

Chapitre III

Optimisation de la conversion, combinaison des réacteurs idéaux

III.1. Comparaison des performances des réacteurs idéaux

Le type de réacteur sélectionné pour une application influencera la rentabilité du procédé. A partir des motifs élémentaires à base de réacteurs idéaux : réacteur fermé (RF) et continu (réacteurs agité ouvert (RAC) et réacteur en écoulement piston (RP)), des systèmes plus élaborés peuvent être construits par l'association de plusieurs réacteurs idéaux en série ou en parallèle et par des réacteurs à recyclage.

Ce chapitre a pour objectif de comparer les performances des différentes combinaisons et de choisir le type d'appareils fournissant une conversion optimale en se basant sur la taille du réacteur. Cette optimisation se fera en régime permanent et en marche isotherme.

III.1.1. Influence du mode de fonctionnement (discontinu (RF) ou continu (RP))

Le réacteur fermé (RF) est utilisé pour les petites productions, ses performances sont identiques à celles du réacteur piston continu en l'absence de dilatation. Il suffit d'identifier le temps de séjour « t_s » au temps de passage $\tau = V_R/Q_0$ (voir équations (II.9) et (II.24), §II.2.1.1.2 et § II.2.3.1.2 respectivement) :

$$t_s = \tau = C_0 \int_{x_e}^{x_s} \frac{dx}{r}$$

Les mêmes volumes de réacteurs seront donc nécessaires pour effectuer une opération donnée. Toutefois, si l'on considère des opérations à long terme, le volume du réacteur batch devra être augmenté puisqu'il existe un inconvénient majeur lié à son fonctionnement discontinu. En effet, lors d'une opération en RF, la réaction est conduite selon une séquence répétitive comprenant le temps de réaction « t_R » égal au temps de séjour « t_s », et une période d'arrêt t_0 subdivisée en un temps de décharge, de nettoyage et de préparation de la charge suivante. Le temps de cette opération est appelé « cuvée » ($t_{cuvée} = t_T = t_s + t_m$). Par conséquent, pour une production donnée, les performances du RP sont meilleures que celles du RF.

III.1.1.1. Exemple d'application

Soit à traiter un débit $Q = 10 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ de solution contenant un réactif-clé A pur suivant une réaction isotherme de premier ordre ($k = 4 \text{ h}^{-1}$) sans dilatation : $A \rightarrow \text{produits}$

Comparer les volumes des réacteurs idéaux batch, RP et RAC pour obtenir un taux de conversion $X_A = 0,99$ si le temps mort du réacteur batch est estimé à 0,35h.

Solution

- **Volume du réacteur batch (V_{Rbatch})**

$$t_s = C_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A(X_A)} = \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{k(1 - X_A)}$$

$$t_s = -\frac{1}{k} \ln(1 - X_A) \Big|_0^{X_A} \Rightarrow t_s = 1,15h$$

D'où le temps total correspondant au temps de la cuvée est égal à :

$$t_T = t_s + t_m \Rightarrow t_T = 1,5h$$

Le nombre de cuvées pouvant être réalisées par jour est $24h/1,5h = 16$ cuvées

$V_{cuvée} = V_{Rbatch} = V_T$ à traiter par jour/nombre de cuvées par jour

$$V_T = Q \cdot 24h = 240 \text{ m}^3$$

Soit :

$$V_{Rbatch} = 15 \text{ m}^3$$

- **Volume du réacteur piston (V_{RP})**

$$\tau_P = \frac{V_{RP}}{Q_0} = C_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A(X_A)} = \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{k(1 - X_A)} = -\frac{1}{k} \ln(1 - X_A) \Big|_0^{X_A} = 1,15h$$

Soit :

$$V_{RP} = \tau_P Q_0 = 11,5 \text{ m}^3$$

- **Volume du réacteur agité continu (V_{RAC})**

$$\tau_A = \frac{C_{A0} X_A}{-r_A(X_A)} = \frac{X_A}{k(1 - X_A)} = 24,75h$$

Soit :

$$V_{RAC} = \tau_A Q_0 = 247,5 \text{ m}^3$$

Les performances du réacteur piston sont meilleures par rapport à celles du réacteur batch et le réacteur agité continu.

III.1.2. Comparaison des Réacteurs RAC et RP. Influence de l'ordre de la réaction

Pour une application donnée, les tailles respectives des réacteurs continus dépendront du taux de conversion et de la forme de l'équation cinétique.

Soit la réaction isotherme d'ordre n : $A \rightarrow$ produits, de cinétique d'ordre n ($-r_A = kC_A^n$). Les temps de passage τ_p et τ_A respectivement pour le réacteur piston (RP) et le réacteur agité continu (RAC), pour atteindre une conversion donnée X_A , sont donnés par :

- **Réacteur piston (RP)**

$$\tau_p = C_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A} = C_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{kC_{A0}^n \frac{(1 - X_A)^n}{(1 + \varepsilon_A X_A)^n}}$$

- **Réacteur agité continu (RAC)**

$$\tau_A = \frac{C_{A0} X_A}{-r_A} = \frac{C_{A0} X_A}{kC_{A0}^n \frac{(1 - X_A)^n}{(1 + \varepsilon_A X_A)^n}}$$

$$\tau_A = \frac{1}{kC_{A0}^{n-1}} X_A \left(\frac{1 + \varepsilon_A X_A}{1 - X_A} \right)^n \quad (\text{III.2})$$

Tel que :

La masse volumique n'est pas constante ($\rho \neq C^{ste}$) et $\beta = \frac{TP_0}{T_0P} = 1$

$$C_A = \frac{F_A}{Q} = C_{A0} \frac{(1 - X_A)}{(1 + \varepsilon_A X_A)}$$

$$C_A = \frac{F_A}{Q} = C_{A0} \frac{(1 - X_A)}{(1 + \varepsilon_A X_A)}$$

avec : $\varepsilon_A = \varepsilon \frac{F_{A0}}{F_0(-\alpha_A)}$ et $\varepsilon = \frac{\Delta\alpha}{1 + I}$

En divisant les équations (III.1) et (III.2), on obtient

$$\frac{kC_{A0}^{n-1}\tau_A}{kC_{A0}^{n-1}\tau_p} = \frac{\left[X_A \left(\frac{1 + \varepsilon_A X_A}{1 - X_A} \right)^n \right]}{\int_0^{X_A} \left(\frac{1 + \varepsilon_A X_A}{1 - X_A} \right)^n dX_A} \quad (III.3)$$

Avec une masse volumique constante ($\rho = C^{ste}$, $\beta = 1$ et $\varepsilon_A = 0$)

L'équation (III.3) devient après intégration :

$$\frac{kC_{A0}^{n-1}\tau_A}{kC_{A0}^{n-1}\tau_p} = \frac{\left[\frac{X_A}{(1 - X_A)^n} \right]}{\left[\frac{(1 - X_A)^{1-n} - 1}{n - 1} \right]}, \quad (n \neq 1) \quad (III.4)$$

$$\frac{kC_{A0}^{n-1}\tau_A}{kC_{A0}^{n-1}\tau_p} = \frac{\left(\frac{X_A}{1 - X_A} \right)}{-\ln(1 - X_A)}, \quad (n = 1) \quad (III.5)$$

$$\frac{\tau_A}{\tau_p} = 1, (n = 0) \Rightarrow \frac{V_A}{V_p} = 1, \text{ les performances du RP sont similaires à celles de RAC}$$

Ces équations sont représentées sur la Figure III.1 ci-dessous (rapports des temps de passage des réacteurs RAC et RP en fonction de $(1 - X_A)$) pour une comparaison rapide des performances des réacteurs RP et RAC.

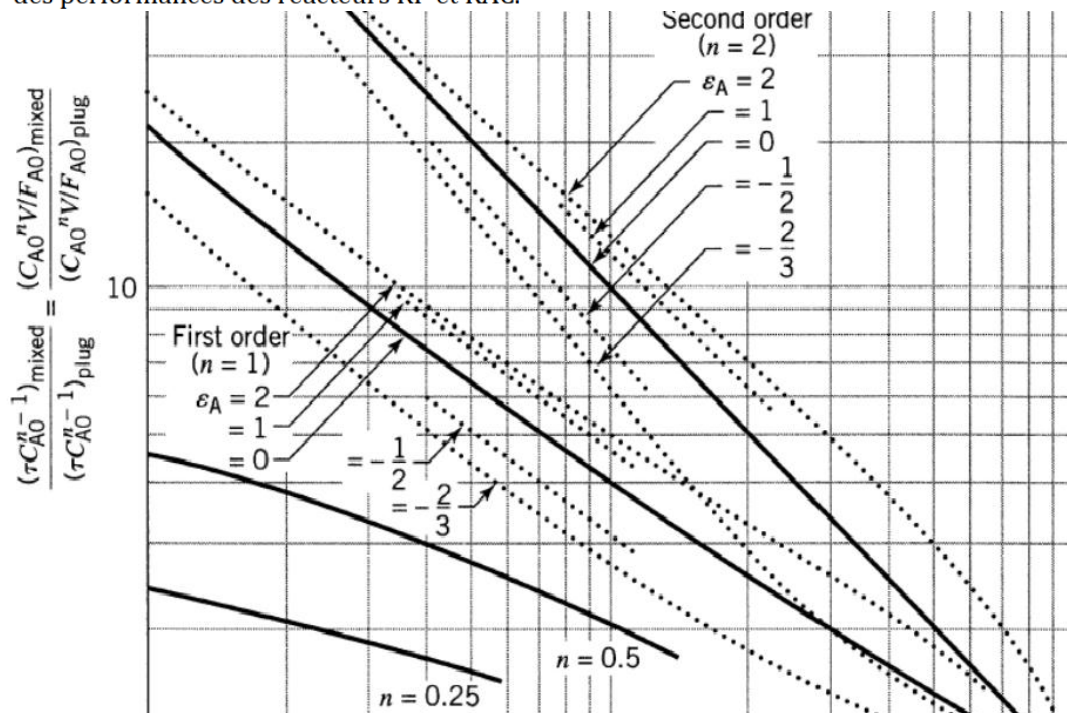


Figure III.1 : Comparaison des performances des réacteurs idéaux RP et RAC pour une réaction d'ordre n. La courbes pleines correspondent à $\rho = C^{ste}$ ($\varepsilon_A = 0$)

Si l'on traite de mêmes quantités d'alimentation dans le RAC et dans le RP, le rapport :

$$\frac{\tau_A}{\tau_p} = \frac{V_A}{V_p}$$

Pour une réaction d'ordre positive, le RAC est toujours plus grand que le RP. Le rapport des volumes augmente avec l'ordre de la réaction.

Lorsque X_A est faible, les performances des réacteurs sont légèrement affectées. Par contre, le rapport des volumes augmente à X_A élevée.

- **nombre adimensionnel de Damköhler « Da »**

Les relations (équations (III.1) et (III.2)) font apparaître le nombre adimensionnel de Damköhler « Da » :

$$Da = kC_{A0}^{n-1}\tau$$

$$\frac{Da_A}{Da_p} = 1 \quad (n = 0) \Rightarrow \frac{\tau_A}{\tau_p} = \frac{V_A}{V_p} = 1 \Rightarrow V_A = V_p$$

Une détermination graphique rapide des performances de ces réacteurs idéaux est représentée sur la Figure III.2 ci-dessous (f_A en fonction des rapports Da_A/Da_p). Cette figure montre que pour une fraction résiduelle f_A donnée à $\rho = C^{ste}$ ($\varepsilon_A = 0$), le rapport Da_A/Da_p augmente avec l'augmentation de ε pour $n = 1$ et $n = 2$ par exemple.

$$RP : Da_p = kC_{A0}^{n-1}\tau_p$$

$$RAC : Da_A = kC_{A0}^{n-1}\tau_A$$

Soit $f_A = 1 - X_A$: fraction résiduelle de A

$$Da_p = \int_{f_A}^1 \frac{(1 + \varepsilon_A - \varepsilon_A f_A)^n}{f_A^n} df_A \text{ et } Da_A = \frac{(1 - f_A)(1 + \varepsilon_A - \varepsilon_A f_A)^n}{f_A^n}$$

Dans un milieu indilatable ($\rho = C^{ste}$, $\beta = 1$ et $\varepsilon_A = 0$), les équations (III.4) et (III.5) s'écrivent respectivement :

$$\frac{Da_A}{Da_p} = (n - 1) \frac{1 - f_A}{f_A - f_A^n}, \quad (n \neq 1) \tag{III.6}$$

$$\frac{Da_A}{Da_p} = -\frac{1 - f_A}{f_A \ln f_A}, \quad (n = 1) \tag{III.7}$$

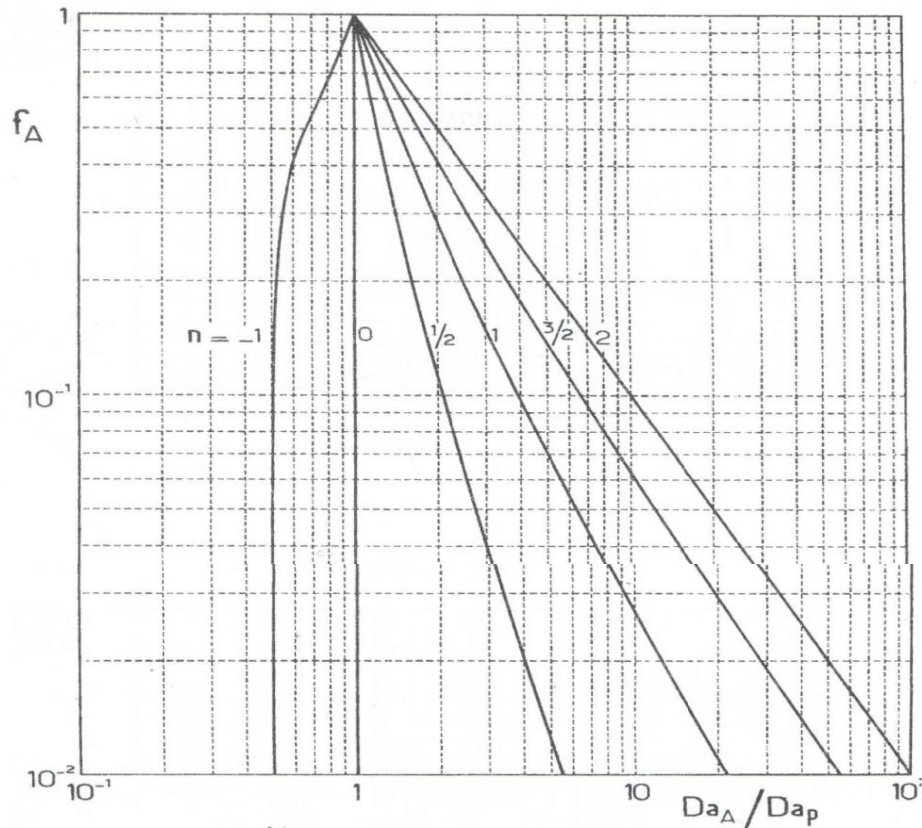


Figure III.2 : Comparaison des performances des réacteurs idéaux RP et RAC (f_A en fonction de Da_A/Da_p) pour une réaction d'ordre n à $\rho = C^{ste}$ ($\varepsilon_A = 0$)

III.1.2.1. Exemple d'application

Comparer les performances des réacteurs idéaux RAC et RP pour une conversion de A égale à 0,98 à $\rho = C^{ste}$ ($\varepsilon_A = 0$), pour une réaction $A \rightarrow$ produits ($-r_A = kC_A^n$) dans les cas suivants : $n = 2$, $n = 1$ et $n = 0$.

Solution

- $n = 2$

$f_A = 1 - X_A = 0,02$

A partir de l'équation (III.6) on obtient :

$$\frac{Da_A}{Da_p} = \frac{1}{f_A} = 50 \rightarrow \tau_A = 50 \tau_p \rightarrow V_A = 50 V_p$$

$$-r_A = kC_A C_B = (kC_{B0})C_A = k' C_A \quad \text{quand } M \gg 1$$

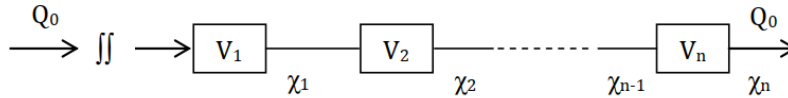
Sur la Figure III.1 et en terme de réactif limitant A, les performances des réacteurs RP et RAC déterminées à partir rapport des volumes de ces réacteurs sont données par la région comprise entre les courbes de premier et second ordre.

III.2. Association de réacteurs continus

III.2.1. Formulation générale

III.2.1.1. Association en série

Soit la série de « n » réacteurs de même type associés en série suivante :



Le débit Q_0 dans l'état de référence est commun à tous les réacteurs : $Q_i = Q_0 = C^{ste}$, $\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_n$: l'avancement de la réaction à la sortie du réacteur 1, 2, ..., n. Le volume total de la série V_R est la somme des volumes partiels :

$$V_R = \sum_{i=1}^n V_i$$

Le temps de passage total « τ » de la série :

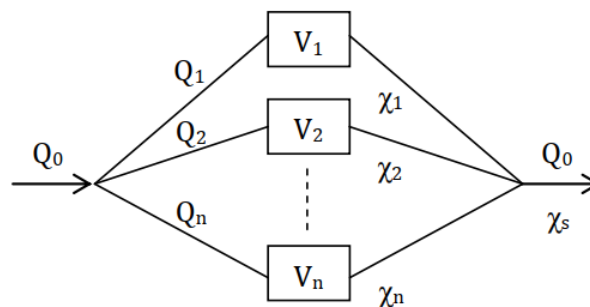
$$\tau = \frac{V_R}{Q_0}$$

$$\tau = \frac{\sum_{i=1}^n V_i}{Q_0} = \sum_{i=1}^n \tau_i$$

Dans l'association en série, chaque réacteur de la cascade fait progresser l'avancement de la réaction. Ajouter des réacteurs en série n'accroît pas la capacité de production mais permet d'augmenter le temps de passage, donc la conversion.

III.2.1.2. Association en parallèle

Soit l'association de « n » réacteurs continus de même type en parallèle suivante :



$$Q_0 = \sum_{i=1}^n Q_i$$

Dans cette association, le fonctionnement optimal (c-à-d $\chi_{s\text{opt}}$ le plus élevé possible) est obtenu lorsque le temps de passage est le même dans chaque branche ($\tau_1 = \dots = \tau_n$). Si les τ_i sont égaux, les conversions (ou avancements) sont aussi égales et égales à la conversion de sortie ($\chi_i = \chi_s$). Ce qui revient à choisir une bonne répartition des débits dans chaque branche.

Démonstration

Soit à mettre en œuvre une réaction isotherme d'ordre 1 : $A \rightarrow$ produits (sans dilatation)

Bilan de matière à la sortie de chaque réacteur :

$$F_{p1} = F_0\chi_1 = Q_1C_0\chi_1 = \alpha Q_0C_0\chi_1$$

$$F_{p2} = F_0\chi_2 = Q_2C_0\chi_2 = (1-\alpha)Q_0C_0\chi_2$$

A la sortie du système :

$$F_p = F_{p1} + F_{p2} = F_0\chi_s = Q_0C_0\chi_s$$

D'où :

$$\chi_s = \alpha\chi_1 + (1-\alpha)\chi_2$$

$\chi_s = f(\alpha, \chi_1, \chi_2)$, maximiser la conversion à la sortie du système revient à optimiser α :

$$\frac{d\chi_s}{d\alpha} = \frac{d}{d\alpha}(\alpha\chi_1 + (1-\alpha)\chi_2) = 0$$

$$\chi_1 = f(\tau_1) \text{ et } \chi_2 = f(\tau_2)$$

Tels que :

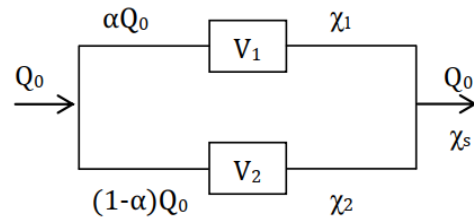
$$\tau_1 = \frac{V_1}{\alpha Q_0} \text{ et } \tau_2 = \frac{V_2}{(1-\alpha)Q_0}$$

$$\frac{d\chi_s}{d\alpha} = \frac{d}{d\alpha}(\alpha f(\tau_1) + (1-\alpha)f(\tau_2)) = 0$$

Soit :

$$\frac{d\chi_s}{d\alpha} = \chi_1 - \chi_2 - \tau_1 f'(\tau_1) + \tau_2 f'(\tau_2) = 0$$

Pour que cette égalité soit vérifiée, une solution évidente est $\tau_1 = \tau_2$ qui entraîne $\chi_1 = \chi_2$.



Le fonctionnement maximal (χ_{smax}) est obtenu lorsque le temps de passage est le même dans chaque branche et si les réacteurs sont de même type, les avancements sont aussi les mêmes.

On peut généraliser ce raisonnement à un nombre quelconque de branches. Pour « n » réacteurs associés en parallèle, le fonctionnement optimal est obtenu lorsque :

$\tau_1 = \tau_2 = \dots = \tau_n$ qui traite un débit Q_0 égal à la somme des débits partiels :

$$Q_0 = \sum_{i=1}^n Q_i$$

$$\frac{V_1}{Q_1} = \frac{V_2}{Q_2} = \dots = \frac{V_n}{Q_n}$$

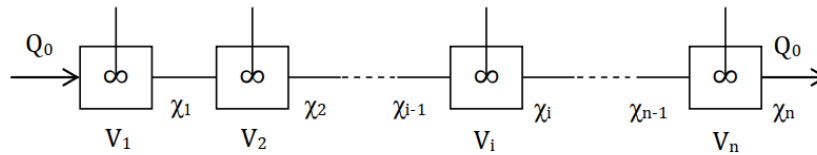
et $\chi_s = \chi_1 = \chi_2 = \dots = \chi_n$

Pour cette combinaison, ajouter des réacteurs permet d'augmenter la capacité de production, mais la conversion reste la même dans les différentes branches.

III.2.3. Association de réacteurs parfaitement agités continus

III.2.3.1. Equations de bilan de matière

Soit à mettre en œuvre une réaction isotherme d'ordre 1 : $A \rightarrow$ produits ($-r_A = kC_A$) sans dilution dans une cascade de « n » réacteurs parfaitement agités continus (RAC) placés en série.



Bilan de matière sur le réactif limitant A pour le $i^{\text{ème}}$ réacteur :

$$Q_0 C_{i-1} + \alpha_A r_i V_i = Q_0 C_i$$

$$Q_0 C_{i-1} - k C_i V_i = Q_0 C_i$$

D'où :

$$C_{i-1} - k C_i \tau_i = C_i \quad \text{(III. 10)}$$

Soit :

$$C_i = \frac{C_{i-1}}{1 + k \tau_i} \quad \text{(III. 11)}$$

Avec :

$$\tau_i = \frac{V_i}{Q_0}$$

Remarque : la réaction est d'ordre 1 avec $\alpha_A = -1 \Rightarrow$ l'avancement de la réaction à la sortie de chaque réacteur est confondu avec le taux de conversion du réactif-clé A à la sortie de chaque réacteur : $\chi_1 = X_{A1}, \dots, \chi_n = X_{An}$.

Bilan de matière sur le réactif-clé A pour toute la cascade (du 1^{er} au n^{ième} RAC) :

$$C_1 = \frac{C_0}{1 + k\tau_1}$$

$$C_2 = \frac{C_1}{1 + k\tau_2} = \frac{C_0}{(1 + k\tau_1)(1 + k\tau_2)}$$

$$C_i = \frac{C_{i-1}}{1 + k\tau_i} = \frac{C_0}{(1 + k\tau_1)(1 + k\tau_2) \dots (1 + k\tau_i)}$$

$$C_n = \frac{C_{n-1}}{1 + k\tau_n} = \frac{C_0}{(1 + k\tau_1)(1 + k\tau_2) \dots (1 + k\tau_n)}$$

D'où :

$$\chi_n = 1 - (1 + k\tau_i)^{-n} \quad (\text{III.14})$$

- Lorsque le nombre de réacteurs de la cascade est très grand ($n \rightarrow \infty$), la conversion tend vers $\chi_n = 1 - e^{-k\tau}$ qui n'est autre que la conversion d'un réacteur piston. Par conséquent, plus le nombre de RAC associés en série augmente, meilleure est la conversion.

III.2.3.1.1. Exemple d'application

Soit à mettre en œuvre une réaction d'ordre 1 : $A \rightarrow$ produits dans une cascade de nRAC identiques. Comparer les performances de cette cascade à celles d'un réacteur RP pour un nombre de cascade : $n = 2, n = 3, n = 4$ et $n \rightarrow \infty$. On donne $k\tau = 4$.

Solution

A partir de l'équation de bilan (III.14) :

$$n = 2, \quad \chi_2 = 1 - \left(1 + k\frac{\tau}{2}\right)^{-2} = 0,88$$

$$n = 3, \quad \chi_3 = 1 - \left(1 + k\frac{\tau}{3}\right)^{-3} = 0,92$$

$$n = 4, \quad \chi_4 = 1 - \left(1 + k\frac{\tau}{4}\right)^{-4} = 0,94$$

$$n \rightarrow \infty, \quad \chi_n = 1 - e^{-k\tau} = 0,98$$

Le RP est plus performant que le RAC. Pour une meilleure efficacité (en conversion finale), le RAC peut être remplacé par une association en série de plusieurs RAC. En

III.2.3.2. Méthode de résolution graphique des équations de bilan de matière

Il existe plusieurs représentations graphiques permettant de résoudre les équations (III.13) ou (III.14) d'une cascade de « n » cuves agitées associées en série. Le problème peut se poser de deux manières : détermination de l'avancement χ_n (ou la conversion X_{An}) connaissant le nombre « n » de RAC associés en série ou détermination de « n » connaissant les conditions de sortie (χ_n ou X_{An}).

- Méthode 1

Connaissant la cinétique de la réaction, on trace $r(\chi)/C_0$. A partir de l'équation du bilan de matière (équation (III.10)), on peut aisément écrire :

$$\tau_i = \frac{C_0(\chi_i - \chi_{i-1})}{r(\chi_i)} \quad (\text{III. 15})$$

Avec :

$$C_{i-1} = C_0(1 - \chi_{i-1}) \text{ et } C_i = C_0(1 - \chi_i)$$

D'où :

$$\frac{r(\chi_i)}{C_0} = \frac{\chi_i}{\tau_i} - \frac{\chi_{i-1}}{\tau_i} \quad (\text{III. 16})$$

L'équation (III.16) est celle d'une droite de pente $1/\tau_i$.

Si, $\chi = 0$ à l'entrée de la cascade, l'équation (III.16) s'écrit à $i = 1$ (1^{er} RAC) :

$$\frac{r(\chi_1)}{C_0} = \frac{\chi_1}{\tau_1}$$

On trace une droite à l'origine de pente $1/\tau_1$. La projection du point d'intersection avec la courbe cinétique sur l'axe des abscisses permet d'obtenir χ_1 (voir Figure (III.3)-Méthode 1).

Dans le 2^{ème} RAC ($i = 2$) :

$$\frac{r(\chi_2)}{C_0} = \frac{\chi_2}{\tau_2} - \frac{\chi_1}{\tau_2}$$

A partir du point χ_1 , on trace une droite de pente $1/\tau_2$ et la projection du point d'intersection avec la courbe cinétique sur l'axe des abscisses permet d'obtenir χ_2 (voir Figure (III.3)-Méthode 1) et ainsi de suite.

- Méthode 2

C'est une variante de la méthode 1. On trace la courbe cinétique $r(C)$ et à partir de l'équation du bilan de matière (équation (III.10)), on peut écrire:

Pour le 1^{er} RAC ($i = 1$) :

$$r(C_1) = \frac{C_0}{\tau_1} - \frac{C_1}{\tau_1}$$

C'est l'équation d'une droite de pente $-1/\tau_1$. On trace cette droite en partant de C_0 . La projection du point d'intersection avec la courbe cinétique sur l'axe des abscisses permet d'obtenir C_1 (Voir Figure III.3 - Méthode 2).

Pour le 2^{ème} RAC ($i = 2$) :

$$r(C_2) = \frac{C_1}{\tau_2} - \frac{C_2}{\tau_2}$$

De la même manière, à partir du point C_1 , on trace la droite $r(C_2)$ de pente $-1/\tau_2$ puis on obtient le point C_2 . Ainsi, en traçant des segments de pente $-1/\tau_1, -1/\tau_2, \dots, -1/\tau_i, \dots, -1/\tau_n$ on obtient les points $C_1, C_2, \dots, C_i, \dots, C_n$ (Voir Figure III.3 - Méthode 2).

Pour ces deux méthodes, lorsque les volumes des RAC sont égaux, les droites tracées à partir des équations de bilan de matière sont parallèles, on déduit facilement le nombre « n » de RAC si la conversion de sortie est fixée et vice versa.

- Méthode 3

Cette méthode s'applique lorsque les volumes de la cascade sont identiques ($V_1 = V_2 = \dots = V_n$), l'équation (III.15) peut s'écrire :

$$\chi_{i-1} = \chi_i - \frac{\tau_i r(\chi_i)}{C_0} = \chi_i - f(\chi_i)$$

Dans un diagramme χ_{i-1} en fonction de χ_i , on trace la courbe donnée par la fonction :

$$f(\chi_i) = \frac{\tau_i r(\chi_i)}{C_0}$$

La cascade est représentée par une suite de marches d'escaliers (Voir Figure III.3 - Méthode 3).

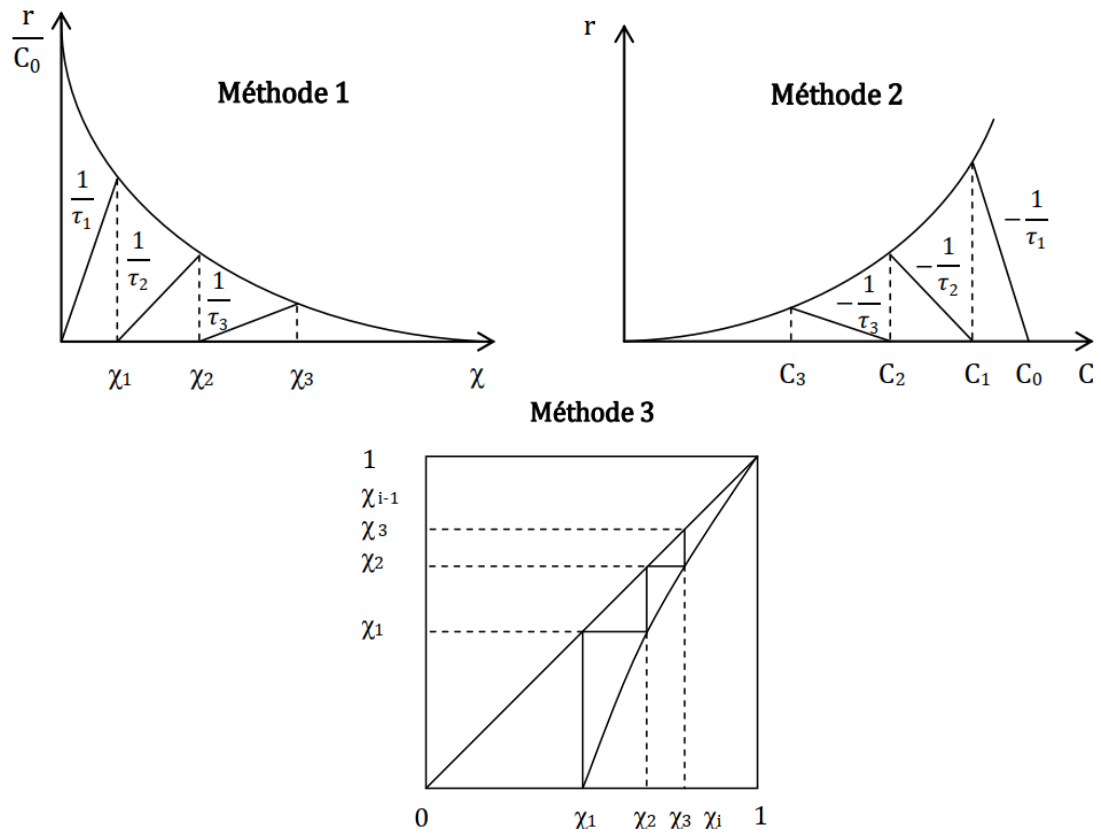


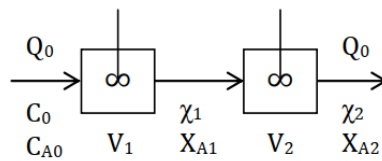
Figure III.3 : Méthodes de résolution graphique des équations de bilan de matière pour une cascade de n cuves agitées associées en série

III.2.3.3. Calcul de la conversion optimale dans la mise en œuvre de RAC en série

Dans une cascade de RAC associés en série, la conversion intermédiaire optimale peut être déterminée soit analytiquement (par la résolution des équations des bilans de matière) ou graphiquement. Si la conversion finale est donnée, le volume optimal de la cascade est fonction de l'avancement χ_1 (ou du taux de conversion X_{A1}) si le nombre de RAC est $n = 2$; de χ_1 et χ_2 (ou X_{A1} et X_{A2}) si $n = 3, \dots$ etc. Par conséquent, l'ordre dans lequel sont associés les RAC ainsi que la cinétique de la réaction mise en œuvre conditionnent le volume total de la cascade.

- Méthode analytique

Soit à mettre en œuvre une réaction unique d'ordre n ($r = kC^n$) dans deux RAC associés en série de volumes $V_1 \neq V_2$:



Les bilans de matière sur le réactif-clé A pour les deux RAC s'écrivent (voir équation (III.10)) :

$$\tau_1 = \frac{C_0 - C_1}{r} = \frac{C_0 \chi_1}{r} = \frac{C_{A0} X_{A1}}{-r_A}$$

$$\tau_2 = \frac{C_1 - C_2}{r} = \frac{C_0 (\chi_2 - \chi_1)}{r} = \frac{C_{A0} (X_{A2} - X_{A1})}{-r_A}$$

Connaissant la conversion à la sortie du système (χ_2 ou X_{A2}), on cherche à optimiser la conversion intermédiaire (χ_{1opt} ou X_{A1opt}) permettant de minimiser le volume total de la cascade et par conséquent, le temps de passage total (τ_{min}).

$$\tau = \tau_1 + \tau_2 = \frac{C_0 - C_1}{r} + \frac{C_1 - C_2}{r}$$

D'où :

$$\tau = \frac{C_0 \chi_1}{r} + \frac{C_0 (\chi_2 - \chi_1)}{r}$$

$$\tau_{min} \rightarrow \frac{d\tau}{dC_1} = 0 \text{ ou } \frac{d\tau}{d\chi_1} = 0$$

Cas particulier

- Si la réaction est d'ordre 1 (absence de dilatation ($\rho = C^{\text{ste}}$)), $r = kC$

$$\tau = \frac{C_0 - C_1}{kC_1} + \frac{C_1 - C_2}{kC_2}$$

$$\tau = \frac{C_1^2 - 2C_1C_2 + C_0C_2}{kC_1C_2}$$

$$\frac{d\tau}{dC_1} = 0$$

$$\frac{d\tau}{dC_1} = \left[\frac{C_1^2 - 2C_1C_2 + C_0C_2}{kC_1C_2} \right] = 0$$

D'où :

Une concentration intermédiaire optimale $C_1 = \sqrt{C_0C_2}$

En remplaçant C_1 dans les expressions de τ_1 et τ_2 on obtient :

$$\tau_1 = \frac{C_0 - C_1}{kC_1} = \frac{\sqrt{C_0C_2} - C_2}{kC_2}$$

$$\tau_2 = \frac{C_1 - C_2}{kC_2} = \frac{\sqrt{C_0C_2} - C_2}{kC_2}$$

$\tau_1 = \tau_2$ ce qui signifie que pour une réaction d'ordre 1, optimiser le temps de passage total (ou le volume total) revient à associer des RAC en série de même volume.

- Si $n \neq 1$, $r = kC^n$

$$\tau = \frac{C_0 - C_1}{kC_1^n} + \frac{C_1 - C_2}{kC_2^n}$$

Il a été démontré que pour optimiser τ d'une cascade de deux RAC associés en série :

- Si $n < 1$, on doit associer en série 2 RAC avec $V_1 < V_2$
- Si $n > 1$, on doit associer en série 2 RAC avec $V_1 > V_2$
- **Méthode graphique (géométrique)**

Les graphes représentés sur la Figure III.4 correspondant à C_0/r et $1/r$ en fonction de χ et C respectivement montrent que la surface hachurée qui n'est autre que τ dépend de la position de χ_1 (ou C_1). Minimiser le volume total ou le temps de passage total revient à minimiser cette surface hachurée \Rightarrow maximiser la surface MNOP.

La surface MNOP est maximisée lorsque la tangente au point M est parallèle à PN. Cette méthode procède par tâtonnement.

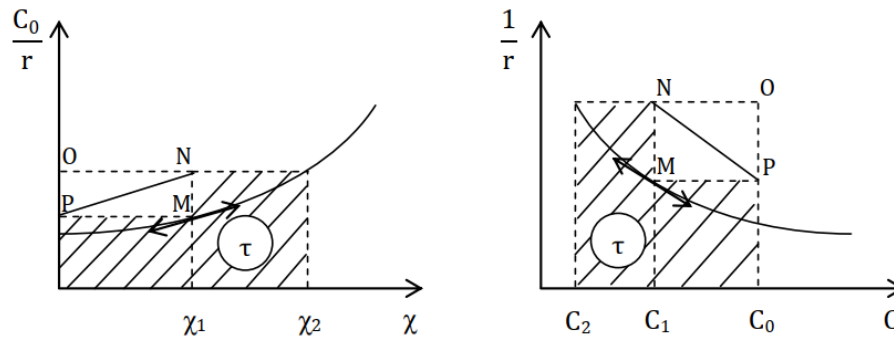
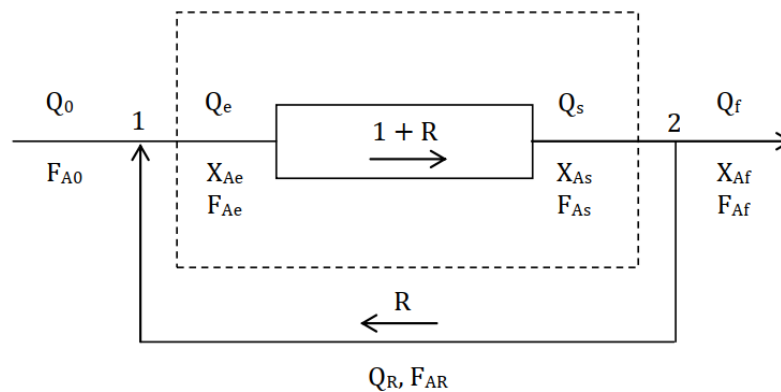


Figure III.4 : Optimisation de τ pour une cascade de deux RAC associé en série

III.3. Réacteur continu avec recyclage

III.3.1. Réacteur piston avec recyclage

Le recyclage est une opération permettant de renvoyer une partie du débit sortant d'un réacteur piston à l'entrée de ce réacteur (voir la Figure ci-dessous). Cette opération est utilisée dans certaines applications afin d'extraire de la chaleur de réaction à l'aide d'un échangeur externe au réacteur, pour recycler un réactif non converti ou pour obtenir des conditions d'écoulement favorables dans le cas des réacteurs polyphasiques.



Le taux de recyclage « R » est défini comme le rapport du débit de matière recyclée à l'entrée au débit de matière quittant le système. Ce rapport peut donc varier de 0 (pas de recyclage) à l'infini (recyclage complet). Le recyclage permet donc d'obtenir des degrés de mélange variés en utilisant le réacteur piston.

$$R = \frac{F_{AR}}{F_{Af}} = \frac{Q_R}{Q_f} \quad (\text{III. 17})$$

Avec :

$$F_{AR} = Q_R C_{AR} \text{ et } F_{Af} = Q_f C_{Af}$$

Sachant qu'il n'y a aucun traitement préalable à la sortie du réacteur piston $\Rightarrow C_{AR} = C_{Af}$

Le bilan de matière sur le réactif-clé A sur le RP (entre les points 1 et 2) s'écrit :

$$\frac{V_R}{Q_e} = C_{A0} \int_{X_{Ae}}^{X_{As}} \frac{dX_A}{-r_A(X_A)} \quad (\text{III. 18})$$

Afin de résoudre cette équation Q_e et X_{Ae} doivent être exprimés en fonction de X_{As} et de Q_0 respectivement.

Le bilan de matière sur le réactif-clé A à l'entrée de la boucle (au point 1) s'écrit :

$$F_{Ae} = F_{A0} + F_{AR} = F_{A0} + RF_{Af} \quad (\text{III. 19})$$

$$Q_e = Q_0 + Q_R = Q_0 + RQ_f = (1 + R)Q_0$$

$$F_{Ae} = Q_e C_{Ae} = (1 + R)Q_0 C_{Ae} = (1 + R)Q_0 C_{A0} (1 - X_{Ae})$$

Tel que :

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

Soit :

$$F_{Ae} = F_{A0} + RF_{Af} = (1 + R)Q_0 C_{A0} (1 - X_{Ae}) \quad (\text{III. 20})$$

En l'absence de dilatation ($\rho = C^{ste}$) dans ce cas $Q_0 = Q_f$ et $Q_e = Q_s$

Le bilan de matière sur le réactif-clé A à la sortie de la boucle (au point 2) s'écrit :

$$F_{AS} = F_{Af} + F_{AR} = (1 + R)F_{Af}$$

$$Q_S = Q_f + Q_R = (1 + R)Q_0$$

$$F_{Af} = Q_f C_{Af} = F_{A0}(1 - X_{Af})$$

Le débit de sortie n'ayant subi aucun traitement, donc $X_{Af} = X_{As}$

D'où :

$$F_{Af} = F_{A0}(1 - X_{As})$$

L'équation (III.20) peut donc s'écrire :

$$(1 + R)Q_0 C_{A0}(1 - X_{Ae}) = F_{A0}(1 + R(1 - X_{Af}))$$

On en déduit :

$$(1 + R)Q_0 C_{A0}(1 - X_{Ae}) = F_{A0}(1 + R(1 - X_{Af}))$$

On en déduit :

$$X_{Ae} = \frac{R}{1 + R} X_{As} \quad (\text{III. 21})$$

On peut alors remplacer X_{Ae} dans les bornes d'intégration de l'équation de bilan de matière dans le réacteur (équation (III.18)) d'où l'équation caractéristique du réacteur piston à recyclage :

$$\tau = \frac{V_R}{Q_0} = (1 + R)C_{A0} \int_{\frac{R}{1+R}X_{As}}^{X_{As}} \frac{dX_A}{-r_A} \quad (\text{III. 22})$$

Les performances de ce réacteur sont représentées sur la Figure III.5 suivante :

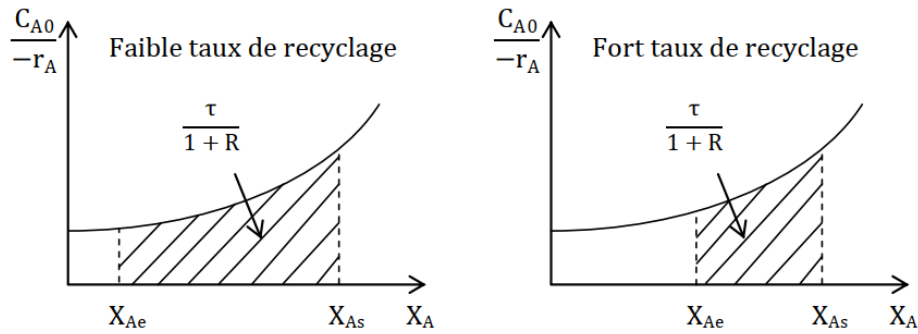


Figure III.5 : Réacteur piston à faible et fort taux de recyclage

La figure suivante représentant $C_{A0}/-r_A$ en fonction de X_A permet d'estimer la valeur du temps de passage τ dans un réacteur piston à recyclage.

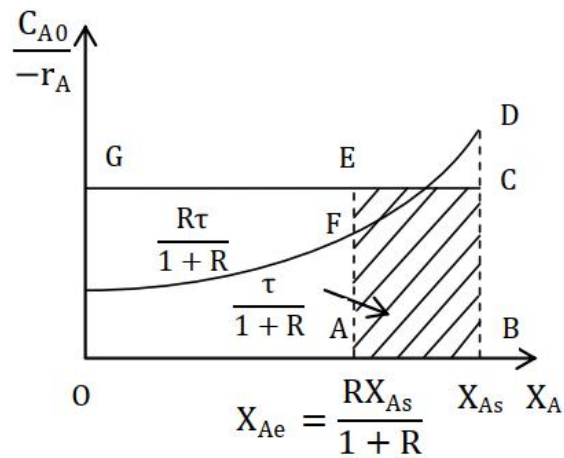


Figure III.6 : Réacteur piston à recyclage

Si $X_{As} = OB$ et $\frac{RX_{As}}{1+R} = OA$

la quantité $\frac{\tau}{1+R}$ est la surface ABDF et $\frac{R\tau}{1+R}$ est la surface OAEG

Pour déterminer le temps de passage τ il suffit de tracer un rectangle ABCE de même surface que ABDF. Donc, τ n'est autre que la surface du rectangle OBCG.

Lorsque R est petit ($R \rightarrow 0$), le comportement est proche de celui d'un réacteur piston simple :

$$\tau = C_{A0} \int_{X_{Ae} \approx 0}^{X_{As}} \frac{dX_A}{-r_A}$$

Lorsque R est grand ($R \rightarrow \infty$), le fort taux de recyclage conduit à un fort taux de mélange ce qui rend la composition quasiment uniforme dans tout le réacteur. On peut assimiler ce comportement à celui d'un réacteur agité continu, ceci tient au fait que le recyclage

joue le rôle d'un mobile d'agitation dont la vitesse de rotation augmente avec l'augmentation de R correspondant à un comportement caractéristique d'un RAC.

Donc, lorsque R est grand, le théorème de la moyenne, l'équation (III.22) peut s'écrire :

$$\tau = (1 + R)C_{A0} \left(X_{As} - \frac{R}{1 + R} X_{As} \right) \frac{1}{-r_A}$$

Avec :

$$\frac{R}{1 + R} X_{As} < X_A < X_{As}$$

Lorsque $R \rightarrow \infty$, $X_A \rightarrow X_{As}$ et l'équation (III.22) devient :

$$\tau = \frac{C_{A0} X_{As}}{-r_A|_s}$$

Les performances du réacteur piston à recyclage sont comparées, en fonction du rapport R à celle du RP pour une réaction d'ordre 1 et sont représentées sur la Figure III.7.

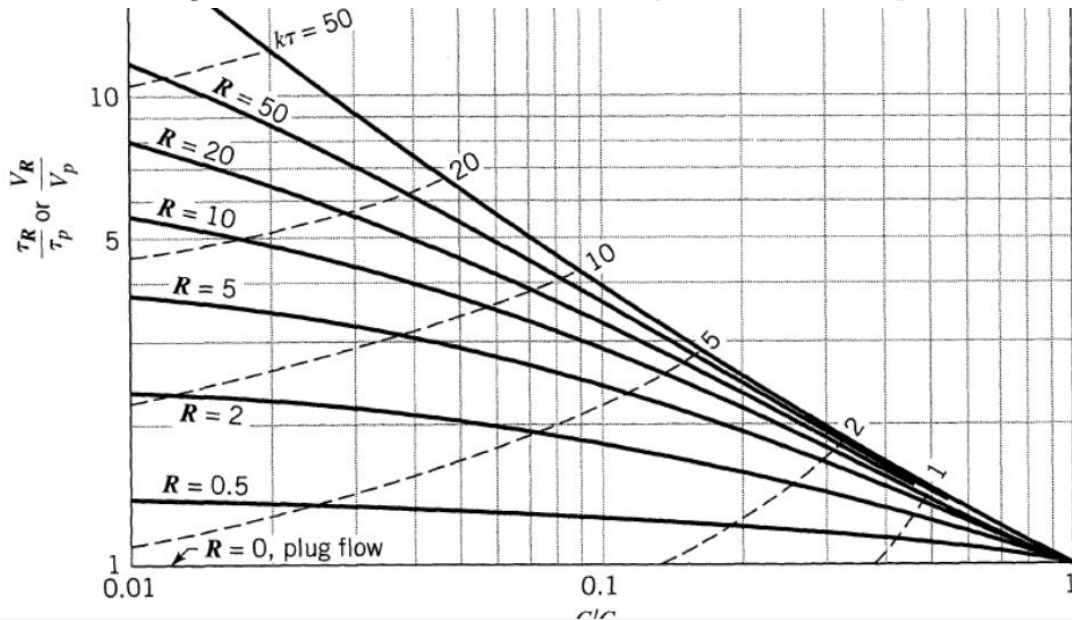


Figure III.7 : Performances du réacteur piston à recyclage pour une réaction d'ordre 1

La cascade de nRAC associés en série et le réacteur piston à recyclage ont une efficacité intermédiaire entre le réacteur piston et le réacteur agité continu. Ces systèmes peuvent être considérés comme des modèles pour les réacteurs réels.

III.3.1.1. Exemple d'application

Une conversion de 2/3 est obtenue pour une réaction élémentaire de 2^{ème} ordre en phase liquide: $2A \rightarrow 2B$ ($-r_A = kC_A^2$) quand elle est réalisée dans un réacteur piston opérant avec un taux de recyclage unité. Que deviendra cette conversion pour les cas suivants :

- 1- Le courant de recyclage est arrêté
- 2- Le recyclage est maximal

Solution

En utilisant l'équation de bilan pour un RP à recyclage (équation (III.22)) on obtient :

$$\tau = \frac{(1+R)}{2kC_{A0}} \int_{\frac{R}{1+R}X_{As}}^{X_{As}} \frac{dX_A}{(1-X_A)^2}$$

$$Da_p = \tau kC_{A0} = \frac{(1+R)}{2} \int_{\frac{R}{1+R}X_{As}}^{X_{As}} \frac{dX_A}{(1-X_A)^2} = \frac{(1+R)}{2} \left[\frac{1}{1-X_A} \right]_{\frac{R}{1+R}X_{As}}^{X_{As}}$$

Pour $R = 1$ et $X_{As} = 2/3 \rightarrow Da_p = 3/2$

1- $R = 0$

$$Da_p = \frac{1}{2} \frac{X_{As}}{1-X_{As}} \rightarrow X_{As} = \frac{2Da_p}{1+2Da_p}$$

Soit :

$$X_{As} = 3/4$$

2- $R \rightarrow \infty$

$$\tau = \frac{C_{A0} X_{As}}{-r_A|_s} = \frac{X_{As}}{2kC_{A0}(1-X_{As})^2}$$

$$Da_p = \frac{X_{As}}{2(1-X_{As})^2} \Rightarrow 2Da_p X_{As}^2 - (4Da_p + 1)X_{As} - 2Da_p = 0$$

Soit :

$$X_{As} = 0,566$$

III.3.1.2. Optimisation du taux de recyclage

L'optimisation du taux de recyclage permet de minimiser le temps de passage :

$$\frac{d\tau}{dR} = 0 \rightarrow \frac{d}{dR} \left[(1 + R)C_{A0} \int_{\frac{R}{1+R}X_{As}}^{X_{As}} \frac{dX_A}{-r_A} \right] = 0$$

Le développement de cette dérivée permet d'obtenir la condition d'optimalité suivante :

$$\frac{1}{-r_A|_{(X_A=X_{Ae})}} = \frac{\int_{\frac{R}{1+R}X_{As}}^{X_{As}} \frac{dX_A}{-r_A}}{X_{As} - X_{Ae}}$$

C'est-à-dire que l'inverse de la vitesse de la réaction ($1/-r_A$) à l'entrée du réacteur piston doit être égale à la moyenne de ($1/-r_A$) dans tout le réacteur.

III.3.1.3. Application aux réactions autocatalytiques

Une réaction autocatalytique est catalysée par les produits de la réaction. Son mécanisme est de type : $A + R \rightarrow R + R$ ($-r_A = kC_A^a C_R^r$)

Les graphes représentés sur la Figure III.8 comparent quelques solutions pour obtenir une conversion élevée : réacteur piston ou agité seul, association d'un réacteur agité suivi d'un réacteur piston.

- Si $X_{As} < X_{Aopt}$, le réacteur agité est plus efficace que le réacteur piston.
- Si $X_{As} > X_{Aopt}$, le réacteur piston est plus efficace que le réacteur agité.

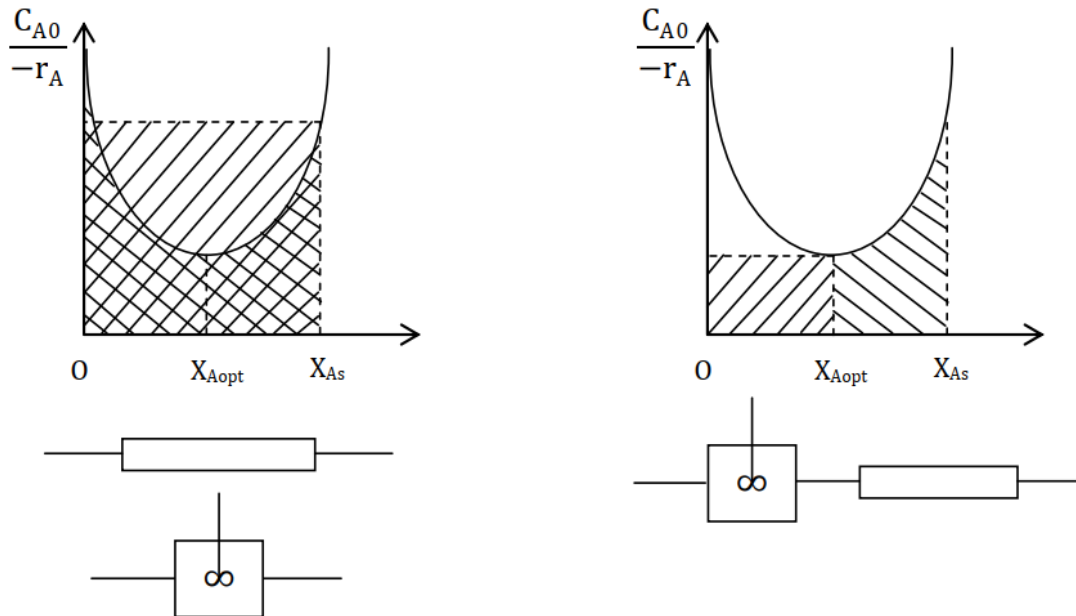


Figure III.8 : Optimisation d'une réaction autocatalytique

Par conséquent, pour les réactions autocatalytiques, le réacteur agité est plus efficace à faible conversion et le réacteur piston à forte conversion. L'association d'un réacteur agité suivi d'un réacteur piston est avantageuse à forte conversion.

Le réacteur piston à recyclage est intéressant dans la mise en œuvre des réactions autocatalytiques. Pour une conversion en sortie X_{As} fixée, il existe un taux de recyclage optimal qui permet de réaliser l'opération avec un temps de passage minimal. La Figure III.9 présente l'optimisation d'une réaction autocatalytique à l'aide d'un réacteur piston à recyclage. A l'optimum, les deux surfaces hachurées sont égales. La surface OBCG est égale au temps de passage τ optimal. Cela signifie que $(1/-r_A)$ à l'entrée du réacteur piston est égal à la moyenne de $(1/-r_A)$ dans tout le réacteur.

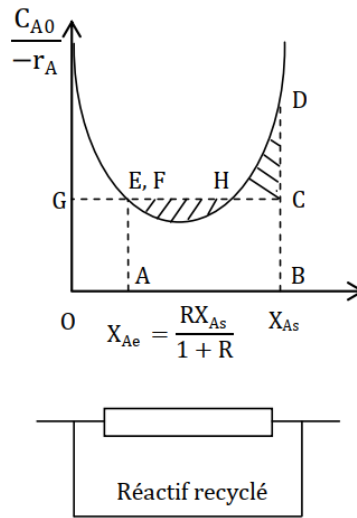


Figure III.9 : Optimisation d'une réaction autocatalytique à l'aide d'un réacteur piston à

Chapitre IV

Réacteurs chimiques homogènes isothermes à réactions multiples.

Optimisation du rendement et de la sélectivité

IV.1. Définitions

La plupart des réactifs se transforment de plusieurs manières et les produits formés subissent des réactions secondaires (ou parasites). Il existe une grande diversité de réactions multiples. Ces réactions peuvent être considérées comme une combinaison de deux modes primaires de réactions :

- Compétitives ou parallèles. Exemple : $A \rightarrow B$ et $A \rightarrow C$ ou $A \begin{matrix} \nearrow B \\ \searrow C \end{matrix}$
- Consécutives ou en série. Exemple : $A \rightleftharpoons B \rightarrow C$

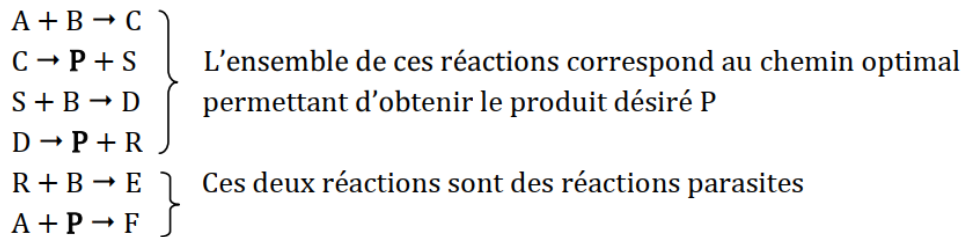
Dans ce chapitre, on traitera la relation entre la distribution des produits et de la taille des réacteurs permettant une meilleure conversion des réactifs. Dans la majorité des cas, la sélectivité du réacteur pour le produit désiré est un critère plus important que la conversion. Cette étude se fera par la détermination de la taille minimale des réacteurs pour réaliser les systèmes de réactions multiples en marche isotherme et sans dilatation et par la distribution optimale des produits.

IV.1.1. Chemin optimal

Le chemin optimal est l'ensemble des opérations qui mènent à la production maximale du produit désiré.

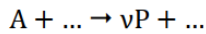
Soit les réactions multiples suivantes tels que :

A est le réactif-clé et P le produit désiré



L'addition des quatre premières réactions permet d'écrire l'équation caractéristique:

De manière générale :



ν : nombre de mole P qui peut être produit à partir d'une mole de A. Dans l'exemple précédent, $\nu = 2$.

IV.1.2. Rendements

IV.1.2.1. Rendement opératoire global $Y_{P/A}$

C'est la quantité de P obtenue rapportée à celle de A à l'état initial :

$$Y_{P/A} = \frac{n_P}{\nu n_{A0}} \quad (\text{IV. 1})$$

IV.1.2.2. Rendement relatif global (ou intégral) $\Phi_{P/A}$

C'est la quantité de P obtenue rapportée à celle de A convertie :

$$\Phi_{P/A} = \frac{n_P}{\nu(n_{A0} - n_A)} \quad (\text{IV. 2})$$

IV.1.2.3. Rendement relatif différentiel $\Phi'_{P/A}$

C'est la quantité de P obtenue rapportée à celle de A convertie. Cette grandeur est instantanée :

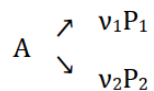
$$\Phi'_{P/A} = \frac{dn_P/dt}{-\nu dn_A/dt} = \frac{R_P}{-\nu R_A} \quad (\text{IV. 3})$$

Tels que :

R_P et R_A : sont les débits instantanés de production de P et A respectivement.

IV.1.3. Sélectivité

Soit une transformation pouvant donner deux produits P_1 et P_2 à partir d'un même réactif A :



IV.1.3.1. Sélectivité globale (ou intégrale) $S_{1/2}$

$$S_{1/2} = \frac{n_{P1} \nu_{P2}}{n_{P2} \nu_{P1}} \quad (\text{IV. 4})$$

IV.1.3.2. Sélectivité différentielle (ou instantanée ou ponctuelles) $S'_{1/2}$

$$S'_{1/2} = \frac{R_{P1} v_{P2}}{R_{P2} v_{P1}} \quad (IV.5)$$

Remarque : dans le cas de réacteurs continus, il suffit de remplacer les nombres de moles n_j par les flux molaires F_j dans les définitions précédentes.

IV.1.3.3. Taux de produits parasites $\Pi_{P/A}$

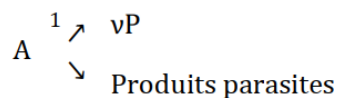
Soit la réaction : $A + \dots \rightarrow vP + S + \dots$ (P est le produit désiré)

Le taux de produits parasites est défini comme étant la quantité de produits parasites par rapport à la quantité initiale de A :

$$\Pi_{P/A} = \frac{v(n_{A0} - n_A) - n_P}{vn_{A0}} = X_A - Y_{P/A}$$

IV.2. Réactions compétitives

Considérons le schéma :



IV.2.1. Expressions des rendements dans le cas des réacteurs fermé (RF) ou piston (RP)

A partir de l'équation (I.25) § I.2.1.1.3, n_P peut s'écrire :

$$n_P = vn_0\chi_1$$

Si le réactif A est pur : $n_0 = n_{A0}$

Les rendements opératoire global (équation (IV.1)) et relatif global (équation (IV.2)) s'écrivent :

$$Y_{P/A} = \chi_1 \quad (IV.6)$$

$$\Phi_{P/A} = \frac{Y_{P/A}}{X_A} \quad (IV.7)$$

Tel que :

$$X_A = \frac{n_{A0} - n_A}{n_{A0}} \quad (\text{équation (I.19) § I.2.1.1.1})$$

Le rendement relatif différentiel (équation (IV.3)) s'écrit :

$$\Phi'_{P/A} = \frac{R_P}{-vR_A} = \frac{dn_P}{-vdn_A} = \frac{dX_1}{dX_A} = \frac{dY_{P/A}}{dX_A}$$

$$dY_{P/A} = \Phi'_{P/A} dX_A$$

D'où :

$$Y_{P/A} = \int_0^{X_A} \Phi'_{P/A} dX_A \quad (IV.8)$$

A partir de l'expression du rendement $\Phi_{P/A}$ (équation (IV.7)), on déduit :

$$\Phi_{P/A} = \frac{1}{X_A} \int_0^{X_A} \Phi'_{P/A} dX_A \quad (IV.9)$$

IV.2.2. Expressions des rendements dans le cas d'un réacteur agité continu (RAC)

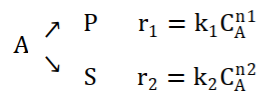
Le rendement relatif différentiel $\Phi'_{P/A}$ est constant dans tout le réacteur, d'où l'expression du rendement $\Phi_{P/A}$ (l'équation (IV.9)) :

$$\Phi_{P/A} = \Phi'_{P/A} \quad (IV.10)$$

Soit :

$$Y_{P/A} = \Phi'_{P/A} X_A \quad (IV.11)$$

IV.2.3. Aspect qualitatif



P étant le produit désiré, il s'agit de produire au maximum P et au minimum S, ce qui revient à augmenter la sélectivité différentielle :

$$\frac{r_P}{r_S} = \frac{k_1}{k_2} C_A^{n_1 - n_2}$$

Ce rapport dépend de k_1 , k_2 , C_A , n_1 et n_2 et implicitement de la température T et de la pression P. En marche isotherme, lorsque P, n_1 et n_2 sont constants pour une cinétique donnée : $r_P/r_S = f(C_A)$.

Etude paramétrique

- Si $n_1 > n_2$

Le rapport r_P/r_S augmente avec l'augmentation de C_A . Par conséquent, il faut maintenir C_A élevée en utilisant :

- Un réacteur fermé ou piston
- Alimentation pure sans inertes ou opérer sous forte pression en phase gazeuse
- Le réactif A non converti doit être séparé puis recyclé à l'entrée
- **Si $n_1 = n_2$**

Le rapport r_P/r_S est constant. La distribution des produits est indépendante de la concentration C_A ou du type de réacteur.

- **Si $n_1 < n_2$**

Le rapport r_P/r_S augmente avec la diminution C_A . Donc, il faut maintenir C_A basse en utilisant :

- Un réacteur agité continu
- Une alimentation diluée
- Augmenter la proportion d'inertes

IV.2.4. Aspect quantitatif

L'expression du rendement relatif global (équation (IV.2)) s'écrit :

$$\Phi_{P/A} = \frac{C_P}{C_{A0} - C_A}$$

L'expression du rendement relatif différentiel (équation (IV.3)) s'écrit :

$$\Phi'_{P/A} = \frac{R_P}{-R_A} = \frac{r_1}{r_1 + r_2} = \frac{1}{1 + \frac{k_2}{k_1} C_A^{n_2 - n_1}} \quad (IV. 12)$$

Avec : $v = 1$ et $R_P = r_P = r_1$

IV.2.5. Relation entre $\Phi_{P/A}$ et $\Phi'_{P/A}$

IV.2.5.1. Cas d'un réacteur fermé (RF) ou piston (RP)

$$\Phi_{P/A} = \frac{C_P}{C_{A0} - C_A} \quad \text{et} \quad \Phi'_{P/A} = \frac{dC_P}{-dC_A}$$

$$C_P = \int_{C_A}^{C_{A0}} \Phi'_{P/A} dC_A \quad (IV. 13)$$

D'où :

$$\Phi_{P/A} = \frac{1}{C_{A0} - C_A} \int_{C_A}^{C_{A0}} \Phi'_{P/A} dC_A \quad (IV. 14)$$

En remplaçant $\Phi'_{P/A}$ par son expression (équation (IV.12)), on obtient :

$$\Phi_{P/A} = \frac{1}{C_{A0} - C_A} \int_{C_A}^{C_{A0}} \frac{dC_A}{1 + \frac{k_2}{k_1} C_A^{n_2 - n_1}} \quad (IV. 15)$$

IV.2.5.2. Cas d'un réacteur agité continu (RAC)

$$\Phi_{P/A} = \frac{C_P}{C_{A0} - C_A}$$

Le rendement relatif différentiel $\Phi'_{P/A}$ est constant dans tout le réacteur :

$$\Phi'_{P/A} = \frac{dC_P}{-dC_A} = \frac{C_P}{C_{A0} - C_A}$$

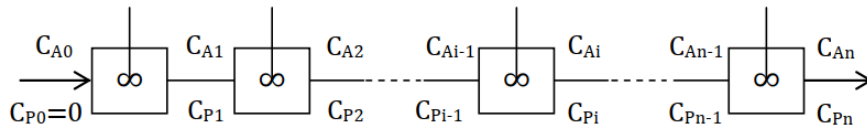
$$C_P = \Phi'_{P/A} (C_{A0} - C_A) \quad (IV. 16)$$

Tel que : $C_{P0} = 0$

On retrouve ainsi l'équation (IV.10) : $\Phi_{P/A} = \Phi'_{P/A}$

$$\Phi_{P/A} = \frac{1}{1 + \frac{k_2}{k_1} C_A^{n_2 - n_1}} \quad (IV. 17)$$

IV.2.5.3. Cas d'une cascade de n réacteurs agités continus (nRAC) en série



$$1^{\text{er}} \text{ RAC} : \Phi_{1P/A} = \frac{C_{P1}}{C_{A0} - C_{A1}} \Rightarrow C_{P1} = \Phi_{1P/A} (C_{A0} - C_{A1})$$

$$i^{\text{ème}} \text{ RAC} : \Phi_{iP/A} = \frac{C_{Pi} - C_{Pi-1}}{C_{Ai-1} - C_{Ai}} \Rightarrow C_{Pi} - C_{Pi-1} = \Phi_{iP/A} (C_{Ai-1} - C_{Ai})$$

$$n^{\text{ème}} \text{ RAC} : \Phi_{nP/A} = \frac{C_{Pn} - C_{Pn-1}}{C_{An-1} - C_{An}} \Rightarrow C_{Pn} - C_{Pn-1} = \Phi_{nP/A} (C_{An-1} - C_{An})$$

Pour toute la cascade :

$$\Phi_{P/A} \Big|_{\text{cascade}} = \frac{C_{Pn}}{C_{A0} - C_{An}} = \frac{\sum_{i=1}^n \Phi_{iP/A} (C_{Ai-1} - C_{Ai})}{C_{A0} - C_{An}} \quad (IV. 18)$$

$$C_{Pn} = \sum_{i=1}^n \Phi_{iP/A} (C_{Ai-1} - C_{Ai}) = \sum_{i=1}^n \Phi'_{P/A} (C_{Ai-1} - C_{Ai}) \quad (IV. 19)$$

IV.2.5.4. Représentation graphique et choix du réacteur

Pour les différents types de réacteurs étudiés précédemment, la C_P est exprimée par :

$$C_P = \Phi_{P/A}(C_{A0} - C_{An})$$

C_P est également exprimée en fonction de $\Phi'_{P/A}$ équations (IV.13), (IV.16) et (IV.19)). La Figure IV.1 permet de déterminer C_P pour les différents types de réacteurs. Pour les RAC et la cascade de nRAC en série, maximiser C_P revient à maximiser les rectangles.

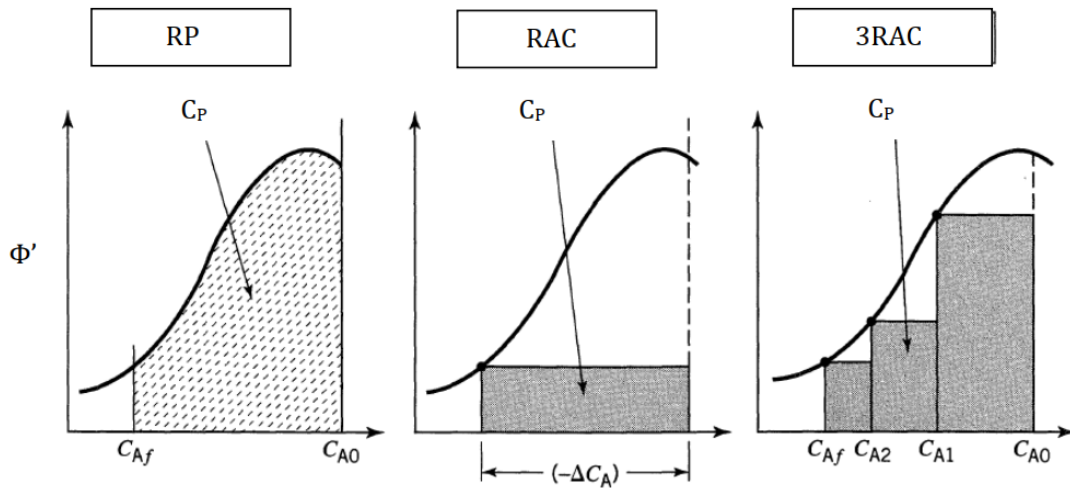


Figure IV.1 : Représentation graphique du produit P désiré ou formé

L'allure des courbes représentant $\Phi'_{P/A}$ en fonction de C_A détermine le type qui donne une répartition optimale du produit. La Figure IV.2 montre des formes typiques de ces courbes pour lesquelles les réacteurs à écoulement piston, parfaitement agité et l'association des de réacteurs idéaux (RAC suivie de RP) sont les meilleurs.

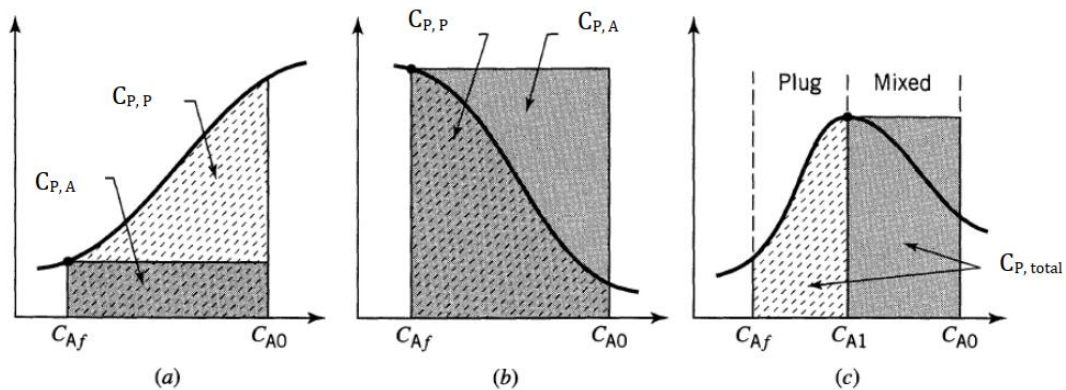
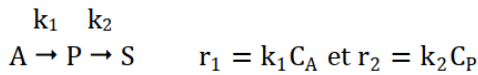


Figure IV.2 : Le schéma avec la plus grande surface produit plus P : (a) RP est le meilleur ($n_1 > n_2$), (b) RAC est le meilleur ($n_1 < n_2$), (c) association de RAC suivie de RP est meilleure.

Ces expressions de rendement différentiel nous permettent de relier la distribution du produit à partir de différents types de réacteurs et de rechercher le meilleur schéma de mise en contact.

IV.3. Réactions consécutives

Soit le système de réactions d'ordre 1 réalisé en milieu indilatable ($\rho = C^{ste}$) et en marche isotherme :



Tels que :

P est le produit désiré. Le réactif-clé A est pur ($C_{A0} = C_0$) et $C_{P0} = C_{S0} = 0$

$$R_A = r_A = -r_1 = -k_1 C_A$$

$$R_P = r_1 - r_2 = k_1 C_A - k_2 C_P$$

$$R_S = r_2 = k_2 C_P$$

IV.3.1. Expressions des rendements dans le cas d'un réacteur fermé (RF) ou piston (RP)

Les bilans de matière sur les constituants A, P et S pour ce type de réacteurs s'écrivent :

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

$$\frac{dC_P}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_P$$

$$\frac{dC_S}{dt} = k_2 C_P$$

On obtient après intégration :

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

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

$$C_S = C_{A0} \left(1 - \frac{k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t}}{k_2 - k_1} \right)$$

Remarque : dans le cas d'un RP, il suffit de remplacer t par τ .

L'évolution de la concentration de A, P et S en fonction de du temps est représentée sur la Figure IV.3 :

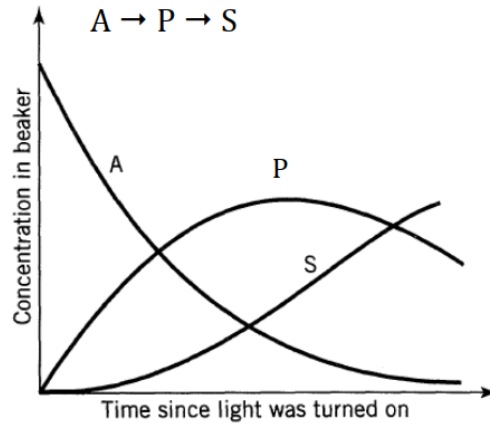


Figure IV.3 : Concentration C_A , C_P et C_S en fonction du temps

Au cours de ce processus, A disparaît et les produits P et S sont formés avec une distribution différente. La formation de P augmente avec la disparition de A jusqu'à atteindre un maximum puis commence à diminuer. Alors que la formation de S progresse lentement en fonction du temps.

Le rendement opératoire global $Y_{P/A} = \frac{C_P}{C_{A0}}$

Le rendement opératoire global maximal (ou optimal) $Y_{P/Aopt} = \frac{C_{Popt}}{C_{A0}}$

C_{Popt} correspond à $t_{opt} \Rightarrow \frac{dC_P}{dt} = 0$

$$\frac{d}{dt} \left[\frac{k_1 C_{A0}}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \right] = 0$$

$$t_{opt} = \frac{1}{k_2 - k_1} \ln \frac{k_2}{k_1} \tag{IV.20}$$

En remplaçant l'expression de t_{opt} dans l'équation de C_P , on obtient :

$$Y_{P/Aopt} = \left(\frac{k_2}{k_1} \right)^{\frac{k_2}{k_1 - k_2}} \tag{IV.21}$$

$$X_{Aopt} = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}} = 1 - e^{-k_1 t_{opt}}$$

D'où :

$$X_{Aopt} = 1 - \left(\frac{k_2}{k_1}\right)^{\frac{k_1}{k_1 - k_2}} \quad (IV.22)$$

Le rendement relatif global $\Phi_{P/A} = \frac{C_P}{C_{A0} - C_A}$

En remplaçant C_P par son expression on obtient :

$$\Phi_{P/A} = \frac{k_1}{k_2 - k_1} \frac{(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})}{1 - e^{-k_1 t}} \quad (IV.23)$$

Le rendement relatif différentiel $\Phi'_{P/A} = \frac{dC_P/dt}{-dC_A/dt} = \frac{R_P}{-R_A} = \frac{r_1 - r_2}{r_1}$

$$\Phi'_{P/A} = \frac{k_2 e^{(k_1 - k_2)t} - k_1}{k_2 - k_1} \quad (IV.24)$$

Il est important de souligner que la concentration de P est maximale lorsque $\Phi'_{P/A} = 0$, on aboutit aisément à l'expression de t_{opt} (équation (IV.20)) et à celles de Y_{opt} (équation (IV.21)) et X_{Aopt} (équation (IV.22)). Dans le cas d'un RP, il suffit de remplacer t par τ .

La Figure IV.4 (a), représente $Y_{P/A} = C_P/C_{A0}$ en fonction du temps (ou τ) et (b) en fonction de X_A pour différentes valeurs de k_2/k_1 (le produit désiré est représenté par la lettre R). Cette figure illustre la façon dont ce rapport gouverne la réaction. La production maximale de P est d'autant plus importante que ce rapport est petit.

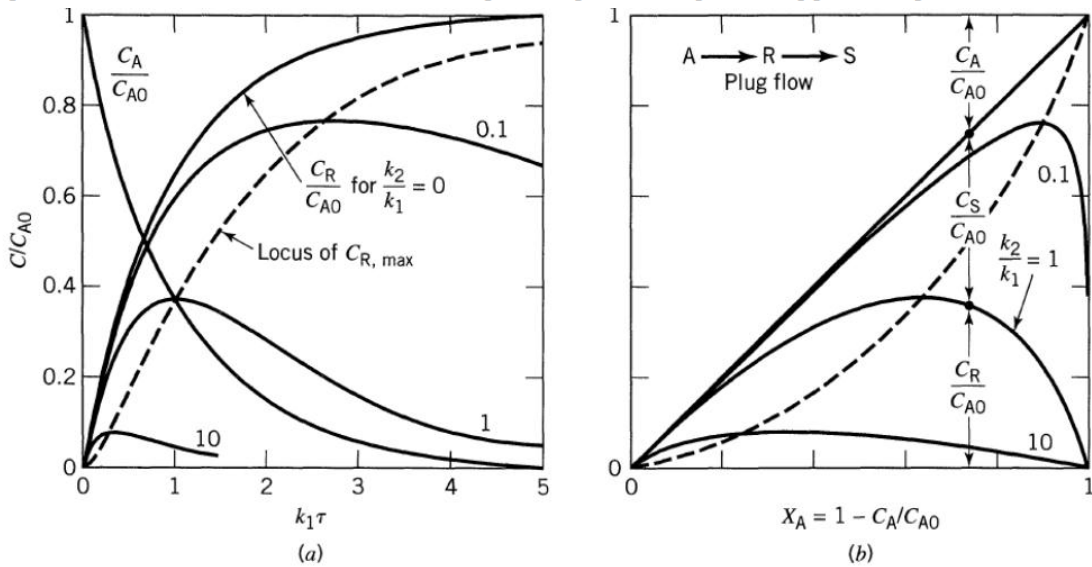


Figure IV.4 : (a), (b) Comportement des réactions de type : $A \rightarrow R \rightarrow S$ dans un RF ou RP

IV.3.2. Expressions des rendements dans le cas d'un réacteur agité continu (RAC)

Les bilans de matières sur les constituants A, P et S sur tout le réacteur s'écrivent :

$$\tau = \frac{C_{A0} - C_A}{-r_A} = \frac{C_{A0} - C_A}{k_1 C_A} \Rightarrow C_A = \frac{C_{A0}}{1 + k_1 \tau}$$

$$\tau = \frac{C_{P0} - C_P}{-R_P} = \frac{C_P}{r_1 - r_2} = \frac{C_P}{k_1 C_A - k_2 C_P} \Rightarrow C_P = \frac{k_1 \tau C_A}{1 + k_2 \tau} = \frac{k_1 \tau C_{A0}}{(1 + k_1 \tau)(1 + k_2 \tau)}$$

$$\tau = \frac{C_{S0} - C_S}{-r_S} = \frac{C_S}{r_2} = \frac{C_S}{k_2 C_P} \Rightarrow C_P = \frac{k_1 k_2 \tau^2 C_{A0}}{(1 + k_1 \tau)(1 + k_2 \tau)}$$

Le rendement opératoire global $Y_{P/A} = \frac{C_P}{C_{A0}}$

Soit :

$$Y_{P/A} = \frac{k_1 \tau}{(1 + k_1 \tau)(1 + k_2 \tau)} \quad (IV.25)$$

$$Y_{P/Aopt} = \frac{C_{Popt}}{C_{A0}}$$

$$C_{Popt} \text{ correspond à } \tau_{opt} \Rightarrow \frac{dC_P}{dt} = 0$$

$$\frac{d}{dt} \left[\frac{k_1 \tau C_{A0}}{(1 + k_1 \tau)(1 + k_2 \tau)} \right] = 0$$

$$\tau_{opt} = \frac{1}{\sqrt{k_1 k_2}} \quad (IV.26)$$

Soit :

$$Y_{P/Aopt} = \frac{k_1}{(\sqrt{k_1} + \sqrt{k_2})^2} \quad (IV.27)$$

$$X_{Aopt} = \frac{\sqrt{k_1}}{\sqrt{k_1} + \sqrt{k_2}} \quad (IV.28)$$

A partir des équations (IV.27) et (IV.28) :

$$Y_{P/Aopt} = X_{Aopt}^2 \quad (IV.29)$$

Dans ce type de réacteur :

$$\Phi_{P/A} = \Phi'_{P/A}$$

$$\Phi_{P/A} = \frac{C_P}{C_{A0} - C_A}$$

$$\Phi'_{P/A} = \frac{R_P}{-R_A} = \frac{r_1 - r_2}{r_1} = \frac{k_1 C_A - k_2 C_P}{k_1 C_A} = \frac{1}{1 + k_2 \tau}$$

D'où :

$$\frac{C_P}{C_{A0} - C_A} = \frac{1}{1 + k_2 \tau} \quad (\text{IV.30})$$

La Figure IV.5 (a), représente $Y_{P/A} = C_P/C_{A0}$ en fonction τ et (b) en fonction de X_A pour différentes valeurs de k_2/k_1 (le produit désiré est représenté par la lettre R). Cette figure illustre la façon dont ce rapport gouverne la réaction. Comme dans le cas d'un réacteur piston, la production maximale de P est d'autant plus importante que ce rapport est petit. La comparaison du rendement opératoire $Y_{P/A}$ représenté sur les Figures IV.4 et IV.5 montre qu'il est plus élevé dans le réacteur piston (RP) ou fermé (RF) que dans le réacteur agité continu (RAC) quelle que soit la valeur de k_2/k_1 .

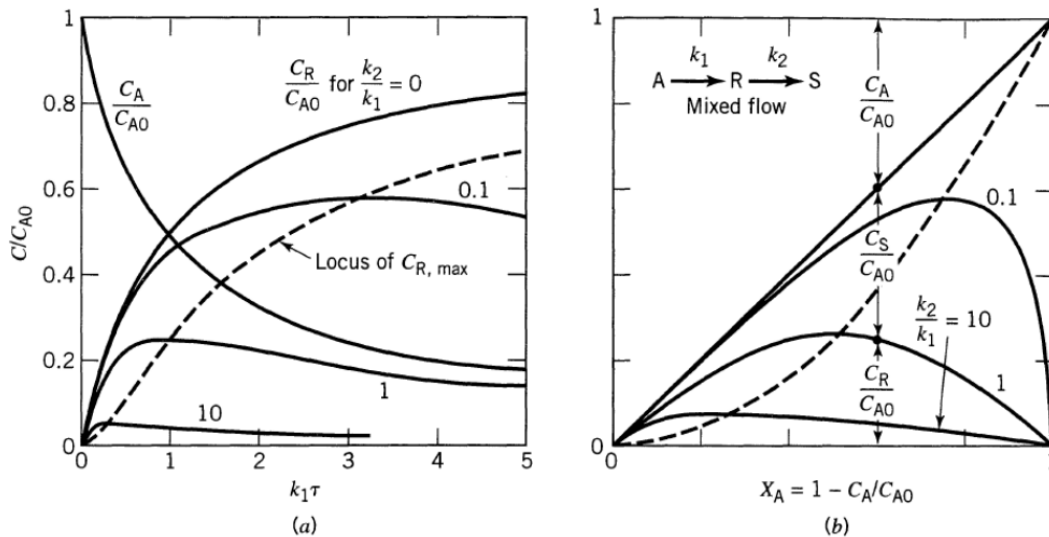


Figure IV.5 : (a), (b) Comportement des réactions de type : $A \rightarrow R \rightarrow S$ dans un RAC

IV.3.3. Exemple d'application

Pour les réactions successives $A \rightarrow R \rightarrow S$ d'ordre 1. Quelles sont les valeurs de $Y_{R/Aopt}$ et X_{Aopt} dans le cas d'un réacteur piston et d'un réacteur agité continu:

- Si $k_2/k_1 = 1$
- Si $k_2/k_1 = 0,1$

Solution

- Si $k_2/k_1 = 1$

Réacteur piston (RP)

A partir des équations (IV.21) et (IV.22) :

$$Y_{R/Aopt} = 0,368 \text{ et } X_{Aopt} = 0,632$$

Réacteur agité continu (RAC)

A partir des équations (IV.27) et (IV.28) ou (IV.29) :

$$Y_{R/Aopt} = 0,25 \text{ et } X_{Aopt} = 0,5$$

- Si $k_2/k_1 = 0,1$

Pour le réacteur piston (RP) : $Y_{R/Aopt} = 0,774$ et $X_{Aopt} = 0,922$

Pour le réacteur agité continu (RAC) : $Y_{R/Aopt} = 0,577$ et $X_{Aopt} = 0,759$

Série02:

Exercice 1

La réaction entre la benzoquinone (B) et le cyclopendadiène (C), en phase liquide et à 25 °C, a été étudiée par Wassermann en 1936 : $B + C \rightarrow P$. La vitesse de disparition de B s'écrit : $r_B = -kC_B C_C$ (en $\text{kmol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$) de constante de vitesse $k = 9,92 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3.\text{kmol}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

1- Réacteur agité en marche discontinue : cette réaction est réalisée dans un réacteur parfaitement agité fermé (RF) à 25 °C. Déterminer le temps de séjour nécessaire pour atteindre une conversion de 87,5 % de B dans les cas suivants :

- a- Alimentation équimolaire : $C_{B0} = C_{C0} = 0,08 \text{ kmol.m}^{-3}$.
- b- Alimentation contenant $C_{B0} = 0,08 \text{ kmol.m}^{-3}$ et $C_{C0} = 0,1 \text{ kmol.m}^{-3}$.

2- Réacteur à marche continue : cette réaction est réalisée dans un RAC ($Q_0 = 1 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$). Déterminer le volume nécessaire pour atteindre $X_B = 87,5 \%$ dans les cas suivant :

- a- Si $C_{B0} = C_{C0} = 0,08 \text{ kmol.m}^{-3}$.
- b- Si $C_{B0} = 0,08 \text{ kmol.m}^{-3}$ et $C_{C0} = 0,1 \text{ kmol.m}^{-3}$.

3- Cascade de deux RAC de volumes V_1 et V_2 . Pour atteindre une conversion de 87,5 % de B ($C_{B0} = C_{C0} = 0,08 \text{ kmol.m}^{-3}$ et $Q_0 = 1 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$) :

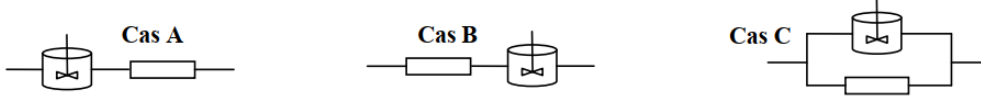
- a- Calculer le volume total de cette cascade si $V_1 = V_2$.

b- Quel serait le volume total minimal de cette cascade si $V_1 \neq V_2$.

Réponses : 1) a- $t_s = 2,5$ h b- $t_s = 1,23$ h 2) a- $V_R = 19,6$ m³ b- $V_R = 6,53$ L 3) a- $V_t = 6,72$ m³
b- $V_t = 6,64$ m³

Exercice 2

La réaction $A \rightarrow B$ d'ordre 1 et de constante de vitesse $k = 3 \text{ min}^{-1}$ est réalisée dans les systèmes de deux réacteurs : agité et piston associés suivant les schémas ci-dessous :



- 1- Calculer le taux de conversion de A à la sortie de ces systèmes si le courant d'alimentation de débit $Q_0 = 6 \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ contient le réactif A pur de concentration $C_{A0} = 10 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ et que les volumes de chacun des réacteurs est égal à 2 m^3 . En déduire le flux molaire de B.
- 2- Pour le même volume total (4 m^3), calculer la conversion et le flux molaire de B obtenus avec un seul réacteur agité (RAC) puis avec un seul réacteur piston (RP).
- 3- Quel est le nombre de réacteurs agités identiques associés en série de même volume total nécessaire pour obtenir le même taux de conversion qu'en 2- (RP). Quel est le taux de conversion à la sortie de la cascade de 3 RAC identiques de même volume total.
- 4- Trouver le volume minimal de la cascade de 2 RAC en série capables d'assurer ce même taux de conversion.

Réponses : 1) Cas A : $X_{A2} = 0,816$, $F_B = 48,86 \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1}$ 2) RAC : $X_A = 0,666$ et $F_B = 40 \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1}$
3) $n = \infty$ 4) $V_{\text{min}} = 4,6 \text{ m}^3$