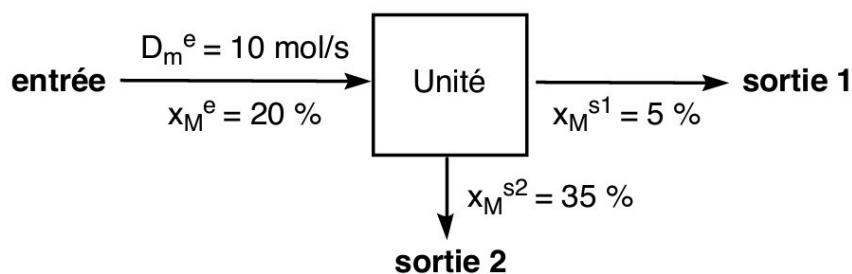


## TD Transformations chimiques de la matière : aspects thermodynamique et cinétique : Procédés industriels continus – aspect cinétique

### Applications Directes Du Cours

#### Ex 1.

Soit une opération unitaire mettant en jeu un mélange binaire de méthanol (M) et d'eau (E) (miscibles en toutes proportions) et fonctionnant en régime stationnaire et sans aucune réaction chimique. Le schéma de l'unité associée est représenté ci-dessous ( $D_m$  représente un débit molaire total et  $x_M$  la fraction molaire en méthanol).



Compléter le tableau suivant :

	$x_i^e$	$D_{mi}^e$	$x_i^{s1}$	$D_{mi}^{s1}$	$x_i^{s2}$	$D_{mi}^{s2}$
Méthanol						
Eau						

#### Ex 2.

La combustion du méthane est menée dans un réacteur ouvert fonctionnant en régime stationnaire. Ce réacteur est alimenté en continu par  $15 \text{ mol} \cdot \text{h}^{-1}$  de méthane,  $35 \text{ mol} \cdot \text{h}^{-1}$  de dioxygène pur et  $5 \text{ mol} \cdot \text{h}^{-1}$  de vapeur d'eau.

1. Écrire l'équation-bilan de la réaction d'oxydation complète du méthane en considérant de la vapeur d'eau produite.
2. Quel est le réactif limitant dans ces conditions ?
3. Pour un taux de conversion de 80 % de ce réactif limitant, calculer les débits molaires sortants du réacteur.
4. Même question si la transformation est totale.

### Ex 3.

On étudie la polymérisation d'un alcène dans un RCPA.

Un mélange liquide de monomère M ( $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) et d'inhibiteur I ( $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) est introduit dans le réacteur avec un débit volumique de  $1,2 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$ . La vitesse de polymérisation est donnée par la relation :

$$v = k_p[M] \sqrt{\frac{2k_0[I]_0}{k_t}}$$

avec :

- $[M]$ , la concentration en monomère ;
- $[I]_0$ , la concentration initiale en inhibiteur ;
- $k_p$ , la vitesse de propagation ( $10^{-2} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ) ;
- $k_0$ , la vitesse d'initiation ( $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) ;
- $k_t$ , la vitesse de terminaison ( $5\cdot10^{-7} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ).

Déterminer le volume du réacteur nécessaire pour obtenir un taux de conversion de 80 % en monomère.

### Ex 4.

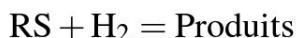
On étudie la réaction de  $S_N2$  entre l'iodure d'éthyle  $C_2H_5I$  et les ions hydroxyde  $HO^-$  dans l'eau. À la température de l'expérience, la constante de vitesse de la réaction vaut  $k = 2,21\cdot10^{-2} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ . La réaction est menée dans un RCPA de 750 L alimenté à un débit de  $5 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$  avec les deux réactifs à la concentration de  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

1. Calculer le temps de passage dans le réacteur.
2. Déterminer numériquement la concentration des produits à la sortie du réacteur et en déduire le taux de conversion.
3. Reprendre le calcul pour un réacteur piston de même volume. Commenter.

## S'entraîner

### Ex 1. (d'après Agrégation chimie 2008)

Soit la réaction d'hydrodésulfuration, supposée totale, qui se déroule dans un réacteur ouvert parfaitement agité isotherme et fonctionnant en continu :



On se placera dans le cas où la concentration de dihydrogène est grande devant celle du dérivé soufré, si bien que la vitesse de la réaction s'écrit  $v = k[\text{RS}]^n$  où  $k$  est la constante de vitesse apparente et  $n$  l'ordre partiel par rapport à RS.

1. À l'aide d'un bilan de matière sur le réactif RS, démontrer la relation suivante :

$$\frac{dn}{dt} = J_e - J_s - vV$$

où  $n$  est la quantité de matière de RS,  $J_e$  et  $J_s$  les débits molaires de RS respectivement en entrée et en sortie du réacteur et  $V$  le volume du réacteur.

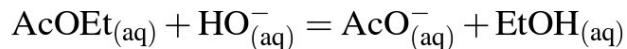
2. Relier  $J_e$  et  $J_s$  aux débits volumiques en entrée et en sortie notés  $D_e$  et  $D_s$ . Les concentrations en RS en entrée et en sortie sont notées respectivement  $[\text{RS}]_e$  et  $[\text{RS}]_s$ .
3. On se limite aux réacteurs fonctionnant en régime stationnaire et dont les débits volumiques d'entrée et de sortie sont égaux :  $D_e = D_s = D$ . Simplifier l'expression obtenue.
4. Montrer que  $V/D$  est homogène à un temps. On le note  $\tau$ . Que représente ce temps ?
5. Relier la vitesse de la réaction  $v$  à  $[\text{RS}]_e$ ,  $[\text{RS}]_s$  et  $\tau$ . D'un point de vue cinétique, quel intérêt présente ce type de réacteur ?
6. Quelle est la relation entre la concentration en RS à l'intérieur du réacteur  $[\text{RS}]$  et la concentration en sortie  $[\text{RS}]_s$  ? Pourquoi ?
7. En déduire une relation entre  $[\text{RS}]_e$ ,  $[\text{RS}]_s$ ,  $\tau$ ,  $k$  et  $n$ .
8. Des mesures effectuées à 360 °C ont conduit aux résultats suivants. La concentration d'entrée du composé soufré vaut  $[\text{RS}]_e = 30,0 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ .

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

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

## Ex 2.

L'hydrolyse alcaline de l'acétate d'éthyle (noté A) est menée dans un réacteur isotherme continu :

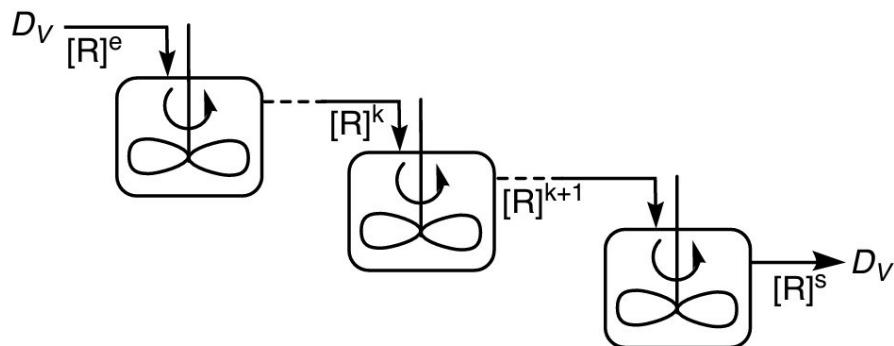


La réaction est d'ordre 1 par rapport à chaque réactif et la constante de vitesse vaut  $k = 7 \cdot 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ . Les réactifs sont introduits à des concentrations  $C_A^0 = 0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et  $C_{\text{HO}^-}^0 = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et avec des débits  $D_{V,A} = 1 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$  et  $D_{V,\text{HO}^-} = 9 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ .

1. Calculer les concentrations initiales en A et  $\text{HO}^-$  au sein du réacteur et en déduire une simplification de la loi de vitesse.
2. Déterminer le volume  $V$  d'un RCPA pour que le taux de conversion soit de 95 % en réactif limitant.
3. Même question pour un réacteur piston de volume  $V$ .
4. Même question pour deux réacteurs parfaitement agités en série de volumes égaux  $V$ . Utiliser le solveur d'une calculatrice ou la méthode de la dichotomie codée en Python pour trouver le résultat numérique.

## Ex 3.

On étudie l'association en série de  $n$  RCPA isothermes de volumes  $V$  identiques. Le premier est alimenté par un flux liquide de débit volumique  $D_V$  contenant un réactif R à la concentration  $[R]^e$ . La concentration en réactif en sortie du dernier réacteur est notée  $[R]^s$ . Le  $k^{\text{ème}}$  réacteur reçoit un flux de réactif à la concentration  $[R]^k$  et libère un flux de réactif à la concentration  $[R]^{k+1}$ .



On suppose que le réactif R est converti en produits avec une cinétique d'ordre 1 par rapport à R avec une constante de vitesse  $k$ .

1. Déterminer la relation entre  $[R]^{k+1}$  et  $[R]^k$  en fonction de  $D_V$ ,  $k$  et  $V$ .
2. En déduire la relation entre  $[R]^s$  et  $[R]^e$  puis l'expression du taux de conversion en R en sortie de l'ensemble les réacteurs.
3. Quel doit être le nombre de RCPA à mettre en série pour obtenir un taux de conversion de 80 % ?
4. Quel serait le volume  $V_1$  d'un RPCA unique réalisant le même taux de conversion ? Commenter.

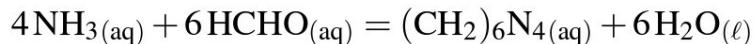
**5.** Quel serait le volume  $V_2$  d'un réacteur piston unique réalisant le même taux de conversion ?  
Commenter.

**6.** Montrer que quand  $n$  tend vers  $+\infty$ , la somme des volumes de tous les RCPA ( $V_{\text{tot}}$ ) tend vers  $-\frac{D_V}{k} \ln(1 - \alpha)$ . Commenter.

Données :  $V = 50 \text{ L}$ ;  $D_V = 10 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ ;  $k = 5,3 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ .

#### Ex 4.

Considérons la réaction de synthèse de l'hexaméthylènetétramine  $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$  (noté H) en solution aqueuse à partir de l'ammoniac  $\text{NH}_3$  (noté A) et du formaldéhyde  $\text{HCHO}$  (noté F) :



La réaction a lieu à  $36^\circ\text{C}$  dans un réacteur continu parfaitement agité fonctionnant en régime stationnaire dont le volume vaut  $490 \text{ cm}^3$ . Le réacteur est alimenté en matière par deux voies de débits volumiques identiques valant  $1,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  :

- la voie 1 contient une solution aqueuse d'ammoniac à la concentration  $C_A^0 = 4,06 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;
  - la voie 2 contient une solution aqueuse de formaldéhyde à la concentration  $C_F^0 = 6,32 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;
- On suppose que la densité des solutions est identique et qu'elle ne varie pas lors du mélange.

**1.** Identifier le réactif limitant et exprimer les concentrations de A, F et H à l'intérieur du réacteur en fonction du taux de conversion en ce réactif et des concentrations volumiques en entrée de réacteur.

La vitesse de la réaction s'exprime sous la forme  $v = k[A][F]^2$  où la constante de vitesse  $k$  vaut  $1,62 \cdot 10^{-2} \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ .

**2.** Déterminer la valeur du taux de conversion.

**3.** En déduire les valeurs des concentrations de A, F et H en sortie de réacteur.

## Approfondir

### Ex 1.

L'hydrolyse de l'anhydride acétique (réaction d'ordre 1 par rapport au réactif) est menée dans une cascade de quatre réacteurs continus parfaitement agités de même volume. La température augmente dans chaque réacteur ( $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). La réaction présente une énergie d'activation de  $46,3\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  et un facteur pré-exponentiel valant  $2,27\cdot 10^7\text{ min}^{-1}$ . Le débit volumique est constant et vaut  $0,1\text{ m}^3\cdot\text{min}^{-1}$ .

1. Montrer que le taux de conversion en anhydride acétique  $\alpha$  peut se mettre sous la forme suivante :

$$\alpha = 1 - \left( \prod_{i=1}^4 (1 + k_i \tau) \right)^{-1}$$

où  $k_i$  est la constante de vitesse dans le  $i^{\text{ème}}$  réacteur et  $\tau$  le temps de passage dont on donnera l'expression.

2. Écrire une fonction Python permettant de calculer la constante de vitesse dans chaque réacteur.
3. À l'aide de la méthode de la dichotomie, déterminer le volume des réacteurs permettant d'obtenir un taux de conversion de 91 %.

### Ex 2.

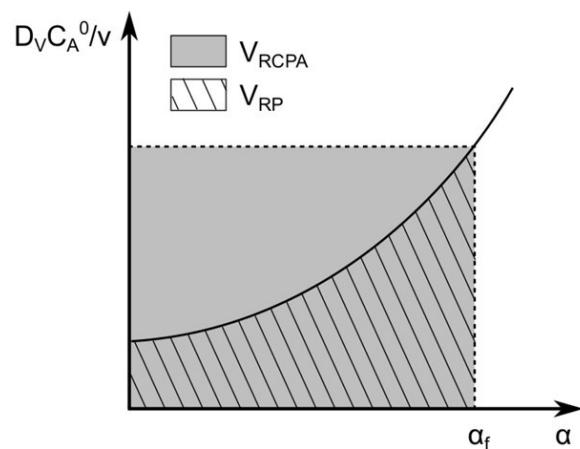
Considérons une réaction de la forme  $A + B = C$  avec un excès de B. Le réactif A est introduit en solution à la concentration  $C_A^0$  et avec un débit volumique  $D_V$ . La vitesse de la réaction est notée  $v$  et le taux de conversion en A est notée  $\alpha$ .

#### **Diagramme de Levenspiel**

Un diagramme de Levenspiel correspond au graphe de la fonction  $D_V C_A^0 / v$  en fonction de  $\alpha$ . Il est utilisé en génie chimique pour optimiser les volumes de réacteurs chimiques associés en série.

### Exemple de diagramme de Levenspiel pour une fonction croissante de $\alpha$ .

Le volume du réacteur nécessaire pour obtenir un avancement  $\alpha_f$  peut être déterminé graphiquement comme illustré ci-dessous pour un réacteur continu parfaitement agité (RCPA) d'une part et un réacteur piston (RP) d'autre part.



1. Justifier que les volumes d'un RCPA et d'un RP nécessaires pour obtenir un taux de conversion  $\alpha_f$  sont donnés par les aires indiquées sur le graphe ci-dessus.
2. Comparer ces volumes si  $DvC_A^0/v$  est une fonction strictement croissante de  $\alpha$  puis si c'est une fonction strictement décroissante. Relier cette propriété à la croissance de la vitesse par rapport au taux de conversion.

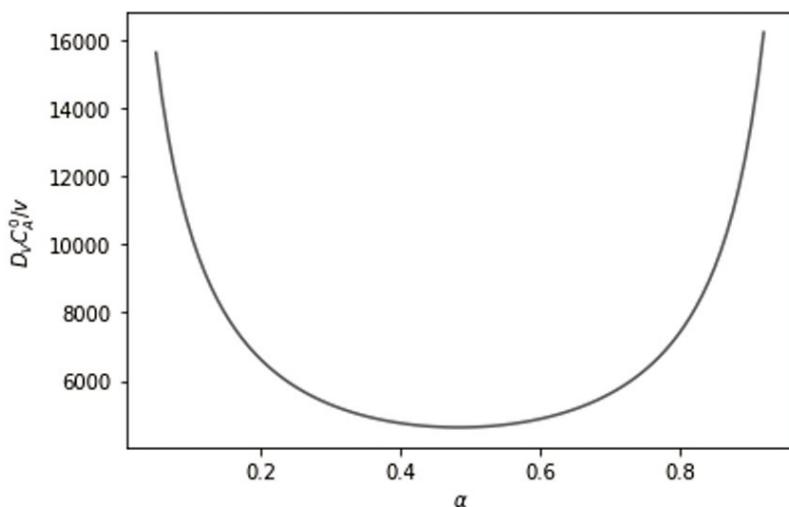
L'action de l'oxyde de propylène (A) sur le thioglycol propylénique (B) dans l'eau est une réaction d'ordre 1 par rapport à A, d'ordre zéro par rapport à B. Elle est catalysée (ordre 1) par le thiodiglycol (C) formé. À 20 °C, la constante de vitesse vaut  $k = 8,17 \cdot 10^{-4} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . Le débit d'alimentation vaut  $D_V = 1,40 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  et la composition de l'alimentation est la suivante :  $C_A^0 = a = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $C_B^0 = b = 10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $C_C^0 = c = 0,033 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

3. Calculer le volume du réacteur pour atteindre  $\alpha_f = 90\%$  dans le cas d'un RCPA. On considérera que B est en excès.
4. Même question dans le cas d'un RP. On précise que :

$$\frac{1}{(1-x)(c+ax)} = \frac{1}{a+c} \left( \frac{1}{1-x} + \frac{a}{c+ax} \right)$$

Pour minimiser le volume de l'installation, il peut être utile d'associer un RCPA et un RP dans un ordre ou dans l'autre.

### Graphe de la fonction $D_V C_A^0 / v$

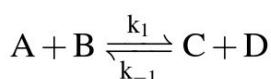


La fonction présente un minimum pour  $\alpha = 48 \%$ .

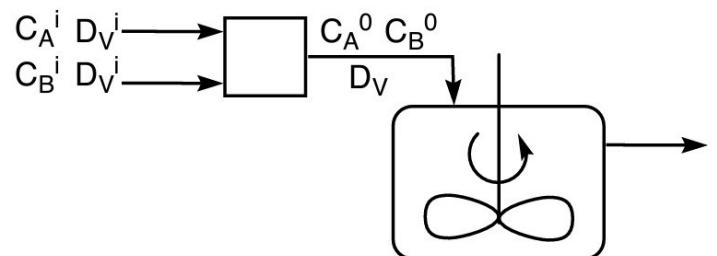
5. En vous appuyant sur le graphe donnant l'évolution de  $D_V C_A^0 / v$  en fonction de  $\alpha$ , déterminer l'association de réacteurs qui permet de minimiser le volume de l'installation.
6. Calculer les volumes des deux réacteurs ainsi associés pour obtenir  $\alpha_f = 90 \%$ .

### Ex 3.

L'acétalisation d'un aldéhyde A par un diol vicinal B est menée dans un réacteur ouvert parfaitement agité fonctionnant en régime stationnaire et dont le volume vaut 120 L. La transformation est modélisée par la réaction suivante où C est l'acétal produit et D la molécule d'eau libérée :



Des solutions d'aldéhyde et de diol dans le cyclohexane de concentrations respectives  $C_A^i = 2,8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et  $C_B^i = 1,6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  sont transférées dans une unité de pré-mélange avec des débits volumiques identiques notés  $D_V^i$ . Le schéma du réacteur est fourni ci-contre.



Les constantes de vitesse valent  $k_1 = 7,0 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$  et  $k_{-1} = 3,0 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ . Déterminer la valeur des débits volumiques  $D_V^i$  pour obtenir un taux de conversion de 75 %.

**Ex 4.**

Une réaction irréversible en phase liquide, de la forme  $A = \text{Produits}$ , est mise en œuvre dans un réacteur piston de volume  $V$  alimenté en réactif  $A$  pur. La réaction est supposée du premier ordre et le taux de conversion mesuré en  $A$  vaut 63,2 %.

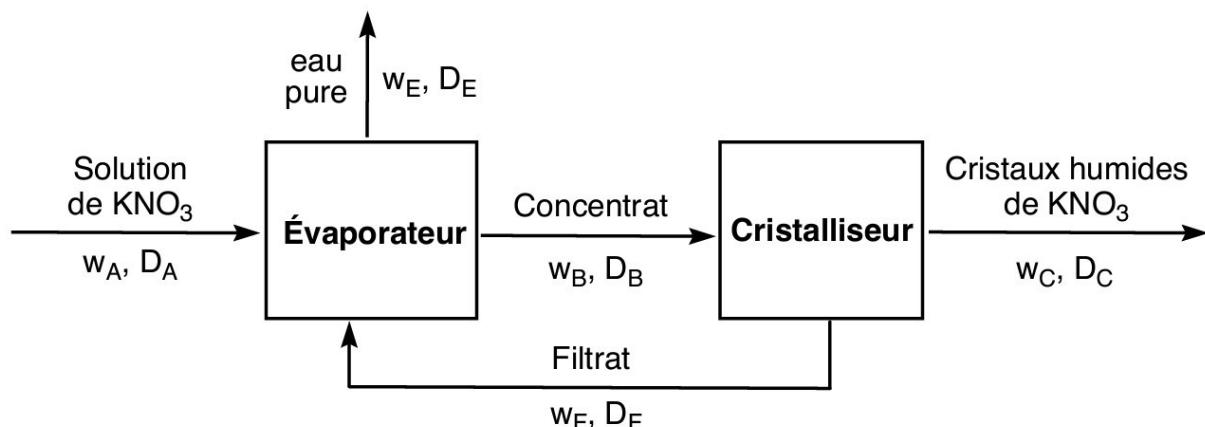
- Quel serait le taux de conversion dans un réacteur parfaitement agité continu de même volume  $V$ , pour les mêmes conditions d'alimentation ?
- Quel serait le taux de conversion dans un dispositif en série constitué d'un réacteur parfaitement agité de volume  $V/2$  suivi d'un réacteur piston de volume  $V/2$  pour les mêmes conditions d'alimentation ?

**Ex 5.**

On étudie un procédé industriel de préparation du nitrate de potassium  $\text{KNO}_3$  dont le dispositif est décrit dans le document suivant issu de *Éléments de génie des procédés* par D. Toueix.

Un évaporateur est alimenté par  $600 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$  d'une solution de nitrate de potassium à 20 % dans l'eau de façon à concentrer cette solution à 50 % de  $\text{KNO}_3$ . La solution, récupérée en sortie d'évaporateur, est introduite dans un cristallisoir où elle est refroidie à  $10^\circ\text{C}$ . Une filtration en sortie de cristallisoir permet de séparer le nitrate de potassium solide contenant 4 % d'eau et le filtrat qui est recyclé vers l'évaporateur. La solution de recyclage contient 21 grammes de  $\text{KNO}_3$  dans 100 grammes d'eau.

Le schéma du procédé est reproduit ci-dessous.



$D_A$ ,  $D_B$ ,  $D_C$ ,  $D_E$  et  $D_F$ , représentent les débits massiques en  $\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$ .  $w_A$ ,  $w_B$ ,  $w_C$ ,  $w_E$  et  $w_F$  représentent les titres massiques en  $\text{KNO}_3$  dans chaque débit.

- Avec un minimum de calculs, déterminer les valeurs de  $D_A$ ,  $w_A$ ,  $w_B$ ,  $w_C$ ,  $w_E$  et  $w_F$ .
- Écrire, pour chaque opération unitaire, l'équation de conservation de la masse globale et l'équation de conservation de la masse de  $\text{KNO}_3$ .
- En déduire  $D_B$ ,  $D_C$ ,  $D_E$  et  $D_F$ .