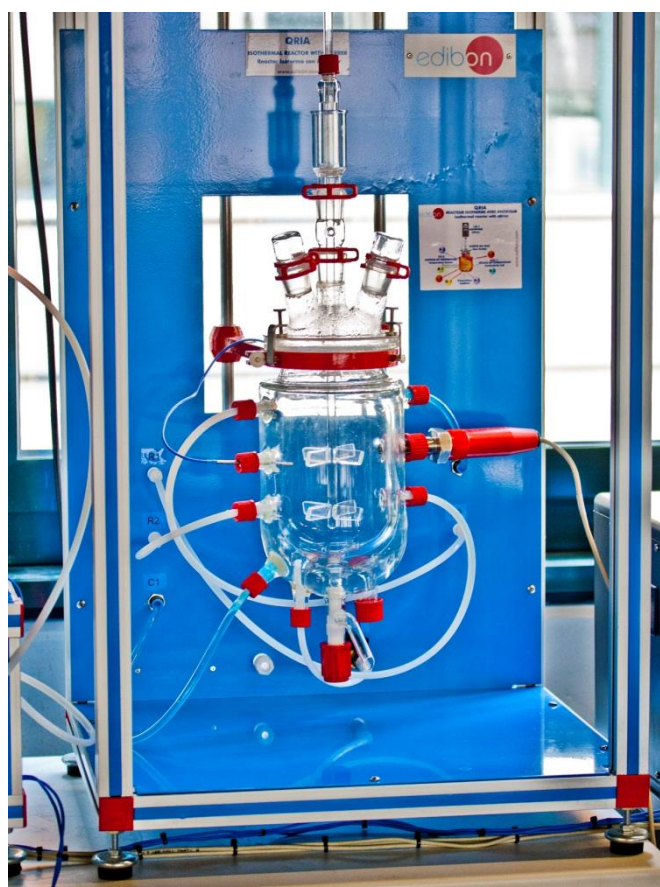


ChE-203 TP-5

Réactions chimiques en continu

mode d'emploi, printemps 2025

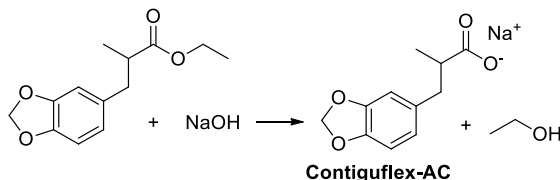


Responsable du TP:
Jennifer CALDERON MORA
jennifer.calderonmora@epfl.ch

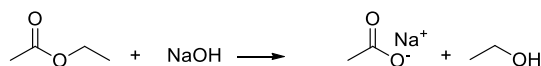
Responsable du cours:
Raffaella BUONSANTI
raffaella.buonsanti@epfl.ch

1. Déclaration de l'objectif

L'entreprise pharmaceutique pour laquelle vous travaillez, Accropharm, cherche à intensifier sa production de son nouveau médicament anti-anxiété, Contiguflex-AC. La dernière étape pour produire le médicament est la saponification basique du précurseur (l'ester éthylique) comme suit:



Accropharm est intéressé à explorer la possibilité d'utiliser un réacteur agité pour produire Contiguflex-CA à une vitesse de 1 mole par heure (24/365). Cependant, cette réaction doit être effectuée en utilisant l'eau comme solvant en raison de la réglementation environnementale de l'usine chimique et une concentration diluée en raison de la solubilité relativement faible du réactif et des produits. Heureusement, les chimistes d'Accropharm ont déjà déterminé que la cinétique de la réaction souhaitée est essentiellement identique à la réaction modèle:



Où l'acétate d'éthyle est converti en acétate de sodium et en éthanol à partir d'hydroxyde de sodium. Votre objectif sera de concevoir un système de réacteur à cuve agitée qui fabrique le produit à la vitesse souhaitée au moindre coût, en utilisant la réaction modèle comme référence.

2. Base théorique.

En général, la discipline du génie chimique est centrée sur la nécessité de réaliser des réactions chimiques à grande échelle et à un coût le plus bas possible. Ceci est habituellement réalisé avec un système qui produit en continu des produits à partir d'un flux ininterrompu de réactifs qui sont introduits dans un réacteur. Il y a beaucoup de types de réacteurs réels différents, mais pour cet exercice nous examinerons notre réaction que dans un réacteur à cuve agitée. Schématiquement un réacteur à réservoir agité est représenté sur la Figure 1.

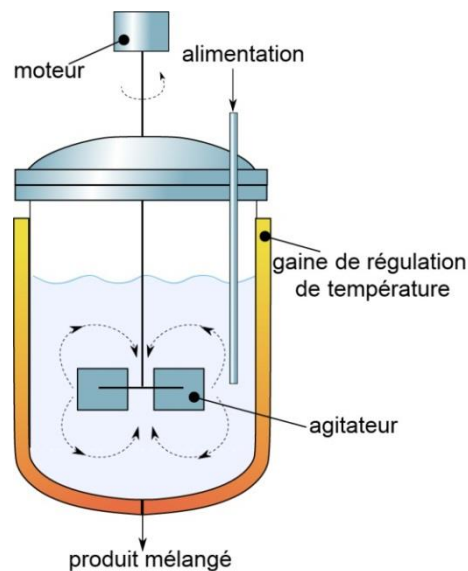


Figure 1. Un réacteur à cuve agitée

2.1 Réacteurs à cuve parfaitement mélangée.

Pour commencer à comprendre comment un réacteur agité fonctionne comme un réacteur continu, nous pouvons écrire un bilan matière sur le nombre de moles de l'un des composants, i :

$$\{\text{accumulation}\} = \{\text{in}\} - \{\text{out}\} + \{\text{production}\}$$

$$\frac{dN_i}{dt} = F_{i0} - F_i + Vv_i r \quad (\text{eq. 1})$$

où N_i est le nombre de moles de composant i dans le réacteur, F_{i0} et F_i sont les flux [mol s⁻¹] en entrée et sortie des réacteurs, V est le volume du réacteur [L], v_i est le coefficient stoechiométrique, et r est la vitesse de réaction [mol L⁻¹ s⁻¹]. Cette équation est exacte si le réacteur est parfaitement mélangé mixte (c'est à dire qu'il n'y a pas de variation spatiale des concentrations dans le réacteur) et s'il n'y a qu'une seule réaction qui se produit dans le réacteur. Si nous supposons en outre que le volume du réacteur est constant et que la densité ne change pas avec la composition, le bilan massique se simplifie en:

$$V \frac{dC_i}{dt} = \dot{V}_0 (C_{i0} - C_i) + Vv_i r \quad (\text{eq. 2})$$

où \dot{V}_0 est le débit volumétrique [L s⁻¹] en entrée et sortie du réacteur. On peut définir un temps caractéristique, le temps de passage, du réacteur, τ :

$$\tau = \frac{V}{\dot{V}_0}$$

Le temps de passage est une notion très importante dans l'ingénierie du réacteur et peut également être considéré comme la durée moyenne de passage d'une molécule (non réactive) dans le réacteur. Il contribue également à simplifier l'équation du réacteur:

$$\tau \frac{dC_i}{dt} = (C_{i0} - C_i) + \tau v_i r \quad (\text{eq. 3})$$

et à l'état stationnaire:

$$C_{i0} - C_i = -\tau v_i r \quad (\text{eq. 4})$$

La vitesse de réaction, r , est celle généralement utilisé dans les cinétiques de réaction. Pour notre modèle de réaction de l'acétate d'éthyle (AE) et de l'hydroxyde de sodium (HS), nous avons:

$$r = \frac{dC_{AS}}{dt} = kC_{AE}C_{HS} \quad (\text{eq. 5})$$

où C_{AS} est la concentration du produit (acétate de sodium), k est la constante de vitesse et l'ordre des réactions est connu comme étant une pour les deux concentrations d'AE et HS. Ainsi, dans le cas idéal, la concentration de notre produit dans le flux de sortie sera simplement:

$$C_{AS} = \tau k C_{AE} C_{HS} \quad (\text{eq. 6})$$

Bien que cette équation semble simple, il est important de noter qu'elle peut être plus utile si elle est écrite de façon à exprimer C_{AS} , en fonction des concentrations d'entrée des réactifs, C_{AE0} et C_{HS0} .

3. Exercices Pratiques de Laboratoire

3.1 Objectifs

Déterminer le rendement de la réaction de saponification de l'acétate de sodium à 20 °C.

Obtenir des informations sur la cinétique de la réaction.

Concevoir un réacteur pour produire le produit au débit désiré.

3.2 Procédure Expérimentale

3.2.1 Réaction de saponification à 20°C:

- Remplissez les réservoirs avec les solutions correspondantes de NaOH 0,0100 M et EtOAc 0,0200 M.
- Fixer la température du bain à 20°C
- Démarrer la prise de valeurs (1 point toutes les 5 secondes est suffisant)
- Démarrez le réacteur de la manière suivante :
 - Tourner les vannes de direction des flux sur "réservoir"
 - Réglez les débitmètres à 3 L/h pour l'EtOAc et à 6 L/h pour la NaOH.
 - Allumer les deux pompes
 - Attendre jusqu'à l'obtention d'un mélange homogène (2 minutes)
 - Tourner les vannes de direction des flux sur "réacteur"
 - Lorsque le niveau du mélange atteint l'agitateur, le démarrer
 - Laisser le réacteur se remplir et attendre la stabilisation de la conductivité (environ 30 minutes)

Expliquez l'évolution de la conductivité. À quoi correspond-t-elle ?

Quelle valeur de conductivité obtenez-vous à l'état stationnaire ?

Déterminez le rendement de la réaction à 20°C.

3.2.2 Évolution de la réaction avec la température:

Étudiez l'influence de la température sur la réaction en changeant la température du bain (55°C). Attendez de nouveau la stabilisation de la conductivité, ce qui prend environ 30 à 40 minutes. À quoi faut-il s'attendre ?

Calculez l'énergie d'activation de cette réaction.

3.3 Autres questions à examiner

Quel serait le volume nécessaire pour un réacteur pour produire le produit souhaité au débit requis (1 mole / heure) à 20 ° C? à 40 ° C?

Quels sont les avantages et les inconvénients de chauffage de votre réacteur.

Si vous pouviez utiliser un réacteur avec un temps de séjour que vous souhaitez, quelle serait la temps de séjour et le volume?

3.4 Conseils importantes:

L'équipement de laboratoire est conçu pour effectuer la réaction de saponification et de détecter l'état d'avancement de la réaction en utilisant un compteur de conductivité. Parce que le réactif NaOH et le produit NaOAc sont tous deux conducteurs, **il est nécessaire d'alimenter les produits à des proportions stœchiométriques.**

Pendant les expériences, il est essentiel de vérifier en permanence les débits. Pour le réservoir de NaOH, 1 litre doit être consommé toutes les 10 minutes, ce que vous pouvez contrôler grâce aux marques présentes sur le côté du réservoir. Il est recommandé de remplir complètement les réservoirs avant de commencer l'expérience, car de petites variations dans la concentration des différentes solutions mères pourraient altérer vos résultats. Assurez-vous également de disposer d'une quantité suffisante de solution de NaOH et d'EtOAc afin de pouvoir les alimenter dans le réacteur si nécessaire.

Pour faciliter les calculs, noter les moments importants et ceux où il y a eu des changements (stabilisation, arrêt/marche agitateur, changement de température, etc...)

Avant la Séance de Laboratoire

Il est essentiel de se préparer avant la séance de laboratoire. Cela ne signifie pas seulement lire rapidement les documents, mais prendre le temps de comprendre le fonctionnement des équipements et répondre aux questions pouvant être traitées à l'avance. Une bonne préparation vous aidera à travailler plus efficacement et à tirer le meilleur parti de la séance.

Consignes pour le Rapport

Vous pouvez utiliser tous les outils nécessaires pour faire des recherches et mieux comprendre vos résultats. Cependant, **votre rapport doit être entièrement rédigé par vous-même.** L'utilisation d'outils d'intelligence artificielle pour l'écriture est strictement interdite, et toute forme de plagiat entraînera une sanction sévère sur la note du rapport. Assurez-vous que votre travail est original et reflète votre propre compréhension.

3.5 Calibrations :

Conductivité:

$$\kappa = \kappa_0 + \kappa_1 C + \kappa_2 T$$

$$\kappa [\mu\text{S cm}^{-1}]$$

$$C [\text{M}]$$

$$T [^{\circ}\text{C}]$$

$$\text{NaOH} \quad \kappa_0 = 30.73 \quad \mu\text{S cm}^{-1}$$

$$\kappa_1 = 2.806 \cdot 10^5 \quad \mu\text{S cm}^{-1} \text{M}^{-1}$$

$$\kappa_2 = -1.235 \quad \mu\text{S cm}^{-1} ^{\circ}\text{C}^{-1}$$

$$\text{NaOAc} \quad \kappa_0 = -54.09 \quad \mu\text{S cm}^{-1}$$

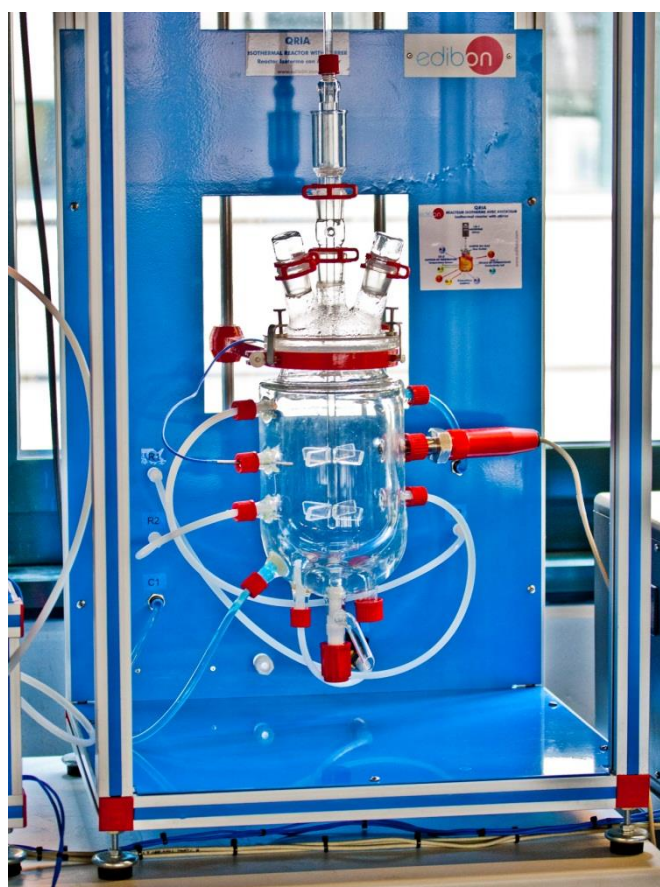
$$\kappa_1 = 1.011 \cdot 10^5 \quad \mu\text{S cm}^{-1} \text{M}^{-1}$$

$$\kappa_2 = 1.455 \quad \mu\text{S cm}^{-1} ^{\circ}\text{C}^{-1}$$

l'EtOH et l'EtOAc ne sont pas conducteurs électriquement.

ChE-203 TP-5 Continuous Chemical Reactions

Instructions for use, spring 2025

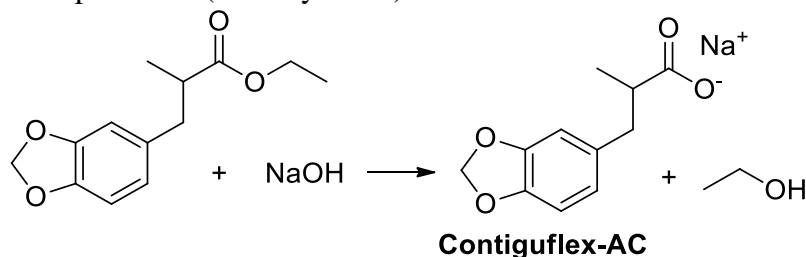


Responsible of the TP:
Jennifer CALDERON MORA
jennifer.calderonmora@epfl.ch

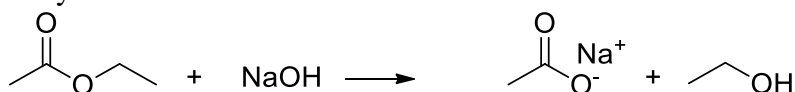
Responsible of the course:
Raffaella BUONSANTI
raffaella.buonsanti@epfl.ch

1. Statement of Purpose

The pharmaceutical company you work for, Accropharm, is looking to expand production of its new anti-anxiety drug, Contiguflex-AC. The final step to produce the drug is the basic saponification of the precursor (the ethyl ester) as follows:



Accropharm is interested in exploring the possibility of using an agitated reactor to produce Contiguflex-CA at a rate of 1 mole per hour (24/365). However, this reaction must be carried out using water as a solvent due to the environmental regulations of the chemical plant and a diluted concentration due to the relatively low solubility of the reagent and the products. Fortunately, the Accropharm chemists have already determined that the kinetics of the desired reaction is essentially identical to the model reaction:



Where ethyl acetate is converted to sodium acetate and ethanol from sodium hydroxide. Your objective will be to design a stirred vessel reactor system that produces the product at the desired speed at the lowest cost, using the model reaction as a reference.

2. Theoretical basis.

In general, the discipline of chemical engineering is focused on the need to perform chemical reactions on a large scale and at the lowest possible cost. This is usually accomplished with a system that continuously produces products from an uninterrupted stream of reactants that are fed into a reactor. There are many different types of real reactors, but for this exercise we will examine our reaction only in a stirred tank reactor. Schematically a stirred tank reactor is shown in Figure 1.

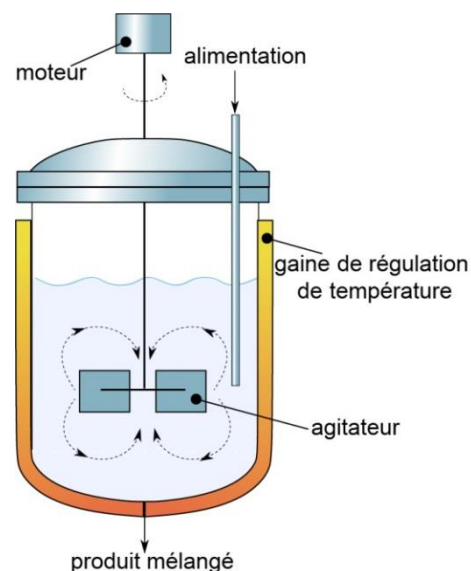


Figure 1. A stirred chemical reactor

2.1 Reactors with perfectly mixed vessels.

To begin to understand how a stirred reactor works as a continuous reactor, we can write a material balance on the number of moles of one of the components, i :

$$\{\text{accumulation}\} = \{\text{in}\} - \{\text{out}\} + \{\text{production}\}$$
$$\frac{dN_i}{dt} = F_{i0} - F_i + Vv_i r \quad (\text{eq. 1})$$

where N_i is the number of moles of component i in the reactor, F_{i0} and F_i are the fluxes [mol s^{-1}] into and out of the reactors, V is the volume of the reactor [L], v_i is the stoichiometric coefficient, and r is the reaction rate [$\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$]. This equation is accurate if the reactor is perfectly mixed (i.e., there is no spatial variation of concentrations in the reactor) and if there is only one reaction occurring in the reactor. If we further assume that the volume of the reactor is constant and that the density does not change with composition, the mass balance simplifies to:

$$V \frac{dC_i}{dt} = \dot{V}_0 (C_{i0} - C_i) + Vv_i r \quad (\text{eq. 2})$$

where \dot{V}_0 is the volumetric flow rate [L s^{-1}] at the reactor inlet and outlet. We can define a characteristic time, the passage time, of the reactor, τ :

$$\tau = \frac{V}{\dot{V}_0}$$

The passage time is a very important concept in reactor engineering and can also be considered as the average passage time of a (non-reactive) molecule through the reactor. It also helps to simplify the reactor equation:

$$\tau \frac{dC_i}{dt} = (C_{i0} - C_i) + \tau v_i r \quad (\text{eq. 3})$$

and at a steady state:

$$C_{i0} - C_i = -\tau v_i r \quad (\text{eq. 4})$$

The reaction rate, r , is that generally used in reaction kinetics. For our model reaction of ethyl acetate (AE) and sodium hydroxide (HS), we have:

$$r = \frac{dC_{AS}}{dt} = kC_{AE}C_{HS} \quad (\text{eq. 5})$$

where C_{AS} is the concentration of the product (sodium acetate), k is the rate constant, and the order of the reactions is known as one for both AE and HS concentrations. Thus, in the ideal case, the concentration of our product in the output stream will be simply:

$$C_{AS} = \tau k C_{AE} C_{HS} \quad (\text{eq. 6})$$

Although this equation seems simple, it is important to note that it may be more useful if it is written to express C_{AS} , as a function of the input concentrations of the reactants, C_{AE0} and C_{HS0} .

3. Practical Laboratory Exercises

3.1 Objectives

Determine the yield of the saponification reaction at 20 °C.

Obtain information about the kinetics of the reaction.

Design a reactor to produce the product at the desired rate.

3.2 Experimental Procedure

3.2.1 Saponification reaction at 20°C:

- Fill the tanks with the corresponding 0.0100 M NaOH and 0.0200 M EtOAc solutions
- Set the bath temperature to 20°C
- Start data acquisition (1 point every 5 seconds is sufficient)
- Start the reactor as follows:
 - Turn the valves (near the flowmeters, on the side of the basic unit) from flow direction to "réservoir".
 - Set the flow rate as 3 L/h for EtOAc and 6 L/h for NaOH
 - Switch on both pumps
 - Wait until a homogeneous mixture is obtained (2 minutes)
 - Turn the flow control valves to " réacteur".
 - Wait until the reactor is filled. Start the agitator
 - Wait for the stabilization of the conductivity (about 30 minutes).

Explain the evolution of the conductivity.

What does it correspond to?

What value of conductivity do you obtain at steady state?

Determine the yield of the reaction at 20°C.

3.2.2 Evolution of the reaction with temperature:

Investigate the influence of temperature on the reaction by changing the bath temperature (55°C). Wait again for the stabilization of the conductivity (around 30-40 min) *What can be expected?*

Calculate the activation energy of this reaction.

3.3 Other questions to examine

What would be the volume needed for a reactor to produce the desired product at the required rate (1 mole/hour) at 20°C? at 40°C?

What are the advantages and disadvantages of heating your reactor.

If you could use a reactor with a residence time that you wanted, what would the residence time and volume be?

3.4 Important advice:

The laboratory equipment is designed to carry out the saponification reaction and to detect the progress of the reaction using a conductivity meter. Because both the NaOH reagent and the NaOAc product are conductive, **it is necessary to feed the products in stoichiometric proportions.**

Throughout the experiments, always check the flow rates, for the NaOH tank 1L must be consumed in 10 min (you can check the marks on the side of the tank). It is advised to completely fill the tanks before the start of the experiment as small variations in the concentration of different stock solutions could alter your results. Make sure you have enough NaOH and EtOAc solution ready to feed into the reactor if necessary.

To facilitate the calculations, note the important times and those where there have been changes (stabilization, agitator stop/start, temperature change, etc.) so you can find back these points in your data.

Before the Lab Session

To get the most out of your lab session, you must prepare in advance. This means more than just skimming through the materials. Take the time to understand how the equipment works and try to answer any questions that can be addressed before the session. Being well-prepared will help you complete the lab efficiently and make the most of your time.

Report Guidelines

You are encouraged to use any research tools to help you research literature and understand your results. However, your report **must be written entirely by you**. The use of AI tools for writing is not allowed, and any form of plagiarism will result in a severe penalty to your report grade. Make sure your work is original and reflects your own understanding.

3.5 Calibrations :

Conductivity:

$$\kappa = \kappa_0 + \kappa_1 C + \kappa_2 T$$

$$\kappa [\mu\text{S cm}^{-1}]$$

$$C [\text{M}]$$

$$T [^{\circ}\text{C}]$$

$$\text{NaOH} \quad \kappa_0 = 30.73 \quad \mu\text{S cm}^{-1}$$

$$\kappa_1 = 2.806 \cdot 10^5 \quad \mu\text{S cm}^{-1} \text{M}^{-1}$$

$$\kappa_2 = -1.235 \quad \mu\text{S cm}^{-1} ^{\circ}\text{C}^{-1}$$

$$\text{NaOAc} \quad \kappa_0 = -54.09 \quad \mu\text{S cm}^{-1}$$

$$\kappa_1 = 1.011 \cdot 10^5 \quad \mu\text{S cm}^{-1} \text{M}^{-1}$$

$$\kappa_2 = 1.455 \quad \mu\text{S cm}^{-1} ^{\circ}\text{C}^{-1}$$

EtOH and EtOAc are not electrically conductive.