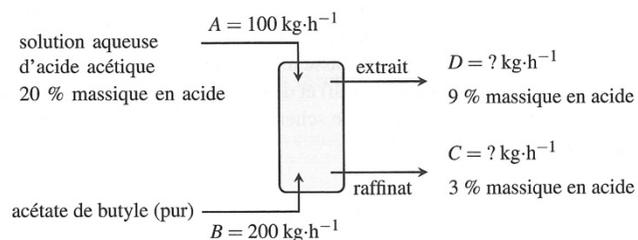


Identification et calcul des débit dans les procédés continus

Exercice 1 – Bilan de matière sur une opération unitaire continue

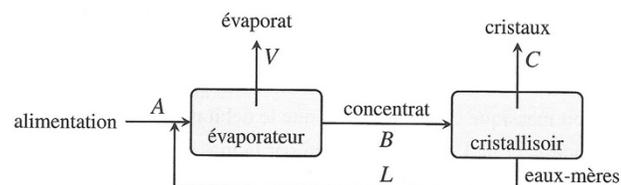
L'extraction liquide-liquide est une opération industrielle clé, elle consiste à isoler un composé dans une solution (soluté dilué dans un solvant) par transfert sélectif dans un second solvant liquide, peu miscible au premier et de masse volumique différente. Le schéma général d'un extracteur continu industriel montre l'introduction de la solution contenant le soluté à extraire, l'introduction du solvant d'extraction, la sortie de l'extrait (solvant permettant l'extraction du soluté cible) et la sortie du raffinat (solvant contenant initialement le soluté dont la teneur en soluté a diminué). L'exemple suivant montre l'extraction de l'acide acétique contenu dans l'eau par le solvant acétate de butyle. Certains débits massiques sont précisés, ainsi que certaines teneurs massiques.



1. Calculer le débit massique en raffinat ainsi que le débit massique en extrait.
2. Calculer le rendement de l'extraction défini par la masse d'acide par unité de temps qui quitte l'extracteur au niveau de l'extrait divisée par la masse d'acide par unité de temps qui entre dans l'extracteur.

Exercice 2 – Processus industriel de concentration du nitrate de potassium

Le procédé continu de concentration d'une solution de nitrate de potassium par évaporation de l'eau est décrit. L'alimentation est réalisée par une solution aqueuse à 20 % en masse de nitrate de potassium (débit massique d'entrée $A = 1000 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$) et permet l'élaboration en sortie d'unité d'une solution aqueuse à 50 % en masse de nitrate de potassium (le concentrat). Le concentrat est envoyé vers un cristalliseur à basse température qui permet d'isoler du nitrate de potassium $\text{KNO}_3(\text{s})$ (avec 4 % en masse d'eau) et de recycler les eaux mères (filtrat) contenant 17,4 % en masse de nitrate de potassium. Le schéma de procédé est le suivant et signale les débits massiques utiles (A, B, C, V et L).



1. Calculer le débit massique C en cristaux.
2. Calculer le débit massique du courant de recyclage L et d'évaporation V .

Temps de passage, RPA et RP en marche isotherme

Exercice 3 – Comparaison de l'efficacité des RPA et RP avec dimensionnement

On s'intéresse à une réaction de stœchiométrie $2A \rightarrow B + C$, dont la vitesse volumique de réaction est de la forme $r = kC_A^2$.

On note C_{Ae} la concentration de l'entité A, exprimée en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, dans le débit d'alimentation d'un réacteur ouvert fonctionnant en régime stationnaire avec un débit de volume noté Q (l'écoulement est supposé incompressible).

1. Exprimer les flux entrants et sortants en fonction du taux de conversion X_A et des données.
2. On se place d'abord dans un réacteur idéal du type RPAC. Déterminer la relation entre le temps de passage et le taux de conversion.
3. Faire de même dans un réacteur piston (noté RP). Commenter.

Bilan thermique

Exercice 4 – Dimensionnement d'une surface d'échange

On alimente un réacteur parfaitement agité continu de volume $6,00 \text{ L}$ avec une solution aqueuse à 20°C d'un composé A à $0,700 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Il s'y déroule une réaction d'ordre 2, de stœchiométrie $2A \rightarrow B + C$, avec un taux d'avancement égal à 85,0 % lorsque le débit d'alimentation est de $45,0 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ de solution.

Pour maintenir le réacteur à 60°C , le flux thermique sortant du réacteur vaut $\mathcal{P}_{\text{th}} = 22,0 \text{ kJ}\cdot\text{h}^{-1}$. Thermiquement, on assimile la solution aqueuse à de l'eau. On rappelle que la capacité isobare massique de l'eau vaut $c_p = 4,18 \text{ kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$.

1. Calculer la constante de vitesse de la réaction à 60°C .
2. Calculer l'enthalpie standard de réaction de cette réaction.
3. Le coefficient d'échange thermique est de $K = 5,0 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ et on utilise comme fluide de refroidissement l'eau d'alimentation du réacteur, à la température de 20°C . Déterminer la surface d'échange totale nécessaire pour assurer le fonctionnement isotherme du réacteur.

Aspect cinétique : réaction réversible

Exercice 5 – Réaction réversible $A = B$ et variation du taux de conversion en fonction de la température $X(T)$

On s'intéresse à une réaction « réversible » $A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B$, de constante d'équilibre $K(T)$, qui se déroule en solution aqueuse. La réaction est d'ordre 1, aussi bien vis-à-vis du réactif A (constante de vitesse k_1) que du produit B (constante de vitesse k_{-1}). La concentration à l'entrée du réacteur, dans le débit d'alimentation, est notée C_{Ae} et le taux de conversion en sortie du réacteur est noté X_A .

- Déterminer, d'une part, quel serait le taux de conversion à l'équilibre X_{eq} et, d'autre part, quelle est la relation entre k_1 , k_{-1} et $K(T)$.
- Dans un premier temps, on se place dans un RPAC. Déterminer l'expression du temps de passage en fonction des données. Commenter cette relation.
- Faire de même dans un réacteur piston (RP). Commenter également la relation obtenue.
- Établir l'équation des courbes iso-vitesse dans le plan (X_A, T) (X_A en ordonnée et T en abscisse).

Application. On dispose du réseau de courbes de la figure 4.18 obtenue en réacteur parfaitement agité continu et pour une concentration en A dans le débit d'alimentation de $C_{Ae} = 5,0 \text{ mol L}^{-1}$. Les vitesses de réaction r sont données en $\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

- Commenter l'intervalle de températures dans lequel on se place ici.
- À partir de cette figure et des résultats précédents, déterminer la constante de vitesse k_1 en fonction de la température (donc vous donnerez l'énergie d'activation) et l'enthalpie libre standard de la réaction en fonction de la température en se plaçant dans l'approximation d'Ellingham.
- Le taux de conversion souhaité est de $X_A = 0,8$. Pour un RPAC fonctionnant de façon isotherme, comparer les temps de passage obtenus si on travaille à 290 K ou à 320 K. Expliquer.
- On envisage cette fois un fonctionnement adiabatique du RPAC. Sans changer la température de sortie, à savoir 320 K, quelle devrait être la température du débit d'entrée? Commenter.

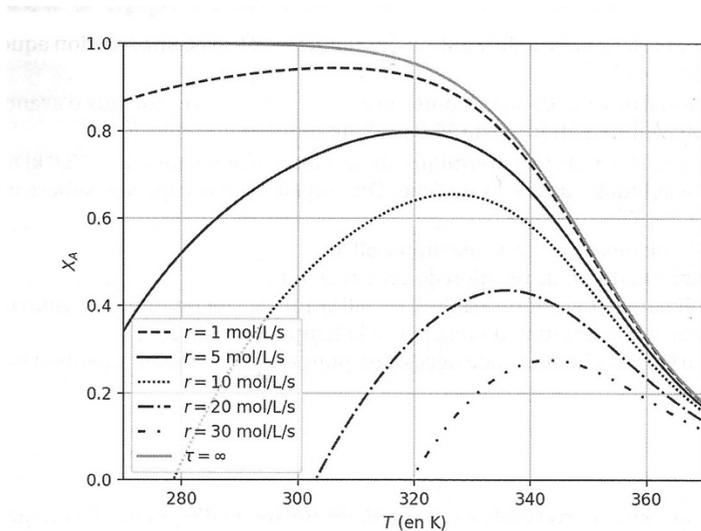


Figure 4.18. Réseau de courbes iso-vitesse pour une réaction réversible $A \longrightarrow B$ en solution aqueuse (exercice 4.18)

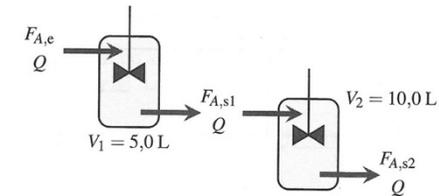
Pour aller plus loin

Exercice 6 – RPA en cascade

On réalise la réaction de saponification de l'éthanoate d'éthyle. Le bilan de la réaction s'écrit :



L'ester $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ est noté A, les ions hydroxyde sont notés B. La constante de vitesse à 25 °C est donnée par $k = 2,50 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$. La réaction est d'ordre 1 par rapport à l'ester et d'ordre 1 par rapport aux ions hydroxyde. La réaction est menée dans deux réacteurs continus parfaitement agités (RPAC) en cascade (ou en série), c'est-à-dire l'un à la suite de l'autre. Seuls les régimes permanents et les fonctionnements isothermes sont considérés. Le schéma du dispositif est le suivant.

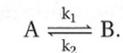


Le débit volumique total (débit circulant) supposé constant est $Q = 0,25 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, il correspond à l'alimentation du premier réacteur par l'ester (à un débit volumique égal à $0,125 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$) et par les ions hydroxyde (à un débit volumique égale à $0,125 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$). Le premier réacteur a un volume $V_1 = 5,0 \text{ L}$ et le deuxième réacteur a un volume $V_2 = 10,0 \text{ L}$. Le débit molaire en ions hydroxyde à l'entrée du dispositif est égal à $F_{B,e} = 0,025 \text{ mol}\cdot\text{min}^{-1}$ et le débit molaire en ester à l'entrée du dispositif est égal à $F_{A,e} = 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{min}^{-1}$

- Utiliser les valeurs numériques des débits molaires d'entrée pour simplifier la loi cinétique.
- Quel est le taux de conversion de l'ester obtenu en sortie de l'ensemble des deux RPAC ?
- Quel serait le taux de conversion de l'ester obtenu en conservant toutes les caractéristiques précédentes (débit volumique, débits molaires) mais en procédant dans un RPAC unique de volume $V = V_1 + V_2$?

Extrait de concours MP CS 1997

Ce problème a pour but de présenter quelques aspects relatifs à la conception et à l'optimisation de réacteurs chimiques. La réaction se déroule en phase gazeuse selon l'équilibre :



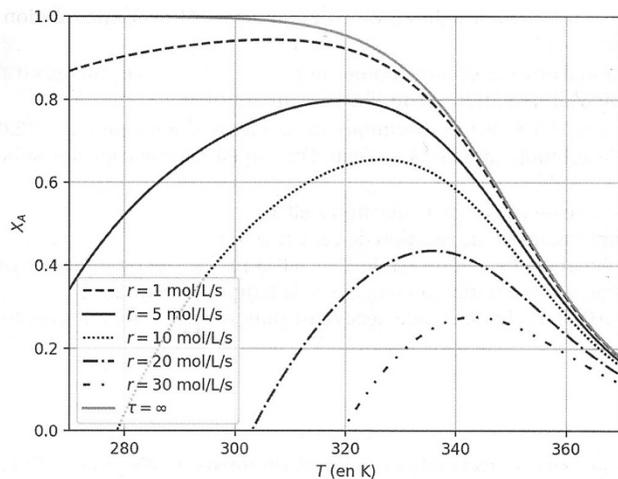


Figure 4.18. Réseau de courbes iso-vitesse pour une réaction renversible $A \rightarrow B$ en solution aqueuse (exercice 4.18)

Les réactions directe et inverse sont supposées d'ordre 1 et k_1 et k_2 désignent les constantes de vitesse correspondantes. Les constantes de vitesse obéissent aux lois d'Arrhénius où :

$$\begin{cases} k_1 = k_{01} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) \\ k_2 = k_{02} \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) \end{cases} \text{ avec } \begin{cases} k_{01} = 2,95 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1} \\ k_{02} = 1,57 \cdot 10^{18} \text{ s}^{-1} \end{cases} \text{ et } \begin{cases} E_1 = 46,4 \text{ kJ mol}^{-1} \\ E_2 = 118,4 \text{ kJ mol}^{-1} \end{cases}$$

T est la température en K et on donne la constante des gaz parfaits $R = 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. L'intervalle de température exploré dans ce problème s'étend de 250 K à 420 K.

Marche isotherme d'un réacteur discontinu. Un réacteur discontinu est l'appareillage le plus simple que l'on puisse envisager pour réaliser une transformation chimique. Il consiste en un récipient de volume V dans lequel sont introduits les réactifs au début de l'opération. Dans cette partie du problème, la température du réacteur est maintenue constante et on supposera le milieu parfaitement agité.

À l'instant initial $t = 0$, le nombre de moles du composé A est n_0 et il n'y a pas de composé B. À l'instant t , nous noterons α le taux de conversion de A, n_A le nombre de moles de A dans le réacteur et n_B la quantité de matière de B.

1. Le nombre de moles total dépend-il de α ? La pression est-elle un facteur d'équilibre?
2. Exprimer la vitesse volumique $\frac{1}{V} \frac{dn_B}{dt}$ et en déduire l'expression de $r = \frac{d\alpha}{dt}$ en fonction de k_1 , k_2 et α .
3. Exprimer la constante d'équilibre $K(T)$ en fonction de k_1 et de k_2 .
4. Déterminer les expressions littérales, puis donner les valeurs numériques, de $\Delta_r H^\circ(T)$, $\Delta_r S^\circ(T)$ et de la température d'inversion T_i de l'équilibre. Commenter.
5. Quelle est l'influence sur l'équilibre d'une élévation de température?
6. Calculer numériquement la constante d'équilibre pour $T_1 = 300 \text{ K}$ et $T_2 = 400 \text{ K}$.

7. Dans cette question uniquement, les conditions initiales sont $n_A(t = 0) = n_0$ et $n_B(t = 0) = 4n_0$ et la température du réacteur est maintenue à T_1 . Déterminer le sens d'évolution du système réactionnel puis la composition à l'équilibre.
8. Établir l'expression de $\alpha(\tau)$, taux de conversion de A au bout du temps τ passé dans le réacteur. Exprimer $\alpha(t)$ en fonction de k_1 , k_2 et τ .
9. Donner l'expression de α_{eq} , taux de conversion de A lorsque l'équilibre est atteint.
10. Pour $\tau_3 = 0,1 \text{ s}$ et $\tau_4 = 1 \text{ s}$, nous avons tracé les courbes α_{eq} , α_3 et α_4 (voir figure 4.19), entre 250 K et 420 K, mais la légende a été perdue.

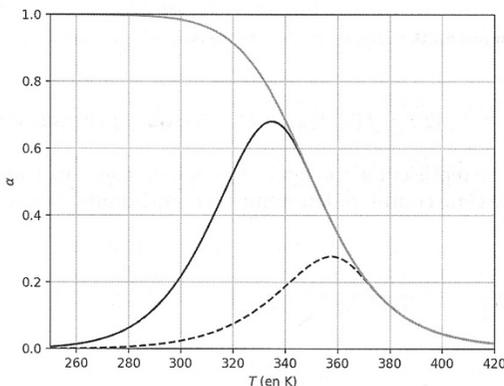


Figure 4.19. Courbes α_{eq} , α_3 et α_4 à identifier.

Identifier les différentes courbes en justifiant. Commenter leur allure.

11. Déterminer graphiquement, pour τ_3 et τ_4 , les températures optimales T_3 et T_4 de marche isotherme.

Étude du fonctionnement adiabatique d'un réacteur piston. Un réacteur tubulaire, assimilé à un réacteur piston continu, est géométriquement un tube à l'intérieur duquel le milieu réactionnel circule de façon isobare. Dans le cas d'un réacteur tubulaire adiabatique (RTA), les transferts thermiques avec l'extérieur sont évidemment nuls. De plus, on supposera que l'écoulement est isenthalpique.

La figure 4.20 ci-dessous représente, pour un RTA, l'évolution entre les instants t et $t + dt$ d'un système fermé au sein duquel se produit une réaction chimique; $n_0 C_{pm}$ représente la capacité thermique à pression constante du système considéré, en supposant que l'on a $C_{pm}(A) = C_{pm}(B)$.

12. Faire un bilan d'enthalpie pour le système thermodynamique indiqué ci-dessus et en déduire $\frac{dT}{d\alpha}$ en fonction de $\Delta_r H^\circ$ et C_{pm} .
13. Exprimer alors T en fonction de α , en notant T_0 la température à l'entrée du réacteur où $\alpha = 0$.
14. Tracer sur le graphe précédent (voir figure 4.19) la courbe correspondant à une marche adiabatique à partir d'une température d'entrée $T_0 = 320 \text{ K}$ et pour $\left| \frac{\Delta_r H^\circ}{C_{pm}} \right| = 50 \text{ K}$.
15. Pour cette transformation, déterminer la température T_5 et le taux α_5 de conversion à l'équilibre.
16. L'expression de r obtenue à la question 2. est encore valable dans cette situation. En remarquant que r est une fonction des deux variables T et α mais que, en marche adiabatique, T et α ne sont pas des variables indépendantes, déterminer l'expression de $\frac{dr}{d\alpha}$ en fonction de $\Delta_r H^\circ$, C_{pm} , k_1 , k_2 , E_1 , E_2 , R , T et α .

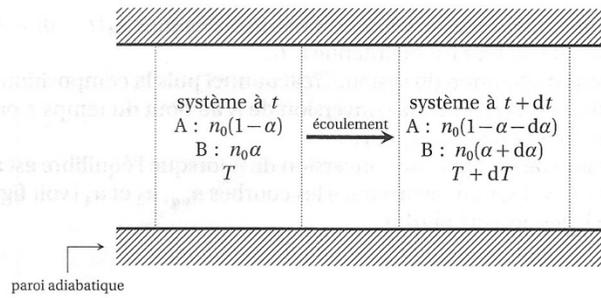


Figure 4.20. Évolution d'une tranche de fluide dans un RTA.

17. En déduire la relation $\alpha_{ad}(T) = f(T)$ liant α et T lorsque la vitesse en marche adiabatique est maximale.
18. La courbe $\alpha_{ad}(T)$ a été représentée à la figure 4.21, superposée aux courbes précédentes. Commenter la position de cette courbe et déterminer la température pour laquelle $\alpha_{ad} = 0$.

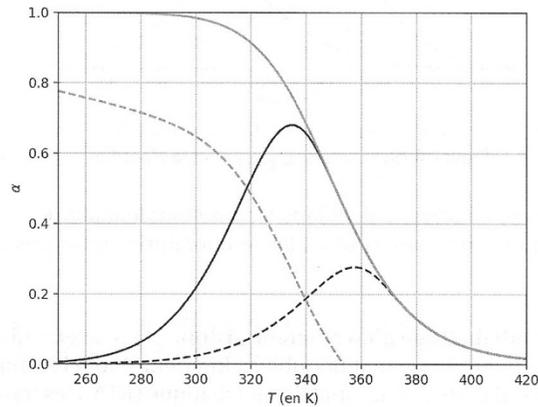


Figure 4.21. Courbe de progression optimale de température $\alpha_{ad}(T)$.

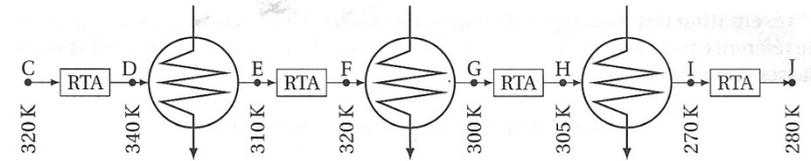


Figure 4.22. Association en cascade de RTA.

Association de RTA. Dans la pratique, les réacteurs tubulaires sont séparés par des échangeurs thermiques dans lesquels le milieu réactionnel subit une trempe (c'est-à-dire un refroidissement brutal à composition constante). Le schéma ci-après (voir Figure 4.22) représente l'association en série de RTA avec échangeurs thermiques intermédiaires.

19. Tracer les courbes représentant l'évolution du milieu réactionnel pour le procédé représenté ci-dessus. Indiquer clairement la position des points représentatifs du système dans les états C, D, E, F, G, H, I et J.
20. Déterminer graphiquement le taux de conversion α_j en sortie. Comparer d'une part α_j et α_5 et, d'autre part, r_j et r_5 . Conclure quant à l'intérêt d'un tel dispositif.