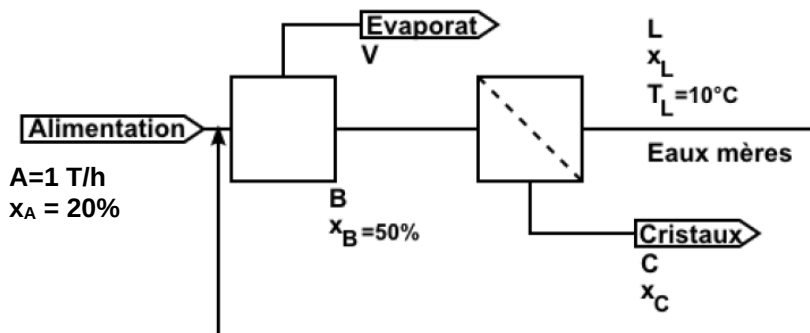


Exercice 1 :

Une alimentation d'appoint de 1 tonne.h⁻¹ de nitrate de potassium (KNO₃) à 20% dans l'eau est introduite dans un évaporateur continu de façon à concentrer cette solution à 50% de KNO₃. Le concentrât est ensuite introduit dans un cristalliseur où la solution est refroidie à 10 °C. La filtration permet de séparer du KNO₃ solide contenant 4% d'eau et de recycler le filtrat (solution contenant 21 g de KNO₃ dans 100 g d'H₂O).

Toutes les fractions sont des fractions massiques.

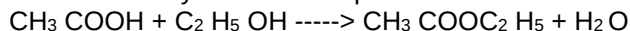


Etablir le bilan massique de chaque courant et calculer le débit massique :

- 1) de cristaux filtrés ;
- 2) du courant de recyclage ;
- 3) d'eau évaporée.

Exercice 2 :

L'acétate d'éthyle est obtenu par réaction entre l'acide acétique et l'éthanol selon l'équation bilan :



Cette réaction est réalisée en phase liquide en présence d'un catalyseur.

Description du procédé (voir schéma en annexe)**I.1 - Traitement préalable de l'acide acétique :**

L'acide acétique utilisé pour cette fabrication est de l'acide acétique de récupération contenant une forte proportion d'eau. Il est soumis à un traitement préalable consistant en une rectification continue réalisée à la pression atmosphérique dans une colonne à plateaux (D₁).

Cette rectification permet d'obtenir en pied de colonne de l'acide acétique de titre massique supérieur à 98 % qui alimente en continu le réacteur (R).

I.2 - Réaction :

La réaction entre l'acide acétique provenant de la colonne (D₁) et l'éthanol est réalisée dans un réacteur (R) fonctionnant en continu. Ce réacteur (R) est constitué d'une cuve fermée munie d'un dispositif d'agitation et d'une double enveloppe.

La réaction est réalisée en phase liquide sous une pression relative de 5 bars, en présence d'un catalyseur et d'un large excès d'éthanol, la masse réactionnelle étant maintenue à l'ébullition par chauffage à l'aide de vapeur circulant dans la double enveloppe.

Dans ces conditions de fonctionnement la totalité de l'acide acétique engagé est transformée en acétate d'éthyle.

I.3 - Récupération de l'acétate d'éthyle :

Le mélange réactionnel soutiré en continu du réacteur (R) est formé d'eau, d'éthanol et d'acétate d'éthyle.

Ce mélange alimente une colonne de rectification (D₂) fonctionnant en continu et à la pression atmosphérique.

On obtient en tête de colonne (D₂) un distillat constitué par un homoazéotrope ternaire formé d'eau, d'éthanol et d'acétate d'éthyle et en pied de cette même colonne un résidu formé d'eau et d'éthanol

dont une partie est recyclée vers le réacteur (R), l'autre partie étant envoyée vers une unité de récupération d'éthanol.

Après refroidissement le distillat provenant de la colonne (D₂) est introduit dans un mélangeur (M). Ce mélangeur est alimenté en continu par de l'eau sous un débit masse horaire égal au débit du distillat provenant de (D₂).

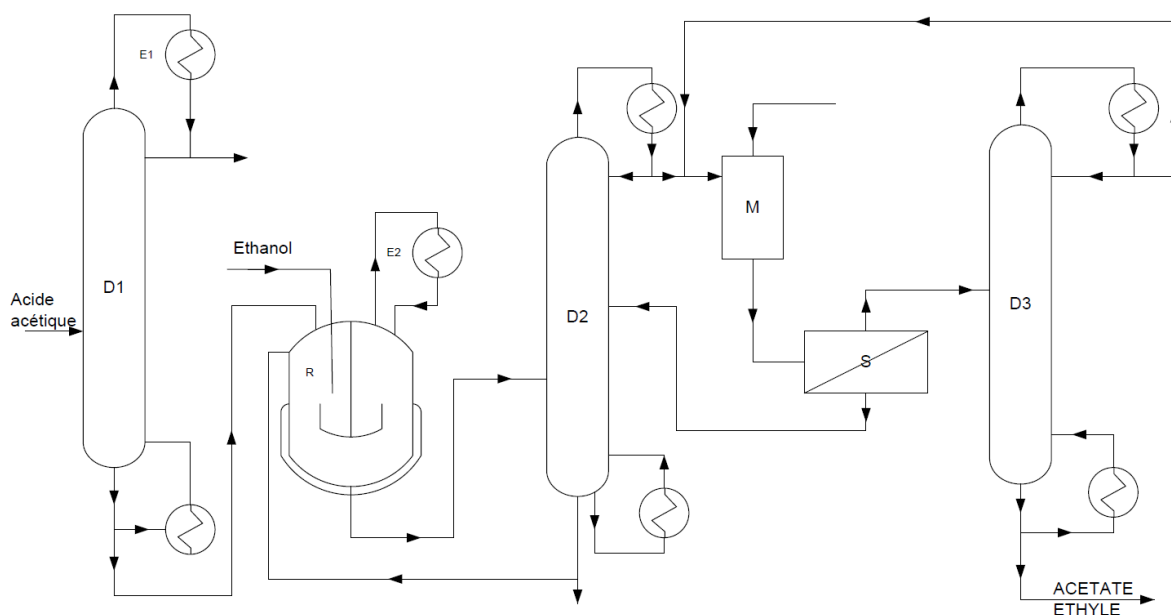
Le mélange hétérogène sortant de (M) alimente en continu un décanteur (S) où il se sépare en deux phases liquides non miscibles.

La phase lourde riche en eau est totalement recyclée vers la colonne de rectification (D₂).

La phase légère riche en acétate d'éthyle alimente en continu une colonne de rectification (D₃) fonctionnant à la pression atmosphérique.

On obtient en pied de la colonne (D₃) un résidu formé d'acétate d'éthyle et d'eau qui est envoyé après refroidissement dans une cuve de stockage (R₁) et en tête de la colonne (D₃) un distillat de même composition que celui provenant de la colonne (D₂). Ce distillat est recyclé en amont du mélangeur (M).

SCHEMA DE PRINCIPE DE LA FABRICATION DE L'ACETATE D'ETHYLE



D : colonne de rectification ; R : réacteur ; M : mélangeur ; S : décanteur

Etude du procédé :

- 1) Proposer un schéma-bloc associé au schéma de principe. Vous devrez faire apparaître les étapes d'alimentation en réactifs, le réacteur, les séparations G/L, L/L...indiquer sur les flèches de flux de matière, les constituant présents.

Etude du fonctionnement de la colonne de rectification (D₃)

La colonne de rectification (D₃) est alimentée en continu sous un débit masse horaire $A_3 = 1\,780 \text{ kg/h}$ par un mélange ternaire formé d'acétate d'éthyle, d'eau et d'éthanol.

La composition de ce mélange, exprimée en titres massiques, est la suivante :

- acétate d'éthyle : $w_1^3 = 93,0 \%$
- eau : $w_2^3 = 5,0 \%$
- éthanol : $w_3^3 = 2,0 \%$

En tête de la colonne (D₃) on récupère un distillat formé d'acétate d'éthyle, d'eau et d'éthanol et dont la composition, exprimée en titres massiques, est la suivante :

- acétate d'éthyle : $w_1^4 = 82,6 \%$
- eau : $w_2^4 = 9,0 \%$
- éthanol : $w_3^4 = 8,4 \%$

En pied de la colonne (D₃) on récupère un résidu constitué exclusivement d'acétate d'éthyle et d'eau.

2) Calculer :

- les débits masses horaires du distillat A₄ et du résidu A₅ soutirés de la colonne de rectification (D₃).
- le titre massique en acétate d'éthyle du résidu w_1^5 soutiré de la colonne (D₃).

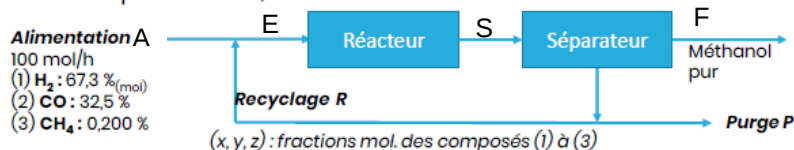
*Exercice 3 : calcul d'une purge

Le charbon peut être converti en combustible liquide. Deux des gaz qui sont produits au cours de la combustion in situ du charbon, en présence de vapeur, sont H₂ et CO. Après lavage, ces gaz sont mélangés en proportions adéquates pour obtenir du méthanol : $\text{CO(g)} + 2 \text{H}_2\text{(g)} = \text{CH}_3\text{OH(g)}$

La conversion de CO dans le réacteur est de 18 %.

La conversion de CO dans le réacteur est définie par : $X = \frac{F_{\text{CO,consommé}}}{F_{\text{CO,entrée}}}$

Rôle de la purge : on peut noter que CH₄ est présent dans le procédé mais ne réagit pas. On utilise une purge pour maintenir la concentration en CH₄ à la sortie du séparateur à 3,2 % mol.



On supposera le régime permanent atteint, calculez :

- (1) Le débit molaire du recyclage R
- (2) le débit molaire de méthanol F
- (3) la composition du gaz de purge.

☛ le système est réactif : le nombre de mole ne se conserve pas...

🔔 Conseil : faites un bilan molaire atomique : pour C puis pour O et pour H.

Exercice 4 :

On concentre, dans un évaporateur continu fonctionnant sous pression atmosphérique, 5 t.h⁻¹ d'une solution de sucre à 10% massique et 20°C, en une solution à 50% massique et 100°C. L'alimentation est faite directement dans l'évaporateur. L'énergie nécessaire à l'opération est apportée par un rebouilleur externe à circulation forcée alimenté par de la vapeur de chauffe dont la chaleur latente de vaporisation vaut $L_v^{\text{chauffe}} = 2740 \text{ kJ.kg}^{-1}$.

1°) Calculer le débit massique d'eau à éliminer sous forme vapeur dans l'évaporateur.

2°) Calculer la puissance à fournir à l'évaporateur

3°) Calculer le débit massique de vapeur de chauffe nécessaire à l'opération.

Données:

- capacité thermique à pression constante de l'alimentation: $c_p^E = 3.80 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$
- chaleur latente de vaporisation dans l'évaporateur: $L_v = 2259 \text{ kJ.kg}^{-1}$

Exercice 5 :

On étudie la réaction Exemple : $A = R + S$

- 1) En réacteur fermé à volume constant, on observe que C_A décroît exponentiellement en fonction du temps, et $X_A = 0.95$ au bout de 30 minutes. En déduire la loi de vitesse.
- 2) Quel serait le temps de temps de passage en réacteur parfaitement agité continu pour atteindre 95% de conversion ?

3) Même question en réacteur piston ?

Exercice 6 : étude cinétique

Le gazole est un mélange d'hydrocarbures notés RH et d'hydrocarbures soufrés notés RSR. Il doit être désulfuré selon la réaction schématisée : $\text{RSR} + 2 \text{H}_2 = 2 \text{RH} + \text{H}_2\text{S}$. On opère vers 350°C , en présence de catalyseur et de dihydrogène en excès.

Le réacteur est alimenté par du gazole contenant une concentration $[\text{RSR}]_E = \text{constante}$ et le liquide soutiré contient une concentration de composé soufré $[\text{RSR}]_S$ variable en fonction de τ temps de passage.

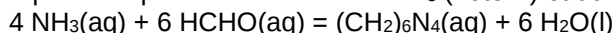
- Exprimer les flux J en fonction des concentrations de RSR et des variables utiles.
 - On suppose que la loi de vitesse est d'ordre n par rapport à RSR. Comment s'exprime v en tenant compte de la situation ?
 - Déduire de la relation (1) une expression de τ en fonction de $[\text{RSR}]_E$, $[\text{RSR}]_S$ et des grandeurs utiles.
- 2) On réalise les mesures suivantes
On a toujours $[\text{RSR}]_E = 30 \text{ mol.m}^{-3}$.

τ (h)	1.2	2.1	2.8	3.9	5.0	9.0
$[\text{RSR}]_S \text{ mol.m}^{-3}$	17.3	13.3	11.2	9.0	7.5	4.7

Réaliser une détermination graphique de n et de la constante de vitesse apparente.

Exercice 7 : ordre multiple, 2 voies : Merci à Matthieu EDMOND

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 NH_3 (noté A) et du formaldéhyde HCHO (noté F) :



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

- la voie 1 contient une solution aqueuse d'ammoniac à la concentration $C_{0,A} = 4,06 \text{ mol.L}^{-1}$;
- la voie 2 contient une solution aqueuse de formaldéhyde à la concentration $C_{0,F} = 6,32 \text{ mol.L}^{-1}$

On suppose que la densité des solutions est identique et qu'elle ne varie pas lors du mélange.

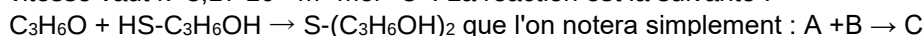
- Identifier le réactif limitant et exprimer les concentrations de A, F et H à l'intérieur du réacteur en fonction du taux de conversion en ce réactif et des concentrations volumiques en entrée de réacteur.

La vitesse de la réaction s'exprime sous la forme $v = k[\text{A}][\text{F}]^2$ où la constante de vitesse k vaut $1,62.10^{-2} \text{ L}^2.\text{mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$

- Déterminer la valeur du taux de conversion.
- En déduire les valeurs des concentrations de A, F et H en sortie de réacteur.

Exercice 8 : réaction auto-catalytique

L'étude cinétique de l'action de l'oxyde de propylène sur le thioglycol propylénique en phase aqueuse a montré que cette réaction était d'ordre 1 par rapport à l'époxyde (A), d'ordre zéro par rapport au Mercaptan (B) et qu'elle était catalysée (ordre 1) par le thiodiglycol (C) formé. À 20°C , la constante de vitesse vaut $k = 8,17 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. La réaction est la suivante :



On veut traiter un débit d'alimentation $Q_v^0 = 1,40 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ et obtenir un taux de conversion final de A égal à 90%. La température du mélange réactionnel est maintenue à 20°C . La composition de l'alimentation est la suivante : $C_A^0 = a = 0,99 \text{ kmol m}^{-3}$; $C_B^0 = b = 0,90 \text{ kmol m}^{-3}$; $C_C^0 = c = 0,033 \text{ kmol m}^{-3}$.

Calculer le volume nécessaire pour atteindre le taux de conversion final fixé dans le cas d'un réacteur parfaitement agité continu.

Exercice 9 : équilibre

On considère la réaction équilibrée d'isomérisation $A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B$

Un réacteur de 3m^3 parfaitement agité à 340K est alimentée continuellement par A à $C_{Ae} = 5\text{ mol/L}$, avec un débit de $Q_v = 10000\text{ L/min}$

- 1) calculer le taux de conversion à l'équilibre thermodynamique α_{eq} .
- 2) Calculer l'expression du taux de conversion final dans le réacteur α en fonction de α_{eq} , k_1 et τ le temps de passage ?.

Données :

$A_1 = 2.95 \cdot 10^7\text{ s}^{-1}$; $E_{a1} = 46.4\text{ kJ.mol}^{-1}$; $A_2 = 1.58 \cdot 10^{18}\text{ s}^{-1}$; $E_{a2} = 118.4\text{ kJ.mol}^{-1}$

Exercice 10 : Réaction d'ordre 1 en réacteurs idéaux RPAC série

Une réaction irréversible d'ordre 1 $A \rightarrow \text{produits}$ en phase liquide conduit à un taux de conversion de 80% en réacteur fermé isotherme au bout de 20 minutes.

1. Calculer le temps de passage τ_{RPAC} d'un RPAC isotherme permettant d'obtenir le même taux de conversion.
2. Calculer les temps de passages totaux $\tau_{1,tot}$, $\tau_{2,tot}$, $\tau_{3,tot}$ et $\tau_{4,tot}$ de cascades de 2, 3 ou 4 réacteurs parfaitement agités de mêmes volumes en série, permettant d'obtenir cette conversion de 80%
3. Quel serait le temps de passage total d'une cascade d'un très grand nombre noté n de RPAC de volumes identiques en série permettant d'atteindre le taux de conversion X_A ? Pour cela montrer que quand n tend vers $+\infty$, $\tau_{n,tot} \rightarrow -\frac{1}{k} \ln(1 - X_A)$, l'appliquer pour $X_A = 80\%$
4. Donner la valeur du temps de passage τ_{RP} d'un réacteur piston continu permettant d'obtenir ce même taux de conversion.

Exercice 11 :

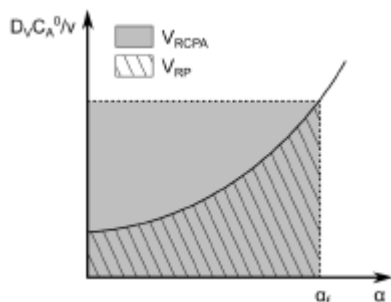
Considérons une réaction de la forme $A + B \rightarrow C$ avec un excès de B. Le réactif A est introduit en solution à la concentration C_A^0 et avec un débit volumique D_v . La vitesse de la réaction est notée v et le taux de conversion en A est notée α .

Diagramme de Levenspiel

Un diagramme de Levenspiel correspond au graphe de la fonction $D_v C_A^0 / v$ en fonction de α . 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 α .

Le volume du réacteur nécessaire pour obtenir un avancement α_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.



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

La vitesse de réaction ne dépend que de C_A . Elle a donc été mesurée en fonction de la concentration C_A :

C_A (mol/L)	0,05	0,1	0,2	0,4	0,5	0,7	1,0
v (mol.L ⁻¹ .min ⁻¹)	0,06	0,12	0,20	0,30	0,32	0,30	0,20

La réaction est réalisée en réacteur ouvert avec le même catalyseur que dans l'étude cinétique. La concentration de A dans l'alimentation est de 1 mol.L⁻¹ et le débit est de 1000 L.min⁻¹.

- Si l'on utilise un RAC de 4 m³, calculer la concentration de A en sortie, $C_{A,S}$.
- Tracer le diagramme de Levenspiel associé.
- A l'aide d'un diagramme de Levenspiel, quelle association de deux réacteurs permettrait d'obtenir la concentration $C_{A,S}$ avec un volume minimum ?
- ^{5PYTHON}. A l'aide du diagramme et d'un programme python, calculer le volume du réacteur piston permettant d'obtenir la même concentration de sortie $C_{A,S}$ qu'en 3. Commentaires ?

Exercice 12 : Merci à Matthieu EDMOND

La saponification de l'acétate d'éthyle est menée dans un RCPA de 6 L dont les parois sont calorifugées.



Pour cela, le réacteur est alimenté par deux voies, la première amenant une solution aqueuse d'acétate d'éthyle à 25 °C ($C_0=1 \text{ mol.L}^{-1}$) avec un débit de $Dv = 25 \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$ et la seconde amenant de la soude à 20 °C avec le même débit et une concentration deux fois plus grande.

- La réaction étant d'ordre 1 par rapport à chaque réactif et ayant une constante de vitesse $k = 0,11 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$, déterminer le taux de conversion en sortie de réacteur.
- Dans le réacteur, un serpentin immergé maintient la température interne à 25 °C; pour cela, de l'eau entre dans le serpentin à 15 °C et en sort à 20 °C. La puissance échangée par le serpentin vaut alors $hS\Delta T_{\text{serp}}$ où h est le coefficient d'échange thermique $594 \text{ W.cm}^{-2}.\text{K}^{-1}$, S la surface immergée et ΔT_{serp} un facteur effectif de refroidissement qui vaut 7,21 K. Estimer la valeur de S dans le cadre du fonctionnement de ce réacteur.

Données :

- capacité thermique massique de l'eau $cp_{\text{eau}} = 4,18 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$;
- masse volumique de l'eau $\rho_{\text{eau}} = 1000 \text{ g.L}^{-1}$.