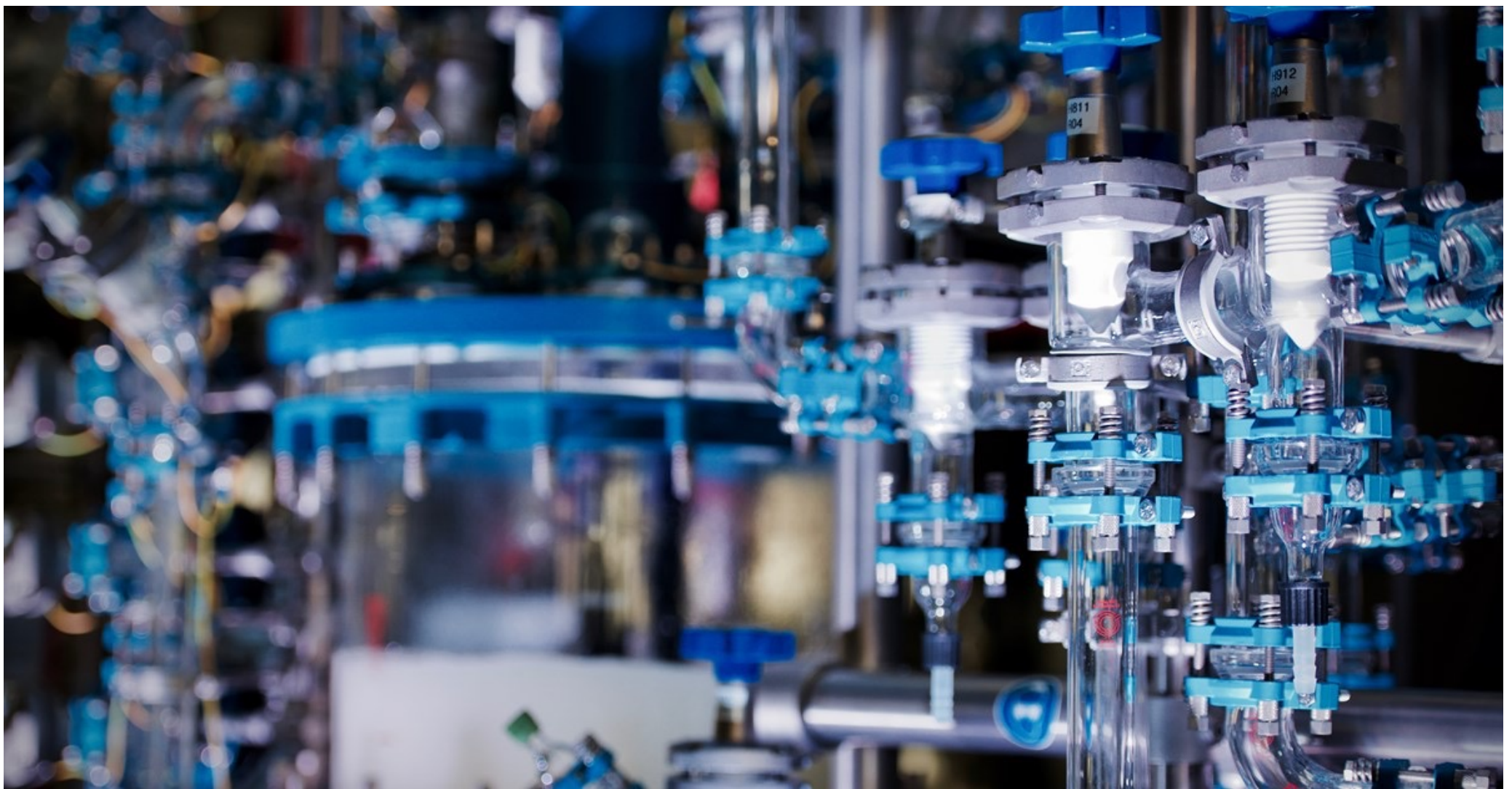


Génie de la réaction chimique

Dr. Thierry Chappuis



Cours 6 et 7

Réactions multiples et sélectivité

Objectif

Dans ce chapitre, vous allez donc apprendre à:

- Décrire le **bilan molaire** d'un schéma de réaction complexe
- Choisir la meilleure technique de réaction pour **maximiser la sélectivité**
- Modéliser un nouveau type de réacteur: le réacteur à membrane

Types de réactions multiples

- **Séries:** $A \rightarrow B \rightarrow C$
- **Parallèles:** $A \rightarrow D,$
 $A \rightarrow U$
- **Indépendentes:** $A \rightarrow B,$
 $C \rightarrow D$
- **Complexes:** $A + B \rightarrow C + D,$
 $A + C \rightarrow E$

Avec les réactions multiples, il faut utiliser les débits molaires ou les concentrations (pas de conversion!).

Sélectivité et rendement

On distingue deux types de sélectivités et de rendement: différentiel et global.

Différentiel

Global

Sélectivité

$$s_{DU} = \frac{R_D}{R_U}$$

$$S_{DU} = \frac{F_D}{F_U}$$

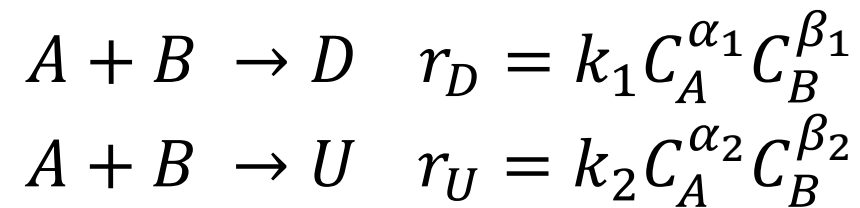
Rendement

$$y_D = \frac{R_D}{-R_A}$$

$$Y_D = \frac{F_D}{F_{A0} - F_A}$$

Exemple 6.1

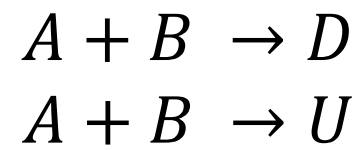
Soit le schéma réactionnel suivant:



Considérer toutes les combinaisons possibles d'ordre de réaction et sélectionner les systèmes réactionnels qui maximisent la sélectivité différentielle $s_{D/U}$.

$$r_D = k_1 C_A^2 C_B^1$$
$$r_U = k_2 C_A^1 C_B^1$$

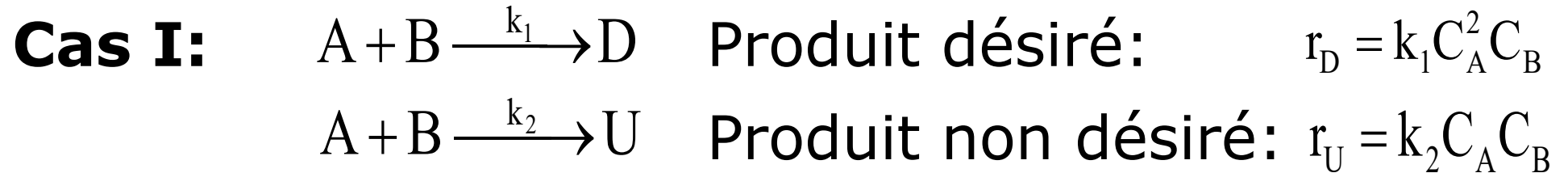
$$r_D = k_1 C_A^1 C_B^1$$
$$r_U = k_2 C_A^1 C_B^2$$



$$r_D = k_1 C_A^1 C_B^1$$
$$r_U = k_2 C_A^2 C_B^2$$

$$r_D = k_1 C_A^2 C_B^1$$
$$r_U = k_2 C_A^1 C_B^2$$

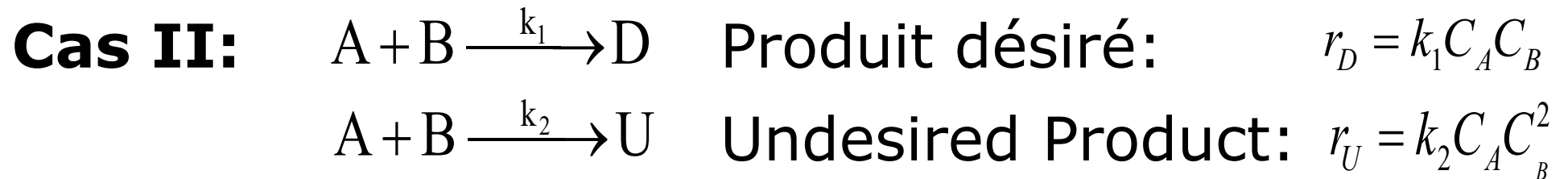
Sélectivité et rendement



$$S_{D/U} = \frac{R_D}{R_U} = \frac{k_1 C_A^2 C_B}{k_2 C_A C_B} = \frac{k_1}{k_2} C_A$$

Afin de maximiser la sélectivité de D, il faut maintenir A à une concentration aussi élevée que possible: utilisez un **réacteur batch** ou un **réacteur continu tubulaire**. Pas de dilution et haute pression (si réaction en phase gazeuse)

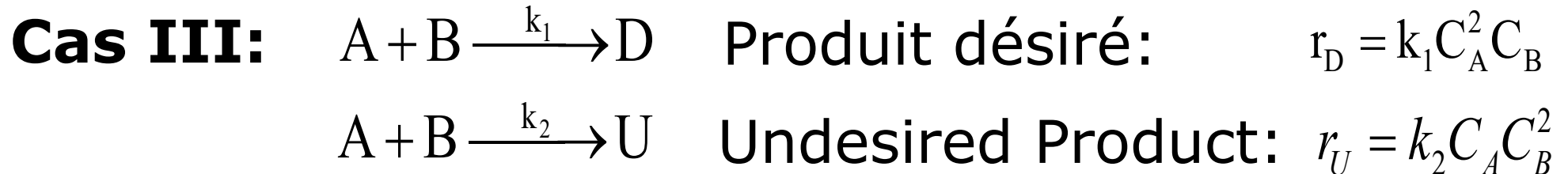
Sélectivité et rendement



$$S_{D/U} = \frac{R_D}{R_U} = \frac{k_1 C_A C_B}{k_2 C_A C_B^2} = \frac{k_1}{k_2} \frac{1}{C_B}$$

Afin de maximiser la sélectivité de D, il faut maintenir B à une concentration aussi faible que possible: utilisez un **CSTR** ou un **ou un réacteur tubulaire** avec un taux de recyclage élevé.

Sélectivité et rendement

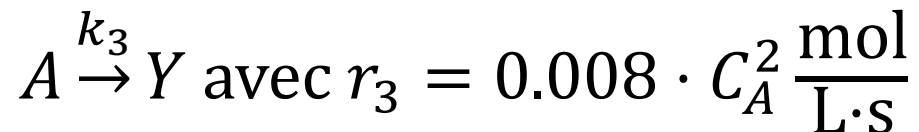
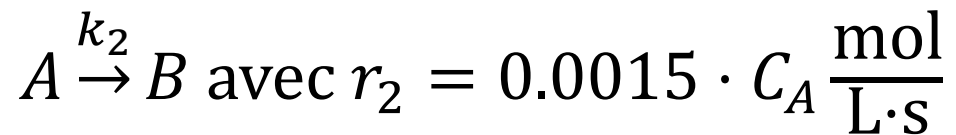
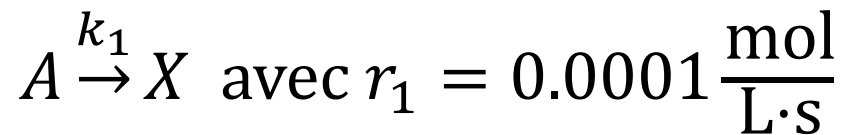


$$S_{D/U} = \frac{R_D}{R_U} = \frac{k_1 C_A^2 C_B}{k_2 C_A C_B^2} = \frac{k_1 C_A}{k_2 C_B}$$

Afin de maximiser la sélectivité de D, il faut maintenir A à une concentration aussi élevée que possible et B à une concentration aussi faible que : utilisez un **réacteur semi-batch** ou un **ou un réacteur à membrane**.

Exemple 6.2

Le réactif A se décompose dans trois réactions simultanées pour former trois produits dont un seul est désiré, B. Ces réactions en phases gazeuses sont appelées réactions de Tambouze:



Exemple 6.2

Les constantes de vitesse à 300 K sont données. Les énergies d'activation sont $E_1=10000$ kcal/mol, $E_2=15000$ kcal/mol et $E_3=20000$ kcal/mol.

Pour une concentration entrante de A de 0.4 mol/L et un débit volumique de 2 L/s, quel type de réacteur sera le plus approprié pour une sélectivité maximale?

Exemple 6.2

1. Explorer $s_{B/XY}$ en fonction de CA entre 0 et 0.4 mol/L
2. Déterminer la manière optimale de conduire la réaction pour obtenir une conversion de 90 %
3. Dimensionner le ou les réacteurs et simuler pour confirmer que votre hypothèse est correcte.

Exemple 6.2 (solution)

La sélectivité différentielle de B par rapport à X et Y est donnée par:

$$S_{B/XY} = \frac{R_B}{R_X + R_Y}$$

Lorsqu'on trace le graphique de $S_{B/XY} = f(C_A)$, on constate que la courbe passe par un maximum en $C_A = 0.112 \text{ mol/L}$.

Exemple 6.2 (solution)

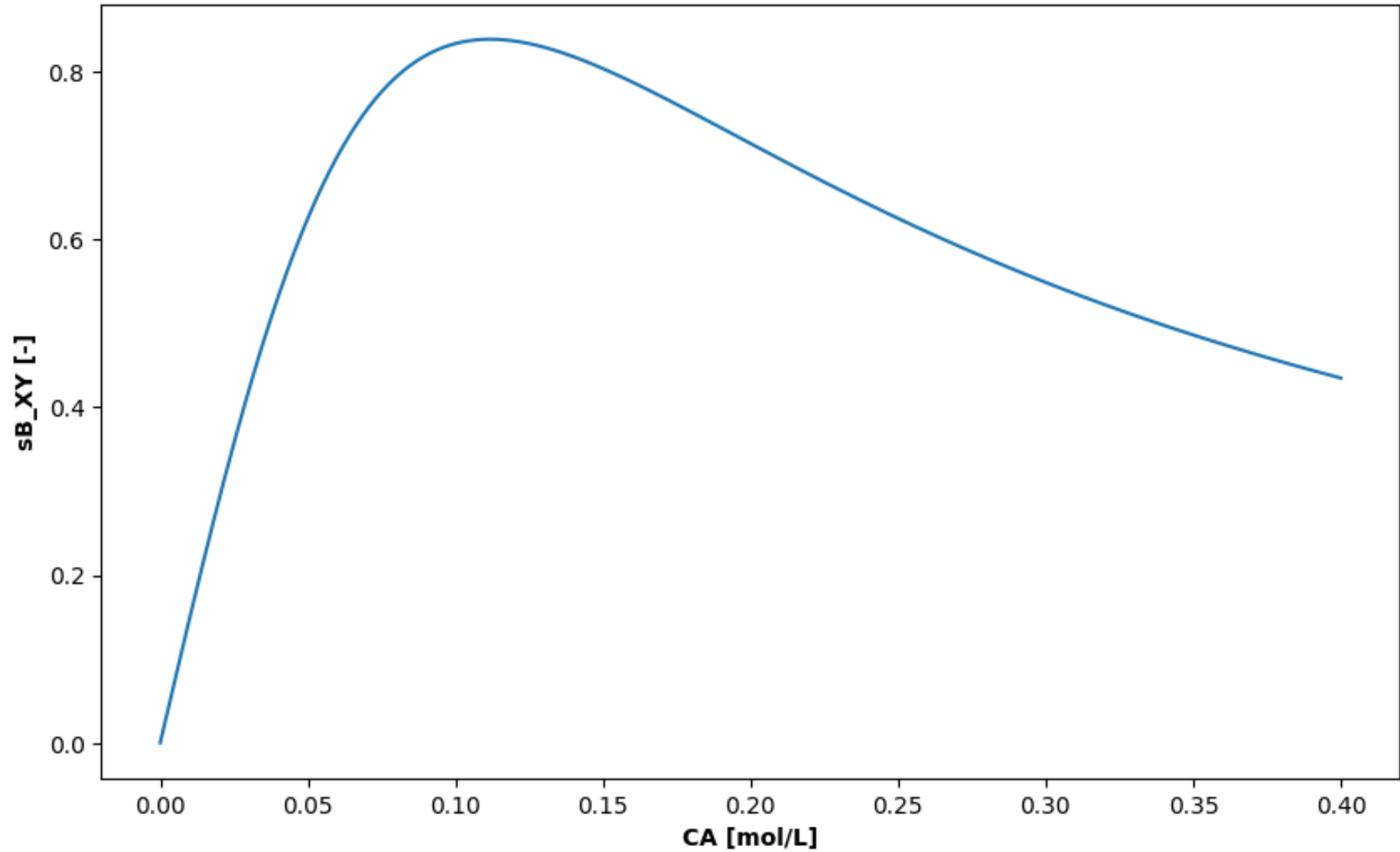
On peut également localiser ce maximum en calculant la dérivée de S_{BXY} par rapport à C_A . Il vient:

$$\frac{dS_{B/XY}}{dC_A} = 0 = \frac{k_2[k_1 + k_3C_A^*] - k_2C_A^*[2k_3C_A^*]}{[k_1 + k_3C_A^{*2}]^2}$$

D'où, en égalant le numérateur à zéro:

$$C_A^* = \sqrt{\frac{k_1}{k_3}} = 0.112 \text{ mol/L}$$

Exemple 6.2 (solution)



Exemple 6.2 (solution)

En remplaçant C_A^* dans l'équation pour $S_{B/XY}$, il vient:

$$S_{B/XY} = \frac{k_2}{2\sqrt{k_1 k_3}} = 0.84$$

Le volume du réacteur CSTR nécessaire pour atteindre ce maximum de sélectivité est :

$$V = \dot{V} \cdot \frac{C_{A0} - C_A^*}{k_1 + k_2 C_A^* + k_3 C_A^{*2}} = 1564 \text{ L}$$

Exemple 6.2 (solution)

Comment la sélectivité dépend-elle de la température?

En remplaçant chaque k_i (où $i \in \{1,2,3\}$) par la relation l'équation d'Arrhenius correspondante, il vient:

$$S_{B/XY} = \frac{k_2}{2\sqrt{k_1k_3}} = \frac{A_2}{2\sqrt{A_1A_3}} \cdot \exp\left[\frac{\frac{E_1 + E_3}{2} - E_2}{RT}\right]$$

Exemple 6.2 (solution)

La conversion correspondant à C_A^* est de 0.72. Il s'agit du taux de conversion que nous voulons maintenir dans un réacteur CSTR afin de maximiser la conversion.

Le débit molaire de B à la sortie du réacteur tubulaire est de:

$$F_B = \tau k_2 C_A^* \dot{V} = 0.26 \text{ mol/s}$$

Exemple 6.2 (solution)

Les débits molaires de X et Y à la sortie du réacteur tubulaire valent:

$$F_X = \tau k_1 \dot{V} = 0.16 \text{ mol/s}$$
$$F_Y = \tau k_3 C_A^{*2} \dot{V} = 0.16 \text{ mol/s}$$

On a donc une sélectivité globale et un rendement de:

$$S_{B/XY} = \frac{F_B}{F_X + F_Y} = 0.84$$
$$Y_{B/A} = \frac{F_B}{F_{A0} - F_A} = 0.46$$

Exemple 6.2 (Solution)

A la sortie du réacteur CSTR dimensionné à l'exercice 5.2, on désire utiliser un réacteur tubulaire pour pousser la conversion jusqu'à 90 %.

- Quelle sera la taille du réacteur tubulaire à utiliser?
- Quelle sera la sélectivité globale de B par rapport à X et Y à la sortie de ce réacteur tubulaire?

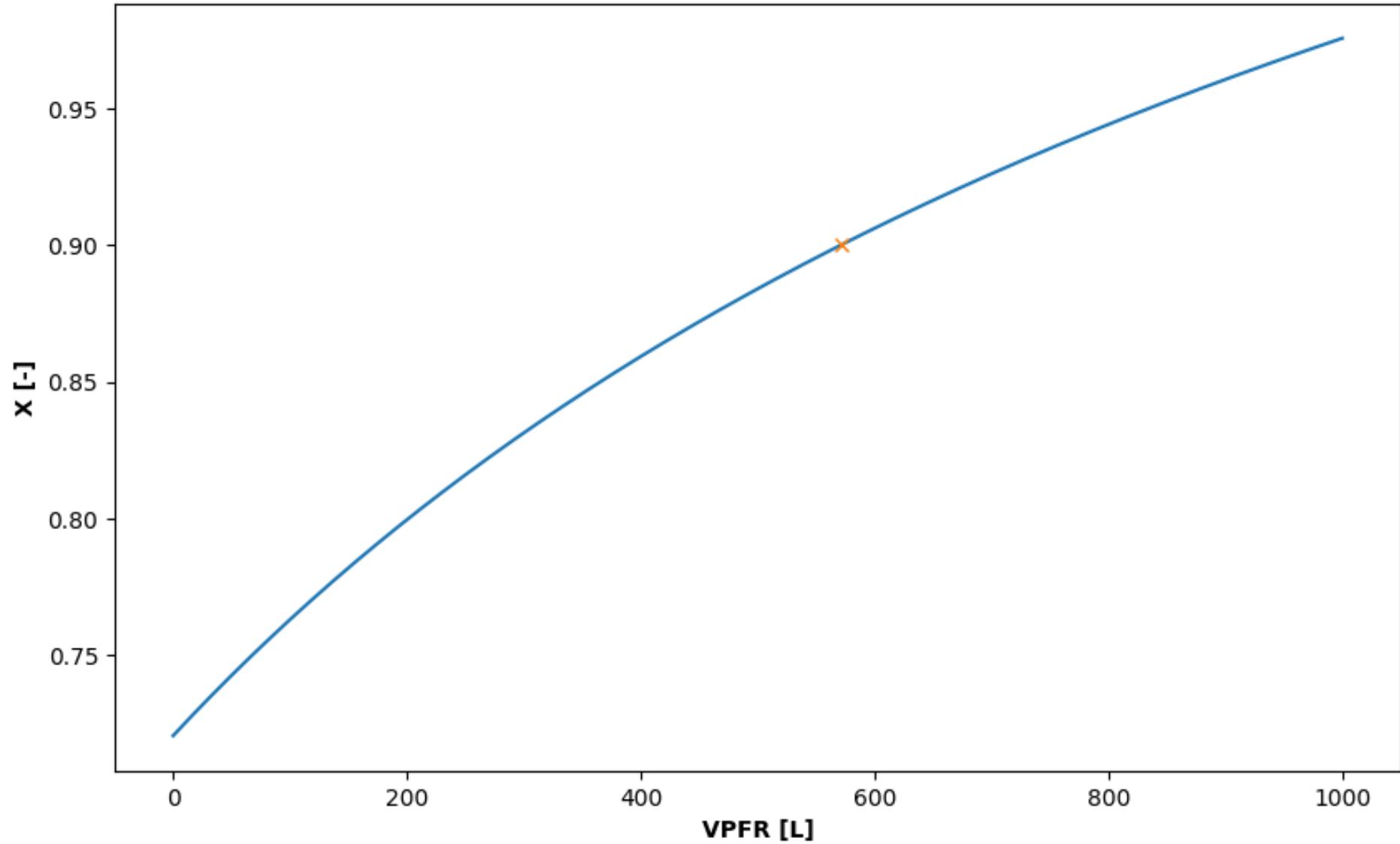
Exemple 6.2 (Solution)

La correction Python disponible à l'adresse <https://bit.ly/3IXwSFn> utilisent les débits molaires à la sortie du réacteur CSTR comme conditions initiales.

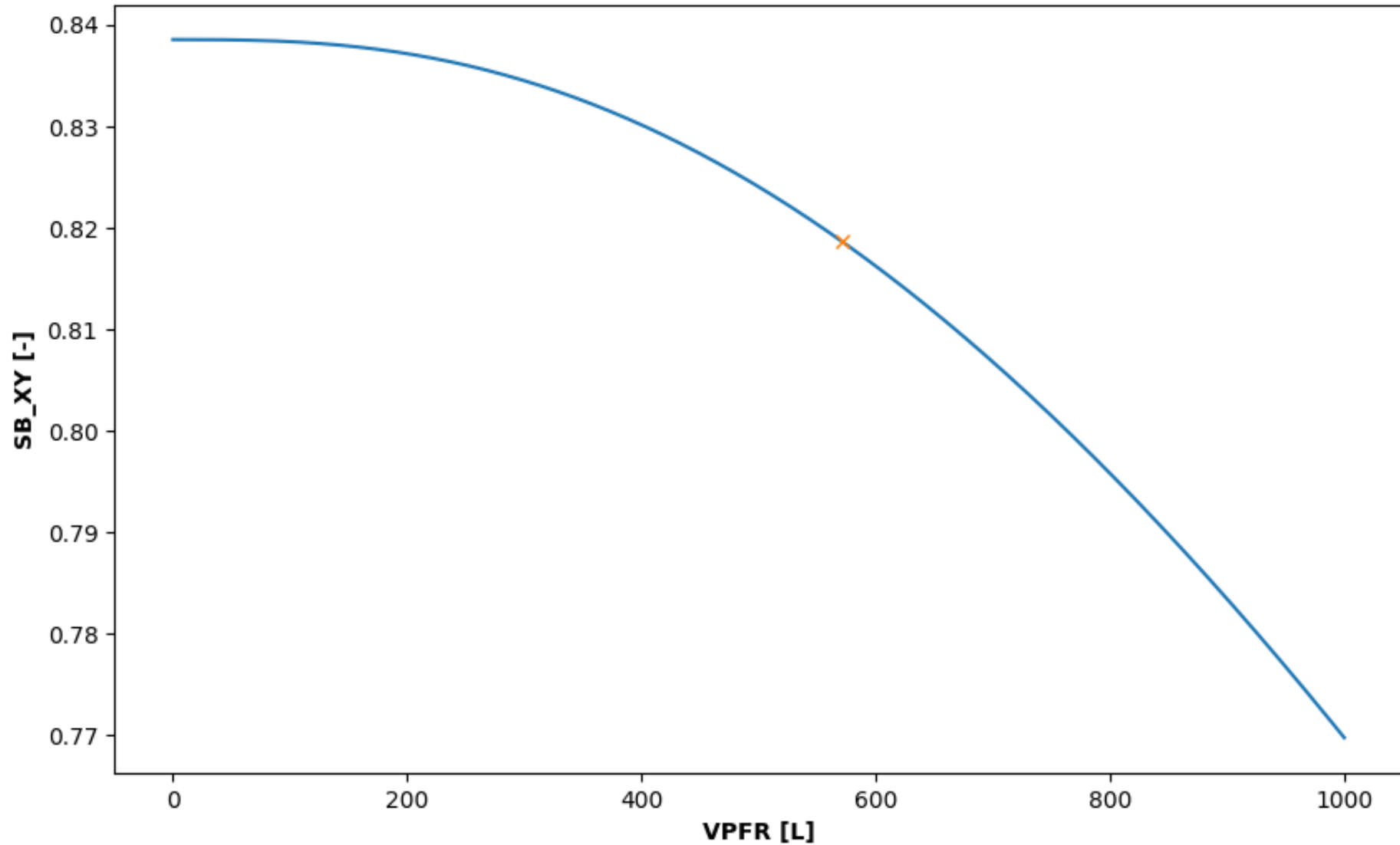
On trouve un volume de 571 L pour pousser la conversion de 72 % à 90 % avec un réacteur PFR.

La sélectivité SB/XY à la sortie du réacteur PFR est légèrement inférieure à 81.9 %.

Exemple 6.2 (Solution)



Exemple 6.2 (Solution)



Exemple 6.2 (solution)

Cas I: si $\frac{E_1+E_3}{2} < E_2$

Réalisez la réaction à la plus haute température possible avec le matériel à disposition et faites attention aux réactions secondaires qui peuvent apparaître.

Cas II: si $\frac{E_1+E_3}{2} > E_2$

Réaliser la réaction à la plus basse température possible, tout en faisant attention à concerver une conversion acceptable.

Exemple 6.2 (solution)

L'application numérique nous donne:

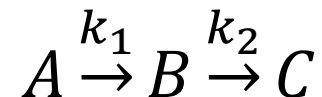
$$\frac{E_1 + E_3}{2} = E_2$$

La température n'a donc pas d'influence, dans cet exemple précis, sur la sélectivité différentielle.

Réactions en série

Exemple 6.3

On considère la réaction élémentaire suivante en phase liquide:



Qui est réalisée dans un réacteur batch. La réaction est chauffée très rapidement jusqu'à la température de réaction, puis maintenue à cette température jusqu'à la fin du procédé.

On suppose que les réactions sont d'ordre 1, $C_{A0} = 2M$, $k_1 = 0.5 h^{-1}$ et $k_2 = 0.2 h^{-1}$.

Exemple 6.3

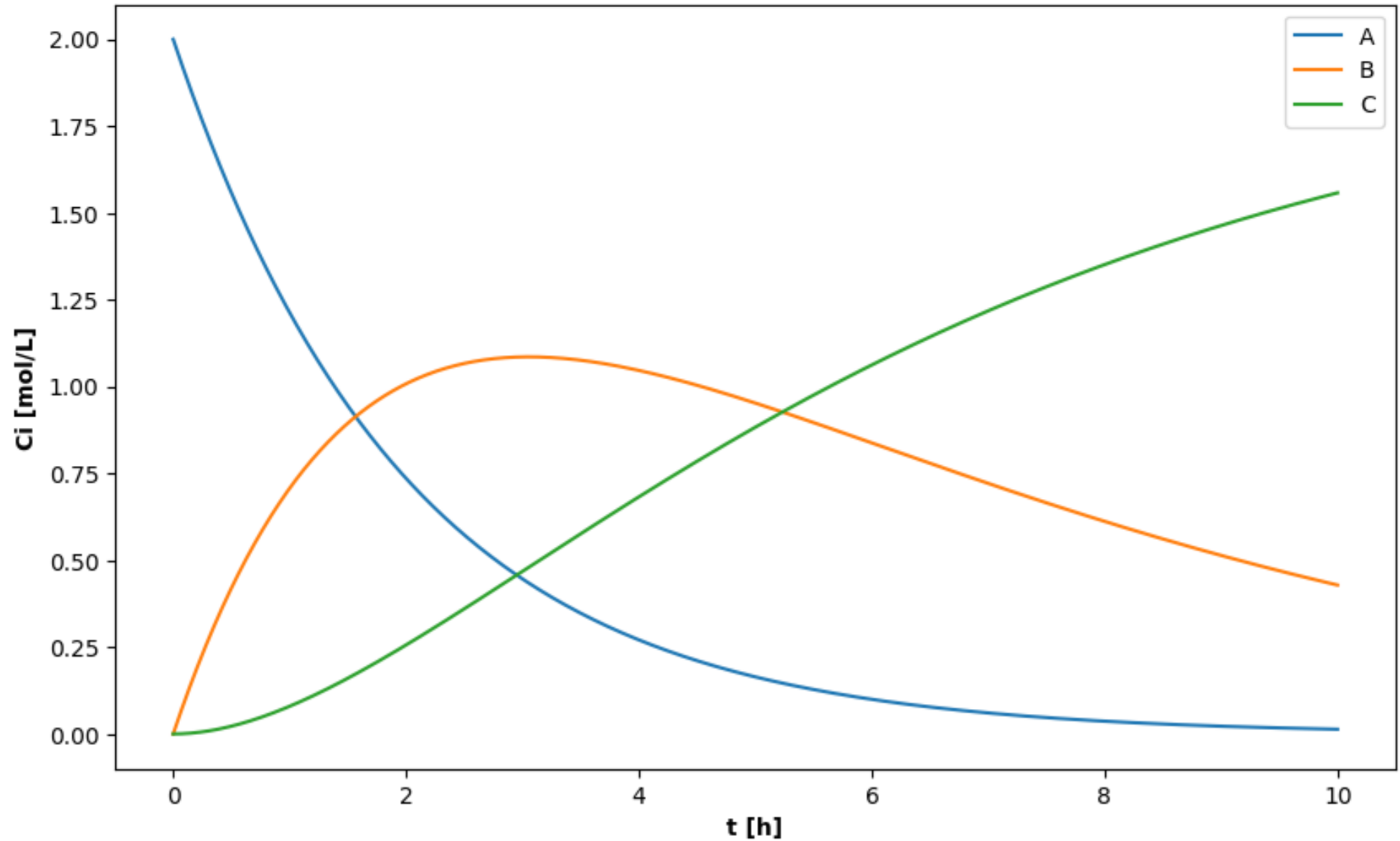
On vous demande de répondre aux questions suivantes:

- Tracer les profils des concentrations de A, B et C en fonction du temps et analysez ces profils.
- Calculer après combien de temps il est raisonnable d'arrêter (quencher) la réaction.
- Quels sont la sélectivité et le rendement à la fin de la réaction?

Exemple 6.3 (solution numérique)

La solution numérique de cet exemple est disponible à l'adresse <https://bit.ly/4a8sdMP>.

Exemple 6.3 (solution numérique)



Exemple 6.3 (solution analytique)

On réécrit les équations sous la forme suivante:

Réaction 1: $A \xrightarrow{k_1} B$ avec $r_1 = k_1 C_A$

Réaction 2: $B \xrightarrow{k_2} C$ avec $r_2 = k_2 C_B$

Un bilan molaire partiel sur A donne:

$$\frac{dC_A}{dt} = R_A = -k_1 C_A$$

Puis, en intégrant:

$$C_A = C_{A0} e^{-k_1 t}$$

Exemple 6.3 (solution analytique)

Un bilan molaire partiel sur B donne:

$$\frac{dC_B}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_B$$

Qu'il est possible de réécrire, en remplaçant C_A :

$$\frac{d(C_B e^{k_2 t})}{dt} = k_1 C_{A0} e^{(k_2 - k_1)t}$$

En intégrant avec la condition $C_B = 0$ à $t = 0$, il vient:

$$C_B = k_1 C_{A0} \left[\frac{(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})}{k_2 - k_1} \right]$$

Exemple 6.3 (solution analytique)

Puis, la concentration de C se calcule de la manière suivante:

$$C_C = C_{A0} - C_A - C_B$$

Exemple 6.3 (solution analytique)

En regardant le profil de C_B par rapport au temps, on constate que C_B passe par un **maximum** à un temps t de **3.05 h**. Pour trouver ce maximum, il suffit de dériver C_B par rapport au temps. On trouve:

$$\frac{dC_B}{dt} = 0 = \frac{k_1 C_{A0}}{k_2 - k_1} \cdot [-k_1 e^{-k_1 t} + k_2 e^{-k_2 t}]$$

Puis

$$t_{max} = \frac{1}{k_2 - k_1} \ln \left(\frac{k_2}{k_1} \right) = 3.05 \text{ h}$$

Exemple 6.3 (solution analytique)

Il convient donc d'arrêter la réaction après 3.05 h, lorsque la concentration de B est maximale.

Les concentrations de A, B et C après 3.05 h sont:

$$C_A = 0.44 \text{ mol/L}$$

$$C_B = 1.07 \text{ mol/L}$$

$$C_C = 0.49 \text{ mol/L}$$

La sélectivité globale de B par rapport à C est 2.2.

Exemple 6.3 (solution analytique)

- Déterminer les équations décrivant les concentrations à la sortie d'un réacteur CSTR en fonction de C_{A0} , τ et des constantes de vitesse.
- Déterminer la valeur du temps de séjour qui maximise la concentration du produit B.

Réactions complexes

Exemple 6.4

On considère les **réactions en phase gazeuse suivantes** où C est le produit désiré:



Ces réactions sont réalisées dans un réacteur tubulaire muni d'un lit fixe catalytique. L'alimentation est équimolaire en A et B, le débit molaire de A à l'entrée est de 10 mol/min et le débit volumique est de 100 L/min. La masse totale de catalyseur dans le lit fixe est de 1000 kg. La concentration totale à l'entrée du réacteur est de 0.2 mol/L.

Exemple 6.4

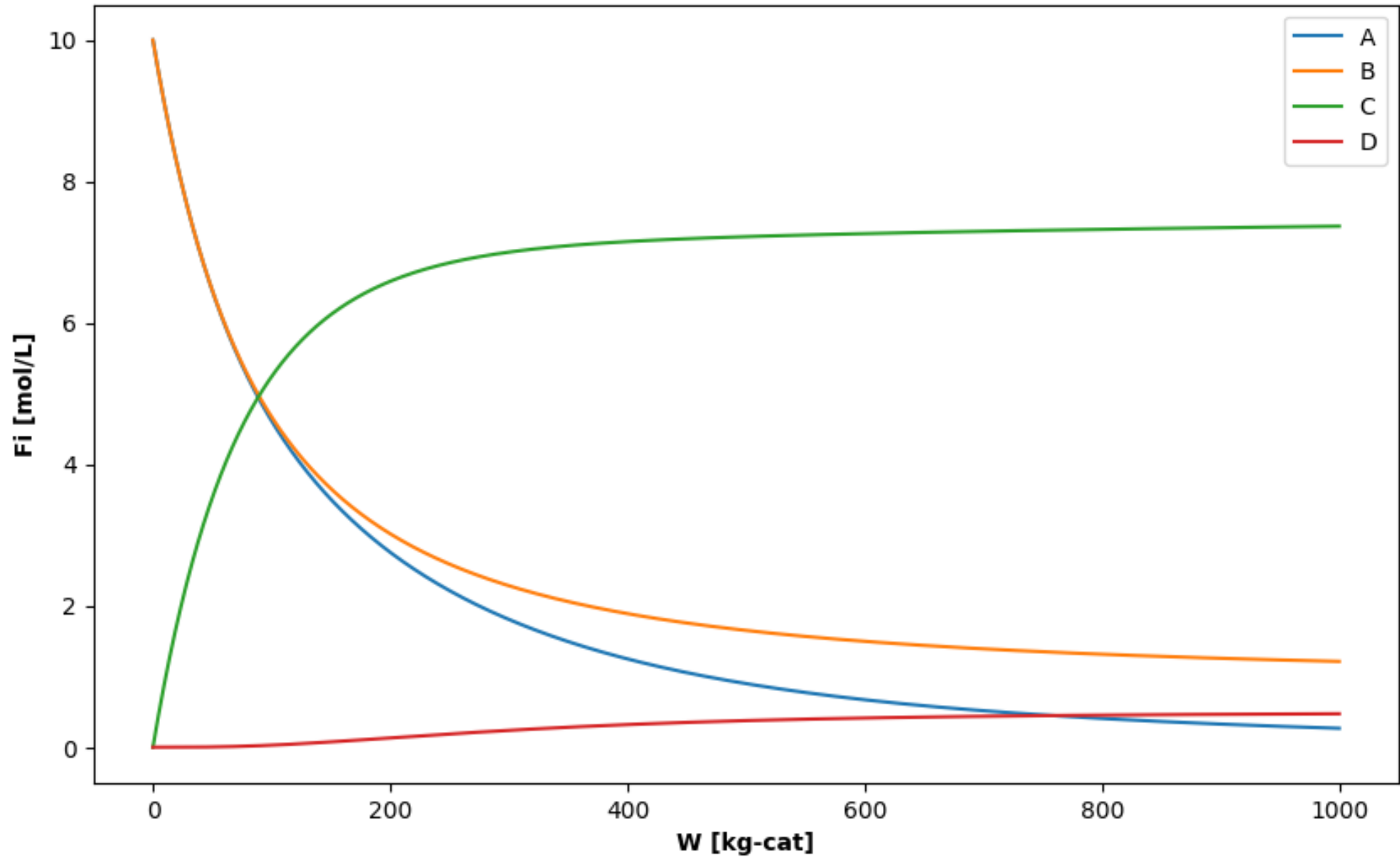
Analyser la conduite de cette réaction du point de vue de la sélectivité de C par rapport à D, et du point de vue de la production de C.

On suppose qu'il n'y a pas de perte de charge dans le réacteur.

Exemple 6.4

La solution est disponible à l'adresse
<https://bit.ly/49am3L3>

Exemple 6.4 (solution)



Exemple 6.4 (solution)

