

PC* 2024 /2025

Bellevue

TD 11 : Procédés industriels continus : aspects cinétique et thermodynamique

I- Pour s'entraîner après avoir appris le cours (corrigés disponibles sur PrepaBellevue)**Remarque préliminaire** : reprendre les exercices résolus en cours relatifs aux bilans de matière .

Exercice 1 : On se propose d'étudier une filière possible pour la récupération du mélange d'acétone, de butanol et d'éthanol (mélange ABE) issu d'une fermentation . Le bouillon de culture sortant du fermenteur en continu subit une ultrafiltration : on obtient ainsi un « jus » qui contient de l'eau, de l'acétone, du butanol, de l'éthanol et d'autres constituants qui peuvent être négligés.

La filière de récupération comporte une première étape d'extraction liquide-liquide à contre courant dans une colonne D1 qui fonctionne à 80°C. Le butanol contenu dans la phase aqueuse d'alimentation est extrait par un solvant : le mésitylène (1-3-5 triméthylbenzène). L'acétone et l'éthanol sont également extraits en partie, contrairement à l'eau, qui n'est pas du tout miscible avec le mésitylène. On récupère en sortie de la colonne d'extraction un extrait (phase organique) et un raffinat (phase aqueuse appauvrie) qui est recyclé après divers traitements dans le fermenteur. L'extrait est dirigé ensuite vers une première colonne de rectification en continu D2 afin de récupérer complètement le solvant qui est recyclé dans la colonne d'extraction.

Le distillat constitué du mélange ABE alimente, en partie, une deuxième colonne de rectification en continu D3 : on obtient en pied de colonne du butanol quasiment pur et en tête de colonne un distillat constitué d'un mélange d'acétone et d'éthanol. Ce distillat alimente la colonne D4 qui permet ainsi de séparer l'acétone et l'éthanol.

L'ensemble de l'installation correspond au schéma de l'annexe 1. (voir en fin d'annonce de la partie I)

La colonne D3 est alimentée avec une partie du débit de distillat de la colonne D2 : le débit d'alimentation en mélange ABE est égal à 150 kg.h⁻¹ et la composition de ce mélange est de 22 % d'acétone, 61 % de butanol, 17 % d'éthanol (% en masse).

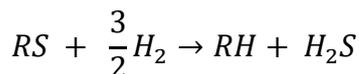
En utilisant les bilans de matières , calculer les débits de distillat et de résidu de la colonne D3.

Même question pour les débits de distillat et de résidu de la colonne D4.

Exercice 2 :

Les normes antipollution demandent un taux de soufre de plus en plus faible dans les carburants , aussi les carburants sont soumis à des réactions d'hydrodésulfuration, c'est-à-dire l'obtention d'hydrocarbures et de sulfure d'hydrogène par réaction entre des composés soufrés et du dihydrogène.

L'hydrodésulfuration pour un composé organique sulfuré de formule générale **RS** est modélisée par l'équation bilan :



1. L'hydrodésulfuration est d'abord réalisée dans un réacteur parfaitement agité fermé de volume V constant. Des mesures effectuées à 360 °C ont conduit aux résultats suivants (Tableau I). La concentration en dihydrogène est considérée comme constante au cours de la transformation.

<i>t</i> /h	0	0,5	0,9	1,5	2,2	3,0
[RS] /mol.m ⁻³	30,0	22,3	17,4	12,1	8,0	5,1

Tableau I : Évolution des concentrations de RS au cours du temps dans un RPAF.

Déterminer l'ordre partiel par rapport à RS ainsi que la valeur de la constante apparente de vitesse.

2. L'hydrodésulfuration est réalisée ensuite dans un réacteur parfaitement agité continu fonctionnant en régime permanent et dont les débits volumiques totaux d'entrée et de sortie sont égaux.

2a. Rappeler l'expression du temps de passage τ et indiquer ce qu'il représente .

2b. Exprimer la vitesse de disparition du composé sulfuré r en fonction de ses concentrations en entrée et en sortie $[RS]_e$ et $[RS]_s$.

Indiquer l'intérêt d'un RPAC d'un point de vue cinétique

2c. On note n l'ordre de la réaction , les ordres partiels par rapport aux produits étant nuls. Etablir une relation liant $[RS]_s$, $[RS]_e$, n , τ et k la constante de vitesse.

2d. Des mesures effectuées à 360 °C ont conduit aux résultats suivants (Tableau II). Le dihydrogène est en excès, sa consommation est considérée comme négligeable au cours de la transformation. On opère avec le même composé que dans la question A.II.3.

La concentration d'entrée du composé sulfuré est $[RS]_e = 30,0 \text{ mol.m}^{-3}$.

τ / h	1,2	2,1	2,8	3,9	5,0	9,0
$[RS]_s / \text{mol.m}^{-3}$	17,3	13,3	11,2	9,0	7,5	4,7

Tableau II : Évolution des concentrations de RS en fonction du temps de passage dans un RPAC.

Déterminer l'ordre partiel par rapport à RS ainsi que la valeur de la constante apparente de vitesse.

3. Comparer les lois de vitesse obtenues dans les deux réacteurs. Conclusion.

4. Réacteur piston RP.

La figure I ci-dessous est une représentation simplifiée d'un réacteur en écoulement piston.

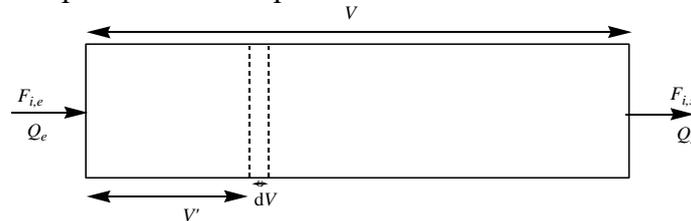


Figure I : Représentation schématique d'un réacteur piston.

On considère une tranche fixe de réacteur, infiniment mince, supposée parfaitement agitée et dont de volume dV . Cette tranche est repérée par son abscisse V' , comptée en volume depuis l'entrée du réacteur.

4a. Écrire le bilan de matière sur le réactif A_i dans un mini-réacteur parfaitement agité de volume dV . En déduire une première expression de la vitesse r .

4b. En utilisant la relation précédente et la relation existant à l'abscisse V' qui relie le flux molaire du composé sulfuré RS et le débit volumique total, établir une deuxième expression de la vitesse r . Cette expression se met sous la forme d'une somme de deux termes. Donner une signification chimique à chacun de ces termes.

4c. Quelle est l'expression du temps de séjour vrai t_s d'un constituant A_i impliqué dans la réaction étudiée ? Ce temps de séjour varie-t-il avec la nature du constituant ?

4d. Peut-on établir une relation entre le temps de séjour vrai t_s et le temps de passage τ ?

4e. On se place dans le cas particulier où le débit volumique total reste égal au débit d'entrée Q_e . On note $r_{V'}$ la vitesse de la réaction à l'abscisse V' ; établir dans ces conditions l'expression de la vitesse $r_{V'}$. Peut-on établir une analogie entre un RPAF et un RP ? Justifier brièvement.

4f. on note n l'ordre de la réaction, les ordres partiels par rapport aux produits étant nuls. Établir une relation liant $[R]_s$, $[R]_e$, n , τ et k la constante de vitesse.

Exercice 3 : Une réaction d'ordre 1 en phase liquide de la forme $A \rightarrow B$ est mise en œuvre en réacteur parfaitement agité continu. Le facteur de fréquence A de la cinétique de réaction est de 1.10^{14} s^{-1} , son énergie d'activation E de 100 kJ.mol^{-1} et le temps de passage τ du RPAC est de 50 s.

Q1. Effectuer un bilan de matière sur le RPAC et en déduire une expression du taux de conversion X_A en fonction de la température et du temps de passage.

Q2. La réaction est caractérisée par une enthalpie standard de réaction : $\Delta_r H^\circ = 167 \text{ kJ.mol}^{-1}$, supposée indépendante de T .

On considère que les propriétés physico-chimiques du milieu sont celles de l'eau.

Le RPAC est alimenté à une température de 80°C avec une solution de concentration $C_{A0} = 1 \text{ mol.L}^{-1}$.

On souhaite déterminer le point de fonctionnement adiabatique dans ces conditions.

Compléter le script Python permettant de déterminer la température de fonctionnement adiabatique en utilisant la méthode de dichotomie sur l'intervalle (293K,373K) puis de déterminer le taux de fonctionnement en mode adiabatique.

Q3. On considère maintenant un fonctionnement non adiabatique, les autres conditions n'étant modifiées : alimentation à une température de 80°C avec une solution de concentration $C_{A0} = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ à un débit de 1 litre.min^{-1}

Exprimer puis évaluer la quantité de chaleur à retirer du RPAC non adiabatique pour maintenir un fonctionnement du RPAC à une température de 80°C .

Q4. Lors de la conception du réacteur pour cette réaction, un réacteur parfaitement agité fermé a été envisagé. Etablir le bilan thermique pour ce RPAF, moyennant des hypothèses que l'on précisera.

```
#Point de fonctionnement adiabatique d'une réaction endothermique
import numpy as np

# Données cinétiques : réaction d'ordre 1 #
k0=10**14 #unité : s-1#
Ea=100000 #unité : J/mol#

#Données thermodynamiques#
DrH0=167000 #unité : J/mol#
R = 8.314 #unité : J/K/mol#
Cp = 4.18e3 #capacité thermique massique moyenne du système chimique , J/K/L #
mu = 1 # masse volumique , kg/L #

#Données relatives au réacteur#
tau=50 #temps de passage en s #
Te= 80+273 #température d'entrée en K #
C0= 1 # concentration de A dans l'alimentation mol/L#
Qe = 1 # L/min

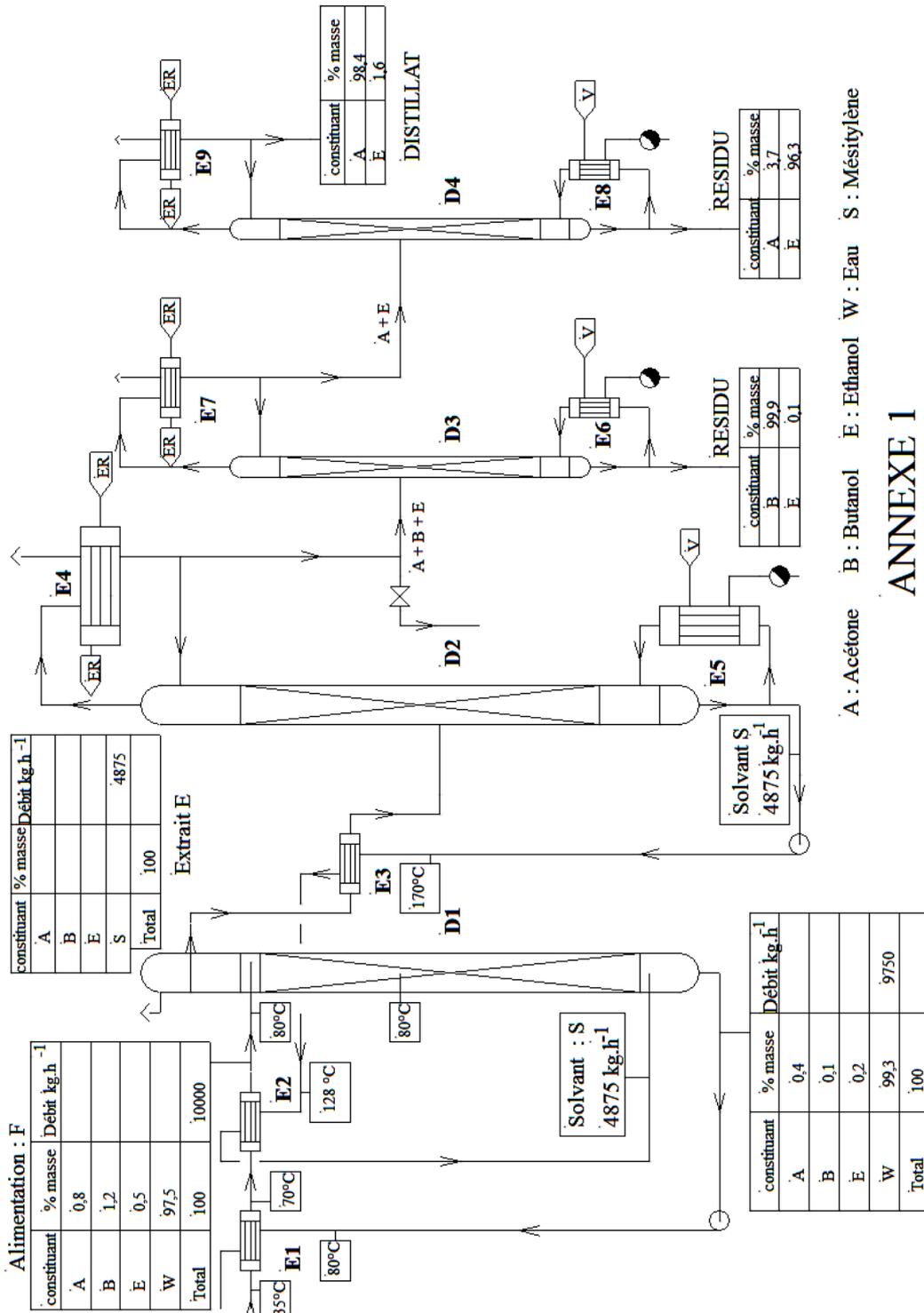
#Intervalle de températures à considérer"
Temp= np.linspace (293, 373,500)

#résolution de l'équation f(x)=0 par dichotomie ; A COMPLETER
def dichotomie (a,b,f,p):

#Fonction f permettant de déterminer la température de fonctionnement adiabatique"
J = -C0*DrH0/Cp/mu # coefficient de température adiabatique"
def K(T):
return tau*k0*np.exp(-Ea/R/T)

def f(T):
# A COMPLETER

Tfonct = dichotomie (293,373,f,1)
Xfonct=
# A COMPLETER#
print("la température de fonctionnement adiabatique est "+str(Tfonct))
print("le taux de fonctionnement adiabatique est "+str(Xfonct))
```



ANNEXE 1

Raffinat : R

II- Exercices

Exercice 1 :

Au début des années 1990, le laboratoire BHC (Boots Company Hoechst Celanese) a modifié la synthèse originelle. Dans le procédé initial en 6 étapes seuls 40% des atomes réactifs se retrouvent dans le produit final. Le procédé BHC, dont la séquence réactionnelle est représentée sur la figure 4, ne comporte que trois étapes.

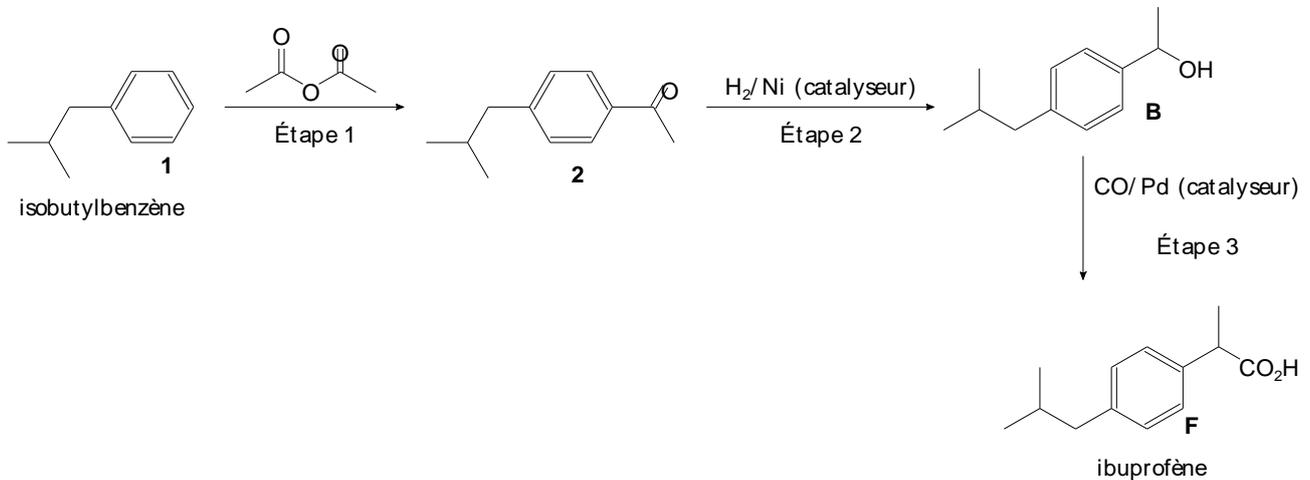


Figure 4 Séquence réactionnelle du procédé BHC

On s'intéresse dans un premier temps aux opérations unitaires correspondantes à l'étape 1 du procédé BHC. Le schéma de principe du procédé correspondant à cette étape est indiqué figure 5 ci-dessous :

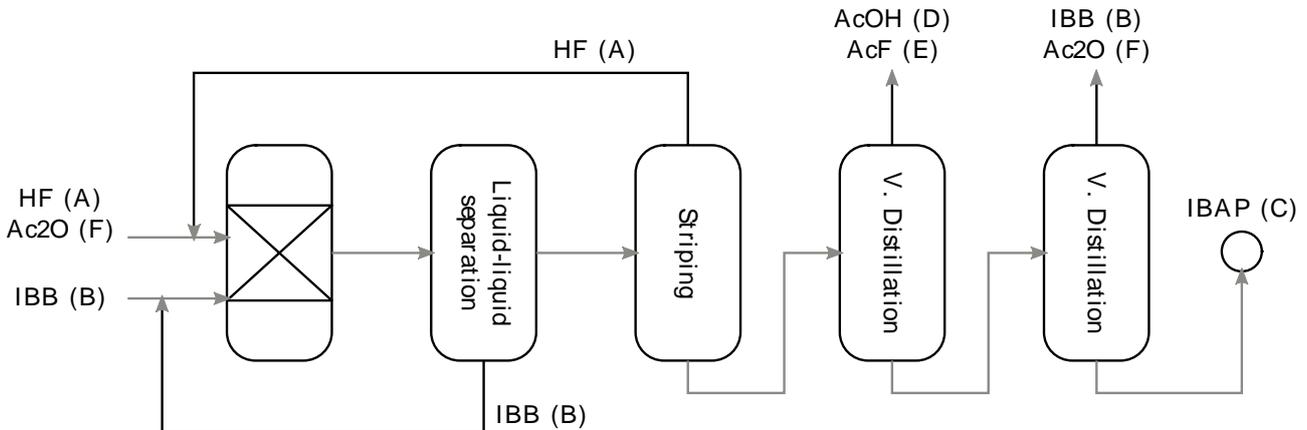


Figure 5 Schéma de principe du procédé BHC

Il comprend deux opérations unitaires essentielles que l'on étudie : le réacteur dans lequel se met en place la transformation chimique et la séparation du produit principal souhaité par distillation. Les données proposées dans les parties A, B et C sont extraites de la thèse de doctorat suivante : Papadakis, E., Gani, R., & Woodley, J. (2016). **Modelling and synthesis of pharmaceutical processes: moving from batch to continuous**. Kgs. Lyngby : Technical University of Denmark.

A-Le réacteur continu : Le réacteur (assimilé à un RPAC) est alimenté en continu par un mélange équimolaire d'IBB noté 1 et d'anhydride éthanoïque en présence d'un excès de fluorure d'hydrogène HF (qui joue le rôle de catalyseur). Le réacteur ouvert a l'avantage de permettre le recyclage de HF et de la quasi-intégralité de l'IBB qui n'a pas réagi comme on peut le voir dans le schéma de principe, figure 5. Le milieu réactionnel présente deux phases : l'une riche en HF qui contient Ac₂O, le produit principal de la réaction (4-IBAP noté 2) et une petite quantité de IBB (légèrement soluble dans HF) et une seconde pauvre en HF qui contient essentiellement IBB.

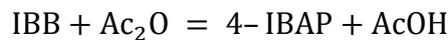
Les conditions et résultats de cette transformation sont consignés dans le tableau 2.

Reaction**step :**

Friedel-Craft acylation	Reactant A	Isobutylbenzene (IBB)
	Reactant B	Acetic anhydride
	Main product	4-Isobutylacetophenone
	Side product	2-Isobutylacetophenone ; acetic acid ; acetyl fluoride
	Phases	IBB rich phase – HF rich phase
	Solvent	HF
	Solvent role	Product extraction
	Catalyst	HF (acid source)
	Reaction conditions	$T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$; $P = 07\text{ MPa}$; $t = 3\text{ h}$
	Reaction data	$X_{\text{IBB}} = 85\%$; $S_{\text{IBAP}} = 81\%$
	Experimental data	Starting and end points
	Scale	Lab scale
	Models	Not available

Tableau 2

On suppose que l'équation modélisant la transformation dans le RPAC s'écrit :



La loi de vitesse est supposée de la forme $r = k[\text{IBB}][\text{Ac}_2\text{O}]$ avec $k = 16\text{ L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

On supposera un régime permanent et une masse volumique constante à l'intérieur du réacteur. Les débits volumiques d'entrée et de sortie du RPAC sont identiques.

On considère à l'entrée du réacteur un mélange équimolaire de réactifs avec un débit global en volume égal à $D_e = 10\text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$, ce qui représente un débit en quantité de matière pour chacun des réactifs de $6\text{ mol} \cdot \text{h}^{-1}$. Le débit en volume d'introduction de HF – qui est intégralement recyclé – est aussi de $10\text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$.

Q 1. Déterminer la quantité de 4-IBAP récupérée à la sortie du réacteur en une heure.

Q 2. Déterminer le volume du réacteur et le temps de passage correspondant.

B-La séparation du produit : HF est éliminé, les produits secondaires (acide éthanoïque et fluorure d'acyle) par une première distillation ; le produit souhaité est purifié lors d'une seconde distillation. On considère pour simplifier un mélange constitué de Ac_2O et de 4-IBAP. On suppose que la fraction molaire de Ac_2O en entrée de colonne à distiller est de 15% et que le débit en quantité de matière d'entrée du mélange est de $6\text{ mol} \cdot \text{h}^{-1}$. Le distillat contenant 95% en mole de 4-IBAP est produit avec un débit en quantité de matière égal à 1/3 du débit d'alimentation.

Q3. Déterminer le débit en quantité de matière du résidu et les quantités de 4-IBAP récupérées dans le distillat et le résidu en une heure de fonctionnement.

Exercice 2 : réaction de saponification

1. Ecrire l'équation bilan de la réaction de saponification de l'éthanoate d'éthyle .

A-Etude de la réaction de la réaction de saponification dans un réacteur semi-fermé isotherme.

On dispose

-d'une solution aqueuse d'éthanoate d'éthyle S_A de concentration $C_A = 0,200 \text{ molL}^{-1}$

-d'une solution aqueuse de soude de concentration S_B de concentration $C_B = 0,300 \text{ molL}^{-1}$

On admet que la réaction est d'ordre 1 par rapport à chacun des réactifs et à 25°C : $k = 7,0 \text{ mol}^{-1}\text{Lmin}^{-1}$.

On note X le taux de conversion de l'acétate d'éthyle A ; l'objectif recherché est un taux de conversion de A de 95 %

La réaction de saponification de l'éthanoate d'éthyle est mise en oeuvre dans un réacteur semi-fermé qui contient l'intégralité du réactif A ($V_A=30,0 \text{ L}$) et dans lequel on ajoute progressivement le réactif B avec un débit volumique Q_B égal à $2,50 \text{ L/min}$ pendant les 10 premières minutes de la réaction. À la dixième minute, le réacteur n'est plus alimenté et la réaction continue en mode fermé.

A1. Donner la relation permettant de calculer le volume de la phase liquide à l'instant t

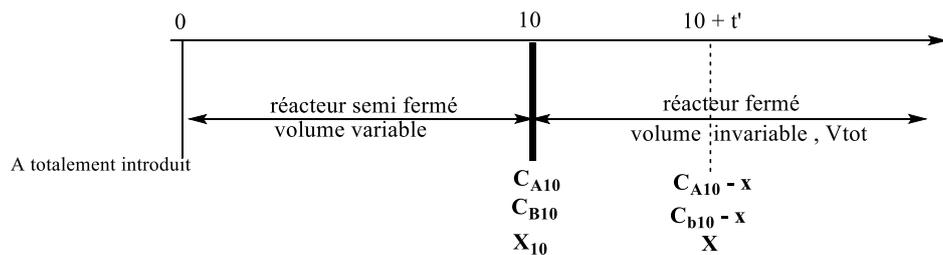
A2. Écrire le bilan de matière sur le réactif A pour $t \in [0 ; 10 \text{ min}]$. On rappelle que le volume de la phase liquide au sein du réacteur varie dans le temps.

A3. Établir l'équation différentielle (1) qui régit l'évolution temporelle du taux de conversion de A pendant la phase d'alimentation en réactif B.

Cf graphe ci-dessous , obtenu par résolution numérique de l'équation différentielle .

A4. Déterminer les concentrations de l'éthanoate d'éthyle et des ions hydroxydes au bout des 10 premières minutes de réaction , on notera ces concentrations respectivement C_{A10} et C_{B10} .

A5. On note x l'avancement de la réaction après les 10 premières minutes de telle sorte que les concentrations en éthanoate d'éthyle et en ions hydroxydes s'expriment selon $C_A = C_{A10} - x$ et $C_B = C_{B10} - x$ lors du fonctionnement en mode fermé conformément au schéma suivant :



Etablir l'équation différentielle (2) vérifiée par x , la résoudre analytiquement et en déduire la durée totale nécessaire à l'obtention du taux de conversion de A de 95 % .

A6. On souhaite tracer les variations du taux de conversion X en fonction de t pour une durée supérieure à 10 minutes .

Pour $t > 10 \text{ min}$, établir l'équation différentielle (3) vérifiée par le taux de conversion X ; on introduira le volume total V_{tot} , la quantité de matière totale introduite pour B , n_B et la quantité de matière totale introduite pour A , n_A .

Cf graphe ci-dessous , obtenu par résolution numérique de l'équation différentielle .

A7. Ces courbes sont -elles compatibles avec la réponse à la question **A5** ?

A8. Déterminer la durée nécessaire à l'obtention du taux de conversion de 95 % pour un réacteur strictement fermé (les deux solutions aqueuses auraient été alors introduites totalement à $t = 0$ avec des volumes $V_A = 30 \text{ L}$ et $V_B = 25 \text{ L}$).

Commenter .

B-Etude de la réaction de la réaction de saponification dans un réacteur fermé adiabatique .

*Les réactifs sont introduits dans les mêmes conditions qu'à la question A10 et à une température $\theta = 21,6 \text{ }^\circ\text{C}$
La réaction est légèrement exothermique et son enthalpie standard, supposée constante sur le domaine de température d'intérêt, vaut, $\Delta_r H^\circ = -48,657 \text{ kJ/mol}$.
On note $E_a (\text{Jmol}^{-1})$ l'énergie d'activation de la réaction et $A (\text{Lmol}^{-1}\text{min}^{-1})$ le facteur pré-exponentiel .On utilisera leurs valeurs déterminées dans la première partie .*

B1. Écrire les bilans de matière et d'énergie. Mettre ces bilans sous forme de deux équations aux dérivées partielles représentant l'évolution du taux de conversion de A et de la température T en fonction du temps. Montrer que les deux équations différentielles sont couplées.

B2 Compléter le Python code pour obtenir l'évolution du taux de conversion de A et de la température en fonction du temps. Réfléchir au choix du temps final pour l'intégration.

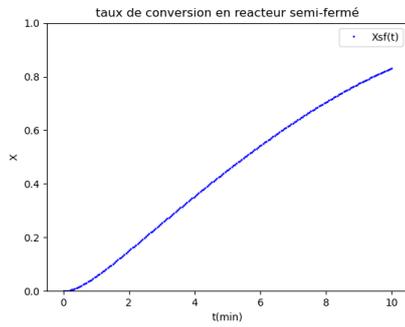
Les tableau des valeurs respectifs du taux d'avancement et de la température seront notés X_{ad} et T_{ad}

Tracer sur deux graphes l'évolution temporelle de ces deux grandeurs : cf ci-dessous

B3. Comparer le temps nécessaire pour obtenir 95% de conversion avec ceux trouvés à la partie A.

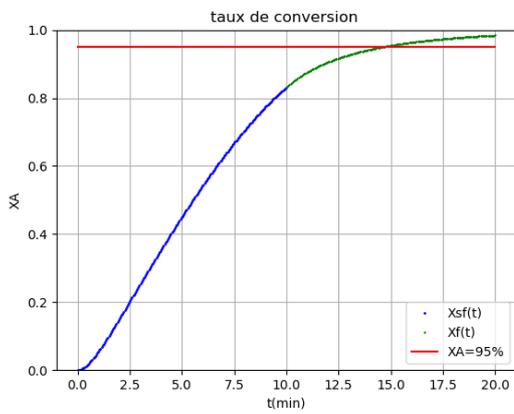
Exercice 2 – Annexe

Question A3-4



taux de conversion au bout de 10 min :
[0.83214781]

Question A6



Question B2

Variations de T et X en fonction du temps :

