

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mohamed Khider – Biskra
Faculté des Sciences et de la technologie
Département : Chimie Industrielle



جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية العلوم و التكنولوجيا
قسم: الكيمياء الصناعية

Mémoire présenté en vue de l'obtention
du diplôme de Master en : Génie des Procédés

Option : Génie Chimique

Calcul Du Réacteur Fermé Adiabatique Et Chauffe

Présentée par :
Sabrina Meddour

Devant le jury composé de :

Président : Mr. NEDJAR Zohir

Encadreur : Mr. BENDJAOUHDOU CHAOUKI

Examineur : Mr. FADEL Ammar

Promotion Juin 2015

Résumé :

Dans ce mémoire on a étudié l'influence de paramètres importants sur les performances d'un réacteur fermé qui est le siège d'une réaction endothermique de déshydratation d'un diacide. Les paramètres considérés ont été la capacité calorifique (C_p), l'énergie d'activation (E) et la puissance de chauffe. (Q). Les résultats obtenus montrent que l'accroissement de C_p et la diminution de E favorisent la conversion. Il a aussi été trouvé que l'augmentation de Q favorise la conversion.

Mots clés : réacteur fermé, adiabatique, conversion, énergie d'activation, capacité calorifique.

Abstract:

In this thesis we studied the influence of important parameters on the performance of a batch reactor in which an diacid endothermic deshydration reaction occurs. The parameters considered were the thermal capacity C_p , activation energy E and the heat rate. The obtained results show that the increase of C_p and the decrease of E induce the conversion rise. It was also found that the increase of Q induce the conversion rise.

Keywords: batch reactor, adiabatic, conversion, activation energy, thermal capacity.

ملخص:

في هذه الأطروحة درسنا في مفاعل مغلق تأثير سعة الحرارية وطاقة التنشيط على التفاعل ماص للحرارة الذي نقوم فيه بنزع الماء من حمضين. النتائج المتحصل عليها تبين ان زيادة في سعة الحرارية C_p نقصان في طاقة التنشيط E يؤدي الي التحسين درجة التحول التفاعل. وأيضا زيادة في استطاعة التسخين Q يؤدي التحسين درجة التحول التفاعل.

الكلمات المفتاحية: مفاعل مغلق، معزول، درجة التحول، طاقة التنشيط، سعة الحرارية.

DÉDICACE

je dédie ce mémoire :

À mes très chers parents

À Mon frère et mes sœurs

À toute ma famille

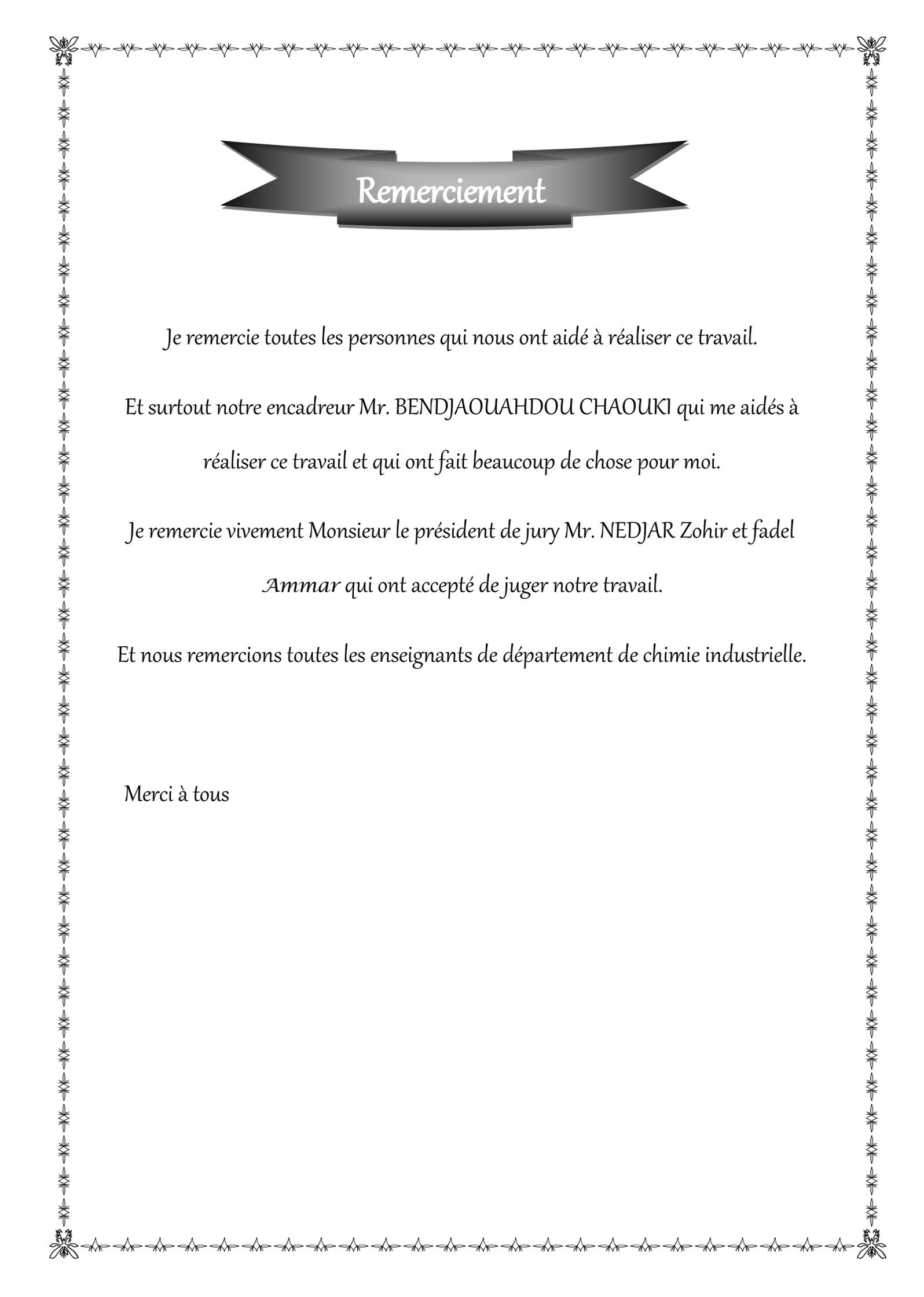
À Mes amis : naxiha, samiha et ibtisam.

Ainsi qu'à tous mes professeurs, enseignants

Et tous mes amis du primaire

jusqu'à l'université.

 Sabrina



Remerciement

Je remercie toutes les personnes qui nous ont aidé à réaliser ce travail.

Et surtout notre encadreur Mr. BENDJAOUAHDOU CHAOUKI qui me aidés à réaliser ce travail et qui ont fait beaucoup de chose pour moi.

Je remercie vivement Monsieur le président de jury Mr. NEDJAR Zohir et fadel Ammar qui ont accepté de juger notre travail.

Et nous remercions toutes les enseignants de département de chimie industrielle.

Merci à tous

SOMMAIRE

Introduction générale.....	1
Chapitre I. généralités sur les réacteurs	
I.1. Introduction.....	3
I.2. Définition des réacteurs chimiques.....	3
I.3. Types de réacteurs.....	3
I.3.1. Réacteurs monophasique.....	3
I.3.1.1. Réacteurs discontinus.....	3
I.3.1.2. Les réacteurs continus.....	4
I.3.1.3. Réacteurs parfaitement agités.....	5
I.3.1.4. Réacteurs tubulaires.....	5
I.3.1.5. Comparaison des divers types de réacteurs.....	6
I.3.1.5.1. Phase réactionnelle.....	6
I.3.1.5.2. Capacité de production.....	6
I.3.1.5.3. Temps de séjour.....	7
I.3.1.5.4. Conversion et sélectivité.....	7
I.3.1.5.5. Problèmes thermiques.....	7
I.3.2. Réacteurs à deux phases.....	7
I.3.2.1. Réacteurs à deux phases fluides.....	7
I.3.2.2. Réacteurs catalytiques.....	8
I.3.2.2.1. Réacteurs à lit fixe.....	8
I.3.2.2.2. Réacteurs à lit mobile.....	9
I.3.2.2.3. Réacteurs à lit fluidisé.....	9
I.3.3. Réacteurs spéciaux.....	9
I.3.3.1. Réacteurs thermiques.....	9
I.3.3.2. Réacteurs électrochimiques.....	9

I.3.3.3. Réacteurs à couche mince.....	11
I.3.4. Choix d'un réacteur.....	13
I.4. Classification des réacteurs.....	14
I.4.1. Selon la nature des phases en présence.....	14
I.4.1.1. Systèmes monophasiques.....	14
I.4.1.2. Systèmes poly phasiques (ou hétérogènes).....	14
I.4.2. Selon le mode de fonctionnement.....	14
I.4.2.1. En discontinu.....	14
I.4.2.2. En continu.....	14
I.4.3. Selon le degré de mélange des substances en réaction.....	15
I.4.3.1. Écoulement de type piston.....	16
I.4.3.2. Ecoulement à travers un réacteur parfaitement mélangé.....	16
I.4.3.3. Ecoulement à travers un réacteur étagé.....	16
I.4.4. Selon la mise en contact des phases.....	17
I.5. Calcul des réacteurs.....	17
I.5.1. Volume.....	17
I.5.2. Echange thermique.....	18
I.5.3. Temps de séjour.....	20
I.6. Contrôle, régulation et sécurité.....	20
I.7. Thermodynamique chimique.....	22
I.7.1. Le bilan énergétique de la transformation chimique.....	22
I.7.2. Variation d'enthalpie associée à une réaction chimique.....	23
I.8. La cinétique chimique.....	24
I.9. Bilans dans les réacteurs idéaux.....	24

Chapitre II. Etude de réacteur fermé

II.1. Introduction.....	26
II.2. Définition de réacteur fermé (Réacteur discontinu).....	26
II.3. Bilan caractéristique de réacteur fermé	26
II.4. Fonctionnement d'un réacteur ferme.....	27
II.5. Appareillage.....	28
II.6. Commande des réacteurs chimiques discontinus.....	36
II.7. Calcul de Réacteur fermé adiabatique.....	37
II.8. Modélisation des réacteurs discontinus.....	37
II.8.1. Bilan matière.....	37
II.8.2. Bilan thermique.....	38
II.8.2.1. Bilan thermique général.....	38
II.8.2.2. Marche adiabatique.....	40
II.9. Type de réaction en réacteur fermé.....	40
II.9.1. Réaction en phase liquide.....	40
II.9.2. Réaction en phase gazeuse.....	41
II.9.2.1. Volume constant.....	41
II.9.2.2. Pression constante.....	42
II.10. Application de réacteur fermé.....	42

Chapitre III. Présentation du procédé étudié et des résultats

III.1. ntroduction.....	45
III.2. Schéma descriptif du réacteur fermé.....	45
III.3. Calcul d'un réacteur ferme adiabatique et d'un réacteur chauffe.....	46

NOMENCLATURES

symbole	définition	l'unité
N	le nombre d'heures de travail par an	h
m_2	la masse du produit fini	g
t_t	$t_0 + t_1$ la durée totale des opérations	min
m_0	La masse du produit initiale	kg
η_1	rendements de la réaction	/
η_2	rendements de la purification	/
V_u	Volume de réacteur utile	m^3
t_p	Temps de passage	s
ρ	Masse volumique	Kg/m^3
G_{vt}	le débit volumique total de tous les constituants.	m^3/min
Q	La puissance de chauffe	w
E	Energie d'activation	j
T_r	la température du milieu réactionnel	K
T_m	La température moyenne du fluide pour échange thermique ;	K
ΔH_j	Enthalpie de la réaction	j/mol
δ/λ	est fonction de l'épaisseur et de la nature de la paroi	/
a_1	coefficient de transfert de chaleur par convection qui dépend de la nature du mélange réactionnel	/
α_2	coefficient de transfert de chaleur par convection qui dépend de l'écoulement du fluide au voisinage de la paroi.	/

v_i	Vitesse	/
V	volume	m^3
n_i	Nombre de moles	moles
t	Temps	s
X	conversion	/
C	Concentration	Mol/l
q	La chaleur spécifique transférée au réacteur	Watt/ m^3
F_i	Débit molaire	mol/s
q	Débit volumique	m^2
r_j	Vitesse vrai ou intrinsèque	Mol/ $m^3.s$
C_{p_i}	La chaleur spécifique molaire du constituant (i)	J/mol .K
N_{ij}	Coefficient stœchiométrique du constituant i dans le réacteur j	/
U	Coefficient global de transfert de chaleur	Watt/ m^2 . K
Ω	Surface d'échange de chaleur (surface externe de réacteur)	m^2
T_{mf}	Température moyenne de fluide de refroidissement	K
θ	Temps de passage	s
Z_L	est le nombre de moles du réactif limitant à l'instant t	k mol
v_L	est le coefficient stœchiométrique du réactif limitant	/

LISTE DES FIGURES

Figure	Titre	Page
Figure I.1	Opération discontinue : différentes phases.	4
Figure I.2	Opération continue : modèles idéaux d'écoulement d'une phase à travers un appareillage.	5
Figure I.3	Réacteur pour réaction à haute température :	6
Figure I.4	Réacteur catalytique à lit fixe multitubulaire.	7
Figure I.5	Production du chlore par électrolyse : procédé à membrane.	10
Figure I.6	Réacteur à couche mince à film rotatif.	12
Figure I.7	Réacteur semi-continu avec élimination d'une vapeur :	15
Figure I.8	Modèles idéaux d'écoulement :a) du type piston; b) du type parfaitement agité.	16
Figure I.9	bilan dans réacteur	24
Figure II.1	Réacteur fermé ou batch avec double enveloppe	30
Figure II.2	Réacteur fermé avec serpentín demi-tube enroulé à l'extérieur.	31
Figure II.3	Réacteur fermé avec serpentín demi-tube enroulé à l'extérieur	31
Figure II.4	Réacteur fermé avec serpentín à l'intérieur.	32
Figure II.5	Réacteur fermé avec recirculation externe du mélange réactionnel	32
Figure II.6	réacteur en phase liquide	41
Figure II.7	réacteur en phase gazeuse a volume constant	42
Figure II.8	réacteur gazeuse a pression constant	42
Figure III.1	Schéma d'un réacteur discontinu avec système de contrôle de la Température.	45
Figure III.2	Taux de conversion en fonction du temps pour différentes valeurs de la capacité calorifique C_p (cas adiabatique)	48
Figure III.3	Taux de conversion en fonction du temps pour différentes valeurs de l'énergie d'activation (cas adiabatique).	49
Figure III.4	Taux de conversion en fonction du temps pour le cas du réacteur chauffé et pour différentes valeurs de la puissance de chauffe Q	51

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Titre	Page
Tableau.II.1	caractéristique de réacteurs standards en acier vitrifié	30
Tableau III.1	Temps de réaction et température en fonction du taux de conversion pour le cas adiabatique.	48
Tableau III.2	Temps de réaction et température en fonction du taux de conversion pour le cas chouffe.	50

INTRODUCTION

Les réacteurs sont des appareils permettant de réaliser une réaction chimique, c'est-à-dire la transformation de produits de caractéristiques données en d'autres produits de caractéristiques et propriétés différentes.

Il est à la fois le siège de phénomènes chimiques et de phénomènes physiques; ces derniers se divisent en deux catégories: les phénomènes physiques à dominante hydrodynamique (écoulements monophasiques ou poly phasiques, création et suppression d'interface entre phases, etc.) et les phénomènes physiques à dominante cinétique relevant de la science des transferts, soit à l'intérieur d'une phase (homogénéisation des concentrations et des températures), soit entre phases (dissolution d'un gaz dans un liquide).

Le but de ce mémoire est d'étudier l'influence de paramètres tels que la capacité calorifique (C_p), l'énergie d'activation (E) et la puissance de chauffe (Q) sur le taux de conversion et le temps de réaction d'une réaction endothermique de déshydratation d'un diacide afin de produire l'anhydride correspondant.

Ce mémoire a été organisé comme suit :

Chapitre 1 : généralité sur réacteur

Chapitre 2 : étude du réacteur fermé

Chapitre 3 : présentation du procédé (réacteur) étudié et discussion des résultats obtenus.

CHAPITRE I :

*Généralités sur les
réacteurs*

I.1. Introduction

Le réacteur chimique est l'équipement siège des réactions chimiques, il a un rôle très important et incontournable dans l'industrie chimique. La nature des réactifs et des produits et la réaction chimique qui aura lieu imposent le type de réacteur à choisir. Ce chapitre est consacré à l'étude des classifications des réacteurs du point de vue classification et comparaison [1].

I.2. Définition des réacteurs chimiques

Le réacteur est un appareil permettant de réaliser une réaction chimique, c'est-à-dire la transformation de produits de caractéristiques données en d'autres produits de caractéristiques et propriétés différentes. Il est à la fois le siège de phénomènes chimiques et de phénomènes physiques; ces derniers se divisent en deux catégories : les phénomènes physiques à dominante hydrodynamique (écoulements monophasiques ou polyphasiques, création et suppression d'interface entre phases, etc.) et les phénomènes physiques à dominante cinétique relevant de la science des transferts, soit à l'intérieur d'une phase (homogénéisation des concentrations et des températures), soit entre phases (dissolution d'un gaz dans un liquide) [1].

I.3. Types de réacteurs

I.3.1. Réacteurs monophasique

I.3.1.1. Réacteurs discontinus

Ce sont les plus simples que l'on puisse envisager pour réaliser une transformation chimique (figure.I.1) Ils consistent en un récipient dans lequel les réactifs sont introduits au début de l'opération ; après mise en conditions de température et de pression, la réaction se déroule jusqu'au taux de transformation désiré [2].

➤ **Avantage :**

- Installation simple et offrant une très grande polyvalence.
- Permet des réactions nécessitant des variations des conditions opératoires (notamment changement de la température) [3].

➤ **Désavantage :**

- Travaille à des concentrations de réactifs élevées au début de la réaction (problème de sécurité, moins bonne conversion en cas d'inhibition par le substrat).
- Nécessite un temps mort entre chaque opération (remplissage, vidange, nettoyage) qui nuit à la performance [3].

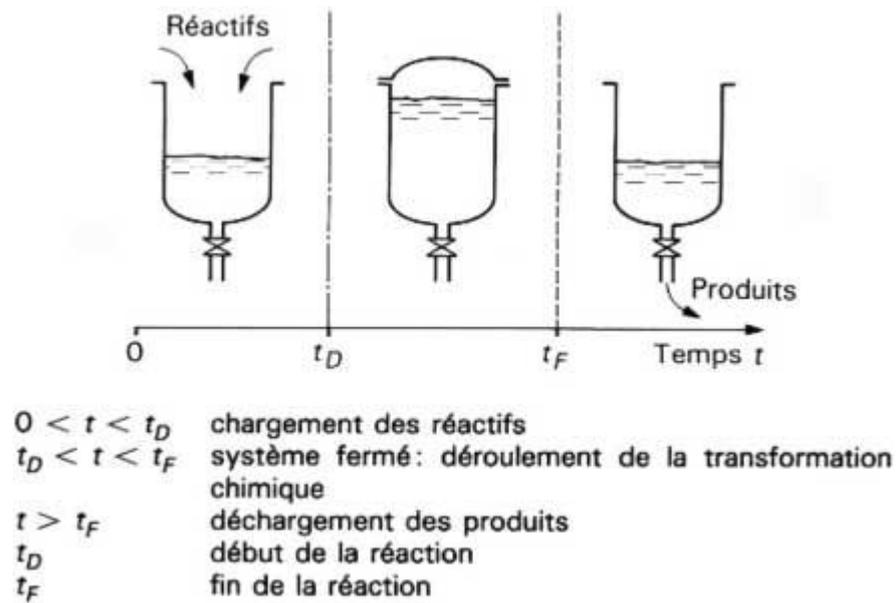


Figure I. 1. Opération discontinue : différentes phases.

I.3.1.2. Les réacteurs continus

Les hypothèses liées au modèle du réacteur continu sont les suivantes :

- mélange homogène au niveau moléculaire ;
- température homogène du milieu ;
- volume et densité constants (débit d'entrée = débit de sortie) ;
- concentrations et température du flux de sortie sont les mêmes que celles dans le réacteur.

Il satisfait au bilan suivant : ENTRÉE + SOURCE + PUICTS = SORTIE

Un tel bilan est dit stationnaire (propriété du réacteur continu après sa phase de démarrage c.-à-d. dans sa phase de production), c'est-à-dire que la température ainsi que les concentrations des composants du milieu ne changent pas avec le temps (figure.I.2) [3].

➤ **Avantage :**

- Peu de variation dans la qualité d'un produit sur une longue période de temps.
- Haute performance.
- Bon pour des études cinétiques.
- Travaille à des faibles concentrations de réactifs (meilleure sécurité, meilleure conversion pour des ordres de réactions inférieurs à 1 ou en cas d'inhibition par le substrat) [3].

➤ **Désavantage :**

- Moins bonne conversion pour des ordres de réactions supérieurs à 1 ou en cas d'inhibition par le produit.
- Nécessite un excellent contrôle des flux (entrée et sortie).
- Ne permet pas des réactions nécessitant des variations des conditions opératoires [3].

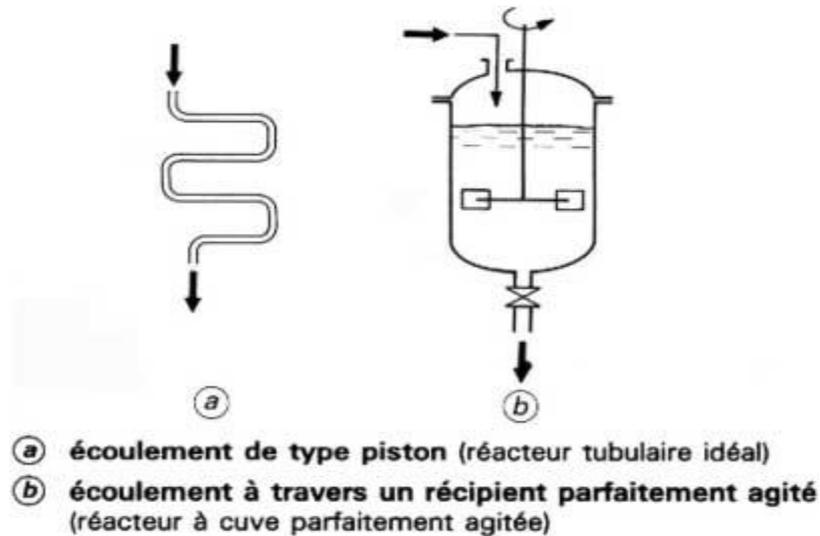


Figure. I.2. Opération continue : modèles idéaux d'écoulement d'une phase à travers un appareillage.

I.3.1.3. Réacteurs parfaitement agités

Dans la pratique industrielle, les réacteurs parfaitement agités sont de simples récipients cylindriques munis d'un dispositif d'agitation interne efficace ainsi que d'une tubulure d'alimentation et d'une tubulure de soutirage. Le temps de séjour est situé entre dix minutes et quatre heures. Ces réacteurs se distinguent le plus souvent les uns des autres par leur système d'agitation et par leur mode de chauffage ou de refroidissement [2].

I.3.1.4. Réacteurs tubulaires

Très répandus à l'échelle industrielle, ces réacteurs sont exploités pour les réactions en phase gazeuse homogène nécessitant une température élevée, des conditions d'écoulement piston (temps de séjour compris entre une demi-seconde et une heure) et un important débit d'échange thermique.

– les réacteurs disposés dans un four (figure I.3.) et chauffés au moyen de brûleurs à gaz ou à fuel à des températures supérieures à 500 °C. Le tube est en forme d'épingles avec des

longueurs droites comprises généralement entre 6 et 12 m. C'est le cas, par exemple, des réacteurs de cracking thermique et de steamcracking des hydrocarbures.

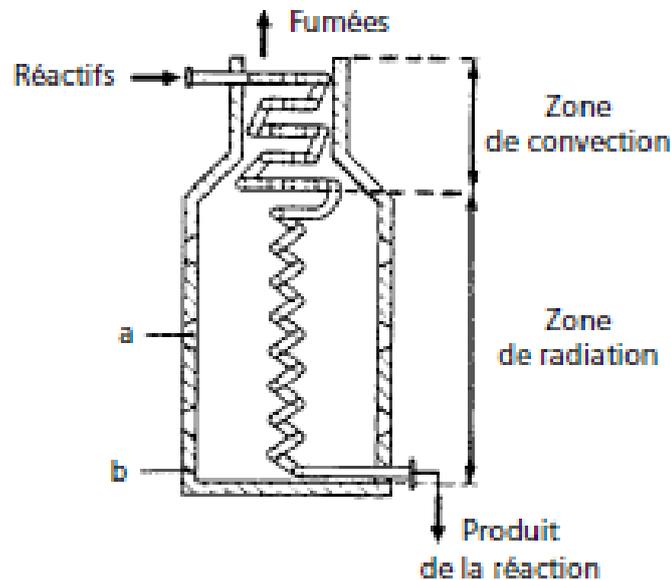


Figure I.3. – Réacteur pour réaction à haute température, a) brûleur ; b) matière réfractaire

Lorsque le réacteur tubulaire traite deux phases fluides, il correspond alors aux colonnes à contre-courant que l'on utilise pour faire absorber un gaz par un liquide ou pour l'extraction liquide – liquide. Pour favoriser les contacts entre les phases, ces colonnes sont munies de plateaux ou de garnissage [2].

I.3.1.5. Comparaison des divers types de réacteurs

Après avoir décrit les trois types de réacteurs utilisables pour les systèmes monophasiques, il est intéressant de les comparer sous divers aspects [4].

I.3.1.5.1. Phase réactionnelle

Pour traiter une phase gazeuse, seul le réacteur tubulaire est bien adapté.

Dans le cas où l'on a une phase liquide, tous les types de réacteurs peuvent convenir [4].

I.3.1.5.2. Capacité de production

Si l'on se réfère à la quantité de charge traitée par jour, on peut dire que les systèmes continus l'emportent pour les fortes capacités (> 10 000 t/an). Pour des capacités très faibles, s'il s'agit de réactions en phase liquide, le système discontinu s'impose.

Dans le domaine des capacités intermédiaires, le choix résulte de comparaisons économiques, tenant compte en particulier du fait qu'un système continu nécessite du

personnel posté (5 équipes), alors que le travail en discontinu peut être réalisé de jour (5 jours par semaine) [4].

I.3.1.5.3. Temps de séjour

Sur ce plan, le réacteur discontinu offre une grande souplesse permettant, sans inconvénient, d'avoir un temps de séjour pouvant atteindre 10 ou 20 h., le réacteur tubulaire lui est beaucoup plus limité ($\theta < 1$ h).

Le réacteur parfaitement agité permet d'atteindre des temps de séjour de 5 à 6 h, sans grosses difficultés. Il faut cependant se souvenir que le temps de séjour θ n'a pas la même signification pour les trois types de réacteurs [4].

I.3.1.5.4. Conversion et sélectivité

Sauf cas particulier, les réacteurs discontinu et tubulaire permettent d'obtenir plus facilement des conversions élevées. Le réacteur parfaitement agité est donc défavorisé de ce point de vue ; le réacteur étagé permet, cependant, de se rapprocher de l'efficacité volumique du réacteur tubulaire, lorsque cela est nécessaire (θ élevé et/ou forte chaleur de réaction).

En ce qui concerne la sélectivité, le système optimal dépend du schéma réactionnel. Dans un certain nombre de cas, c'est ce critère de sélectivité qui décide du choix entre les deux types de réacteurs continus [4].

I.3.1.5.5. Problèmes thermiques

De ce point de vue, le réacteur parfaitement agité présente beaucoup d'avantages (grande surface d'échange, fonctionnement auto thermique).

Le réacteur discontinu peut résoudre également tous les problèmes rencontrés, mais en n'offrant pas ou peu de possibilités pour récupérer le contenu calorifique du milieu réactionnel en fin d'opération.

Le réacteur tubulaire est, par contre, limité en possibilités d'échange de chaleur et c'est souvent ce facteur qui fixe la capacité maximale de tels réacteurs [3].

I.3.2. Réacteurs à deux phases

Parmi les plus répandus dans cette catégorie, on trouve les réacteurs à deux phases fluides et les réacteurs catalytiques [2].

I.3.2.1. Réacteurs à deux phases fluides

Il s'agit habituellement des réacteurs dans lesquels sont présentes soit une phase gazeuse et une phase liquide, soit deux phases liquides non miscibles.

La condition essentielle pour obtenir une réaction efficace étant le transfert rapide de masse, les critères importants pour évaluer un tel réacteur sont :

- l'air inter faciale ;
- le rapport du débit masse (ou volume) de gaz au débit de liquide ;
- l'énergie nécessaire pour mélanger les phases.

Les réacteurs gaz-liquide les plus courants sont : les colonnes à bulles, à plateaux et à garnissage, les appareils à agitation mécanique et les laveurs de gaz, les réacteurs à couche-mince [2].

I.3.2.2. Réacteurs catalytiques

Ce sont les plus répandus. Ils se distinguent à la fois par le mode de chauffage, le mode de travail (continu, périodique, cyclique); la nature du catalyseur (solide, liquide), le mode de récupération ou de régénération du catalyseur.

La phase fluide (liquide ou gaz) doit entrer en contact avec la phase solide qui constitue le catalyseur. On distingue trois types principaux de réacteurs catalytiques : à lit fixe, à lit mobile et à lit fluidisé [2].

I.3.2.2.1. Réacteurs à lit fixe

Dans un réacteur à lit fixe, le catalyseur de forme solide (particules sphériques ou cylindriques de 1 à 5 mm) est disposé en général dans des tubes de plusieurs mètres de long ou même de plusieurs dizaines de mètres. Le fonctionnement (pour une bonne rentabilité le catalyseur doit durer des milliers d'heures) est assuré jusqu'à ce que le catalyseur soit épuisé. Si le lit de catalyseur est constitué par un seul tube (l'enveloppe du réacteur) le réacteur est dit à lit fixe adiabatique (figure 1.4) [2].

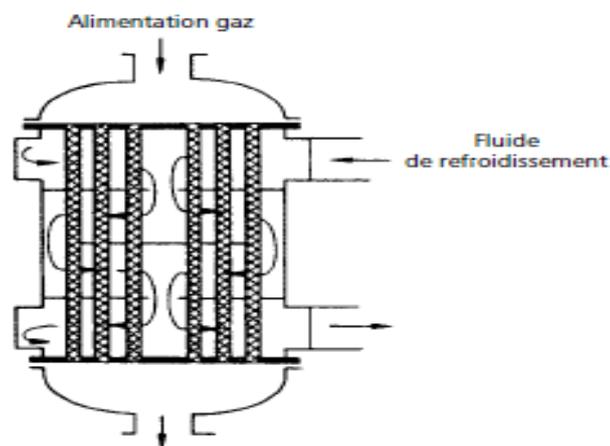


Figure I.4 – Réacteur catalytique à lit fixe multitubulaire.

I.3.2.2.2. Réacteurs à lit mobile

Les réacteurs à lit mobile ont un lit de catalyseur en mouvement ; c'est-à-dire que le catalyseur s'écoule de haut en bas par gravité, tandis que la phase fluide peut s'écouler à co-courant, à contre-courant ou horizontalement.

Ce type de réacteur permet ainsi la régénération du catalyseur en continu mais les applications sont limitées étant donné le phénomène d'attrition (l'usure des grains de catalyseur par frottement) [2].

I.3.2.2.3. Réacteurs à lit fluidisé

La technique du lit fluidisé, dans laquelle le catalyseur en particules très fines est rendu fluide par entraînement avec les réactifs, présente des avantages dans les deux cas suivants :

- lorsque l'appareil requiert une élimination ou un apport important de chaleur ;
- lorsqu'il est nécessaire de régénérer fréquemment le catalyseur.

Parmi les applications, on cite le craquage catalytique [2].

I.3.3. Réacteurs spéciaux

I.3.3.1. Réacteurs thermiques

La réaction recherchée s'effectue sans autre concours que celui de la chaleur, en portant la matière première à la température convenable pour provoquer, en général, une dissociation des molécules. Le cas le plus souvent cité est celui du craquage thermique de certains produits pétroliers. Le chauffage peut se faire par action directe de flamme ou de gaz de combustion ou par rayonnement d'une voûte ou de blocs réfractaires chauffés à haute température, la matière brute et les produits finis circulent dans une enceinte généralement constituée par un faisceau de tubes en série ou en parallèle. Éventuellement, l'intérieur de l'enceinte contenant les produits peut être sous pression, sous vide ou tout simplement à la pression atmosphérique. Exception faite des cas où la chaleur est directement produite au sein de la masse à chauffer, sa transmission se fait essentiellement par rayonnement (environ 80 % à 500 °C, 90 % à 800 °C) [2].

I.3.3.2. Réacteurs électrochimiques

Tout dispositif dans lequel se produit une réaction sous l'effet d'un apport d'énergie électrique peut être désigné par l'expression « réacteur électrochimique ». En conséquence, un réacteur électrochimique désignera indifféremment des appareillages plus habituellement connus sous les dénominations « électrolyseur », « cellule d'électrolyse »

ou « cellule électrochimique ». Les cellules (ou cuves) électrolytiques sont réalisées avec différents matériaux (verre, métal, matière plastique) et peuvent recevoir deux électrodes appelées anode et cathode, ainsi que la solution à électrolyser (Figure I.5). Les cuves électrolytiques sont très souvent équipées d'accessoires spéciaux, tels qu'agitations, insufflateurs d'air ou de gaz, cloisons de séparation et résistances chauffantes lorsque l'électrolyse doit être réalisée sur des sels fondus. Ces cellules sont alimentées en courant continu et leurs dimensions peuvent atteindre quelques dizaines de m³ (soude, alumine). Les réactions électrochimiques anodique et cathodique se produisant au niveau d'interfaces liquide-solide (ou électrolyte électrode), l'analogie avec les réacteurs chimiques hétérogènes est suffisamment importante pour tenter d'appliquer une méthodologie ainsi que des méthodes de résolution identiques. Bien entendu, l'existence d'une force motrice supplémentaire liée au potentiel électrique constitue la spécificité du réacteur électrochimique, de même que la forme particulière et plus complexe des lois de cinétique aux électrodes ; les préoccupations restent cependant sensiblement identiques quant à la prise en compte des phénomènes de transferts simultanés de matière, chaleur et quantité de mouvement, au couplage des phénomènes de cinétiques physique et électrochimique [2].

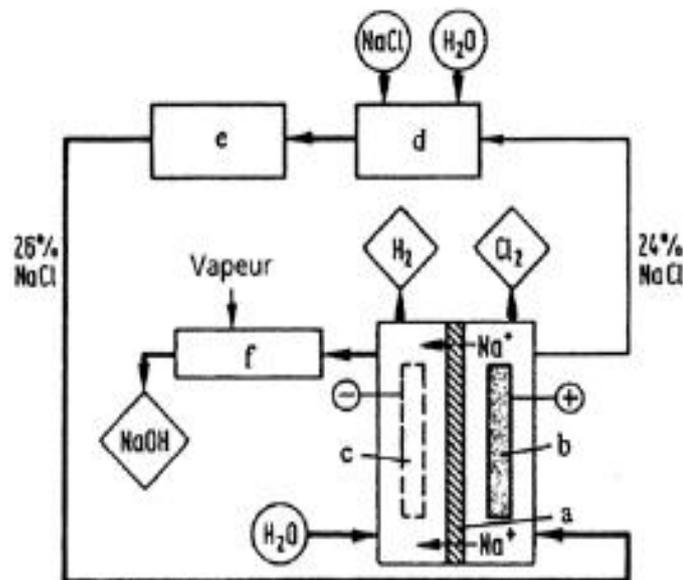


Figure I.5. Production du chlore par électrolyse : procédé à membrane.

- a) membrane ;
- b) anode de titane ;
- c) cathode d'acier ;
- d) saumure saturée ;

- e) saumure purifiée ;
- f) concentration du sel.

I.3.3.3. Réacteurs à couche mince

Bien que conçus pour réaliser des opérations physiques d'évaporation, de distillation, d'adsorption ou de désorption, les appareils à couche mince ont des caractéristiques particulières qui peuvent être exploitées avec profit aussi dans le domaine du génie de la réaction chimique. Dans le domaine, ce type d'appareil peut donc être envisagé en tant que réacteur continu pour mettre en œuvre :

- soit des réactions homogènes en phase liquide (la phase gazeuse ne joue alors aucun rôle) ;
- soit des réactions hétérogènes gaz-liquide.

Les applications pratiques sont en tant que réacteurs pour :

- une réaction fortement exothermique se déroulant dans une phase liquide très visqueuse ;
- une réaction exothermique en phase liquide, un des réactifs étant transféré à partir d'une phase gazeuse ;
- une réaction endothermique dans une phase liquide visqueuse avec production d'un composé dont la vaporisation ou la désorption présente de l'intérêt sur le plan de la thermodynamique (réaction équilibrée) ou sur le plan de la sélectivité (réactions consécutives non souhaitables).

On distingue les réacteurs :

- à film ruisselant ; cette variante, qui est aussi la plus ancienne, se fonde sur le ruissellement naturel des liquides sur des parois verticales sous l'action de la gravité. Comme la surface de support du liquide doit être importante par rapport au débit traité tout en n'exigeant qu'un encombrement réduit, les appareils à film ruisselant sont la plupart du temps de simples faisceaux tubulaires verticaux. Le liquide à traiter est introduit dans la partie supérieure, à l'intérieur des tubes, et s'écoule en un flot uniformément réparti sur la surface tubulaire tandis que le chauffage est assuré, à l'extérieur des tubes, par la circulation d'un fluide de chauffage ;
- à film centrifugé ; une première façon d'imposer une action mécanique à un liquide réparti en film consiste à provoquer la rotation de la surface solide qui le supporte, ce qui aboutit au concept du film centrifugé.

Pour appliquer ce principe à un appareil industriel, il suffit d'enfermer le dispositif rotatif dans une enceinte adéquate en disposant à l'intérieur les circuits d'alimentation et de soutirage des différents fluides ;

– à film rotatif ; les insuffisances des écoulements en film ruisselant ou en film centrifugé résultent principalement de la faiblesse des forces motrices assurant ces écoulements, c'est-à-dire des forces de gravités et des forces centrifuges. Une action mécanique extérieure agissant judicieusement sur le film doit nécessairement améliorer les performances de la technique. C'est l'idée maîtresse qui a guidé la construction des appareils à film rotatif (Figure I.6) dont le principe conceptuel présente une surface cylindrique verticale (stator) chauffée extérieurement, habituellement par un fluide circulant dans une enveloppe coaxiale. Du côté intérieur, un rotor concentrique se meut et, grâce à un anneau de distribution dont il est équipé, répartit en nappe sur la surface chauffante le liquide alimenté ;

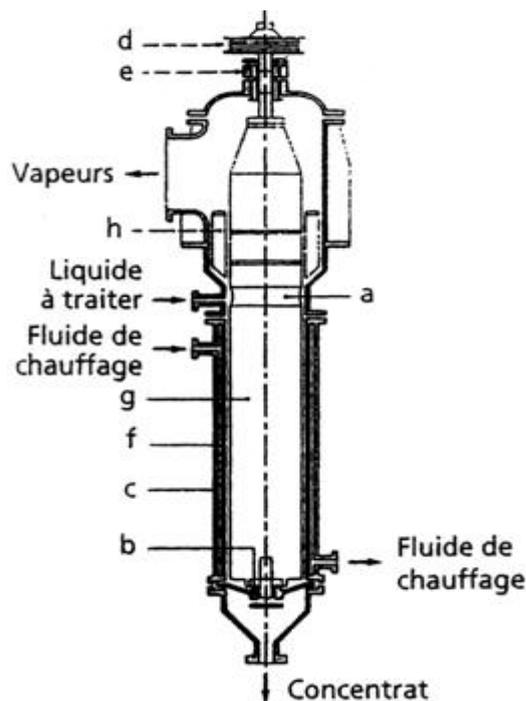


Figure I.6. Réacteur à couche mince à film rotatif.

- a) anneau de distribution ;
- b) bague de guidage ;
- c) enveloppe de chauffage ;
- d) entraînement du rotor ;
- e) joint d'étanchéité et palier.

– à film pulsé ; les appareils utilisant cette variante permettent, par rapport aux simples faisceaux tubulaires à flot tombant, d'augmenter considérablement les possibilités opératoires de la technique du film. Ils constituent une nouvelle génération, caractérisés par une plus grande simplicité de construction et une meilleure utilisation de l'énergie. Le liquide à traiter est reparti uniformément à la partie supérieure d'une surface cylindrique mais, dans cette nouvelle version, il circule à l'extérieur d'une surface cylindrique chauffée intérieurement [1].

I.3.4. Choix d'un réacteur

Pour concevoir le meilleur réacteur possible afin de réaliser une réaction donnée, il faut d'abord choisir le ou les facteurs que l'on a intérêt à privilégier, qui peuvent être :

- le taux de conversion d'un réactif donné ;
- le rendement en produit cherché, c'est-à-dire la sélectivité dans le cas très fréquent où la réaction cherchée est accompagnée d'une ou de plusieurs réactions parasites ; la recherche de cette sélectivité peut en effet amener à se contenter d'un faible taux de conversion, surtout si les réactifs sont faciles à isoler des produits de la réaction en vue de leur recyclage ;
- la minimisation de la formation d'une impureté très difficile à séparer, ou susceptible de créer des problèmes (pour la sécurité, l'environnement, sa destruction, etc.) ;
- la minimisation du volume global, autrement dit la maximisation de la capacité de production, ou la minimisation des investissements ;
- la sécurité du fonctionnement ;
- la qualité du produit obtenu.

Mais il faut tenir compte de bien d'autres facteurs, notamment :

- de la nature des réactifs et des produits de la réaction. Le réacteur ne peut en effet être le même selon qu'il s'agit d'une réaction en milieu homogène entre gaz ou entre liquides, ou d'une réaction entre deux phases liquides, entre un gaz et un liquide, entre des liquides mais avec production d'un gaz, entre des solides fondus, etc.;
- de la gamme de température et de pression à l'intérieur de laquelle la réaction se déroule ;
- de la quantité de chaleur mise en jeu dans la transformation. Cette dernière peut être endothermique, athermique ou exothermique. On doit remarquer à ce propos, à titre d'exemple, qu'une réaction rapide et fortement exothermique orientera sur un réacteur en continu, même si les tonnages sont relativement modestes, et que la conception du réacteur

sera influencée par l'intérêt qu'il y a à utiliser la chaleur produite, ou une partie de celle-ci, pour amener les réactifs à la température de la réaction [2].

I.4. Classification des réacteurs

La configuration d'un réacteur dépend de nombreux facteurs liés à la nature chimique de la transformation qui s'y opère : réaction homogène ou hétérogène, écart à l'équilibre, présence de catalyseurs, turbulence, état thermodynamique (pression, température, etc.) [2].

I.4.1. Selon la nature des phases en présence

I.4.1.1. Systèmes monophasiques

- système gazeux (par exemple, chloration de l'éthylène, vapocraquage) ;
- système liquide (par exemple, acétate d'éthyle à partir de $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) [2].

I.4.1.2. Systèmes polyphasiques (ou hétérogènes)

- mélange liquide-liquide (par exemple sulfonation, nitration des aromatiques) ;
- système gaz-liquide (par exemple oxydation, hydrogénation, chloration d'un réactif organique en phase liquide) ;
- système gaz-solide (par exemple combustion de charbon, grillage de pyrites) ;
- système gaz-solide (catalyseur) (par exemple synthèse de NH_3) ;
- système gaz-liquide-solide (par exemple, réaction Fischer-Tropsch, liquéfaction du charbon, hydro sulfuration d'une coupe pétrolière) [2].

I.4.2. Selon le mode de fonctionnement

I.4.2.1. En discontinu

On qualifie parfois ces appareils de systèmes fermés, car durant le laps de temps pendant lequel la réaction se déroule il n'y a pas de flux de matière entrant ou sortant du système ; ce type d'appareil a la faveur des industriels pour les opérations jugées très délicates et les petites productions [2].

I.4.2.2. En continu

Les appareils fonctionnant en continu, qualifiés de systèmes ouverts, sont dotés d'une ou plusieurs entrées pour introduire les réactifs, et d'une ou plusieurs sorties par lesquelles les produits de la transformation sont évacués.

Ainsi, il est possible de caractériser les deux modes d'opération définis ci-dessus par le fait que le système discontinu opère d'une manière non stationnaire, alors que le système continu est généralement conçu pour travailler en régime stationnaire.

Dans certains systèmes poly phasiques, on trouve des régimes en semi-continu.

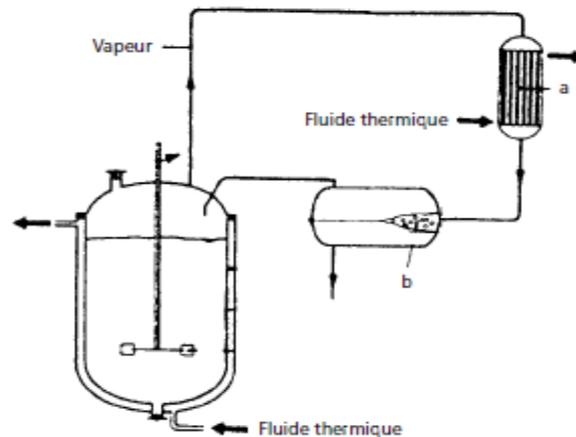


Figure I.7 – Réacteur semi-continu avec élimination d'une vapeur : a) condenseur ; b) décanteur.

Une opération est dite en semi-continu lorsqu'il y a chargement des matières premières et vidange de l'appareil de manière périodique, mais il y a évacuation continue d'un produit ou sous-produit de telle sorte que pendant une période relativement longue, on peut rajouter de nouvelles quantités de matières premières. Le réacteur en semi-continu ne diffère de la marche en discontinu que par les appareils annexes. Dans la (figure 1.7), on voit le schéma d'un réacteur avec élimination continue d'une vapeur [2].

I.4.3. Selon le degré de mélange des substances en réaction

Dès l'instant où l'on considère une opération continue, on a à l'intérieur du réacteur un cheminement des diverses phases, de leurs points d'entrée à leurs points de sortie. Cet écoulement interne peut revêtir diverses formes qui dépendent évidemment de la structure de l'appareillage.

Afin de modéliser les phénomènes physiques en milieu monophasique, il est utile d'introduire la notion de réacteurs idéaux. Dans une opération continue, on considère que, à l'intérieur du réacteur, le mouvement des diverses phases de leurs points d'entrée à leurs points de sortie peut revêtir diverses formes qui dépendent évidemment de la structure de l'appareillage. On est ainsi amené à définir deux modèles d'écoulement bien caractéristiques, auxquels les cas rencontrés en pratique sont ensuite comparés et parfois identifiés :

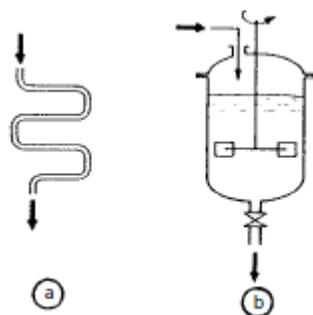


Figure 1.8. – Modèles idéaux d'écoulement : a) du type piston ; b) du type parfaitement agité.

– l'écoulement de type *piston* (figure 1.8.a) est réalisé lorsque l'on fait circuler à grande vitesse un fluide peu visqueux dans un tube (la charge progresse en bloc sans se mélanger le long de l'axe du réacteur) ; il est caractérisé par un temps de séjour unique pour toutes les molécules ;

– l'écoulement à travers un récipient parfaitement mélangé (agité) (figure 1.8.b) fait appel à un réacteur ouvert dans lequel la composition du mélange en cours de réaction est uniforme (donc la même que celle du courant de sortie), et les temps de séjour peuvent varier de 0 à ∞ [1].

I.4.3.1. Écoulement de type piston

Dans le réacteur tubulaire la transformation de l'espèce chimique se fait progressivement le long du tube ; il s'établit, entre les extrémités de l'appareil, un profil de concentration décroissant du réactif qualifiant cet appareil de réacteur à gradient de concentration [1].

I.4.3.2. Écoulement à travers un réacteur parfaitement mélangé

Dans le cas du réacteur parfaitement agité, la concentration du milieu réactionnel est uniforme en tout point de l'appareil, à l'exception du point d'admission dans le réacteur où il y a une discontinuité de la concentration [1].

I.4.3.3. Écoulement à travers un réacteur étagé

Un cas intermédiaire entre ces deux modèles idéaux est appelé réacteur étagé (Constitué par une série de zones parfaitement agitées). Ses caractéristiques se situent entre le réacteur à gradient et le réacteur parfaitement agité.

Remarque

L'adjectif agité signifie, en fait, de composition, pression et température uniformes dans tout le volume.

De cette manière, les modèles définis ci-dessus nous permettent la classification suivante :

- réacteurs à fonctionnement discontinu (y compris la variante semi continue) ;
- réacteurs à fonctionnement continu :
 - tubulaire ;
 - parfaitement agité ;
 - étagé.

Le fonctionnement des appareils industriels s'écartant de ces modèles idéaux, certains termes correctifs sont nécessaires. Parmi les réacteurs industriels les plus proches des réacteurs idéaux on trouve les réacteurs à cuve agitée mécaniquement et le réacteur tubulaire [1].

I.4.4. Selon la mise en contact des phases

De la même façon que pour les appareils de séparation, on a le choix entre divers modes de circulation des phases : à courants parallèles, à courants croisés ou à contre-courant. Si ce dernier mode de circulation est le plus utilisé, dans le cas des processus purement physiques c'est la rétention des phases (spécialement celle de la phase réactionnelle) qui constituera l'un des paramètres essentiels lors de l'étude d'un réacteur polyphasique [1].

I.5. Calcul des réacteurs

I.5.1. Volume

Le volume utile d'un réacteur dépend du temps de la réaction, lequel est défini par le temps de séjour pour les réacteurs fonctionnant en continu, et par la durée d'une opération pour les réacteurs en batch.

Pour la marche en discontinu, le nombre d'opérations réalisées durant une année correspond à $3600 N/t_r$. Il résulte que la quantité de produit fini sera :

$$m_2 = \frac{C_p t_r}{3600.N} \quad (I.1)$$

Avec m_2 la masse du produit fini ; C_p la capacité de production annuelle de l'appareil ; $t_r = t_0 + t_1$ la durée totale des opérations, somme du temps de la phase de réaction et des temps morts accompagnant chaque opération ; N le nombre d'heures de travail par an. Étant donné que la masse des matières premières chargée dans l'appareil s'écrit :

$$m_0 = \frac{m_2}{\eta_1 \eta_2} \quad (I.2)$$

On obtient :

$$m_0 = \frac{C_p t_t}{3600 N \eta_1 \eta_2} \quad (\text{I.3})$$

Le volume utile du réacteur devient :

$$V_u = \frac{m_0}{\rho} = \frac{C_p t_t}{3600 N \rho \eta_1 \eta_2} \quad (\text{I.4})$$

Dans ces formules, ρ est la densité des matières en réaction ; η_1 et η_2 les rendements de la réaction et de la purification.

Généralement, pour avoir le volume total de l'appareil, on augmente le volume utile d'environ 20 à 30 %.

Le rapport entre le temps t_0 pendant lequel se déroulent effectivement la réaction et la durée totale t_t pour réaliser l'opération correspond au facteur d'utilisation.

Dans le cas des réacteurs en continu, à la place de m_0 et m_2 , on utilise les débits horaires F_0 et F_2 . En supposant qu'il n'y ait pas d'élimination de produit, le réacteur sera chargé d'une masse de produit :

$$m_0 = F_0 t_1 = \frac{F_2 t_1}{\eta_1 \eta_2} = \frac{C_p t_1}{3600 N \eta_1 \eta_2} \quad (\text{I.5})$$

On en déduit pour le volume du réacteur :

$$V_r = \frac{m_0}{\rho} = \frac{C_p t_1}{3600 N \rho \eta_1 \eta_2} \quad (\text{I.6})$$

Où V_r est le plus souvent le volume utile du réacteur en continu.

La connaissance de V_r permet de définir une grandeur opératoire importante,

Le temps de passage t_p donné par :

$$t_p = \frac{V_r}{G_{vt}} \quad (\text{I.7})$$

Avec G_{vt} le débit volumique total de tous les constituants [2].

I.5.2. Echange thermique

Une autre caractéristique de la réaction a souvent une influence décisive sur la structure du réacteur et sur son aspect extérieur : l'effet thermique inévitablement lié à toute transformation chimique. Nombre de réactions pratiquées industriellement ont des chaleurs de réaction considérables, que ce soient des réactions exothermiques ou endothermiques.

Pour cas, le réacteur doit être doté de surfaces d'échange thermique capables de transférer la chaleur correspondante dans le sens convenable.

On distingue souvent les deux cas particuliers suivants :

- le réacteur isotherme ;
- le réacteur adiabatique.

Le réacteur adiabatique, souvent rencontré industriellement constitue un cas particulier du cas général correspondant à une surface d'échange nulle.

Pour le chauffage ou le refroidissement, on peut utiliser de l'eau, de la vapeur ou un fluide caloporteur adapté au domaine des températures envisagées.

La source des phénomènes thermiques ayant lieu dans le réacteur est soit une variation d'enthalpie liée aux phénomènes de dissolution, vaporisation, absorption, etc., soit une modification des conditions opératoires puisque la charge n'est pas introduite dans le réacteur et les produits ne sont pas extraits à la température de marche.

Pour le réacteur batch, suite à un bilan thermique, la quantité totale de chaleur échangée sera :

$$Q = \frac{C_p t_t}{3600 N t_1} \Delta H_t \quad (\text{I.8})$$

Cette relation devient dans le cas d'un réacteur continu :

$$Q = \frac{C_p}{3600 N} \Delta H_t \quad (\text{I.9})$$

La surface d'échange thermique doit pouvoir éliminer ou apporter la quantité de chaleur exigée par le processus réactionnel. Elle se calcule avec la relation :

$$S = \frac{Q}{k_t (T_m - T_r)} \quad (\text{I.10})$$

Avec T_m la température moyenne du fluide pour échange thermique ;

T_r la température du milieu réactionnel ;

Et où le coefficient global d'échange de chaleur k_t est donné par :

$$\frac{1}{k_s} = \frac{1}{a_1} + \frac{\delta}{\lambda} + \frac{1}{a_2} \quad (\text{I.11})$$

Relation dans laquelle

α_1 coefficient de transfert de chaleur par convection qui dépend de la nature du mélange réactionnel ;

δ/λ est fonction de l'épaisseur et de la nature de la paroi ;

α_2 coefficient de transfert de chaleur par convection qui dépend de l'écoulement du fluide au voisinage de la paroi.

Remarque.

Il est rare qu'un réacteur industriel soit directement construit sur les données thermodynamiques et cinétiques du laboratoire. Le plus souvent, on procède au dimensionnement du réacteur par extrapolation d'un appareil pilote dont les paramètres chimiques et physiques pourront être transposés à l'échelle industrielle. Ainsi, il est primordial de bien déterminer quel est le mécanisme contrôlant la vitesse de réaction et l'endroit où est localisée la réaction [2].

I.5.3. Temps de séjour

En génie chimique, le temps de séjour est utilisé pour caractériser les réacteurs qui travaillent avec des flux continus (réacteur continu et réacteur à écoulement piston).

Lors d'un écoulement d'un fluide à travers un récipient de volume V , les diverses molécules du fluide séjournent à l'intérieur du volume V pendant des temps t_s qui dépendent directement du type d'écoulement réalisé.

Ces temps de séjour t_s peuvent s'écarter notablement du temps moyen $t_{sm} = V/G$; G étant le débit (m^3/s). Il existe donc une distribution des temps de séjour (DST) qui dépend du type d'écoulement.

Pour établir les bilans massiques et enthalpies des réacteurs continus, on a utilisé des concepts idéaux correspondant à deux types d'écoulement simple, à savoir :

- l'écoulement de type piston ;
- l'écoulement avec mélange parfait [2].

I.6. Contrôle, régulation et sécurité

Les schémas utilisés pour le contrôle et la régulation dépendent du processus réactionnel et du type de réacteur. Les instruments sont placés à proximité du réacteur quand l'intervention de l'opérateur se fait manuellement et sur un tableau dans la salle de commande pour les grandes installations automatisées.

Les paramètres exigés par le mode opératoire et les débits peuvent être contrôlés automatiquement, tout comme la composition du produit qui peut être visualisée continuellement de manière à obtenir la quantité et la composition de produit désirées.

Souvent, l'opérateur intervient dans la boucle de régulation, en ajustant les points de contrôle, afin de maintenir le produit dans l'intervalle de spécification communiquée par les analyses périodiques au laboratoire.

La température du réacteur sera maintenue à sa valeur de consigne par la régulation du débit du fluide de chauffage ou de refroidissement.

La pression reste normalement constante, tandis que le contrôle du bilan des matières permet de garder les flux d'alimentation en réactants et le soutirage de produit et de sous-produit.

Les alarmes sont nécessaires pour alerter le personnel dans le cas de déviations des conditions opératoires du processus. Si une absence de réponse est constatée, pour éviter les cas conduisant à une situation de risque, les instruments peuvent déclencher automatiquement des actions telles que : arrêt d'une pompe, fermeture d'une vanne, mise en marche d'un système de sécurité.

Les dispositifs de sécurité, extrêmement importants pour assurer le bon fonctionnement du réacteur sont de deux sortes :

- les sécurités, qui maintiennent la température et la pression dans la plage de valeurs prévue par le mode opératoire. Ces dispositifs doivent limiter les réactions parasites et éviter surtout le risque d'explosion ou d'incendie ;
- les dispositifs d'assainissement (filtres, cyclones, condensateurs, ventilateurs) qui doivent éviter l'échappement dans l'atmosphère de produits nocifs en assurant leur récupération.

Pour le premier type de systèmes, on distingue :

- les sécurités préventives, ayant pour but, en cas de variation anormale de la température ou de la pression, d'arrêter l'alimentation de l'une ou de toutes les matières premières, de couper le chauffage ou le refroidissement ou encore d'actionner un signal optique ou acoustique avertissant l'excès ou le manque de produit dans le réacteur;
- les sécurités curatives (disque de rupture, soupape, etc.) qui doivent protéger le personnel et l'installation en cas d'explosion.

De manière générale, l'accident survient lorsque la chaleur produite par la réaction chimique ne peut plus être intégralement évacuée par le système de refroidissement, ce qui

provoque une accumulation d'énergie sous forme d'augmentation de température et de pression, qui peut mener à l'explosion [2].

I.7. Thermodynamique chimique

Réactifs jusqu'au transport des produits, en passant par leurs stockage et leur conditionnement. Lors de la conception d'un réacteur chimique la thermodynamique apporte des informations complémentaires indispensables pour établir le bilan énergétique de la transformation ainsi que les limites imposées à la conversion par l'équilibre thermodynamique [5].

I.7.1. Le bilan énergétique de la transformation chimique

- L'énergie interne ;
- L'énergie potentielle ;
- L'énergie cinétique ;
- L'énergie superficielle ; etc.

Au cours de son évolution, le système échange avec l'extérieur différentes formes d'énergie :

- énergie mécanique ;
- énergie calorifique ;
- énergie électrique ;
- énergie rayonnement ; etc.

Lorsque le système évolue d'un état 1 pour atteindre un état 2, la loi de conservation de l'énergie s'écrit :

Contenu énergétique à l'état 2 = contenu énergétique à l'état

+énergie apportée ou système de l'extérieur

-énergie fournie par le système au milieu extérieur

Pratiquement, en suivant l'évolution du système réactionnel, nous aurons à distinguer deux cas :

1. Le cas où ; au cours de la transformation, il Ya échange de chaleur à pression constante ou variation d'enthalpie.
2. Le cas où il y a échange de chaleur à volume constant ou variation d'énergie interne. la premier cas étant le plus fréquemment rencontré retiendra ici notre attention [5].

I.7.2. Variation d'enthalpie associée à une réaction chimique

Dans un système réactionnel décrit par relation stœchiométrique :

$$\sum v_i A_i = 0 \quad (\text{I.12})$$

On écrit que la variation d'enthalpie à cette relation et correspondant à la transformation complète des réactifs ($v_i < 0$) en produits ($v_i > 0$) est égale à :

$$(\Delta H_R)_T = \sum v_i \cdot \bar{h}_T(A_i) \quad (\text{I.13})$$

Expression dans laquelle $(\Delta H_R)_T$ désigne la variation d'enthalpie (exprimée en joules) associée à la réaction $\sum v_i A_i = 0$ se déroulant à la température T.

Dans le cas des systèmes complexes par R relations stœchiométriques, chaque relation j est caractérisée comme précédemment par une enthalpie de réaction :

$$(\Delta H_j)_T = \sum v_{i,j} \cdot \bar{h}_T(A_i) \quad (\text{I.14}) \quad \begin{array}{l} i = 1, S \\ j = 1, R \end{array}$$

Les R valeurs ΔH_j peuvent être évalués indépendamment.

En conclusion, il convient de bien marquer la différence entre :

- l'enthalpie de réaction proprement dite $(\Delta H_R)_T$ ou $(\Delta H_j)_T$ à une température T ;
- la variation d'enthalpie entre deux états de la transformation chimique caractérisés par des avancements différents, et des températures souvent différentes.

Dans ce dernier cas en particulier, il y aura lieu de tenir compte de la présence des inertes. Aucune ambiguïté n'est possible si l'on prend soin de décrire correctement le chemin thermodynamique du passage de l'état 2 via un état de référence correctement choisi pour utiliser les données des tables thermodynamique [5].

I.8. La cinétique chimique

La cinétique chimique permet de définir des lois d'avancement des réactions en fonction du temps séjour des réactifs au sein du réacteur l'introduction de ce paramètre temps est essentiel pour le volume réactionnel nécessaire à la réalisation d'une transformation chimique jusqu'à un avancement donné.

Ces lois de vitesse de transformation constituent la cinétique chimique, considérée ici comme ensemble d'équations, exprimées en fonction de paramètres observables ; ces lois seront introduit en tant que telles dans un calcul de réacteur chimique. Ceci revient à dire que nous prendrons comme directement utilisables les lois de vitesse, souvent qualifiées de cinétique formelle, même si le mécanisme intime n'a pas pu être établi dans tous ses détails [5].

I.9. Bilans dans les réacteurs idéaux

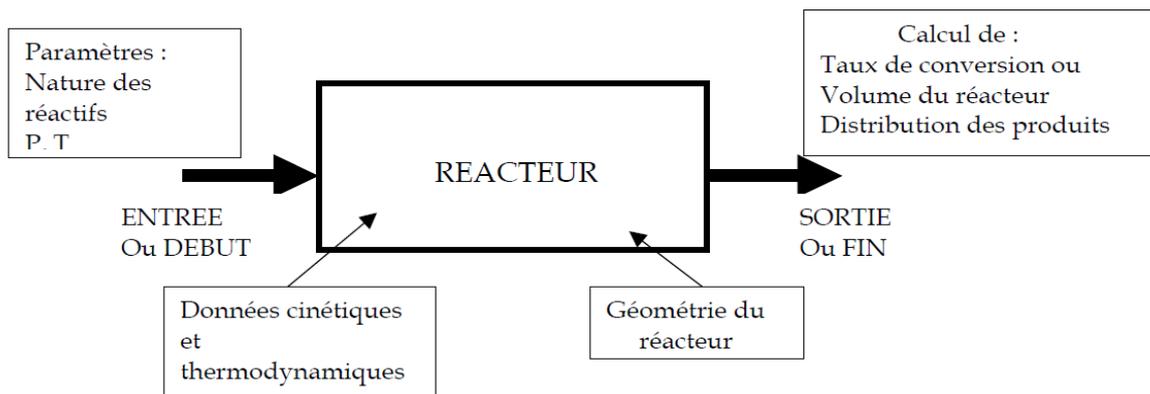
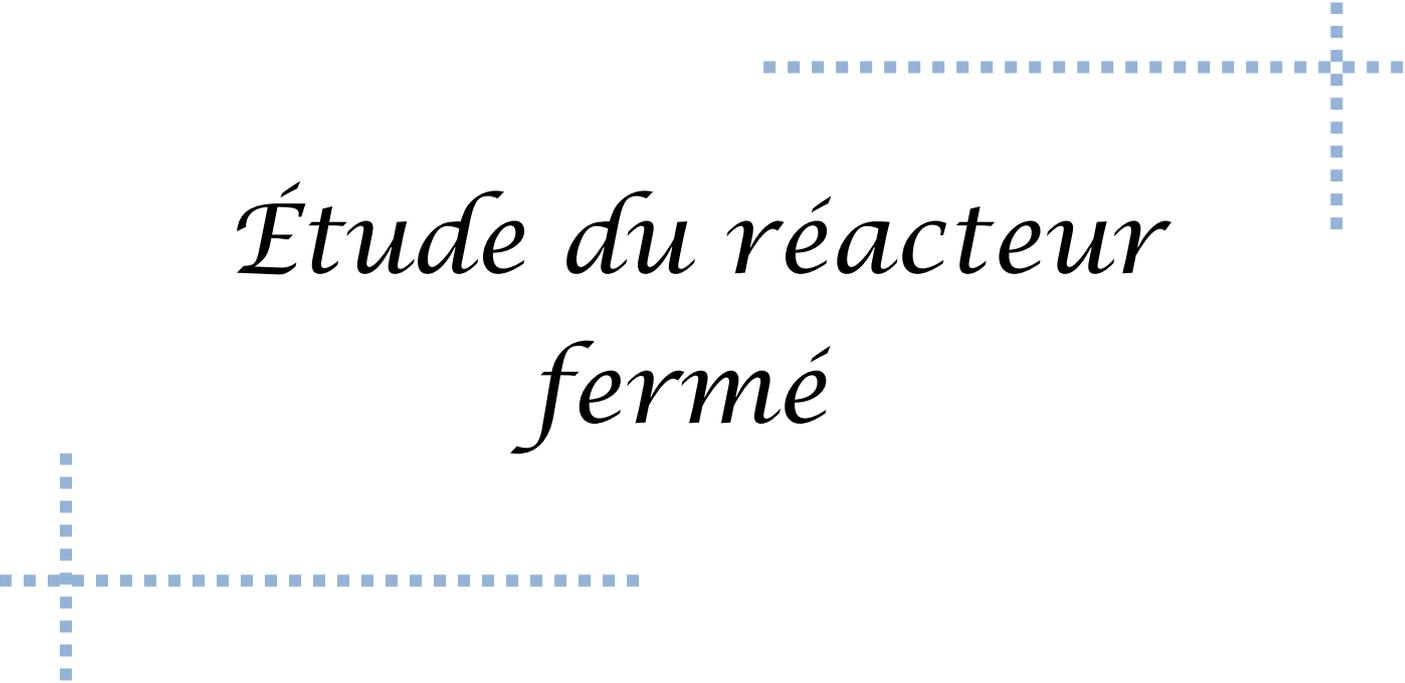


Figure.I.9. bilan dans réacteur

L'objectif est un dimensionnement de réacteur pour réaliser une certaine conversion, ou à réacteur fixé, d'optimiser son fonctionnement et sa conversion [6].

CHAPITRE II :

Étude du réacteur fermé



II.1. Introduction

Les réacteurs fermés discontinus sont très utilisés en industrie chimique, pétrochimique ou biochimique, pour la production de produits de diverses qualités. Les processus mis en jeu sont discontinus et polyvalents. Ils présentent un volume restreint de production et des systèmes réactionnels complexes et parfois imprévisibles [7].

II.2. Définition de réacteur fermé (Réacteur discontinu)

On peut introduire en une seule fois les réactifs dans le réacteur et effectuer la vidange, également en une seule fois, en fin de réaction. Le système reste fermé pendant la réaction ; en ce sens qu'il n'y a ni gain de matière. Cette méthode est aussi connue sous le nom de méthode statique [8].

C'est l'appareillage le plus simple que l'on puisse envisager pour réaliser une transformation chimique. Il consiste en un récipient dans lequel les réactifs sont introduits au début de l'opération ; après mise en conditions de température et de pression, la transformation se déroule jusqu'à l'obtention du taux de conversion désiré [7].

II.3. Bilan caractéristique du réacteur fermé

Le réacteur fermé est parfaitement mélangé, en général en phase liquide. La concentration est uniforme dans le réacteur.

Bilan sur le constituant A_i sur le réacteur entier :

$$E + P = S + \text{Acc} \quad (\text{II.1})$$

Les termes d'entrée et de sortie sont nuls (pas d'échange de matière avec l'extérieur). Il reste :

Production = accumulation

$$r_i = v_i r V = \frac{dn_i}{dt} \quad (\text{II.2})$$

Ecrivons la réaction : $A \rightarrow P$.

Si on s'intéresse au réactif-clé A, on peut écrire le bilan par rapport à A, et y faire intervenir la conversion X_A [8].

$$r_A = v_A r V = \frac{dn_A}{dt} \quad (\text{II.3})$$

avec : $V_A = -1$

$$-rV = \frac{d(VC_A)}{dt} \quad (\text{II.4})$$

Si le volume est constant, on peut le sortir de la dérivée, et on retrouve une expression connue :

$$r = -\frac{dC_A}{dt} \quad (\text{II.5})$$

Si on préfère travailler en conversion, on peut aussi écrire : $n_A = n_{A0} (1 - X_A)$

$$-rV = \frac{-n_{A0} dX_A}{dt} \quad (\text{II.6})$$

Par intégration, on peut calculer le temps permettant d'obtenir une certaine concentration C_{AF} ou une conversion X_{AF} [8].

$$t = \int_{C_{A0}}^{C_{AF}} \frac{dC_A}{r} = \frac{n_{A0}}{V} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{r} \quad (\text{II.7})$$

Exemple : cinétique d'ordre 1 $r = KC_A$

$$r = KC_A = \frac{-dC_A}{dt} \quad (\text{II.8})$$

$$t = \int_{C_{A0}}^{C_{AF}} \frac{dC_A}{r} = \frac{n_{A0}}{V} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{r} \quad (\text{II.9})$$

Ou
$$C_{AS} = C_{A0} e^{(-kt)} \quad (\text{II.10})$$

II.4. Fonctionnement d'un réacteur fermé.

D'une manière générale, le fonctionnement d'un réacteur discontinu peut être divisé en cinq phases successives plus ou moins distinctes :

1. chargement des réactifs dans le réacteur (jusqu'au temps t_1) ;
2. mise en conditions de température et de pression (de t_1 à t_2) ;
3. phase de réaction proprement dite (de t_2 à t_3) ;
4. retour aux conditions normales de température et de pression (de t_3 à t_4) ;
5. vidange du réacteur (de t_4 à t_5).

La durée totale de ces opérations est donc la somme des temps nécessaires pour réaliser chacune de ces étapes. Les étapes 1 et 5 sont bien identifiées et distinctes ; leurs durées sont déterminées compte tenu des dispositifs mis en œuvre pour faire écouler le milieu réactionnel vers le réacteur ou à partir du réacteur ; on peut, pour cela, mettre en œuvre des pompes, des dispositifs d'écoulement par gravité ou tout autre système capable de véhiculer des fluides.

En première approximation, on peut dire que les temps de remplissage t_1 et de vidange t_5 seront proportionnels au volume V de phase réactionnelle dans le réacteur :

$$t_1 = \frac{V}{q_{ch}} \quad \text{et} \quad t_5 = \frac{V}{q_{vd}} \quad (\text{II.11})$$

Avec q_{ch} et q_{vd} débits-volumes moyens réalisés lors du chargement et de la vidange du réacteur

Par contre, les étapes 2, 3 et 4 ne sont généralement pas distinctes, mais, au contraire, s'opèrent avec un chevauchement plus ou moins important. Pour les décrire, il faudra utiliser les équations traduisant les bilans molaires des réactifs et le bilan énergétique global.

Dans certains cas (polymérisation, par exemple), il faut ajouter aux cinq phases citées ci-dessus une sixième étape réservée au nettoyage du réacteur (durée t_6) [9].

II.5. Appareillage

On peut donc schématiser cet appareillage (figures I.1, I.2, I.3, I.4, I.5), les éléments essentiels étant :

- un récipient capable de contenir un volume V de fluide réactionnel ;
- une surface utilisable pour l'échange thermique ;
- un système d'agitation pour mélanger, si nécessaire, les réactifs au début de l'opération et faciliter le transfert thermique avec la surface d'échange.

Ainsi décrit, cet appareil apparaît bien adapté pour réaliser une réaction en phase liquide, mais difficilement applicable au cas d'une phase gazeuse.

- Un récipient capable de contenir le volume V de fluide à traiter et, ce, aux conditions de température et de pression correspondant aux exigences de la réaction.

Le volume utile V du réacteur est calculé (en m^3) sur la base de la production à assurer et du nombre d'opérations N qu'il est possible de réaliser par jour :

Production journalière du composé A_i (en kg/j) = $N C_{if} M_i V$

Avec C_{if} ($k \text{ mole}/m^3$) concentration du composé A_i à la fin de l'opération,

M_i ($kg/k \text{ mole}$) masse molaire du composé A_i .

— Une surface d'échange de chaleur suffisante pour apporter ou évacuer la chaleur absorbée ou générée par la réaction. Cette surface d'échange peut être localisée à l'intérieur du réacteur (serpentin, plaques), à l'extérieur (échangeur classique sur la phase liquide ou condenseur sur la phase vapeur) ou constituer la paroi du réacteur (double enveloppe, en anglais : jacket). Ces divers systèmes peuvent parfois être utilisés simultanément.

La surface d'échange de chaleur (Ω) est choisie de telle sorte que l'apport ou l'élimination de chaleur puisse être réalisé à tout instant. La capacité d'échange W (en watts) peut être calculée au moyen d'une formule classique :

$$W = U \Omega (T_{mf} - T) \quad (\text{II.12})$$

($W > 0$ si de la chaleur est fournie au système) ;

Avec T température du milieu réactionnel,

T_{mf} température moyenne du fluide pour échange thermique,

U (en $W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$) coefficient global d'échange thermique.

— Un système d'agitation servant à la fois à mélanger les réactifs au début de l'opération et ensuite à promouvoir l'échange de chaleur. On peut ainsi utiliser soit un agitateur rotatif lorsque la surface d'échange de chaleur est intégrée au réacteur, soit une pompe de circulation externe dans les cas où l'échange de chaleur se fait à l'extérieur du réacteur. Dans quelques cas particuliers, les deux systèmes peuvent être mis en œuvre simultanément.

En ce qui concerne le réacteur lui-même, il a souvent une forme cylindrique verticale avec fond elliptique. Sa construction est telle qu'il pourra résister au vide et/ou à une certaine pression interne. Le matériau retenu pour le réaliser est souvent sélectionné en vue d'utilisations variées ; à ce titre, l'acier vitrifié constitue une solution particulièrement intéressante du fait de sa résistance à la corrosion et de sa facilité nettoyage.

(Le tableau II.1.) Indique les caractéristiques principales de quelques réacteurs standards vendus dans le commerce.

Tableau.II.1. caractéristique de réacteurs standards en acier vitrifié :

Caractéristiques de réacteurs standards en acier vitrifié										
Capacité.....(m ³)	1	4	6,3	8	10	16	20	25	32	40
Diamètre.....(m)	1,2	1,8	2,0	2,2	2,4	2,6	2,8	3,0	3,4	3,4
Hauteur utile.....(m)	1,2	2,0	2,5	3,0	3,18	4,08	4,38	4,75	4,87	5,79
Surface d'échange.....(m ²)	4,6	11,7	15,6	18	20,7	29,5	34	39,5	45,4	55,2
Pression de service : 0 à 0,7 MPa.										
Température de service : - 20 à 250 °C.										

En ce qui concerne l'échange de chaleur, si la double enveloppe (figure II.1.) est relativement simple à réaliser, elle est cependant limitée en surface d'échange (de 2,5 m² par m³ pour des petits réacteurs, à 1,5 m² par m³ pour des réacteurs de 35 m³). Par ailleurs, le coefficient global de transfert de chaleur obtenu avec une double enveloppe est relativement faible (de 60 à 350 W · m⁻² · K⁻¹). Pour cette raison, on remplace souvent la double enveloppe par un serpentin constitué par un demi-tube enroulé à spires jointives à l'extérieur et soudé sur la paroi du réacteur (figure II.2.).

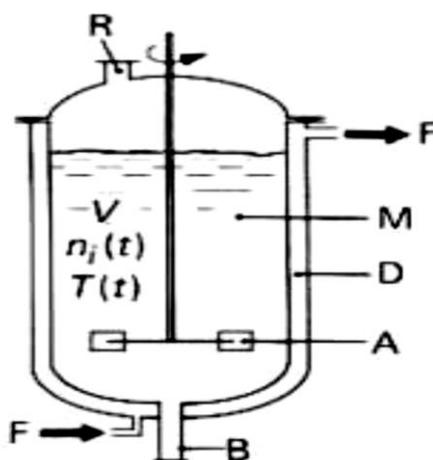


Figure II.1 : Réacteur fermé ou batch avec double enveloppe.

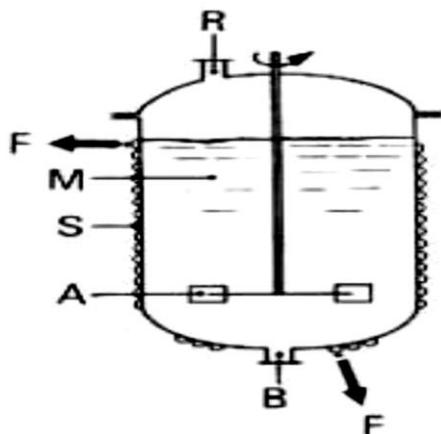


Figure II.2 : Réacteur fermé avec serpentin demi-tube enroulé à l'extérieur.

Un serpentin ou des plaques à l'intérieur du réacteur permettent aussi d'obtenir de relativement bons coefficients de transfert de chaleur (700 à $800 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$), mais leur surface d'échange est limitée et leur présence peut gêner l'action de l'agitateur (figure II.3).

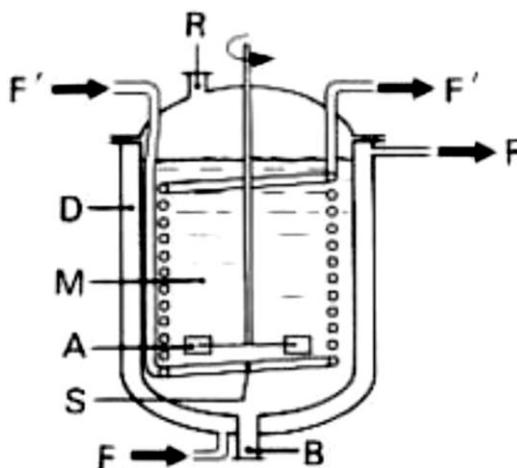


Figure II.3 : Réacteur fermé avec serpentin demi-tube enroulé à l'extérieur.

L'échangeur externe, qu'il soit inclus dans une boucle de recirculation du liquide (figure II.4.) ou qu'il opère en tant que condenseur sur la phase vapeur (figure II.5.), est le seul système permettant d'avoir une surface d'échange élevée comme le nécessitent les réactions fortement exothermiques (polymérisations par exemple).

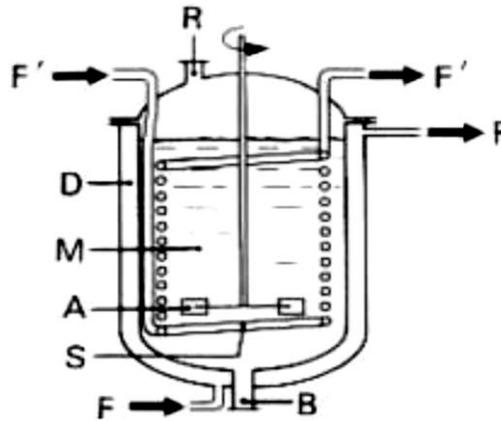


Figure II.4 : Réacteur fermé avec serpentin à l'intérieur.

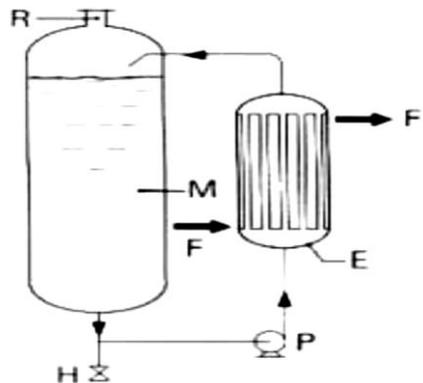


Figure II.5 : Réacteur fermé avec recirculation externe du mélange réactionnel.

Il faut cependant se souvenir que le coefficient global d'échange U prend en compte trois composantes qui correspondent respectivement aux trois résistances au transfert thermique localisées à l'intérieur du réacteur ($1/h_{int}$), à travers la paroi ($1/h_p$) et du côté du fluide caloporteur ($1/h_{ext}$) :

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{\lambda_{int}} + \frac{1}{\lambda_{ext}} + \frac{1}{\lambda_p} \quad (II.13)$$

h_{int} dépend de la nature du fluide réactionnel (en particulier de sa viscosité) et de la turbulence au voisinage de la paroi ; une vitesse linéaire élevée, telle que celle qu'il est possible de provoquer dans les systèmes à recirculation externe (figure II.5), permet de réduire cette résistance au transfert thermique.

h_p dépend de l'épaisseur de la paroi (e) et de sa nature (conductivité thermique λ_p) :

$$h_p = \lambda_p/e \quad (II.14)$$

La présence de revêtements de protection contre la corrosion (verre, plastique) tend à diminuer h_p .

h_{ext} et h_{int} dépendent de l'écoulement du fluide au voisinage de la paroi. Il faut se souvenir que, si le transfert se fait avec changement d'état (condensation d'une vapeur par exemple), le coefficient de film ($1/h_{ext}$ ou $1/h_{int}$) peut être notablement plus important que dans le cas où l'on a simplement circulation du fluide sans changement d'état. C'est pourquoi, très souvent, le chauffage d'un réacteur se fera par condensation d'une vapeur dans la double enveloppe ou dans un serpentin. C'est ce qui explique aussi que l'agencement indiqué sur la (figure II.5.) conduise à des capacités d'échange très intéressantes.

Pour le chauffage et le refroidissement du réacteur, on peut utiliser de l'eau, de la vapeur ou un fluide caloporteur adapté au domaine de température envisagé.

Il faut noter que, dans le temps total nécessaire pour réaliser une opération en discontinu, les temps t_2 et t_4 correspondant au chauffage et au refroidissement du mélange réactionnel sont souvent considérables (plusieurs heures chacun). Ces temps peuvent d'ailleurs être calculés en première approximation au moyen des formules suivantes :

$$t_2 = [(\sum n_{i,0} C_{pi} + mc)/U_c \Omega] \ln (T_{FC} - T_0 / T_{FC} - T_R) \quad (II.15)$$

$$t_4 = [(\sum n_{i,0} C_{pi} + mc)/U_r \Omega] \ln (T_{FR} - T_f / T_{FR} - T_f) \quad (II.16)$$

Avec

C_{pi} capacité thermique molaire, à pression constante de l'espèce A_i

C capacité thermique massique moyenne se rapportant à m

m masse de la partie du réacteur et de ses accessoires soumise au chauffage

$n_{i,0}$ nombre initial de moles de l'espèce A_i

T_{FC} température moyenne du fluide utilisé pour le chauffage,

T_{FR} température moyenne du fluide utilisé pour le refroidissement,

T_R température à laquelle on désire réaliser la réaction,

T_0 et T_f températures du milieu réactionnel en début et en fin d'opération,

U_c et U_r coefficients globaux d'échange thermique pris en valeurs moyennes durant les phases d'échauffement et refroidissement.

Coefficients globaux d'échange thermique pris en Dans une cuve agitée (telle que celle de la (figure II.1), Ω/V est voisin de $2 \text{ m}^2/\text{m}^3$ alors que U peut être de l'ordre de $350 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$; dans ce cas, t_2 et t_4 sont donc de l'ordre de 1 à 3 h, soit au total 2 à 6 h utilisées uniquement pour les transferts thermiques.

Le calcul de U nécessite en particulier de connaître le coefficient de transfert dans le film sur la surface interne de la cuve (h_{int}). On trouve dans la littérature des corrélations pour estimer h_{int} .

Pour une cuve munie de baffles et agitée au moyen d'une turbine à six pales planes, les coefficients a et b ont les valeurs ci-après selon la valeur du nombre de Reynolds :

- $a = 0,54$ pour $Re < 400$ et $a = 0,74$ pour $Re > 400$,
- $b = 0,67$.

Dans le cas de cuves en acier vitrifié, il ne faut pas oublier de tenir compte de l'épaisseur de verre, qui peut réduire notablement le coefficient global de transfert.

Si l'on veut réduire ces attentes non productives, il faut à la fois augmenter U et Ω . La seule possibilité qui s'offre alors est d'utiliser un système avec boucle de recirculation et échangeur externe (figure II.4.). Dans ce cas, on pourra en effet facilement atteindre les valeurs suivantes : $U = 1\,000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ et $\Omega/V = 10 \text{ m}^2/\text{m}^3$, ce qui divise t_2 et t_4 par un facteur 15. Cette réduction des temps nécessaires aux échanges thermiques peut d'ailleurs être poussée plus loin, puisque Ω/V peut facilement être supérieur à 10 (jusqu'à 50 par exemple), alors que U peut dépasser 1 000 et atteindre dans certains cas 2 000 à 3 500 $\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$.

Durant la phase de réaction, on est amené à poursuivre l'échange thermique pour maintenir la température du milieu réactionnel aussi proche que possible de la valeur choisie T_R . Dans le cas de réactions fortement exothermiques, le choix de $\Delta T = T_R - T_{Fr}$, associé à $U \Omega$ afin de réaliser l'échange thermique nécessaire, est limité par une valeur maximale, au-delà de laquelle le système devient instable.

Tous les appareillages que nous venons de décrire peuvent être utilisés pour réaliser des opérations semi-continues.

Ce type de fonctionnement est particulièrement intéressant dans les cas suivants :

- réaction fortement exothermique que l'on désire réaliser dans un appareillage dont la surface d'échange thermique est insuffisante. En réglant l'injection de l'un des réactifs, on peut ainsi facilement contrôler la température, sans risquer un emballement de la réaction. C'est le cas par exemple de réactions exothermiques très rapides (neutralisation d'un acide par une base) ;
- réaction dont la sélectivité décroît rapidement lorsque la concentration d'un réactif est trop forte (fabrication des heptènes à partir de propylène et de butènes) ;
- copolymérisation lorsque les réactivités des Co monomères sont différentes et/ou pour ajuster la composition du copolymère.

Il est d'autres cas où, au contraire, il peut être avantageux d'éliminer un réactif au cours de la réaction ; on pourra ainsi réduire l'effet limitatif de l'équilibre thermodynamique dans le cas d'une réaction équilibrée ou diminuer l'effet inhibiteur d'un produit. À titre d'exemple, on peut citer les réactions d'estérification pour lesquelles l'élimination de l'eau formée peut se faire par distillation. Il faut cependant noter que la séparation d'un des produits de la réaction ne pourra se faire que par création d'une autre phase et que nous sortons ainsi du cadre strict de ce paragraphe (distillation réactive).

Finalement, nous voudrions attirer l'attention sur deux caractéristiques des réacteurs discontinus, souvent déterminantes en pratique :

- la polyvalence de ces appareillages qui permet d'utiliser un seul réacteur pour réaliser successivement diverses fabrications. Cette qualité est particulièrement appréciée lorsqu'un grand nombre de produits différents sont à fabriquer en quantités relativement faibles (cas de l'industrie pharmaceutique, par exemple) ;
- le facteur d'utilisation relativement faible de ces appareils. Par facteur d'utilisation, on entend le rapport entre le temps pendant lequel se déroulent effectivement la réaction (t_3) et le temps total nécessaire pour réaliser une opération ($t_1 + t_2 + t_3 + t_4 + t_5 + t_6$).

Par ailleurs, il faut noter que la récupération de chaleur par échange thermique entre la charge et l'effluent est difficilement réalisable du fait du décalage dans le temps des opérations de chargement et de déchargement.

Tout cela explique que les réacteurs discontinus soient surtout réservés à des fabrications de faibles tonnages, sauf si d'autres facteurs influant fortement sur l'économie du processus viennent dicter un autre choix [9].

A agitateur

B tubulure pour vidange du réacteur

C condenseur

D double enveloppe

E échangeur de chaleur du type tubulaire

F, F' fluides pour échange thermique

H vanne de vidange M mélange réactionnel

P pompe

R tubulure pour remplissage du réacteur S serpent

II.6. Commande des réacteurs chimiques discontinus

Les réacteurs fermés ou semi fermés sont fréquemment utilisés pour la fabrication de produits à forte valeur ajoutée dans l'industrie pharmaceutique et en particulier pour les réactions exothermiques. En effet, l'utilisation d'une grande quantité de solvant et la présence d'un dispositif de refroidissement permet d'évacuer l'énergie libérée par la réaction. Ainsi, leurs flexibilités et les conditions opératoires similaires à celles d'un réacteur à l'échelle d'un laboratoire, rendent leur utilisation intéressante.

Les réacteurs discontinus (en mode-fermé ou semi-fermé) diffèrent des réacteurs continus par le fait qu'il n'y a pas de régime stationnaire durant les phases de fonctionnement, par conséquent il n'existe pas de consigne constante ou de point stationnaire autour duquel on peut réguler les variables d'état du système.

Le principal objectif dans le cadre des opérations discontinues n'est donc pas de maintenir le système à une consigne optimale constante, mais plutôt d'optimiser une fonction coût qui exprime les performances du système.

Une approche intéressante consiste à rechercher les profils optimaux, dans le temps ou dans l'espace, des variables de commande du réacteur qui optimisent un critère donné (temps, sélectivité, consommation d'énergie...) sous des contraintes spécifiées (sécurité, limitations physiques...) [10].

II.7. Calcul du réacteur fermé adiabatique

Le mode adiabatique est caractérisé par de faibles pertes thermiques. L'étude en mode adiabatique constitue une étape de caractérisation la réaction et déduire ensuite les paramètres thermodynamique et cinétique [8].

Bilan thermique

L'équation qui décrit un réacteur fermé adiabatique est comme suit :

$$0 = n_0 \overline{M} \overline{C}_P \frac{dT}{dt_s} + \Delta_r H^\circ \cdot \frac{n_{A0} dX_A}{dt_s} \quad (\text{II.17})$$

Dans cette équation, les termes n_{A0} et $n_0 \overline{M}$ sont constants. Par ailleurs si \overline{C}_P et $\Delta_r H^\circ$ varient avec la température, le domaine de température est souvent assez faible pour que leur variation puisse être considérées comme significatives :

$$T - T_0 = \frac{\Delta_r H^\circ n_{A0}}{\overline{M} \overline{C}_P n_0} \cdot X_A = - \frac{\Delta_r H^\circ}{\Gamma} \cdot X_A \quad (\text{II.18})$$

Où T_0 est la température du réacteur pour $t_s=0$ et le terme $\Gamma = n_0 \overline{M} \overline{C}_P / n_{A0}$ correspond à la capacité calorifique du mélange ramenée à une mole d'actif dans l'état de référence [8].

II.8. Modélisation des réacteurs fermés

II.8.1. Bilan matière

De façon générale, à tout instant t , la loi de conservation de la matière appliquée au volume réactionnel V du réacteur et pour le constituant A_j s'écrit :

Débit d'accumulation de A_j = Débit d'introduction de A_j - Débit de sortie de A_j + Débit de transformation de A_j

Dans le cas des réacteurs discontinus ou semi-continus (alimentés), le débit de sortie d'A_j est nul [10].

Si on définit :

- n_{jp} le nombre de moles du constituant A_j dans le réacteur à l'instant t (mol)
- Fe_{jp} le débit d'introduction du constituant j (mol.s⁻¹)
- V_p le volume du milieu réactionnel à l'instant t (m³)
- R_{jp} la vitesse de réaction du constituant j (mol.m⁻³.s⁻¹)

Le bilan s'écrit :

$$\frac{dn_{jp}}{dt} = Fe_{jp} + V_p R_{jp} \quad (\text{II.19})$$

II.8.2. Bilan thermique

Le cas d'application considéré ne présente pas d'effet thermique marqué. En conséquence, nous nous limiterons à présenter les bilans thermiques globaux dans les cas les plus fréquemment rencontrés.

Dans la pratique industrielle, le contrôle thermique des synthèses chimiques mises en œuvre dans les réacteurs discontinus est réalisé par action sur un fluide caloporteur circulant dans la double-enveloppe. Dans le cas d'un système mono fluide, la température du fluide est régulée de façon à maintenir la température réactionnelle à sa valeur de consigne [10].

II.8.2.1. Bilan thermique général

Dans ce paragraphe, nous présentons la modélisation des échanges thermiques entre le milieu réactionnel et le fluide caloporteur circulant dans la double-enveloppe. On établit un bilan thermique en tenant compte des réactions chimiques, de l'ajout des réactifs et du système de chauffage-refroidissement.

Echauffement du milieu réactionnel = Chaleur générée par les réactions + Chaleur fournie par la coulée des réactifs - Chaleur évacuée par le fluide caloporteur

Le bilan thermique simplifié utilisé pour modéliser les échanges thermiques entre le mélange réactionnel et le fluide caloporteur s'écrit :

$$\frac{dT_m}{dt} = \frac{FCp_c(T_c - T_m) - U_{mfc} \cdot A_{mfc} (T_c - T_{fc}) - \sum_{i=1}^{n_r} r_i V_r \Delta H_i}{m_m C_{p_m}} \quad (\text{II.20})$$

U_{mfc} : coefficient global d'échange thermique entre le mélange réactionnel et le fluide caloporteur ($W.m^{-2}.K^{-1}$)

A_{mfc} : aire d'échange thermique entre le mélange réactionnel et le fluide caloporteur (m^2)

T_{fc} : température du fluide caloporteur considérée constante ($^{\circ}C$)

T_m : température du mélange réactionnel ($^{\circ}C$) t : temps d'opération (s)

F : débit massique d'alimentation ($kg.s^{-1}$)

C_{p_c} : capacité thermique du mélange de réactif(s) coulé ($J.kg^{-1}.K^{-1}$) T_c : température du mélange de réactif(s) coulé ($^{\circ}C$)

r_i : vitesse de la réaction i ($mol.m^{-3}.s^{-1}$)

V_r : volume du mélange réactionnel (m^3) ΔH_i : chaleur générée par la réaction i ($J.mol^{-1}$)

m_m : masse du mélange réactionnel (kg)

C_{p_m} : capacité thermique du mélange réactionnel ($J.kg^{-1}.K^{-1}$) n_r : nombre de réactions.

Le coefficient global d'échange thermique entre le milieu réactionnel et le fluide caloporteur U_{mfc} , est calculé selon la relation :

$$\frac{1}{U_{mfc}} = \frac{1}{h_{rpr}} + \frac{e}{\lambda_{pr}} + \frac{1}{h_{prfc}} \quad (\text{II.21})$$

h_{rpr} : coefficient local d'échange thermique entre le milieu réactionnel et la paroi de la cuve du réacteur ($W.m^{-2}.K^{-1}$)

h_{prfc} : coefficient local d'échange thermique entre la paroi du réacteur et le fluide circulant dans la double enveloppe ($J.s^{-1}.m^{-2}.K^{-1}$)

e : épaisseur de la paroi du réacteur (m)

λ_{pr} : conductivité thermique de la paroi du réacteur ($J.s^{-1}.m^{-1}.K^{-1}$) [10].

II.8.2.2. Marche adiabatique

Un réacteur fonctionne en mode adiabatique lorsqu'il n'échange pas de chaleur ni avec la double-enveloppe, ni avec l'extérieur. Ainsi, toute la chaleur dégagée par la réaction sert à chauffer le mélange réactionnel.

Dans ce cas, le risque d'un emballement thermique est important pour une transformation chimique fortement exothermique. Ces conditions dangereuses peuvent être provoquées par exemple par un dysfonctionnement du système de chauffage-refroidissement. Afin d'optimiser la qualité de la production dans une telle situation, on peut déterminer le profil optimal de coulée des réactifs qui respecte les contraintes de sécurité. Pour cela, nous avons considéré le bilan thermique suivant :

$$\frac{dT_m}{dt} = \frac{FCp_c(T_c - T_m) - \sum_{i=1}^{N_r} r_i V_r \Delta H_i}{m_m C_{p_m}} \quad (\text{II.22})$$

L'équation (II.22) permet de calculer la température maximale atteinte par le mélange réactionnel dans le cas d'une panne du système de chauffage-refroidissement et de définir ainsi une contrainte sur la température du milieu réactionnel lors de l'optimisation [10].

II.9. Type de réaction en réacteur fermé.

Le réacteur fermé (discontinu) est des réacteurs qui fonctionnent en système fermé dans un récipient de volume fixé V_r . Il n'y a donc pas d'échange de matière avec l'extérieur, donc pas d'entrée, ni de sortie. Les réactifs sont placés dans le réacteur, il est fermé, le système est porté à température et on attend que cela se passe [11].

II.9.1. Réaction en phase liquide

Les réacteurs discontinus qui peuvent être rencontrés dans l'industrie renferment des réactions se déroulant presque exclusivement en phase liquide. Ce type de réacteur est utilisé pour la fabrication des composés chimiques en moindres quantités et de coût élevé (par exemple, les produits pharmaceutiques, cosmétologiques, etc.).

Il est admis que l'atmosphère gazeuse et inerte surmontant la phase liquide est maintenue à pression constante et que le liquide est incompressible, de sorte que le réacteur fonctionne à pression constante. La figure suivante schématise le réacteur étudié.

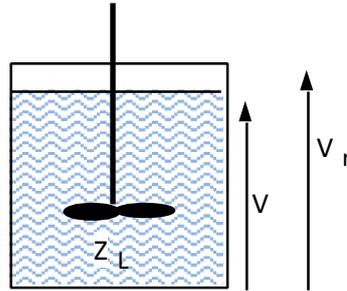


Figure.II.6 : réacteur en phase liquide.

Où V_r est le volume du réacteur, V est le volume de fluide réactionnel et Z_L est la quantité de moles en réactif limitant à un moment donné.

Il suffit d'appliquer le bilan de matière $A = E - S + G$ au réactif limitant (ou clé) pendant le temps très petit dt , de sorte qu'il est possible d'écrire :

$$A = Z_L + \frac{dz_L}{dt} dt - Z_L = \frac{dz_L}{dt} dt \quad (\text{II.23})$$

$$E = S = 0$$

$$G = v_L V r dt \quad (\text{II.24})$$

Où Z_L est le nombre de moles du réactif limitant à l'instant t (kmol),

V est le volume du fluide réactionnel à l'instant t (m^3),

v_L est le coefficient stœchiométrique du réactif limitant,

r est la vitesse spécifique de la réaction prise à l'instant t ($\text{kmol s}^{-1} \text{m}^{-3}$) [11].

Il vient alors :

$$\frac{dz_L}{dt} = v_L V r \quad (\text{II.25})$$

II.9.2. Réaction en phase gazeuse

Le réacteur discontinu à cuve agitée en phase gazeuse n'est d'utilité courante qu'en laboratoire pour faire des mesures cinétiques. Il peut être mis en œuvre selon deux modes [11].

II.9.2.1. Volume constant

Ce type de réacteur à cuve est appelé une bombe, la phase gazeuse occupe tout le volume du réacteur. Le volume de cette phase gazeuse est donc celui du réacteur V_r et il vient :

$$V = V_r = \text{constante}$$

La figure suivante schématise ce type de réacteur.

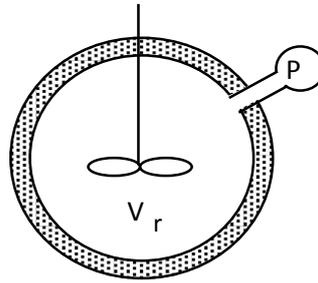


Figure.II.7 : réacteur en phase gazeuse a volume constant

II.9.2.2. Pression constante

Ce type de réacteur à cuve est appelé un dilatomètre, la phase gazeuse occupe encore tout le volume du réacteur mais celui-ci varie. La figure suivante schématise ce type de réacteur [11].

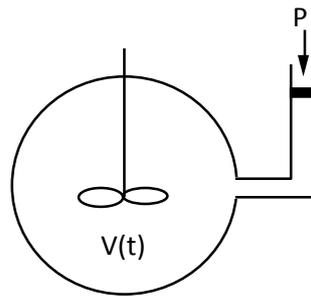
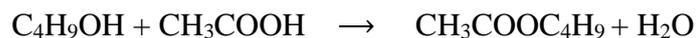


Figure.II.6 : réacteur gazeuse a pression constant

II.10. Application de réacteur fermé

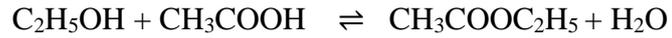
1. Polymérisation de styrène pour produire le polystyrène.
2. En génie pharmaceutique, production des médicaments.
3. Production de l'acide gluconique par fermentation aperiodique de glucose.
4. l'estérification du butanol avec du l'acide acétique, utilisant de l'acide sulfurique comme catalyseur



5. La conversion de l'acide hydroxy valérique vers la valérolactone
6. La saponification discontinue de l'acétate d'éthyle



7. Production d'acétate d'éthyle à partir d'éthanol et d'acide acétique [7].



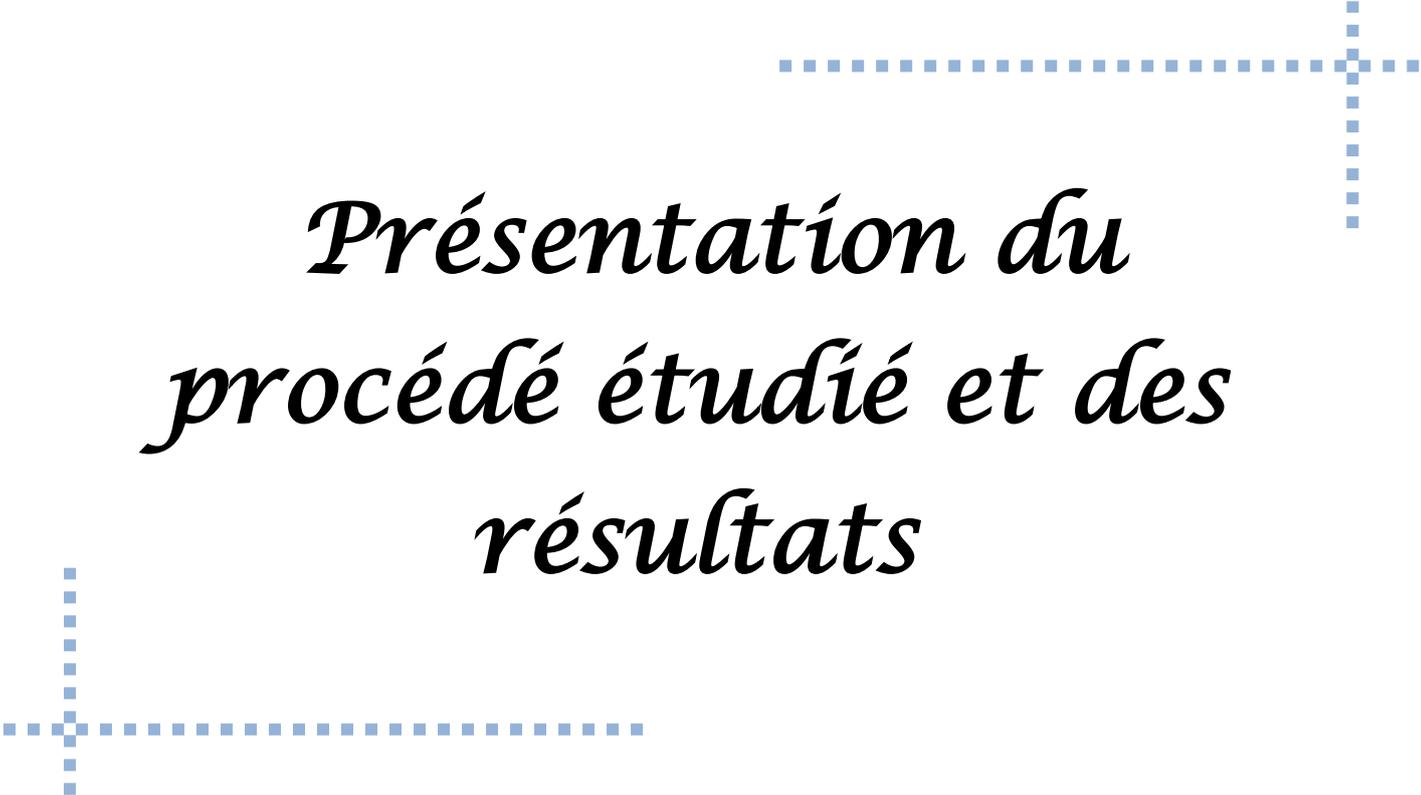
Le réacteur fermé est assez bien représenté par les équipements caractéristiques du réacteur (idéal) fermé parfaitement agité que nous venons d'étudier.

Il est bien adapté pour réaliser industriellement des réactions en phase liquide, mettant en jeu des petites quantités de produits coûteux.

Ses avantages principaux sont la souplesse et sa généralité d'emploi, ainsi que la possibilité d'obtenir un rendement élevé en produit recherché en une seule opération. Il a pour inconvénients essentiels un débit de production faible et des frais de fonctionnement élevés [12].

CHAPITRE III :

Présentation du procédé étudié et des résultats



III.1. Introduction

Dans ce chapitre, on va étudier comment varie le temps de réaction en fonction du taux de conversion dans du fonctionnement adiabatique et chauffé. Dans le cas adiabatique, on va établir l'influence de l'énergie d'activation (E) de la réaction et de la capacité calorifique du mélange réactionnel (C_p) sur le taux de conversion. Dans le cas chauffé, on va aussi établir l'influence de la puissance de chauffe Q sur le taux de conversion.

III.2. Schéma descriptif du réacteur fermé

On considère le réacteur batch schématisé dans la (figure III.1) le réactif (A) est chargé dans la cuve.

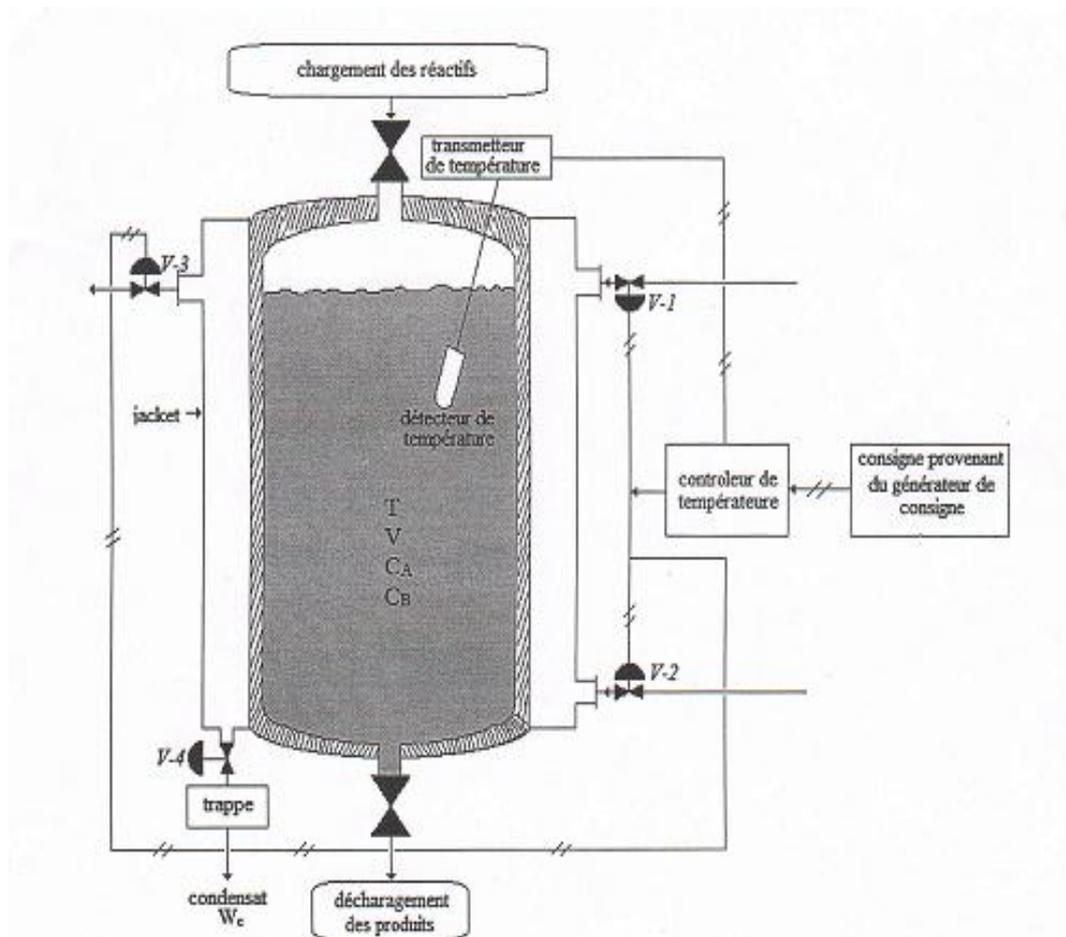


Figure III.1 : Schéma d'un réacteur discontinu avec système de contrôle de la Température.

La vapeur est introduite dans l'enveloppe pour amener le mélange réactionnel jusqu'à température désirée [7].

III.3. Calcul d'un réacteur ferme adiabatique et d'un réacteur chauffe.

Dans le réacteur étudié, un diacide organique (AH) se décompose selon la réaction suivant :



Réaction est endothermique, l'enthalpie étant égale à :

$+\Delta H = 18000$ cal/mole d'eau vapeur produite.

La cinétique de la réaction est du premier ordre, la vitesse r étant exprimée par relation :

$$r = kC_{\text{AH}} \quad (\text{III.1})$$

C_{AH} Étant la concentration en diacide, exprimée, pour simplifier les calculs, en gramme d'acide contenu par gramme d'eau. k est la constante de vitesse, exprimée en min^{-1} .

Des mesures expérimentales ont montré que l'énergie d'activation de la réaction était de 50000 cal/mole, la constant de vitesse étant donnée par la relation suivante [13].

$$\ln k = \frac{-50000}{RT} + 41 \quad (\text{III.2})$$

Ceci pour des variations de température comprises entre 200°C 350°C.

La déshydratation est conduite dans un réacteur fermé, chargé initialement de 500 kg d'acide à 327°C, cet acide contenant 0.1g d'eau par gramme d'acide. La capacité calorifique du milieu peut être supposée constante et égale à $C_V = 0.50 \text{ cal/g} \cdot ^\circ\text{C}$ [13].

Si on appelle x le taux de conversion de l'acide, le temps t de réaction sera donné par :

$$t = C_{\text{AH}0} \int_0^x \frac{dx}{r} \quad \text{car} \quad \frac{r}{n_0} = \frac{1}{v} \frac{dx}{dt} \quad (\text{équation de base du réacteur fermé})$$

En remplaçant r par son expression, on aura

$$t = C_{\text{AH}0} \int_0^x \frac{dx}{C_{\text{AH}} * e^{(41 - \frac{50000}{RT})}} \quad (\text{III.3})$$

Avec

$$C_{AH} = C_{AH_0}(1 - x) \quad (\text{III.4})$$

D'où

$$t = \int_0^x \frac{dx}{(1-x)e^{(41-\frac{50000}{RT})}} \quad (\text{III.5})$$

L'intégration de cette équation n'est pas simple, puisque la température T est fonction du taux de conversion x, donc du temps t. la relation entre T et x se déduit du bilan calorifique pour le cas adiabatique et pour le cas chauffé.

Le bilan calorifique établi pour la masse totale de liquide dans le réacteur dans le cas adiabatique s'écrit comme suit :

$$(\text{masse d'eau}) \times \left(-\frac{\Delta H}{18}\right) dx = (\text{masse totale}) \times c_p dt$$

Avec les masses exprimées en grammes. D'autre part, on a :

$$(\text{masse initiale d'eau}) = (\text{masse totale}) \times C_{AH_0}$$

D'où :

$$C_{AH_0} \left(\frac{-\Delta H}{18}\right) dx = c_p dT \quad (\text{III.6})$$

Soit

$$0.1 \left(-\frac{18000}{18}\right) dx = 0.5 dT \quad (\text{III.7})$$

$$\frac{dT}{dx} = -200 \quad (\text{III.8})$$

Sachant que pour $x=0$ (début de la réaction), $T=327+273=600^\circ\text{K}$, l'intégration donne :

$$T(^{\circ}\text{K}) = 600 - 200x \quad (\text{III.9})$$

L'intégration de l'équation (III.5) a été faite par la méthode de Simpson. Les résultats obtenus sont consignés dans le (tableau III.1).

Tableau III.1. Temps de réaction et température en fonction du taux de conversion pour le cas adiabatique.

x	T_i °K	Temps de réaction en minutes
0,0	600	0,0
0,1	580	0,73
0,2	560	4,53
0,3	540	27,03
0,4	520	181,5

Les (figures III.2 et III.3) montrent l'effet de la variation de la capacité calorifique C_p et de l'énergie d'activation. La (figure III.2) montre que plus grande est la valeur de C_p , plus élevée sera la valeur du taux de conversion. Ceci s'explique par le fait que la capacité calorifique traduit la capacité de stockage de l'énergie du liquide réactionnel. La (figure III.3) montre que plus grande est l'énergie d'activation plus faible sera le taux de conversion. Ceci s'explique par le fait que l'énergie d'activation représente une barrière énergétique qui s'oppose au déroulement de la réaction.

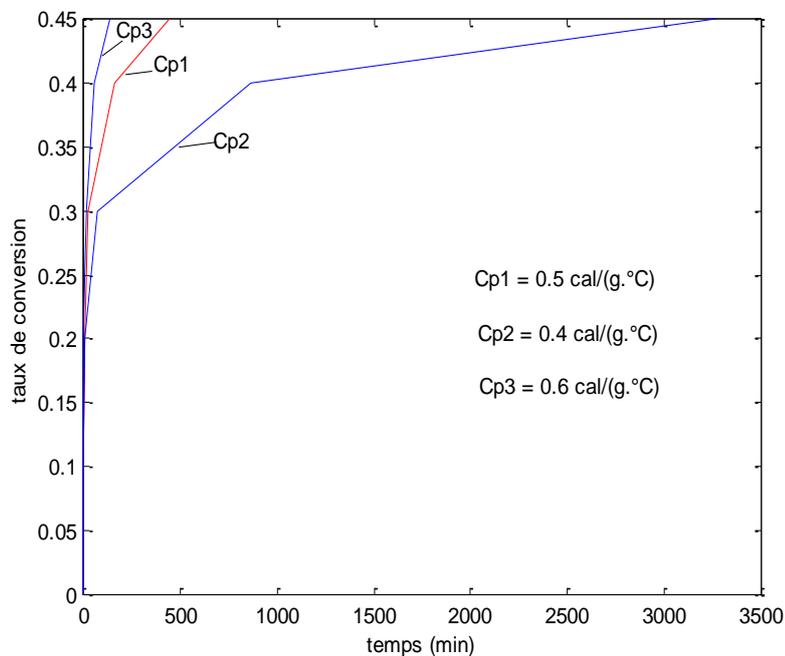


Figure III.2 : Taux de conversion en fonction du temps pour différentes valeurs de la capacité calorifique C_p (cas adiabatique).

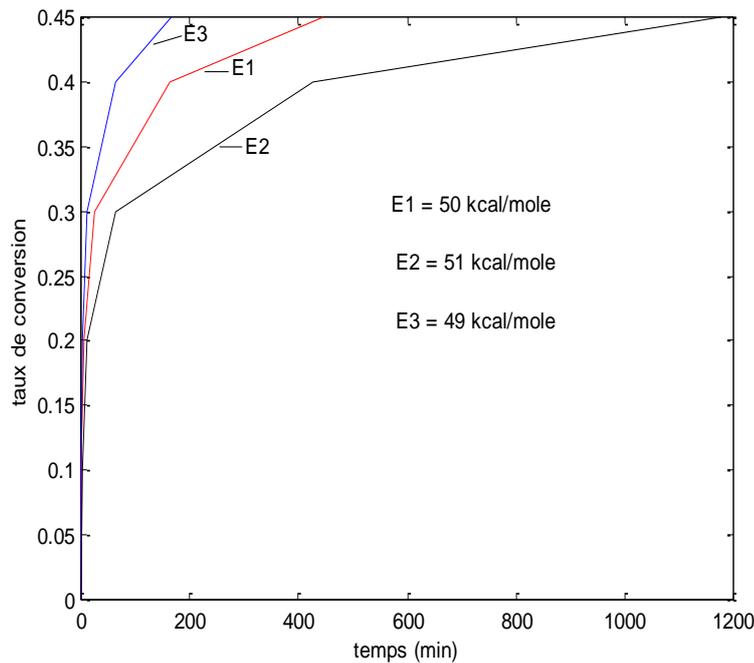


Figure III.3 : Taux de conversion en fonction du temps pour différentes valeurs de l'énergie d'activation (cas adiabatique).

Cas du réacteur chauffé

L'intégration de l'équation (III.5) a été faite par la méthode des différences finies. En effet, dans ces conditions, l'équation devient :

$$\Delta t = \left[\frac{1}{(1-x)e^{(41 - \frac{50000}{RT})}} \right]_{\text{moyen}} \times \Delta x \quad \text{(III.10)}$$

Si on apporte une quantité de chaleur de Q (cal/min) au réacteur, le bilan thermique va s'écrire :

$$(\text{masse totale}) \times c_v dT = (\text{masse initiale d'eau}) \times \left(-\frac{\Delta H}{18} \right) dx + Q dt$$

On constate, dans ce cas que la relation entre T et x fera intervenir le temps, dt. En passant aux différences finies, et en remplaçant les lettres par leur valeur, cette relation devient, avec les masses exprimées en gramme :

$$(500 \times 10^3) \times 0,5 \times \Delta t = (500 \times 10^3 \times 0,1) \times \left(-\frac{18000}{15} \right) \times \Delta x + 10^6 \Delta t$$

Chaque intervalle de calcul, on prendra pour le terme entre, crochets (terme que l'on notera A) la moyenne arithmétique entre le terme calculé pour l'intervalle précédent et celui calculé pour l'intervalle, soit, pour un intervalle i :

$$\Delta t_i = \frac{A_{i-1} + A_i}{2} \Delta x \quad (III.11)$$

$$\text{Avec } A_i = \frac{1}{(1-x_i)e^{(41 - \frac{50000}{RT_i})}} \quad (III.12)$$

Et $\Delta T_i = 4\Delta t_i - 200\Delta x_i \quad (III.13)$

On peut choisir pour Δx la valeur $\Delta x=0.1$.

La résolution se fait par approximations successives, en recherchant les incréments Δx et Δt compatibles. Le principe est le suivant :

Ayant choisi une valeur pour Δx soit $\Delta x = 0,1$, on se fixe arbitrairement une valeur pour Δt , et on calcule la valeur de T correspondant; on en déduit la valeur de A et, par l'équation (III.10), Δt . Si cette valeur est identique à celle choisie arbitrairement, on peut continuer le calcul, si non, il faut rechercher une nouvelle valeur de Δt . Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

Tableau III.2. Temps de réaction et température en fonction du taux de conversion pour le cas chouffe.

x	T	TEMPS (min)
0.0	600	0
0.1	582.5	0.63
0.2	570.1	2.53
0.3	565.4	6.33
0.4	565.8	11.43

Dans le cas d'un apport de 10^3 kcal/ min au réacteur, il ne faut que 11,43 minutes pour atteindre un taux de conversion de 0,4, la température valant à ce moment 565.8 K. Il sera possible, dans ce cas, de poursuivre la réaction jusqu'à des taux de conversion élevés.

La (Figure.III.4). Montre les résultats obtenus par simulation. Il ressort de cette figure que plus grande sera la puissance de chauffe Q, plus élevé sera le taux de conversion et inversement.

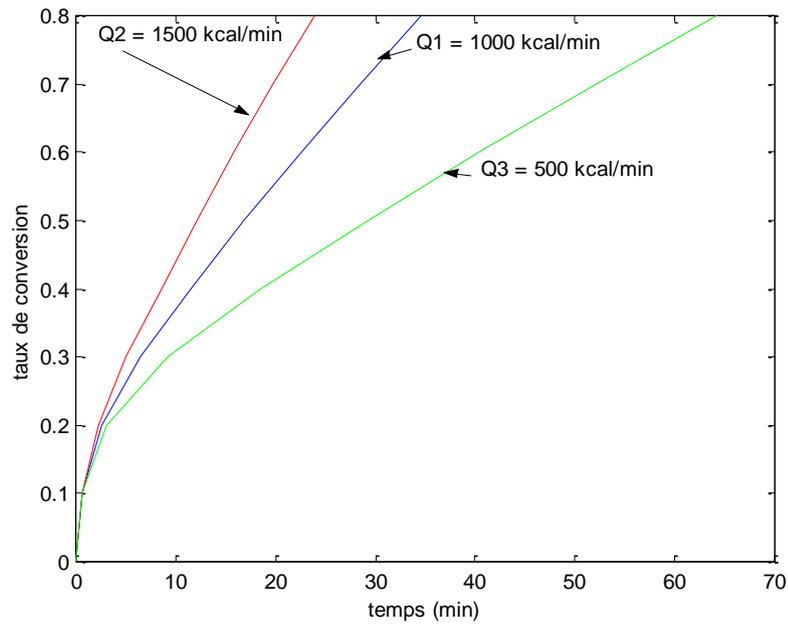


Figure.III.4 : Taux de conversion en fonction du temps pour le cas du réacteur chauffé et pour différentes valeurs de la puissance de chauffe Q ($C_p = 0.5 \text{ cal/g.}^\circ\text{C}$, $E = 50 \text{ kcal/mole}$).

CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail on a étudié l'influence de quelques paramètres tels que la capacité calorifique du mélange réactionnel, l'énergie d'activation et la puissance de chauffe sur les performances d'un réacteur fermé adiabatique et chauffé qui est le siège d'une réaction endothermique de déshydratation d'un diacide afin de produire l'anhydride correspondant.

On a conçu deux programmes de simulation en langage Matlab et Fortran qui nous ont donné les influences de ces paramètres sur le taux de conversion et le temps de réaction.

Les résultats obtenus montrent que l'augmentation de la capacité calorifique du mélange réactionnel favorise la conversion et l'augmentation de l'énergie d'activation provoque une diminution de la conversion, cela pour le fonctionnement adiabatique du réacteur.

Concernant le réacteur chauffé il a été trouvé que l'augmentation de la puissance de chauffe provoque un accroissement du taux de conversion. Il a été aussi trouvé que le cas chauffé permet d'atteindre des taux de conversion très élevés (80 %) et des temps de réaction peu élevés comparativement au cas adiabatique où on atteint des taux de conversion moins élevés (45 %) avec des temps de réaction très grand.

Enfin, pour toute personne intéressée par ce thème, on recommande d'étudier le cas du réacteur fermé dans lequel se fera une réaction exothermique et fonctionnant d'une manière adiabatique et non adiabatique (réacteur refroidi) et de comparer les résultats obtenus avec ceux qu'on a obtenus.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] BENABDI MOURAD, control d'un système PH-CSTR mémoire de master, Université Mohamed Khider – Biskra, 2014, p1.
- [2] EMILIAN KOLLER, Aide-Mémoire Génie Chimique, Paris, Dunod, 2e édition, 2005, page 457.
- [3] réacteur piston en phase liquide,
www.m5zn.com/newuploads/2014/03/20/pdf/c60df7dd3485ec2.pdf.
- [4] le réacteur chimique principe, 197.14.51.10:81/pmb/collections/.../ticd4/j/j5/j4010.pdf.
- [5] PIEERE TRAMBOUZE, les Réacteurs chimiques (conception / calcul / mise en œuvre), IFP, 1984, pages 36,37.
- [6] Réacteurs idéaux, www.inp-toulouse.fr/_ressources/.../10Extrait_Reacteurs_ideaux.PDF.
- [7] Z. ABDERRAZK ET R. SLIMANE, contrôle de température dans un réacteur bath mémoire de master, Université Mohamed Khider – Biskra, 2013, p48.
- [8] J .VILLERMAUX, génie de la réaction chimique, (2ème édition), éditions tec et doc / lavoisier, Génie des procédés de l'École de Nancy, 1993, p 398,399
- [9] réacteur chimique technologie 197.14.51.10:81/pmb/collections/.../ticd4/j/j5/j4020.pdf.
- [10] Méthodologie pour la détermination rapide de conditions opératoires optimales : application au réacteur discontinu, oatao.univ-toulouse.fr/1264/1/prat_1264.pdf
- [11] génie chimique opération unitaire
www.gramme.be/unite4/Chemical%20Engineering/GC%20OCU.pdf.
- [12] le réacteur chimique hystérogène raffinage et pétrochimie,
minette88.jimdo.com/app/download/5770842770/Cour++CR+RP.pdf.
- [13] RUTHERFORD, elementary reactor analysis, englewood chffa prentice-hall,1969.

ANNEXE

METHODE de SIMPSON

On veut estimer $\int_a^b f(x)dx$ à l'aide de cette méthode numérique. On commence par subdiviser l'intervalle [a-b] en un nombre pair n de sous-intervalles.

Posez $h = \frac{b-a}{n}$ et considérez les points

$$x_0 = a \quad x_1 = a + h \quad x_2 = a + 2h \quad \dots \quad x_n = a + nh = b$$

La formule simpson dit que :

$$\int_a^b f(x)dx = \frac{h}{3} [f(x_0) + 4f(x_1) + 2f(x_2) + 4f(x_3) + 2f(x_4) + \dots + 4f(x_{n-1}) + f(x_n)]$$