ont été faites dans le cas d'un système entièrement calorifugé, ce qui permet de considérer la transformation comme adiabatique.

Dans ce cadre, si la transformation chimique n'est pas athermique, une évolution d'avancement entraîne une évolution de température, et dès lors, une variation de la constante de vitesse tout au long de la transformation. Pour relier les variations de température et d'avancement, une utilisation conjointe du premier principe et de la loi de vitesse est nécessaire.

Reprenons le cas de l'hydrolyse de l'épichlorhydrine (notée A) utilisée comme exemple dans le chapitre précédent. L'enthalpie standard de réaction est de l'ordre de  $-40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  : la transformation est exothermique. L'équation de réaction modélisant la transformation peut se mettre sous la forme  $A + H_2O = D$  où D représente le diol formé.

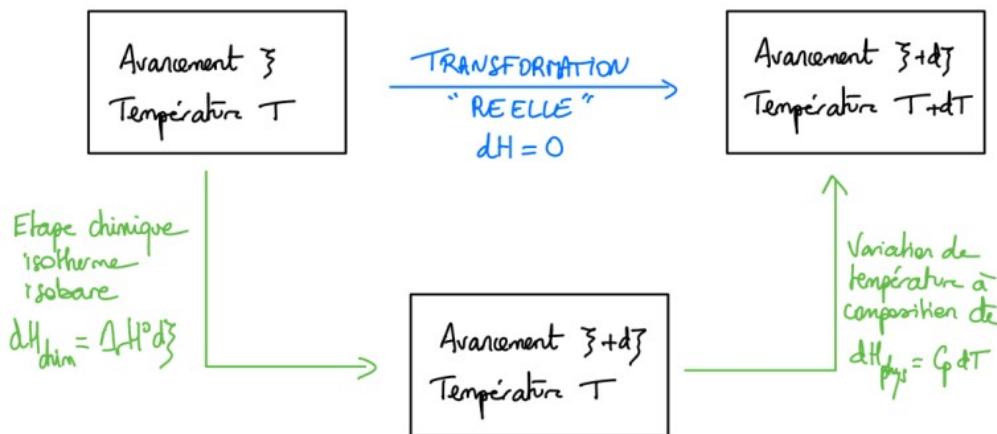
	$A$	$H_2O$	$D$
$\xi = 0$	$n_0$	excès	0
$\xi$	$n_0 - \xi$	excès	$\xi$
$X = \xi/n_0$	$n_0(1 - X)$	excès	$n_0X$

Lors d'une variation infinitésimale de l'avancement  $d\xi$ , la température varie de  $dT$ .

#### Modélisation forte : évolution adiabatique

L'application du premier principe de la thermodynamique en condition isobare, adiabatique et sans travail utile permet d'écrire :  $dH = \delta Q + \delta W_u = 0$ .

L'enthalpie étant une fonction d'état, sa variation ne dépend pas du chemin suivi. Celle-ci peut être calculée sur un chemin fictif au cours duquel les variations de température et d'avancement sont décorrélées. Le chemin fictif proposé consiste d'abord en une transformation chimique isotherme ( $\xi$  varie,  $T$  constante), puis en une variation de température à composition fixée ( $\xi$  varie,  $T$  constante).



$$dH = \Delta_r H^\circ \cdot d\xi + C_p \cdot dT = 0$$

$$\frac{dT}{d\xi} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{C_p}$$

La valeur de l'enthalpie standard de réaction est supposée constante tout au long de la transformation. La capacité thermique du système (grandeur extensive) dépend de la capacité thermique du réacteur et de celles des différentes espèces chimiques constituant le milieu. L'eau étant le solvant, et à ce titre, largement majoritaire, on considérera que la capacité thermique du système s'identifie à sa contribution.

$$C_p = C_{p,\text{réacteur}} + C_{p,H_2O} + C_{p,A} + C_{p,D} + \dots \approx C_{p,H_2O} = m_{H_2O} \cdot c_{H_2O}$$

Le lien entre variation de température et variation d'avancement est déterminé par intégration, le terme  $J_m$  représentant la variation maximale de température par mole d'avancement, en condition adiabatique. Ainsi, plus la capacité thermique du système est grande, plus les variations de température sont faibles.

$$\frac{dT}{d\xi} = \frac{-\Delta_r H^0}{m_{H_2O} \cdot c_{H_2O}} \implies T(\xi) = T_0 - \frac{\Delta_r H^0}{m_{H_2O} \cdot c_{H_2O}} \xi \implies T(\xi) = T_0 + J_m \cdot \xi$$

## I.2. Couplage Thermodynamique-cinétique

La transformation étudiée est d'ordre apparent 1 avec une loi de vitesse de la forme  $r = k(T)[A]$ . La dépendance de la constante de vitesse avec la température peut être modélisée par la loi d'Arrhenius  $k(T) = k_0 \cdot e^{-\frac{Ea}{RT}}$ .

Pour cette transformation, les valeurs du facteur pré-exponentiel  $k_0$  et de l'énergie d'activation  $Ea$  ont été mesurées par une étude en réacteur fermé :  $k_0 = 2 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$  et  $Ea = 75 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . La loi de vitesse conduit à écrire :

$$r = -\frac{d[A]}{dt} = k(T)[A] \implies -\frac{1}{V} \frac{d(n_0 - \xi)}{dt} = k(T) \frac{n_0 - \xi}{V} \implies \frac{d\xi}{dt} = k(T) \cdot (n_0 - \xi) dt$$

En condition isotherme, l'intégration de l'équation différentielle est aisée car la constante de vitesse est constante.

En condition adiabatique, la température varie avec l'avancement selon  $T(\xi) = T_0 + J_m \cdot \xi$ . L'intégration de cette équation différentielle devient... sportive, et nécessite, à ce titre, l'utilisation d'une méthode numérique.

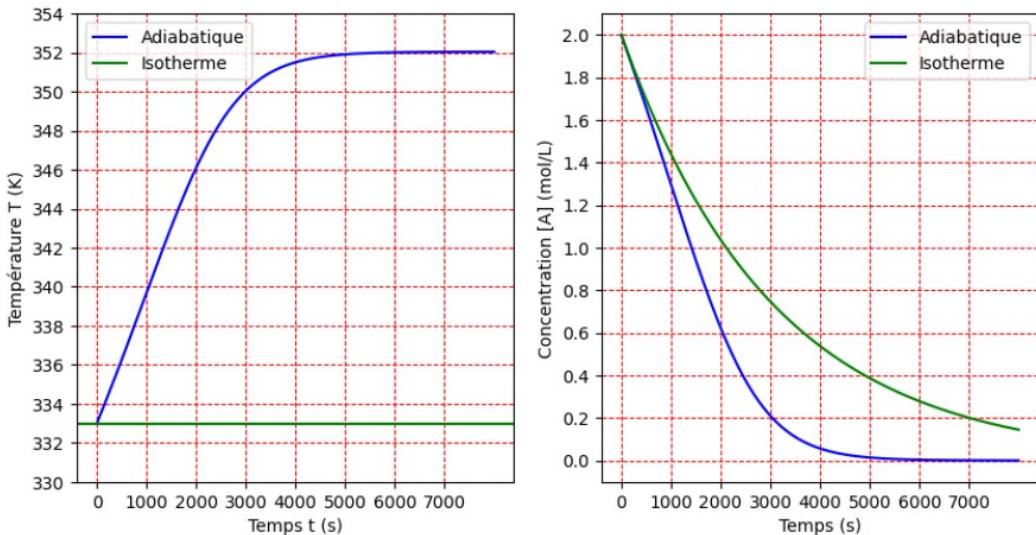
$$k(T) = k_0 \cdot e^{-\frac{Ea}{RT}} \implies \frac{d\xi}{dt} = k_0 \cdot (n_0 - \xi) \cdot e^{-\frac{Ea}{RT}}$$

## I.3. Intégration Numérique

Considérons que la température initiale est de 60 °C, avec une concentration initiale d'épichlorhydrine de 2 mol·L<sup>-1</sup> dans un réacteur fermé parfaitement agité contenant 100 mL de solution.

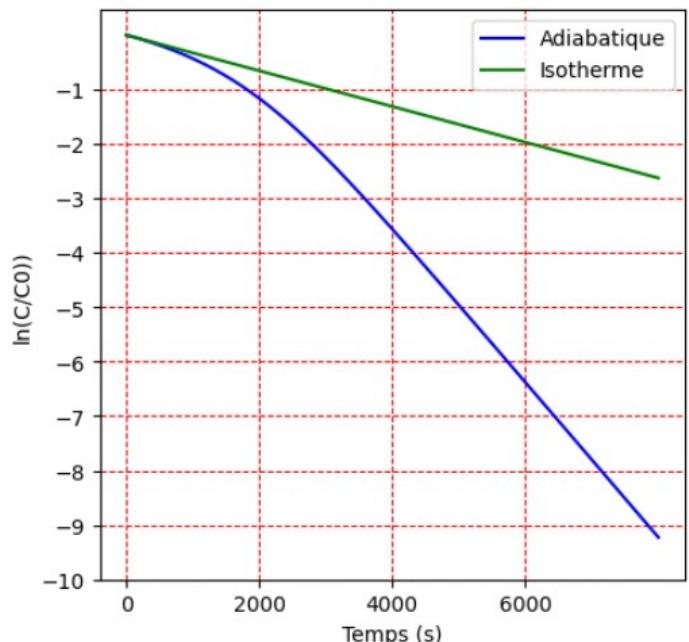
Les graphiques montrent qu'en condition adiabatique, la température augmente d'environ 20 °C dans le réacteur. Cette valeur est cohérente avec celle de  $J_m = 95 \text{ K} \cdot \text{mol}^{-1}$ , pour un avancement maximal  $\xi_{\max} = C_0 V = 0,2 \text{ mol}$ .

Cette augmentation de température entraîne une augmentation de la vitesse de l'ouverture de l'épichlorhydrine : la concentration s'approche donc plus rapidement de l'asymptote  $[A] = 0$ .



Si la température est constante, la courbe  $\ln(C/C_0) = f(t)$  est censée être linéaire pour une réaction d'ordre apparent 1. Cependant, si la température varie, cette courbe n'est plus linéaire.

Ceci illustre l'impossibilité de valider une loi cinétique d'ordre 1 en système fermé si la température n'est pas maintenue constante. L'absence de thermorégulation efficace empêche la mesure effective des paramètres cinétiques (facteur pré-exponentiel, énergie d'activation) pour une loi de vitesse donnée.



#### Étapes d'une étude couplant cinétique et thermodynamique

1. Mise en relation de la température et de l'avancement par application du premier principe,
2. Utilisation d'un bilan de matière exploitant la loi de vitesse pour caractériser l'évolution de l'avancement au cours du temps.
3. Intégration des équations différentielles obtenues.

## **II. Étude Thermique D'un RCPA**

### **II.1. Application Du Premier Principe De La Thermodynamique**

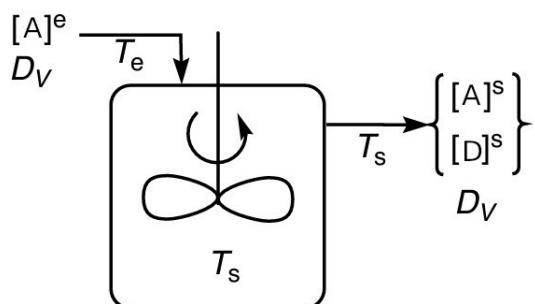
Reprendons l'étude de l'hydrolyse de l'épichlorhydrine (notée A) dans le cas où le réacteur est ouvert (RPAC) et qu'il fonctionne en régime stationnaire.

#### Tableau de flux

La première chose à faire est de dresser un tableau d'avancement. La transformation est modélisée par la réaction  $A + H_2O \rightarrow D$  (l'eau, solvant, est supposée en large excès :

son flux molaire à travers le réacteur n'est pas modifié).

	A	H <sub>2</sub> O	D
$\xi=0$	$D_A^e$	$D_{H_2O}^e$	0
$\xi$	$D_A^e - \xi$	$D_{H_2O}^e = D_{H_2O}^s$	$\xi$
$X = \xi / D_A^e$	$D_A^e (1-X)$	$D_{H_2O}^e = D_{H_2O}^s$	$D_A^e \cdot X$



### Application du premier principe en système ouvert

Nous allons appliquer le premier principe de la thermodynamique sur un système élémentaire (S) de volume dV entrant dans le réacteur entre t et t+dt. Comme le liquide est supposé incompressible, ce même volume sort du réacteur un peu plus tard mais sa composition et sa température ont été modifiées.

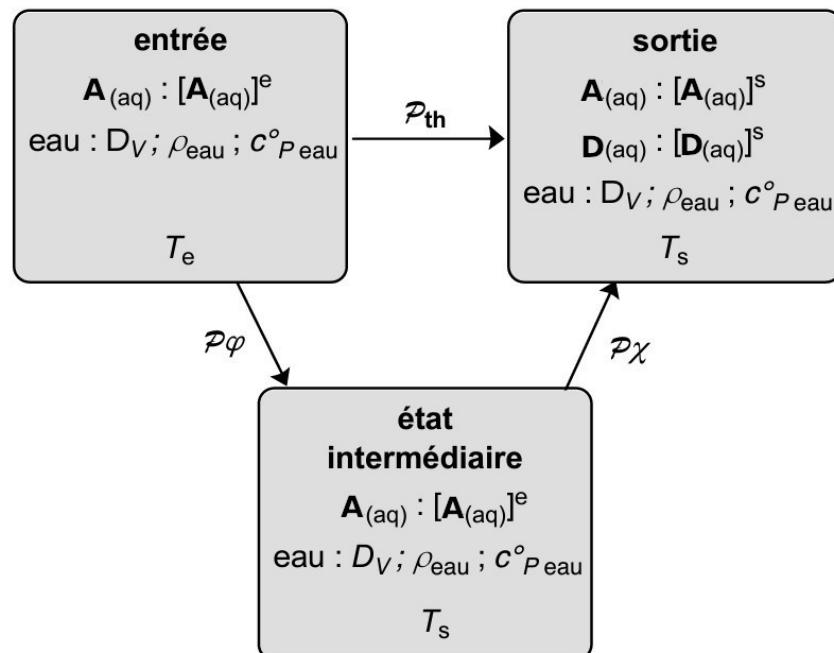
Pour une phase condensée subissant une transformation infinitésimale monobare **sans travail autre que celui des forces de pression**, le premier principe s'écrit  $dH = \delta Q$  où  $\delta Q$  est le transfert thermique algébriquement reçu par le système lors de son transit dans le réacteur. En introduisant la puissance thermique  $P_{th} = \delta Q/dt$ , le premier principe se ré-écrit sous la forme :  $\frac{dH}{dt} = P_{th}$

## Contributions physique et chimique aux variations d'enthalpie

Comme l'enthalpie est une **fonction d'état**, sa variation est indépendante du chemin suivi. On peut donc considérer un **chemin fictif** lors de l'évolution du système qui se compose de deux étapes:

- **échauffement isobare** du système initial de  $T_e$  à  $T_s$  (étape physique);
- **transformation isotherme** et isobare des réactifs à  $T_s$  (étape chimique).

On a donc :



### • Étape physique :

En assimilant la capacité thermique de la solution contenant réactifs et produits à celle de l'eau pure et en introduisant la capacité thermique massique à pression constante de l'eau  $c_{p,eau}^0$  on a :  $dH_\varphi = \int_{T_e}^{T_s} dm_{eau}^e \cdot c_{p,eau}^0 \cdot dT$

Dans l'hypothèse où la capacité thermique massique de l'eau dépend peu de la température, on a :  $dH_\varphi \approx dm_{eau}^e \cdot c_{p,eau}^0 \cdot (T_s - T_e)$

En introduisant le débit volumique  $D_v$  et la masse volumique de l'eau  $\rho_{eau}$ , on exprime  $P_\varphi$ :

$$P_\varphi = \frac{dm_{eau}^e}{dt} \cdot c_{p,eau}^0 \cdot (T_s - T_e) = D_v \cdot \rho_{eau} \cdot c_{p,eau}^0 \cdot (T_s - T_e)$$

### • Étape chimique:

En notant  $\Delta_r H^0(T)$  **l'enthalpie standard de la réaction** (supposée indépendante de la température dans l'approximation d'Ellingham), on a :

$$dH_\chi = \Delta_r H^0 \cdot d\xi \implies P_\chi = \Delta_r H^0 \cdot \frac{d\xi}{dt}$$

Or la vitesse de la réaction est donnée par :  $v = \frac{1}{V} \cdot \frac{d\xi}{dt} \implies P_x = \Delta_r H^0 \cdot v \cdot V$

Le bilan de matière s'écrit ici en introduisant le taux de conversion :

$$\begin{aligned} v \cdot V &= Dv \cdot [A_{(aq)}]^e - Dv \cdot [A_{(aq)}]^s = Dv [A_{(aq)}]^e - Dv [A_{(aq)}]^e \cdot (1-X) = Dv \cdot X [A_{(aq)}]^e \\ &\implies P_x = \Delta_r H^0 \cdot D_v \cdot X \cdot [A_{(aq)}]^e \end{aligned}$$

Le premier principe exprimé en puissance s'écrit donc :

$$P_{th} = D_v \cdot \rho_{eau} \cdot c_{p,eau}^0 \cdot (T_s - T_e) + \Delta_r H^0 \cdot D_v \cdot X \cdot [A_{(aq)}]^e \quad (\text{équation « thermochimique »})$$

## II.2. Fonctionnement Adiabatique

Lorsque le réacteur est **calorifugé**, on peut considérer que la transformation subie par le système (S) est **adiabatique**, si bien que  $P_{th} = 0$ . Ainsi :

$$0 = \rho_{eau} \cdot c_{p,eau}^0 \cdot (T_s - T_e) + \Delta_r H^0 \cdot X \cdot [A_{(aq)}]^e \quad (\text{équation « thermochimique »})$$

La détermination de T, n'est pas triviale car X dépend aussi de  $T_s$  selon la formule (valable pour une réaction d'ordre 1) :

$$X = \frac{k_0 \cdot e^{\frac{-Ea}{RT} \cdot \tau}}{1 + k_0 \cdot e^{\frac{-Ea}{RT} \cdot \tau}} \quad (\text{équation « cinétique »})$$

Il est possible de reporter l'expression de X de l'équation « cinétique » dans l'équation « thermochimique » pour trouver X, et T, mais une **RÉSOLUTION GRAPHIQUE** est plus instructive.

Ainsi nous allons :

- porter sur un même graphe les deux courbes donnant X en fonction de T issues des équations « cinétique » et « thermochimique » :

$$X = \frac{k_0 \cdot e^{\frac{-Ea}{RT} \cdot \tau}}{1 + k_0 \cdot e^{\frac{-Ea}{RT} \cdot \tau}} \quad \text{et} \quad X = \frac{-\rho_{eau} \cdot c_{p,eau}^0 \cdot (T - T_e)}{\Delta_r H^0 \cdot [A_{(aq)}]^e}$$

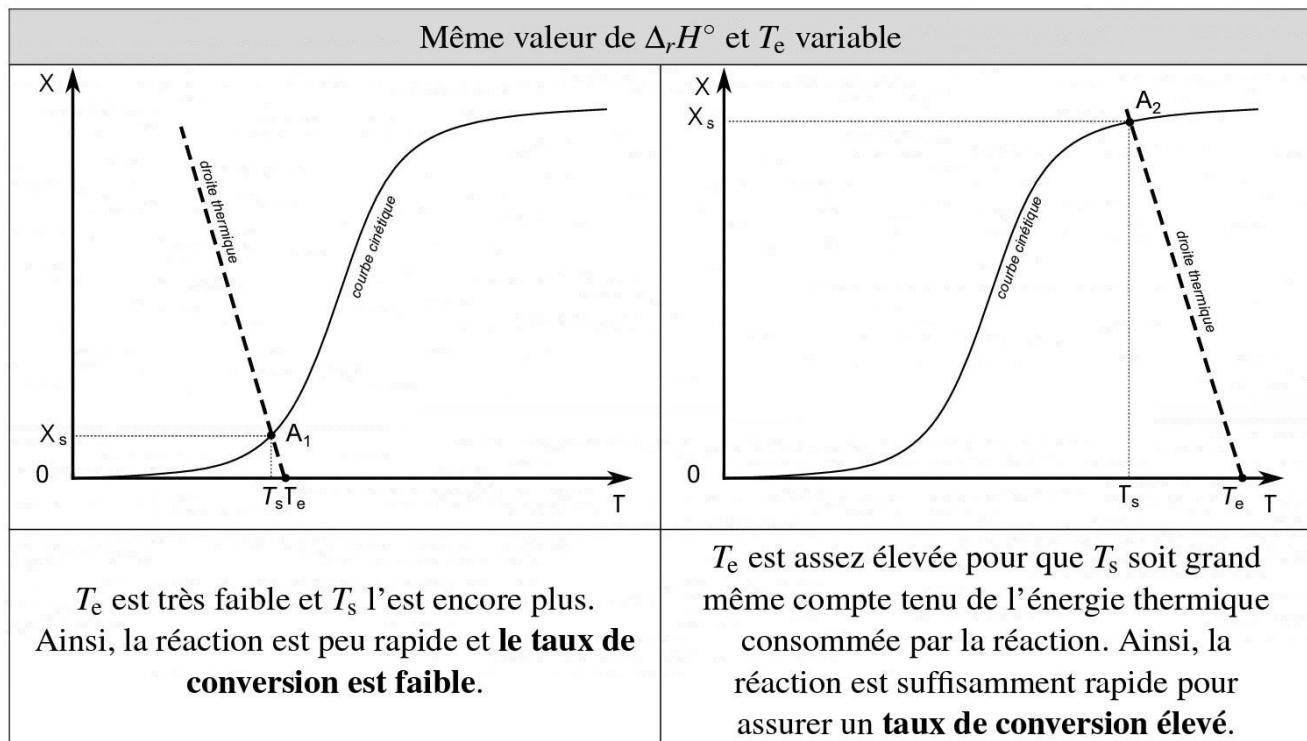
- déterminer les coordonnées du ou des point(s) d'intersection ( $X_s$ ,  $T_s$ ) des deux courbes (point(s) de fonctionnement).

Transformation endothermique  $\Delta_rH^0 > 0$

La courbe  $X_{th}(T)$  est une **droite de pente**  $\frac{-\rho_{eau} \cdot C_{P,eau}^0}{\Delta_r H^0 \cdot [A_{(aq)}]^e}$  et d'abscisse à l'origine  $T_e$ .

Pour une transformation endothermique, la pente est **négative**. C'est principalement la valeur de  $T_e$  qui détermine celle du taux de conversion en sortie  $X_s$ .

Dans tous les cas, la température en sortie de réacteur est inférieure à celle en entrée car de l'énergie thermique est consommée par la réaction chimique.



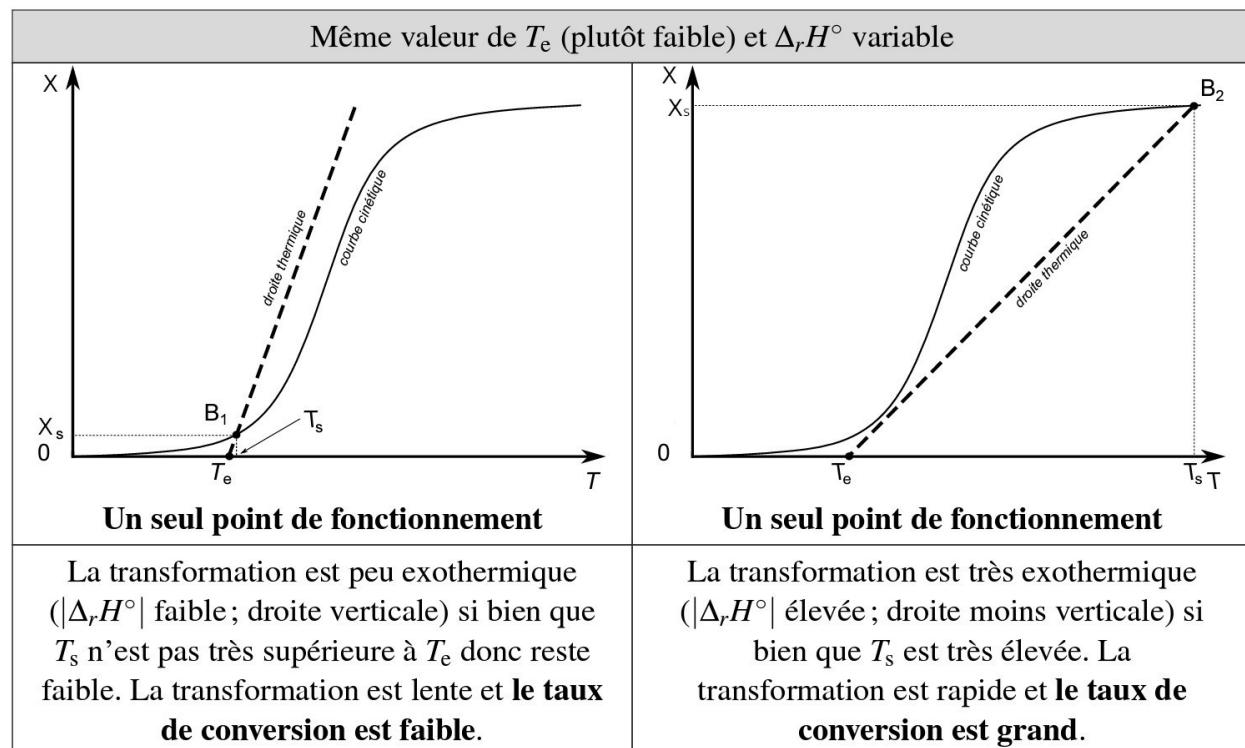
Remarque: Si on augmente  $\Delta_rH^0$  à  $T_e$  fixe, la droite est moins verticale. On observe une diminution de  $T_s$  (due à une transformation plus endothermique) et de  $X_s$  (due à une transformation plus lente).

Transformation exothermique  $\Delta_rH^0 < 0$

La pente de la droite est **positive**. Dans tous les cas, la température de sortie est supérieure à la température d'entrée du fait du **transfert thermique libéré** par la réaction chimique.

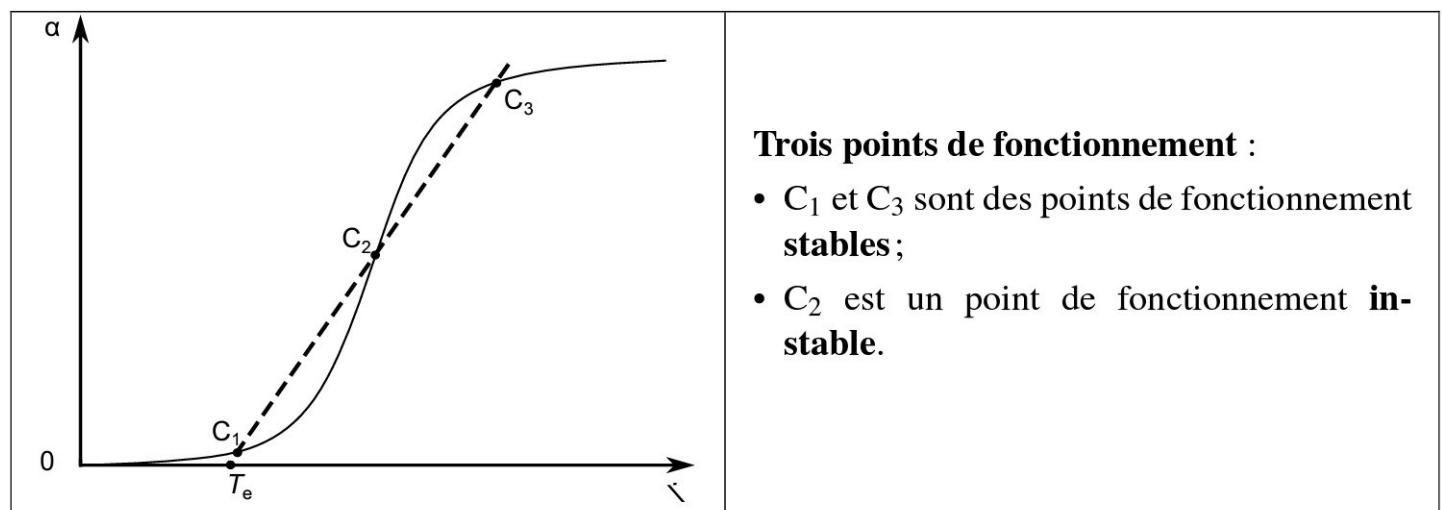
Cependant, deux cas de figure assez différents sont à considérer selon qu'il y a un **seul** ou **plusieurs point(s) de fonctionnements possible(s)**.

- La droite thermique coupe une seule fois la courbe cinétique :



*Remarque: Une valeur élevée de  $T_e$  conduit toujours à un grand taux de conversion car la valeur de  $T$ , est encore plus élevée.*

- La droite thermique coupe trois fois la courbe cinétique :



Le point  $C_2$  est instable car si la température augmente (respectivement diminue) légèrement à partir de ce point, le système évolue spontanément vers le point  $C_3$  (respectivement  $C_1$ ). Pour le montrer, on peut relier les fonctions acin ( $T$ ) et  $\dot{\alpha}$  ( $T$ ) aux puissances  $P_x(T)$  et  $P_{\dot{\alpha}}(T)$ .

$$|P_x(T)| = |\Delta_r H^0| \cdot V \cdot v(T) = |\Delta_r H^0| \cdot Dv \cdot \tau \cdot v(T)$$

Or, on a montré que  $v(T) = k(T) \cdot [A_{(aq)}]^s = k(T) \cdot \frac{[A_{(aq)}]^e}{1 + k(T) \cdot \tau}$

$$\Rightarrow |P_x(T)| = Dv \cdot |\Delta_r H^0| \cdot \tau \cdot k(T) \cdot \frac{[A_{(aq)}]^e}{1 + k(T) \cdot \tau} = Dv \cdot |\Delta_r H^0| \cdot [A_{(aq)}]^e \cdot \frac{k(T) \cdot \tau}{1 + k(T) \cdot \tau} = Dv \cdot |\Delta_r H^0| \cdot [A_{(aq)}]^e X_{cin}$$

De plus,  $P_{\dot{\alpha}}(T) = D_v \cdot \rho_{eau} \cdot c_{p,eau}^0 (T - T_e)$  et l'équation thermochimique permet de déduire que :  $|P_{\dot{\alpha}}(T)| = D_v \cdot |\Delta_r H^0| \cdot [A_{(aq)}]^e \cdot X_{th}$

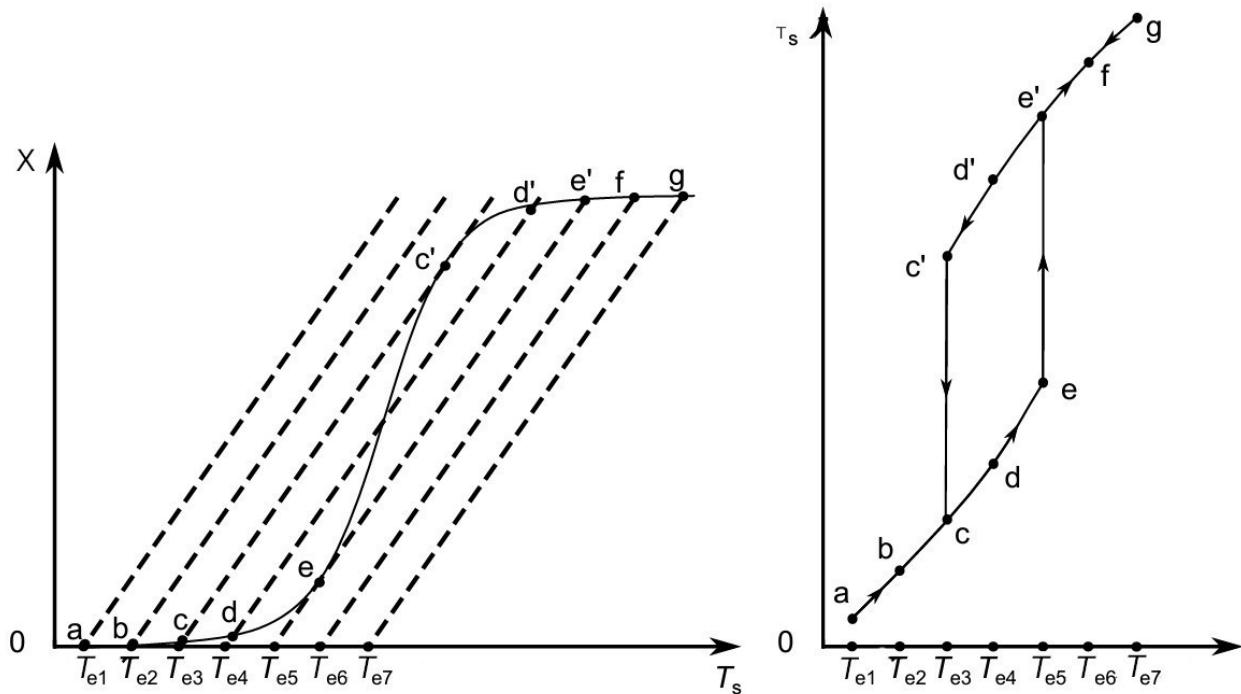
Au niveau du point  $C_2$ , lorsque la température augmente, la fonction  $X_{cin}(T)$  augmente plus vite que  $X_{th}(T)$ . Ainsi, la puissance libérée par la réaction chimique augmente plus vite que la puissance transférée au fluide. La température continue donc à augmenter jusqu'à ce que le système atteigne le point  $C_3$ . Ce point est stable ( $P_x$  augmente moins vite que quand  $T$  augmente) : il est analogue au point  $B_2$  et présente un taux de conversion élevé.

De manière symétrique, si la température diminue à partir de  $C_2$ , la puissance libérée par la réaction chimique diminue plus vite que la puissance transférée au fluide et la température continue à diminuer. Le système atteint  $C_1$ , point stable analogue à  $B_1$ .

### III. Stabilité Thermique D'un Réacteur

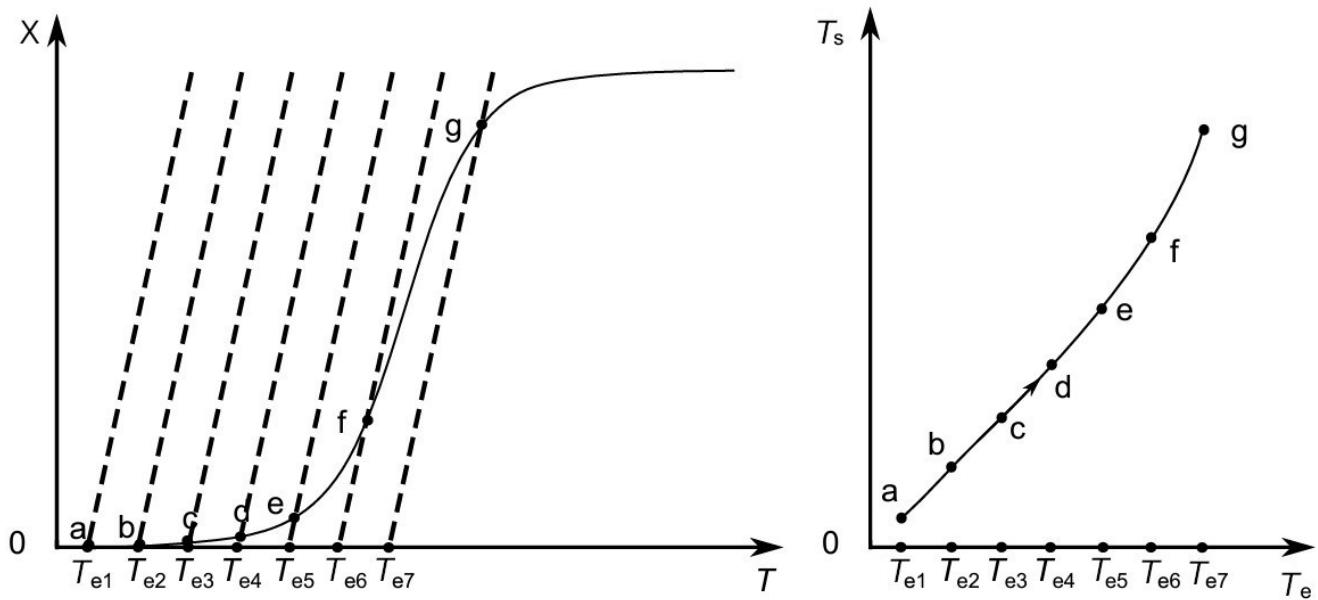
#### III.1. Mise En Route D'un RPAC Avec Plusieurs Points De Fonctionnement

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



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

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



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

### III.2. Fonctionnement En Présence D'un Flux Thermique

Lorsque  $P_{th} \neq 0$ , le bilan thermochimique peut se mettre sous la forme :

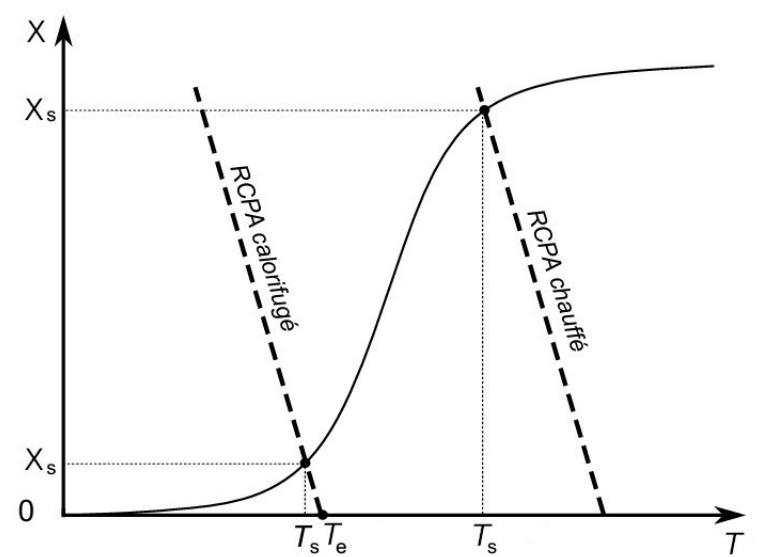
$$X = \frac{P_{th}}{D_V \cdot \Delta_r H^0 \cdot [A_{(aq)}]^e} - \frac{\rho_{eau} \cdot C_p^0, eau}{\Delta_r H^0 \cdot [A_{(aq)}]^e} \cdot (T - T_e)$$

Selon que la transformation est **endothermique** ou **exothermique**, on choisit de mettre en place un flux thermique visant à **réchauffer** ou à **refroidir** le réacteur.

#### *Transformation endothermique*

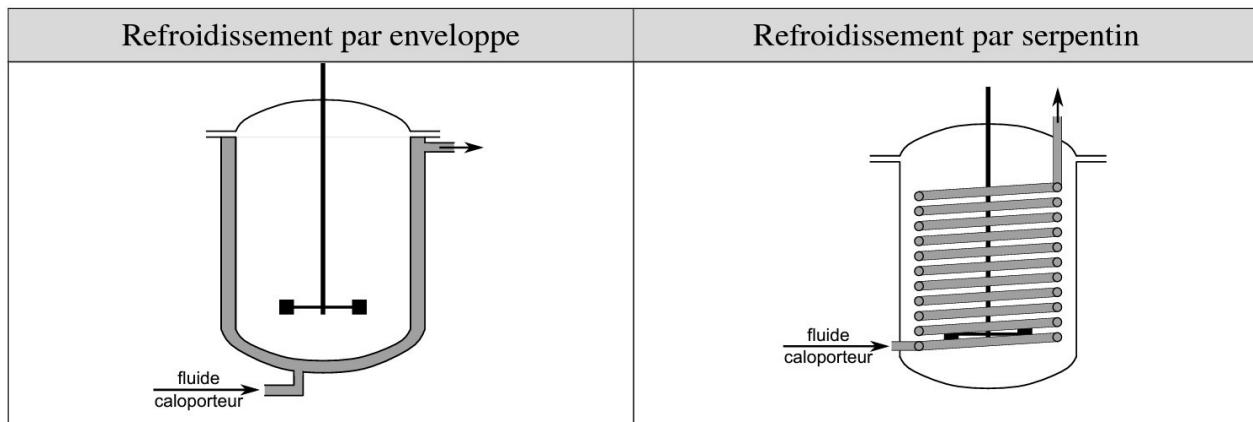
Un apport d'énergie thermique est nécessaire pour compenser l'énergie consommée par la réaction chimique et atteindre ainsi un taux de conversion élevé. Cela peut être réalisé au moyen d'un système de résistance chauffante de puissance  $P_{th} = RI^2$  où R est la résistance et I l'intensité efficace du courant qui la traverse (effet Joule).

La courbe  $X_{th}(T)$  est alors décalée vers la droite ce qui augmente le taux de conversion.



### Transformation exothermique

Pour éviter les phénomènes d'emballement thermique, il est possible d'évacuer une partie de l'énergie thermique produite par la transformation. Pour cela, le réacteur est mis en contact avec un système de refroidissement qui génère un flux thermique de type **conducto-convectif**. Le **système de refroidissement** peut être une **enveloppe** placée autour du réacteur et contenant un **fluide caloporeur** ou un **serpentin** passant au travers du réacteur contenant le même type de liquide.



Le flux thermique peut alors s'écrire sous la forme :  $P_{th} = -hS(T - T_0)$

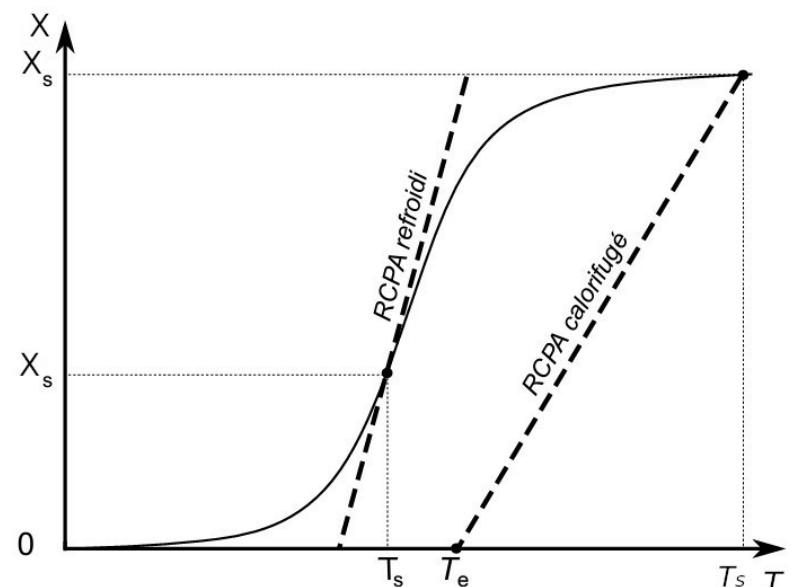
où  $h$  est le **coefficent de transfert conducto-convectif** (en  $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ ),  $S$  la surface d'échange (en  $\text{m}^2$ ),  $T$  la température du réacteur et  $T_0$  la température du fluide caloporeur.

Le bilan thermochimique peut alors se mettre sous la forme :

$$X_{th} = \frac{-h \cdot S \cdot (T - T_0)}{D_V \cdot \Delta_r H^0 \cdot [A_{(aq)}]^e} - \frac{\rho_{eau} \cdot c_{P,eau}^0}{\Delta_r H^0 \cdot [A_{(aq)}]^e} \cdot (T - T_e)$$

$$\rightarrow X_{th} = - \left( \frac{h \cdot S}{D_V} + \rho_{eau} \cdot c_{P,eau}^0 \right) \cdot \frac{T}{\Delta_r H^0 \cdot [A_{(aq)}]^e} + \frac{h \cdot S \cdot T_0}{D_V \cdot \Delta_r H^0 \cdot [A_{(aq)}]^e} + \frac{\rho_{eau} \cdot c_{P,eau}^0 \cdot T_e}{\Delta_r H^0 \cdot [A_{(aq)}]^e}$$

La pente de la droite  $X_{th}(T)$  est donc plus forte et l'abscisse à l'origine décalée. Sur l'exemple ci-contre, la transformation en réacteur calorifugé présente une température de sortie très haute et une conversion égale à 1 le risque d'emballement est grand. Lorsque le réacteur est refroidi, la température de sortie est beaucoup plus raisonnable pour une conversion correcte.



### **III.3. Conséquences Sur La Sécurité Des Installations**

Les variations brutales de température sont potentiellement dangereuses, notamment dans le sens d'une augmentation. La vitesse de réaction est brutalement augmentée. L'énergie massivement libérée à cette occasion est susceptible d'entraîner un emballement du système.

En ne contrôlant pas cette augmentation de température, d'autres transformations chimiques, jusque-là contenues, peuvent débuter, ce qui est d'autant plus problématique si ces transformations sont exothermiques.

Les installations industrielles doivent être conçues pour éviter ou limiter ces variations brutales de température. Une thermorégulation efficace s'impose, par circulation d'un liquide réfrigérant par exemple.

De manière générale, les réacteurs industriels font l'objet d'une surveillance continue de la température et d'un contrôle permanent des systèmes de thermorégulation afin de mettre en sécurité les installations, les personnels et les populations résidant autour de ces usines.