

PC* 2025/ 2026

*Bellevue***TD 6 – 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 .

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'énoncé 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).

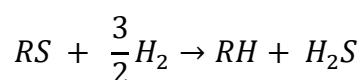
En utilisant les bilans de matières , calculer les débits de distillat et de résidu de la colonne D3.

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.

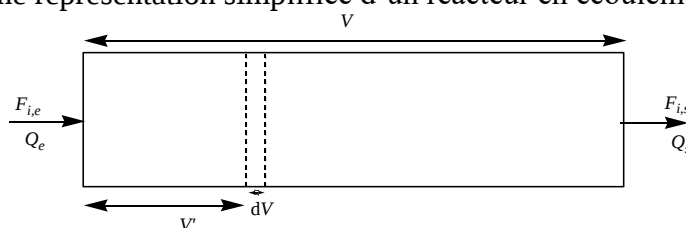


Figure I : Représentation schématique d'un réacteur piston.

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

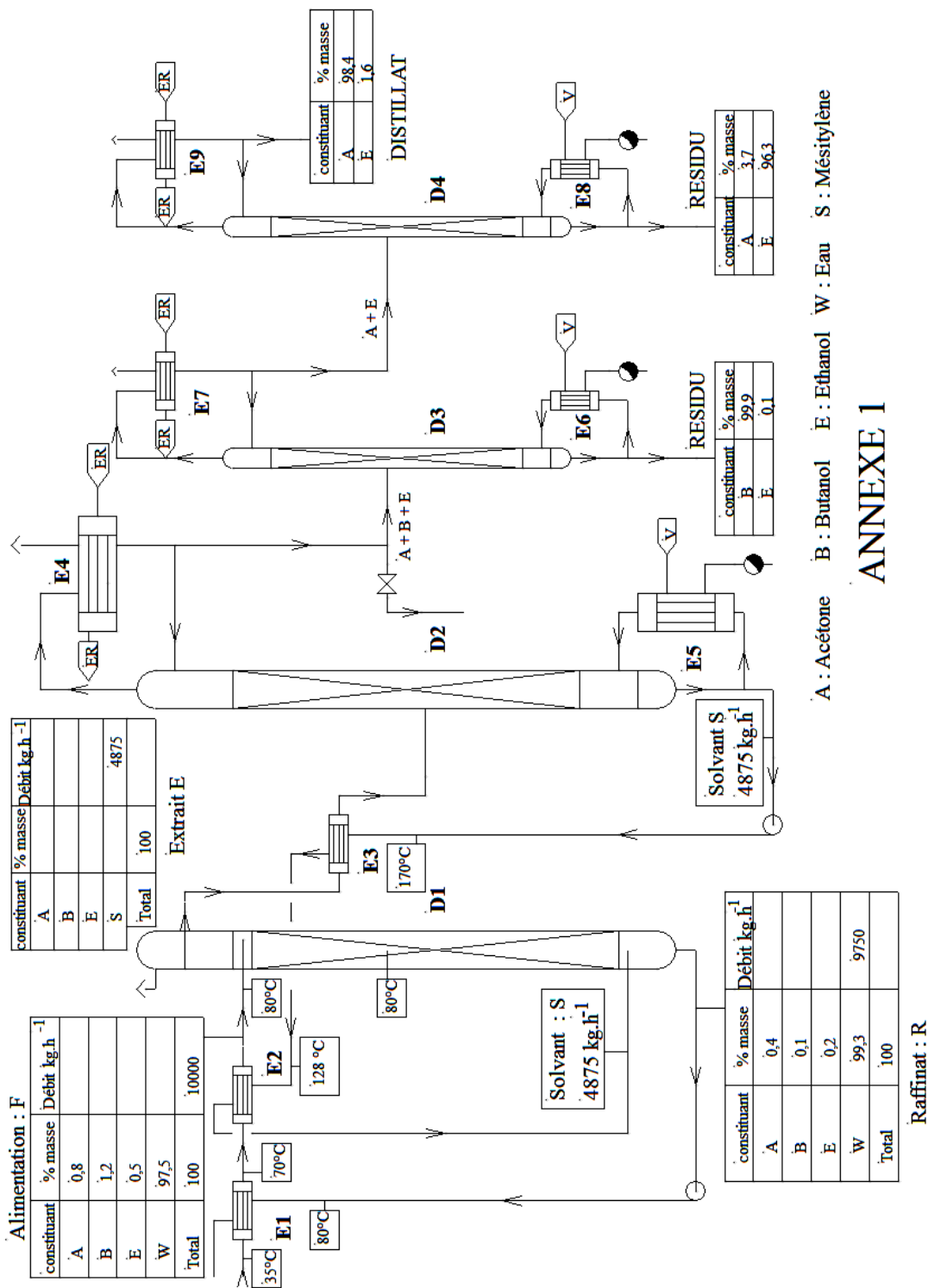
#Intervalle de températures à considérer"
Temp= np.linspace (293, 373,500)

#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)

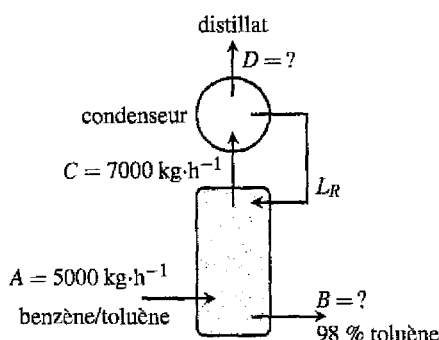
def f(T):
    # A COMPLETER

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))
```



II- Exercices

Exercice 1 : On étudie un processus de rectification continue (distillation industrielle) décrit par le schéma de procédé suivant. Le mélange introduit est un mélange benzène-toluène à 60 % en masse de benzène. Le distillat présente une teneur massique en benzène égale à 96 % et le résidu (fraction moins volatile en bas de colonne) présente une teneur massique en toluène égale à 98 %. Une partie des vapeurs recondensées du distillat sont réintroduites dans la colonne au niveau d'une unité appelée condenseur, cette opération assure à chaque étage de la colonne un flux de vapeur ascendante et de liquide descendant. Le schéma de procédé est le suivant et signale les débits massiques utiles (A, B, C, D et LR).



1. Indiquer la valeur des débits massiques B et D.
2. Que vaut le taux de reflux défini par LR/D ?

Exercice 2 :

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.

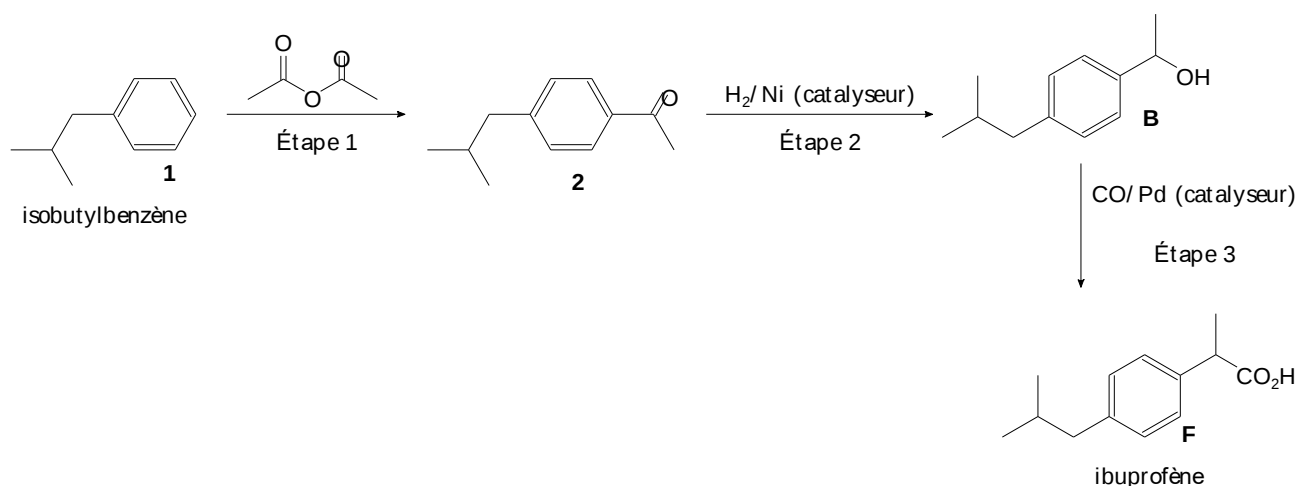


Figure 4 Séquence réactionnelle du procédé BHC

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 :

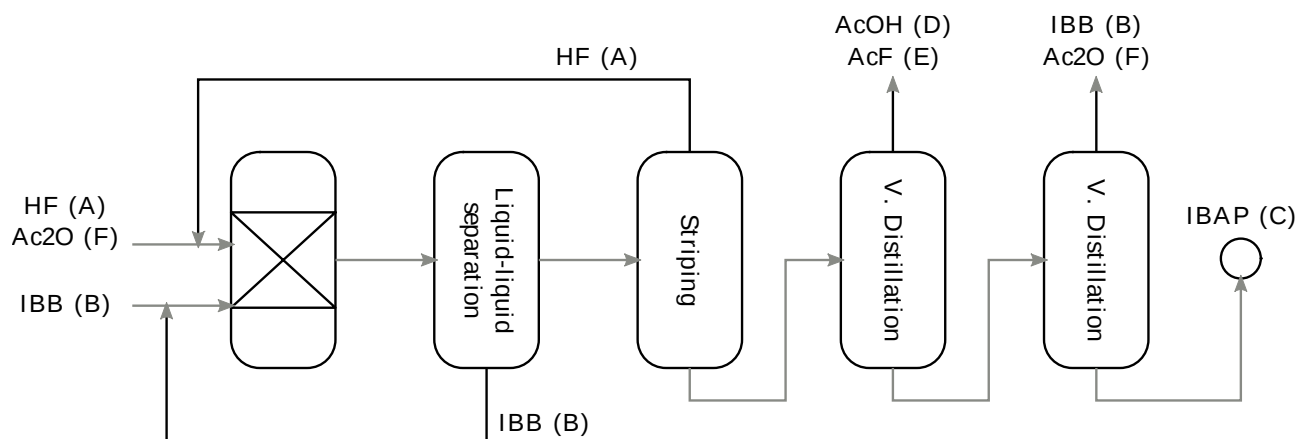


Figure 5 Schéma de principe du procédé BHC

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 pro- posées 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.

II.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 éthanóique 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.

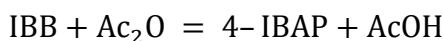
Reaction step :

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

Q 20. Déterminer le volume du réacteur et le temps de passage correspondant.

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 $6 \text{ mol} \cdot \text{h}^{-1}$.

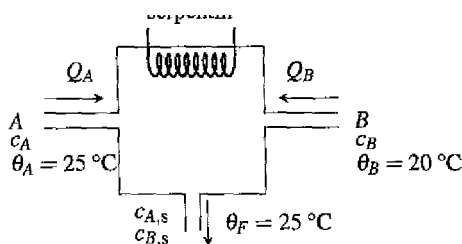
Le distillat contenant 95% en mole de 4-IBAP est produit avec un débit en quantité de matière égal à 1/3 du débit d'alimentation.

Q 21. 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 3 : question Q9 du DL3

Exercice 4 :

Un laboratoire de génie de la réaction chimique doit mettre au point un réacteur continu parfaitement agité pour l'étude de la saponification de l'acétate d'éthyle (noté A) par les ions hydroxyde (composé B). Dans le réacteur un serpentin de refroidissement immergé maintient la température constante à 25°C . On néglige l'échange thermique entre le réacteur et l'air ambiant. Le volume du réacteur étudié est $V_R = 6,0 \text{ L}$. La solution aqueuse d'acétate d'éthyle est admise dans le réacteur avec le débit volumique $Q_A = 25 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, à la concentration $C_A = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et à la température $\theta_A = 25^\circ\text{C}$. La solution aqueuse contenant les ions hydroxyde est admise dans le réacteur avec le débit volumique $Q_B = 10 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, à la concentration $C_B = 5,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et à la température $\theta_B = 20^\circ\text{C}$. La constante de vitesse est $k = 0,11 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à 25°C , la réaction est d'ordre 1 par rapport à A et d'ordre 1 par rapport à B.



1. Calculer numériquement le débit molaire d'entrée pour A et pour B.

2. Exprimer le débit molaire de sortie pour A et pour B en fonction des débits molaires d'entrée **et** de X (taux de conversion de A).
3. Ecrire l'équation à une inconnue qui permet de calculer le taux de conversion de A . Calculer numériquement le taux de conversion de A . On pourra poursuivre l'exercice avec $X = 0,93$.
4. La réaction de saponification possède une enthalpie standard de réaction évaluée à $\Delta_r H^\circ = -41,8 \text{ kJmol}^{-1}$. Réaliser le bilan thermique en précisant les approximations éventuellement réalisées et calculer la puissance thermique (flux de chaleur) fournie par le serpentin au contenu du réacteur.

Données :

Capacité calorifique massique de l'eau $C_{pm} = 4,18 \text{ JK}^{-1}\text{g}^{-1}$ Masse volumique de l'eau $\rho = 1,0 \text{ kgL}^{-1}$