

# Bilans de matière et d'énergie en réacteurs ouverts

#### Quelques extraits de rapports « récents »

- L'approche de la cinétique en réacteur ouvert n'est pas du tout maîtrisée (temps de passage, concentration dans le réacteur, expression de la vitesse). (ENS)
- Le lien entre temps de passage, volume et débit volumique est mal connu. De même certains candidats ont une mauvaise compréhension de la signification du temps de passage. (ENS)
- Les bilans sur les réacteurs ouverts conduisent souvent à des formules non homogènes. (ENS)
- Le jury constate des difficultés à établir des bilans de matière pour un réacteur fonctionnant en continu. (Centrale)

#### 1. Bilan de matière lors d'une distillation fractionnée (\*)

Un mélange d'éthanol ( $w^e_{EtOH}=0.10$ ) et d'eau ( $w^e_{H_2O}=0.90$ ) entre dans une colonne de distillation visant à concentrer l'éthanol. Le débit massique total d'alimentation vaut  $D^e_m=1.0.10^3~kg.~h^{-1}$ . Le régime permanent est établi. Les compositions en sortie du distillateur sont pour le distillat  $w^D_{EtOH}=0.60$  et pour le résidu  $w^R_{EtOH}=0.044$ .

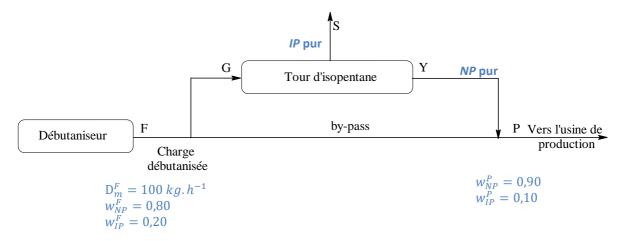
- Proposer un schéma du système ouvert.
- 2. Déterminer les débits massiques en distillat et résidu en sortie de la colonne de distillation.
- 3. Calculer la part d'éthanol perdue dans le résidu.

**Données :** Masses molaires moléculaires : éthanol 46 g·mol<sup>-1</sup> ; eau 18 g·mol<sup>-1</sup>

#### 2. Bilan de matière dans un by-pass (\*)

Après élimination du butane dans un débutaniseur, la préparation de la charge d'une usine de production d'essence nécessite de concentrer le *n*-pentane en retirant une partie de l'isopentane *IP* (ou 2-méthylbutane) qu'il contient. Pour cela, une partie du flux en sortie du débutaniseur est dévié dans une unité éliminant l'isopentane *IP*, le reste du flux poursuivant son écoulement dans un by-pass (court-circuit). Le procédé schématisé ci-dessous est supposé fonctionner en régime permanent.

Déterminer la fraction du flux d'essence débutanisée qui doit être orientée vers la tour d'isopentane.



#### 3. Combustion complète du méthane (\*)

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

- 1. Écrire l'équation de la réaction de combustion complète du méthane, l'eau étant formée à l'état vapeur.
- 2. Identifier le réactif limitant dans ces conditions.
- **3.** Pour un taux de conversion de 80 % du réactif limitant, calculer les débits molaires sortants du réacteur. En déduire la composition du gaz en sortie du réacteur exprimée en fractions molaires.
- 4. Mêmes questions dans le cas où la transformation est totale.

### 4. Bilan de matière pour une S<sub>N</sub>2 en RPAC et Piston (\*)

La substitution nucléophile bimoléculaire de l'ion hydroxyde sur l'iodoéthane est menée dans l'eau à température constante. À la température de l'expérience, la constante de vitesse de la réaction vaut  $k = 2,2.10^{-2} \, \text{L·mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . La transformation est menée dans un RPAC de 750 L alimenté par une solution aqueuse contenant les deux réactifs à la concentration de 1 mol·L<sup>-1</sup>, le débit volumique étant réglé à la valeur de 5 L·s<sup>-1</sup>

- 1. Calculer le temps de passage dans le réacteur.
- 2. À partir d'un bilan de matière, déterminer la concentration de l'alcool à la sortie du réacteur et en déduire le taux de conversion en sortie du RPAC.
- 3. Reprendre le calcul dans le cas d'un réacteur piston de même volume. Commenter.

Le mélange des réactifs à l'entrée du réacteur est modifié. L'halogénoalcane est introduit à la concentration de 1 mol·L<sup>-1</sup>, l'ion hydroxyde à la concentration de 2 mol·L<sup>-1</sup>, le débit volumique n'étant pas modifié.

- 4. Déterminer la concentration de l'alcool en sortie du réacteur. Comparer avec le résultat précédent.
- 5. Même question en réacteur piston.

# 5. Détermination de la température du réacteur (\*)

On étudie l'hydrolyse d'un chlorure d'acyle sulfonique C menée dans un RPAC de volume V = 50 L. L'enthalpie standard de la réaction d'hydrolyse vaut  $\Delta_r H^\circ = -251$  kJ·mol<sup>-1</sup>. Le chlorure d'acyle est introduit en solution aqueuse à la concentration  $C_0 = 0,50$  mol·L<sup>-1</sup>.

La solution aqueuse est introduite au débit volumique  $D_V = 0.1 \text{ L} \cdot \text{s}^{-1}$  et à la température  $T_e = 20 \, ^{\circ}\text{C}$ .

La paroi externe du réacteur a une aire  $S=0.5 \text{ m}^2$ . Elle est maintenue à la température de 20 °C, le coefficient d'échange thermique au travers de la paroi valant  $h=500 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ . La puissance thermique échangée à travers la paroi s'exprime, en valeur absolue,  $|\mathcal{P}_{th}| = hS \cdot |T-T_{paroi}|$ 

1. À l'aide du premier principe de la thermodynamique appliqué au réacteur, montrer que, pour un taux de conversion du chlorure d'acyle X et une température du réacteur  $T_s$ :

$$\mathcal{P}_{th} = D_v \left( \Delta_r H^{\circ} C_0 X + \rho_{eau} c_{eau} (T_s - T_e) \right)$$

**2.** En déduire la valeur de la température du réacteur  $T_s$  pour avoir un taux de conversion de 80 %.

**Données pour l'eau :** capacité thermique massique  $c_{eau} = 4.18 \, J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$ ; masse volumique  $\rho_{eau} = 1 \, g \cdot mL^{-1}$ .

#### 6. Désulfuration d'un gazole (\*)

La désulfuration de gazole est une étape importante du procédé de production de ces carburants car la présence de dérivés soufrés génère des oxydes de soufre lors de la combustion du carburant dans le moteur. Le gazole avant désulfuration est assimilé à un mélange d'hydrocarbures RH et d'hydrocarbures soufrés RSR.

La réaction modélisant la désulfuration du gazole est : RSR + 2  $H_2$  = 2  $H_1$  +  $H_2$  La transformation est menée dans un RPAC maintenu à 350°C, en présence de catalyseur et de dihydrogène en excès. Le réacteur est alimenté par du gazole de concentration en dérivés soufrés  $[RSR]_E$  = 30  $Mol \cdot L^{-1}$  à l'entrée du réacteur. Cette concentration devient  $[RSR]_S$  en sortie du réacteur.

La loi de vitesse est supposée de la forme :  $r = k[RSR]^{\alpha}$ .

- 1. Proposer une méthode pour faire varier le temps de passage du réacteur.
- 2. Déterminer si le débit volumique se conserve au cours de la traversée du réacteur.
- **3.** Établir une relation entre le taux de conversion X, le temps de passage  $\tau$ , la constante de vitesse k, la concentration [RSR]<sub>E</sub> et l'ordre de réaction  $\alpha$ .
- 4. À partir des valeurs mesurées, déterminer la valeur de l'ordre  $\alpha$  et celle de la constante de vitesse k.
- 5. Calculer le taux de conversion des dérivés soufrés pour un temps de passage de 1,5 h.
- **6.** Le réacteur unique de volume V est remplacé par deux réacteurs en série de volume respectif V/2 fonctionnant tous deux à la température de 350 °C, le débit volumique global restant inchangé. Déterminer la nouvelle valeur du taux de conversion en sortie de la cascade des deux réacteurs.

τ/h	1,2	2,1	2,8	3,9	5,0	9,0
[RSR] <sub>S</sub> /mol·L <sup>-1</sup>	17,3	13,3	11,2	9,0	7,5	4,7

### 7. Synthèse de l'hexaméthylènetriamine (\*)

Considérons la synthèse de l'hexaméthylènetétramine ( $CH_2$ )<sub>6</sub> $N_4$  (notée H) en solution aqueuse à partir d'ammoniac  $NH_3$  (noté A) et de formaldéhyde  $CH_2O$  (noté F). L'équation de la réaction modélisant cette synthèse est :

$$4 NH_3(aq) + 6 CH_2O(aq) = (CH_2)_6N_4(aq) + 6 H_2O(l)$$

La transformation a lieu à 36 °C dans un réacteur continu parfaitement agité fonctionnant en régime stationnaire dont le volume vaut 500 mL. Le réacteur est alimenté par deux voies, toutes deux délivrant 1,5 mL·s<sup>-1</sup>. La première voie apporte de l'ammoniaque à la concentration  $C_{A0} = 4,06 \text{ mol·L}^{-1}$ , la seconde une solution aqueuse de formaldéhyde à la concentration  $C_{F0} = 6,32 \text{ mol·L}^{-1}$ .

Les densités des solutions sont supposées suffisamment proches pour être traitées comme identiques. Les variations de densité induite par le mélange de ces solutions sont négligées.

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 flux à l'entrée du réacteur.

La loi de vitesse est de la forme  $r = k [A][F]^2$  où la constante de vitesse k vaut 1,62.10<sup>-2</sup> L<sup>2</sup>·mol<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup>.

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

#### 8. Réactions compétitives (\*\*)

En milieu aqueux, la transformation d'une espèce chimique notée A est modélisée par trois réactions compétitives. Cette espèce est introduite dans un RPAC à la concentration  $C_A^e=1mol\cdot L^{-1}$ . On souhaite maximiser la proportion de l'espèce chimique S dans l'effluent de sortie.

$A \rightarrow R$	$r_1 = k_1$	$k_1 = 1 \ mol \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$
A→ S	$r_2 = k_2[A]$	$k_2 = 10 \ mol \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$
A→ T	$r_3 = k_3 [A]^2$	$k_3 = 10 L \cdot mol^{-1} \cdot h^{-1}$

- 1. Le rendement différentiel  $\eta_{S/A}$  de conversion de l'espèce chimique A en espèce chimique S est défini comme le rapport de la vitesse de formation de l'espèce S sur la vitesse de consommation de A. Établir l'expression numérique de  $\eta_{S/A}$ .
- 2. Tracer la courbe représentant les variations de  $\eta_{S/A}$  avec le taux de conversion de l'espèce A. Déterminer le taux de conversion de l'espèce A maximisant le flux du produit S en sortie du RPAC par l'écriture d'un programme rédigé en python.
- **3.** En déduire, par la réalisation d'un bilan de matière relatif à l'espèce A, le temps de passage du RPAC isotherme conduisant à ce taux de conversion.
- 4. Déterminer les concentrations de A et S en sortie du réacteur.

## 9. Réactions successives (\*\*)

Soient deux réactions successives  $A \to R \to S$ . L'objectif est de dimensionner un RPAC fonctionnant de manière isotherme de manière que le flux de sortie soit le plus concentré possible en espèce R, ce qui revient à limiter la seconde transformation. Les deux lois de vitesse sont d'ordre 1 avec, à la température de fonctionnement, des constantes de vitesse telles que  $k_1 = 3 \text{ min}^{-1}$  et  $k_2 = 1 \text{ min}^{-1}$ .

- 1. En réalisant un bilan de matière sur l'espèce A, exprimer le flux molaire en espèce A à la sortie du réacteur en fonction du temps de passage τ et de la constante de vitesse k<sub>1</sub>.
- 2. En réalisant un bilan de matière pour l'espèce R, exprimer le flux molaire en espèce R à la sortie du réacteur. Montrer que celui-ci peut se mettre sous la forme :

$$F_R^s = F_A^e \frac{k_1 \tau}{(1 + k_1 \tau)(1 + k_2 \tau)}$$

- 3. Déterminer le temps de passage maximisant la proportion de R dans le flux sortant.
- **4.** En déduire les flux molaires en A, S et R en sortie du réacteur pour un flux d'alimentation  $F_A^e = 10 \ mol \cdot h^{-1}$ .

La transformation est désormais réalisée en réacteur piston.

**5.** En raisonnant sur une tranche de réacteur comprise entre les abscisses x et x+dx, montrer que l'évolution du taux de conversion X relatif à l'espèce A est régie par l'équation différentielle ci-dessous. La résoudre.

$$\frac{d\dot{X}}{d\tau} = k_1(1 - X)$$

6. Montrer que le flux molaire en espèce R vérifie l'équation différentielle suivante. La résoudre.

$$\frac{dF_R}{d\tau} + k_2 F_R = k_1 F_A^e e^{-k_1 \tau}$$

7. En déduire le temps de passage du réacteur piston maximisant le flux molaire de l'espèce R en sortie du réacteur. Déterminer la valeur du flux molaire de R en sortie du réacteur. Commenter.

#### 10. Cascade de RPAC avec incrément de température (\*\*)

L'hydrolyse de l'anhydride acétique (réaction d'ordre apparent 1) est menée dans une cascade de quatre réacteurs continus parfaitement agités de même volume. La température augmente d'un réacteur au suivant (10 °C pour le premier, puis 15 °C, 25 °C et enfin 40°C). La réaction présente une énergie d'activation de 46 kJ·mol<sup>-1</sup> et un facteur pré-exponentiel valant 2,3.10<sup>7</sup> min<sup>-1</sup>. Le débit volumique se conserve et vaut 0,1 m³·min<sup>-1</sup>.

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

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

οù  $k_i$  est la constante de vitesse dans le  $i^{\text{ème}}$  réacteur et le temps de passage τ.

- 2. Compléter le script python ci-dessous de manière à déterminer le volume V commun aux quatre réacteurs permettant d'atteindre un taux de conversion soit de 91 %.
- 3. Justifier l'intérêt d'un chauffage progressif des réacteurs en série.

```
import matplotlib.pyplot as plt
  2
     import numpy as np
  3
     from scipy.optimize import bisect
     k0 = 2.3E7
     Ea = 46e3
 9
     R = 8.3
10
     Dv = 0.1
 11
12
     theta = np.array([10,15,25,40])
13
     V = np.linspace(0,1,1000)
 15
16
17
     T = theta + 273
18
     k = k0 * np.exp(-Ea/R/T) #Ctes de vitesse successives
19
20 v def NC(i,V): #taux de non-conversion par réacteur
21
       return (1 + k[i] * V/Dv )**(-1)
22
23 v def X(V): #taux de conversion global
24
       return 1 - NC(0,V) * NC(1,V) * NC(2,V) * NC(3,V)
25
26
27
28
     plt.figure(figsize=(6,5), dpi=100)
29
    plt.plot(V, X(V),'--')
30
    plt.xlabel(r'Volume ($m^3$)')
    plt.ylabel('Taux de conversion X')
32
    plt.xticks(np.arange(0,1,.1))
33
    plt.yticks(np.arange(0,1,.1))
34
    plt.grid(color='r', linestyle='--', linewidth=0.75)
35
     plt.show()
36
```

#### 11. Point de fonctionnement d'un RPAC thermorégulé (\*\*)

Le peroxyde de di-tertiobutyle  $(CH_3)_3COOC(CH_3)_3$  (A) est une espèce chimique liquide susceptible de se décomposer thermiquement. L'équation de la réaction peut se mettre sous la forme  $A \rightarrow 2$  R. La loi de vitesse d'ordre 1 est associée à une constante de vitesse k(T) dont les paramètres d'Arrehnius sont  $k_0 = 10^{15}$  s<sup>-1</sup> et  $E_a = 157$  kJ·mol<sup>-1</sup>.

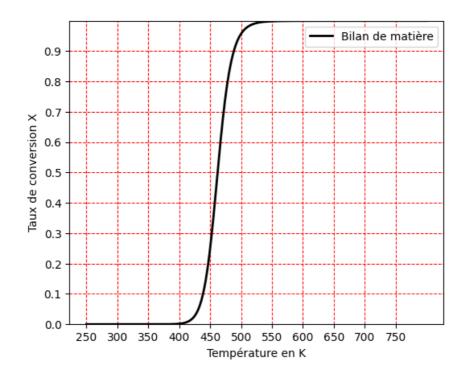
La transformation se déroule dans un petit réacteur parfaitement agité continu sphérique de diamètre  $\Phi$  = 10 cm, que l'on alimente en continu avec du peroxyde de di-tertiobutyle pur, à une température d'entrée  $T_e$  ajustable avec un débit volumique de 3 L·h<sup>-1</sup>. Le temps de passage  $\tau$  = 600 s. Le réacteur échange un transfert thermique à travers une double enveloppe maintenue à température  $T_0$  = 20°C, d'aire S. Le coefficient d'échange conducto-convectif vaut h = 80 W.m<sup>-2</sup>.K<sup>-1</sup>.

- 1. Déterminer les équations littérales et numériques des courbes X = f(T) où X est le taux de conversion du peroxyde de di-tertiobutyle à partir d'un bilan de matière d'une part, et d'un bilan d'énergie d'autre part.
- **2.** En exploitant la courbe issue du bilan de matière fournie plus bas, déterminer les points de fonctionnement du réacteur pour une température d'entrée Te = 300K, 500K et 700K.
- 3. Montrer que la comparaison des pentes des deux courbes  $X_{A,s} = f(Ts)$  permet de déterminer la stabilité des points de fonctionnement déterminés précédemment. Discuter de la stabilité des points de fonctionnement d'un point de vue analytique et graphique.
- 4. On choisit une température d'entrée T<sub>e</sub> = 700 K, mais on diminue la concentration initiale C<sub>A,0</sub> par dilution du réactif avec de l'eau. Déterminer la concentration C<sub>A,0</sub> qui permet d'obtenir, pour une température d'entrée T<sub>e</sub> = 500 K, un taux de conversion X = 0,98 et une température de fonctionnement de 550 K. On supposera que la capacité thermique du milieu réactionnel ne varie pas lors de la dilution et que le débit volumique n'est pas modifié.

#### Données:

Enthalpie standard de réaction :  $\Delta_r H^\circ = -150 \text{ kJ.mol}^{-1}$ 

Masse volumique du milieu réactionnel supposée constante :  $\rho$  = 900 kg.m<sup>-3</sup> Capacité thermique massique du milieu réactionnel : c = 2,1 kJ.K<sup>-1</sup>.kg<sup>-1</sup> Masse molaire du peroxyde de di-tertiobutyle : M<sub>A</sub> = 146 g.mol<sup>-1</sup>



#### 12. Effet thermique de deux réactions consécutives en RPAC (\*\*)

Soient deux réactions successives A  $\rightarrow$  R  $\rightarrow$  S, toutes deux exothermiques associées aux enthalpies standard de réaction  $\Delta_r H_1^o = -50 \ kJ \cdot mol^{-1}$  et  $\Delta_r H_2^o = -100 \ kJ \cdot mol^{-1}$ . La transformation est réalisée dans un RPAC calorifugé, alimenté avec un débit volumique  $D_v = 10 \ L \cdot min^{-1}$ , par une phase aqueuse de concentration  $C_A^e = 5 \ mol \cdot L^{-1}$  en espèce A. En sortie de réacteur, les concentrations des espèces R et S sont  $C_R^s = 3,5 \ mol \cdot L^{-1}$  et  $C_S^s = 0,5 \ mol \cdot L^{-1}$ .

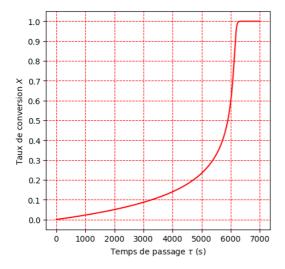
Déterminer la variation de température du mélange lors de la traversée du réacteur en condition adiabatique.

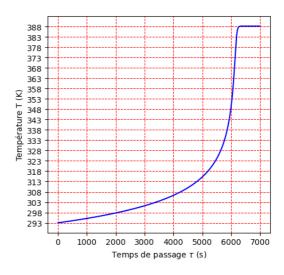
**Données sur l'eau :** capacité thermique massique  $c_{eau} = 4.18 \, J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$ ; masse volumique  $\rho_{eau} = 1 \, g \cdot mL^{-1}$ .

### 13. Effet thermique en réacteur piston (\*\*)

On considère une transformation exothermique A  $\rightarrow$  R d'enthalpie standard de réaction  $\Delta_r H_1^o = -80~kJ \cdot mol^{-1}$ . Elle est menée dans un réacteur piston en condition adiabatique. Le réacteur est alimenté par une solution aqueuse du réactif A à la concentration  $C_A^e = 0.1~mol \cdot L^{-1}$ . La loi de vitesse est du premier ordre vis-à-vis de A. L'énergie d'activation vaut  $E_a = 75~kJ \cdot mol^{-1}$ , le facteur pré-exponentiel  $5 \cdot 10^8~s^{-1}$ . La température d'entrée est de 20 °C, le débit volumique d'alimentation de  $1~L \cdot s^{-1}$ .

- 1. Réaliser un bilan de matière pour déterminer la loi  $dX/d\tau$  d'évolution du X taux de conversion de l'espèce A en fonction du temps de passage  $\tau$ .
- **2.** Déterminer d'autre part la loi d'évolution dT/dX de la température en fonction du taux de conversion X.
- **3.** Compléter les lignes 24 et 29 du script python reproduit à la page suivante afin qu'il détermine l'évolution du taux de conversion et de la température en fonction du temps de passage τ.
- 4. Analyser les courbes obtenues reproduites ci-dessous.





**Données sur l'eau :** capacité thermique massique  $c_{eau}=4.18\,J\cdot g^{-1}\cdot K^{-1}$  ; masse volumique  $\rho_{eau}=1\,g\cdot mL^{-1}$ .

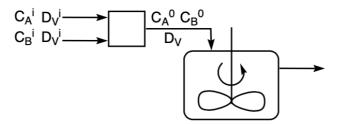
```
import numpy as np
     import matplotlib.pyplot as plt
     from scipy.integrate import odeint
     k0 = 5E8
10
     Ea = 75e3
     R = 8.3
12
    DrH = -80e3
    C0 = 5
    ceau = 4.2e3
     rho = 1
     Te = 20+273
18
     J = - C0*DrH / (rho * ceau)
20
21
22 \vee def k(T):
       return
25
26 v def f(Z,tau):
27
28
       X,T = Z
29
       return
30
32
     tau = np.linspace(0,7000,2000) #Valeurs temps de passage
34
35
     resultat = odeint(f,[0,Te],tau)
36
37
     X = resultat[:,0] #extrait la première colonne du tableau
40
     T = resultat[:,1] #extrait la deuxième colonne du tableau
44
     plt.figure(figsize=(5,5), dpi=100)
     plt.plot(tau,T,'b-')
     plt.xlabel(r'Temps de passage $\tau$ (s)')
     plt.ylabel('Température T (K)')
48
     plt.yticks(np.arange(Te,Te+J,5))
     plt.xticks(np.arange(0,7500,1000))
50
     plt.grid(color='r', linestyle='--', linewidth=0.75)
    plt.figure(figsize=(5,5), dpi=100)
53
    plt.plot(tau,X,'r-')
54
    plt.xlabel(r'Temps de passage $\tau$ (s)')
55
    plt.ylabel(r'Taux de conversion $X$')
56
    plt.yticks(np.arange(0,1.1,.1))
57
    plt.xticks(np.arange(0,7500,1000))
58
    plt.grid(color='r', linestyle='--', linewidth=0.75)
59
60 plt.show()
```

# 14. Réalisation d'une acétalisation (\*\*\*)

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

$$\begin{array}{ccc} & k_1 \\ A+B & \rightleftarrows & C+D \\ & k_{-1} \end{array}$$

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



Les constantes de vitesse valent  $k_1 = 7 L \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$  et  $k_{-1} = 3 L \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$ . Pour simplifier l'étude, es lois de vitesses des réactions en sens direct et sens inverse sont supposées du second ordre, avec un ordre partiel égal à 1 pour leurs réactifs respectifs.

Déterminer la valeur des débits volumiques  $D_{v,i}$  pour obtenir un taux de conversion de 75 % du réactif limitant.