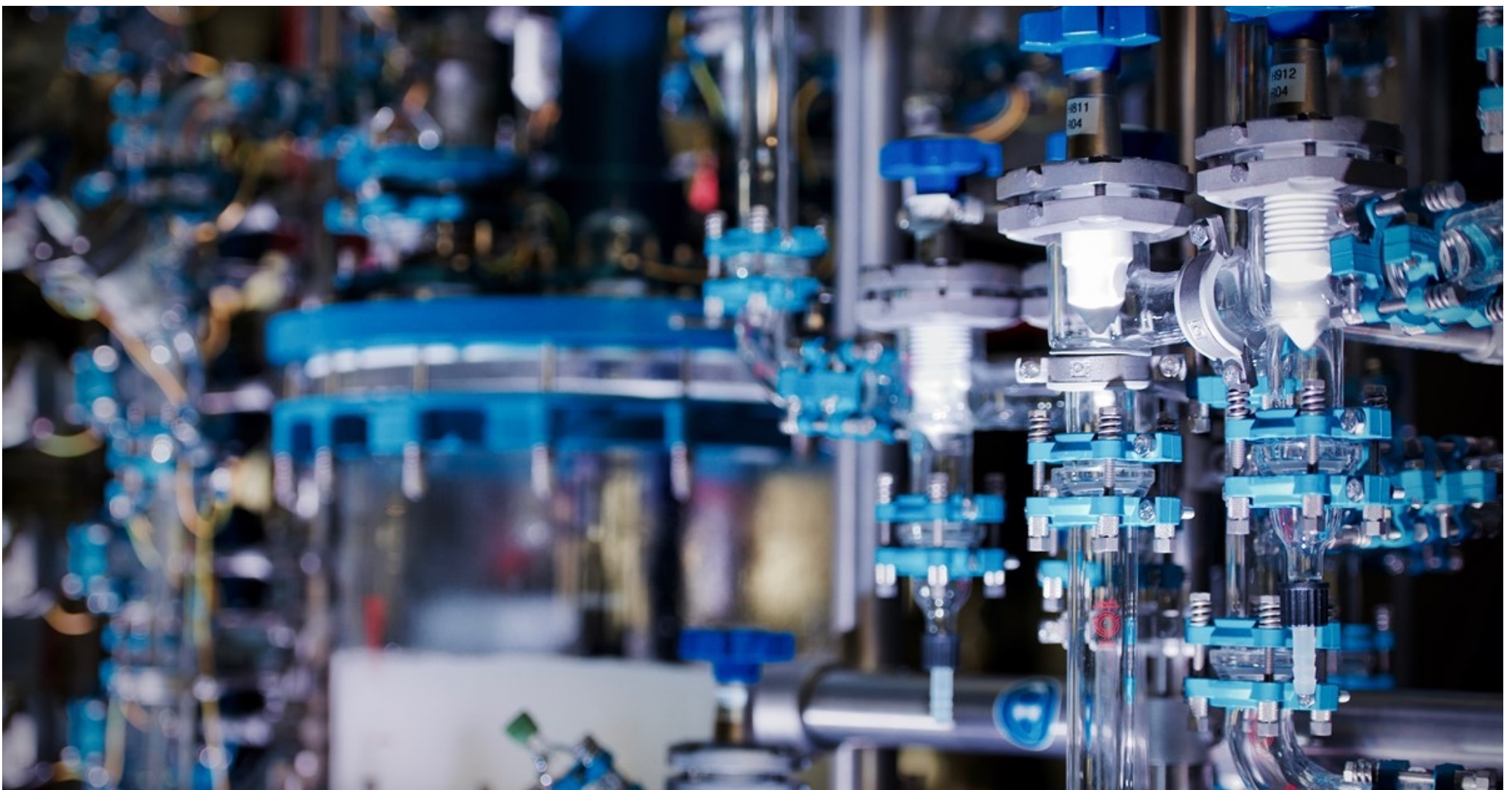


Génie de la réaction chimique

Dr. Thierry Chappuis



Cours 8

Modélisation et conception de réacteurs non isothermes à l'état stationnaire

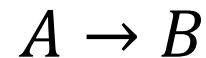
Objectif

Dans ce chapitre, vous allez donc apprendre à:

- **Développer** un bilan d'énergie thermique pour différents types de réacteurs.
- **Résoudre** des systèmes d'équations couplant bilans de matière et bilan d'énergie.
- **Dimensionner** des réacteurs chimiques en tenant compte des effets de température

Introduction

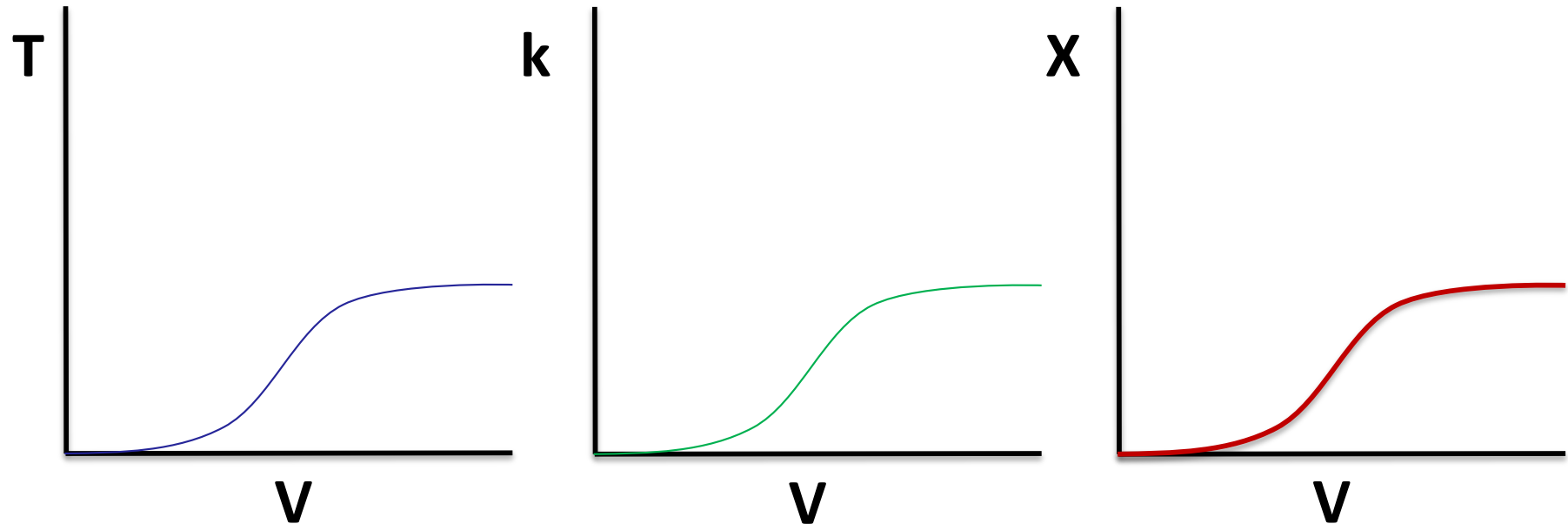
Essayons de calculer le volume nécessaire pour achever une conversion donnée, X , avec la réaction modèle suivante:



Cette réaction est exothermique et sa cinétique est de premier ordre. Elle est effectuée dans un réacteur tubulaire adiabatique (sans échange de chaleur avec l'environnement extérieur).

Introduction

Le profile de température pourra ressembler à quelque chose comme ça:



Introduction

Le bilan de matière est celui d'un réacteur tubulaire:

$$\frac{dX}{dV} = -\frac{R_A}{F_{A0}}$$

L'influence de la température sur la vitesse de réaction de A est donnée par l'**équation d'Arrhénius**:

$$k = k_1 \exp \left[\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T} \right) \right]$$

Introduction

La stœchiométrie de cette réaction en phase liquide donne:

$$\dot{V} = \dot{V}_0 \neq f(X)$$

$$F_A = C_A \cdot \dot{V}_0$$

$$F_{A0} = C_{A0} \cdot \dot{V}_0$$

$$C_A = C_{A0} \cdot (1 - X)$$

Introduction

La **vitesse de transformation de A** s'écrit par conséquent:

$$-R_A = k_1 \exp \left[\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T} \right) \right] \cdot C_{A0} (1 - X)$$

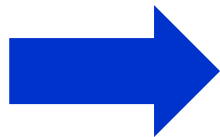
En **combinant** ces équations, il vient:

$$\frac{dX}{dV} = k_1 \exp \left[\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T} \right) \right] \cdot \frac{C_{A0}}{F_{A0}} (1 - X)$$

Introduction

Nous ne pouvons pas résoudre cette équation différentielle, car il nous manque une relation reliant **X et T** ou **T et V**:

$$\frac{dX}{dV} = k_1 \exp \left[\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T} \right) \right] \cdot \frac{C_{A0}}{F_{A0}} (1 - X)$$



Il nous faut une équation supplémentaire:
Le **bilan d'énergie thermique** ou **bilan de chaleur**!

Introduction

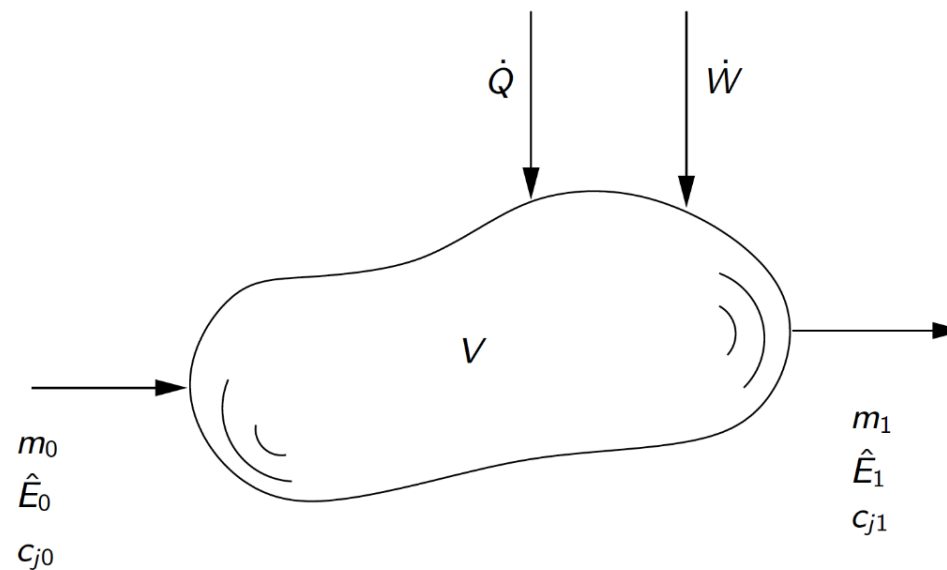
Pour **un réacteur CSTR, PFR, batch, PBR** adiabatique, on a la relation suivante:

$$T = T_0 + \frac{-\Delta H_R}{c_{p_A}} X$$

Nous avons maintenant toutes les équations dont nous avons besoin pour résoudre ce problème.

Le bilan d'énergie

Pour un système ouvert, on a la situation suivante:



$$\left\{ \begin{array}{l} \text{vitesse} \\ \text{d'accumulation} \\ \text{d'énergie} \\ \text{dans le système} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{vitesse} \\ \text{d'entrée} \\ \text{d'énergie} \\ \text{depuis} \\ \text{l'env.} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{vitesse de} \\ \text{travail} \\ \text{exercé par le} \\ \text{système sur} \\ \text{l'env.} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{vitesse de} \\ \text{entrée} \\ \text{d'énergie} \\ \text{par le} \\ \text{transfert} \\ \text{de masse} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{vitesse de} \\ \text{sortie} \\ \text{d'énergie} \\ \text{par le transfert} \\ \text{de masse} \end{array} \right\}$$

Le bilan d'énergie

On peut attribuer chaque terme de bilan à l'échange de chaleur à travers le double manteau, au mélange, au dosage ou à la réaction chimique. Il vient:

$$ACC = \frac{d\hat{E}_{sys}}{dt} = 0 = \dot{Q}_{Ex} + \dot{Q}_{Mix} + \dot{Q}_{Feed} + \dot{Q}_{Rx}$$

L'accumulation vaut 0 lorsque l'état stationnaire est atteint !

\dot{Q}_{Ex} est l'énergie échangée à travers le système l'élimination de la chaleur (double manteau, serpentín, etc.)

\dot{Q}_{Mix} est l'énergie libérée par le mélange à cause de la viscosité de la masse réactionnelle

\dot{Q}_{Feed} est l'énergie nécessaire nécessaire pour amener le flux d'alimentation à la température de réaction (ou l'énergie apportée par le flux d'alimentation, s'il est plus chaud que le mélange réactionnel)

\dot{Q}_{Rx} est l'énergie libérée (si exothermique) ou consommée (si endothermique) par la réaction.

Le bilan d'énergie

Voici des valeurs typiques pour les différents termes du bilan de chaleur:

$$\dot{Q}_{Ex} = UA(T_j - T)$$

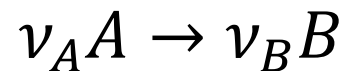
$$\dot{Q}_{Mix} = 0 \text{ pour les mélanges non visceux}$$

$$\dot{Q}_{Feed} = \sum_{i=1}^n F_{iIN} c_{p_i} (T_{IN} - T) \text{ lorsqu'on a un dosage}$$

$$\dot{Q}_{Rx} = \sum_{réaction j} (-\Delta H_{Rj}) \cdot r_j V$$

Exemple 8.1

Dériver une expression du bilan de chaleur pour un réacteur CSTR adiabatique permettant de lier le taux de conversion à la température. Nous supposons que nous avons la réaction qui se déroule de type



Exemple 8.1 (Solution)

Pour un réacteur CSTR à l'état stationnaire, nous avons les bilans de matière et de chaleur suivants:

$$0 = F_{A0} \cdot X + R_A \cdot V \text{ (bilan de matière sur A)}$$

$$0 = \dot{Q}_{Ex} + \dot{Q}_{Mix} + \dot{Q}_{Feed} + \dot{Q}_{Rx} \text{ (bilan de chaleur)}$$

On suppose ici qu'on n'a pas de terme d'échange (car le réacteur est adiabatique) et qu'on n'a pas de terme de mélange (car la masse réactionnelle n'est pas considérée comme visceuse). Il reste les **termes d'alimentation et de réaction.**

Exemple 8.1 (Solution)

Nous avons ainsi:

$$r \cdot V = -\frac{F_{A0} \cdot X}{\nu_A} = \frac{F_{A0} \cdot X}{|\nu_A|}$$

$$0 = \sum_{i=1}^n F_{i_{IN}} c_{p_i} (T_{IN} - T) + (-\Delta H_R) \cdot r \cdot V$$

Et donc:

$$0 = \sum_{i=1}^n F_{i_{IN}} c_{p_i} (T_{IN} - T) + (-\Delta H_R) \cdot \frac{F_{A0} \cdot X}{|\nu_A|}$$

Exemple 8.1 (Solution)

Si on résoud pour T, il vient:

$$\sum_{i=1}^n F_{iIN} c_{p_i} (T - T_{IN}) = (-\Delta H_R) \cdot \frac{F_{A0} \cdot X}{|v_A|}$$

Puis

$$T = T_{IN} + \frac{(-\Delta H_R) \cdot F_{A0}}{|v_A| \cdot \sum_{i=1}^n F_{iIN} c_{p_i}} \cdot X$$

Exemple 8.2

Comment modifier le résultat de l'exercice 6.1 lorsque le réacteur est peut échanger de l'énergie avec un double manteau de refroidissement ?

Exemple 8.2 (Solution)

Il suffit d'ajouter la contribution de l'échange thermique à travers la parois du double manteau de refroidissement:

$$0 = \dot{Q}_{Ex} + \dot{Q}_{Feed} + \dot{Q}_{Rx}$$

Et donc

$$0 = F_{A0} \cdot X + \nu_A \cdot r \cdot V$$

$$0 = UA(T_j - T) + \sum_{i=1}^n F_{iIN} c_{p_i} (T_{IN} - T) + (-\Delta H_R) \cdot r \cdot V$$

Exemple 8.2 (Solution)

En remplaçant le bilan de matière dans le bilan de chaleur, on a :

$$UAT + \sum_{i=1}^n F_{iIN} c_{p_i} T = \sum_{i=1}^n F_{iIN} c_{p_i} T_{IN} + UAT_j + (-\Delta H_R) \cdot \frac{F_{A0} \cdot X}{|v_A|}$$

En mettant en évidence la température :

$$T \cdot \left(UA + \sum_{i=1}^n F_{iIN} c_{p_i} \right) = \sum_{i=1}^n F_{iIN} c_{p_i} T_{IN} + UAT_j + (-\Delta H_R) \cdot \frac{F_{A0} \cdot X}{|v_A|}$$

Exemple 8.2 (Solution)

En divisant par $UA + \sum_{i=1}^n F_{iIN} c_{p_i}$, on obtient le résultat final:

$$T = \frac{\left(\sum_{i=1}^n F_{iIN} c_{p_i} T_{IN} + UAT_j + (-\Delta H_R) \cdot \frac{F_{A0} \cdot X}{|v_A|} \right)}{\left(UA + \sum_{i=1}^n F_{iIN} c_{p_i} \right)}$$

L'enthalpie de réaction dépend de T

Il est important de garder à l'esprit que l'enthalpie de réaction **dépend de la température** :

$$H_i(T) = H_i(T_{ref}) + \int_{T_{ref}}^T c_{p_i} dT$$

$$c_{p_i} = \alpha_i + \beta_i \cdot T + \gamma_i \cdot T^2 + \dots$$

L'enthalpie de réaction dépend de T

Nous considérons dans ce cours c_p comme **constante**:

$$H_i(T) = H_i(T_{ref}) + \int_{T_{ref}}^T c_{p_i} dT$$

$$c_{p_i} = \alpha_i + \beta_i \cdot T + \gamma_i \cdot T^2 + \dots$$

$$\Delta H_R(T) = \Delta H_R(T_{ref}) + \Delta c_p \cdot (T - T_{ref})$$

Avec:

$$\Delta c_p = \sum_i \nu_i \cdot c_{p_i}$$

Variation de l'équilibre en fonction de T

La variation de l'équilibre chimique en fonction de la température est **décrite par l'équation de Van't Hoff** :

$$K_C(T) = K_C(T_{ref}) \cdot \exp \left[\frac{\Delta H_R}{R} \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T} \right) \right]$$

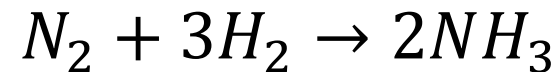
Exemple 8.3

Calculer la chaleur de réaction dégagée par la synthèse de l'ammoniac à partir de l'hydrogène et de l'azote à 150°C en kcal/mol de N₂ réagit et en kJ/mol de H₂ réagit.

Rechercher les enthalpies de formation nécessaire dans la littérature et sur internet.

Exemple 8.3 (Solution)

La réaction de formation de l'ammoniac à partir d'azote et d'hydrogène s'écrit comme suit:



On a

$$\Delta H_R^\circ(T_R) = 2H_{NH_3}^\circ(T_R) - 3H_{H_2}^\circ(T_R) - H_{N_2}^\circ(T_R)$$

Exemple 8.3 (Solution)

Les enthalpies de formation des molécules N_2 et H_2 valent 0 à la température de référence de 25°C.

On peut trouver l'enthalpie de formation de l'ammoniac dans les ouvrages suivants:

- *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 8th edition, 2008
- *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 85th edition, 2004
- *NIST Webbook* à l'adresse <http://webbook.nist.gov/>

Exemple 8.3 (Solution)

On trouve:

$$\Delta H_{NH_3}^{\circ}(298\text{ K}) = -46\text{ kJ/mol}$$

Il vient ainsi:

$$\Delta H_R^{\circ}(T_R) = 2(-46) = \mathbf{-92\text{ kJ/mol de N}_2}$$

Exemple 8.3 (Solution)

Si on suppose les capacités calorifiques comme constantes entre 25 et 150°C aux valeurs suivantes prise à 25°C:

$$c_{p_{H_2}} = 28.836 \text{ J/mol H}_2 \cdot \text{K}$$

$$c_{p_{N_2}} = 29.124 \text{ J/mol N}_2 \cdot \text{K}$$

$$c_{p_{NH_3}} = 35.643 \text{ J/mol NH}_3 \cdot \text{K}$$

On a:

$$\Delta c_p = 2c_{p_{NH_3}} - 3c_{p_{H_2}} - c_{p_{N_2}} = -44.346 \text{ J/mol N}_2 \cdot \text{K}$$

Exemple 8.3 (Solution)

Par suite, on a

$$\Delta H_R(423\text{ K}) = \Delta H_R^\circ(T_R) + \Delta c_p(T - T_R) = -97.54\text{ kJ/mol N}_2$$

L'enthalpie de réaction par rapport à H₂ s'écrit:

$$\Delta H_R(423\text{ K}) = \frac{1\text{ mol N}_2}{3\text{ mol H}_2} \cdot (-97.54) = -32.51\text{ kJ/mol H}_2$$

Exemple 8.4

On désire isomériser du butane en isobutane dans un réacteur continu fonctionnant en mode adiabatique. La réaction a lieu en phase liquide sous haute pression en utilisant un catalyseur homogène donnant une vitesse de réaction spécifique de 31.1 h^{-1} à 87°C . Calculer les volumes nécessaires de CSTR et de PFR nécessaire pour traiter 163 kmol/h d'un mélange de $90 \text{ mol}\%$ n-butane et $10 \text{ mol}\%$ i-pentane (considéré ici comme inerte) avec une conversion de 70% . L'alimentation entre dans le réacteur à 57°C .

Exemple 8.4

On a les informations suivantes:

$$\Delta H_R = -6900 \text{ J/(mole de butane)}$$

$$E_a = 65.7 \text{ kJ/mol}$$

$$K_C = 3.03 \text{ à } 60^\circ\text{C}$$

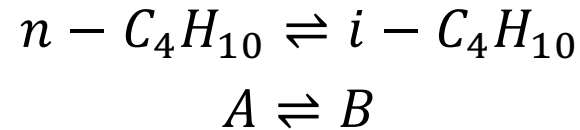
$$C_{butane,0} = 9.3 \text{ kmol/m}^3$$

$$C_{p\text{butane}} = C_{p\text{isobutane}} = 141 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$$

$$C_{p\text{isopentane}} = 161 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$$

Exemple 8.4 (Solution)

La réaction d'isomérisation s'écrit de la manière suivante:



Le bilan de matière pour le réacteur PFR, s'écrit:

$$F_{A0} \frac{dX}{dV} = -R_A$$

Avec

$$-R_A = k_1 \left(C_A - \frac{C_B}{K_C} \right)$$

$$k = k(T_1) \exp \left[\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T} \right) \right] \text{ et } K_C = k_C(T_2) \exp \left[\frac{\Delta H_R}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T} \right) \right]$$

Exemple 8.4 (Solution)

La stœchiométrie de la réaction nous donne:

$$C_A = C_{A0} \cdot (1 - X)$$

$$C_B = C_{A0} \cdot X$$

Qu'on peut combiner avec la loi de vitesse de la manière suivante:

$$-R_A = kC_{A0} \left[1 - \left(1 + \frac{1}{K_C} \right) X \right]$$

On veut intégrer

$$V = \int_0^X \frac{F_{A0}}{-R_A} dX$$

Exemple 8.4 (Solution)

Le bilan d'énergie thermique s'écrit:

$$\dot{Q} - \dot{W}_s - F_{A0} \sum \Theta_i c_{p_i} (T - T_0) + (-\Delta H) F_{A0} X = 0$$

Avec

$$\dot{Q} = 0$$

Pas de travail i.e. $\dot{W}_s = 0$

$$\sum \Theta_i c_{p_i} = c_{p_A} - \Theta_I c_{p_I} = 141 + \frac{0.1}{0.9} 161 = 159 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$$

On a donc:

$$T = 330 + \frac{6900}{159} X = 330 + 43.4 \cdot X \text{ (résultat de l'exercice 6.1)}$$

Exemple 8.4 (Solution)

Après substitution, les loi d'Arrhénius et de van't Hoff deviennent:

$$k = 31.1 \exp \left[\frac{65700}{8.31} \left(\frac{1}{360} - \frac{1}{T} \right) \right] = 31.1 \exp \left[7906 \left(\frac{T - 360}{360 \cdot T} \right) \right] h^{-1}$$

$$K_C = 3.03 \exp \left[\frac{-6900}{8.31} \left(\frac{1}{333} - \frac{1}{T} \right) \right] = 3.03 \exp \left[-830.3 \left(\frac{T - 333}{333 \cdot T} \right) \right]$$

Exemple 8.4 (Solution)

Avec la loi de vitesse

$$-R_A = r_1 - r_2$$

Avec

$$r_1 = k \cdot C_A \text{ et } r_2 = \frac{k}{K_C} \cdot C_B$$

Et $-R_A = 0$ à l'équilibre. Il vient:

$$X_e = \frac{K_C}{1 + K_C}$$

A l'aide de $K_C(T)$, il est ainsi possible de déterminer X_e en fonction de la température.

Exemple 8.4 (Solution)

Solution pour un réacteur PFR:

Il s'agit de réaliser un calcul du type diagramme de type Levenspiel en tenant compte de la variation de température dans le réacteur. Pour dessiner le diagramme de Levenspiel, on calcul, p.ex. **pour $X=0.2$** :

$$(a) T = 330 + 43.4(0.2) = 338.6 \text{ K}$$

$$(b) k = 31.1 \exp(-1.388) = 7.76 \text{ h}^{-1}$$

$$(c) K_C = 3.03 \exp(-0.0412) = 2.9$$

$$(d) -R_A = 52.8 \text{ kmol/m}^3 \text{ h}$$

$$(e) F_{A0}/-R_A = 2.78 \text{ m}^3$$

Exemple 8.4 (Solution)

Après dessin du diagramme de Levenspiel, on obtient:

$$V \cong 2.60 \text{ m}^3$$

En général, vous utiliserez Matlab ou Python ou Mathematica pour obtenir la réponse à ce type de problème.

Essayez de valider votre solution avec Matlab et de tracer les profils de X , T et $-R_A$ en fonction de la position dans le réacteur tubulaire.

Exemple 8.4 (Solution)

Solution pour un réacteur CSTR:

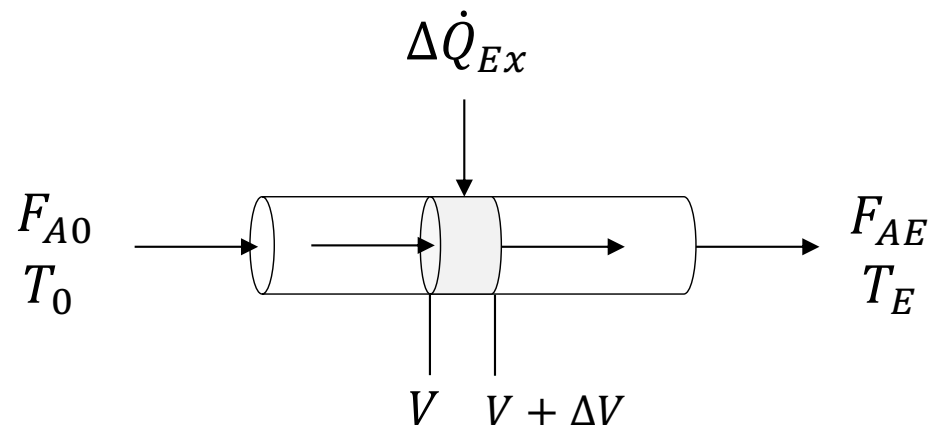
Vous pouvez utiliser le même le même diagramme de Levenspiel pour déterminer $V_{CSTR}(X = 0.7)$. Il vient:

$$V = \frac{F_{A0}X}{-R_A} = \frac{(146.7)(0.7)}{6.2} = 16.6 \text{ m}^3$$

Conformément aux attentes suite à l'analyse du diagramme de Levenspiel, il apparaît clairement que le réacteur CSTR est moins adapté que le réacteur tubulaire pour les conversions élevées.

Réacteur tubulaire à l'état stationnaire avec échange de chaleur

Nous allons maintenant considérer le réacteur PFR ci-dessous duquel la chaleur peut être éliminée à travers la paroi cylindrique



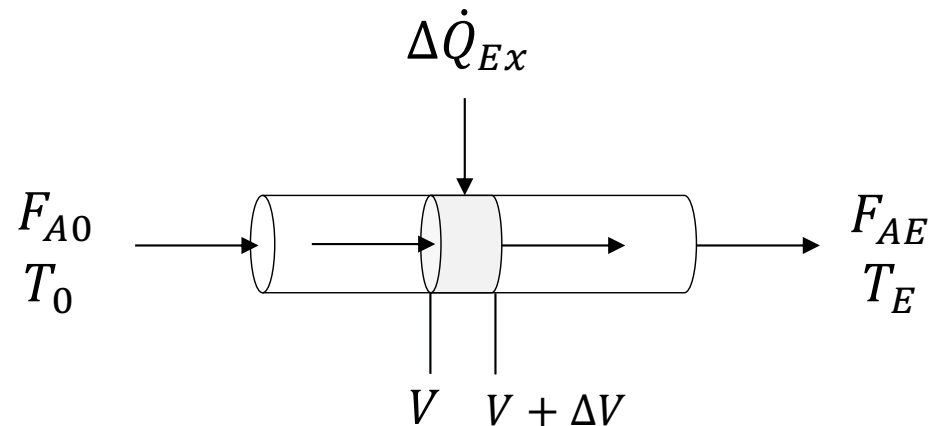
Bilan de chaleur sur un réacteur tubulaire

Contrairement aux exercices 6.1 et 6.2, vous ne disposez pas de la solution avant d'attaquer l'exercice.

Dans ce nouvel exercice, je vous propose toutefois de mettre en application vos connaissances sur le réacteur tubulaire pour déterminer le bilan de chaleur sur un réacteur PFR dont la température de manteau est constante à la valeur T_j .

Indications:

$$a = \frac{A}{V}$$
$$\frac{dH_i}{dV} = c_{p_i} \cdot \frac{dT}{dV}$$



On écrit le bilan d'énergie thermique suivant sur le volume ΔV avec $\dot{W}_s = 0$. On a donc:

$$\Delta\dot{Q}_{EX} + \sum F_i c p_i T \Big|_V - \sum F_i c p_i T \Big|_{V+\Delta V} + (-\Delta H_R) r \Delta V = 0$$

Avec

$$\Delta\dot{Q}_{EX} = U\Delta A(T_j - T) = Ua\Delta V(T_j - T)$$

$$a = \frac{A}{V} = \frac{\pi DL}{\frac{\pi D^2 L}{4}} = \frac{4}{D}$$

IL vient:

$$\lim_{\Delta V \rightarrow 0} \left[Ua(T_j - T) + \frac{\sum F_i c p_i T|_V - \sum F_i c p_i T|_{V+\Delta V}}{\Delta V} + (-\Delta H_R)r \right] = 0$$

$$Ua(T_j - T) - \sum F_i c p_i \frac{dT}{dV} + (-\Delta H_R)r = 0$$

On obtient:

$$\frac{dT}{dV} = \frac{(-\Delta H_R)r + Ua(T_j - T)}{\sum F_i c_{p_i}}$$

Cette équation est couplée avec un bilan de matière par espèce chimique présente.

Réacteur tubulaire à l'état stationnaire avec échange de chaleur

Le réacteur tubulaire **polytrophe** peut donc être modélisé à l'aide des équations suivantes:

$$\frac{dT}{dV} = \frac{(-\Delta H_R)r + Ua(T_j - T)}{\sum F_i c_{p_i}}$$

Et

$$\frac{dF_i}{dV} = R_i$$

Réacteur tubulaire à lit fixe à l'état stationnaire

Pour un réacteur tubulaire avec lit fixe:

$$\frac{dT}{dV} = \frac{(-\Delta H_R)r' + \frac{Ua}{\rho_b}(T_j - T)}{\sum F_i c_{p_i}}$$

Et

$$F_{A0} \frac{dX}{dW} = -R_A$$

Où

$$dW = \rho_b dV$$

Exemple 8.5

Si nous calculons la pression de vapeur à la sortie du réacteur adiabatique dimensionné à l'exemple 8.4, on trouve une pression de valeur d'environ 1.5 MPa pour l'isobutane, ce qui est supérieur à la pression de rupture du réacteur utilisé.

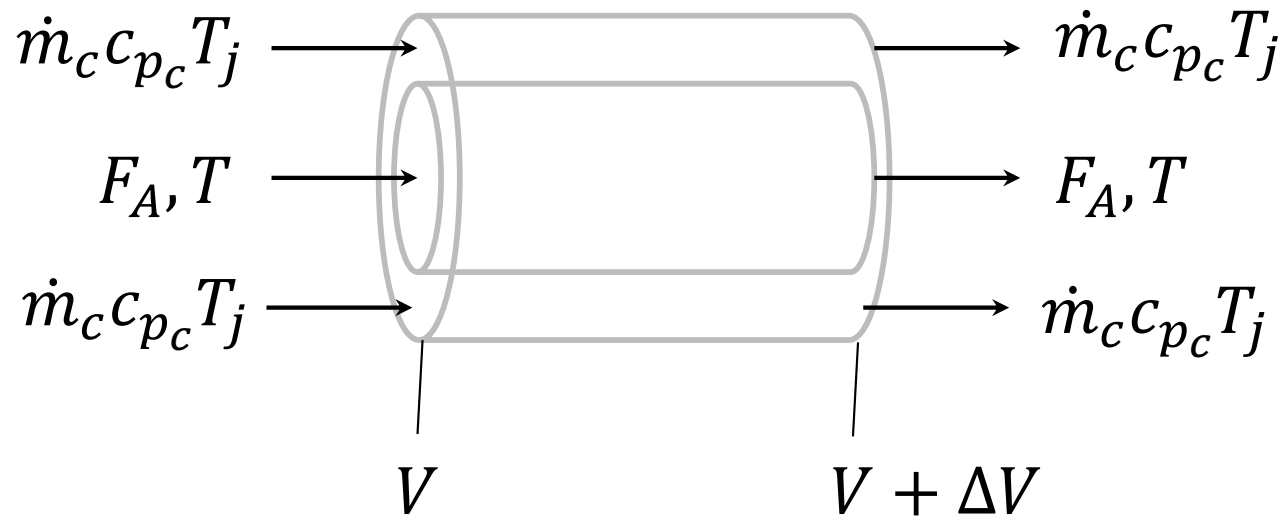
Heureusement, nous disposons d'une batterie de 10 réacteurs tubulaires de 6 m^3 chacun avec une efficacité d'échange thermique de Ua à faire varier entre 500 et 5000 $\text{kJ/h}\cdot\text{m}^3\cdot\text{K}$. Nous allons également diminuer la température d'entrée du mélange réactionnel à 310 K. Les réacteurs sont refroidis à l'aide d'air à 37°C .

Réacteur tubulaire à l'état stationnaire avec échange de chaleur

Si la température du caloporteur varie le long du tube, il faut également ajouter le bilan de chaleur sur le caloporteur.

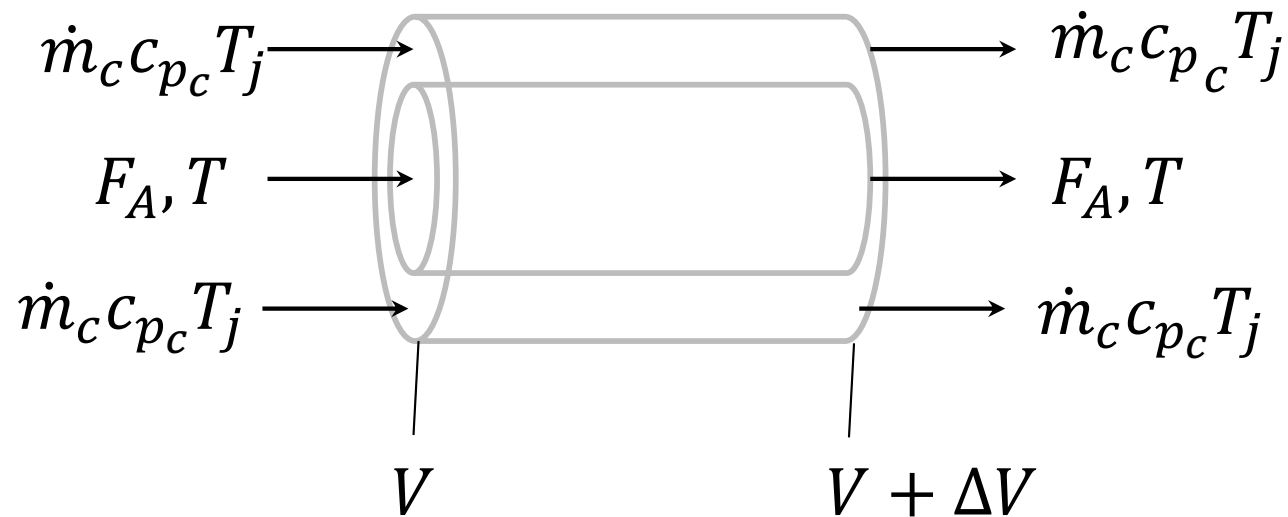
Exemple 8.6

Ecrire le bilan d'énergie thermique pour un caloporteur s'écoulant à **co-courant** d'un réacteur tubulaire.



Exemple 8.6 (Solution)

Le bilan d'énergie thermique pour un caloporteur s'écoulant à co-courant d'un réacteur tubulaire s'écrit comme suit, sur un élément de volume de taille ΔV :



$$\dot{m}_c c_{p_c} T_j \Big|_V - \dot{m}_c c_{p_c} T_j \Big|_{V+\Delta V} + Ua(T - T_j)\Delta V = 0$$

Exemple 8.6 (Solution)

On obtient:

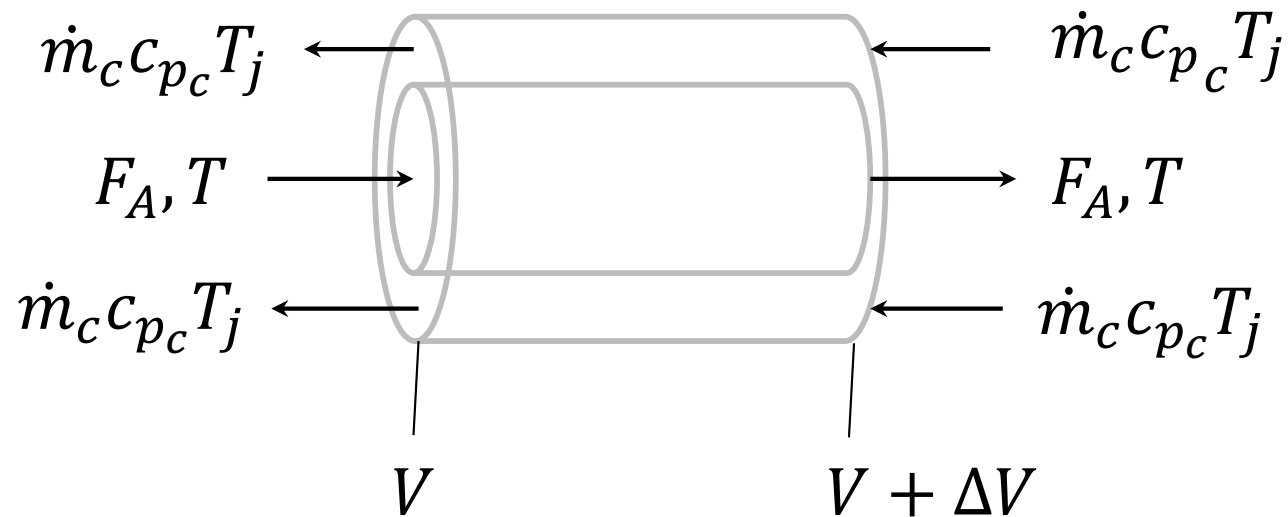
$$Ua(T - T_j) = \dot{m}_c c_{p_c} \frac{dT_j}{dV}$$

Il vient pour l'échangeur à co-courant

$$\frac{dT_j}{dV} = \frac{Ua(T - T_j)}{\dot{m}_c c_{p_c}}$$

Exemple 8.6 (Solution)

Le bilan d'énergie thermique pour un caloporteur s'écoulant à **contre-courant** d'un réacteur tubulaire s'écrit comme suit, sur un élément de volume de taille ΔV :



$$\dot{m}_c c_{p_c} T_j \Big|_{V+\Delta V} - \dot{m}_c c_{p_c} T_j \Big|_V + Ua(T - T_j)\Delta V = 0$$

Exemple 8.6 (Solution)

On obtient:

$$Ua(T_j - T) = \dot{m}_c c_{p_c} \frac{dT_j}{dV}$$

Il vient pour l'échangeur à contre-courant

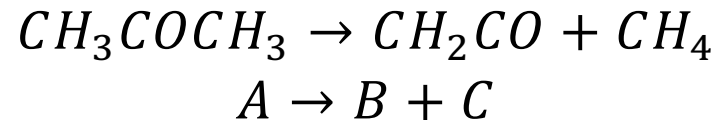
$$\frac{dT_j}{dV} = \frac{Ua(T_j - T)}{\dot{m}_c c_{p_c}}$$

Exemple 8.6 (Commentaire)

Voyez vous une difficulté particulière avec la résolution Python ou Matlab si le caloporteur circule à contre-courant?

Exemple 8.7 (1/3)

Dans le procédé de production de l'anhydride acétique, une étapes peut être le cracking en phase vapeur de l'acétone selon la réaction suivante:



La littérature nous indique que cette réaction est de premier ordre par rapport à l'acétone et que sa constante de vitesse vaut:

$$\ln k = 34.34 - 34222/T$$

Où k est exprimé en $1/s$ et T est exprimé en K. Nous désirons faire réagir 7850 kg d'acétone par heure dans un réacteur tubulaire consistant en un réseau parallèle de 1000 tubes d'un volume de 1 L chacun et d'un diamètre de 26.6 mm. La température à l'entrée est de 1035 K et la pression est de 1.6 atm.

Exemple 8.7 (2/3)

A la température de référence de 398 K, les enthalpies standard de formation valent -216.67 kJ/mol pour A, -61.09 kJ/mol pour B et -74.81 kJ/mol pour C.

Les capacités calorifiques moyennes à pression constante que nous considérons sont de 163 J/mol/K pour A, 83 J/mol/K pour B et 71 J/mol/K pour C.

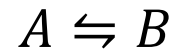
Exemple 8.7 (3/3)

On vous demande de tracer le profil de conversion et de température lorsque:

- a) Le réacteur fonctionne en conditions adiabatiques
- b) Le réacteur fonctionne avec un système de chauffage soumis à une température de caloporteur constante de 1150 K et un coefficient de transfert de chaleur global de 110 W/m²/K
- c) Le réacteur fonctionne avec un système de chauffage soumis à une température variable, une température de caloporteur à l'entrée de 1250 K, un débit de caloporteur de 0.11 mol/s, une capacité calorifique de caloporteur de 34.5 J/mol/K et un coefficient de transfert de chaleur global de 110 W/m²/K. Le système peut être opéré à co-courant ou à contre-courant.

Réacteurs adiabatiques en série

Soit une réaction exothermique avec un équilibre telle que:



Le taux de conversion atteignable dans un réacteur adiabatique est limité par le fait que le taux de conversion à l'équilibre diminue lorsque la température augmente.

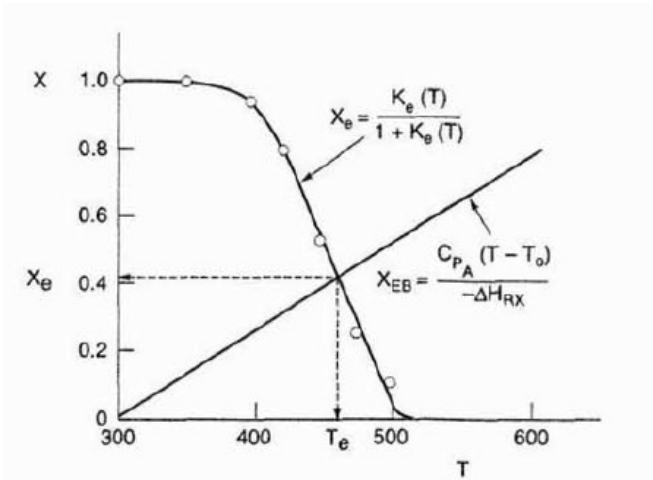


Figure: température d'équilibre et taux de conversion d'équilibre dans un réacteur adiabatique.

Réacteurs adiabatiques en série

Des conversions plus élevées peuvent être atteintes en connectant plusieurs réacteurs adiabatique en série en intercalant des systèmes de refroidissement entre chaque réacteur.

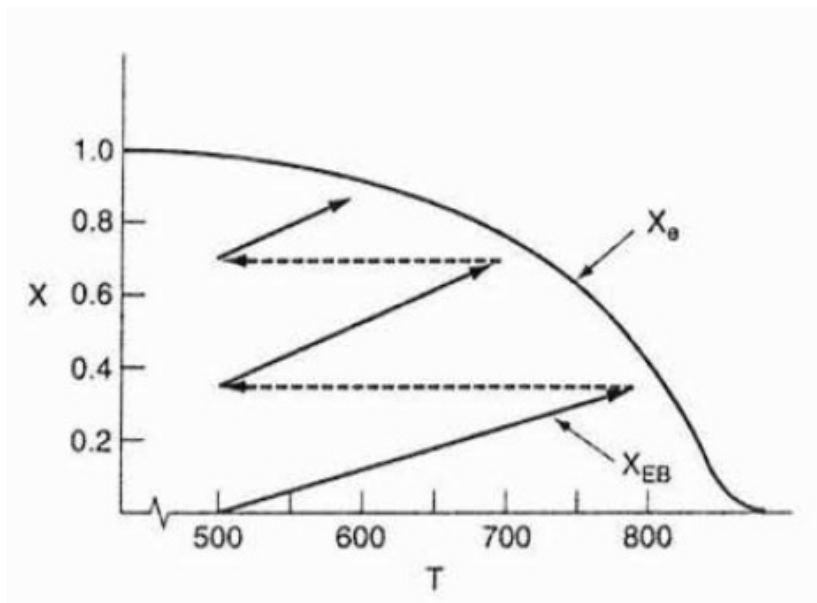
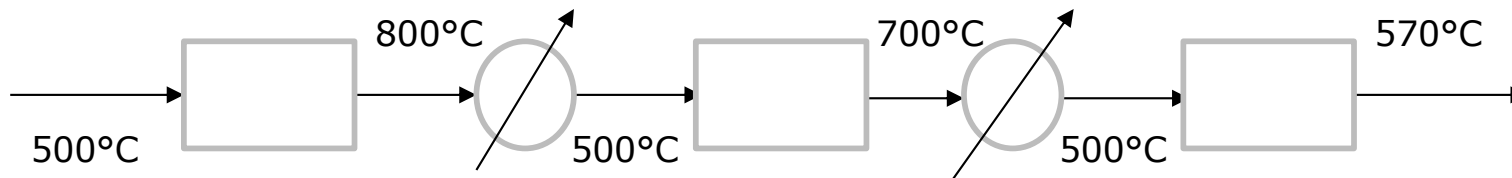
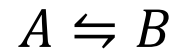


Figure: Augmentation de la conversion avec des refroidissements intermédiaires.

Exemple 8.8

Nous voulons réaliser la réaction en phase-liquide suivante :



La constante d'équilibre de cette réaction est de 100'000 à 25°C. Les enthalpies standards de formation de A et B sont de -40 kcal/mol et -60 kcal/mol, respectivement, à 25°C. Les capacités calorifiques spécifiques molaires des espèces chimiques A et B sont toutes deux de 50 cal/mol·K.

On désire réaliser cette réaction dans une **cascade de trois réacteurs continus adiabatiques** en série. Le premier réacteur est alimenté avec débit molaire de 40 mol/s à 27°C. On suppose par ailleurs que chaque réacteur de la cascade permet d'atteindre un taux de conversion égal à 95% du taux de conversion à l'équilibre.

Exemple 8.8

- a) Quelle conversion peut-on réaliser dans une telle cascade de réacteurs si on intercale entre chaque réacteur un échangeur de chaleur permettant de réajuster la température à 350 K avant l'entrée dans le réacteur suivant ?
- b) Quelle sera l'énergie thermique à éliminer par chaque échangeur de chaleur pour permettre de ramener la température à 350 K ?
- c) Quel sera le débit de caloporteur dans chaque échangeur de chaleur si ce dernier est disponible à la température de 270 K et qu'il ne peut pas être chauffé au-dessus de 400 K? Le caloporteur a une capacité calorifique de 18 cal/mol·K.

Exemple 8.8 (Solution)

La loi de vitesse s'écrit de la manière suivante :

$$r = k \left(C_A - \frac{C_B}{K_c} \right)$$

L'équilibre ayant lieu lorsque la vitesse de réaction est nulle ($r = 0$), il vient :

$$C_{Ae} = C_{Be}/K_c$$

Avec :

$$C_{Ae} = C_{A0}(1 - X_e)$$

$$C_{Be} = C_{A0}X_e$$

Il vient :

$$X_e = \frac{K_c(T)}{1 + K_c(T)}$$

Exemple 8.8 (Solution)

Comme Δc_p est nul :

$$\Delta c_p = c_{p_B} - c_{p_A} = 50 - 50 = 0 \text{ cal/mol}\cdot\text{K}$$

L'enthalpie de réaction ΔH_R° ne dépend pas de la température et l'équation de van't Hoff peut être intégrée pour donner:

$$K_c(T) = K_c(T_1) \exp \left[\frac{\Delta H_R^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T} \right) \right]$$

$$\Delta H_R^\circ = H_B^\circ - H_A^\circ = -20'000 \text{ cal/mol}\cdot\text{K}$$

$$K_c(T) = 100'000 \exp \left[-\frac{20'000}{1.987} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right) \right]$$

$$= 100'000 \exp \left[-33.78 \left(\frac{T - 298}{T} \right) \right]$$

Exemple 8.8 (Solution)

Ainsi, on calcule le taux de conversion à l'équilibre en fonction de la température de la manière suivante:

$$X_e(T) = \frac{100'000 \exp \left[-33.78 \left(\frac{T - 298}{T} \right) \right]}{1 + 100'000 \exp \left[-33.78 \left(\frac{T - 298}{T} \right) \right]}$$

Exemple 8.8 (Solution)

Pour une température d'alimentation de 300 K, le taux de conversion à l'équilibre est de 0.42. Pour 95% de ce taux de conversion à l'équilibre, on a donc un taux de conversion à la sortie du premier réacteur de 0.4.

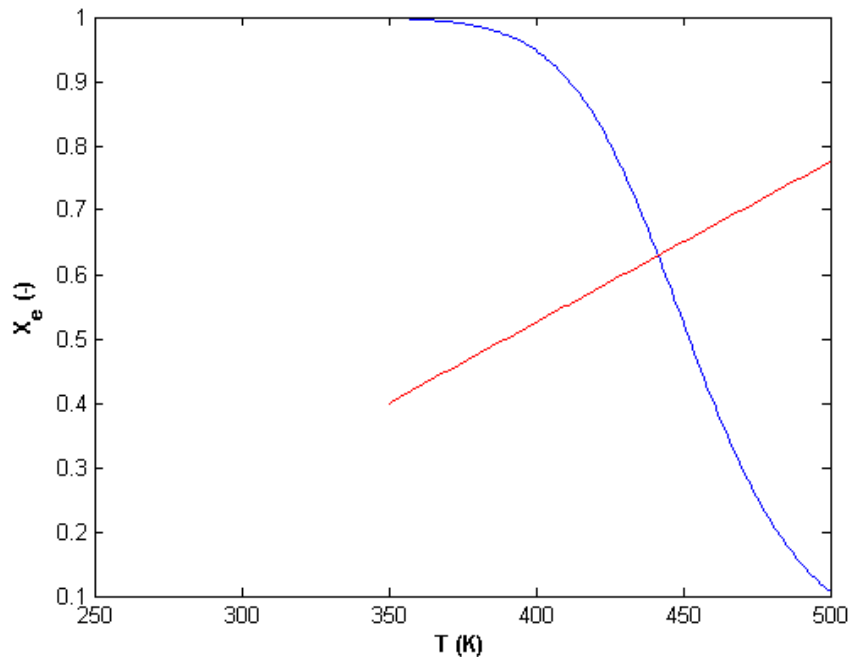


Figure: Détermination du taux de conversion de la température à l'équilibre

Exemple 8.8 (Solution)

On calcule la température de sortie du réacteur avec l'équation suivante (bilan de chaleur):

$$T_1 = \frac{-\Delta H_R}{c_{p_A}} \cdot X_1 + T_0 = \frac{20'000}{50} X + T_0 = 400X + 300 = 460 \text{ K}$$

Exemple 8.8 (Solution)

Maintenant, le débit de mélange réactionnel sortant du 1^{er} réacteur à 460 K est refroidi à 350 K à l'aide d'un échangeur de chaleur. Le bilan de chaleur sur cet échangeur de chaleur est:

$$\dot{Q} + \sum F_{i0} \cdot H_{i0} - \sum F_i \cdot H_i = 0$$

Et

$$\dot{Q} = \sum F_{i0} (H_i - H_{i0}) = \sum F_i c_{p_i} (T_2 - T_1) = (F_A c_{p_A} + F_B c_{p_B}) (T_2 - T_1)$$

Exemple 8.8 (Solution)

Comme $c_{p_A} = c_{p_B}$, on a

$$\dot{Q} = (F_A + F_B) \cdot c_{p_A} \cdot (T_2 - T_1)$$

Puis, avec $F_{A0} = F_A + F_B$, il vient:

$$\dot{Q} = F_{A0} c_{p_A} (T_2 - T_1) = 40 \frac{\text{mol}}{\text{s}} \cdot 50 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{s}} (350 - 460) \text{K} = -220 \frac{\text{kcal}}{\text{s}}$$

Ainsi, 220 kcal/s doivent être éliminés pour refroidir le mélange réactionnel de 460 K à 350 K pour un débit molaire de 40 mol/s.

Exemple 8.8 (Solution)

Si on regarde maintenant le problème du point de vue du caloporteur de refroidissement, on a:

$$\dot{Q} = \dot{m}_c c_{p_c} (T_{out} - T_{in}) = 220 \frac{kcal}{s}$$

Le débit massique est la seule inconnue de cette équation qui nous donne:

$$\dot{m}_c = 94 \frac{mol}{s}$$

Exemple 8.8 (Solution)

Les conditions d'entrée dans le second réacteur sont $T=350$ K et $X = 0.4$. Le taux de conversion à l'équilibre correspondant à ces conditions d'entrée est de 0.63. 95% de ce taux de conversion correspond par conséquent à un taux de conversion à la sortie du deuxième réacteur de 0.6.

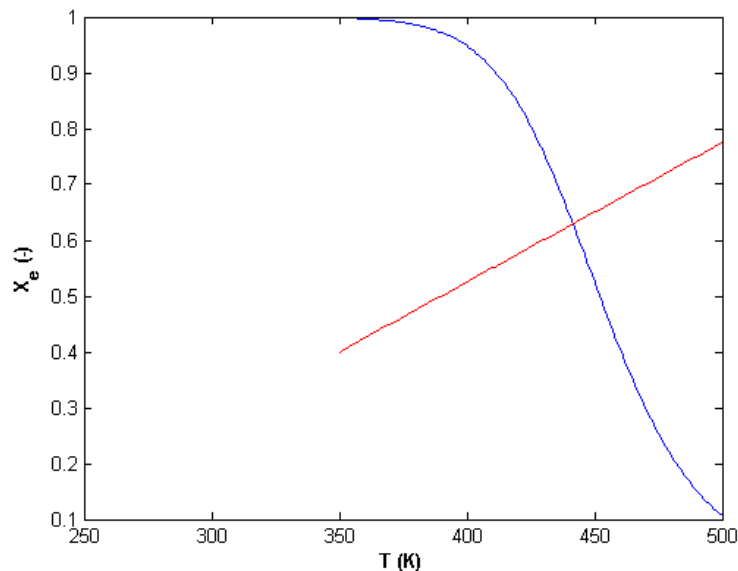


Figure: Détermination du taux de conversion de la température à l'équilibre

Exemple 8.8 (Solution)

La température à la sortie du deuxième réacteur est ainsi de:

$$T = 350 + (0.6 - 0.4)400 = 430 \text{ K}$$

L'énergie nécessaire pour refroidir le mélange réactionnel à 350 K est donnée par:

$$\dot{Q} = F_{A0}c_{pA}(350 - 430) = -160 \frac{\text{kcal}}{\text{s}}$$

Exemple 8.8 (Solution)

Ainsi, le mélange réactionnel entre dans le réacteur avec une température de 350 K et une conversion de 0.6. Le taux de conversion à l'équilibre correspondant à ces conditions est de 0.8. Le taux de conversion à la sortie du troisième réacteur est par conséquent $X_3 = 0.95 \cdot 0.8 = 0.76$.

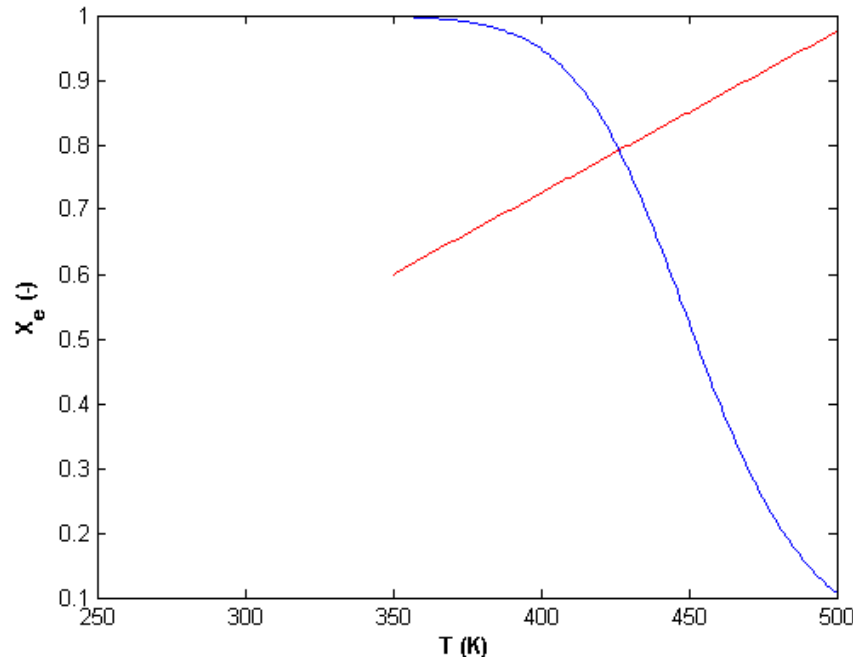


Figure: Détermination du taux de conversion de la température à l'équilibre

Exemple 8.8 (Solution)

Dans les trois réacteurs adiabatiques, on a donc la situation suivante:

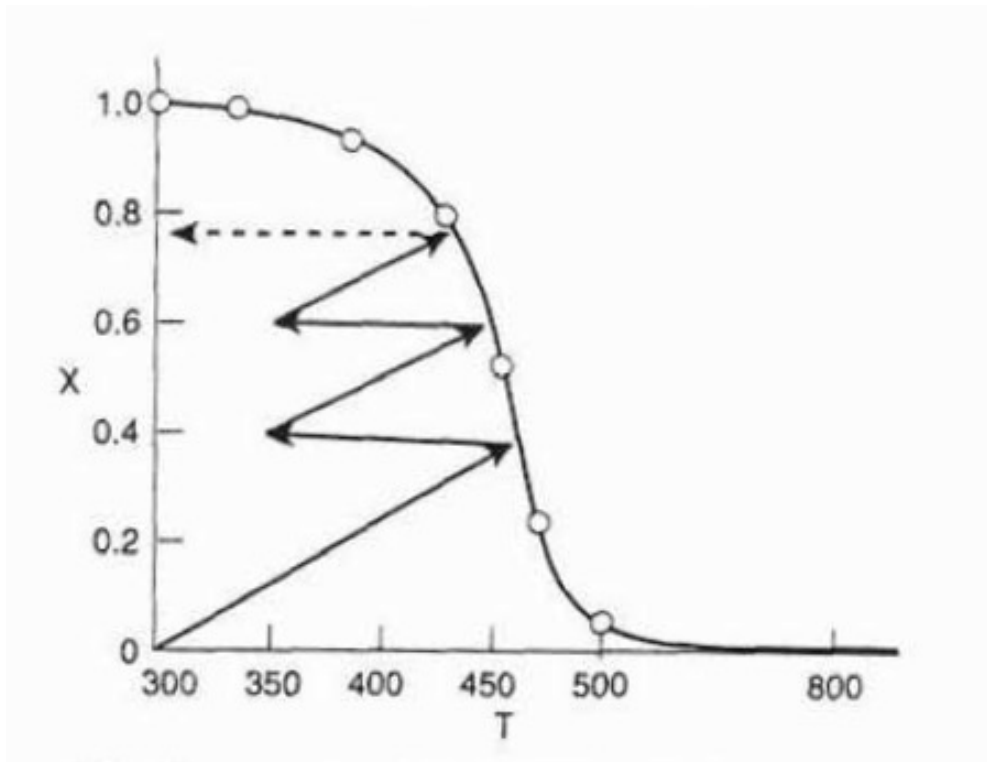


Figure: Trois réacteurs en série avec refroidissement intermédiaire.