

TP I-II-III : Etude des réacteurs chimiques

Objectifs:

Comparer les performances de réacteurs chimiques de différentes géométries fonctionnant en continu. Les taux d'avancement d'une réaction modèle de saponification seront comparés aux valeurs théoriques en supposant les réacteurs idéaux ou en tenant compte de la dispersion axiale mise en évidence expérimentalement. Un logiciel de simulation des écoulements sera utilisé en support pour rendre compte des écarts à l'idéalité.



I. Introduction

A travers l'étude de saponification de l'acétate d'éthyle, on se propose de déterminer les performances des deux principales configurations de réacteurs utilisées industriellement en fonctionnement continu, c'est-à-dire les réacteurs de type « batch » ou « piston ». Dans des conditions d'écoulement idéalisées, c'est à dire respectivement réacteur parfaitement agité (dit RPA) ou écoulement piston parfait, ainsi que des pertes de charges négligeables, on peut prédire le taux d'avancement de la réaction mise en œuvre dans le réacteur connaissant ses caractéristiques cinétiques.

Toutefois il y a des cas où les modèles des réacteurs idéaux ne peuvent pas décrire les réacteurs réels à cause d'un « court-circuit » (channeling) de l'écoulement ou la formation d'un fluide stagnant dans un réacteur agité (RA) ou la diffusion de matière et de chaleur qui ne peut pas être négligée, dans un réacteur tubulaire.

Ces phénomènes produisent une distribution des temps de séjour des réactifs dans le réacteur très étendue qui a pour résultat une modification de sa capacité de production.

La réponse des différents réacteurs à l'introduction des traceurs par injection pulsée ou échelon (TP des Réacteurs de 1^{ère} année) donne des informations qui peuvent être appliquées à la détermination du taux de conversion dans un réacteur, soit directement, soit en combinaison avec un ou plusieurs modèles mathématiques qui rendent compte des conditions d'écoulement non idéales.

Le but de ce TP sera de comparer ces différentes valeurs théoriques aux taux d'avancement de la réaction de saponification mesurés expérimentalement, et ce pour quatre réacteurs, deux réacteurs batch et deux de type piston.

II. RAPPELS THÉORIQUES

Equations de fonctionnement des différents réacteurs idéaux

(Voir aussi le fascicule des TP de la 1^{ère} année)

Réacteur Parfaitement Agité (RPA)

En régime permanent l'équation du RPA est:

$$\frac{V}{F_V} = \frac{X_A}{-r_A} \quad (1)$$

où : r est la vitesse de disparition de A par unité de volume

V est le volume du réacteur.

F_{V0} le débit volumique (en l/min ou l/s) à l'entrée du réacteur

$[A_0]$ la concentration de A (en mole/l) à l'entrée du réacteur

En posant le « temps de passage » $\tau = V/F_{V0}$ on obtient :

$$\frac{V}{F_V} = \frac{\tau}{[A_0]} = \frac{X_A}{-r_A} \quad (2)$$

Or, pour les systèmes à densité constante on sait que: $1 - X_A = \frac{[A]}{[A_0]}$

Cas d'une réaction du 1^{er} ordre:

On a $r = -k[A]$

$$k \cdot \tau = \frac{X_A}{1 - X_A}$$

donc (2) s'écrit: (3)

Dans le cas d'une **cascade de n réacteurs parfaitement agités**, on peut montrer que :

$$X_n = 1 - \left(\frac{1}{1 + \frac{k\tau}{n}} \right)^n \quad (4)$$

Cas d'une réaction du 2^{ème} ordre:

On a $r = -k[A]^2$

$$k \cdot \tau [A_0] = \frac{X_A}{(1 - X_A)^2}$$

dans ce cas (2) s'écrit: (5)

Dans une **cascade de 2 réacteurs** de même volume on a:

$$X_{A2} = \frac{2\Lambda + 1 - \sqrt{(2\Lambda + 1)^2 - 4\Lambda(X_{A1} + \Lambda)}}{2\Lambda} \quad (6)$$

et $X_{A1} = \frac{2\Lambda + 1 - \sqrt{(2\Lambda + 1)^2 - 4\Lambda^2}}{2\Lambda}$ et $\Lambda = \frac{\tau}{2} \cdot k \cdot C_{A0}$

X_{A1} est le taux de conversion à la sortie du premier réacteur de la cascade, calculée à partir de l'équation (5) pour un temps de passage de $\tau/2$.

Le réacteur piston (RP)

En régime permanent l'équation du RP est:

$$\frac{dV}{F_{V0}[A_0]} = \frac{dX}{r} \quad (7)$$

avec: **F_{V0}** le débit volumique (en l/min ou l/s) à l'entrée du réacteur

[A₀] la concentration de A (en mole/l) à l'entrée du réacteur

et **dV** le volume élémentaire du réacteur

En posant le « temps de passage » $\tau = V/F_{V0}$ on obtient:

$$\frac{V}{F_{V0}[A_0]} = \frac{\tau}{[A_0]} = \int_0^{X_A} \frac{dX}{-r_A} \quad (8)$$

Pour les systèmes à densité constante on a: $1 - X_A = \frac{[A]}{[A_0]}$

Cas d'une réaction du 1^{er} ordre:

On a : $r = -k[A]$

donc (8) s'écrit:

$$k \cdot \tau = -\ln(1 - X_A) \quad (9)$$

Cas d'une réaction du 2^{ème} ordre:

On a : $r = -k[A]^2$

donc (8) s'écrit:

$$k \cdot \tau [A_0] = \frac{X_A}{(1 - X_A)} \quad (10)$$

Détermination des vitesses de réaction

Une méthode courante pour la détermination de l'ordre de la vitesse d'une réaction est la mesure de la concentration d'un des réactifs à des temps différents. Les valeurs obtenues sont comparées avec ceux qu'aurait donné une équation d'ordre n. L'ordre retenu est celui qui donne le meilleur accord avec les valeurs expérimentales.

La comparaison peut se faire par deux méthodes:

1. La méthode intégrale dans laquelle on compare les concentrations obtenues expérimentalement et celles issues de l'équation cinétique. Dans ce cas l'intégration des équations cinétique est nécessaire.
2. La méthode différentielle dans laquelle on compare les vitesses obtenues expérimentalement et celles issues de l'équation cinétique. Pour les besoins du TP nous allons utiliser la méthode intégrale.

Cas général de réaction d'ordre n

Dans ce cas nous avons : $-\frac{d[A]}{dt} = k [A]^n \quad (11)$

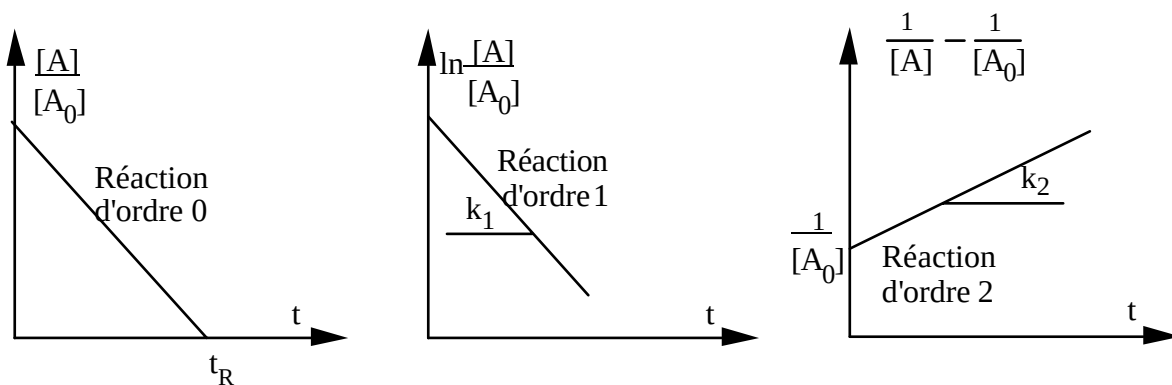
et pour $n \neq 1$: $\frac{[A]^{-n+1} - [A_0]^{-n+1}}{-n+1} = k t$ (16) et $t_R = \frac{[A_0]^{-n+1} - [A]^{-n+1}}{k_n [A_0]^{-n+1} - k_n [A]^{-n+1}}$ (12)

Pour déterminer la cinétique d'une réaction nous mesurons les concentrations A_i au différents temps t_i et nous traçons des diagrammes (figure ci-dessous)

Si la réaction est d'ordre zéro, $A_i = f(t_i)$ doit donner une droite.

Si la réaction est d'ordre 1, alors $\ln \frac{A_i}{A_0} = f(t)$ doit donner une droite

Si la réaction est d'ordre 2 (si les réactifs sont en proportions stœchiométriques), alors $\frac{1}{A_i} - \frac{1}{A_0} = f(t)$ doit donner une droite



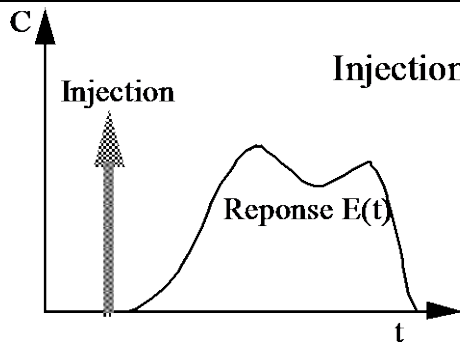
Détermination de la Distribution des Temps de Séjour (DTS)

On appelle **E** la fonction de DTS (en anglais RTD) d'un réacteur. La fonction **E.dt** est définie comme le pourcentage des molécules qui quittent le réacteur avec un temps de séjour compris entre **t** et **t+dt**. Il est clair

que: $\int_0^{\infty} E dt = 1$ (13)

Pour déterminer expérimentalement la DTS, on utilise la méthode des traceurs qui consiste à « marquer » les molécules entrant dans le réacteur et à suivre leur histoire jusqu'à la sortie (les dénombrer dans le courant de sortie en fonction du temps).

Cette expérience consiste à injecter dans le réacteur, à un instant $t = 0$, une certaine quantité de traceur (injection sous forme d'une impulsion) et à suivre l'évolution de sa concentration à la sortie. On obtient alors une courbe permettant de déterminer la fonction **E(t)** (DTS) dans le réacteur considéré, selon l'équation (14).



$$E(t) = \frac{C(t)}{\int_0^t C(t) dt} \quad (14)$$

D'autre part, on définit le temps de séjour moyen θ_R par la relation:

$$\theta_R = \frac{\int_0^\infty t C(t) dt}{\int_0^\infty C(t) dt} \quad (15)$$

Si $E(t)$ n'est pas continue et elle est connue à des temps t_i alors: $\theta_R = \frac{\sum_i t_i C_i \Delta t_i}{\sum_i C_i \Delta t_i} \quad (16)$

Un autre paramètre très utile pour la caractérisation de la distribution des temps de séjour $E(t)$ d'un réacteur est σ , la **variance de la distribution** qui est définie comme suit:

$$\sigma^2 = \frac{\sum_i (t_i - \theta_R)^2 C_i \Delta t_i}{\sum_i C_i \Delta t_i} \quad (17)$$

La variance pour un réacteur piston idéal est égale à zéro. Plus le réacteur est dispersif plus sa variance est élevée.

Détermination de la dispersion axiale dans les réacteurs Piston

On définit $\theta = t/\theta_R$ le temps réduit, u la vitesse linéaire dans le réacteur, D_L le coefficient de diffusion axiale, L la longueur du réacteur et $P_e \equiv \frac{L \cdot u}{D_L}$ le nombre de Peclet axial.

Lorsque la dispersion axiale est faible ($\frac{D_L}{L \cdot u} < 0.01$) c'est à dire pour des nombres de Peclet grands, $E(t)$ est symétrique par rapport à $\theta=1$ et on a:

$$\frac{\sigma^2}{\theta_R^2} = \frac{2}{P_e} \quad (18)$$

Lorsque la dispersion axiale ne peut plus être négligée, ou que le signal n'est pas symétrique, on admet un écoulement piston ($u = C^{te}$) avec :

$$E(t) = \frac{\sqrt{P_e}}{2\sqrt{\tau}} \exp \left[-\frac{P_e}{4\tau} (1 - \tau)^2 \right] \quad (19)$$

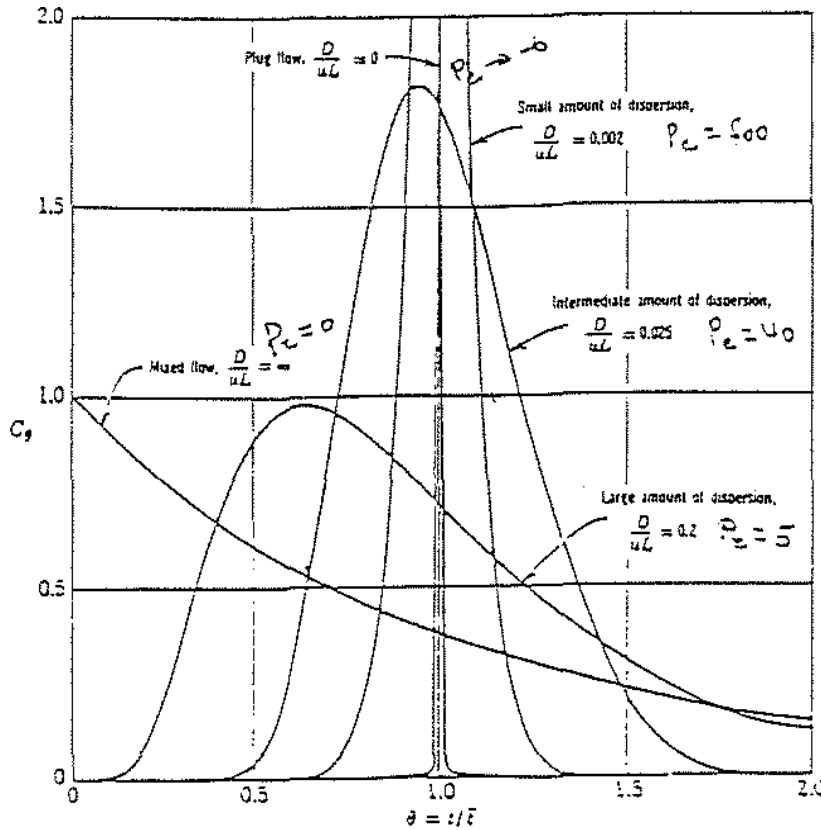
et on a:

$$\frac{\tau^2}{\theta_R} = 2 \left(\frac{1}{P_e} \right)^2$$

(20)

Remarque : $Pe \Rightarrow 0$, Mélange parfait $\Rightarrow$ RPA

$Pe \Rightarrow \infty$, Pas de mélange $\Rightarrow$ RP.



$$E_{\max} = \frac{\sqrt{P_e}}{2\sqrt{\pi}} \quad (21)$$

Largeur au point d'inflexion :

$$2\sqrt{\frac{2}{P_e}} \quad (22)$$

Attention : Sur l'axe des abscisses de cette figure il y a le temps adimensionnel $\theta = t/\theta_R$

Calcul de la conversion dans un réacteur non idéal

Réacteur agité

Les équations du paragraphe II.1 s'appliquent en remplaçant le temps de passage par le temps de séjour déterminé expérimentalement grâce à la courbe $E(t)$.

Réacteur piston

Dans ce cas, connaissant D_L (il peut être calculé à partir de (18) ou (20)), le bilan matière dans le réacteur en tenant compte de la diffusion axiale s'écrit (selon l'abscisse z dans la direction axiale du réacteur):

$$D_L \frac{d^2[A]}{dz^2} - u \frac{d[A]}{dz} - r = 0 \quad (21)$$

ou, sous une forme adimensionnelle, en posant $x = \frac{z}{L}$, $c^* = \frac{[A]}{[A_0]}$:

$$\frac{D}{uL} \frac{d^2 c^*}{dx^2} - \frac{dc^*}{dx} - k_n \frac{L}{u} [A_0]^{n-1} c^{*n} = 0 \quad \text{pour une cinétique d'ordre } n \quad (22)$$

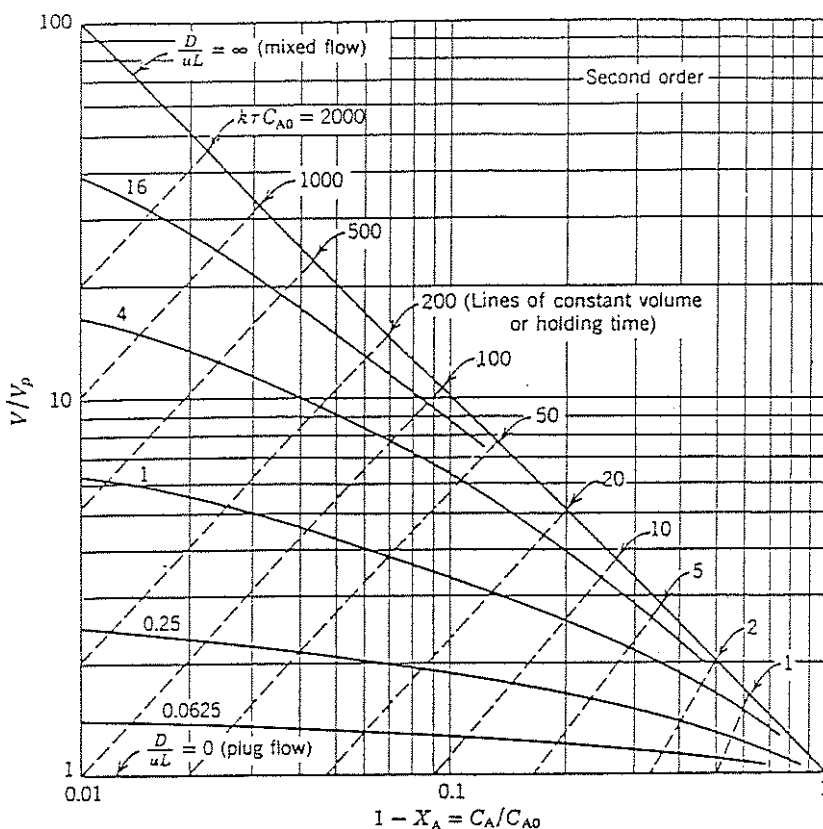
Sachant d'une part que $\tau = \frac{L}{u}$ et d'autre part en utilisant Da , le nombre adimensionnel appelé Damköhler

$$Da = k \cdot \tau \cdot [A_0]^{n-1} :$$

$$\frac{1}{Pe} \frac{d^2 c^*}{dx^2} - \frac{dc^*}{dx} - Da \cdot c^{*n} = 0 \quad (23)$$

Avec des conditions aux limites: $c^* = 1$ pour $x=0$ (entrée du réacteur) et $\frac{dc^*}{dx} = 0$ pour $x=1$ (sortie du réacteur).

La résolution de cette équation différentielle sera effectuée grâce au logiciel Comsol (solliciter l'enseignant à ce sujet **APRES** avoir déterminé les paramètres nécessaires, soit Pe , D_L , u , τ , n et k_n).



Comparaison entre un réacteur piston idéal et un réacteur réel pour des réactions de 2^{ème} ordre du type $A+B \rightarrow P$ ($CA0=CB0$)

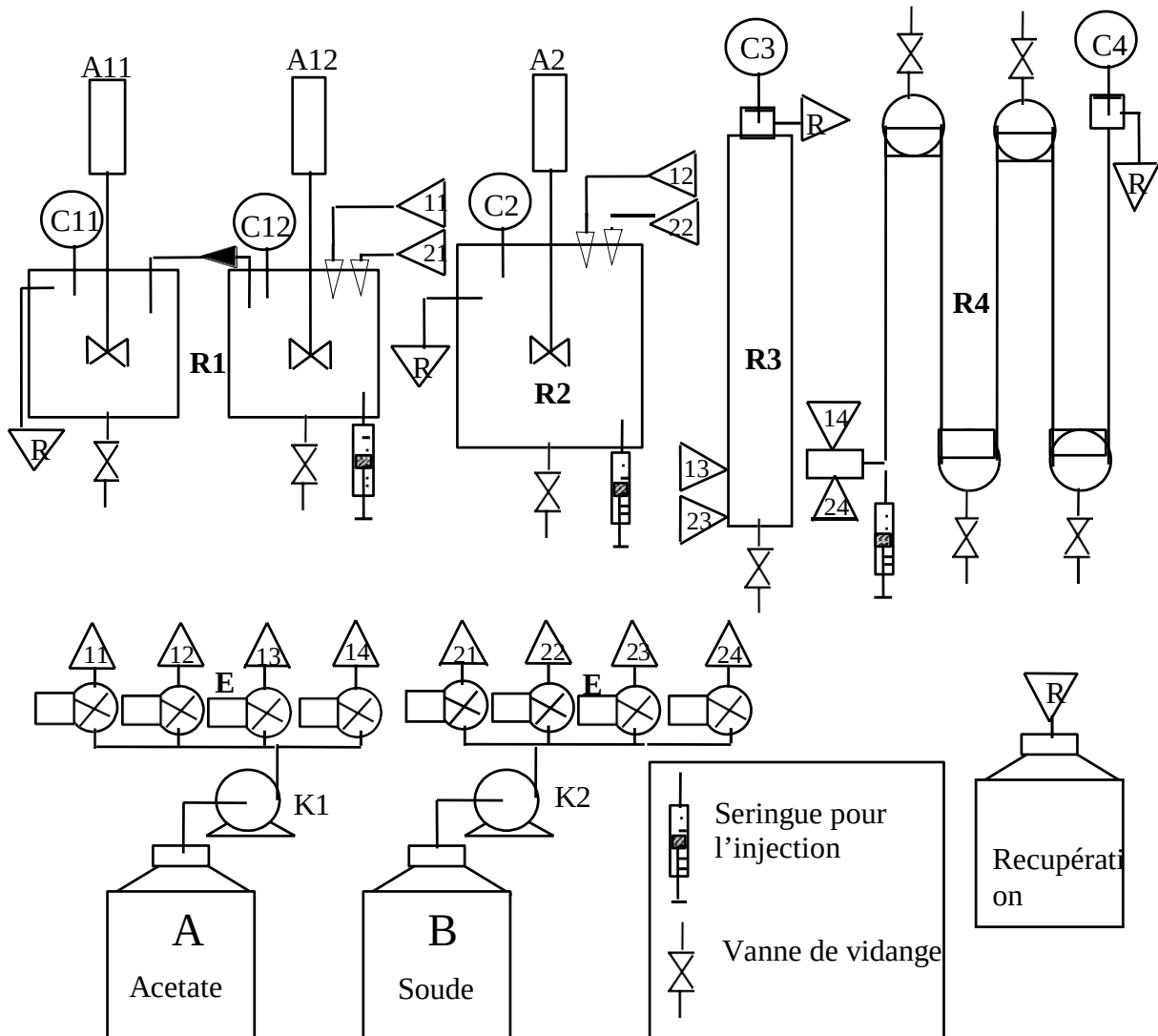
III. Procédure expérimentale

Objectif

Il s'agit d'étudier la réaction chimique de saponification réaction de l'acétate d'éthyle avec la soude dans 4 réacteurs différents dans les mêmes conditions de débit. Pour cela dans un de ces réacteurs on déterminera d'abord l'ordre de la réaction et ensuite le taux de conversion de chacun de ces 4 réacteurs. Ces taux de conversion obtenus expérimentalement seront comparés avec ceux calculés pour des réacteurs idéaux mais aussi avec ceux calculés pour les réacteurs R3 et R4 en tenant compte de leur dispersion axiale. En effet on supposera que les réacteurs agités sont idéaux, de sorte que le temps de séjour se confond avec le temps de passage. Par contre, il faudra déterminer le temps de séjour moyen dans les réacteurs tubulaires (R3 et R4) en appliquant la méthode de la réponse à une impulsion (méthode mise en œuvre en 1^{ère} année lors des TP de Génie Chimique).

Dispositif expérimental

Le banc comporte 4 réacteurs différents mais de même volume 0.8l. Un réacteur parfaitement agité (RPA) R2, une cascade de deux réacteurs parfaitement agités R11 et R12 de 0.4l chacun, un réacteur tubulaire à faible dispersion axiale R3 et un réacteur tubulaire à forte dispersion axiale (réacteur à serpentin) R4. Chaque réacteur est muni d'un conductimètre (C11 et C12 pour R11 et R12, respectivement, C2 pour R2, C3 pour R3 et C4 pour R4). Les réacteurs parfaitement agités sont munis d'agitateurs (A11 et A12 pour R11 et R12 et A2 pour R2). L'alimentation en eau pour la mesure des DTS et des réactifs pour la saponification est assurée par 2 pompes doseuses à fort débit P1 et P2. Comme on utilise qu'un seul réacteur à la fois on oriente les liquides vers les réacteurs par l'intermédiaire des 8 électrovannes (2 pour chaque réacteur). Les électrovannes K11 et K12 sont associés aux réacteurs R1, K21 et K22 au réacteur R2, K31 et K32 au réacteur R3 et K41, K42 au réacteur R4. Les pompes, les électrovannes et les agitateurs, sont pilotés par ordinateur. L'acquisition des signaux des conductimètres (notés C) se fait aussi par ordinateur.



Dispositif expérimental

Préparation des réactifs et du traceur

Traceur pour l'étude hydrodynamique (Réponse à un pic de Dirac)

Dans un bécher de 100 mL, préparer 50 mL d'une solution saturée (environ 6M) de NaCl. Ajouter quelques cristaux de permanganate de potassium (KMnO_4) afin de pouvoir suivre, visuellement, l'évolution du traceur à travers la paroi en verre du réacteur.

Réactifs pour l'étude des taux de conversion

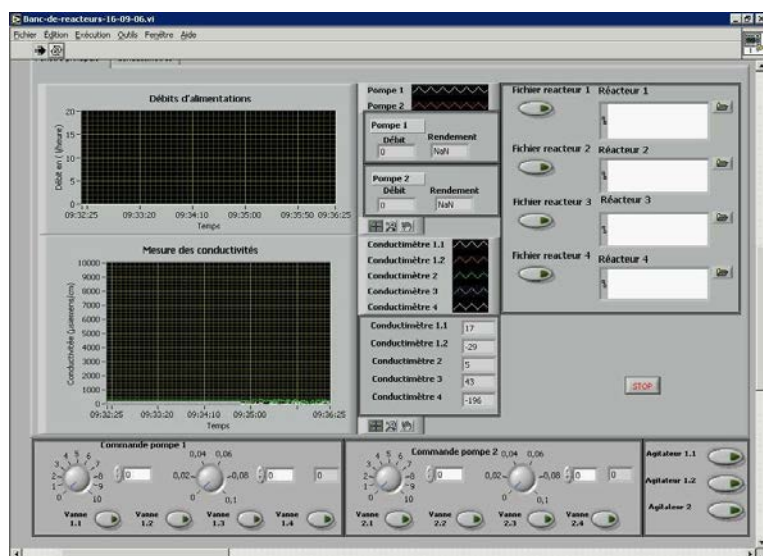
Préparer dans la bonbonne (A): 12 l d'une solution d'acétate d'éthyle $C_A^0 = 0,2 \text{ mol.l}^{-1}$

Préparer dans la bonbonne (B): 14 l d'une solution de soude $0,2 \text{ mol.l}^{-1}$ à partir de la solution de soude concentrée (30% w/w).

Conduite des expériences

Mise sous tension de l'ordinateur

Le programme de pilotage s'exécute immédiatement en donnant l'image ci-dessous :



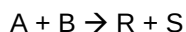
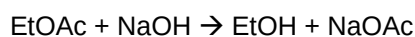
Réglage du débit des pompes

Comme le déroulement de la réaction est suivi par conductimétrie, les ions hydroxyde dont la contribution est la plus significative au signal doivent être en excès. Le débit de la pompe de NaOH doit être environ 10% supérieur à celui de l'acétate d'éthyle. Concrètement, le débit **l'acétate d'éthyle sera réglé à 11//h** et celui de **la soude à 12//h**.

Étude des taux de conversion des réacteurs et de la cinétique de la saponification

Il s'agit, maintenant, de suivre l'évolution d'une réaction chimique dans les différents types de réacteurs continus présentés précédemment. Les volumes des réacteurs sont égaux (0.8l); ceci afin de comparer, à temps de passage identique, les performances respectives de chacun des réacteurs.

La réaction modèle utilisée est la saponification de l'acétate d'éthyle par la soude dont la stœchiométrie est la suivante:



EtOAc = acétate d'éthyle = A

NaOH = soude = B

EtOH = éthanol = R

NaOAc = acétate de sodium = S

Etalonnage des conductimètres

La conversion de la réaction sera être suivie par conductimétrie, il faut alors procéder à un étalonnage des sondes car elles sont, non seulement sensibles à la présence de soude, mais également à celle de l'acétate de sodium formé par la réaction. La conductivité dans les réacteurs varie, linéairement, en fonction de la conversion de soude:

- déterminer la concentration de soude dans la bonbonne

Procédure : prendre un échantillon de la solution de soude préparée de $V = 20 \text{ ml}$ puis le doser avec de l'acide sulfurique $0,1 \text{ N}$ et quelques gouttes de phénolphthaléine comme indicateur coloré.

En notant v , le volume d'acide versé, on a : $C_B^{\text{bonbonne}} = \frac{0,1 \cdot v}{V}$, avec C_B^{bonbonne} la concentration de soude dans le bidon.

- prendre un nouvel échantillon de 50ml dans la bonbonne de soude puis y plonger, respectivement, les sondes C11, C12, C2, C3 et C4.
- noter les signaux respectifs correspondants $T_{11}^0, T_{12}^0, T_2^0, T_3^0, T_4^0$.
- diluer cet échantillon deux fois (concentration = $C_B^{\text{bonbonne}}/2$) et noter les signaux $T_{11}^1, T_{12}^1, T_2^1, T_3^1, T_4^1$.
- enfin plonger les sondes dans un b cher d'eau et noter les valeurs $T_{11}^{\text{eau}}, T_{12}^{\text{eau}}, T_2^{\text{eau}}, T_3^{\text{eau}}, T_4^{\text{eau}}$.

De cette manière on a 3 valeurs pour chaque sonde et on peut tracer les courbes d'étalonnage correspondantes.

Mesure du taux de conversion

- Ouvrir les deux électrovannes (1.1 et 2.1) correspondant aux réacteurs R11 et R12 de la cascade.
- Mettre en marche les deux pompes
- Laisser les réacteurs R1 se remplir
- Suivre les indications des sondes correspondantes
- Lorsque la conductivité du milieu ne varie plus en fonction du temps, le régime permanent est atteint, noter ce signal: T1
- Ouvrir les deux électrovannes 2.1 et 2.2 correspondantes au réacteur R2 et fermer les deux électrovannes correspondantes à la cascade des réacteurs R1. Et répéter le protocole pr c dent. Noter T2.
- Répéter la procédure pour les deux autres réacteurs et noter T3 et T4.

Mesure de la cinétique de la réaction.

Verser dans le réacteur R12 deux volumes égaux de soude et d'acétate d'éthyle prélevés dans les bonbonnes correspondantes. Mélanger et enregistrer le signal de conductivité. On utilisera ces données pour déterminer l'ordre de la réaction ainsi que la constante cinétique correspondante. En principe au bout de 20 min la réaction est totale et la conductivité ne varie plus. Arrêter l'enregistrement.

Vidanger le réacteur R12 par la vanne placée en dessous dans un b cher propre.

Plonger les sondes C11, C12, C2, C3, et C4 dans cette solution et relever les signaux $T_{11}^{\infty}, T_{12}^{\infty}, T_2^{\infty}, T_3^{\infty}, T_4^{\infty}$.

Doser $V'' = 20 \text{ ml}$ de cette solution avec de l'acide sulfurique $0,1 \text{ N}$ et quelques gouttes d'indicateur coloré.

En notant v'' , le volume d'acide vers , on a : $C_B^{\infty} = \frac{0,1 v''}{V'}$

Vidanger, à nouveau, toute l'installation et la remplir avec de l'eau permutée.

Détermination de la dispersion axiale dans les réacteurs tubulaires

Remplir les bonbonnes A et B avec de l'eau.

Ouvrir les deux électrovannes 3.1 et 3.2 correspondant au réacteur R3.

Mettre en marche les deux pompes K1 et K2 et remplir le réacteur.

Injecter, à l'aide d'une seringue, environ 3 cm³ de traceur par le septum dans le réacteur et en même temps à l'aide de la souris commencer l'enregistrement de la DTS.

Arrêter l'enregistrement quand tout le traceur aura traversé le réacteur; c'est-à-dire, lorsque l'a conductivité aura retrouvé la ligne de base de départ.

Procéder de la même façon avec le réacteur R4 en ouvrant les électrovannes 4.1 et 4.2 et en fermant les électrovannes 3.1 et 3.2 sans arrêter les pompes.

Une fois ceci terminé:

- arrêter les pompes
- fermer les électrovannes
- vidanger toute l'installation

Le traitement des enregistrements des DTS se fera sur ordinateur avec Excel.

Ce traitement permettra d'obtenir le temps de séjour moyen θ_R et la variance σ^2 .

IV. Interprétation des résultats

Étude hydrodynamique des réacteurs (Détermination des DTS)

Déterminer le temps de séjour dans les réacteurs R3 et R4.

Pour cela calculer pour chaque réacteur la surface:

$$S_1 = \int_0^{\infty} C(t).dt \text{ par une méthode appropriée.}$$

Tracer la courbe $t \cdot C(t)$ et mesurer sa surface notée: $S_2 = \int_0^{\infty} t \cdot C(t).dt$

Faire le rapport $\frac{S_2}{S_1}$ qui correspond au θ_{Ri} de chaque réacteur

Étude des taux de conversion des réacteurs et de la cinétique de la saponification

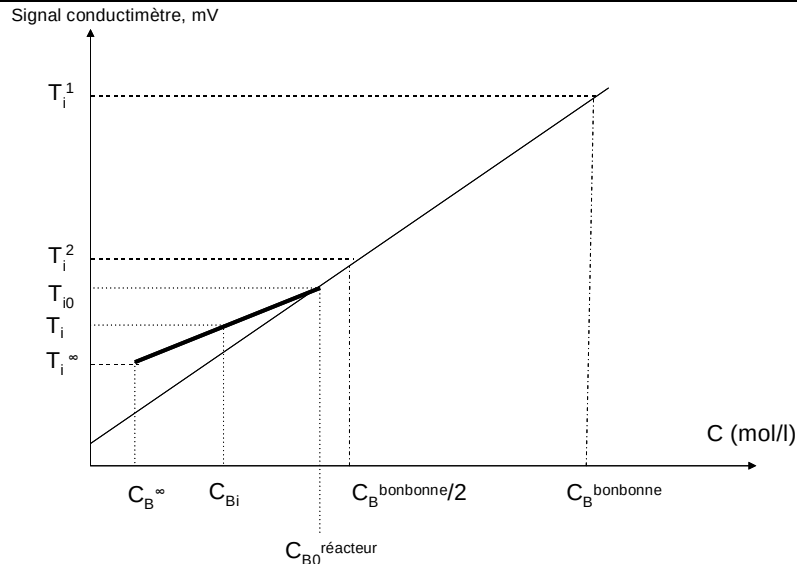
On sait que la sonde indique une valeur proportionnelle à la concentration en soude du milieu.

Tracer, alors, pour chaque sonde sa droite d'étalonnage.

Pour une sonde quelconque i :

Tracer la droite passant par la valeur de la conductivité de l'eau permutée utilisée dans ce TP) et les points

de coordonnées $\left(C_{B,i}^{bonne}, T_1 \right)$ et $\left(C_{B,i}^{bonne}, T_2 \right)$: cf figure ci-dessous



D'autre part, calculer : $C_{B0}^{réacteur} = C_B^0 \cdot \frac{Q_B}{Q_A + Q_B}$

Avec :

Q_A débit volumique d'acétate

d'éthyle Q_B débit volumique de

soude

est très proche du point C_B^1 (autour de 0.1 mole/l)

Remarque: bien sûr, le point $C_{B0}^{réacteur}$ est

- En déduire la valeur T_{i0} qu'indiquerait la sonde plongée dans la solution à $C_{B0}^{réacteur}$.

Relier ce point au point de coordonnées $(C_B^∞, T_i^∞)$: ceci représente la droite d'étalonnage de la

sonde i dans les conditions de la réaction.

Trouver, alors, grâce à cette droite, l'abscisse du point d'ordonnées T_i : c'est la concentration C_{Bi} en soude, en régime permanent dans le réacteur i.

La concentration en acétate d'éthyle s'en déduit sachant qu'il disparaît autant d'acétate d'éthyle que de soude :

$$C_{Ai} = C_{A0} - (C_{B0}^{réacteur} - C_{Bi})$$

Comme A est le réactif limitant, on peut déduire C_{A0} de l'expression :

$$C_{A0} = C_{B0}^{réacteur} - C_B^∞$$

Pour chaque réacteur, déterminer le taux de conversion X_{Ai} de A, tel que : $C_{Ai} = C_{A0} (1 - X_{Ai})$.

- pour chaque réacteur, calculer la valeur théorique du taux de conversion en supposant le réacteur idéal ainsi que le taux de conversion calculé compte tenu de la dispersion dans les réacteurs R3 et R4
- comparer les taux de conversion entre eux (présenter les résultats des taux de conversion - expérimental, théorique avec ou sans tenir compte de la non idéalité- pour chacun des réacteurs