


# Transformations de la matière : aspects thermodynamiques et cinétiques 3

## Procédés industriels continus : aspects cinétiques et thermodynamiques

### Compétences

- ☐ Exploiter un schéma de procédé légendé pour identifier les différentes opérations unitaires.
- ☐ Identifier un procédé discontinu ou continu.
- ☐ Effectuer un bilan de matière sur une espèce chimique à partir de données sur les compositions et les débits entrants et sortants.
- ☐ Effectuer un bilan de quantité de matière sur une espèce chimique.
- ☐ Relier le taux de conversion du réactif au temps de passage pour une transformation de loi de vitesse de réaction donnée.
- ☐ 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.
- ☐ 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.
- ☐  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.

### Questions de cours des interrogations orales

- ☐ À partir d'un bilan de matière, établir le lien entre les concentrations d'entrée et de sortie et la vitesse d'apparition pour un réacteur continu parfaitement agité.
- ☐ En effectuant un bilan de matière, établir une équation différentielle liant concentration et temps de passage pour un réacteur piston.
- ☐ Pour une réaction d'ordre 1, déterminer le taux de conversion en fonction du temps de passage et de la constante de vitesse pour un réacteur continu parfaitement agité puis pour un réacteur piston. Comparer ces deux taux de conversion.
- ☐ En effectuant un bilan d'énergie, exprimer la puissance thermique fournie par un réacteur continu parfaitement agité en faisant apparaître les températures d'entrée et de sortie ainsi que l'enthalpie de réaction.

### Exercices

- ☐ Exercice 1      ☐ Exercice 2      ☐ Exercice 3      ☐ Exercice 4      ☐ Exercice 5

### Devoirs maison

- ☐ DM 1

# Résumé du cours

## 1. Procédé continu

### 1.1. Classification des procédés industriels

Un réacteur est un appareillage dans lequel se déroule une transformation chimique : des réactifs sont transformés en produits.

Dans un réacteur fermé, le procédé est discontinu : on introduit les réactifs en une seule fois et on laisse le système évoluer. C'est ce qu'on fait la grande majorité du temps en TP.

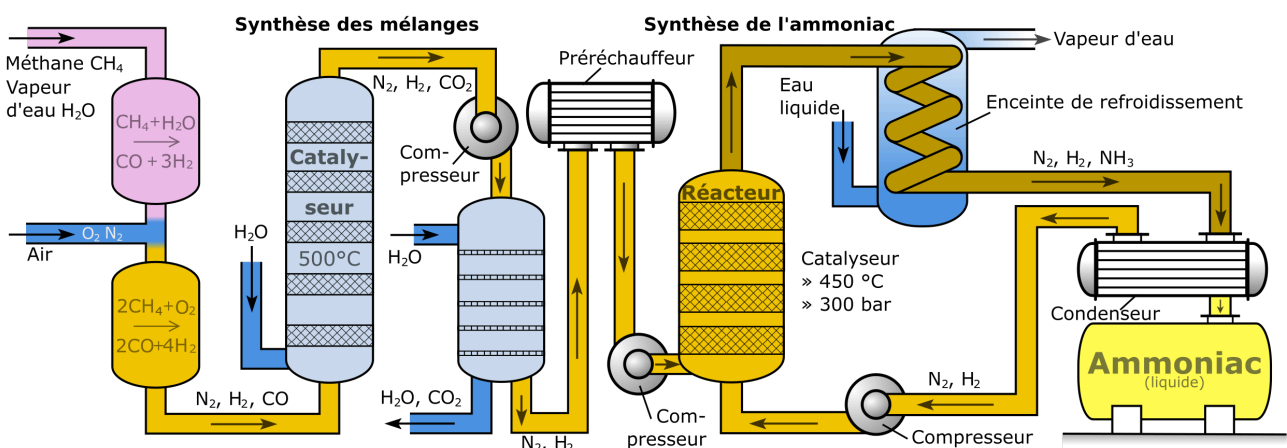
Dans un réacteur ouvert, le procédé est continu : les réactifs sont introduits en continu et les produits sont retirés en continu également. La plupart des procédés industriels utilisent des réacteurs ouverts.

#### EXEMPLE

Pot catalytique d'une voiture

#### EXEMPLE

Le procédé Haber-Bosch est un procédé continu de synthèse de l'ammoniac. Il comporte plusieurs réacteurs ouverts et de nombreuses opérations élémentaires telles que la compression, le chauffage ou la production de dihydrogène à partir de méthane et d'eau.



<https://youtu.be/EvknN89JoWo>

### 1.2. Débits et bilans

Le débit molaire  $F_A$  de l'espèce A est la quantité de matière traversant une section par unité de temps. Il se mesure en  $\text{mol s}^{-1}$ .

#### Débit molaire et concentration

$$F_A = [A]D_V$$

Avec

- $F_A$  le débit molaire de l'espèce A ( $\text{mol s}^{-1}$ )
- $[A]$  la concentration de l'espèce A ( $\text{mol L}^{-1}$ )
- $D_V$  le débit volumique ( $\text{L s}^{-1}$ )

## Débit molaire et débit massique



$$Q_A = F_A M_A$$

Avec

- $Q_A$  le débit massique de l'espèce A ( $\text{kg s}^{-1}$ )
- $F_A$  le débit molaire de l'espèce A ( $\text{mol s}^{-1}$ )
- $M_A$  la masse molaire de l'espèce A ( $\text{kg mol}^{-1}$ )

Le débit massique total traversant une section est la somme des débits massiques pour toutes les espèces chimiques constituant le mélange.

## Bilan de quantité de matière sur un réacteur ouvert en régime stationnaire



*Hypothèse : Le régime est stationnaire*

$$F_{A,\text{sortie}} - F_{A,\text{entrée}} = \nu_A \frac{d\xi}{dt}$$

Avec

- $F_A$  le débit molaire de l'espèce A ( $\text{mol s}^{-1}$ )
- $\nu_A$  le coefficient stœchiométrique de l'espèce A dans la réaction (sans unité)
- $\frac{d\xi}{dt}$  la vitesse extensive de réaction ( $\text{mol s}^{-1}$ )

### 1.3. Taux de conversion et concentration

Le taux de conversion  $X_A$  d'un réactif désigne la proportion de la quantité de matière de ce réactif qui a réagit.

## Taux de conversion



$$X_A = \frac{F_{A,\text{entrée}} - F_{A,\text{sortie}}}{F_{A,\text{entrée}}}$$

Avec

- $F_A$  le débit molaire de l'espèce A ( $\text{mol s}^{-1}$ )
- $X_A$  le taux de conversion de l'espèce A (sans unité)

## APPLICATION



Exprimer  $[A]_{\text{sortie}}$  en fonction de  $[A]_{\text{entrée}}$  et  $X_A$ . On supposera  $D_{V,e} = D_{V,s} =: D_V$ .

## 2. Cinétique des transformations en réacteur ouvert

### 2.1. Réacteur parfaitement agité continu en régime stationnaire

Un réacteur ouvert parfaitement agité continu (RPAC) est un réacteur ouvert dans lequel toutes les grandeurs sont uniformes.



### SCHÉMA : Réacteur parfaitement agité continu

Pour un RPAC, la concentration en sortie est la concentration à l'intérieur du réacteur.

### Temps de passage

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

Avec

- $\tau$  le temps de passage (s)
- $V$  le volume du réacteur (L)
- $D_V$  le débit volumique ( $\text{L s}^{-1}$ )

Le temps de passage représente le temps moyen qu'un réactif passe dans le réacteur.

### Concentrations et vitesse de réaction

Hypothèses :

- Le régime est stationnaire.
- Le volume se conserve.

$$D_V([A]_{\text{entrée}} - [A]_{\text{sortie}}) + R_A V = 0$$

Avec

- $D_V$  le débit volumique ( $\text{L s}^{-1}$ )
- $[A]$  la concentration de l'espèce A ( $\text{mol L}^{-1}$ )
- $R_A = \nu_A \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}$  la vitesse volumique d'apparition de l'espèce A ( $\text{mol s}^{-1} \text{L}^{-1}$ )
- $V$  le volume du réacteur (L)

### APPLICATION

On s'intéresse à la solvolysse du tert-butylchlorure  $(\text{CH}_3)_3\text{CCl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{CH}_3)_3\text{COH} + \text{H}^+ + \text{Cl}^-$  dont le loi de vitesse est  $v = k[(\text{CH}_3)_3\text{CCl}]$ . Exprimer le taux de conversion de  $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$  en fonction de la constante de vitesse  $k$  et du temps de passage  $\tau$ . Quel temps de passage faut-il prévoir pour avoir un taux de conversion de 95 % sachant que  $k = 1.0 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  ?

## 2.2. Réacteur en écoulement piston

Dans un réacteur en écoulement piston (RP), le fluide progresse dans le réacteur sans se mélanger. Deux « tranches » de fluides successives, bien qu'en contact, n'échangent pas de matière.

### SCHÉMA : Réacteur en écoulement piston



### Évolution du débit molaire

5

Hypothèse : Le régime est stationnaire

$$\frac{dF_A}{dx} = \nu_A v(x) S$$

Avec

- $F_A$  le débit molaire de l'espèce A ( $\text{mol s}^{-1}$ )
- $\nu_A$  le coefficient stœchiométrique de l'espèce A dans la réaction (sans unité)
- $v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}$  la vitesse volumique de réaction ( $\text{mol s}^{-1} \text{L}^{-1}$ )
- $S$  la section du réacteur ( $\text{m}^2$ )

### Évolution de la concentration

6

Hypothèses :

- Le régime est stationnaire
- Le débit volumique est uniforme

$$d[A] = \nu_A v(x) d\tau$$

Avec

- $[A]$  la concentration de l'espèce A ( $\text{mol L}^{-1}$ )
- $\nu_A$  le coefficient stœchiométrique de l'espèce A dans la réaction (sans unité)
- $v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}$  la vitesse volumique de réaction ( $\text{mol s}^{-1} \text{L}^{-1}$ )
- $\tau$  le temps de passage (s)

### APPLICATION

7

On s'intéresse à la solvolysse du tert-butylchlorure  $(\text{CH}_3)_3\text{CCl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{CH}_3)_3\text{COH} + \text{H}^+ + \text{Cl}^-$  dont le loi de vitesse est  $v = k[(\text{CH}_3)_3\text{CCl}]$ . Exprimer le taux de conversion de  $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$  en fonction de la constante de vitesse  $k$  et du temps de passage  $\tau$ . Quel temps de passage faut-il prévoir pour avoir un taux de conversion de 95 % sachant que  $k = 1.0 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  ?

## 2.3. Comparaison RPAC et RP

### APPLICATION

8

On s'intéresse à la solvolysse du tert-butylchlorure  $(\text{CH}_3)_3\text{CCl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{CH}_3)_3\text{COH} + \text{H}^+ + \text{Cl}^-$  dont le loi de vitesse est  $v = k[(\text{CH}_3)_3\text{CCl}]$ . En posant  $x = k\tau$ , montrer que

$$\frac{X_{(\text{CH}_3)_3\text{CCl,RP}}}{X_{(\text{CH}_3)_3\text{CCl,RPAC}}} - 1 = \frac{1}{x} e^{-x} (e^x - 1 - x)$$

En étudiant le signe de  $(e^x - 1 - x)$  sur  $\mathbb{R}^+$ , en déduire que le RP a un meilleur taux de conversion qu'un RPAC.

De manière générale, pour les réactions d'ordre positif<sup>1</sup>, les RP ont un meilleur taux de conversion que les RPAC.

<sup>1</sup>La grande majorité des réactions a un ordre positif ou nul.

### 3. Étude thermique d'un réacteur ouvert

L'avancement d'une réaction chimique peut s'accompagner d'un dégagement ou d'une absorption de chaleur. Il est possible de relier le taux de conversion, la puissance thermique échangée et la variation de température dans un RPAC.

#### Conservation de l'énergie dans un RPAC

10

Hypothèses :

- Le réacteur est un RPAC.
- Le régime est stationnaire.
- Le volume se conserve.
- Le fluide ne reçoit aucun travail.
- Les variations d'énergie cinétique et potentielle sont négligeables.
- La réaction est isobare.
- Le réacteur ne comporte pas de parties mobiles.

Avec

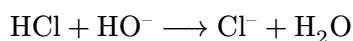
- $P_{th}$  la puissance thermique fournie par le réacteur (W)
- $c_P$  la capacité thermique massique à pression constante ( $J K^{-1} kg^{-1}$ )
- $\mu$  la masse volumique ( $kg m^{-3}$ )
- $D_V$  le débit volumique ( $L s^{-1}$ )
- $T_s$  la température en sortie (K)
- $T_e$  la température en entrée (K)
- $\Delta_r H^\circ$  l'enthalpie de réaction ( $J mol^{-1}$ )
- $[A]_e$  la concentration de l'espèce A en entrée ( $mol L^{-1}$ )
- $X_A$  le taux de conversion de l'espèce A (sans unité)
- $\nu_A$  le coefficient stœchiométrique de l'espèce A dans la réaction (sans unité)

$$P_{th} = c_P \mu D_V (T_s - T_e) - \Delta_r H^\circ \frac{[A]_e X_A}{\nu_A} D_V$$

#### APPLICATION

10

Certains procédés textiles comme la tannerie, le dégraissage des textiles, ou la blanchisserie produisent des effluents basiques qu'il est nécessaire de neutraliser avant de les rejeter dans le milieu naturel. Celle-ci peut être faite par ajout d'acide chlorhydrique HCl :



Cette réaction est exothermique avec une enthalpie de réaction  $\Delta_r H^\circ = -57 kJ mol^{-1}$ .

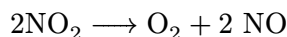
Les effluents sont traités dans un réacteur adiabatique. Calculer l'élévation de température lors de cette opération pour des effluents de pH = 14.

La capacité thermique massique de l'eau est  $c_P = 4.18 \cdot 10^3 J kg^{-1} K^{-1}$ . On supposera que la présence de solutés n'influence pas la capacité thermique massique et la masse volumique que l'eau.

## Exercices

### 1. Détermination d'une loi de vitesse

La réaction de décomposition du dioxyde d'azote en phase gazeuse a pour équation



On effectue cette réaction en réacteur ouvert parfaitement agité de volume constant à température constante. On obtient les résultats rassemblés dans le Tableau 1 pour une concentration d'entrée en dioxyde d'azote de  $[\text{NO}_2]_e = 0.010 \text{ mol L}^{-1}$ .

$\tau$ (min)	430	160	43	13	2.6
$[\text{NO}_2]_s$ (mmol L <sup>-1</sup> )	2.0	3.0	5.0	7.0	9.0

Tableau 1. – Concentration de sortie en fonction du temps de passage.

1/ Quel est le lien entre  $r_{\text{NO}_2}$ , la vitesse volumique d'apparition de  $\text{NO}_2$  et  $r$ , la vitesse volumique de réaction ?

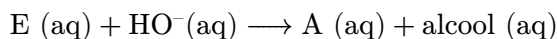
2/ Montrer que pour une réaction d'ordre 2, on a  $\ln\left(\frac{[\text{NO}_2]_e - [\text{NO}_2]_s}{\tau}\right) = \alpha \ln[\text{NO}_2]_s + B$ . Que vaut  $\alpha$  pour une réaction d'ordre 2 ?

3/ Les résultats expérimentaux sont-ils compatibles avec une cinétique d'ordre 2 ? Calculer la constante de vitesse  $k$  à la température de l'expérience.

On pourra utiliser Python pour tracer la courbe et la fonction `polyfit(x,y,deg)` de la bibliothèque `numpy` qui calcule la régression linéaire de degré `deg` des ordonnées `y` en fonction des abscisses `x` et qui renvoie la liste des coefficients du polynôme ajusté, dans l'ordre décroissant des degrés.

### 2. Comparaison d'installation

Un acide gras insaturé A est obtenu par saponification d'un ester E en présence d'un large excès de soude. Cette transformation est modélisée par l'équation



En présence de ce large excès de soude, la vitesse de réaction est du premier ordre par rapport à l'ester, avec une constante de vitesse  $k_{\text{app}} = 6.0 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ .

1/ Dans un premier temps, on emploie un **réacteur fermé** contenant 40 L de mélange homogène. Quelle doit être la durée de l'opération pour obtenir un taux de conversion égal à 98 % ?

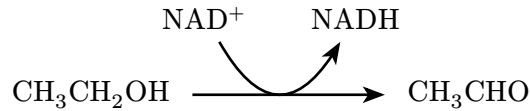
2/ On désire cette fois traiter  $40 \text{ L h}^{-1}$  de solution dans un **réacteur ouvert** parfaitement agité continu pour obtenir un taux de conversion de 98 %. Quels doivent être le temps de passage et le volume du réacteur ?

3/ On désire, enfin, traiter  $40 \text{ L h}^{-1}$  de solution dans une cascade de  $n = 10$  réacteur parfaitement agités continus de mêmes dimensions, associés en série. On suppose que le temps de passage est le même dans chaque réacteur. Quels doivent être le temps de passage et le volume total des réacteurs pour obtenir un taux de conversion de 98 % ?

### 3. Couplage thermocinétique

*Cet exercice est un problème ouvert. Il nécessite de prendre des initiatives et de faire des choix dans la modélisation. Des approximations et des estimations sont souvent nécessaires pour arriver à une solution.*

On s'intéresse au métabolisme de l'éthanol ( $M = 46 \text{ g mol}^{-1}$ ) par corps humain. L'éthanol est transformé en acétaldéhyde dans le foie par l'enzyme alcool déshydrogénase (ADH) selon la réaction suivante :



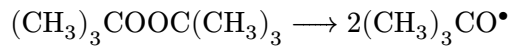
La cinétique de cette réaction est d'ordre 0. Le foie est capable de métaboliser environ 7 g d'éthanol par heure.

Le débit sanguin hépatique est d'environ  $1.5 \text{ L min}^{-1}$ .

**Calculer le taux de conversion de l'éthanol pour une personne ayant un taux d'alcoolémie de  $0.2 \text{ g L}^{-1}$  dans le sang entrant dans le foie (environ 1 verre d'alcool consommé).**

#### 4. Couplage thermocinétique ★

Le peroxyde de ditertiobutyle (DTBP) est utilisé comme amorceur radicalaire lors des réactions de polymérisation. Il se décompose selon la réaction chimique



Cette décomposition est exothermique avec une enthalpie de réaction  $\Delta_r H^\circ = -150 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Elle a une loi de vitesse d'ordre 1 avec une constante de vitesse  $k$  qui suit la loi d'Arrhenius  $k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$ .

On observe ainsi un couplage thermocinétique : la réaction dégage de la chaleur, ce qui augmente la température du système, ce qui accélère la réaction. On cherche à modéliser ce couplage dans un réacteur continu parfaitement agité (RPAC) de volume  $V = 520 \text{ mL}$ .

On se place dans l'approximation d'Ellingham.

La réaction est maintenue à une température  $T$  identique à la température d'entrée grâce à un échangeur thermique dans lequel circule un fluide caloporteur à la température  $T_0$ . La puissance thermique fournie par le réacteur au fluide caloporteur est donnée par la loi de Newton :  $P_{\text{th}} = hS(T - T_0)$ .

1/ Montrer que  $P_{\text{th}}$  vérifie l'équation

$$P_{\text{th}} = -D_v X [\text{DTBP}]_e \Delta_r H^\circ$$

2/ Montrer que le taux de conversion  $X$  s'écrit

$$X = \frac{k\tau}{1 + k\tau}$$

où  $\tau = \frac{V}{D_v}$  est le temps de passage dans le réacteur.

3/ Écrire une fonction Python `x(tau, T)` qui calcule le taux de conversion en fonction de la température  $T$  du réacteur et du temps de passage `tau`, en utilisant les données numériques suivantes :

- $A = 1 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$
- $E_a = 157 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1}$
- $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

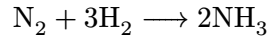
Tracer la fonction  $X(T)$  pour  $T$  variant de 250 K à 600 K avec un temps de passage fixé à 600 s.

4/ Tracer en fonction de  $T$  les deux expressions de  $P_{\text{th}}$  à l'aide de Python pour  $\tau = 1200 \text{ s}$  puis pour  $\tau = 800 \text{ s}$ . Combien de points de fonctionnement a-t-on dans chacun des cas ? Discuter la stabilité de ces points de fonctionnement dans le dernier cas  $\tau = 800 \text{ s}$ .

#### 5. Procédé Haber-Bosch ★★

On s'intéresse à la synthèse de l'ammoniac  $\text{NH}_3$  par le procédé Haber-Bosch, qui combine l'azote  $\text{N}_2$  et l'hydrogène  $\text{H}_2$  selon la réaction chimique





La réaction est réalisée dans un réacteur piston adiabatique de section  $S = 5 \text{ cm}^2$ , de longueur  $L = 6 \text{ m}$  à la pression  $P = 200 \text{ bar}$ .

La vitesse volumique de réaction à la position  $x$  dans le réacteur dépend des pressions partielles et s'écrit

$$r = k(T) \left( P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2}^3 - \frac{P_{\text{NH}_3}^2 P^{\circ^2}}{K^{\circ}(T)} \right)$$

On se place dans l'approximation d'Ellingham. L'écoulement est supposé lent et horizontal. Le réacteur ne comporte aucune pièce mobile.

1/ Exprimer la constante de vitesse de réaction  $k(T)$  en fonction de l'énergie d'activation  $E_a$  et de la température  $T$ .

2/ Exprimer les pressions partielles des différentes espèces en fonction des débits molaires et de la pression  $P$ . En déduire l'écriture d'une fonction Python `r(F_N2, F_H2, F_NH3, T)` qui calcule la vitesse volumique de réaction.

3/ En effectuant des bilans de matière sur une tranche élémentaire du réacteur, montrer que les débits molaires des différentes espèces vérifient

$$\begin{cases} \frac{dF_{\text{N}_2}}{dx} = -Sr(x) \\ \frac{dF_{\text{H}_2}}{dx} = -3Sr(x) \\ \frac{dF_{\text{NH}_3}}{dx} = 2Sr(x) \end{cases}$$

4/ En effectuant un bilan d'enthalpie sur une tranche élémentaire du réacteur, montrer que la température dans le réacteur vérifie

$$\frac{dT}{dx} = \frac{-r(x)S\Delta_r H^{\circ}}{F_{\text{N}_2}(x)M_{\text{N}_2}c_{P,\text{N}_2} + F_{\text{H}_2}(x)M_{\text{H}_2}c_{P,\text{H}_2} + F_{\text{NH}_3}(x)M_{\text{NH}_3}c_{P,\text{NH}_3}}$$

On souhaite déterminer numériquement les profils de débits molaires et de température dans le réacteur. Le problème est sous la forme d'un problème d'Euler, on le résout en utilisant la fonction `solve_ivp` du module `scipy.integrate`. Cette fonction renvoie un objet `solution` contenant notamment `solution.t` (les positions dans le réacteur) et `solution.y` (les valeurs des variables d'état aux différentes positions).

5/ Compléter le code Python suivant.

```
S = 5e-4 # m^2
M_N2 = 28e-3 # kg/mol
M_H2 = 2e-3 # kg/mol
M_NH3 = 17e-3 # kg/mol
c_P_N2 = 1040 # J/(kg.K)
c_P_H2 = 2230 # J/(kg.K)
c_P_NH3 = 2175 # J/(kg.K)
def f(t,Y):
    F_N2, F_H2, F_NH3, T = Y
    dF_N2 = ...
    dF_H2 = ...
    dF_NH3 = ...
    dT = ...
    return [dF_N2, dF_H2, dF_NH3, dT]
```

Les réactifs sont introduits dans le réacteur dans les proportions stoechiométriques, sans ammoniacque initialement et avec un débit volumique total de  $4000 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$  et une température de  $500 \text{ K}$ .

6/ Compléter le code Python suivant pour résoudre numériquement le problème.

```

T_0 = ...
F_N2_0 = ...
F_H2_0 = ...
F_NH3_0 = ...
L = 6
Y0 = [F_N2_0, F_H2_0, F_NH3_0, T_0]
from scipy.integrate import solve_ivp
solution = solve_ivp(f, [0, L], Y0, "BDF")

```

7/ Que vaut le taux de conversion de l'azote dans le réacteur ? Quelle température est atteinte à la sortie du réacteur ?

### Données

- $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
- $E_a = 160 \text{ kJ mol}^{-1}$
- $k_0 = 1 \cdot 10^{-8} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-3} \text{ Pa}^{-4}$
- $\Delta_r H^\circ = -92.2 \text{ kJ mol}^{-1}$
- $\Delta_r S^\circ = -198 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

Espèce	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>
Masse molaire (g mol <sup>-1</sup> )	28	2	17
Capacité thermique massique à pression constante (J kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	1 040	2 230	2 175