

6.1. Généralité

Dans les paragraphes précédents, on s'est volontairement limité à l'étude des réacteurs isothermes, de sorte que seuls les bilans matière permettaient de dimensionner les réacteurs. Dans la plupart des réalisations industrielles, la température varie et les systèmes réactionnels s'accompagnent fatalement d'une variation d'enthalpie (de chaleur). De plus, il n'est pas toujours souhaitable de travailler à température constante dans un réacteur et parfois ce n'est même pas possible.

Dans les études qui vont suivre, la température va apparaître à travers le bilan enthalpique mais aussi dans l'expression de la constante de vitesse de la réaction. La température va varier parce que les réactions chimiques dégagent ou nécessitent de la chaleur et que bien souvent le système réactionnel échange de la chaleur avec le milieu extérieur.

Les fonctionnements thermiques

Du point de vue du fonctionnement thermique, on peut distinguer trois types de fonctionnement principaux :

- **Les réacteurs adiabatiques**

Les échanges thermiques du réacteur réel avec l'extérieur sont négligeables: il n'y a pas d'échangeurs thermiques, ou même, le réacteur est volontairement isolé thermiquement. En général peu coûteux à réaliser, de tels réacteurs sont utilisés chaque fois que cela est possible.

La modélisation (ou idéalisation) de ces réacteurs est le réacteur adiabatique, qui n'échange aucune chaleur à travers ses parois avec l'extérieur : les seuls échanges avec l'extérieur se font par les flux de chaleur qui circulent avec les réactifs et les produits de la réaction.

- **Les réacteurs isothermes :**

Un réacteur est isotherme si la température y est constante. Un réacteur réel dont la température ne varie pas ou peu est avantageusement modélisé par un réacteur isotherme.

Une telle situation peut avoir des origines très diverses: la réaction peut avoir une chaleur de réaction négligeable ou nulle par exemple. Mais c'est loin d'être nécessaire: un réacteur continu parfaitement agité en régime stationnaire répond à cette définition, que la chaleur de réaction soit grande ou petite, positive ou négative, et même qu'il soit ou non adiabatique !

Tout autre est le cas des réacteurs thermorégulés du fait de la volonté du concepteur. Dans ce cas, la réalisation nécessite des échanges thermiques, donc des investissements importants. Ce type de réacteur est donc réservé aux réactions pour lesquelles la sécurité ou la sélectivité de la transformation impliquent un contrôle sévère de la température.

Dans certains cas, on maintient la température constante en utilisant comme thermostat un liquide à sa température d'ébullition: c'est le cas de la synthèse de l'anhydride phtalique, thermorégulée par du mercure à l'ébullition.

- **Les réacteurs intermédiaires :**

Malgré des échanges thermiques importants avec l'extérieur, la température du milieu réactionnel varie dans des limites acceptables avec le degré d'avancement de la réaction. Du point de vue de la modélisation, ces réacteurs sont les plus complexes, et il n'est pas rare de dégrossir leur étude en les modélisant comme soit comme isothermes, soit comme adiabatique dans une première étape.

6.2. Bilan énergétique

Pour connaître les concentrations et la température en tout point du réacteur, il faut écrire d'abord, exploiter ensuite des bilans de matière et thermiques dans ce réacteur. Avant de passer aux bilans il faut établir une description exacte du système, pour tenir compte de la réalité physique du problème et prendre en considération tous les flux de transfert massiques ou calorifiques.

6.2.1. Description du système

La description du système renferme tous les détails sur les composants du réacteur, le métal de construction, les dimensions géométriques et tous les informations sur la réaction chimique (réactifs, produit, type de réaction, constants de vitesse etc.) et le fluide caloporteur qui circule dans la jaquette, ainsi les conditions de fonctionnement du système.

Un réacteur chimique est équipé par un agitateur mécanique lié avec un moteur électrique pour assurer l'homogénéité du mélange réactionnel et le transfert de chaleur avec le fluide caloporteur. Le déroulement de la réaction peut être accompagné par un dégagement de chaleur (si elle est exothermique) ou l'inverse pour une réaction endothermique ou bien une réaction athermique (n'influe pas sur la température du mélange réactionnel), c'est pour cela on introduit l'équipement de contrôle et de régulation, on mesure la température à l'aide d'un thermocouple qui envoie un signal électrique de quelques millivolts à un transmetteur, Le régulateur reçoit le signal du transmetteur et agit sur les vannes (pour la circulation du fluide caloporteur dans la jaquette).

La paroi du réacteur joue un rôle très important en transfert de chaleur entre la jaquette et le milieu réactionnel, c'est pour ça le choix du système de refroidissement-chauffage dépend de l'épaisseur et la masse volumique de la paroi.

6.2.2. Formulation des équations de bilan

Avant décrire tous les échanges d'énergie, il est nécessaire de partager notre système à plusieurs parties, pour les étudier séparément.

On peut résumer le transfert de la chaleur en deux cas, chauffage du mélange réactionnel par le fluide caloporteur (vapeur d'eau) et refroidissement par l'eau froide ou par le recyclage de la vapeur condensée.

Les échanges thermiques s'effectuent entre la jaquette qui renferme le fluide caloporteur et la paroi du réacteur, d'autre part il y a un échange entre la paroi et le milieu réactionnel, ceci nous a permis de diviser notre système à quatre bilans :

A-bilan énergétique du milieu réactionnel.

B-bilan énergétique du métal du réacteur.

C-bilan énergétique de la jaquette (chauffage-refroidissement).

D -bilan énergétique du condenseur (vaporisation, condensation).

Concernant le système de refroidissement par recyclage de la vapeur condensée, il faut tenir compte, dans le bilan énergétique, de la quantité de chaleur portée par la vapeur du solvant dégagée, ainsi que le refroidissement par le solvant froid recyclé après condensation de sa vapeur.

On s'intéresse dans ce chapitre au bilan du milieu réactionnel.

6.2.3. Bilan énergétique du milieu réactionnel

Dans un réacteur ouvert en région quelconque, en appliquant le premier principe de la thermodynamique (conservation d'énergie), le bilan énergétique s'écrit sous la forme générale:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{vitesse de} \\ \text{variation de} \\ \text{l'énergie interne} \\ \text{cinétique, et} \\ \text{potentielle} \\ \text{à l'intérieur du} \\ \text{système} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{flux d'énergie} \\ \text{interne, cinétique} \\ \text{et potentielle} \\ \text{entrant dans} \\ \text{le système par} \\ \text{convection} \\ \text{et diffusion} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{flux d'énergie} \\ \text{interne, cinétique} \\ \text{et potentielle} \\ \text{sortant du} \\ \text{système par} \\ \text{convection} \\ \text{et diffusion} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{la chaleur} \\ \text{ajoutée au} \\ \text{système} \\ \text{par} \\ \text{réaction,} \\ \text{conduction et} \\ \text{radiation} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{travail} \\ \text{fourni} \\ \text{par} \\ \text{les système} \\ \text{et travail} \\ \text{des force de} \\ \text{pression} \end{array} \right\}$$

L'équation énergétique (6.1) appliquée au mélange réactionnel donne :

$$\frac{d}{dt}((U + K + \Phi)\rho V) = Q_0\rho_0(U + K + \Phi)_0 - Q_s\rho_s(U + K + \Phi)_s - (w + QP - Q_0P_0) \mp Q_m \mp Q(t) \quad (6.2)$$

U : Energie interne ; K : Energie cinétique ; Φ : Energie potentielle ;

$\rho = \rho_s$: La masse volumique du mélange réactionnel ;

$Q_e = Q_0$: Débit volumique de l'alimentation ; $Q_s = Q$: Débit volumique de la production ;

P : Pression du système ; P_0 : Pression du flux d'alimentation ; W : Travail de l'agitation ;

Q_m : Flux de chaleur entre la paroi interne du réacteur et le milieu réactionnel ;

$Q(t)$: La quantité de chaleur due à la réaction est exprimée en fonction de l'enthalpie de la réaction et le volume du mélange réactionnel.

$$Q_m = h_i A_i (T - T_M) \quad (6.3)$$

Avec : $A_i = \frac{V}{V_R} A_R$

A_i : Surface interne total du réacteur ; A_R : Surface interne totale du réacteur ;

V_R : Volume total du réacteur ; V : Volume du mélange réactionnel.

h_i : Coefficient de transfert de chaleur à l'intérieur du réacteur.

T : Température du milieu réactionnel ; T_M : Température de la paroi du réacteur.

$$Q(t) = V(t) \sum_{j=1}^{NR} r_j \Delta H_j \quad (6.4)$$

ΔH_j : L'enthalpie de la réaction j .

$V(t)$: Le volume du mélange réactionnel à un temps t déterminé.

Si on considère que l'effet de la viscosité du mélange réactionnel (frottement interne) est très faible, cela implique que le travail fait par l'agitation est négligeable devant l'énergie de la réaction, on prend donc $W = 0$, comme les vitesses des courants d'entrée et de sortie ne sont pas très grandes, l'énergie cinétique est négligeable, le terme de l'énergie potentielle est petit. L'équation (6.2) se réduit à :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}(\rho V U) &= Q_0 \rho_0 U_0 - Q \rho U - Q_m - Q(t) - Q \rho \frac{P}{\rho} + Q_0 \rho_0 \frac{P_0}{\rho_0} \\ &= Q_0 \rho_0 (U_0 + P_0 \bar{V}_0) - Q \rho (U + P \bar{V}) - Q_m - Q(t) \end{aligned} \quad (6.5)$$

\bar{V} est le volume spécifique, $\bar{V} = 1/\rho$, H ou h est l'enthalpie défini par :

$$h \text{ ou } H = U + P \bar{V} \quad (6.6)$$

Dans plusieurs systèmes le terme $P \bar{V}$ est négligeable comparé avec U , donc, on peut utiliser le changement de l'enthalpie du système au lieu de l'énergie interne, pour cela l'équation (6.5) s'écrit :

$$\frac{d(\rho V h)}{dt} = Q_0 \rho_0 h_0 (h_0 + P_0 \bar{V}_0) - Q \rho h \mp Q_m \mp V(t) \sum_{j=1}^{NR} r_j \Delta H_j \quad (6.7)$$

Les capacités calorifiques à pression constante, C_p , et à volume constant, C_v , sont :

$$C_p = (\partial H / \partial T)_p \quad C_v = (\partial U / \partial T)_v \quad (6.8)$$

Pour illustrer le fait que l'énergie est principalement influencée par la température, on simplifiant le problème en considérant que l'enthalpie du liquide peut être exprimée comme un produit de la température absolue et une capacité calorifique moyenne C_p qui est constant :

$$h = C_p T$$

Nous supposons également que les densités de tous les courants liquides sont constantes. Avec ces simplifications l'équation (6.7) donne :

$$\frac{d(\rho V C_p T)}{dt} = \rho C_p (Q_0 T_0 - Q T) \mp Q_m \mp V(t) \sum_{j=1}^{NR} r_j \Delta H_j \quad (6.9)$$

$$\rho C_p \frac{d(VT)}{dt} = \rho C_p (Q_0 T_0 - Q T) \mp Q_m \mp V(t) \sum_{j=1}^{NR} r_j \Delta H_j \quad (6.10)$$

$$\rho C_p V \frac{dT}{dt} + \rho C_p T \frac{dV}{dt} = \rho C_p (Q_0 T_0 - Q T) \mp Q_m \mp V(t) \sum_{j=1}^{NR} r_j \Delta H_j \quad (6.11)$$

6.3. Application de l'équation de bilan énergétique

- **Réacteur ouvert en régime permanent :**

$$\rho C_p V \frac{dT}{dt} + \rho C_p T \frac{dV}{dt} = \rho C_p (Q_0 T_0 - Q T) \mp h_i A_i (T - T_M) \mp V(t) \sum_{j=1}^{NR} r_j \Delta H_j \quad (6.12)$$

- **Réacteur fermé à volume constant :**

$$\rho C_p V \frac{dT}{dt} = \mp h_i A_i (T - T_M) \mp V(t) \sum_{j=1}^{NR} r_j \Delta H_j \quad (6.13)$$

- **Réacteur semi fermé avec entrée:**

$$\frac{dV}{dt} = Q = Q_0$$

$$\rho C_p V \frac{dT}{dt} + \rho C_p T Q = \rho_0 C_{p0} (Q_0 T_0) \mp h_i A_i (T - T_M) \mp V(t) \sum_{j=1}^{NR} r_j \Delta H_j \quad (6.14)$$

$$\rho C_p V \frac{dT}{dt} = Q (\rho_0 C_{p0} T_0 - \rho C_p T) \mp h_i A_i (T - T_M) \mp V(t) \sum_{j=1}^{NR} r_j \Delta H_j \quad (6.15)$$

- **Réacteur ouvert en écoulement piston:**

Le réacteur est considéré à l'état stationnaire, mais possède un profil de température en fonction de son axe. On considère non pas le réacteur dans sa totalité, mais on le divise en fine tranche, ce qui permet d'écrire

$$U \frac{dA}{dV_R} (T_p - T) = \rho C_p Q \frac{dT}{dV_R} + \sum_{j=1}^{NR} r_j \Delta H_j \quad (6.16)$$