

5.1. Généralités

La grande majorité des processus chimiques de l'industrie comporte plusieurs réactions chimiques se déroulant simultanément. Bien souvent, une seule est vraiment importante et les réactions supplémentaires sont appelées réactions secondaires ou encore réactions parasites car elles peuvent consommer aussi bien une partie des réactifs, qu'une partie des produits valorisables. De plus, ces réactions secondaires aboutissent à des produits secondaires qui ne sont pas toujours valorisables.

C'est ainsi que l'on se trouve confronté à deux objectifs:

- obtenir un taux de conversion élevé des réactifs ;
- il faut toujours **maximiser** la **production** en produits désirés.

La **distribution optimale des produits** dépend de facteurs purement chimiques (stœchiométrie, vitesses de réaction, catalyseur), mais aussi de la manière dont est conduite la réaction et du type de réacteur choisi.

Malheureusement, ces objectifs ne sont pas nécessairement compatibles. Si la distribution des produits n'est pas favorable, cela va entraîner une augmentation des coûts de séparation. Par contre, si une production importante est désirée, il faudra investir dans le volume du réacteur. Le prix de la matière première, de l'équipement de séparation, du recyclage sont autant de facteurs qui doivent intervenir dans l'analyse économique afin de fixer les conditions opératoires du réacteur chimique.

La maximisation de la production en produits valorisables est souvent l'objectif principal car les coûts de la matière première et de la séparation peuvent être relativement importants par rapport à celui du réacteur même si la conception de celui-ci reste primordiale.

Insistons aussi, que si l'importance d'un bon catalyseur n'est pas à démontrer, la recherche de conditions opératoires idéales pour la température, la pression, la composition chimique et les modalités de mise en contact seront autant d'éléments déterminants de cette maximisation.

5.2. Rendement et Sélectivité

Lorsqu'on est en présence d'un système de plusieurs réactions chimiques, il doit très certainement être composé de réactions qui mènent au produit désiré qui va être appelé conventionnellement le **produit clé**. D'autres réactions tendent à consommer des réactifs sans donner le produit clé ou encore tendent à détruire le produit clé.

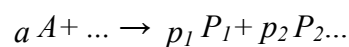
Parmi les réactifs, il doit y en avoir aussi un qui doit être en moindres proportions stœchiométriques parce que c'est le plus cher ou le plus difficile à faire réagir, il est appelé le **réactif clé**.

Avant de proposer des définitions, il faut **globaliser** les réactions chimiques pour n'en constituer qu'**une seule** où se retrouvent nécessairement le réactif clé A et surtout le produit clé P. Si le catalyseur est bien choisi et qu'il est efficace, les réactions secondaires qui consomment le réactif clé ou qui détruisent le produit clé, n'ont pas le temps ou presque pas le temps d'intervenir (leur vitesse est faible), donc dans la globalisation des réactions, on ne fait pas intervenir ces réactions secondaires destructrices.

La sélectivité est une grandeur adimensionnelle qui définit la distribution des produits. C'est le rapport de la production de produit clé P effectivement réalisée à la production qui serait réalisée si tout le réactif clé A était consommé stœchiométriquement selon la réaction globalisée. Cette notion est utilisée lorsqu'à la sortie du réacteur, il reste du réactif clé et que celui-ci n'est pas facilement récupérable. La réaction doit donc être sélective et il faut pousser la consommation en réactif clé A pour accroître cette sélectivité.

Le rendement est aussi une grandeur adimensionnelle. Elle mesure la production de produit clé P effectivement réalisée à la quantité totale de réactif clé A mis en œuvre dans l'alimentation du réacteur. Cette notion est utilisée quand le réactif clé A est récupérable (et recyclable), il est alors souhaité de pousser la production de produit clé P, donc le rendement de la réaction.

La **réaction globale** est la résultante des réactions qui aboutissent au **produit clé** à partir du **réactif clé**. A partir de la connaissance des réactions susceptibles de se passer dans le système réactionnel, cette réaction globale est établie, elle serait certainement de la forme générale suivante:



on peut l'écrire comme : $A + \dots \rightarrow \sigma_1 P_1 + \sigma_2 P_2 \dots$ (5.1)

5.2.1. Le rendement

Considérons une transformation quelconque et faisons le choix d'un couple **P₁/A** lié, après réduction du graphe, par la relation (5.1).

Partons de n_{A0} moles de **A** et supposons que, à un certain degré d'avancement des réactions, l'analyse du mélange donne le résultat suivant : il reste n_A moles de **A** n'ayant pas réagi, n_P moles de **P₁** ont été produites, ainsi qu'une certaine quantité de produits parasites.

a. Rendement opératoire global (Taux de produit P) :

Par définition, $\eta_{P/A}$ représente le **rendement opératoire global** de la transformation de A en P .

$$\eta_{P/A} = \frac{n_p}{-\gamma_1 n_{A0}} \quad 0 < \eta < 1 \quad (5.2)$$

où : $\gamma_1 = \nu_{P1}/\nu_A$ et $\gamma_2 = \nu_{P2}/\nu_A$

La réaction peut donner aussi des produit indésirable qu'on l'appelle parasites, le taux de produit parasite Π s'écrit :

$$\Pi = \frac{\sigma(n_{A0} - n_A) - n_p}{\sigma n_{A0}} \quad (5.3)$$

Il est évident que $x_A = \eta_{P/A} + \Pi$. (x_A le taux de conversion du réactif A) (5.4)

b. Le rendement relatif global (ou intégral)

Le rendement opératoire global ne tient pas compte du fait que tout le produit A initial n'a pas réagi. Nous définissons donc le **rendement relatif global (ou intégral)** :

$$\Phi_{P/A} = \frac{n_p}{\sigma(n_{A0} - n_A)} = \frac{\eta_{P/A}}{x_A} \quad (5.5)$$

Ce rendement est toujours plus petit que 1 et caractérise le résultat global de la transformation.

c. Le rendement relatif différentiel

Il est intéressant d'introduire une grandeur instantanée (ou ponctuelle) : le **rendement relatif différentiel** $\Phi'_{P/A}$:

$$\Phi'_{P/A} = \frac{R_P}{-\sigma R_A} \quad (5.6)$$

où R_p et R_A sont les débits instantanés de production.

Ces divers rendements caractérisent la **distribution des produits**. Pour caractériser la **spécificité des réactions**, on introduit une autre notion : la **sélectivité**.

5.2.2. La sélectivité

Sur la base de la réaction globale (5.1), la **sélectivité globale** (ou **intégrale**) est alors définie par la relation :

$$s_{12} = \frac{n_{P1}}{n_{P2}} \cdot \frac{\sigma_2}{\sigma_1} \quad (5.7)$$

et la **sélectivité instantanée**, ou **ponctuelle**, ou **différentielle** par

$$s'_{12} = \frac{R_{P1}}{R_{P2}} \cdot \frac{v_{P2}}{v_{P1}} \quad (5.8)$$

Toutes les définitions intégrales précédentes sont évidemment applicables aux réacteurs ou ouverts en régime permanent, à condition de remplacer les nombres de moles $n_A, n_P \dots$ par les flux molaires $F_A, F_P \dots$

Dans la pratique industrielle, on désigne souvent aussi le **rendement** $\phi_{P/A}$ sous le nom de sélectivité : c'est la fraction de réactif converti en produit recherché. Il convient donc de bien, vérifier la convention adoptée lorsque l'on utilise une donnée de sélectivité.

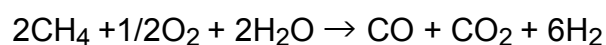
5.2.3. Illustration par un exemple

Exemple 1 :

Soit le système chimique suivant :



Supposons que le produit clé soit l'hydrogène H_2 et le réactif clé le méthane CH_4 , la réaction globale est (1) + (4) + (5), soit :



Ceci parce que les réactions (3), (6) et (7) ne produisent pas de produit clé (H_2), parce que la réaction (2) qui consomme du produit clé et la réaction (7) qui consomme du réactif clé, sont considérées comme parasites.

Partant de 50 moles de méthane, autant d'oxygène et 10 moles d'eau, l'analyse chromatographique des gaz à la sortie du réacteur révèle 10 moles de CH₄, 5 moles de O₂, 20 moles d'hydrogène, 12 moles de CO, etc.

Le rendement opératoire est :

$$\eta_{\text{H}_2/\text{CH}_4} = \frac{n_p}{-\gamma_1 n_{A0}} = \frac{20}{-\frac{6}{-2}50} = 0,1333$$

$$\eta_{\text{CO}/\text{CH}_4} = \frac{12}{-\frac{1}{-2}50} = 0,48$$

Le rendement relatif global (ou intégral) :

$$\phi_{\text{H}_2/\text{CH}_4} = \frac{n_p}{\sigma(n_{A0} - n_A)} = \frac{20}{\frac{6}{2}(50 - 10)} = 0,1667$$

$$\phi_{\text{CO}/\text{CH}_4} = \frac{12}{\frac{1}{2}(50 - 10)} = 0,6$$

La sélectivité précédente est égale à :

$$s_{\text{H}_2/\text{CO}} = \frac{20}{12} \cdot \frac{6/2}{1/2} = 10$$

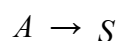
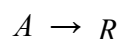
Le rendement sera encore plus faible. Dans ce cas-ci, la sélectivité et le rendement sont faibles, les réactions secondaires ont une grande influence. Pour améliorer la sélectivité et le rendement, il faudra trouver les conditions opératoires pour obtenir une composition chimique à la sortie du réacteur plus favorable que celle donnée ci-dessus.

Industriellement, ce cas existe et le but est d'obtenir de l'hydrogène par combustion incomplète du méthane, de la vapeur d'eau est aussi injectée pour améliorer le processus et cela s'appelle alors reformage à la vapeur.

5.3. Distribution optimale des produits de réactions compétitives

Tout graphe réactionnel est une combinaison de deux types de processus fondamentaux :

— les processus **parallèles** de réactions **compétitives** :

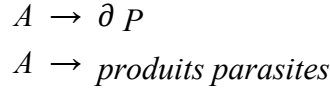


— les processus **séries** de réactions **consécutives**.

Il est donc intéressant d'étudier le problème de la distribution des produits pour ces processus simples. Commençons par les réactions compétitives.

Un **exemple** est donné par les deux modes de décomposition thermique d'un alcool qui peut donner soit un aldéhyde et de l'hydrogène, soit une oléfine et de l'eau.

D'une manière générale, considérons le schéma :



$$\phi'_{P/A} = \frac{R_P}{-\sigma R_A}$$

(que nous écrirons ϕ' pour simplifier) est fonction de x_A seul, puisque tous les produits sont issus de A .

Dans un **réacteur fermé ou piston**, R_P et $-\sigma R_A$ sont proportionnels aux accroissements de nombres de moles de P et A , donc :

$$\phi'_{P/A} = \frac{dn_P}{\sigma dn_A} = \frac{d\eta_P}{dx_A}$$

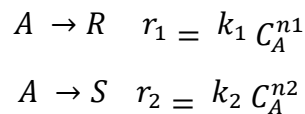
Il en résulte que :

$$\eta_P = \int_0^{x_A} \phi' dx_A \quad \text{et} \quad \phi_P = \frac{1}{x_A} \int_0^{x_A} \phi' dx_A$$

Dans un **réacteur agité continu**, R_P et R_A donc ϕ' , sont constants dans tout le volume. Il en résulte que :

$$\eta_P = \phi' x_A \quad \text{et} \quad \phi_P = \phi'$$

Exemple : soit les deux réactions compétitives dans un milieu indilatable :



R est le produit recherché. Quelles règles d'optimisation peut-on énoncer en marche isotherme ?

Le rendement relatif différentiel s'écrit :

$$\phi'_{P/A} = \frac{r_1}{r_1 + r_2} = \frac{k_1}{k_1 + k_2 [C_{A0}(1 - x_A)]^{n_2 - n_1}}$$

En appliquant les critères généraux qui précèdent, on en déduit les recommandations suivantes :

a) les ordres sont différents et $n_1 > n_2$; il faut maintenir CA élevée en utilisant un réacteur fermé ou un réacteur piston à faible conversion (avantage d'un faible volume) et éliminer les inertes ou opérer sous forte pression en phase gazeuse ; le réactif A non converti doit être séparé puis recyclé à l'entrée ;

b) les ordres sont différents et $n_1 < n_2$; il faut maintenir CA basse en utilisant un réacteur agité à forte conversion et une alimentation diluée (inconvenient : le volume du réacteur est important ; il faut résoudre l'équation d'optimisation entre le prix du réacteur et le prix du produit à fabriquer ; on peut également diluer l'alimentation par un important courant de recyclage de produits convertis, et augmenter la proportion d'inertes ou abaisser la pression en phase gazeuse ;

c) les ordres sont égaux $n_1 = n_2$; la distribution des produits est, en principe, indépendante de la concentration ou du type de réacteur.

Si les énergies d'activation sont différentes, on peut modifier le rapport k_1/k_2 en jouant sur la température.

Enfin, on peut chercher un catalyseur spécifique de la réaction (1) mais ceci n'est plus strictement du ressort du génie de la réaction chimique.

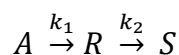
En **conclusion**, le **facteur essentiel** à considérer dans les réactions compétitives est l'**ordre cinétique de la réaction recherchée** devant ceux des réactions parasites.

5.4. Distribution optimale des produits de réactions consécutives

Les réactions consécutives se rencontrent fréquemment et ont une grande importance industrielle.

Citons, par **exemple**, les substitutions successives en série grasse ou aromatique, certains processus d'oxydation comme $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{HCHO} \rightarrow \text{CO}_2$ les réactions de polymérisation, etc.

Comme pour les réactions parallèles, nous allons dégager les caractéristiques essentielles des processus en série sur un exemple très simple :



On suppose que l'on part de A (concentration C_0) et que les réactions sont du premier ordre et sans changement de volume, de vitesses :

$$r_1 = k_1 C_A \quad \text{et} \quad r_2 = k_2 C_R$$

Les résultats qualitatifs que nous énoncerons resteraient valables dans des cas plus compliqués.

5.4.1 Évolution isotherme en réacteur fermé ou piston

Soit t le temps de séjour (dans le réacteur fermé ou piston). On peut établir l'expression des concentrations C_A , C_R , C_S en fonction de t soit par un bilan direct sur les constituants, soit à partir des avancements X_1 et X_2 . Nous ne reviendrons pas sur ce calcul. Les résultats sont les suivants :

$$C_A/C_0 = 1 - X_1 = \exp(-k_1 t)$$

$$\frac{C_R}{C_0} = X_1 - X_2 = \frac{k_1}{k_2 - k_1} [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)]$$

$$\frac{C_S}{C_0} = X_2 = 1 - \frac{k_2 \exp(-k_1 t) - k_1 \exp(-k_2 t)}{k_2 - k_1}$$

Le rendement relatif différentiel s'écrit :

$$\phi'_{R/A} = \frac{r_1 - r_2}{r_1} = \frac{k_2 \exp[(k_1 - k_2)t] - k_1}{k_2 - k_1}$$

Le rendement relatif global (ou intégral) :

$$\phi_{R/A} = \frac{C_R}{C_0 - C_A} = \frac{k_1 [\exp(-k_1 t) - k_1 \exp(-k_2 t)]}{(k_2 - k_1) [1 - \exp(-k_1 t)]}$$

Ce rendement est constamment décroissant au cours de la réaction.

Le rendement opératoire $\eta_{R/A}$, donc la concentration C_R , sont maximaux lorsque $\phi'_{R/A} = 0$, c'est-à-dire au temps :

$$t_{max} = \frac{1}{k_2 - k_1} \ln \frac{k_2}{k_1}$$

Ce rendement vaut alors :

$$\eta_{max} = (C_R/C_0)_{max} = (k_2/k_1)^{k_2/(k_1-k_2)}$$

Correspondant au taux de conversion de A :

$$x_{A,max} = 1 - (k_2/k_1)^{k_1/(k_1-k_2)}$$

5.4.2. Évolution isotherme en réacteur agité continu

Des bilans de matière très simples ou la résolution des équations caractéristiques permettent d'établir facilement les expressions des concentrations et/ou des avancements en fonction du temps de passage t .

$$\frac{C_A}{C_0} = 1 - X_1 = \frac{1}{1 + k_1\tau}$$
$$\eta_{R/A} = \frac{C_R}{C_0} = X_1 - X_2 = \frac{k_1\tau}{(1 + k_1\tau)(1 + k_2\tau)}$$
$$\frac{C_S}{C_0} = X_2 = \frac{k_1k_2\tau^2}{(1 + k_1\tau)(1 + k_2\tau)}$$

Ici, rendements intégraux et différentiels son confondus :

$$\phi_{R/A} = \phi'_{R/A} = \frac{X_1 - X_2}{X_1} = \frac{1}{1 + k_2\tau}$$

$\eta_{R/A}$ est maximal pour la valeur du temps de passage :

$$\tau_{max} = (k_2 k_1)^{-1/2}$$

et vaut :

$$\eta_{max} = \frac{k_1}{(\sqrt{k_1} + \sqrt{k_2})^2}$$

Ce qui correspond au taux de conversion :

$$x_{A,max} = \frac{\sqrt{k_1}}{\sqrt{k_1} + \sqrt{k_2}}$$

5.5. Conclusion générale sur l'optimisation de la sélectivité

On peut tirer de l'étude précédente un certain nombre de règles.

- Le fonctionnement d'un réacteur à haute température favorise les réactions possédant les énergies d'activation les plus élevées, et réciproquement.
- Le fonctionnement à forte concentration d'un réactif favorise les réactions d'ordre le plus élevé par rapport à ce réactif.

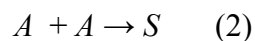
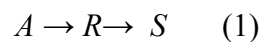
On obtient ce résultat en réacteur fermé, en réacteur piston, ou avec une cascade d'un assez grand nombre de réacteurs agités.

Inversement, la marche en réacteur semi-fermé avec addition lente de réactifs ou la marche en réacteur agité continu à forte conversion est optimale lorsque l'on cherche à maintenir

une faible concentration de réactifs. Pour avoir par exemple simultanément C_A forte et où C_B faible, on utilisera soit un réacteur semi-fermé ajouté lentement à A concentré, ou un réacteur à alimentation étagée où B est ajouté progressivement à un courant de A concentré.

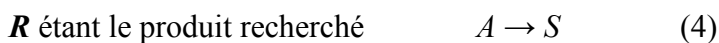
- Pour des réactions consécutives en marche isotherme, la quantité maximale de produit intermédiaire est obtenue par une évolution homogène sans mélange de fractions différemment converties.
- Dans le cas de réactives mixtes consécutives concurrentes, l'optimum s'obtient par combinaison des règles ci-dessus.

Il peut arriver que ces règles entrent en conflit comme dans le **schéma de Van de Vusse**:



Où R est le produit recherché et la réaction (2) est d'ordre plus élevé que (1). L'optimum nécessite un certain degré de mélange (cascade, recyclage).

Dans le cas de **réactions compétitives**



Si l'on considère les énergies d'activation E , si $E_3 < E_4$, il faudrait théoriquement travailler à température très basse, ce qui conduirait à des temps de réaction prohibitifs : la solution est dans une montée progressive de la température à mesure que A est consommé.