

7.3. Procédés industriels continus : aspects cinétiques et thermodynamiques		CdE
D'un protocole de laboratoire à un procédé industriel		
Opérations unitaires d'un procédé.	Exploiter un schéma de procédé légendé pour identifier les différentes opérations unitaires.	
Procédés discontinus ou continus.	Identifier un procédé discontinu ou continu.	
Procédés continus en régime stationnaire : débit de matière en masse et en quantité de matière, bilan de matière.	Effectuer un bilan de matière sur une espèce chimique à partir de données sur les compositions et les débits entrants et sortants.	
Cinétique de transformations en réacteur ouvert.		
Modèle du réacteur parfaitement agité continu en régime stationnaire dans le cas d'un écoulement de débits volumiques égaux à l'entrée et à la sortie.	Effectuer un bilan de quantité de matière sur une espèce chimique.	
Taux de conversion d'un réactif. Temps de passage.	Relier le taux de conversion du réactif au temps de passage pour une transformation de loi de vitesse de réaction donnée.	
Modèle du réacteur chimique en écoulement piston isotherme en régime stationnaire dans le cas de débits volumiques égaux à l'entrée et à la sortie du réacteur ; dimensionnement d'un réacteur en écoulement piston.	Établir un bilan de quantité de matière sur une espèce chimique. Relier le taux de conversion en sortie d'un réacteur en écoulement piston et le temps de passage pour une transformation modélisée par une loi de vitesse donnée.	
Étude thermique d'un réacteur ouvert.		
Bilan énergétique sur un réacteur parfaitement agité continu en régime stationnaire dans le cas de débits volumiques égaux à l'entrée et à la sortie.	Effectuer un bilan énergétique sur un réacteur ouvert afin d'établir une relation entre les températures d'entrée et de sortie, le taux de conversion et le flux thermique éventuellement échangé. <u>Capacité numérique</u> : à l'aide d'un langage de programmation, déterminer le(s) point(s) de fonctionnement (température et taux de conversion) d'un réacteur ouvert siège d'une transformation modélisée par une réaction isotherme unique et en discuter la stabilité.	

1.2 Évolution temporelle d'un système, siège d'une transformation chimique

Notions et contenus	Capacités exigibles	CdE
Cinétique en réacteur fermé de composition uniforme Vitesses volumiques de consommation d'un réactif et de formation d'un produit. Vitesse de réaction pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique (supposée sans accumulation d'intermédiaires).	Relier la vitesse de réaction, dans les cas où elle est définie, à la vitesse volumique de consommation d'un réactif ou de formation d'un produit.	CdE 1 : 25.2
Lois de vitesse : réactions sans ordre, réactions avec ordre simple (0, 1, 2), ordre global, ordre apparent. Temps de demi-vie d'un réactif, temps de demi-réaction.	Etablir une loi de vitesse à partir du suivi temporel d'une grandeur physique. Exprimer, pour une transformation modélisée par une seule réaction chimique, la loi de vitesse si la réaction chimique admet un ordre et déterminer la valeur de la constante de vitesse à une température donnée. Déterminer la vitesse de réaction à différentes dates en utilisant une méthode numérique ou graphique. Déterminer un ordre de réaction à l'aide de la méthode différentielle ou à l'aide des temps de demi-réaction. Confirmer la valeur d'un ordre par la méthode intégrale, en se limitant strictement à une décomposition d'ordre 0, 1 ou 2 d'un unique réactif, ou se ramenant à un tel cas par dégénérescence de l'ordre ou conditions initiales stœchiométriques. Capacité numérique : à l'aide d'un langage de programmation ou d'un logiciel dédié, et à partir de données expérimentales, tracer l'évolution temporelle d'une concentration, d'une vitesse volumique de formation ou de consommation, d'une vitesse de réaction et tester une loi de vitesse donnée.	CdE1 : 25.1 ; 25.3 ; CdE 1 : 25.11 à 22.13 CdE 1 : 25.4 CdE 1 : 25.7 à 25.10
Loi empirique d'Arrhenius ; énergie d'activation.	Déterminer l'énergie d'activation d'une réaction chimique. Déterminer la valeur de l'énergie d'activation d'une réaction chimique à partir de valeurs de la constante cinétique à différentes températures.	CdE 1 : 25.5 ; 25.6
Facteurs concentration et température en stratégie de synthèse et d'analyse : dilution, chauffage, reflux, trempe.	Reconnaître, dans un protocole, des opérations visant à augmenter ou à diminuer une vitesse de réaction.	

I. Un exemple de procédé industriel : la synthèse de l'ammoniac (NH₃)

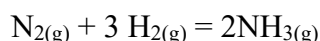
L'azote est un élément essentiel à l'industrie des engrais. Malheureusement, il n'existe pratiquement pas de composés azotés sous forme de gisements économiquement exploitables et il est donc nécessaire de recourir à une synthèse industrielle.

Pour des raisons de coût, les composés azotés recherchés sont synthétisés à partir d'ammoniac, dont 75% de la production annuelle mondiale, qui dépasse les 100 millions de tonnes, est consommée par l'industrie des engrais.

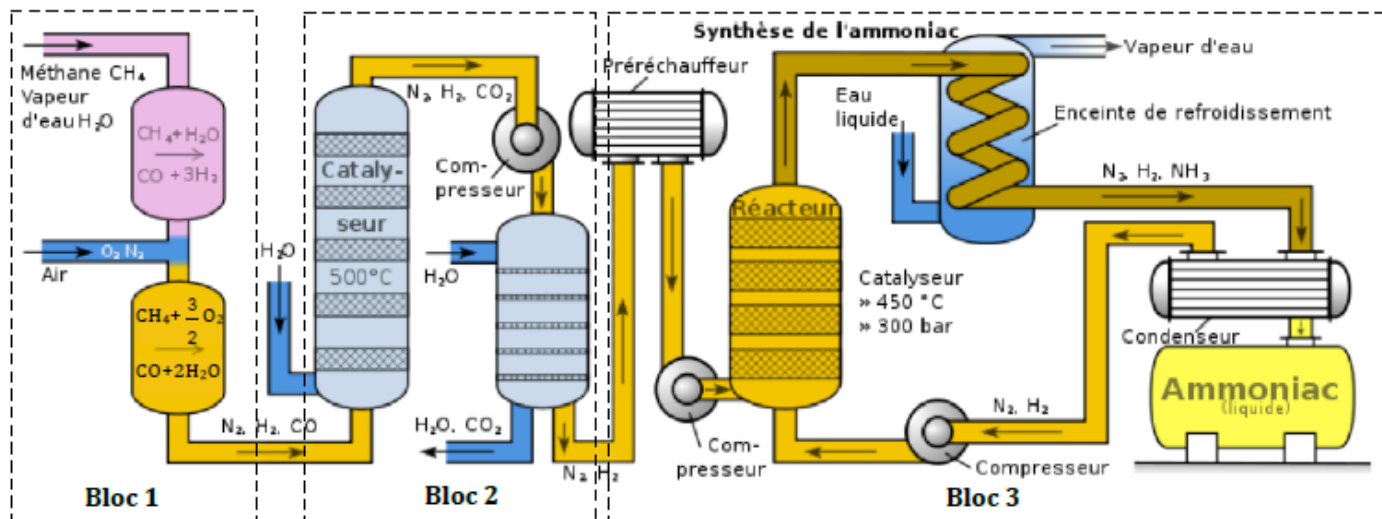


L'ammoniac pur a été produit pour la première fois en 1774 par Priestley. Les travaux de Haber et la mise au point du procédé Haber-Bosch ont abouti à la première production industrielle de l'ammoniac en 1913 dans l'usine BASF en Allemagne. La production de l'ammoniac repose sur la combinaison du diazote et du dihydrogène, toutes les espèces étant à l'état gazeux, qui sont portés à haute température (450°C) et haute pression (300 bar) en présence de catalyseurs solides à base de fer.

Le diazote provient directement de l'air, le dihydrogène est généralement obtenu par décomposition du méthane.



Un schéma de principe, simplifié (source wikipédia), est donné ci-dessous.



bloc 1 : production de H₂ par réformage du méthane

bloc 2 : purification du mélange

bloc 3 : synthèse de NH₃ et stockage sous forme liquide

Un procédé chimique visant à la synthèse d'un produit donné est décomposable en opérations élémentaires appelées opérations unitaires. Ces opérations unitaires sont successives mais il peut y avoir aussi des boucles de rétroaction dans le procédé (par exemple, réinjection des réactifs n'ayant pas réagi à l'entrée d'un réacteur).

On peut classer les opérations unitaires en trois grandes classes successives :

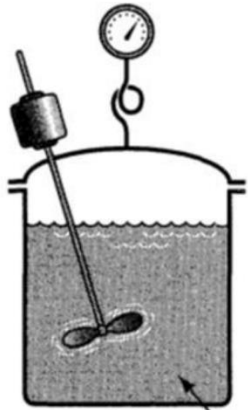
1) préparation, conditionnement et acheminement des matières premières (réactifs) : il s'agit d'opérations unitaires de nature physique, en général.

2) transformation chimique des réactifs en produits : c'est le cœur du procédé, réalisé dans un réacteur.

3) séparation, purification et conditionnement des produits : il s'agit là encore d'opérations unitaires de nature physique, en général.

Ici tous les procédés sont continus, de la matière entre et sort des différentes parties du montage. Un procédé discontinu a lieu dans un réacteur fermé (étudié en première année)

II. Rappel sur les réacteurs fermés



Uniformly mixed

Dans un tel réacteur fermé, les réactifs sont introduits à $t=0$, puis on les laisse réagir en agitant le mélange réactionnel. Il n'y a donc ni entrée ni sortie de matière.

Soit la réaction chimique



Si la variation de la quantité d'un réactif A_i est dn_i (respectivement A'_i et dn'_i pour un produit) on définit alors l'avancement élémentaire par

$$d\xi = -\frac{1}{\alpha_i} dn_i = \frac{1}{\alpha'_i} dn'_i$$

♦ On appelle la vitesse spécifique de la réaction ou vitesse volumique :

$$v_s = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = -\frac{1}{V\alpha_i} \frac{dn_i}{dt} = \frac{1}{V\alpha'_i} \frac{dn'_i}{dt}$$

Cette grandeur est parfois notée r = rate of reaction

$$v_s = v = k \prod_i [A_i]^{n_i} = k[A_1]^{n_1}[A_2]^{n_2} \dots$$

(Attention dans la notation ci-contre n NE représente PAS des moles !!!! mais l'ordre partiel du réactif)

Avec :

- ♦ k : constante de la vitesse spécifique
- ♦ n_i est appelé ordre partiel du réactif A_i
- ♦ $\sum_i n_i$ est appelé ordre globale (ou totale) de la réaction chimique

Loi d'Arrhenius :

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

- ♦ k : constante de la vitesse.

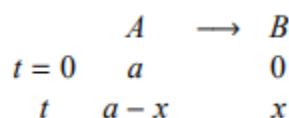
T : température absolue (K).

E_a : énergie d'activation (valeur positive) exprimée en J mol^{-1} .

Si $T \nearrow \Rightarrow k \nearrow \Rightarrow v \nearrow$.

RÉACTION D'ORDRE 0

Bilan en concentration



$$v = \frac{dx}{dt} = k[A]^0 = k$$

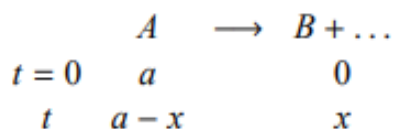
DÉFINITION

On appelle temps de demi réaction $t_{1/2}$ le temps nécessaire pour que la moitié du réactif soit transformé en produit :

$$t = t_{1/2} \implies x = \frac{a}{2}$$

RÉACTION D'ORDRE 1

Bilan en concentration



$$v = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{dx}{dt} = k[A] = k(a - x)$$

Equation
différentielle

d'ordre 1

Temps de demi-réaction $x = \frac{a}{2}$ on trouve :

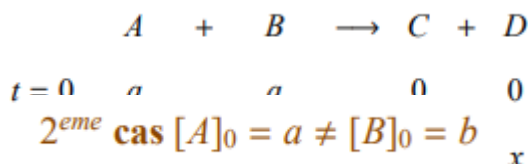
$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

Independent de la concentration initiale

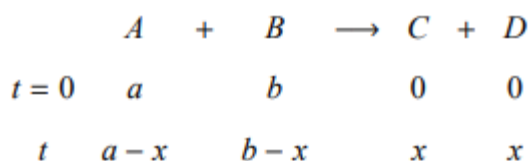
RÉACTION D'ORDRE 2



1^{er} cas $[A]_0 = [B]_0 = a$



$$v = \frac{dx}{dt} = k(a - x)^2 \implies \frac{dx}{(a - x)^2} = kdt$$

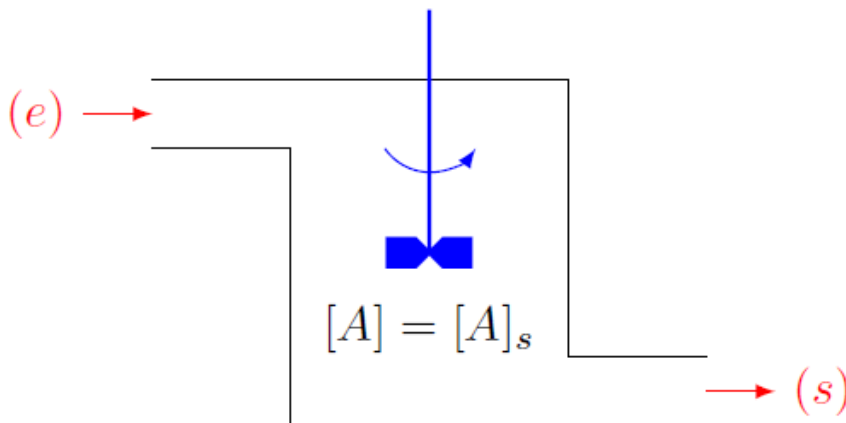


$$v = \frac{dx}{dt} = k(a - x)(b - x) \implies \frac{dx}{(a - x)(b - x)} = kdt$$

III. Réacteur parfaitement agité continu (RPAC)

1. Modèle

L'hypothèse d'agitation parfaite signifie que l'état du fluide contenu dans le réacteur est uniforme et identique à l'état de sortie. On dit que le réacteur fonctionne dans sa condition de sortie.



2. Bilan de matière

3. Taux de conversion (pour le réactif limitant)

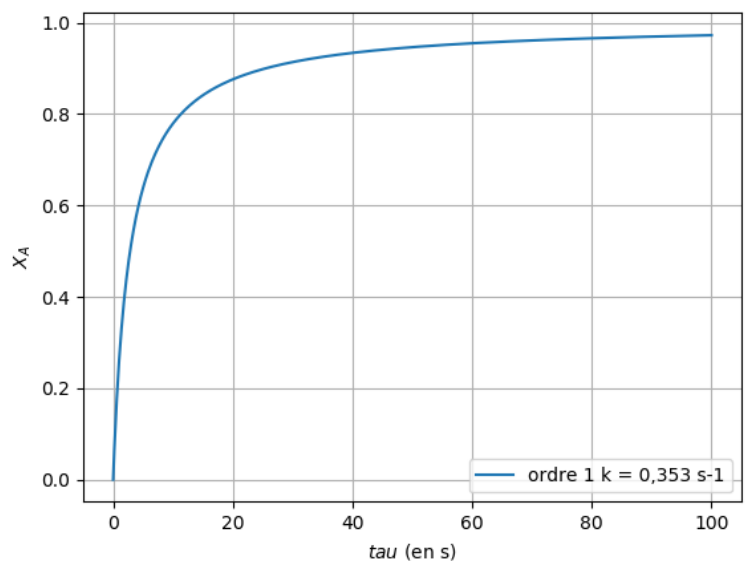
4. Temps de passage dans le réacteur

Exemple de dimensionnement d'un RPA (fichier python X(tau)_RPA_ordre1.py)

$A \rightarrow \text{produits}$;

cinétique d'ordre 1 $k = 0,353 \text{ s}^{-1}$

τ = temps de passage dans le réacteur

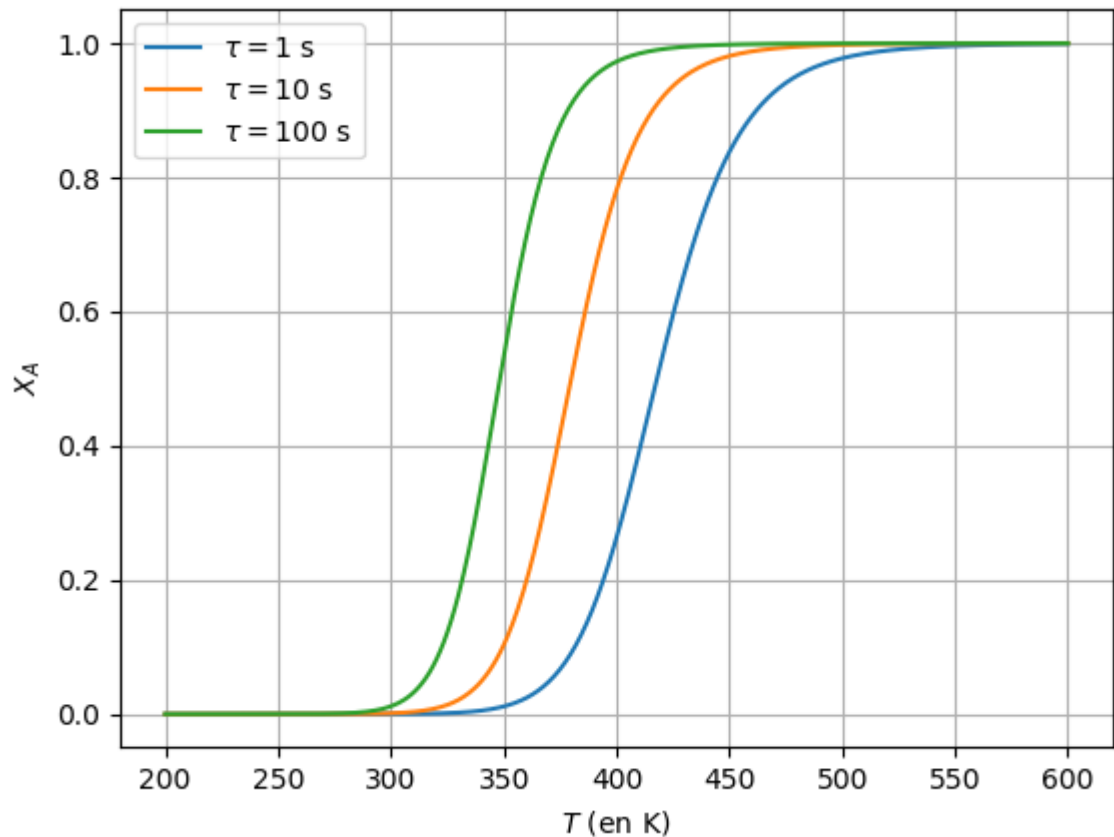


Effet de la température sur le taux de conversion

$A \rightarrow \text{produits}$; cinétique d'ordre 1 $k_0 = 1,0 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$; $E_a = 80 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

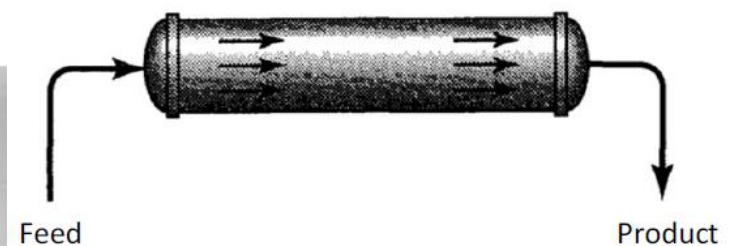
τ = temps de passage dans le réacteur

Fichier python : X(T)_RPA_ordre1



Conclusion : pour un même taux de conversion plus la température est élevée plus le temps de passage dans le réacteur est faible.

IV. Réacteur piston



La réaction a lieu dans une canalisation dans laquelle on injecte continûment le(s) réactif(s) avec un débit constant.

L'écoulement y est stationnaire et unidimensionnel et tel qu'une tranche élémentaire de volume dV du fluide en écoulement ne subit aucun mélange avec l'amont ou avec l'aval (pas de processus diffusifs axiaux).

La réaction se fait « de proche en proche » et donc, la **composition** du mélange réactionnel **évolue spatialement** depuis l'entrée jusqu'à la sortie du réacteur.

La composition du mélange réactionnel situé dans un volume élémentaire dV situé à une abscisse **fixe** au sein du réacteur **n'évolue pas temporellement** (régime stationnaire).

On prélève en sortie du réacteur un débit constant de fluide ayant la composition du mélange réactionnel de sortie.

On cherche une relation entre le volume du réacteur à piston V et le taux de conversion d'un réactif en sortie X_s .

Bilan de matière sur une tranche de longueur dx et de section S du réacteur $dV = Sdx$

	$A \rightarrow$ produits	
A l'entrée en $x = 0$	F_{Ae}	
A l'abscisse x	$F_A(x) = F_{Ae} (1 - X(x))$	où X est le taux de conversion de A, $X = \frac{1}{F_{Ae}} \frac{d\xi}{dt}$
A l'abscisse $x + dx$	$F_A(x + dx) = F_A(x) - \frac{d\xi}{dt}$	où $\frac{d\xi}{dt}$ est la quantité qui a réagi dans dV soit $r = \frac{1}{dV} \frac{d\xi}{dt}$
	$F_{Ae} (1 - X(x + dx)) = F_{Ae} (1 - X(x)) - r dV$	
	$r dV = F_{Ae} (X(x + dx) - X(x))$	
	$dV = \frac{F_{Ae}}{r} dX$	

D'où le volume du réacteur à piston nécessaire pour atteindre un taux de conversion X_s :

$$V_{\text{Rpiston}} = \int dV = F_{Ae} \int_0^{X_s} \frac{dX}{r}$$

V. Etude thermique du réacteur ouvert

1. Bilan de matière complet

2. Application du premier principe

3. Points de fonctionnement du réacteur adiabatique

Capacité numérique : à l'aide d'un langage de programmation, déterminer le(s) point(s) de fonctionnement (température et taux de conversion) d'un réacteur ouvert siège d'une transformation modélisée par une réaction isotherme unique et en discuter la stabilité.

a. Notion de point de fonctionnement

Ordre 1 : $A \rightarrow P$ $r = k(T).C_{As}$ $k(T) = k_0.e^{(-E_a/RT)}$

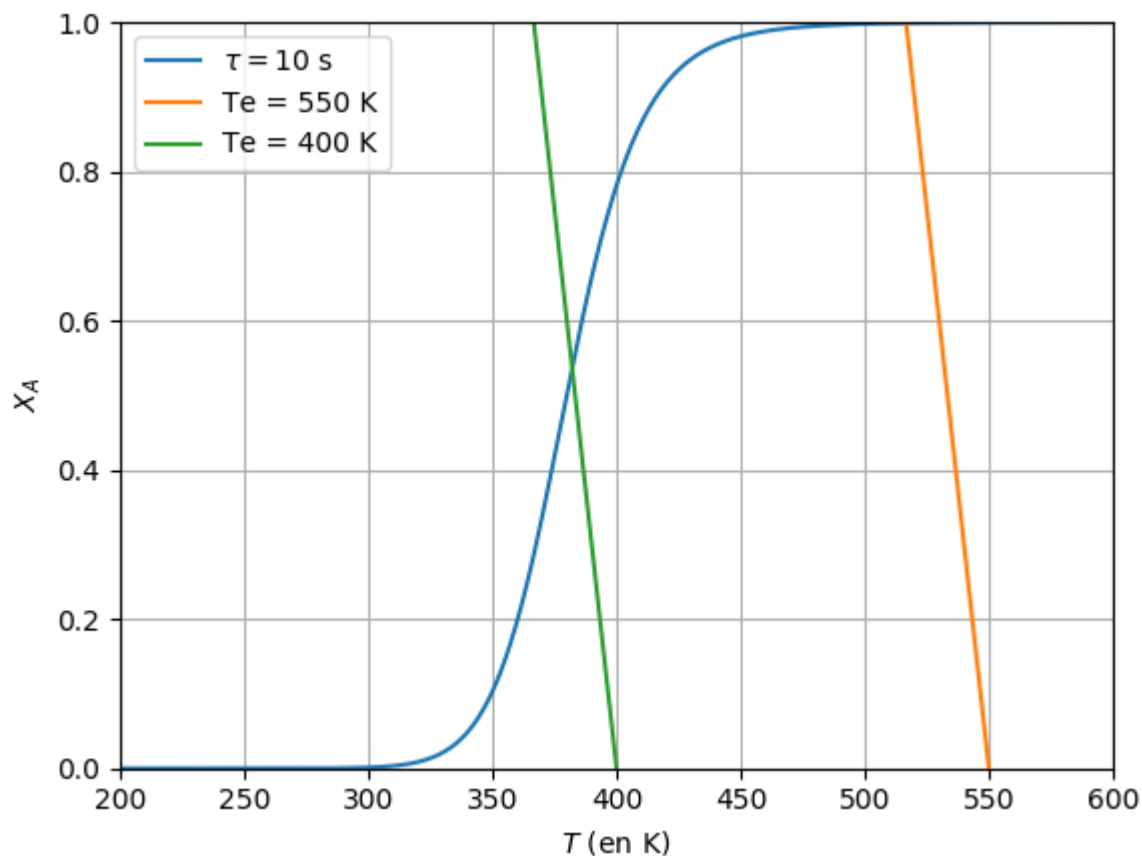
Cinétique : $X_A = \frac{k(T)\tau}{1+k(T)\tau}$ dépend du temps de passage dans le réacteur ;

Thermodynamique : $X_A = \gamma.(T_s - T_e)$ indépendant du temps de passage dans le réacteur.

b. Réaction endothermique : $\gamma < 0$

$E_a = 80 \text{ kJ/mol}$ et $k_0 = 1,0.10^{10} \text{ s}^{-1}$; $\gamma = -0,03 \text{ SI}$ pour un temps de passage de 10s

Fichier python : `X(T)_RPA_ordre1_endo.py`



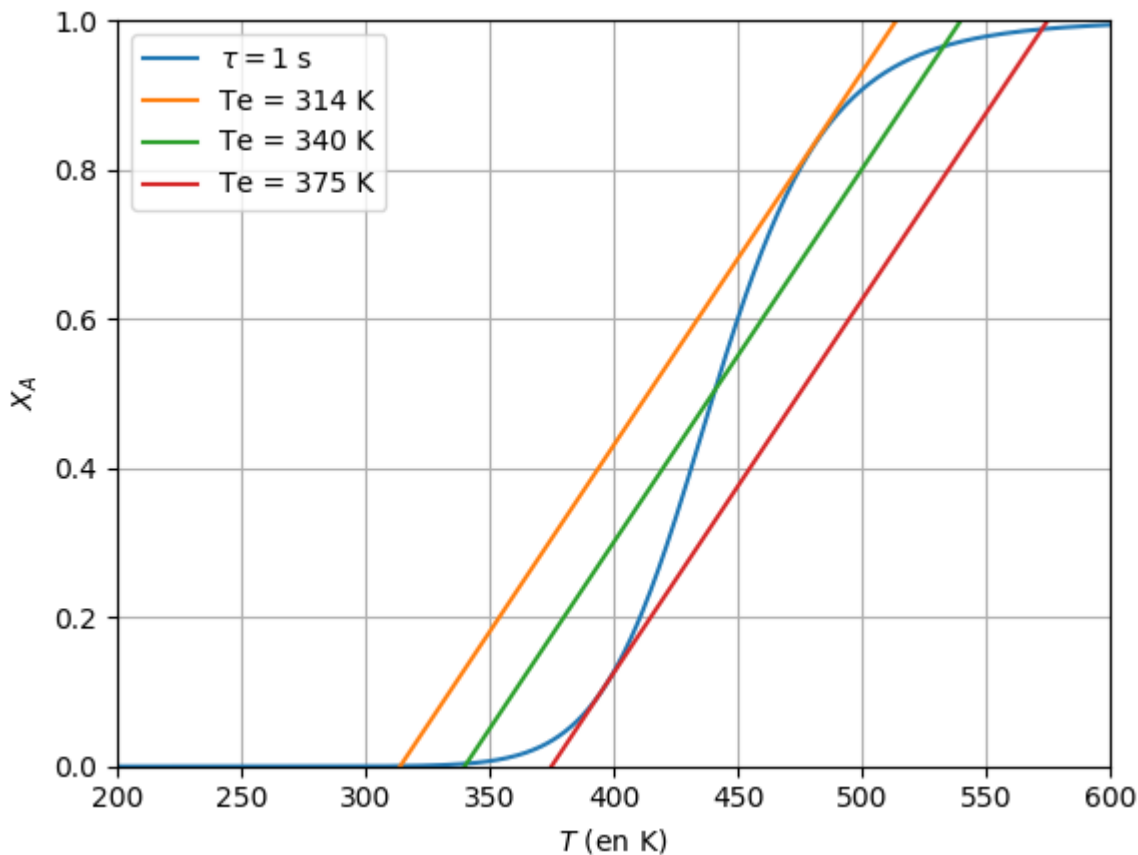
Points de fonctionnement : (lecture au pointeur sur python)

Pour $T_e = 400 \text{ K}$; $T_s = 381 \text{ K}$; $X_A = 0,53$ Pour $T_e = 550 \text{ K}$; $T_s = 516 \text{ K}$; $X_A = 1$

c. Réaction exothermique : $\gamma > 0$

$E_a = 70 \text{ kJ/mol}$ et $k_0 = 2,0 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$; $\gamma = 0,05 \text{ SI}$ pour un temps de passage de 1 s

Fichier python : X(T)_RPA_ordre1_exo.py



Points de fonctionnement : (lecture au pointeur sur python)

Te (K)	314	340			375	
Ts (K)	482	343	440	534	396	572
X _A	0,84	0,01	0,50	0,96	0,10	0,99

Si $T_e < 314 \text{ K}$ un seul point de fonctionnement, mais $X_A \rightarrow 0$, pas intéressant

Si $T_e > 375 \text{ K}$ un seul point de fonctionnement avec X_A proche de 1, intéressant, situation recherchée, point spontanément atteint, autoallumage du réacteur.

Si $314 \text{ K} < T_e < 375 \text{ K}$ 3 points de fonctionnement a priori possibles

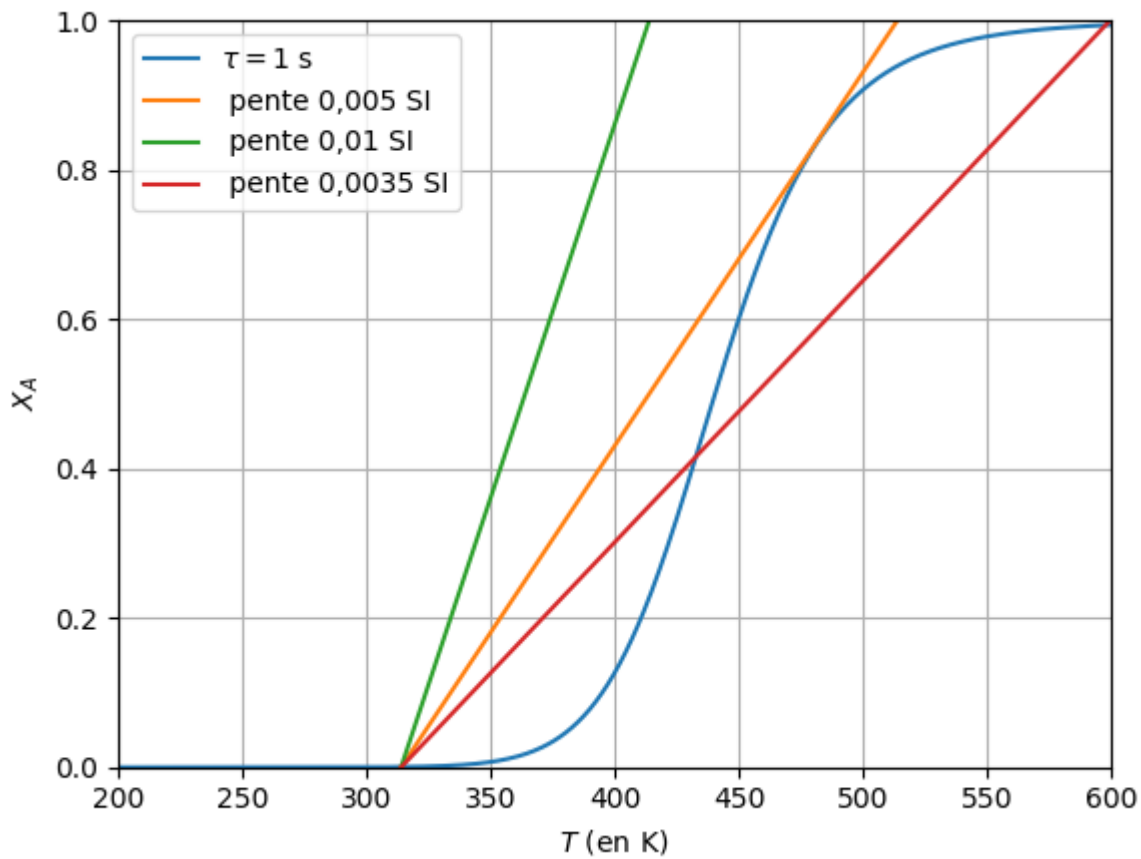
Etude du point milieu :

Si la température augmente légèrement à partir de ce point, l'énergie dégagée par la réaction augmente plus vite que l'énergie consommée par le mélange réactionnel car la pente de la courbe cinétique est plus élevée que celle de la courbe thermodynamique¹. Le réacteur gagnera donc le point le plus élevé, qui lui est stable (ordre des pentes inversé) : température élevée et taux de conversion élevé, donc réaction auto-entretenu.

Si la température diminue un peu à partir du point milieu, l'énergie libérée par la réaction diminue plus vite que l'énergie consommée par le mélange réactionnel (toujours l'ordre des pentes). Par conséquent, le réacteur gagnera le point le plus bas, stable caractérisé par une température faible et un taux de conversion également faible. La réaction n'est pas auto-entretenu.

On peut donc considérer le point milieu comme le point d'ignition : si la température du mélange réactionnel est amenée au-dessus de T_i , la réaction sera auto-entretenu.

$T_e = 214 \text{ K}$; la pente est inversement proportionnelle à $\Delta_r H$



Détermination des points de fonctionnement par programmation

Fichier python : `X(T)_resol num.py`

Pour une température T_0 donnée, le point de fonctionnement est dans l'intervalle $[T_0, T_0 + 1/\gamma]$

On utilise la méthode bisect (dichotomie) de scipy