



A31 – Cinétique de transformations en réacteurs ouverts



- Exploiter un schéma de procédé légendé.
- Identifier un procédé continu ou discontinu.
- Effectuer un bilan de matière global ou sur une seule espèce pour une opération unitaire d'un procédé continu de caractéristiques données.
- Effectuer un bilan de matière pour un réacteur parfaitement agité continu ou pour un réacteur piston.
- Relier le taux de conversion du réactif au temps de passage pour une transformation modélisée par une réaction de loi de vitesse donnée.
- Estimer le dimensionnement d'un réacteur parfaitement agité continu ou d'un réacteur piston pour un taux de conversion et un débit de matière donnés.

1. Changement d'échelle : du laboratoire au procédé

Si la mise au point de nouvelles synthèses s'effectue au sein de laboratoires de recherche dans des réacteurs dont le volume est de l'ordre du litre, la production industrielle nécessite un **changement d'échelle majeur**. Le passage du litre au m³ n'est pas seulement affaire d'une modification du contenant.

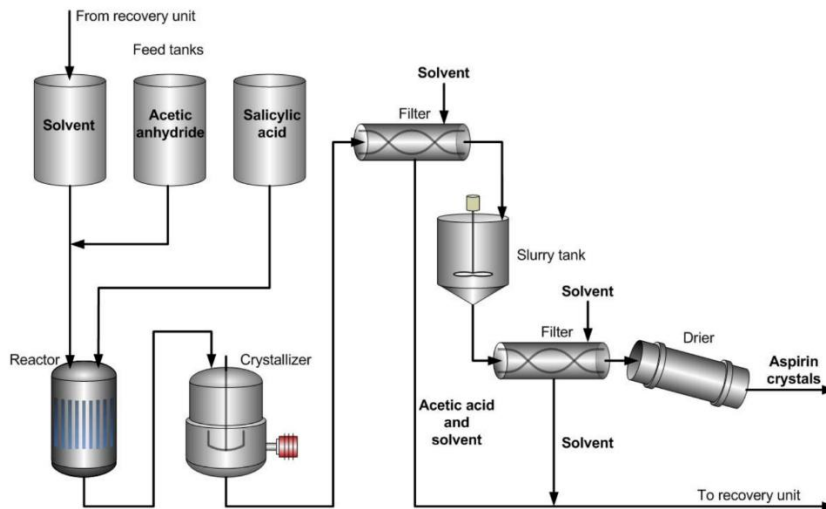
De nouvelles questions se posent :

- 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.

Protocole utilisé au laboratoire de chimie

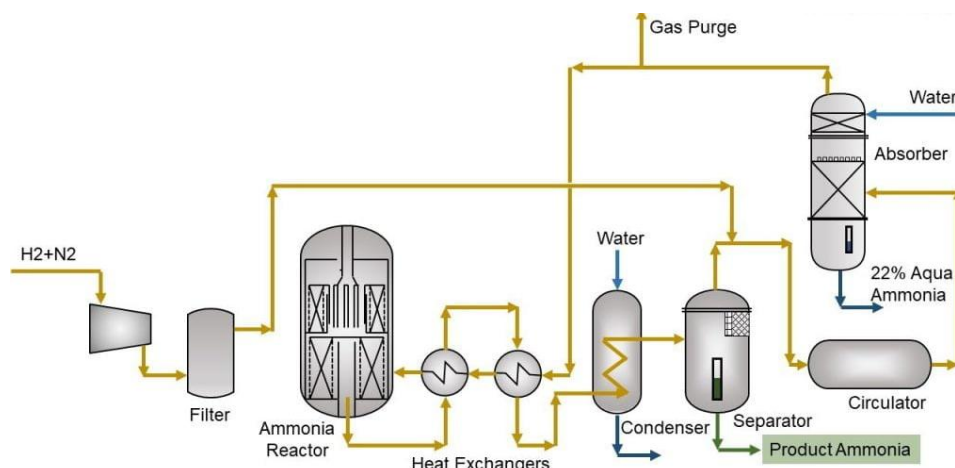
- Dans un ballon rodé de 250 mL muni d'un réfrigérant, placer 10 g d'acide salicylique et 30 mL d'anhydride éthanoïque. Ajouter une pointe de spatule d'acide paratoluènesulfonique (APTS).
- Adapter le réfrigérant, placer le ballon, sous agitation, dans un bain marie à 60°C pendant 30 min.
- Remplacer le bain-marie chaud par un bain eau-glace.
- Par le haut du réfrigérant, introduire par petite fractions 150 mL d'eau froide
- Refroidir jusque 10°C environ la solution, des cristaux se sont formés depuis la précédente étape.
- Filtrer sur filtre Büchner pour récupérer l'aspirine produite ; la laver à l'eau très froide.
- Recristalliser l'aspirine brute dans le minimum d'eau chaude.
- Filtrer les cristaux et les laver à l'eau très froide. Mesurer la masse de cristaux obtenus.

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



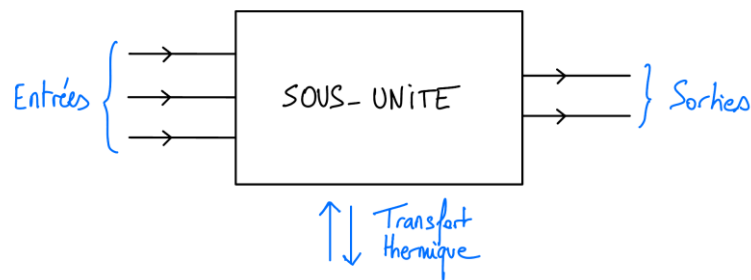
Ces opérations peuvent être menées de façon :

- **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.

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.



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.

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.

2. Caractérisation de l'écoulement à travers le système ouvert

2.1. 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 $m^3 \cdot s^{-1}$)
$D_m = \frac{\delta m}{dt}$	$D_v = \frac{\delta V}{dt}$

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.

La description de ces situations nécessite d'introduire des **flux massiques ou molaires pour chaque espèce chimique**.

Débit/Flux massique relatif à l'espèce « i »	Débit/Flux molaire relatif à l'espèce « i »
Masse de l'espèce chimique « i » traversant une surface donnée par unité de temps	Quantité de matière de l'espèce « i » traversant une surface donnée par unité de temps
$D_{m,i}$ (en $kg \cdot s^{-1}$)	$D_{n,i}$ ou F_i (en $mol \cdot s^{-1}$)
$D_{m,i} = \frac{\delta m_i}{dt}$	$F_i = \frac{\delta n_i}{dt}$

Ces débits/flux sont reliés par les relations :

$$D_{m,i} = M_i \cdot F_i$$

$$F_i = C_i \cdot D_v$$

avec M_i : masse molaire de l'espèce « i »

avec C_i : concentration de l'espèce « i »

Additivité des flux massiques et molaires

Les débits massiques et les débits molaires sont additifs :

$$D_{m,tot} = \sum_i D_{m,i}$$

$$F_{tot} = \sum_i F_i$$



En phase liquide, les flux volumiques ne s'additionnent *a priori* pas car l'opération de mélange peut engendrer une contraction ou une dilatation (établissement de nouvelles forces intermoléculaires).

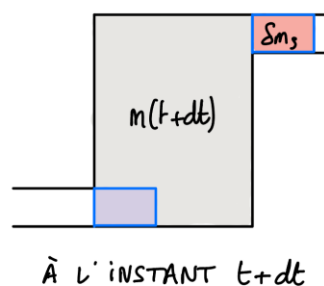
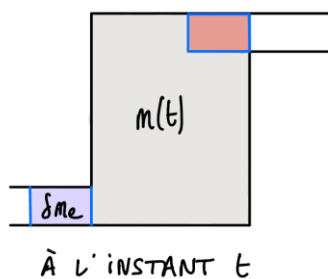
À l'état gazeux, les flux volumiques s'additionnent dans le modèle du gaz parfait, car les interactions intermoléculaires y sont négligées.

2.2. LOIS DE CONSERVATION

Conservation du débit massique en régime stationnaire

Considérons un système ouvert constitué d'une entrée et d'une sortie. Associons-lui un système fermé fictif défini par :

- à l'instant t , la masse $m(t)$ de fluide contenu dans le système ouvert et celle δm_e qui y pénètre entre les instants t et $t + dt$;
- à l'instant $t + dt$, la masse $m(t + dt)$ du fluide contenu dans le système ouvert et celle δm_s qui en sort entre les instants t et $t + dt$.



Par définition, un système fermé n'échange pas de matière avec le milieu extérieur. D'autre part, une transformation chimique redistribue les atomes sans en changer la nature. Dès lors, la masse totale du système fermé se conserve :

$$m(t) + \delta m_e = m(t + dt) + \delta m_s$$

$$m(t + dt) - m(t) = \frac{\partial m}{\partial t} dt = \delta m_s - \delta m_e \Rightarrow \boxed{\frac{\partial m}{\partial t} = D_m^s - D_m^e}$$

En régime stationnaire, le débit massique se conserve $D_m^s = D_m^e$: par unité de temps, les masses de fluide entrant δm_e et sortant δm_s du système sont égales.

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.**

Complément : Exemple de non-conservation du débit volumique en phase gaz

La masse volumique d'un gaz peut varier à la suite d'une modification de la composition, de la température et/ou de la pression. Pour le montrer, il est pratique d'utiliser une version de la relation d'état du gaz parfait généralisée aux écoulements :

$$P_{tot}V = n_{tot,g}RT \Rightarrow P_{tot}D_{v,tot} = F_{tot,g}RT$$

Prenons l'exemple du reformage de l'éthane modélisé par l'équation de réaction : $C_2H_6(g) = C_2H_4(g) + H_2(g)$. Dressons d'abord un tableau d'avancement comme si la transformation s'opérait en système fermé. L'utilisation du taux d'avancement α s'avère pratique pour simplifier ultérieurement les équations.

	C_2H_6	C_2H_4	H_2	n_{gaz}
$\xi = 0$	n_0	0	0	n_0
ξ	$n_0 - \xi$	ξ	ξ	$n_0 + \xi$
$\alpha = \xi/\xi_{max} = \xi/n_0$	$n_0(1 - \alpha)$	$n_0\alpha$	$n_0\alpha$	$n_0(1 + \alpha)$

Puis, adaptions ce bilan pour un système ouvert en introduisant les flux molaires, ce qui revient à opérer le bilan de matière par unité de temps (tableau de flux).

	C_2H_6	C_2H_4	H_2	F_{gaz}
$\dot{\xi} = 0$	F_0	0	0	F_0
$\dot{\xi}$	$F_0 - \dot{\xi}$	$\dot{\xi}$	$\dot{\xi}$	$F_0 + \dot{\xi}$
$\alpha = \dot{\xi}/\dot{\xi}_{max} = \dot{\xi}/F_0$	$F_0(1 - \alpha)$	$F_0\alpha$	$F_0\alpha$	$F_0(1 + \alpha)$

Les débits volumiques en entrée et en sortie s'expriment grâce à la relation d'état du gaz parfait généralisée :

$$\left\{ \begin{array}{l} D_v^e = \frac{F_0 \cdot RT_e}{P_e} \\ D_v^s = \frac{F_0(1 + \alpha) \cdot RT_s}{P_s} \end{array} \right. \Rightarrow \boxed{D_v^s = D_v^e \cdot \frac{T_s}{T_e} \cdot \frac{P_e}{P_s} \cdot (1 + \alpha)}$$

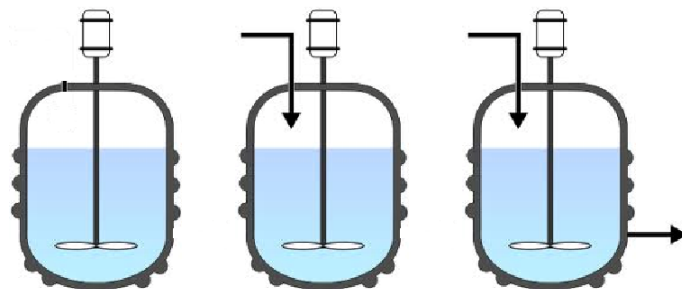
En phase gaz, deux facteurs contribuent à limiter la validité d'une hypothèse de conservation du débit volumique : un facteur de « **dilatation physique** » lié aux modifications de température et/ou de pression, et un facteur de « **dilatation chimique** » lié à la transformation chimique.

L'effet du facteur chimique peut s'avérer négligeable lorsque la transformation est effectuée dans un « solvant » gazeux à condition que sa quantité soit suffisamment importante devant les autres quantités de matière afin de négliger les variations de la quantité totale de matière.

3. Caractérisation des réacteurs et de la transformation

3.1. REACTEURS MODELES DU GENIE DES PROCÉDES

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

Ces réacteurs modèles ont été développés pour faciliter la mise en équation de l'évolution des systèmes à l'échelle industrielle. Les équations obtenues avec ces réacteurs idéaux permettent d'optimiser le dimensionnement des réacteurs réels en ciblant les paramètres à contrôler afin de produire un mélange de composition souhaitée tout en s'assurant que ces réacteurs fonctionneront de manière sûre pour les personnes et les installations.

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.

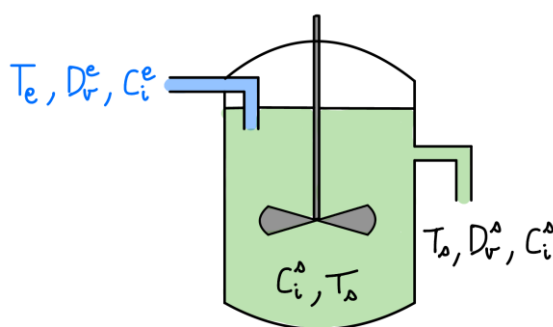


Schéma général d'un RPAC



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

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.)

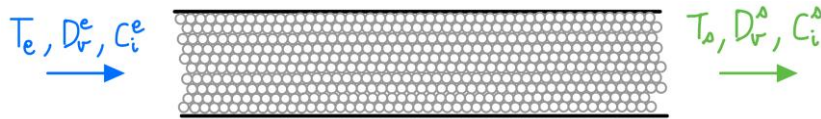
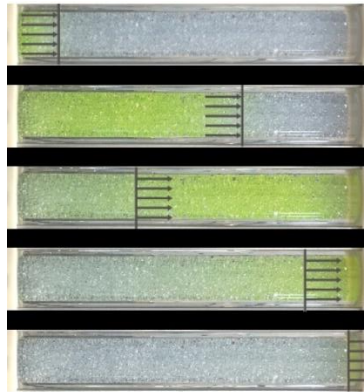


Schéma général d'un Réacteur Piston

L'injection d'un colorant met en évidence la progression du fluide dans le réacteur. La concentration en colorant est uniforme sur une section du tube. Tout se passe comme si chaque tranche de réacteur était un réacteur élémentaire indépendant des réacteurs qui le précèdent et le suivent. Chaque réacteur progresse au sein du tube à une vitesse liée au débit d'alimentation et à la section du tube.



Progression de colorant au sein 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

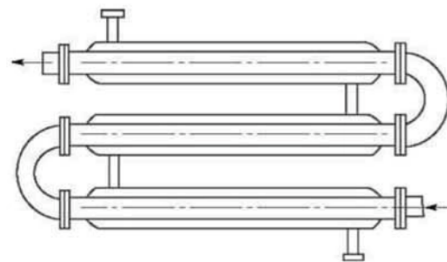


Schéma de principe avec thermorégulation

3.2. TAUX DE CONVERSION DU REACTIF D'INTERET

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} : $\tau = \xi/\xi_{max}$

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 s'écrit :

$$X_i = \frac{n_i^{converti}}{n_i^{introduit}}$$

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** :

$$X_i = \frac{F_i^{conv}}{F_i^e} = \frac{F_i^e - F_i^s}{F_i^e} \Rightarrow \boxed{F_i^s = F_i^e \cdot (1 - X_i)}$$



La synthèse de l'ammoniac est modélisée par la réaction d'équation $2 N_2(g) + 3 H_2(g) = 2 NH_3(g)$. Le réacteur alimenté en continu avec des flux molaires de diazote et de dihydrogène suivants :

$$F_{N_2}^e = F_1^e = 20 \text{ mmol} \cdot \text{s}^{-1} \text{ et } F_{H_2}^e = F_2^e = 50 \text{ mmol} \cdot \text{s}^{-1}$$

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

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

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

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

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

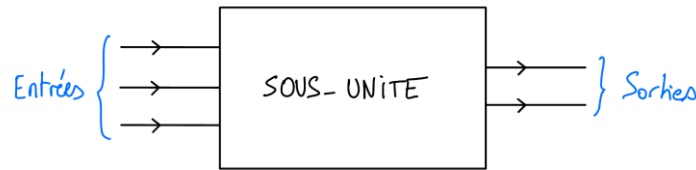
$$F_{NH_3}^s = 0,8 \times F_1^e = 16 \text{ mmol} \cdot \text{s}^{-1} \quad F_{tot}^s = \sum_i F_i^s = 46 \text{ mmol} \cdot \text{s}^{-1}$$

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.

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

3.3. BILAN DE MATIERE EN SYSTEME OUVERT SIEGE D'UNE TRANSFORMATION CHIMIQUE

À l'instar des bilans d'énergie¹ réalisés sur les systèmes ouverts dans le cours de physique, 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 », les quantités de matière entrée dans le réacteur (δn_i^e), sortie du réacteur (δn_i^s), produite dans le réacteur ($\delta n_i^{production}$) et accumulée dans le réacteur ($\delta n_i^{accumulation}$) sont reliées par la relation :

$$\delta n_i^s = \delta n_i^e + \delta n_i^{production} - \delta n_i^{accumulation}$$

En termes de flux molaires (ce qui revient à une division par la durée dt) :

$$F_i^s = F_i^e + \left(\frac{\delta n_i}{dt}\right)^{production} - \left(\frac{\delta n_i}{dt}\right)^{accumulation}$$

Focus sur le terme de production par la transformation chimique

Le terme $\left(\frac{\delta n_i}{dt}\right)^{production}$, directement lié à l'existence d'une transformation chimique, est algébrique².

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 :

$$\delta n_i^{production} = v_i \cdot d\xi \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\delta n_i}{dt}\right)^{production} = v_i \frac{d\xi}{dt}$$

- Si l'espèce chimique « i » est un réactif ($v_i < 0$), elle est consommée au cours de la traversée du réacteur :

$$\left(\frac{\delta n_{réactif}}{dt}\right)^{prod} < 0$$

- Si l'espèce chimique « i » est un produit ($v_i > 0$), elle est formée au cours de la traversée du réacteur :

$$\left(\frac{\delta n_{produit}}{dt}\right)^{prod} > 0$$

Le terme $\left(\frac{\delta n_i}{dt}\right)^{production}$ s'exprime en fonction de la vitesse de la transformation, souvent notée r (*rate*)³ :

$$r = \frac{1}{V} \cdot \frac{d\xi}{dt} \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\delta n_i}{dt}\right)^{production} = v_i \frac{d\xi}{dt} = v_i \cdot r \cdot V$$

¹ La réalisation de bilans d'énergie fera l'objet de développements dans le prochain chapitre ce qui permettra *in fine* de coupler bilan de matière et bilan d'énergie pour identifier les points de fonctionnement du réacteur.

² On retrouve là des conventions classiques de la physique pour des grandeurs algébriques.

³ Cette notation vise à limiter les confusions entre v (vitesse), v_i (nombre stœchiométrique) et V (volume du réacteur).

Remarque : Dans les réacteurs imparfaitement agités, les concentrations et la température ne sont pas uniformes. Dès lors, la vitesse dépend du point considéré. Dans ce cas, le terme de production doit s'exprimer par intégration d'un terme élémentaire locale. Ce cas ne sera pas considéré dans le cadre du programme.

$$\left(\frac{\delta n_i}{dt}\right)^{production} = v_i \cdot \iiint_{\text{Réacteur}} r(M) \cdot dV$$

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.

3.4. DIMENSIONNER UN REACTEUR 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**⁴ 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) :

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

- **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

1. Étude en réacteur fermé (PCSI) pour déterminer les caractéristiques cinétiques de la transformation en système fermé⁵ (la loi de vitesse, constante de vitesse et énergie d'activation),
2. 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).

⁴ 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 séjourner longtemps au gré des lignes de courant sur lesquelles elles vont dériver.

⁵ Message important : la loi de vitesse ne dépend pas du réacteur !

4. Méthodologie des bilans de matière en réacteur ouvert isotherme

L'étude va être menée sur des transformations à lois de vitesse d'ordre 1. L'objectif de ce choix est de pouvoir comparer *a posteriori* les performances des différents réacteurs modèles. D'autres cas seront abordés dans la feuille de TD.

4.1. CINÉTIQUE EN REACTEUR FERME

Cette partie n'est pas en lien direct avec le thème du chapitre. L'objectif est de montrer que l'équation générale des bilans de matière présentée plus haut inclut l'évolution des systèmes en réacteurs fermés. D'autre part, elle apporte un exemple d'illustration du terme d'accumulation.

On s'intéresse à l'exemple de l'hydrolyse de l'épichlorhydrine (notée A pour simplifier les équations) catalysée par l'acide perchlorhydrique 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).



Utilisons le bilan de matière conduit pour l'épichlorhydrine A :

$$F_A^S = F_A^e + v_A \cdot rV - \left(\frac{\delta n_A}{dt} \right)^{accu}$$

En système fermé, il n'y a ni entrée, ni sortie. L'équation permet de retrouver, à volume réactionnel constant, la définition classique de la vitesse de réaction :

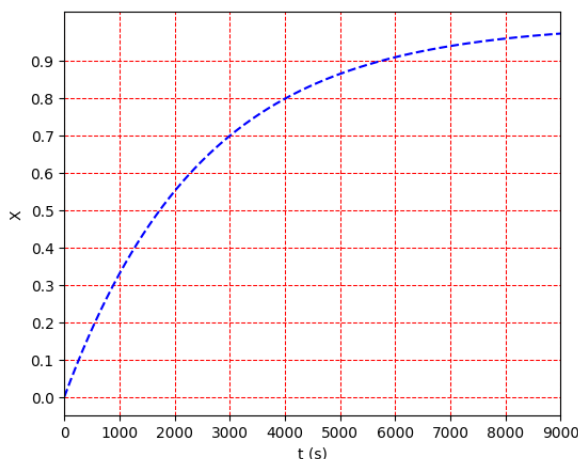
$$0 = 0 + (-1) \cdot rV - \frac{dn_{A,\text{réacteur}}}{dt} \Rightarrow r = -\frac{1}{V} \cdot \frac{dn_{A,\text{réacteur}}}{dt} \Rightarrow r = -\frac{d[A]}{dt}$$

L'utilisation de la loi de vitesse permet d'écrire une équation différentielle dont l'intégration fournit la loi d'évolution temporelle de la concentration en épichlorhydrine A .

$$r = -\frac{d[A]}{dt} \Rightarrow k[A] = -\frac{d[A]}{dt} \Rightarrow \frac{d[A]}{dt} + k[A] = 0 \Rightarrow [A] = [A]_0 \cdot e^{-kt}$$

Le taux de conversion de l'épichlorhydrine A présente dès lors une dépendance exponentielle vis-à-vis du temps :

$$X = \frac{[A]^{\text{converti}}}{[A]^{\text{initial}}} = \frac{[A]_0 - [A]}{[A]_0} \Rightarrow X = (1 - e^{-kt})$$



4.2. CINÉTIQUE EN RPAC

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)	$Diol$
$\dot{\xi} = 0$	F_A^e	F_{eau}^e	0
$\dot{\xi}$	$F_A^s = F_A^e - \dot{\xi}$	$F_{eau}^s = F_{eau}^e$	$F_D^s = \dot{\xi}$
$X = \frac{\dot{\xi}}{F_A^e} \Rightarrow \dot{\xi} = F_A^e X$	$F_A^s = F_A^e (1 - X)$	$F_{eau}^s = F_{eau}^e$	$F_D^s = F_A^e X$

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

$$F_A^s = F_A^e + v_A \cdot rV - \left(\frac{\delta n_A}{dt} \right)^{accu}$$

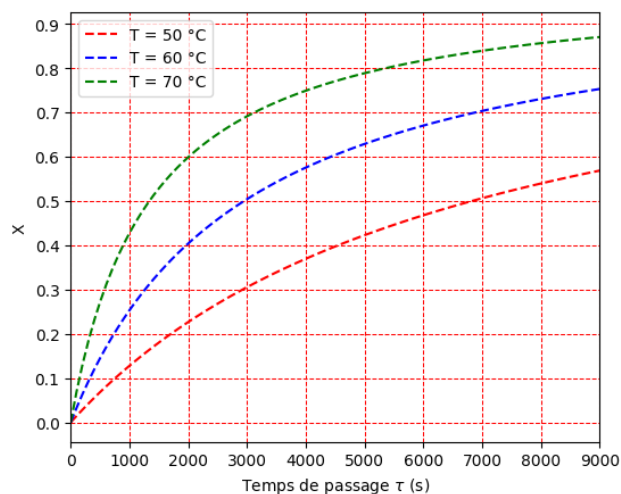
$$F_A^s (1 - X) = F_A^e - rV - 0 \Rightarrow \boxed{F_A^e X = rV}$$

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 :

$$F_A^e X = k[A]V = k[A]_s V \Rightarrow F_A^e X = k \frac{F_A^s}{D_v} V = k F_A^e (1 - X) \tau \Rightarrow \boxed{X = \frac{k\tau}{1 + k\tau}}$$

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.

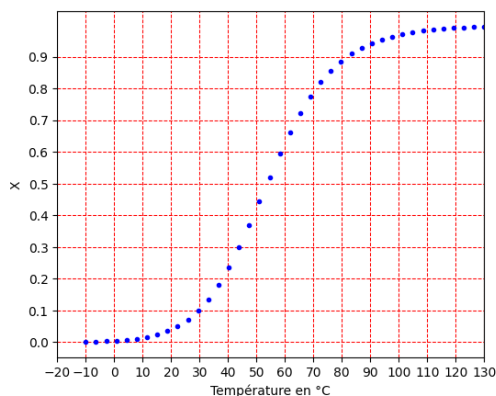


L'effet de la température sur le taux de conversion en sortie de réacteur pourrait être mis en évidence en exprimant la constante de vitesse avec la loi d'Arrhenius, le facteur pré-exponentiel k_0 et l'énergie d'activation E_a ayant été déterminés par des études cinétiques préalables en réacteur fermé.

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

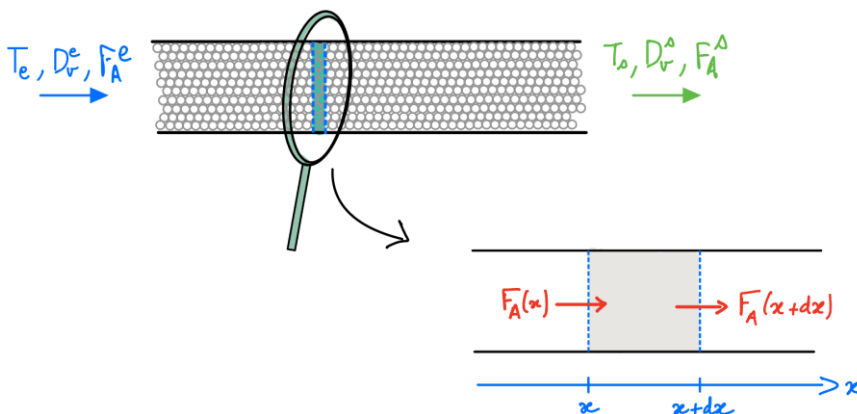
$$X = \frac{k(T) \cdot \tau}{1 + k(T) \cdot \tau} \quad \text{avec} \quad k(T) = k_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

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).



4.3. CINÉTIQUE EN REACTEUR PISTON

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 abscisses⁶ 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.

	A	H₂O (solvant)
x	$F_A(x) = F_A^e(1 - X(x))$	F_{eau}^e
x + dx	$F_A(x + dx) = F_A^e(1 - X(x + dx))$	F_{eau}^e

⁶ Des auteurs font le choix de paramétrer le système au moyen du volume de réacteur compris entre l'entrée et l'abscisse considérée. Ainsi la section d'entrée du réacteur élémentaire est associée au volume V et la sortie, au volume $V + dV$.

Réalisons à nouveau un bilan de matière en épichlorhydrine A . Le terme d'accumulation est nul en régime stationnaire pour un réacteur ouvert :

$$F_A(x + dx) = F_A(x) + v_A \cdot r \cdot dV - \left(\frac{\delta n_A}{dt}\right)^{accu}$$

$$F_A^e(1 - X(x + dx)) = F_A^e(1 - X(x)) - r \cdot dV - 0$$

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

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

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

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

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 .

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

$$-\ln(1 - X) = k\tau \Rightarrow \boxed{X = 1 - e^{-k\tau}}$$



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 :

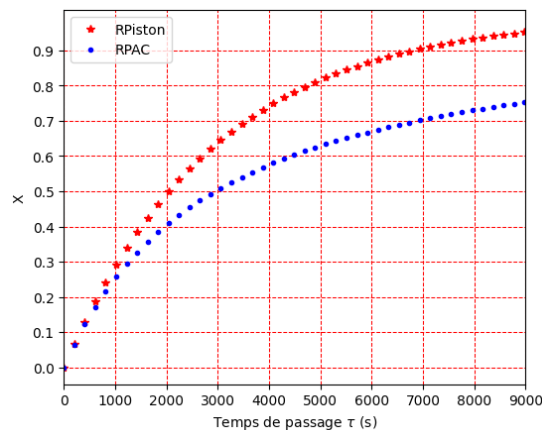
Système fermé $X(t) = 1 - e^{-kt}$ **Réacteur piston** $X(\tau) = 1 - e^{-k\tau}$

Comparaison RPAC / RP

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.





Il ne faut pas conclure hâtivement que « le piston, c'est mieux ! ». Pour un volume identique, il assure une meilleure conversion que le RPAC, mais la régulation thermique tout au long du réacteur et son nettoyage peuvent s'avérer compliqués.



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 : $M_{diol} = 111 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

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

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

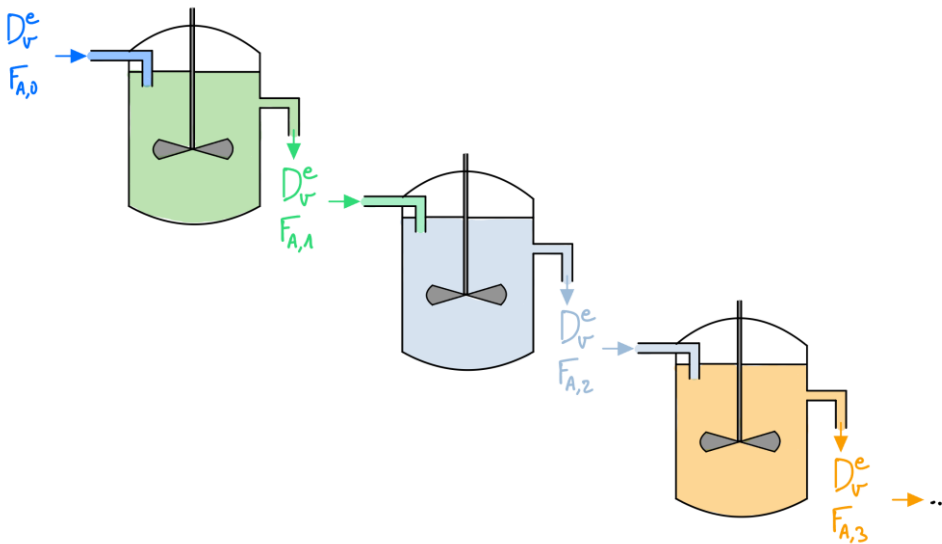
4.4. UNE OPTION ALTERNATIVE : ASSOCIER DES RPAC

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.

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

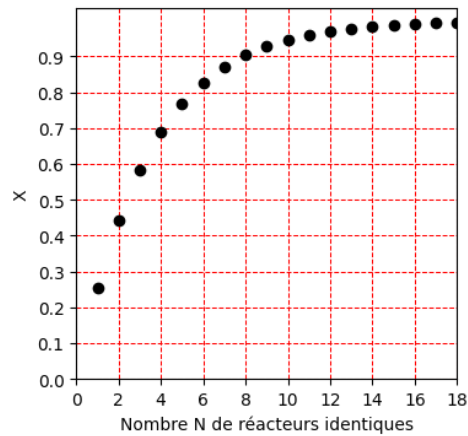
Raisonnons sur le flux molaire de l'espèce A à la sortie de chaque réacteur. Un tableau de flux permet d'exprimer le flux molaire en sortie du réacteur en fonction du flux molaire à l'entrée. D'autre part, l'étude menée sur le RPAC permet de relier le taux d'avancement au temps de passage dans chaque 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.



4.5. EXTENSION A D'AUTRES LOIS DE VITESSE



On considère une unité de production qui réalise l'hydrolyse d'un ester en conditions basiques. La transformation est menée à température ambiante. La loi de vitesse s'écrit $v = k[\text{Ester}][\text{HO}^-]$ avec une constante de vitesse k qui vaut $7 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ à la température de l'expérience. Le RPAC est alimenté par une soude (débit de $2,5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ et de concentration $0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) et par une solution aqueuse d'ester (débit de $2,5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ et de concentration $0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

Déterminer le volume d'un RPAC permettant d'assurer une conversion de 95 % l'ester.

Même question avec un réacteur piston.