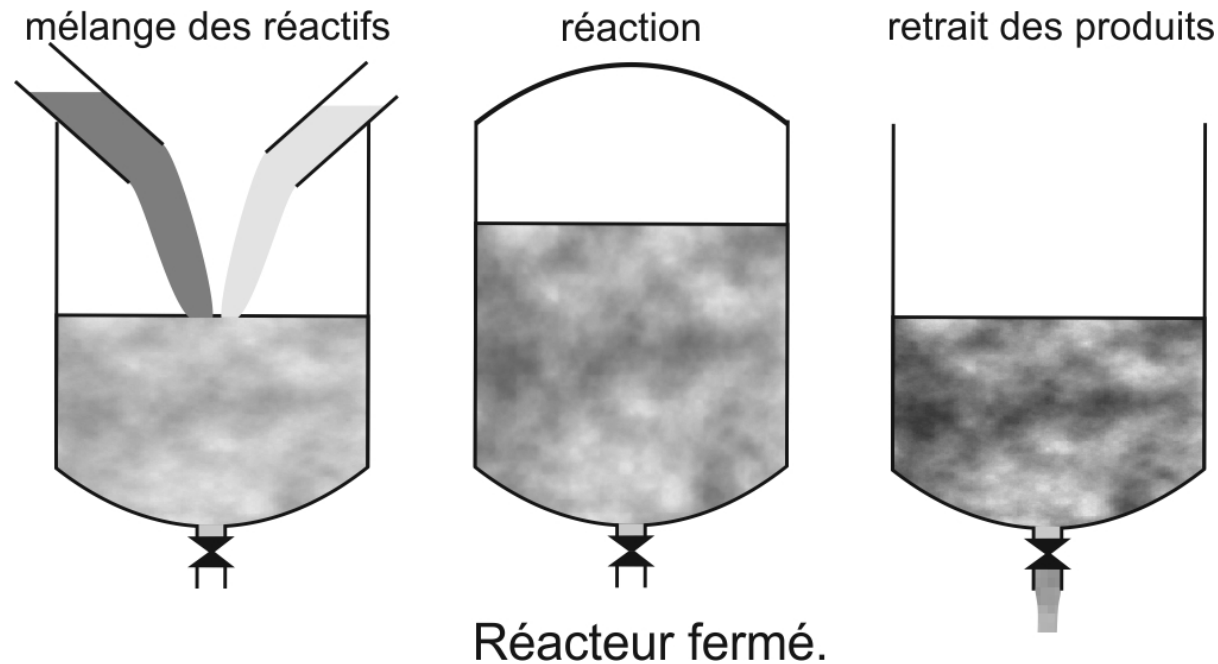


PROCÉDÉS INDUSTRIELS CONTINUS

1. PRINCIPE

1.1 Protocoles discontinus (réacteur fermé)

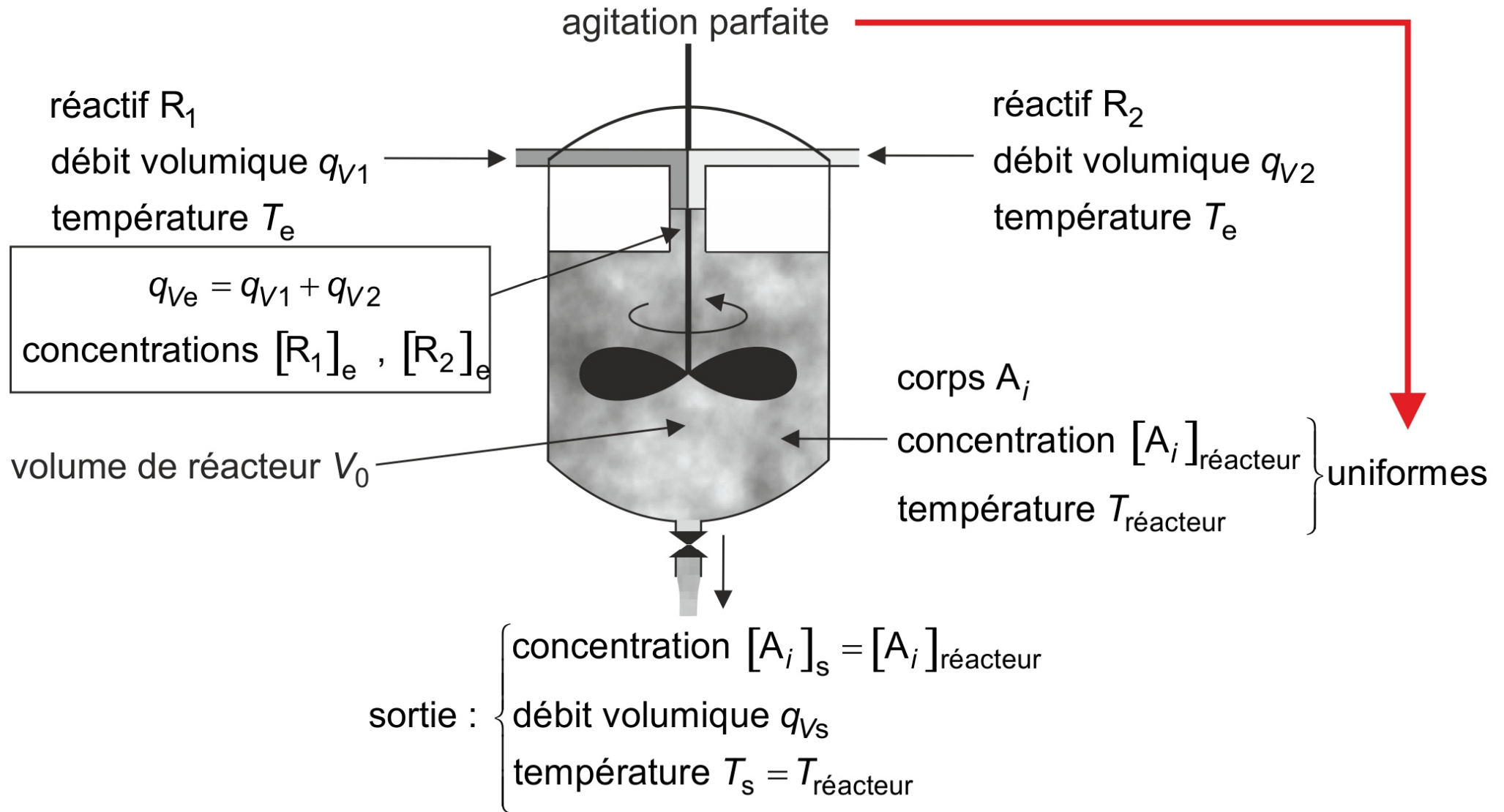


utilisés à l'échelle du labo (lycée, pharmacie, recherche) pour des *petites* quantités produites

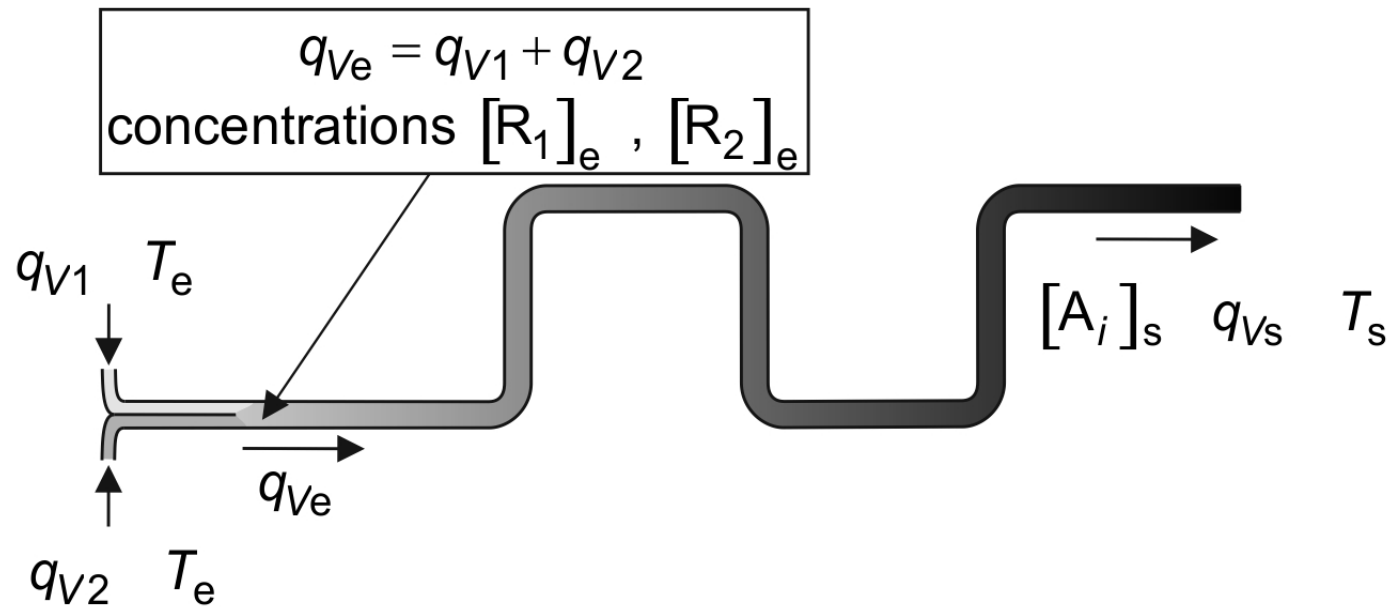
à l'échelle industrielle, présente des inconvénients :

- beaucoup de manutention
- manque de constance de la qualité des produits
- faible rendement énergétique

1.2 Protocoles discontinus (réacteur ouvert)



R.P.A.C Réacteur Parfaitement Agité Continu



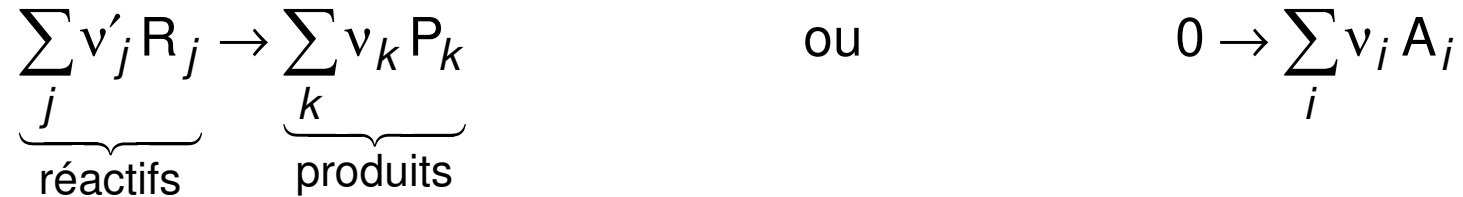
R.P Réacteur Piston (ne convient pas s'il y a des composés solides)

avantage des protocoles continus :

- moins de manutention
- qualité des produits constante
- meilleur rendement énergétique
- meilleur taux de conversion des réactifs

1.3 Réactions chimiques dans le réacteur

une seule réaction supposée irréversible (totale) d'avancement molaire ξ :



s'il y a des corps inertes, on les affecte d'un coefficient stœchiométrique nul

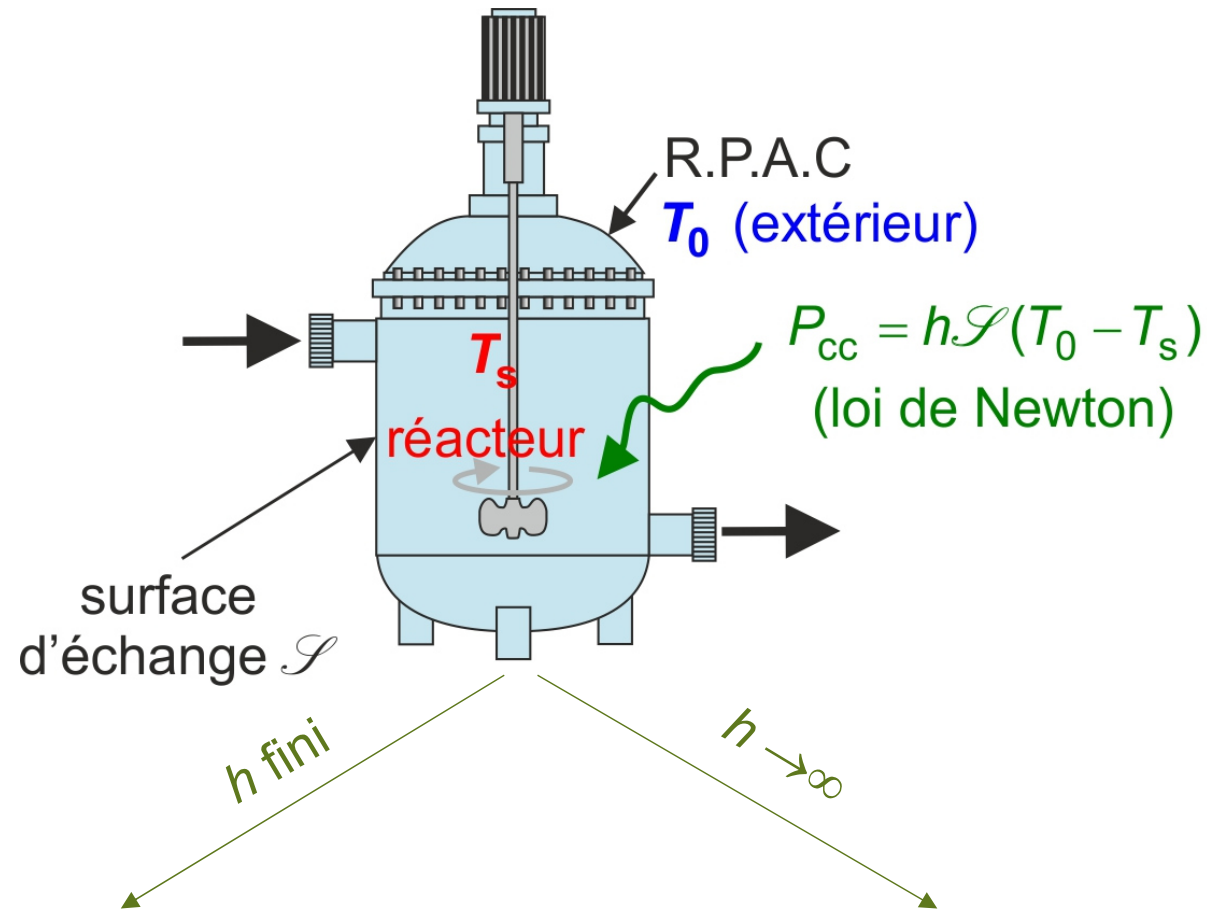
on suppose que les réactifs et les produits sont sous phase liquide ou gazeuse

1.4 Choix des paramètres pour les protocoles continus

paramètres $[R_i]_e$, q_{Ve} , T_s (qui dépend entre autres de T_e), pression p_s :

- **thermo** : rendement acceptable
- **cinétique** : « temps de passage » raisonnable

T_s ?



T_s dépend de la réaction (endothermique, exothermique) ; exemple : $h = 0$ (réacteur calorifugé)

$T_s = T_0$ (réacteur « isotherme »)

2. RÉACTEUR PARFAITEMENT AGITÉ CONTINU (R.P.A.C) EN RÉGIME STATIONNAIRE

2.1 Bilan de quantité de matière

- flux molaires ($\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$)

$$F_{ie} = \frac{\delta n_{ie}}{dt} \geq 0$$

flux entrant

$$F_{is} = \frac{\delta n_{is}}{dt} \geq 0$$

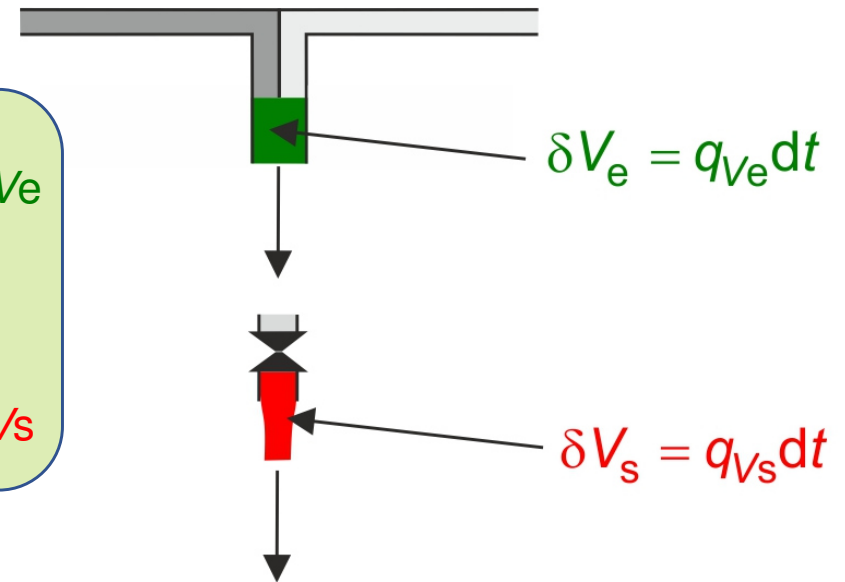
flux sortant

soit $F_{ie} = \frac{\delta n_{ie}}{\delta V_e} \cdot \frac{\delta V_e}{dt} \Rightarrow$

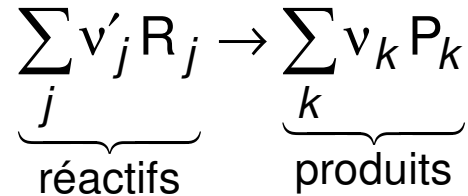
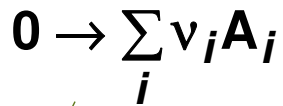
$$F_{ie} = [A_i]_e \cdot q_{Ve}$$

soit $F_{is} = \frac{\delta n_{is}}{\delta V_s} \cdot \frac{\delta V_s}{dt} \Rightarrow$

$$F_{is} = [A_i]_s \cdot q_{Vs}$$



- débits molaires ($\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$) produits ou consommés par la réaction



$$D_i = \frac{\delta n_i^p}{dt} \text{ (algébrique)}$$

$$D_j = \frac{\delta n_j^p}{dt} = -\frac{\delta n_j^c}{dt} \leq 0 \text{ (réactifs)}$$

$$D_k = \frac{\delta n_k^p}{dt} \geq 0 \text{ (produits)}$$

δn_i^p nombre de mol de $\mathbf{A}_i$
produites pendant dt

$\delta n_j^c \geq 0$ nombre de mol de réactif $\mathbf{R}_j$
consommées pendant dt

$\delta n_k^p \geq 0$ nombre de mol de réactif $\mathbf{P}_k$
produites pendant dt

$$0 \rightarrow \sum_i \nu_i A_i \text{ avancement } d\xi \text{ pendant } dt \Rightarrow \delta n_i^p = \nu_i \cdot d\xi$$

le volume V_0 du réacteur est constant en régime stationnaire $\Rightarrow$ vitesse volumique pour un réacteur parfaitement agité :

$$v = \frac{1}{V_0} \cdot \frac{d\xi}{dt} \Rightarrow D_i = \frac{\delta n_i^p}{dt} = \nu_i \cdot \frac{d\xi}{dt} = V_0 \cdot \nu_i \cdot v$$

mol · L⁻¹ · s⁻¹

$$D_i = V_0 \cdot \nu_i \cdot v \quad \text{avec } v = v_s \text{ vitesse en sortie du réacteur}$$

puisque les composés sortent dans les conditions existant dans le réacteur

• bilan pour A_i

régime stationnaire : $\underbrace{dn_i}_0 = \underbrace{\delta n_i^r}_{\delta n_{ie} - \delta n_{is}} + \delta n_i^p \Rightarrow \delta n_{is} = \delta n_{ie} + \delta n_i^p$ soit $F_{is} = F_{ie} + D_i$

$$\Leftrightarrow q_{Vs} [A_i]_s = q_{Ve} [A_i]_e + V_0 \cdot \nu_i \cdot v$$

« sortie = entrée + production »

réactif : $v_j = -v'_j \leq 0 \Rightarrow q_{Ve} [R_j]_e = q_{Vs} [R_j]_s + V_0 \cdot v'_j \cdot v$

« ce qui entre ≥ 0 = ce qui sort ≥ 0 + ce qui est consommé ≥ 0 »

produit : $v_i = +v_k \geq 0 \Rightarrow q_{Vs} [P_k]_s = \underbrace{q_{Ve} [P_k]_e}_{0 \text{ (pas introduit)}} + V_0 \cdot v_k \cdot v$

$$q_{Vs} [P_k]_s = V_0 \cdot v_k \cdot v$$

« ce qui sort ≥ 0 = ce qui est produit ≥ 0 »

2.2 Taux de conversion par rapport au réactif A, calcul des $[A_i]_s$

$$\alpha_{As} = \frac{\delta n_A^c}{\delta n_{Ae}}$$

consommé pendant dt
entré pendant dt

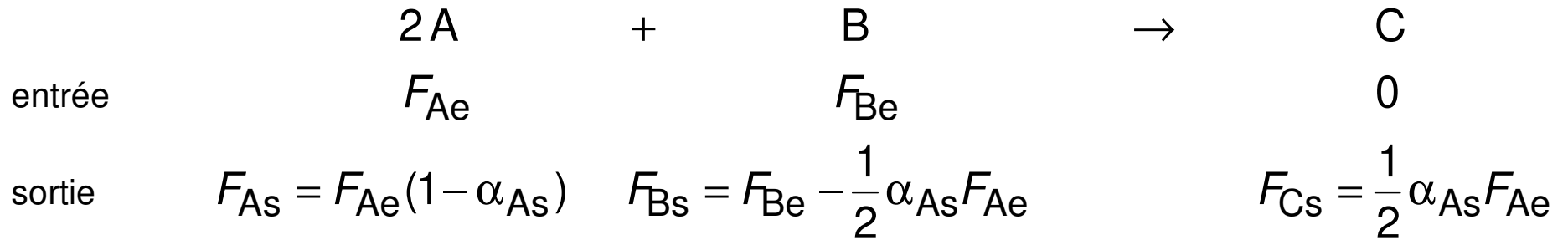
en sortie de réacteur

(comme la réaction est totale, on aurait $\alpha_{AS} = 100\%$ pour un temps de passage infini)

bilan pour A : $\delta n_{As} = \delta n_{Ae} - \delta n_A^c \Rightarrow \frac{\delta n_{As}}{dt} = \frac{\delta n_{Ae}}{dt} (1 - \alpha_{As})$

$$\Rightarrow F_{As} = F_{Ae} (1 - \alpha_{As})$$

on déduit de la stœchiométrie *tous* les débits consommés ou produits ainsi que les flux sortants, par exemple :



bilan de quantité de matière $\Rightarrow$
$$\begin{cases} q_{Vs} [A]_s = q_{Ve} [A]_e (1 - \alpha_{As}) \\ q_{Vs} [B]_s = q_{Ve} \left\{ [B]_e - \frac{1}{2} \alpha_{As} [A]_e \right\} \\ q_{Vs} [C]_s = \frac{1}{2} \alpha_{As} q_{Ve} [A]_e \end{cases}$$

remarque : $[A]_s \neq [A]_e (1 - \alpha_{As})$ si $q_{Vs} \neq q_{Ve}$

de même en réacteur fermé : $n_A(t) = n_A(t=0)[1 - \alpha_A(t)]$ mais :

$[A](t) \neq [A](t=0)[1 - \alpha_A(t)]$ si le volume du réacteur varie au cours du temps

au programme : cas où le débit volumique est le même en sortie qu'en entrée

$$q_{Vs} = q_{Ve}$$

ceci se produit notamment quand la réaction se fait en phase liquide, l'écoulement étant alors incompressible

$$\Rightarrow \begin{cases} [A]_s = [A]_e (1 - \alpha_{As}) \\ [B]_s = [B]_e - \frac{1}{2} \alpha_{As} [A]_e \\ [C]_s = \frac{1}{2} \alpha_{As} [A]_e \end{cases}$$

ce qui permet d'exprimer $v = v_s = k(T_s) [A]_s^a \cdot [B]_s^b$

2.3 Temps de passage

bilan pour A : $\alpha_{As} = \frac{\delta n_A^c}{\delta n_{Ae}} = \frac{v'_A \cdot V_0 \cdot v}{q_{Ve} [A]_e}$

temps de passage : $\tau = \frac{V_0}{q_{Ve}}$ (temps de remplissage du réacteur initialement vide)

$$\Rightarrow \alpha_{As} = \frac{v'_A \cdot \tau \cdot v}{[A]_e}$$

avec v qui dépend des $[R_j]_s$ donc de α_{As}

cette relation permet de choisir les paramètres (volume de réacteur, débit volumique et concentrations en entrée) de façon à obtenir le taux de conversion souhaité

remarque : temps de passage $\neq$ *temps de séjour* d'une molécule dans le réacteur, qui varie pour les molécules d'un même composé (turbulences : certaines ressortent presque immédiatement après leur introduction ou leur apparition dans le réacteur, d'autres y séjournent beaucoup plus longtemps)

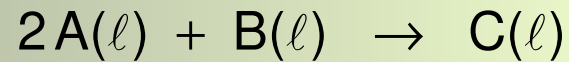
EXERCICE :

exprimer α_{As} en fonction de τ pour $2A(\ell) + B(\ell) \rightarrow C(\ell)$

en supposant la réaction isotherme, de loi de vitesse $v = k(T)[A]$

commenter

SOLUTION :



$$v'_A = 2$$

$$v = v_s = k(T_s)[A]_s$$

réaction isotherme : $T_s = T_0 \Rightarrow k(T_s) = k(T_0) = k_0$

écoulement stationnaire incompressible : $q_{Vs} = q_{Ve}$

$\Rightarrow$ bilan pour A : $[A]_s = [A]_e (1 - \alpha_{As})$

$$\alpha_{As} = \frac{\delta n_A^c}{\delta n_{Ae}} = \frac{2 \cdot V_0 \cdot v}{q_{Ve} [A]_e} \Rightarrow \alpha_{As} = \frac{2 \cdot \tau \cdot v}{[A]_e} = \frac{2 \cdot \tau \cdot k_0 [A]_e (1 - \alpha_{As})}{[A]_e} = 2 \cdot \tau \cdot k_0 (1 - \alpha_{As})$$

$$\text{soit } \alpha_{As} = \frac{2 \cdot \tau \cdot k_0}{2 \cdot \tau \cdot k_0 + 1} \xrightarrow{\tau \rightarrow \infty} 1$$

3. RÉACTEUR PISTON (R.P) EN RÉGIME STATIONNAIRE

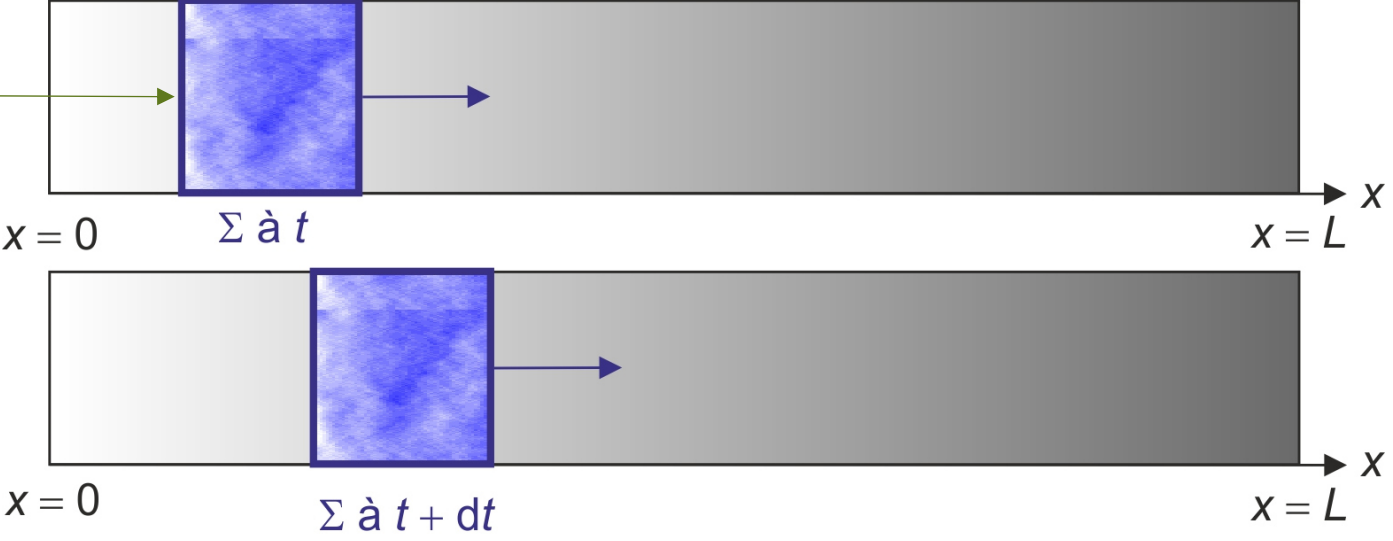
3.1 Bilan de quantité de matière

section $\mathcal{S}$ →

réacteur piston idéal

description *lagrangienne* :
une tranche, petit réacteur fermé en réaction chimique, progresse selon Ox par rapport à $\mathcal{R}_{labo}$ sans se mélanger aux tranches voisines

⇒ même temps de séjour pour toutes les molécules

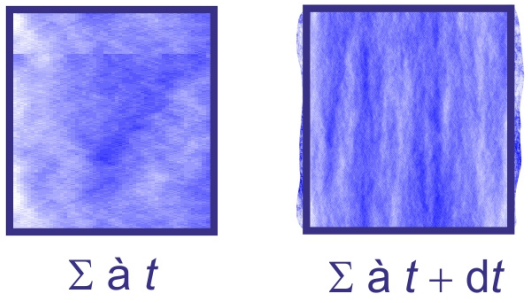


$x = 0$ Σ à t $x = L$

$x = 0$ Σ à $t + dt$ $x = L$

Lagrange :
 Σ **fermé** siège de $0 \rightarrow \Sigma v_i A_i$

↑
on néglige la diffusion devant la convection

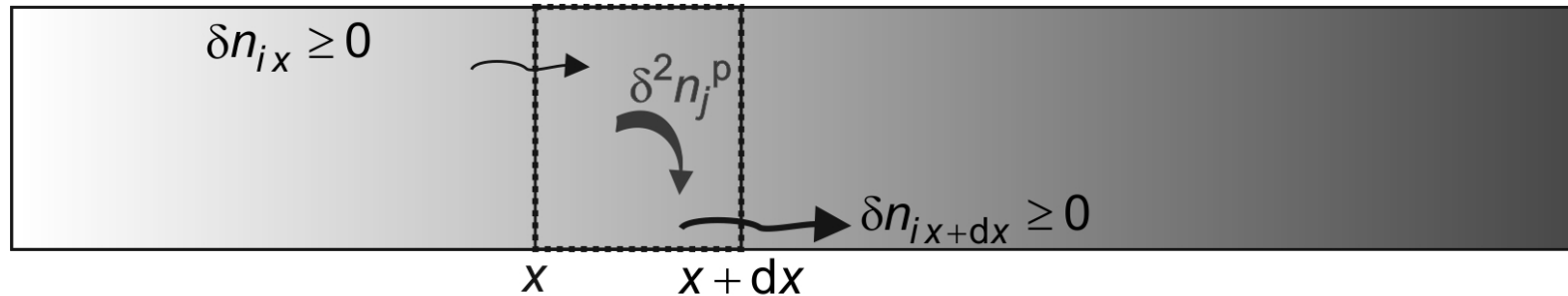


Σ à t Σ à $t + dt$

diffusion

description *eulérienne* :

tranche $[x, x + dx] \Leftrightarrow$ petit R.P.A.C, système *ouvert* fixe par rapport à $\mathcal{R}_{\text{labo}}$, étudié entre t et $t + dt$



Bilan de matière pendant dt pour A_i dans la tranche étudiée.

• bilan pour A_i

régime stationnaire :

$$\underbrace{d^2 n_i}_0 = \underbrace{\delta^2 n_i^r}_{\delta n_{i,x} - \delta n_{i,x+dx}} + \delta^2 n_i^p \Rightarrow 0 = \underbrace{[F_i(x) - F_i(x + dx)]}_{-dF_i} dt + dD_i \cdot dt \quad \text{soit} \quad \boxed{dF_i = dD_i}$$

avec $F_i(x) = \frac{\delta n_{i,x}}{dt}$ flux molaire en x et $dD_i = \frac{\delta^2 n_i^p}{dt}$ débit molaire produit en x

nombre de mol de A_i produites
dans $\mathcal{I}dx$ pendant dt

le volume $\mathcal{S}dx$ du mini-réacteur est constant en régime stationnaire $\Rightarrow$ vitesse volumique :

$$v(x) = \frac{1}{\mathcal{S}dx} \cdot \frac{\partial \xi(x,t)}{\partial t} \Rightarrow dD_i = \frac{\delta^2 n_i^p}{dt} = v_i \cdot \frac{\partial \xi(x,t)}{\partial t} = \mathcal{S}dx \cdot v_i \cdot v(x)$$

mol · L⁻¹ · s⁻¹

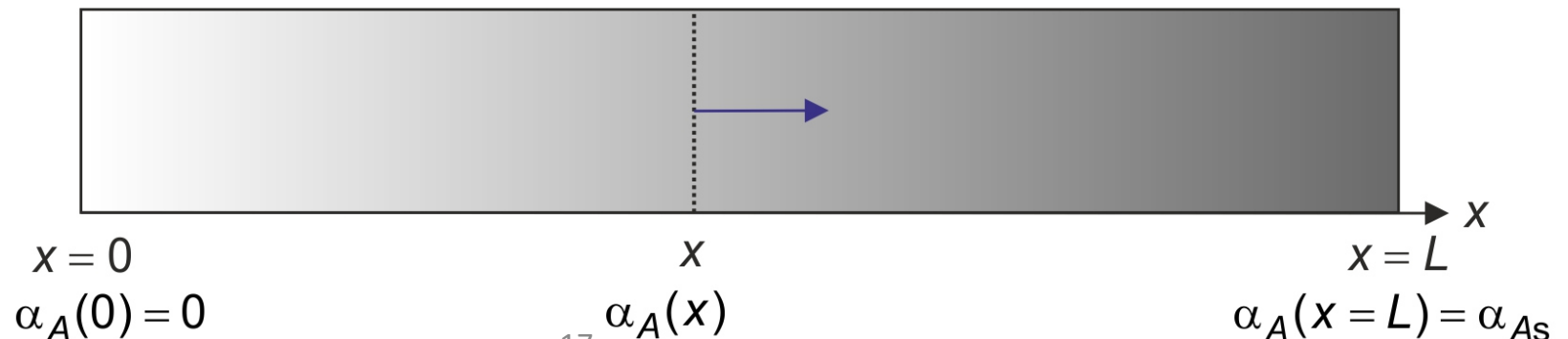
$dD_i = \mathcal{S}dx \cdot v_i \cdot v(x)$ avec $v(x)$ vitesse locale, dépend de x car les concentrations et la température en dépendent

3.2 Taux de conversion par rapport au réactif A, calcul des $[A_i](x)$

$$\alpha_A(x) = \frac{\delta n_{Ax}^c}{\delta n_{Ae}^e}$$

consommé pendant dt entre $x = 0$ et x
entré pendant dt en $x = 0$

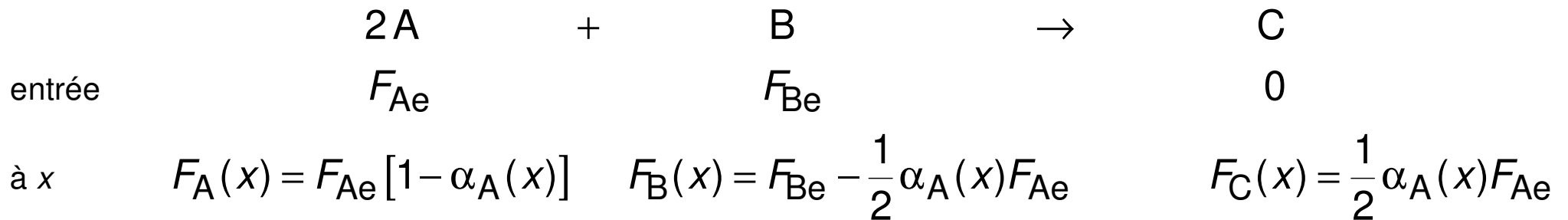
à l'abscisse x



bilan pour A : $\delta n_{Ax} = \delta n_{Ae} - \delta n_{Ax}^c \Rightarrow \frac{\delta n_{Ax}}{dt} = \frac{\delta n_{Ae}}{dt} [1 - \alpha_A(x)]$

$$\Rightarrow F_A(x) = F_{Ae} [1 - \alpha_A(x)]$$

on déduit de la stœchiométrie *tous* les débits consommés ou produits ainsi que les flux sortants, par exemple :



bilan de quantité de matière $\Rightarrow$
$$\begin{cases} q_V(x)[A](x) = q_{Ve} [A]_e [1 - \alpha_A(x)] \\ q_V(x)[B](x) = q_{Ve} \left\{ [B]_e - \frac{1}{2} \alpha_A(x) [A]_e \right\} \\ q_V(x)[C](x) = \frac{1}{2} \alpha_A(x) q_{Ve} [A]_e \end{cases}$$

au programme : cas où le débit volumique constant le long du réacteur

$$q_V(x) = q_{Ve} = q_{Vs}$$

en pratique : écoulement incompressible

$$\Rightarrow \begin{cases} [A](x) = [A]_e [1 - \alpha_A(x)] \Rightarrow F_A(x) = q_{Ve} [A]_e [1 - \alpha_A(x)] \\ [B](x) = [B]_e - \frac{1}{2} \alpha_A(x) [A]_e \\ [C](x) = \frac{1}{2} \alpha_A(x) [A]_e \end{cases} \quad \text{ce qui permet d'exprimer } v(x) = k[T(x)][A]^a(x) \cdot [B]^b(x)$$

3.3 Temps de passage

bilan pour A : $dF_A = dD_A \Rightarrow -q_{Ve} [A]_e d\alpha_A = -v'_A \cdot \mathcal{S} dx \cdot v(x) \Rightarrow d\alpha_A = \frac{v'_A \cdot \mathcal{S} dx \cdot v(x)}{q_{Ve} [A]_e}$

temps de passage jusqu'à x : $\tau(x) = \frac{\mathcal{S} x}{q_{Ve}} \Rightarrow d\tau = \frac{\mathcal{S} dx}{q_{Ve}} \Rightarrow d\alpha_A = \frac{v'_A \cdot v(x)}{[A]_e} d\tau$

avec $v(x)$ qui dépend des $[R_j](x)$ donc de $\alpha_A(x)$

3.4 Comparaison entre R.P.A.C et R.P : marche isotherme

même réaction, mêmes concentrations introduites dans un R.P.A et un R.P

on compare les temps de passage permettant d'obtenir le même taux de conversion α_{As} en sortie du réacteur

$$\begin{aligned} \text{R.P.A.C : } \tau_{\text{R.P.A.C}} &= \frac{\alpha_{As} [A]_e}{v'_A \cdot v_s} \\ \text{R.P : } d\tau_{\text{R.P}} &= \frac{[A]_e}{v'_A \cdot v(x)} d\alpha_A \Rightarrow \tau_{\text{R.P}} = \frac{[A]_e}{v'_A} \int_{\alpha_A=0}^{\alpha_{As}} \frac{d\alpha_A}{v(x)} \end{aligned}$$

supposons la réaction d'ordre n par rapport à A, et 0 par rapport aux autres réactifs

$$\Rightarrow v = k[A]^n \quad \text{avec} \quad k(T) = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (\text{loi d'Arrhénius ; } E_a \text{ est l'énergie d'activation})$$

R.P.A.C : $v_s = v = k(T_s)[A]_s^n = k(T_0)[A]_s^n$ (marche isotherme)

or $F_{As} = F_{Ae} [1 - \alpha_A(x)] \Leftrightarrow q_{Vs} [A]_s = q_{Ve} [A]_e (1 - \alpha_{As})$

avec $q_{Vs} = q_{Ve}$ (écoulement incompressible) $\Rightarrow [A]_s = [A]_e [1 - \alpha_{As}]$

$$\tau_{R.P.A.C} = \frac{\alpha_{As} [A]_e}{v'_A \cdot v_s} = \frac{[A]_e^{1-n}}{v'_A \cdot k(T_0) [1 - \alpha_{As}]^n} \alpha_{As}$$

R.P : $v(x) = k[T(x)] \cdot [A]^n(x) = k[T_0] \cdot [A]^n(x)$ (marche isotherme)

flux purement convectif (diffusion négligeable) : $F_A(x) = q_V(x) \cdot [A](x)$

or $F_A(x) = F_{Ae} [1 - \alpha_A(x)] \Leftrightarrow q_V(x) \cdot [A](x) = q_{Ve} [A]_e [1 - \alpha_A(x)]$

avec $q_V(x) = q_{Ve}$ (écoulement incompressible) $\Rightarrow [A](x) = [A]_e [1 - \alpha_A(x)]$

$$\tau_{R.P} = \frac{[A]_e}{v'_A} \int_{\alpha_A=0}^{\alpha_{As}} \frac{d\alpha_A}{v(x)} = \frac{[A]_e}{v'_A} \int_{\alpha_A=0}^{\alpha_{As}} \frac{d\alpha_A}{k[T_0] \cdot [A]_e^n [1 - \alpha_A]^n} = \frac{[A]_e^{1-n}}{v'_A \cdot k[T_0]} \int_{\alpha_A=0}^{\alpha_{As}} \frac{d\alpha_A}{[1 - \alpha_A]^n}$$

si $n = 0$: $\tau_{R.P.A.C} = \tau_{R.P}$

si $n > 0$: $[1 - \alpha_A]^n \geq [1 - \alpha_{As}]^n$

$$\Rightarrow \int_{\alpha_A=0}^{\alpha_A=\alpha_{As}} \frac{d\alpha_A}{[1 - \alpha_A]^n} \leq \int_{\alpha_A=0}^{\alpha_A=\alpha_{As}} \frac{d\alpha_A}{[1 - \alpha_{As}]^n} = \frac{\alpha_{As}}{[1 - \alpha_{As}]^n}$$

$\Rightarrow \tau_{R.P} < \tau_{R.P.A.C}$

dans le cas très fréquent où la vitesse croît avec la concentration en réactifs, le R.P est plus efficace que le R.P.A.C : $\tau_{R.P} < \tau_{R.P.A.C}$

le R.P nécessite un volume plus petit pour un même débit volumique

c'est dû au fait que la concentration en réactifs est *plus grande* dans le R.P que celle, homogène, dans le R.P.A.C (ces concentrations ne sont égales qu'en sortie des réacteurs)

4. BILAN THERMIQUE DANS UN R.P.A.C EN RÉGIME STATIONNAIRE