

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département de génie des procédés



POLYCOPIE

Bilans macroscopiques

(Cours & Exercices corrigés)

Destiné aux étudiants de 3^{ème} année Licence génie des procédés « GP »

Domaine : Sciences et de la Technologie « FST »

**PRESENTÉE PAR:
Dr.DOUARA Nadia**

**EXPERTISÉ PAR :
Pr.BENDERDOUCHE Noureddine
Pr.GHEZZAR Mouffok Redouane**

2021-2022

Avant-propos

Cette brochure pédagogique est destinée en premier lieu aux étudiants de 3^{ème} année Licence filière **génie des procédés « GP »**, **Faculté des Sciences et de la Technologie « FST »**. Il s'appuie sur les connaissances des notions de Bilan de matière acquises en 3^{ème} année. Il pourra être très utiles aux étudiants et enseignants de filière **génie des procédés « FST »**.

Le présent polycopie à pour objectif de donner des outils permettant d'effectuer des bilans de matière sur des unités industrielles. Ces bilans sont la base des calculs et dimensionnements de procédés.

Ce manuel comprend trois chapitres, le premier chapitre présente des définitions et des généralités sur les opérations unitaires et les bilans. Le deuxième et le troisième chapitre abordent les bilans matières (partiel et global) avec et sans réaction chimique en régime permanent, pour les réacteurs et les colonnes de séparation.

Au fil des chapitres, des exercices corrigés sont intégrées à la fin de chaque chapitre.

Remerciement

Au terme de ce modeste travail, je voudrais exprimer ma gratitude et ma reconnaissance à toutes les personnes qui de près ou loin, ont contribué à sa réalisation, par leurs encouragements, leurs aides si précieuses et par leur soutien matériel et moral.

Je remercie Monsieur le BENTAIBA Smail, Maitre de conférences à l'université de Mostaganem pour les efforts fournis pour la réalisation de ce travail . Alors Merci pour votre disponibilité, vos précieux conseils et votre gentillesse.

Je remercie Monsieur BENDERDOUCH Nourdine, Professeur à l'Université de Mostaganem pour avoir accepté d'expertiser cette polycopie.

Je remercie Monsieur aussi GHEZZAR Mouffok Redouane, Professeur à l'université de Mostaganem, d'avoir accepté d'expertiser ce travail.

Table des matières

Chapitre I : Notions fondamentale

I. Notions fondamentale.....	1
I.1. Qu'est ce qu'un bilan de massique	2
I.2. Qu'est ce qu'un bilan énergétique	2
I.3. A quoi servent le bilan	2
I.4. Qu'est ce qu'un procédé	2
I.5. Classification des procédés	3
I.6. Opérations unitaires	3
I.7. Principales opérations unitaires	3
I.8. Flux d'un procédé	4
I.9. Variables de procédé.....	4

Chapitre II : Bilan de matière sur les procédés unitaires

II. Bilan de matière sur les procédés unitaires	7
II.1. Opérations de transfert de matière et /ou de chaleur entre phases.....	7
II.1.1. Colonne de distillation.....	7
II.1.2. Colonne d'absorption	8
II.1.3. Vaporiseur et distillation flash.....	8
II.1.4. Condenseur partiel et séparateur flash.....	9
II.1.5. Diviseur	9
II.1.6. Mélangeur	10
II.1.7. Sécheur	10
II.1.8. Filtre.....	11
II.1.9. Evaporateur multiple effet	11
II.1.10. Déshumidificateur	11
II.1.11. Humidificateur	12
II.1.12. Extracteur	12
II.1.13. Cristalliseur.....	13
II.1.14. Réacteur.....	14
II.1.15. Echangeur de chaleur	14
II.2. Diagramme (schéma) de circulation d'un procédé – PFD.....	15
II.3. Equation générale des bilans de matière.....	16
II.4. Analyse des degrés de liberté	18
II.3.1. système d'équations indépendantes	18
II.4. Analyse d'un procédé constitué plusieurs unités.....	22

Chapitre III : Bilan de matières des procédés avec réaction

III. Bilan de matières des procédés avec réaction	29
III.1. Procédé avec réaction et recyclage.....	29
III.2. Procédé avec réaction et recyclage - purge	29
III.3. Conversion	30
III.4. Techniques de résolution des bilans matière pour des procédés avec réaction chimique..	31
III.4.1. Bilan en fonction de l'avancement de la réaction	31
III.4.2. Bilan des éléments chimiques	32
III.4.3. Bilan des espèces moléculaires (des constituants)	33
III.5. Analyse des degrés de liberté d'un procédé multi-opérations avec réaction chimique.....	34

Chapitre IV : Bilan énergétique

IV.1.Rappels de thermodynamique	40
IV.1.1.Notion de système	40
IV. 1. 2. Les différentes formes de l'énergie.....	40
IV. 1.2.1 .Énergie cinétique	40
IV. 1.3.2.Énergie potentielle	41
IV. 1.3.3.Énergie interne (U).....	41
IV. 1.3.Transfert d'énergie	41
IV.2.Bilans énergétique sur les procédés en absence de réaction	42
IV. 2.1 .Bilan énergétique d'un système fermé.....	42
IV. 2.2 .Bilan énergétique d'un système ouvert à l'état stationnaire	43
IV.2. 2 .1.Variation d'enthalpie dans des procédés non réactifs	45
IV. 2. 2 .1.a. Variation d'enthalpie résultant d'une variation de température	45
IV. 2. 2 .1.b. Variation d'enthalpie résultant d'un changement d'état	46
IV. 2. 2 .1.c. Variation de température résultant d'un mélange	49
IV.3. Bilan énergétique sur les procédés avec réaction.....	50
IV.3.1. Technique des enthalpies de réaction.....	50
IV.3.1. Technique des enthalpies de formation.....	52
Références bibliographiques	54

I. Notions fondamentale

Les principes de conservation de trois grandeurs physiques : matière (ou masse), énergie et quantité de mouvement interviennent généralement pour résoudre les problèmes en génie des procédés. Les bilans systématiques sont essentiels pour le calcul des installations, mais aussi pour renseigner l'ingénieur sur la bonne marche d'un appareil (identification d'une fuite, vérification de l'obtention d'un régime permanent...).

Les concepts des procédés industriels sont basés sur les bilans matières. Les bilans recouvrent l'ensemble du procédé et précisent les quantités de matières premières optimales et celles des produits finis réalisés. Les données sur les unités des procédés individuels dictent les flux et les compositions du système et exposent les équations de base pour le dimensionnement des équipements.

Une bonne compréhension des calculs de bilan matière est essentielle dans la conception des procédés.

Pour les bilans matière des procédés complexes sont souvent établies à l'aide d'un logiciel de simulation de procédés. Un temps et des efforts importants peuvent être épuisés dans la simulation des procédés si les principes fondamentaux des bilans matière et énergétique ne sont pas conformes aux règles. Une concentration attentive doit être réservée au choix d'une convenable base et des limites sélectionnées pour les bilans matière et énergétiques; à la prédiction des rendements; à la caractérisation des schémas de recyclage, de purge et de contournement (by-pass). Les calculs simplifiés (à main levée), de modèles distingués dans ce texte, s'imposent toujours pour vérifier les résultats de la simulation d'un procédé. Des calculs courts peuvent également être utilisés pour accélérer la convergence des simulations en fournissant de bonnes estimations initiales des flux de recyclage et de rattrapage. Les bilans matières sont aussi des moyens pratiques pour analyser le bon fonctionnement des installations industrielles et prévoir leur dépannage. Ils sont souvent utiles pour vérifier le haut fait de la conception, pour élargir les données souvent limitées à partir des équipements de l'usine, pour vérifier les étalonnages des instruments et pour localiser les sources de perte de matière. Les bilans matières sont essentiels pour obtenir des données de haute qualité des laboratoires ou des usines pilotes.

I.1. Qu'est ce qu'un bilan de massique

Le bilan massique ou bilan matière est un calcul qui consiste à évaluer les quantités de produits à fabriquer dans les transformations chimique et/ou physique d'un procédé. Ce calcul permet de connaître les débits à l'entrée et à la sortie de chaque opération unitaire.

I.2. Qu'est ce qu'un bilan énergétique

Le bilan énergétique ouest un calcul qui consiste à évaluer les quantités d'énergies mise en œuvre dans les transformations chimique et/ou physique d'un procédé. Ce calcul permet de connaître les besoins en chauffage et en refroidissement, d'une part, et en énergie mécanique de compression et de circulation, à l'entrée et à la sortie de chaque opération unitaire. Le bilan thermique est la partie énergétique relatif un fortifiant calorifique. C'est le bilan des apports de chaleur à fournir ou à soustraire au niveau de chaque opération unitaire, ou au plan de la totalité du procédé.

I.3. A quoi servent le bilan

Les bilans servent à calculer l'ensemble des données pour dimensionner et optimiser une installation. Ils nous permettent de faire des évaluations techniques et économiques du procédé et des unités de procédé à partir de la connaissance de la consommation de matière et d'énergie et du rendement des produits obtenu.

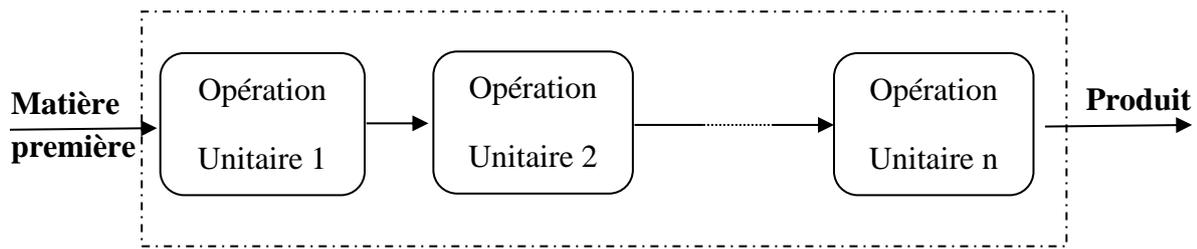
Le bilan matière approuve et résoudre et/ou valider les conditions de marche optimales d'une unité en :

- Calculer certaines grandeurs (composition et quantités des flux matière) ;
- Calculant certains rapports caractéristiques d'un processus chimique (taux de conversion, taux de recyclage, rendement, etc) ou d'un processus physique (nombres d'étage dans une opération de distillation).

Le bilan énergétique a pour but de déterminer, par le calcul, les quantités d'énergie et, en particulier les quantités de chaleur, afin de choisir l'appareillage le mieux adapté à l'évolution énergétique et de réduire les dépenses en énergie et de estimer le cout de fabrication.

I.4. Qu'est ce qu'un procédé

C'est l'intégrabilités des opérations unitaires illustrant la transformation de matières premières ou des réactifs en produits et/ou sous produits.



I.5 .Classification des procédés

Avant d'écrire un bilan de matière, vous devez identifier le type de procédé concerné.

Discontinu : Dans les procédés discontinu, aucune matière n'entre ni ne sort du système pendant la période concernée (ex : chauffage d'une bouteille de lait scellée dans un bain thermostaté).

Continu : De la matière entre et sort en continu du procédé (ex : pompage de liquide à débit constant dans une colonne de distillation pour le soutirage des courants de produits en tête et en pied de la colonne).

Semi discontinu : tout procédé qui n'est ni discontinu ni continu (ex : remplissage d'un ballon de l'air, à un débit constant de 3 g/min.

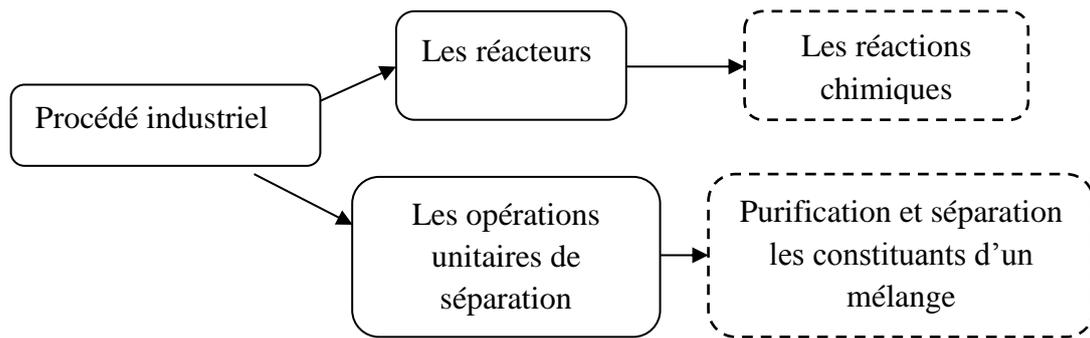
Stationnaire : les paramètres de fonctionnement (T, P, V, débits) ne varient au cours du temps.

Transitoire : les variables du procédé varient dans le temps.

I.6. Opérations unitaires

Appareil ou équipement dans lequel se déroule une des opérations caractéristique d'un mécanisme.

Généralement dans un procédé industriel, on caractérise les réacteurs dans les quels se passent les opérations unitaires et évoluent des réactions chimique réservées à sélectionner et purifier les composants d'un mélange.



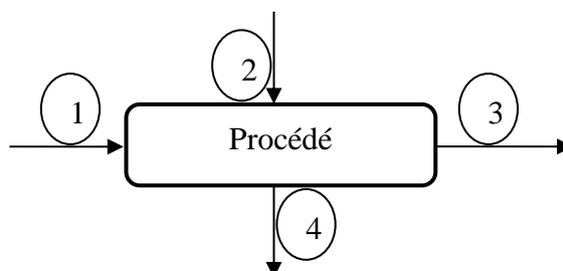
I.7. Principales opérations unitaires

Les opérations unitaires les plus répandues sont :

- ✓ **Distillation** : séparation des mélanges liquides homogènes de températures différentes par évaporation.
- ✓ **Absorption** : déplacement d'un soluté gazeux vers une phase liquide.
- ✓ **Adsorption** : les *particules liquides ou gazeuses* s'attachent à une *surface solides*.
- ✓ **Extraction liquide/liquide**: séparation des substances d'un mélange liquide-liquide miscibles.
- ✓ **Tamissage** : classement de particules solides selon leurs dimensions.
- ✓ **Filtration** : écarter les particules solides mélangées à un liquide ou d'un gaz.
- ✓ **Séchage** : La dissipation de l'humidité ou d'autres liquides d'un solide par évaporation.

I.8. Flux d'un procédé

Un flux d'un procédé (appelé aussi ligne ou courant d'un procédé) exemple (1, 2,3 et 4) .C'est un déplacement de matière et/ou énergie caractérisé par une origine, une destination et un trajet.



Chaque flux est caractérisé par une quantité de matière ou chaleur donné(e) ou à déterminer. On peut trouver aussi des masses, des volumes, des concentrations, des débits, etc. Tout dépend des données du procédé à étudier.

I.9. Variables de procédé

Dans un procédé, les courants de matière sont caractérisés par des variables de différentes natures (débits volumiques, températures, pression, compositions, pH, conductivité électrique, etc.)

Tableau I.1 : Les différentes variables de bilan

en masse						
quantité	masse	débit massique	fraction massique	enthalpie spécifique	chaleur, travail	débit de chaleur
symbole	m	\dot{m}	w	\hat{H}	Q	\dot{Q}
unité	kg	$kg \cdot s^{-1}$	-	$J \cdot kg^{-1}$	J	W
en mole						
quantité	nombre de moles	débit molaire	fraction molaire	enthalpie molaire	chaleur, travail	débit de chaleur
symbole	n	\dot{n}	x	\bar{H}	Q	\dot{Q}
unité	$mole$	$mole \cdot s^{-1}$	-	$J \cdot mol^{-1}$	J	W

Les courants de procédé contiennent parfois une unique substance, mais s'il s'agit le plus souvent de mélanges de liquides ou de gaz, ou de solutions d'un ou plusieurs solutés dans un solvant liquide. La composition d'un mélange de substances contenant une espèce A peut être défini par des équations ci-après:

- **Fraction massique**

La grandeur qui exprime la composition massique d'un mélange (c'est-à-dire le rapport massique de chaque constituant dans le mélange) est la *fraction massique* notée w , ou le *pourcentage massique* ($w \%$).

La fraction massique d'un constituant i est égale au rapport de la masse du constituant i m_i sur la masse totale du mélange m .

$$w_i = \frac{\text{masse de } i}{\text{masse totale}} = \frac{m_i}{m}$$

- ***Fraction molaire***

Est la composition *molaire* d'un mélange (c'est-à dire les mesures molaires de chaque composant dans le mélange).le rapport *molaire* noté x , ou le *pourcentage molaire*(x %) est une mesure pour exprimer La fraction molaire d'un élément i et qui est égale au rapport du nombre de moles de cet éléments n_i sur le nombre total de moles n du mélange.

$$x_i = \frac{\text{nombre de mole de } i}{\text{nombre de mole totale}} = \frac{n_i}{n}$$

Fraction volumique de i : $\vartheta_i = \frac{V_i}{V}$

Masse volumique partielle de i : $\rho_i = \frac{m_i}{V_i} [kg \cdot m^{-3}]$.

Concentration molaire volumique de i : $c_i = \frac{n_i}{V} [kmol \cdot m^{-3}]$.

La masse molaire moyenne du mélange $\bar{M} = \sum_n M_i x_i = \left(\frac{1}{\sum_n \frac{w_i}{M_i}} \right) [kg \cdot kmol^{-1}]$.

la concentration molaire volumique du mélange : $\sum_n c_i = \frac{\rho}{\bar{M}} = \frac{n}{V} [kmol \cdot m^{-3}]$.

II. Bilan de matière sur les procédés unitaires

Ce chapitre doit veut permettre de :

1. comprendre le fonctionnement des opérations unitaires les plus utilisées en ingénierie chimique.
2. dessiner le schéma d'un procédé totalement renseigné.
3. Calculer le nombre de degré de liberté d'un problème afin de s'assurer que celui-ci a une unique solution, comte tenu des données disponibles.
4. Etablir les bilans matière du problème.

II.1. Opérations de transfert de matière et /ou de chaleur entre phases

Dans ce chapitre on va voir les opérations courantes impliquant un transfert de masse.

II.1.1. Colonne de distillation

La distillation est une méthode de séparation basée sur les différences de volatilité entre les constituants d'un mélange liquide.

la colonne de distillation fonctionne tel que, les constituants les plus volatils sont récupérés dans le distillat au sommet de la colonne, et les moins volatils restent au fond de la colonne dans le rebouilleur.

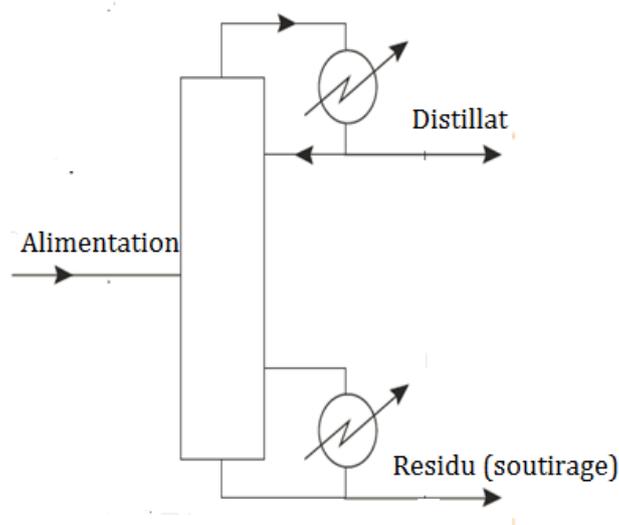


Figure II.1. Colonne de distillation

II.1.2. Colonne d'absorption

L'absorption est un processus physique consiste à mettre en contact un composant gazeux avec une phase liquide dans laquelle il est soluble.

Cette opération a pour rôle d'absorber un composant contenu dans un gaz d'alimentation.

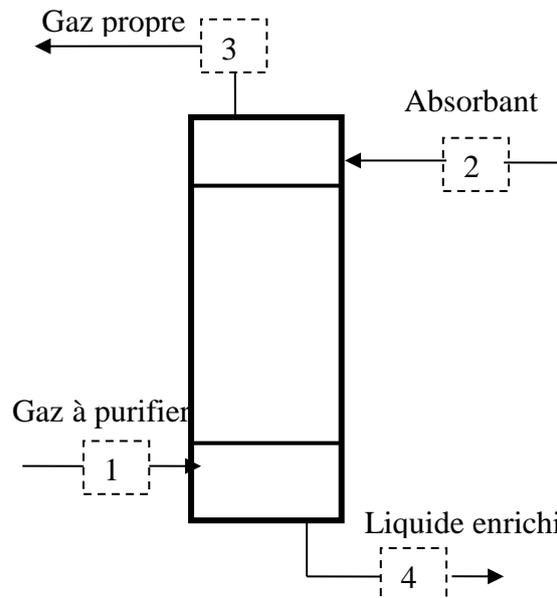


Figure II.2. Colonne d'absorption

II.1.3. Vaporiseur et distillation flash

- La vaporisation /distillation flash divise une alimentation liquide en une phase vapeur et une phase liquide.
- La vaporisation est provoquée par réduction de pression ou chauffage. Les courants de liquide et de vapeur sont à l'équilibre.

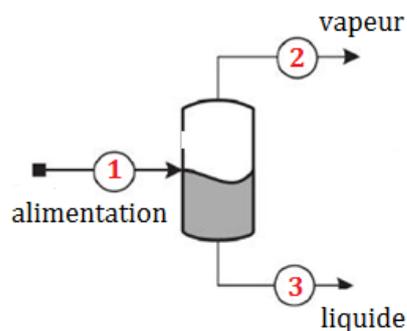


Figure II.3. Ballon séparateur

II.1.4. Condenseur partiel et séparateur flash

Un condenseur partiel sert à condenser une partie d'un courant de vapeur. Le courant d'alimentation est une vapeur de plusieurs constituants condensables. Le courant de sortie est un mélange liquide-vapeur en équilibre. Le flux de sortie est un mélange liquide-vapeur en équilibre.

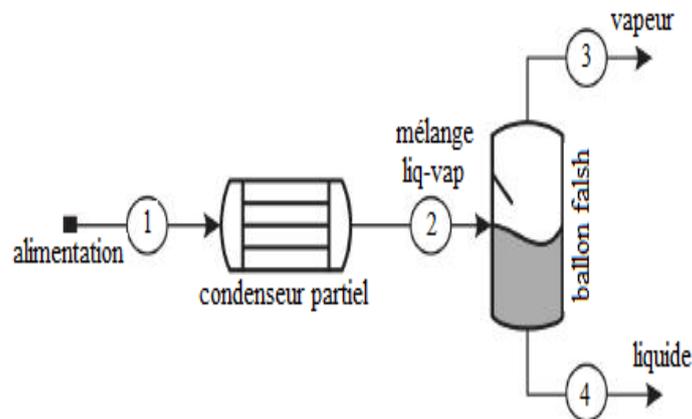


Figure II.4. Condenseur partiel + séparateur flash

II.1.5. Diviseur

Un diviseur est un appareil qui permet de diviser un courant de matière en deux courants ou plus avec des débits différents et des compositions identiques.

On ne peut écrire qu'une seule équation indépendante de bilan de matière (composition identique des 3 courants). On peut écrire une seule équation de bilan matière indépendante (composition identique des 3 flux).

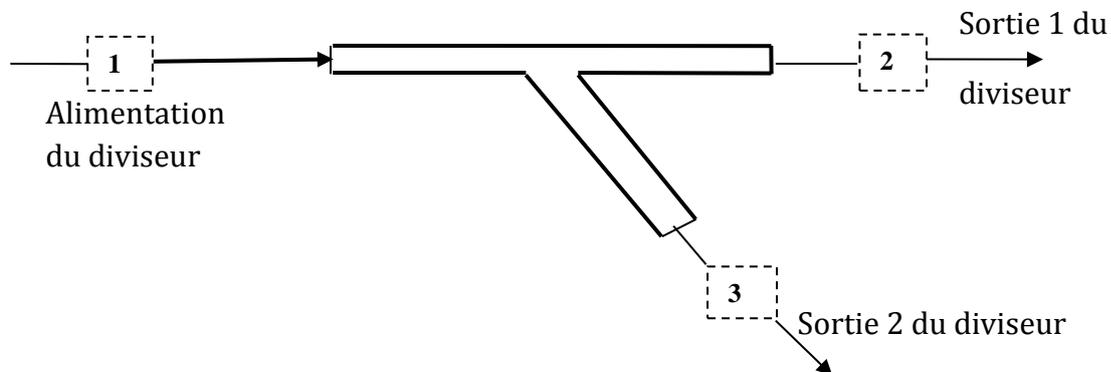


Figure II.5. Schéma d'un diviseur

II.1.6. Mélangeur

Deux courants d'alimentations ou plus peuvent être mixer en arrivant dans le mélangeur, un seul produit en sort (courant mélange). Les courants d'alimentations peuvent être en phase liquide, solide ou gazeuse.

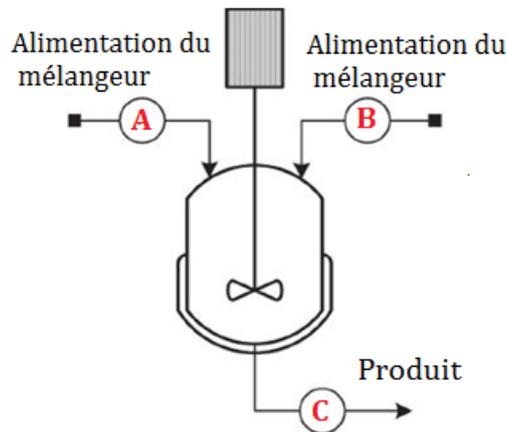


Figure II.6. Schéma d'un procédé de mélange

II.1.7. Sécheur

Le séchage est un transfert de matière se traduisant par le déplacement d'eau ou d'autre solvant par évaporation, d'une phase solide ou d'une phase liquide pour obtenir un produit sec. L'opération nécessite une source de chaleur pour la production d'un courant de vapeur.

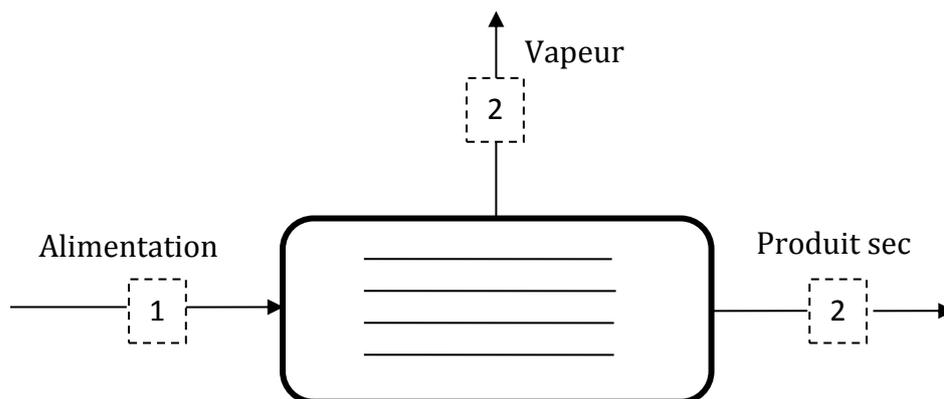


Figure II.7. Schéma d'un procédé de séchage

II.1.8. Filtre

La filtration est une technique utilisée pour séparer la phase solide présente dans une suspension à l'aide d'un milieu filtrant qui laisse passer la phase fluide que l'on appelle filtrat, et retient le solide humide ainsi ce que l'on appelle un gâteau de filtration.

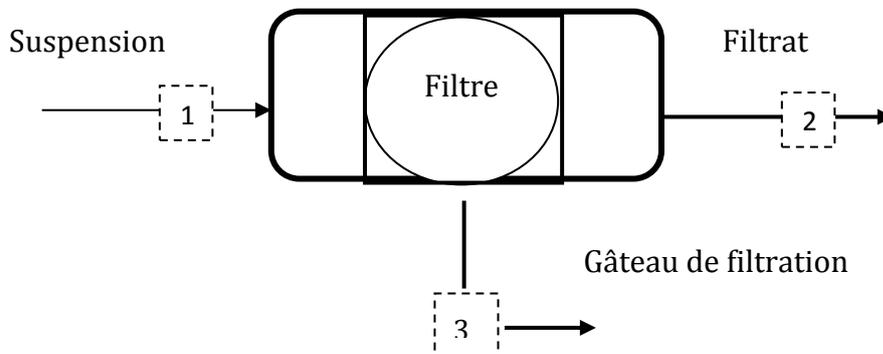


Figure II.8. Schéma d'un procédé de filtration

II.1.9. Evaporateur multiple effet

Un évaporateur permet de concentrer des solutions. Elle consiste à retirer par ébullition de l'eau à la solution. C'est un procédé présent dans de nombreux domaines tels que les industries chimique ou agroalimentaire. C'est un procédé qui est utilisé dans de nombreux secteurs tels que l'industrie chimique ou pétrochimie.

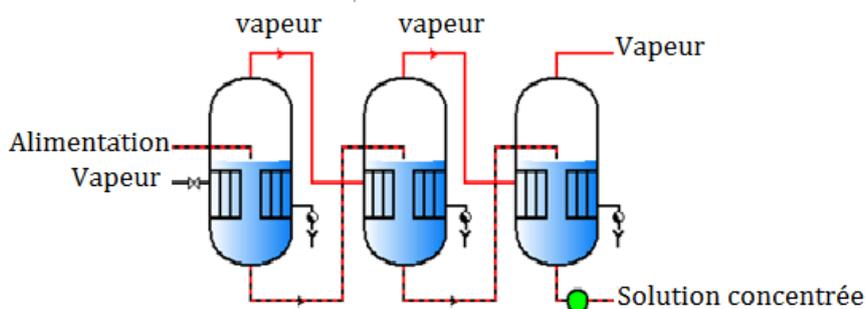


Figure II.9. Evaporateurs triple effet à Co-courant

II.1.10. Déshumidificateur

C'est un système qui tolère de minimiser le taux d'humidité de l'air ou d'un gaz. Le courant d'alimentation renferme au moins deux substances. A la sortie on obtient un courant d'air sec et un condensat qui est l'eau liquide.

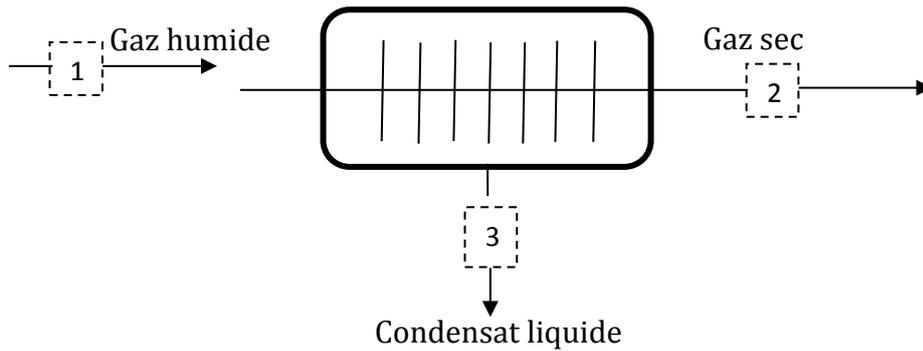


Figure II.10. Déshumidificateur

II.1.11. Humidificateur

C'est un appareil qui favorise l'accroissement de taux d'humidité d'un courant d'air ou un air d'intérieur. L'air sec et l'eau liquide à pulvériser constituent les deux courants d'alimentation du dispositif. L'air humidifié constitue le courant de sortie.

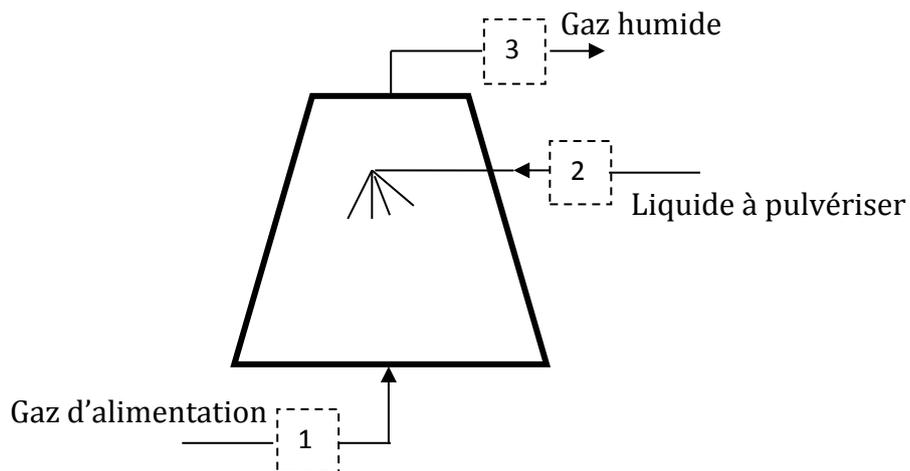


Figure II.11. Humidificateur

II.1.12. Extracteur

Le dispositif assure l'extraction d'un ou plusieurs composants fondée sur le degré de solubilité d'un soluté dans deux phases non miscibles.

Un troisième liquide non miscible appelé solvant est mis en contact avec le mélange et, retenu pour sa capacité à extraire Préférentiellement l'un des éléments du mélange. Après l'opération, on obtient deux phases distinguées par décantation:

L'extrait est le solvant enrichi en soluté.

Le raffinat, soit le mélange appauvri en soluté.

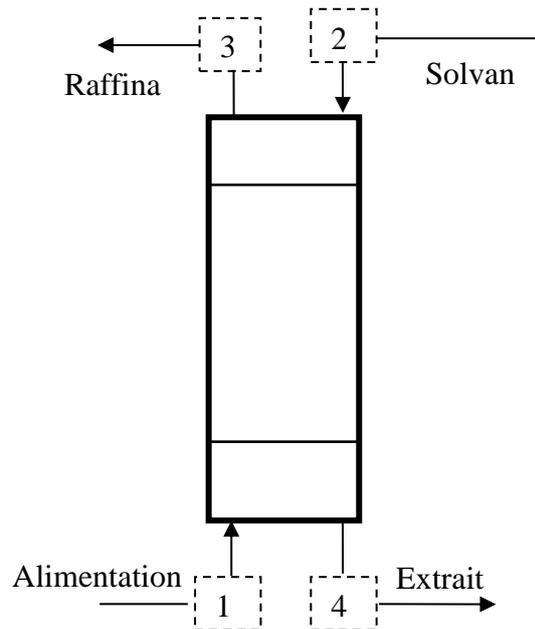


Figure II.12. Extracteur liquide-liquide

II.1.13. Cristalliseur

- Les cristalliseurs sont utilisés dans les procédés pour réaliser une séparation solide-liquide.
- La formation des cristaux est provoquée par abaissement de la température.
- Les cristaux sont séparés du liquide par l'intermédiaire d'un filtre.

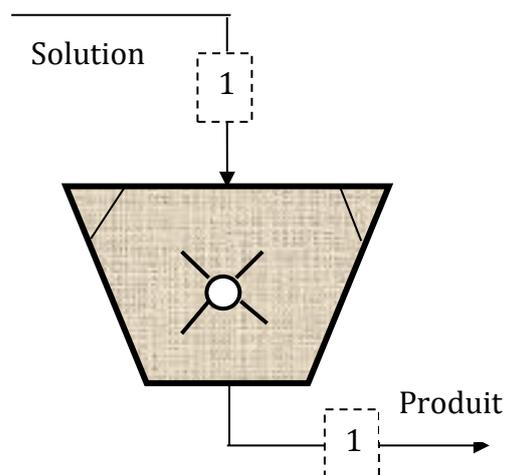


Figure II.13. Cristalliseur

II.1.14.Réacteur

Un réacteur chimique permet de réaliser une réaction chimique qui convertit des espèces moléculaires d'entrée en d'autres espèces moléculaires en sortie. Le courant de sortie peut être constitué de plusieurs phases. Sur la figure II.14, on montre un réacteur avec un courant de recyclage mélangé au courant d'alimentation au niveau d'un mixeur.

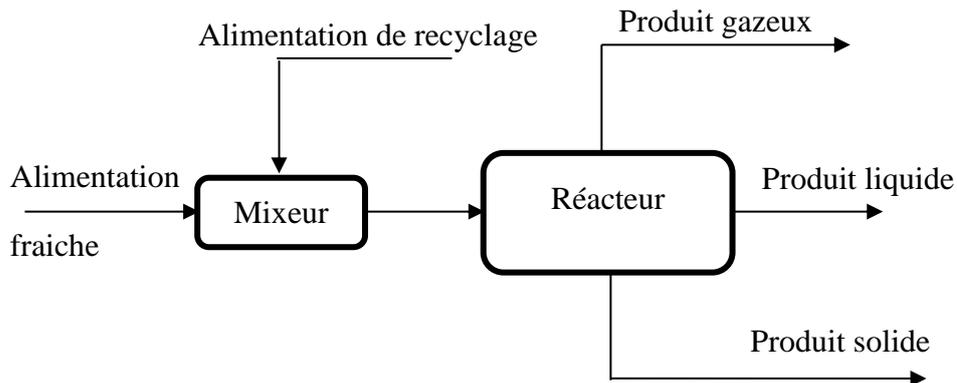


Figure II.14.Réacteur chimique

On trouve dans l'industrie différents types de réacteur, les plus courants sont : les réacteurs fermés (batch reactor), les réacteurs en écoulement piston (plug flow reactor - PFR), les réacteurs catalytiques à lit fixe (packed bed reactor - PBR), les réacteurs agités continus (continuous stirred tank reactor - CSTR), les réacteurs catalytiques à lit fluidisé (fluidized bed reactor).

II.1.15.Echangeur de chaleur

Les échangeurs thermiques sont des appareils dans lesquels la chaleur est transmise d'un fluide à un autre à co-courant, à contre-courant ou à courant croisés.

- ✓ **à co-courant** (ou échangeur anti-méthodique) : les deux fluides circulent parallèlement et dans le même sens. La température de sortie du fluide froid dans un échangeur anti-méthodique est formellement moins élevée que la température de sortie du fluide chaud.
- ✓ **à contre-courant** (on parle aussi d'échangeur méthodique) : les deux fluides circulent parallèlement mais dans des sens opposés. Le coefficient d'échange est considérablement supérieur à celui d'un échangeur anti-méthodique et la température de sortie du fluide froid est susceptible d'être plus accrue que la température de sortie du fluide chaud ;

- ✓ à *courants croisés* : les deux fluides circulent dans des directions plus ou moins perpendiculaires.

Les échangeurs servent à refroidir un liquide chaud par un liquide froid. On peut utiliser des échangeurs monotubulaires, multitubulaires, à serpentins, à plaque, etc.

Ils servent aussi à réchauffer (ou à vaporiser) un liquide pur, une solution ou une suspension pour effectuer une réaction ou une opération de séparation. Dans ces cas, la double enveloppe d'un réacteur ou le serpentins d'un bouilleur sont considérés comme échangeurs thermique.

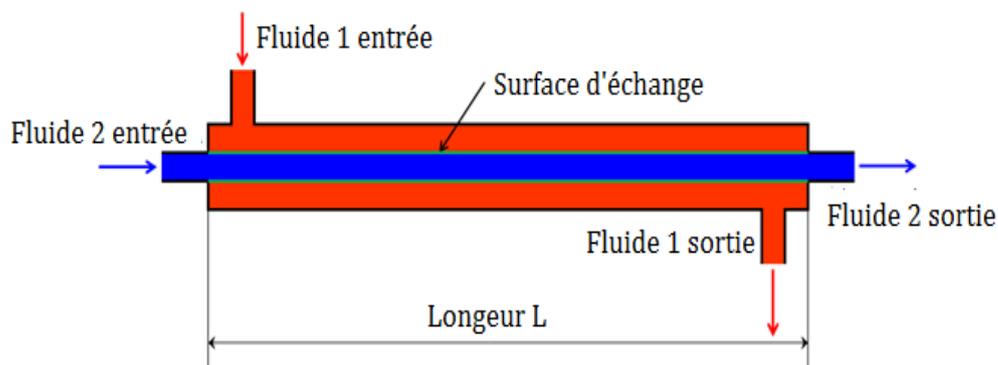


Figure II.15. Schéma d'un échangeur à Co-courants

II.2. Diagramme (schéma) de circulation d'un procédé – PFD

Un schéma de procédé (Process Flow Diagram ou PFD en anglais) est un diagramme utilisé en ingénierie (génie chimique, systèmes de transport, etc.) pour décrire les flux de matières et les équipements principaux d'un procédé.

Un schéma de procédé est une représentation commode des informations relatives à un procédé en vue d'effectuer des calculs.

La première démarche consiste à :

- Schématiser l'ensemble des opérations mises en jeu,
- représenter l'agencement des différents appareils sièges de ces opérations, ainsi que tous les courants de matières traversant le procédé.
- Inscrir les valeurs et unités de toutes les variables de procédé connues et inconnues à l'endroit du courant (compositions, taux de conversion, rapports de débits...) ainsi que les flux connus ou les capacités de production.
- Déterminer le nombre d'inconnues et les nombres d'équations associées qu'il est possible d'écrire. C-à-d le nombre d'équation est-il égal au nombre d'inconnues.

Exemple 1: PFD d'une colonne de distillation (figure II.15)

Un mélange benzène-toluène de composition 45 % en masse en benzène est destiné à être séparé dans une colonne de distillation pour obtenir un distillat de composition 95 % en benzène, et un résidu de composition 90% en toluène.

Donner un schéma de fonctionnement du procédé et identifier les différents courants.

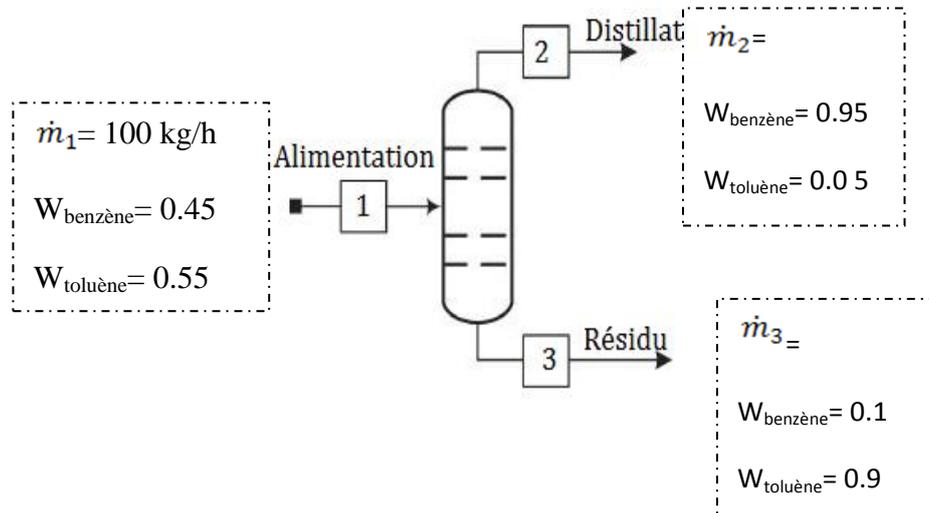
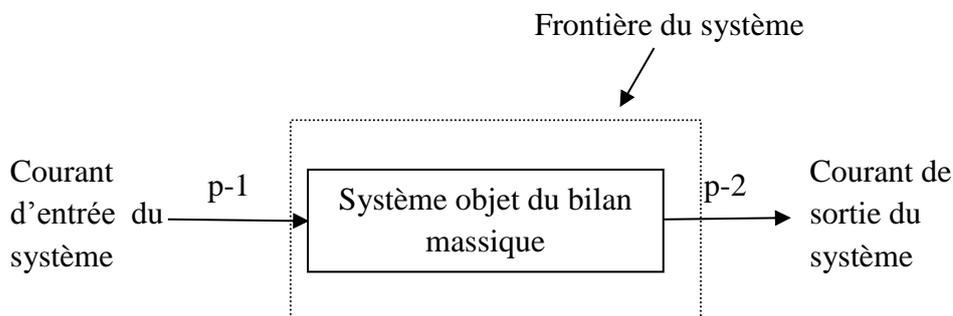


Figure II.15. PFD colonne de distillation

II.3. Equation générale des bilans de matière

Un système est une région de l'espace définie par une enveloppe réelle ou imaginaire (c-à-d les frontière du système), il peut s'agir d'une unique opération unitaire, d'une série d'opérations unitaires ou l'ensemble d'un procédé.

Pour pouvoir effectuer un bilan de matière, il est nécessaire de définir le système et les quantités concernées.



Puis on détermine les flux de matière (entrée, sortie) ainsi que les réactions (génération, consommation). La somme de ces différents éléments donne le terme accumulation qui consiste en la variation (qui peut être nulle) de la quantité sur laquelle on effectue le bilan dans les limites définies du système.

La relation globale de conservation pour tout le mécanisme de procédé peut être représentée telle que:

(Accumulation dans un système) = (Entée franchissant les frontières du système) - (Sortie franchissant les frontières du système) + (Génération à l'intérieur au système) - (Consommation à l'intérieur du système)

D'une façon générale

$$\text{Accumulation} = (\text{Entée} - \text{Sortie}) + (\text{Génération} - \text{Consommation})$$

Accumulation : Variation de la quantité de matière à l'intérieur du système

Entée : Matière qui entre dans le système en franchissant sa frontière

Sortie : Matière qui quitte le système en franchissant sa frontière

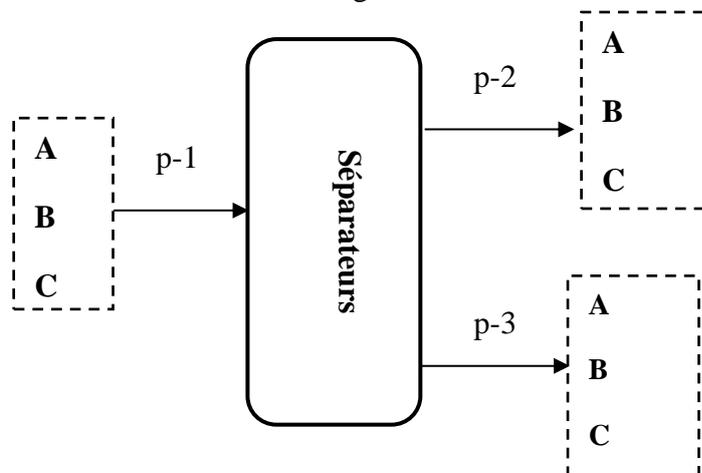
Génération, Consommation : Matière qui est générée ou consommée par les réactions chimiques à l'intérieur du système

- Si le système est stationnaire, l'accumulation vaut 0.
- Si le bilan porte une substance non réactive (inerte), la génération et la consommation valent toutes deux 0.
- En absence de réaction chimique, la génération et la consommation valent toutes deux 0.

Alors régime stationnaire et en absence de réaction chimique, le bilan de matière sur un constituant s'écrit :

$$\text{Débit d'entrée} = \text{débit de sortie}$$

Exemple 2 : considérer le schéma de ce figure et écrire les différentes équations de bilans de matières.



Bilan global : $\dot{m}_1 = \dot{m}_2 + \dot{m}_3$

Bilan sur les composants :

$$A. \dot{m}_{1A} = \dot{m}_{2A} + \dot{m}_{3A} \text{ ou bien } \dot{m}_1 W_{A1} = \dot{m}_2 W_{A2} + W_{A3} \dot{m}_3$$

$$B. \dot{m}_{1B} = \dot{m}_{2B} + \dot{m}_{3B} \text{ ou bien } \dot{m}_1 W_{B1} = \dot{m}_2 W_{B2} + W_{B3} \dot{m}_3$$

$$C. \dot{m}_{1C} = \dot{m}_{2C} + \dot{m}_{3C} \text{ ou bien } \dot{m}_1 W_{C1} = \dot{m}_2 W_{C2} + W_{C3} \dot{m}_3$$

II.4. Analyse des degrés de liberté

Il s'agit un outil puissant d'analyse systématique à partir des schémas de procédé. Elle fournit un moyen rapide pour déterminer si un problème peut, ou non, être résolu, c'est-à-dire si les informations disponibles sont suffisantes.

Nombre de degré de liberté (DDL) = nombre d'inconnues + nombre des réactions indépendantes – nombre de bilans matières indépendants – nombres de relations auxiliaires pertinentes.

Si :

DDL = 0. *Le system admet une solution unique.*

DDL > 0. *Le system admet une infinité solution.*

DDL < 0. *Le system n'admet pas de solution.*

II.3.1. Système d'équations indépendantes

On parle de système d'équations indépendantes lorsqu'on ne peut pas obtenir l'une quelconque des équations par combinaison linéaires des autres (par addition ou soustraction par exemple).

Exemple de système d'équations indépendantes : $x + 2y + z = 10$

$$2x + y - z = 20$$

$$y + 2z = 50$$

Aucunes des trois équations ne peut être obtenue en combinant les autres.

Exemple de système d'équations dépendantes : $x + 2y + z = 10$

$$2x + y - z = 20$$

$$3x + 3y = 50$$

Les équations ci-dessus ne sont pas indépendantes. Car on peut obtenir la troisième en ajoutant la première et la deuxième.

Exemple 3: Analyse d'un procédé de séparation par distillation

Un courant d'alimentation composé d'éthanol et de méthanol, alimenté à raison de 1000 kg/h doit être séparé sur une colonne de distillation. L'alimentation contient 40 % d'éthanol et le distillat 90% de méthanol. Le débit de pied est de 400 kg/h.

Etablir le schéma de circulation (PFD) et réaliser une analyse de degré de liberté.

Le PFD est donné sur la figure (II.16).

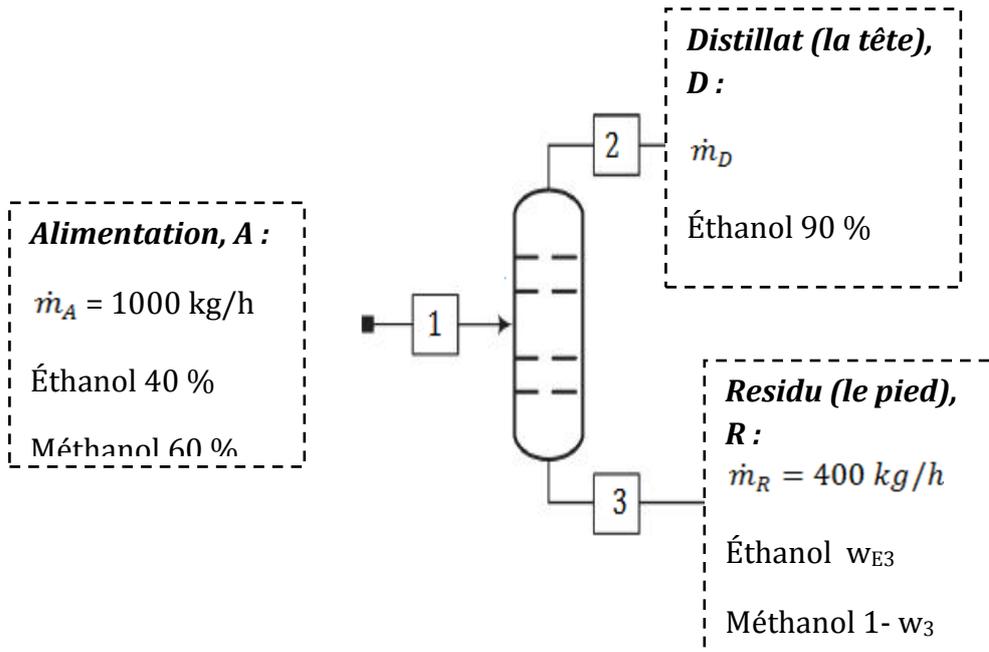


Tableau II.1 : Analyse le nombre de degrés de liberté

DDL	N°	justification
Nombre de variables	2	\dot{m}_D , w_{E3}
Nombre de réactions chimique	0	Pas de réaction chimique
Nombre d'équations indépendantes	2	Bilan global + bilan partiel de l'éthanol
Nombre de relation supplémentaires	0	Aucune relation supplémentaire
DDL	0	$DDL = 2 - 2 - 0 = 0$

Exemple 4 : Séchage faisant intervenir un procédé de condensation

Un courant gazeux composé de 40% d'oxygène ,40% d'hydrogène et 20% d'eau, doit être séché par refroidissement et condensation de l'eau. Si le débit molaire de gaz à traiter est de 1000 mol/h.

- Établir le schéma de circulation (PFD) et faire l'analyse du nombre de degrés de liberté (DDL).
- Quel doit être le taux de condensation de l'eau et quelle est la composition du gaz sec.

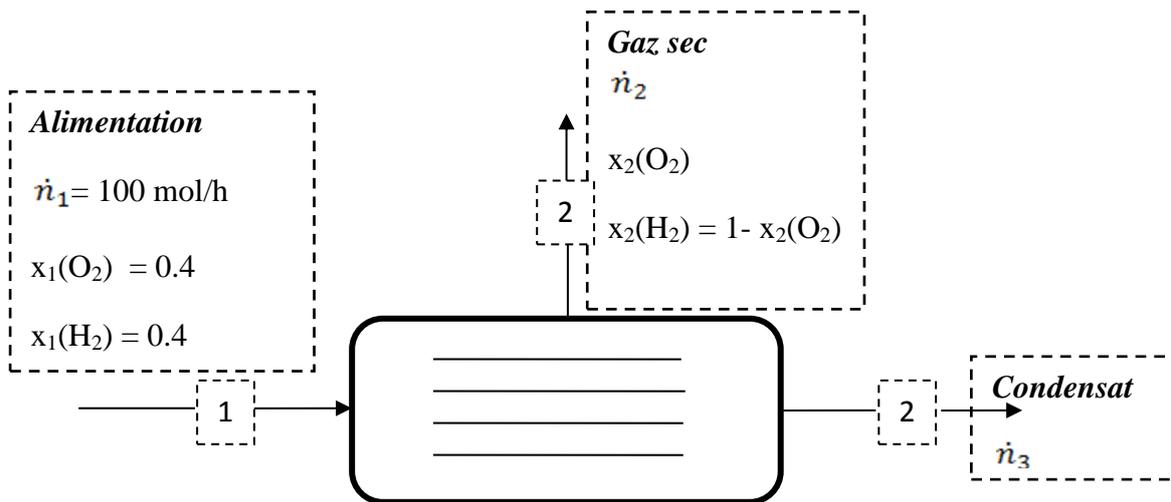


Tableau II.2 : Analyse le nombre de degré de liberté

DDL	N°	justification
Nombre de variables inconnues	3	$\dot{n}_2, \dot{n}_3, x_2(O_2)$
Nombre d'équations indépendantes	3	Bilan global + bilan partiel de l'eau + bilan partiel de l'oxygène
Nombre de relation supplémentaires	0	Aucune relation supplémentaire
DDL	0	$DDL = 3 - 3 = 0$

Bilan global : $\dot{n}_1 = \dot{n}_2 + \dot{n}_3$

Bilan partiel sur l'eau :

$x_1(H_2O) \times \dot{n}_1 = \dot{n}_3$ alors $\dot{n}_3 = 20 \text{ mol/h}$

Donc $\dot{n}_2 = \dot{n}_1 - \dot{n}_3 = 80 \text{ mol/h}$

Bilan partiel sur l'oxygène :

$x_1(O_2) \times \dot{n}_1 = x_2(O_2) \dot{n}_2$

D'où : $x_2(O_2) = 0.5$

Exemple 5 : Elimination de l'acétone d'un courant d'azote à l'aide d'un absorbeur

Un absorbeur est utilisé pour éliminer de l'acétone d'un courant d'azote gazeux.

Le débit d'alimentation est de 200 kg/h et la fraction massique d'acétone est de 0.213.

Le liquide d'absorption est l'eau, qui entre à un débit de 1000 kg/h.

En sortie, le courant gazeux contient encore 0.8 %_p d'acétone et 2.9 %_p de vapeur d'eau.

- 1- Etablir le schéma de circulation (PFD) avec spécification des courants.
- 2- Réaliser une analyse des degrés de liberté (DDL) et Calculer les inconnues.

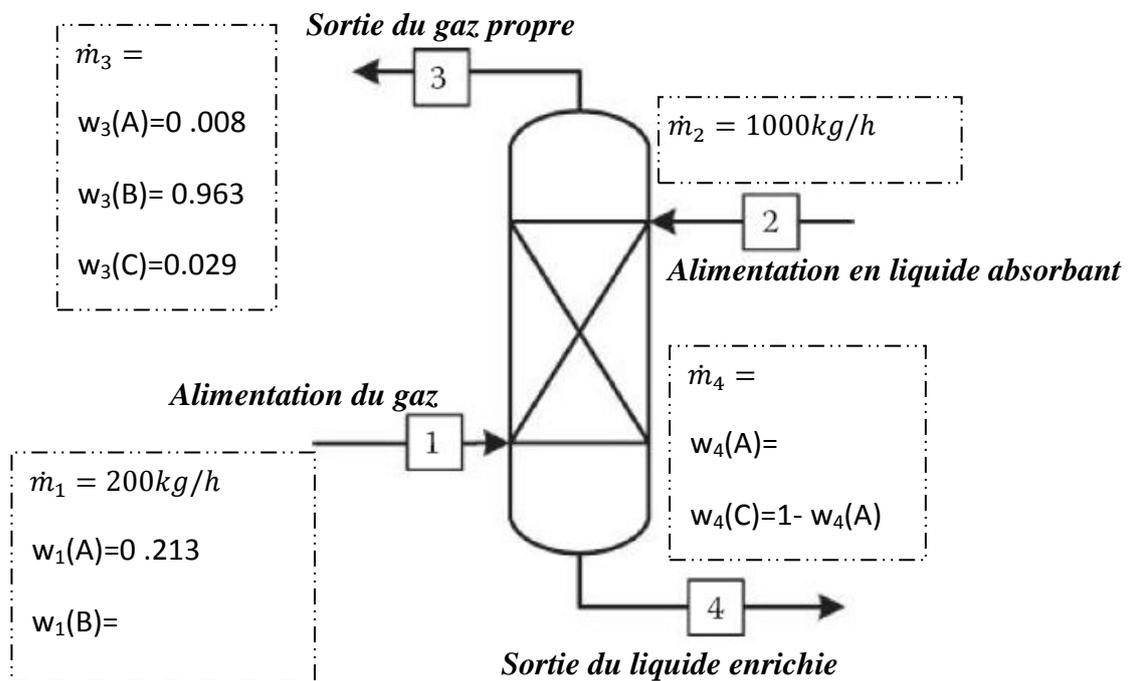


Tableau II.3 : Analyse le nombre de degré de liberté

DDL	N°	justification
Nombre de variables inconnues	3	$m_3, m_4, w_4(A)$
Nombre de réactions chimique	0	Pas de réaction chimique
Nombre d'équations indépendantes	3	Bilan global + bilan partiel de l'eau + bilan partiel de l'oxygène
Nombre de relation supplémentaires	0	Aucune relation supplémentaire
DDL	0	$DDL = 3 - 3 = 0$

Bilan de l'azote : $\dot{m}_1 \times w_1(B) = \dot{m}_3 \times w_3(B)$ alors $\dot{m}_3 = 163.44 \text{ kg/h}$

Bilan global : $\dot{m}_1 + \dot{m}_2 = \dot{m}_3 + \dot{m}_4$ donc $\dot{m}_4 = 1038.43 \text{ kg/h}$

Bilan de l'acétone (A) :

$\dot{m}_1 \times w_1(A) = \dot{m}_3 \times w_3(A) + \dot{m}_4 \times w_4(A)$ alors $w_4(A) = 0.0342$

II.4. Analyse d'un procédé constitué plusieurs unités

La méthode de calcul des bilans matière pour les procédés possédant plusieurs unités est identique à celle adaptée aux procédés n'admettant qu'une seule unité. Il est toutefois nécessaire d'isoler et d'écrire les bilans sur plusieurs sous systèmes du procédés pour déterminer toutes les variables du procédé.

Pour chaque système, il est nécessaire de

- Réaliser une analyse des degrés de liberté.
- Ecrire des bilans matière (bilan global et sur chaque composant).
- Commencer par résoudre le système d'équations pour le système dont le nombre $DDL = 0$.

Exemple 1 : Deux colonnes de distillation en série

Un mélange contenant 30 %_{mol} de toluène (T), 30 %_{mol} de xylène (X) et le complément de benzène (B) est alimenté dans une colonne de distillation avec un débit 100 Kmol/h. Le produit qui sort en pied contient 97 %_{mol} de xylène et pas de benzène et 93 % du xylène de l'alimentation est récupéré dans ce courant.

Le produit de tête est alimenté dans une deuxième colonne. Le produit de tête de la deuxième colonne contient 5 %_{mol} du toluène et pas de xylène et 96 % du benzène qui entre dans l'alimentation originale est récupéré dans ce courant.

- Dessiner et renseigner le schéma de circulation du procédé ;
- Faire l'analyse de degré de liberté ;
- Calculer les inconnues.

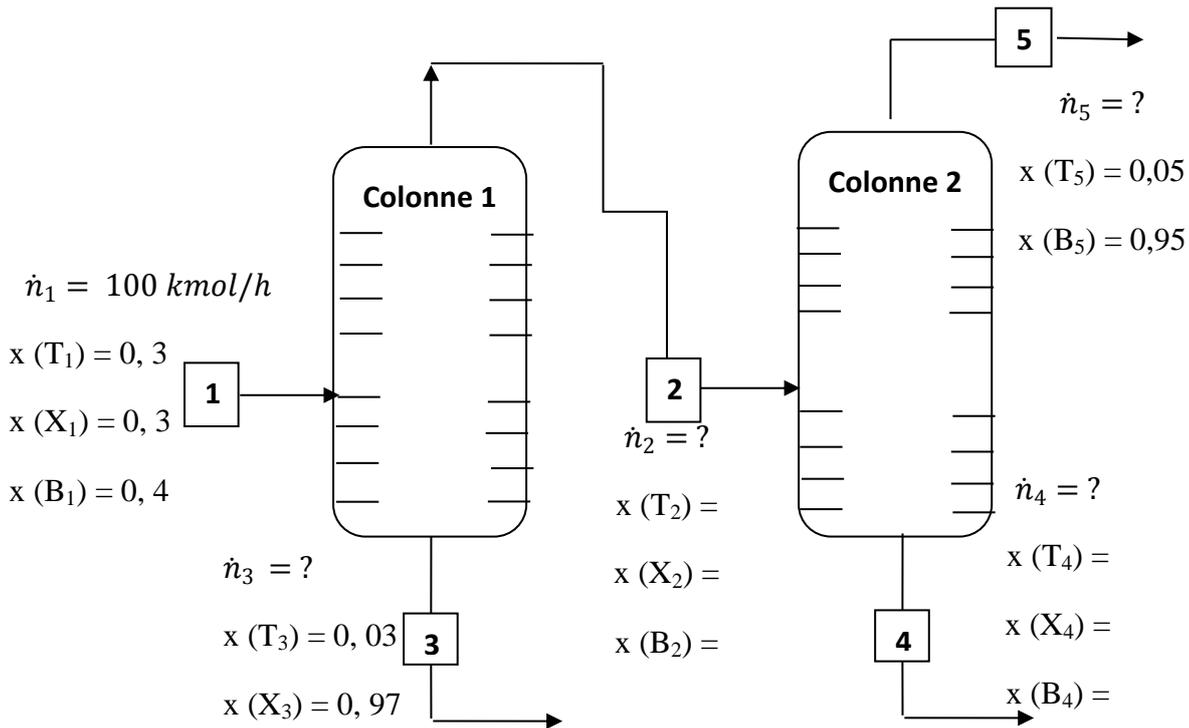


Tableau II.4 : Analyse le nombre de degré de liberté

	Colonne (D-1)	Colonne (D-2)	Procédé
Nbre de variables inconnues	4	7	5
Nbre de réactions chimique	0	0	0
Nbre d'équations indépendantes	3	3	3
Nbre de relations supplémentaires	1	0	2
DDL	0	4	0

Pour résoudre ce problème, on commence par le système ayant le nombre de degré de liberté plus bas. Dans ce cas on a la première colonne et le procédé global

- 93 % du xylène alimenté est récupéré dans le courant de pied de la première colonne : $0.93 \times \dot{n}_1 \times x(X_1) = x(X_3) \times \dot{n}_3$ alors $\dot{n}_3 = 28,76 \text{ kmol/h}$
- 96 % du benzène alimenté est récupéré dans le courant de tête de la seconde colonne : $0.96 \times \dot{n}_1 \times x(B_1) = x(B_5) \times \dot{n}_5$ donc $\dot{n}_5 = 40,42 \text{ kmol/h}$
- ✓ **Système procédé global :**

Bilan global :

$$\dot{n}_1 = \dot{n}_3 + \dot{n}_4 + \dot{n}_5 \text{ d'où } \dot{n}_4 = 30,82 \text{ kmol/h}$$

Bilan partiel du benzène :

$$\dot{n}_1 \times x(B_1) = \dot{n}_4 \times x(B_4) + \dot{n}_5 \times x(B_5) \text{ donc } x(B_4) = 0.051$$

Bilan partiel du xylène :

$$\dot{n}_1 \times x(X_1) = \dot{n}_4 \times x(X_4) + \dot{n}_3 \times x(X_3) \text{ donc } x(X_4) = 0.07$$

$$\text{alors } x(T_4) = 0.879$$

✓ *Système première colonne :*

Bilan global : $\dot{n}_1 = \dot{n}_3 + \dot{n}_2$ d'où $\dot{n}_2 = 71.24 \text{ kmol/h}$

Bilan du toluène :

$$\dot{n}_1 \times x(\square_1) = \dot{n}_2 \times x(T_2) + \dot{n}_3 \times x(T_3) \text{ donc } x(T_2) = 0.409$$

Bilan du xylène :

$$\dot{n}_1 \times x(X_1) = \dot{n}_2 \times x(X_2) + \dot{n}_3 \times x(X_3) \text{ donc } x(X_2) = 0.03$$

$$\text{alors } x(B_2) = 0.561$$

Exemple 2 : Colonne de purification

Une colonne de distillation est conçue pour éliminé les deux tiers du diméthylformamide (DMF) qu'il reçoit en alimentation. On doit toutes fois réduire la teneur en diméthylformamide de l'alimentation brute de 55%_{mol} à 10%_{mol} (le reste étant de N₂). Pour ce faire, on utilise une boucle de recirculation.

Calculer les débits de tous les courants.

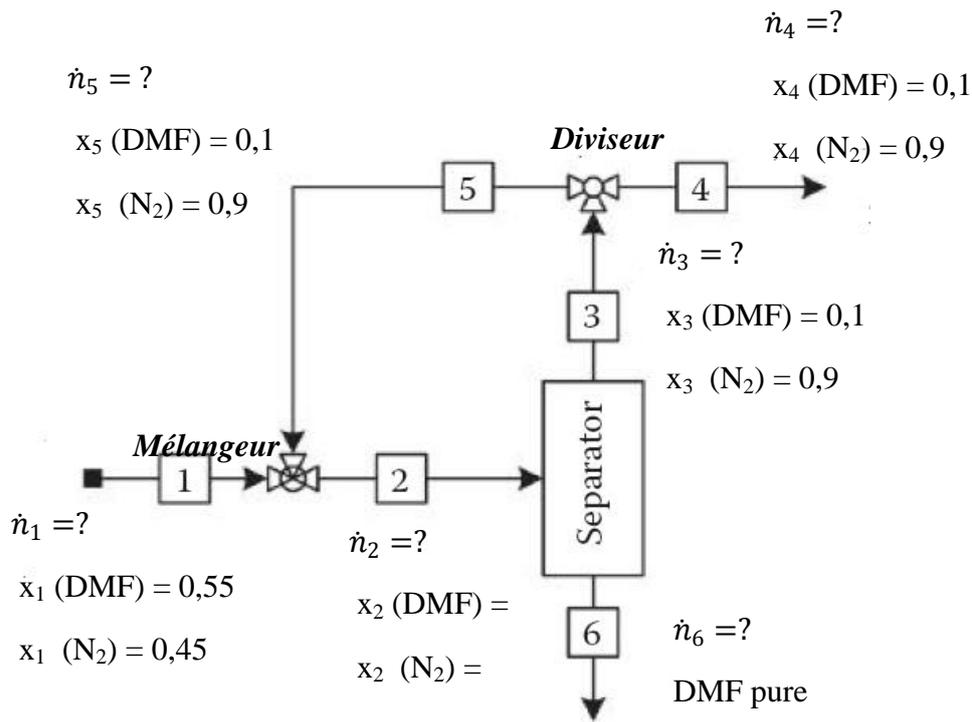


Tableau II.5 : Analyse des degrés de liberté

	Mélangeur	Séparateur	Diviseur	Procédé global
Nbre de variables inconnues	4	4	3	3
Nbre de réactions chimique	0	0	0	0
Nbre d'équations indépendantes	2	2	1	2
Nbre de relations supplémentaires	0	1	0	1
DDL	2	1	2	1

On commence par le système ayant DDL le plus bas. Il s'agit le procédé global.

Alors pour rendre DDL = 0 il faut ajouter d'autre hypothèse $\dot{n}_1 = 100 \text{ mol/h}$

Système procédés global :

Bilan global :

$$\dot{n}_1 = \dot{n}_4 + \dot{n}_6 \text{ alors } \dot{n}_6 = \dot{n}_1 - \dot{n}_4 \text{ (1)}$$

$$\text{bilan sur DMF : } x_1 \text{ (DMF)} \times \dot{n}_1 = \dot{n}_6 + x_4 \text{ (DMF)} \times \dot{n}_4 \text{ (2)}$$

on remplace (1) dans (2) :

$$x_1(DMF) \times \dot{n}_1 = \dot{n}_1 - \dot{n}_4 + x_4(DMF) \times \dot{n}_4$$

$$\dot{n}_4 = \frac{\dot{n}_1 \times (x_1(DMF) - 1)}{x_4(DMF) - 1}$$

$$\dot{n}_4 = 50 \frac{mol}{h} \text{ et } \dot{n}_6 = 50 \text{ mol/h}$$

Système séparateur :

D'après la relation supplémentaire $\dot{n}_6 = \frac{2}{3} \times x_2(DMF) \times \dot{n}_2$

$$x_2(DMF) \times \dot{n}_2 = \frac{3}{2} \times \dot{n}_6 = 18.82 \text{ mol/h}$$

Bilan global : $\dot{n}_2 = \dot{n}_6 + \dot{n}_3$

Bilan sur DMF : $x_2(DMF) \times \dot{n}_2 = \dot{n}_6 + x_3(DMF) \times \dot{n}_3$

$$\dot{n}_3 = \frac{x_2(DMF) \times \dot{n}_2 - \dot{n}_6}{x_3(DMF)} ; \dot{n}_3 = 250 \text{ mol/h}$$

Et d'après la relation de bilan global $\dot{n}_2 = 300 \text{ mol/h}$

Système diviseur :

Bilan global $\dot{n}_3 = \dot{n}_4 + \dot{n}_5$ alors $\dot{n}_5 = \dot{n}_3 - \dot{n}_4 = 200 \text{ mol/h}$

Exemple 3 : Purification de l'acétone

De l'air contient 3% d'acétone et 2% d'eau est alimenté dans une colonne d'absorption. Le débit massique de l'air est de 1000 kg/h. l'absorbant utilisé pour capter l'acétone de l'air est de l'eau pure. L'air qui sort de l'absorbeur doit être exempt d'acétone. En sortie de l'absorbeur, l'air contient 0,5 % d'eau. Le pied de l'absorbeur contient 19 % d'acétone et le reste étant de l'eau. Ce courant est envoyé vers une colonne de distillation pour séparer l'acétone de l'eau. Le pied de la colonne de distillation contient 4% d'acétone, le reste étant de l'eau. la vapeur en tête de la colonne est condensée. Le condensat contient 99 % d'acétone, le reste étant de l'eau.

1. Dessiner et renseigner le schéma de circulation du procédé ;
2. Faire l'analyse de degré de liberté ;
3. Calculer les inconnues.

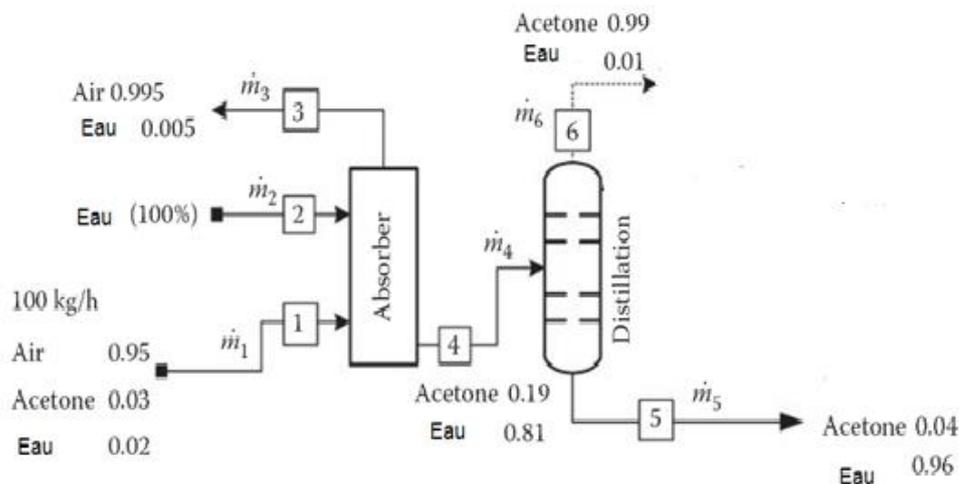


Tableau II.6 : Analyse des degrés de liberté

	Absorbeur	Colonne de distillation	Procédé global
Nbre de variables inconnues	3	3	4
Nbre d'équations indépendantes	3	3	3
Nbre de relations supplémentaires	0	0	0
DDL	0	1	1

On commence par le système ayant DDL le plus petit, il s'agit l'absorbeur.

Système : absorbeur

Bilan de l'air : $w_1(\text{air}) \times \dot{m}_1 = \dot{m}_3 \times w_3(\text{air})$ donc $\dot{m}_3 = 954.77 \text{ kg/h}$

Bilan de l'acétone : $w_1(\text{acétone}) \times \dot{m}_1 = \dot{m}_4 \times w_4(\text{acétone})$

donc $\dot{m}_4 = 157.89 \text{ kg/h}$

Bilan global : $\dot{m}_1 + \dot{m}_2 = \dot{m}_3 + \dot{m}_4$ alors $\dot{m}_2 = 112.66 \text{ kg/h}$

Système : colonne de distillation

Bilan global $\dot{m}_4 = \dot{m}_6 + \dot{m}_5 \Rightarrow \dot{m}_5 = \dot{m}_4 - \dot{m}_6$ (1) :

Bilan de l'acétone :

$$w_4(\text{acétone}) \times \dot{m}_4 = w_6(\text{acétone}) \times \dot{m}_6 + w_5(\text{acétone}) \times \dot{m}_5 \quad (2)$$

On remplace (1) dans (2) :

$$w_4(\text{acétone}) \times \dot{m}_4 = w_6(\text{acétone}) \times \dot{m}_6 + w_5(\text{acétone}) \times (\dot{m}_4 - \dot{m}_6)$$

$$\dot{m}_6 = \frac{(w_4(\text{acétone}) - w_5(\text{acétone})) \times \dot{m}_4}{w_6(\text{acétone}) - w_5(\text{acétone})} = 24.93 \text{ kg/h}$$

$$\dot{m}_5 = 132.96 \text{ kg/h}$$

III. Bilan de matières des procédés avec réaction

Dans ce chapitre on va voir l'application des bilans de matière et l'analyse des procédés multi-opérations impliquant des *réactions chimiques* et mettant en jeu des courants de *recyclage* et de *purge*. Le premier objectif est de résoudre des problèmes impliquant plusieurs systèmes. Ensuite, faire l'analyse des degrés de liberté de ces procédés en se basant sur leurs schéma de circulation.

III.1. Procédé avec réaction et recyclage

Un courant de recyclage est introduit pour récupérer et réutiliser les réactifs non converti (non utilisés) pour des considérations économiques et environnementales.

Exemple : $A + B \longrightarrow C$

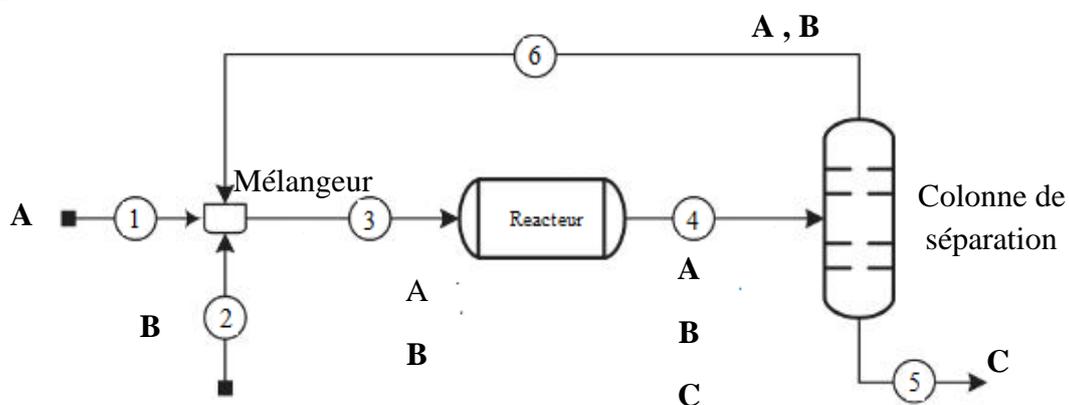


Figure III.1. Schéma d'un procédé avec recyclage

III.2. Procédé avec réaction et recyclage - purge

Il est généralement nécessaire de purger une partie d'un flux de recyclage pour éviter l'accumulation de matières indésirables. Par exemple, si le réacteur est alimenté par un courant qui contient des composants inertes qui se retrouvent dans le courant de recyclage dans les unités de séparation, leurs accumulations augmentent au cours du temps jusqu'à ce que le courant est presque totalement constitué d'inertes. Une purge doit être effectuée pour le maintenir du niveau des inertes dans des limites exigées.

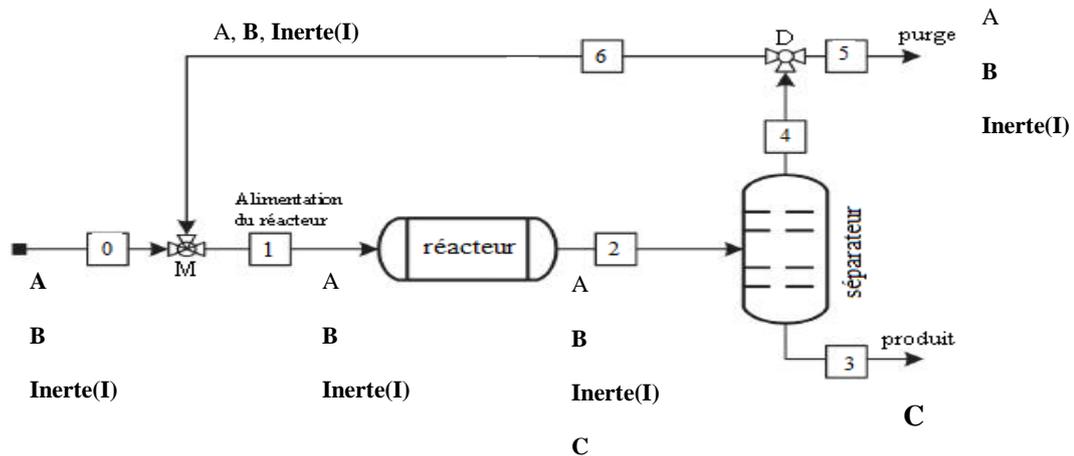


Figure III.2. Schéma d'un procédé avec recyclage et purge

III.3. Conversion

La conversion est un pourcentage mesuré du réactif qui a réagi. Pour concevoir un réacteur et réduire la création de sous-produits, la conversion d'un composé particulier est souvent inférieure à 100%. Si plusieurs produits sont utilisés, le réactif par rapport auquel la conversion est calculée doit être distinct.

$$\text{conversion} = \frac{\text{quantité de réactif consommée}}{\text{quantité fournie}}$$

$$\text{conversion} = \frac{(\text{quantité dans le flux d'alimentation}) - (\text{quantité dans le flux des produits})}{\text{quantité dans le flux d'alimentation}}$$

L'analyse de réacteurs chimiques avec séparation du produit et recyclage des réactifs non consommés impose d'introduire les notions de *conversion globale* et *conversion par passe*.

La conversion globale, qui ignore l'existence du recyclage et est uniquement calculée sur la différence entre les entrées du procédé et le produit en sortie, sans dissocier le courant de recyclage.

$$\text{Conversion globale} = \frac{\text{quantité de réactif entrant dans le procédé} - \text{quantité de réactif sortant du procédé}}{\text{quantité des réactifs entrant dans le procédé}}$$

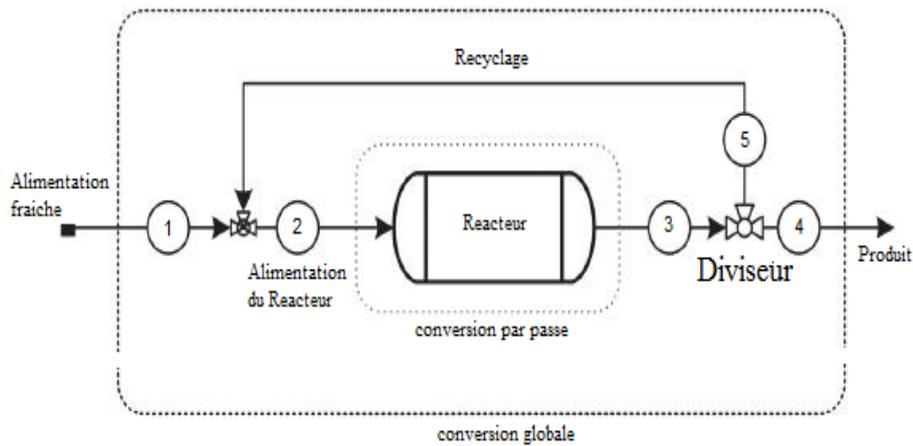


Figure III.3. Conversion en un seul passage et conversion globale

La conversion en un seul passage qui se base sur la différence l'entrée et la sortie du réacteur (calculée à l'intérieur de la boucle de recyclage).

$$\text{Conversion par passe} = \frac{\text{quantité de réactif entrant dans le réacteur} - \text{quantité de réactif sortant du réacteur}}{\text{quantité de réactif entrant dans le réacteur}}$$

III.4. Techniques de résolution des bilans matière pour des procédés avec réaction chimique

Trois techniques sont possibles pour résoudre le bilan de matière pour des procédés impliquant des réactions chimiques. Celles-ci basées sur : L'avancement de la réaction, le bilan des espèces moléculaires (bilan des constituants), et le bilan des éléments chimiques (bilan des atomes), le bilan des constituants est utilisé pour le cas de la réaction simple et dans le cas des réactions multiples il est souhaitable de travailler avec le bilan des atomes.

III.4.1. Bilan en fonction de l'avancement de la réaction

L'avancement de la réaction ξ est la quantité de matière en moles (ou en débit molaire) convertie lors d'une réaction donnée.

Pour un procédé continu à l'état stationnaire :

$$\dot{n}_i = \dot{n}_i^0 + \nu_i \dot{\xi}$$

Avec : \dot{n}_i le débit molaire du constituant i dans le courant de sortie.

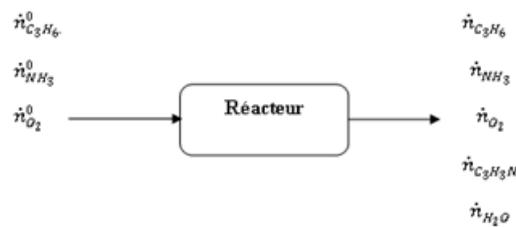
\dot{n}_i^0 le débit molaire du constituant i dans le courant d'entrée.

ν_i le coefficient stœchiométrique du constituant i (positif pour les produits et négatif pour les réactifs).

Exemple1: Production de l'acrylonitrile

L'acrylonitrile C_3H_3N est obtenu en faisant réagir du propylène, de l'ammoniac et de l'oxygène.

L'alimentation du réacteur contient 10 mol/min du propylène C_3H_6 , 16 mol/min d'oxygène et de 12 mol/min de l'ammoniac NH_3 .



Bilan global sur les composés

$$\dot{n}_{C_3H_6} = \dot{n}_{C_3H_6}^0 - \xi = 10 - \xi$$

$$\dot{n}_{NH_3} = \dot{n}_{NH_3}^0 - \xi = 12 - \xi$$

$$\dot{n}_{O_2} = \dot{n}_{O_2}^0 - \frac{3}{2}\xi = 16 - \frac{3}{2}\xi$$

$$\dot{n}_{C_3H_3N} = \dot{n}_{C_3H_3N}^0 + \xi = 0 + \xi$$

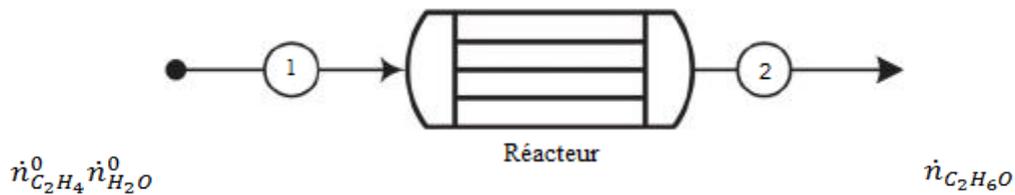
$$\dot{n}_{H_2O} = \dot{n}_{H_2O}^0 + 3\xi = 0 + 3\xi$$

Bilan global

$$\dot{n} = \dot{n}_0 + \frac{1}{2}\xi = 38 + \frac{1}{2}\xi$$

III.4.2. Bilan des éléments chimiques

Les bilans sur les éléments ne comportent pas de terme représentant la génération-consommation et pour les procédés stationnaire continus, le bilan se résume à : entrée égale sortie. Le débit molaire du constituant doit être multiplié par le nombre d'atomes de l'élément chimique qu'il contient pour obtenir le débit molaire de cet élément.

Exemple 2: Procédé de l'hydratation de l'éthylène

Les différents constituants mettent en jeu des atomes de carbone et des atomes d'hydrogène.

On écrira donc le bilan par rapport au C, le bilan par rapport à H et le bilan par rapport O:

$$\text{C: } 2\dot{n}_{\text{C}_2\text{H}_4}^0 = 2\dot{n}_{\text{C}_2\text{H}_6\text{O}}$$

$$\text{H: } 4\dot{n}_{\text{C}_2\text{H}_4}^0 + 2\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 6\dot{n}_{\text{C}_2\text{H}_6\text{O}}$$

$$\text{O: } \dot{n}_{\text{H}_2\text{O}}^0 = \dot{n}_{\text{C}_2\text{H}_6\text{O}}$$

III.4.3. Bilan des espèces moléculaires (des constituants)

Lorsqu'on utilise les bilans sur les composés, il est nécessaire de prendre en compte la consommation et la génération. Le bilan du constituant A, en régime stationnaire $\dot{n}_{A\text{acc}} = 0$, prend la forme :

$$\dot{n}_{As} = \dot{n}_{Ae} + \dot{n}_{A\text{prod}} - \dot{n}_{A\text{cons}}$$

Avec

\dot{n}_{Ae} le débit molaire de A entrant dans le réacteur

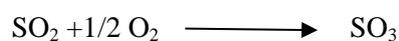
\dot{n}_{As} le débit molaire de A sortant du réacteur

$\dot{n}_{A\text{cons}}$ le débit molaire consommé par la réaction

$\dot{n}_{A\text{prod}}$ le débit molaire produit par la réaction

Exemple 3 : Procédé d'oxydation de dioxyde de soufre SO₂

Dans un procédé d'oxydation de dioxyde de soufre SO₂, on suppose que 5 moles d'O₂ sont consommées. Déterminer le nombre de mole SO₃ à la sortie du réacteur.



Le nombre de SO₃ généré





$$n(\text{SO}_3) \text{ produit} = 10 \text{ mol}$$

$$n_{\text{SO}_3\text{s}} = n_{\text{SO}_3\text{e}} + n_{\text{SO}_3\text{prod}} - n_{\text{SO}_3\text{cons}} ; \quad n_{\text{SO}_3\text{s}} = 0 + 10 - 0 = 10 \text{ mol}$$

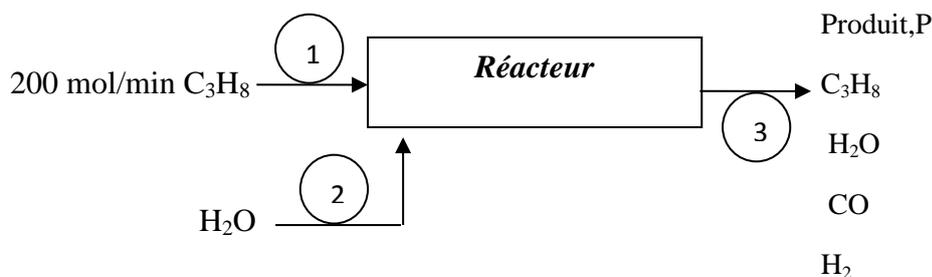
III.5. Analyse des degrés de liberté d'un procédé multi-opérations avec réaction chimique

Par les notions précédentes, nous avons acquis les méthodes à déterminer le nombre de degrés de liberté d'un procédé multi-opérations, et ont certifié de savoir si le problème admet une solution unique ou pas. La procédure est la même pour les procédés avec réaction chimique. Les étapes à suivre sont énumérées ci-dessous :

1. Trouver le nombre d'inconnues ;
2. Ajouter le nombre de réactions mises en œuvre dans le procédé ;
3. Soustraire le nombre d'équations indépendantes de bilan de matière ;
4. Soustraire le nombre de relations supplémentaires établies à partir des informations dont on dispose concernant le procédé.

Exemple 1: Procédé de production de l'hydrogène

Un réacteur est conçu pour recevoir une alimentation de 200 mol/min de propane et 600 mol/min de vapeur pour les convertir en CO et en H₂. la conversion de l'eau est de 65 %. Déterminer les débits molaires des produits du réacteur.



Analyse DDL	nombre
Nombre d'inconnues	4
Nombre de réaction chimique	1
Nombre d'équations indépendantes	4
Nombre de relation supplémentaire	1
DDL	0

$$\text{Conversion} = \frac{\dot{n}_2(\text{H}_2\text{O}) - \dot{n}_3(\text{H}_2\text{O})}{\dot{n}_2(\text{H}_2\text{O})} = 0,65$$

$$\dot{n}_3(\text{H}_2\text{O}) = \dot{n}_2(\text{H}_2\text{O}) - 3\xi; \quad \dot{n}_2(\text{H}_2\text{O}) - \dot{n}_3(\text{H}_2\text{O}) = 3\xi$$

$$\frac{3\xi}{\dot{n}_2(H_2O)} = 0,65; \quad \xi = \frac{\dot{n}_2(H_2O) \times 0,65}{3} = 130 \text{ mol/min}$$

$$\dot{n}_3(H_2O) = \dot{n}_2(H_2O) - 3\xi = 210 \frac{\text{mol}}{\text{min}}; \quad \dot{n}_3(C_3H_8) = \dot{n}_1(C_3H_8) - \xi = 70 \text{ mol/min}$$

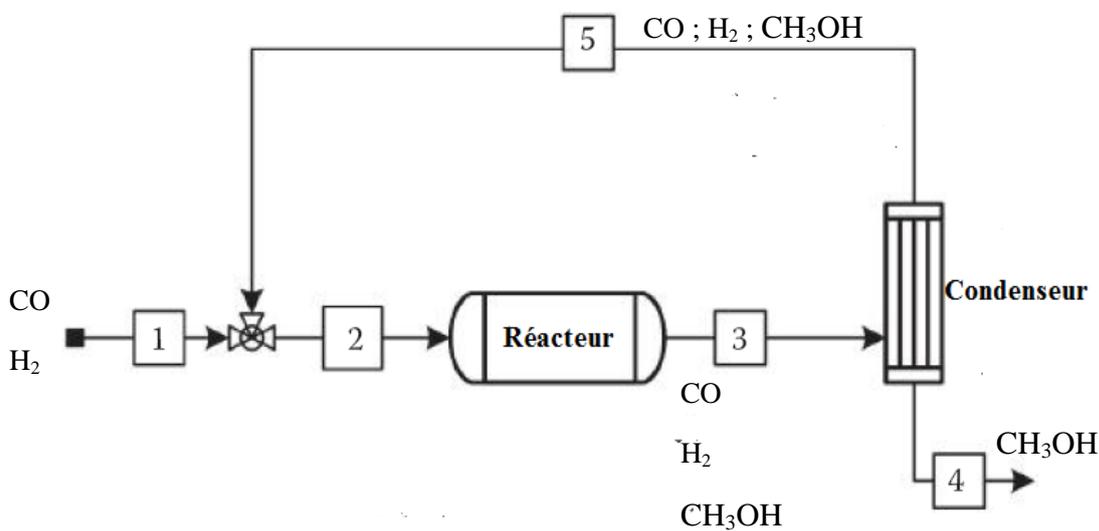
$$\dot{n}_3(CO) = 3\xi = 390 \frac{\text{mol}}{\text{min}}; \quad \dot{n}_3(H_2) = 7\xi = 910 \frac{\text{mol}}{\text{min}}$$

Exemple3: Production du méthanol

Une unité produit du méthanol de monoxyde de carbone avec de l'hydrogène (la figure ci-dessous). Une fraction du méthanol qui sort du réacteur est condensé et recyclée dans le réacteur. L'effluent du réacteur a un débit de 275 mol/h et contient 21,8 % d'hydrogène, 33,9 % de monoxyde de carbone et 44,3% de méthanol.

La fraction molaire de méthanol dans le courant de recyclage est de 0,004.

1. Ecrire l'équation de la réaction de synthèse de méthanol.
2. Calculer le débit molaire de recyclage et le débit molaire de production de méthanol
3. Calculer les débits molaires de monoxyde de carbone et de l'hydrogène dans l'alimentation fraîche.
4. Calculer les fractions molaires molaires de monoxyde de carbone et de l'hydrogène dans l'alimentation fraîche.



2. Analyse de DDL

Analyse de DDL	Mélangeur	Réacteur	condenseur	Procédé global
Nbr d'inconnues	7	3	3	3
Nbr de réaction	0	1	0	1
Nbr de relation sup	0	0	0	0
Nbr d'équations indépendantes	3	3	3	3
DDL	4	1	0	1

3. **Calculer le débit molaire de recyclage et le débit molaire de production de méthanol**

On commence par le système ayant DDL le plus petit, il s'agit le condenseur.

✓ **Système condenseur :**

$$\dot{n}_3 = \dot{n}_4 + \dot{n}_5 \text{ alors } \dot{n}_4 = \dot{n}_3 - \dot{n}_5$$

bilan sur méthanol

$$\dot{n}_3 \times x_3(\text{Me}) = \dot{n}_4 + \dot{n}_5 \times x_5(\text{Me}) = \dot{n}_3 - \dot{n}_5 + \dot{n}_5 \times x_5(\text{Me})$$

$$\text{Alors } \dot{n}_5 = \frac{x_3(\text{Me})-1}{x_5(\text{Me})-1} \dot{n}_3 = 153,79 \text{ mol/h (débit de recyclage)}$$

$$\dot{n}_4 = \dot{n}_3 - \dot{n}_5 = 121,21 \text{ mol/h}$$

4. **les débits molaires de CO et H₂ dans l'alimentation**

✓ **système procédé globale :**

$$\text{bilan atomique sur C : } \dot{n}_1(\text{CO}) = \dot{n}_4(\text{CH}_3\text{OH}) = 121,21 \text{ mol/h}$$

$$\text{bilan atomique sur H : } 2\dot{n}_1(\text{H}_2) = 4 \times \dot{n}_4(\text{CH}_3\text{OH}) \text{ alors } \dot{n}_1(\text{H}_2) = 2 \times \dot{n}_4(\text{CH}_3\text{OH})$$

$$\dot{n}_1(\text{H}_2) = 242,42 \text{ mol/h}$$

5. **fraction molaire de CO et H₂**

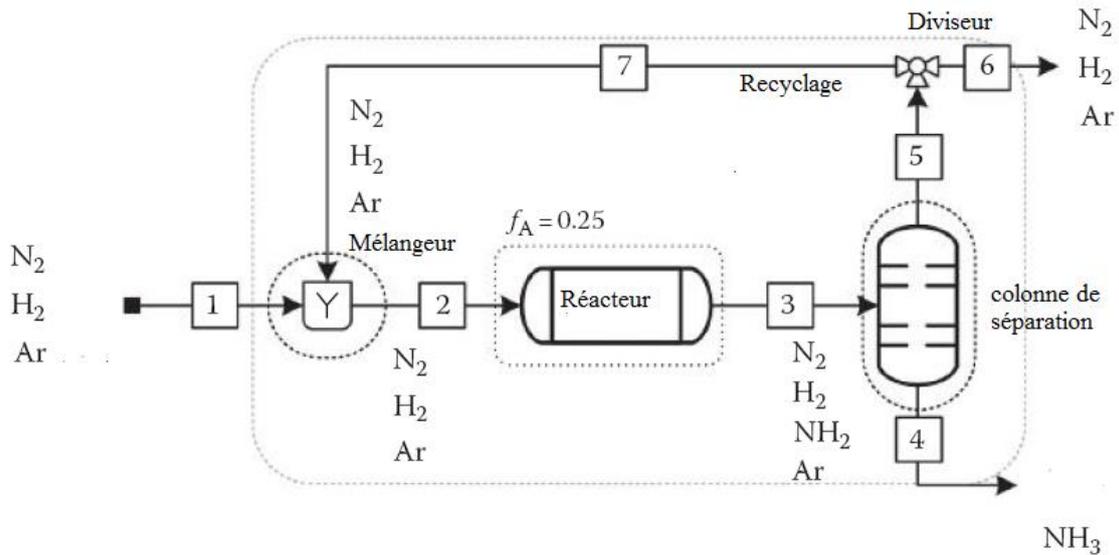
$$x_1(\text{H}_2) = \frac{\dot{n}_1(\text{H}_2)}{\dot{n}_1} = 0,67 \quad x_1(\text{CO}) = \frac{\dot{n}_1(\text{CO})}{\dot{n}_1} = 0,33$$

Exemple 3 : Synthèse de l'ammoniac

Un courant d'azote contient 0,4% d'argon (Ar) comme impureté et est combiné avec des quantités stoechiométriques d'azote et d'hydrogène. Si nous faisons seulement un recyclage, et puisque l'argon est un gaz inerte, sa concentration s'accumulera et finira par stopper la réaction. Pour éviter cela, on purgera une partie du courant de recyclage de telle sorte que le niveau de l'argon dans le courant de recyclage reste maintenu à 8,0%.

Déterminer :

1. le débit molaire de la purge et le débit d'alimentation fraîche correspondant à une production 500 kmol / h d'ammoniac.
2. la quantité d'azote dans le courant d'alimentation fraîche ;
3. le débit du courant de recyclage.

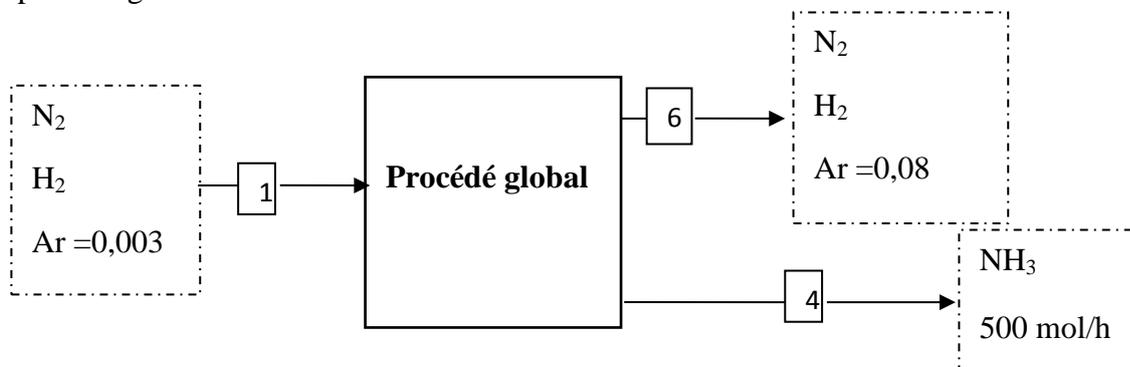


1) analyse de DDL

Analyse de DDL	Mélangeur	Réacteur	séparateur	diviseur	Procédé global
Nbr d'inconnues	7	7	6	4	4
Nbr de réaction	0	1	0	0	1
Nbr de relation sup	0	1	0	0	1
Nbr d'equations indépendantes	3	4	4	1	4
DDL	4	3	2	3	0

2) le débit molaire de la purge et le débit d'alimentation fraîche correspondant à une production 500 kmol / h d'ammoniac.

Pour résoudre le problème on commence par le système ayant DDL le plus petit, il s'agit le procédé global.



$$\sum x_i = 1 \text{ alors } x_6(N_2) + x_6(H_2) + x_6(Ar) = 1$$



$$\frac{1}{3}n(\text{H}_2) = n(\text{N}_2) = \frac{1}{2}n(\text{NH}_3)$$

Ou bien $\frac{1}{3}x(\text{H}_2) = x(\text{N}_2) = \frac{1}{2}x(\text{NH}_3)$ donc $x(\text{H}_2) = 3x(\text{N}_2)$

$$x_6(\text{N}_2) + 3x_6(\text{H}_2) + x_6(\text{Ar}) = 1$$

$$x_6(\text{N}_2) = \frac{1 - x_6(\text{Ar})}{4} = 0,23; \quad x_6(\text{H}_2) = 0,69$$

Puisque le diviseur divise les courants ont même composition

$$x_6(\text{N}_2) = x_5(\text{N}_2) = x_7(\text{N}_2) = 0,23$$

$$x_6(\text{H}_2) = x_5(\text{H}_2) = x_7(\text{H}_2) = 0,69$$

Dans le courant 1 : $x_1(\text{N}_2) + x_1(\text{H}_2) + x_1(\text{Ar}) = 1$

$$x_1(\text{N}_2) + 3x_1(\text{H}_2) + x_1(\text{Ar}) = 1$$

$$x_1(\text{N}_2) = \frac{1 - x_1(\text{Ar})}{4} = 0,249; \quad x_1(\text{H}_2) = 0,747$$

Bilan atomique sur Ar :

$$x_1(\text{Ar}) \times \dot{n}_1 = x_6(\text{Ar}) \times \dot{n}_6 = \text{alors } \dot{n}_1 = 20 \dot{n}_6 \quad (1)$$

Bilan atomique sur N : $x_1(\text{N}) \times \dot{n}_1 = x_4(\text{N}) \times \dot{n}_4 + x_6(\text{N}) \times \dot{n}_6$

$$x_1(\text{N}_2) \times \dot{n}_1 = x_4(\text{N}_2) \times \dot{n}_4 + x_6(\text{N}_2) \times \dot{n}_6$$

$$x_1(\text{N}_2) \times \dot{n}_1 = \frac{1}{2}x_4(\text{NH}_3) \times \dot{n}_4 + x_6(\text{N}_2) \times \dot{n}_6 \quad (2)$$

On remplace (1) dans (2) : $x_1(\text{N}_2) \times 20\dot{n}_6 = \frac{1}{2}x_4(\text{NH}_3) \times \dot{n}_4 + x_6(\text{N}_2) \times \dot{n}_6$

$$\dot{n}_6 = \frac{x_4(\text{NH}_3) \times \dot{n}_4}{2 \times (20x_1(\text{N}_2) - x_6(\text{N}_2))} = 52,63 \text{ kmol/h}; \quad \dot{n}_1 = 1052,63 \text{ kmol/h}$$

3) La quantité d'azote dans le courant d'alimentation fraîche

$$\dot{n}_1(\text{N}_2) = x_1(\text{N}_2)\dot{n}_1 = 262,105 \text{ kmol/h}$$

4) Débit du courant de recyclage

Système réacteur :

$$\dot{n}_3(\text{NH}_3) = \dot{n}_2(\text{NH}_3) + 2\xi = 2\xi; \quad \xi = \frac{\dot{n}_3(\text{NH}_3)}{2} = 250 \text{ kmol/h}$$

$$\dot{n}_3(N_2) = \dot{n}_2(N_2) - \xi \quad ; \quad \text{taux conversion} = \frac{\dot{n}_2(N_2) - \dot{n}_3(N_2)}{\dot{n}_2(N_2)} = 0,25$$

$$\xi = \dot{n}_2(N_2) - \dot{n}_3(N_2) \quad ; \quad \frac{\xi}{\dot{n}_2(N_2)} = 0,25 \quad ; \quad \dot{n}_2(N_2) = \frac{\xi}{0,25} = 1000 \text{ kmol/h}$$

$$\text{alors } \dot{n}_3(N_2) = 750 \frac{\text{kmol}}{\text{h}} ; \dot{n}_3(H_2) = 3\dot{n}_3(N_2) = 2250 \text{ kmol/h}$$

$$\text{Bilan de } N_2 : \dot{n}_3(N_2) = \dot{n}_5(N_2) = \dot{n}_6(N_2) + \dot{n}_7(N_2) ; \dot{n}_7(N_2) = \dot{n}_3(N_2) - \dot{n}_6(N_2)$$

$$\dot{n}_7(N_2) = \dot{n}_3(N_2) - \dot{n}_6 \times x_6(N_2) = 737.895 \text{ kmol/h}$$

$$\dot{n}_7(H_2) = \dot{n}_3(H_2) - \dot{n}_6 \times x_6(H_2) = 2213.68 \text{ kmol/h}$$

$$\dot{n}_7 = \dot{n}_7(H_2) + \dot{n}_7(N_2) + \dot{n}_7(Ar) = \dot{n}_7(H_2) + \dot{n}_7(N_2) + \dot{n}_7 \times x_7(Ar)$$

$$\dot{n}_7 = \frac{\dot{n}_7(H_2) + \dot{n}_7(N_2)}{1 - x_7(Ar)} = 2963,43 \text{ kmol/h}$$

Chapitre IV. Bilan énergétique

Chaque procédé chimique implique des transferts d'énergie. Par exemple les condenseurs des colonnes de distillation ont pour rôle d'évacuer de l'énergie, la production d'électricité nécessite une combustion, la vaporisation nécessite de l'énergie. Les bilans énergétiques permet de :

- ✓ Déterminer les quantités d'énergie qui entre et qui sort de chaque unité du procédé.
- ✓ Calculer la consommation énergétique nette d'un procédé.
- ✓ Evaluer des pistes de réduction de la consommation énergétique afin d'améliorer le rendement d'un procédé.

IV.1. Rappels de thermodynamique

IV.1.1. Notion de système

appelle système la portion de l'espace limitée par une surface réelle ou fictive, où se situe la matière étudiée. Le reste de l'univers est le milieu extérieur.

Un système ouvert échange de la matière et de l'énergie avec le milieu extérieur.

Un système fermé échange de l'énergie avec le milieu extérieur.

Un système isolé n'échange ni matière ni énergie avec le milieu extérieur.

IV. 1. 2. Les différentes formes de l'énergie

L'énergie peut prendre trois formes : énergie cinétique (E_c), énergie potentielle (E_p) et énergie interne (U).

IV. 1.2.1 .Énergie cinétique

Tous les « objets » qui sont en mouvement possèdent de l'énergie qui s'appelle l'énergie cinétique. Elle représente l'état de l'objet qui va passer d'un état immobile à un état en mouvement.

$$\dot{E}_c = \frac{1}{2} \dot{m} v^2 \quad (J/s = W)$$

Exercice 1: Un courant liquide circule dans une conduite de diamètre 3 cm, avec un débit 3 m³/s. Calculer l'énergie cinétique pour ce courant si la masse volumique du liquide est de 870 kg/m³.

$$\rho = \frac{\dot{m}}{\dot{V}} \Rightarrow \dot{m} = \rho \dot{V} = \rho v \Omega = 78,3 \frac{\text{kg}}{\text{s}}$$

$$\dot{E}_c = \frac{1}{2} \dot{m} v^2 = 352,25 \text{ J/s}$$

IV. 1.3.2.Énergie potentielle

L'Énergie potentielle d'un système est l'énergie liée à une interaction, qui a le potentiel de se transformer en d'autres énergies, le plus souvent en énergie cinétique.

$$\dot{E}_p = \dot{m}gh \Rightarrow W = J/s = \left[\frac{\text{kg}}{\text{s}} \right] \left[\frac{\text{m}}{\text{s}^2} \right] [\text{m}]$$

Avec h: la hauteur de l'objet (m)

IV. 1.3.3.Énergie interne

Elle est égale à la somme algébrique des énergies cinétiques et de toutes les particules formant le système. Elle représente l'énergie accumulée par la matière au cours de la transformation.

$$U = \sum E_c + \sum E_p$$

L'énergie interne U est liée à l'enthalpie H à travers la relations :

$$\hat{H} = \hat{U} + P\hat{V}$$

Le symbole « ^ » placé au-dessus des lettres H, U et V désigne des grandeurs spécifiques, c'est-à-dire rapportées à une unité de matières, la mole dans le cas présent (J/mol pour \hat{U} , \hat{H} et m^3/mol pour \hat{V} mais ces grandeurs sont souvent rapportées à une unité de masse

Exercice 2: L'énergie interne spécifique de l'hélium à 300 K et 1 atm est de 3800 J/mol et son volume molaire spécifique aux mêmes températures et pression est de 24.63 L/mol.

Calculer l'enthalpie spécifique de l'hélium à cette température et à cette pression et l'enthalpie véhiculée par un courant de l'hélium à 300 K et 1 atm, pour un débit molaire de 250 kmol/h.

$$\hat{H} = \hat{U} + P\hat{V}$$

$$\hat{H} = 3800 + 1,013 \cdot 10^5 \times 24,63 \times 10^{-3} = 6295.63 \text{ J/mol}$$

$$\dot{H} = \dot{n} \times \hat{H} = 250 \times 6295.63 = 1,57 \text{ kJ/h}$$

IV. 1.3. Transfert d'énergie

L'énergie peut être échangée entre le système et son environnement de deux façons :

- a. La chaleur (Q) est l'énergie échangée sous l'effet d'un écart de température entre le système et son environnement ; elle circule toujours des zones de plus haute températures vers des zones de plus basses températures.
- b. Le travail est un transfert ordonné d'énergie entre un système et le milieu extérieur; il, le travail peut, par exemple, être fourni par les pompes, les compresseurs, les turbines et les pistons en mouvement.

La chaleur et le travail font uniquement référence à l'énergie qui est transférée vers ou depuis le système.

- c. Convention de signes : Selon la règle du « Banquier », l'énergie est affectée d'un signe :
 - ✓ *Positif* : lorsque le travail et la quantité de chaleur seront absorbés ou reçus par le système ;
 - ✓ *Négatif* : lorsque le travail et la quantité de chaleur seront fournis ou perdus par le système.

IV.2. Bilans énergétique sur les procédés en absence de réaction

Le premier principe de la thermodynamique stipule que l'énergie ne peut être ni créée, ni détruite mais peut être transformée. L'équation de conservation de l'énergie est similaire à l'équation de conservation de masse.

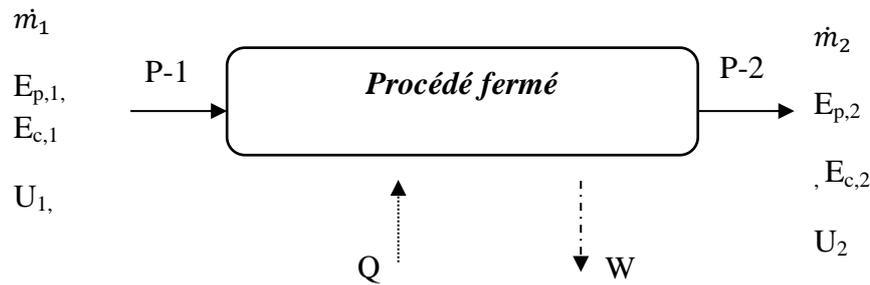
$$\text{Accumulation} = \text{Entrée} - \text{Sortie} + \text{Génération} - \text{Consommation}$$

Si génération = 0 et consommation = 0, alors le bilan énergétique devient :

$$\text{Accumulation} = \text{Entrée} - \text{Sortie}$$

IV. 2.1 .Bilan énergétique d'un système fermé

Dans un système fermé, bien qu'il n'y ait aucun transfert de masse au travers des frontières, les quantités d'énergie qui entrent et sortent ne sont pas nécessairement nulles car l'énergie a la possibilité de franchir la frontière.



Le bilan énergétique devient par conséquent : $\Delta U + \Delta E_C + \Delta E_P = Q - W$

Simplification possibles :

- ✓ Si $T_{\text{ystème}} = T_{\text{environnement}}$, alors il n'existe aucune force motrice permettant un transfert de chaleur (différence de température) et $Q = 0$.
- ✓ Si le procédé n'est ni en accélération, ni en décélération, alors $\Delta E_C = 0$.
- ✓ Si le procédé est parfaitement isolé, alors $Q = 0$,
- ✓ Si le procédé ne monte pas et ne descend pas, alors $\Delta E_P = 0$.
- ✓ Si aucune énergie ne franchit les frontières du procédé via une pièce mobile, alors $W = 0$.
- ✓ Si la température du procédé est constante, s'il n'a ni changement de phase ni réaction chimique, et que les éventuelles variations de pression sont faibles, alors $\Delta U = 0$.

Exercice 3 : Simplifier l'équation de bilan énergétique dans le cas de la compression d'un gaz dans un vérin parfaitement isolé.

Solution

Le vérin est isolé, par conséquent la chaleur qui est perdue vers une pièce à l'environnement est négligeable ($Q = 0$).

Le système est stationnaire est par conséquent le terme d'énergie cinétique est nul.

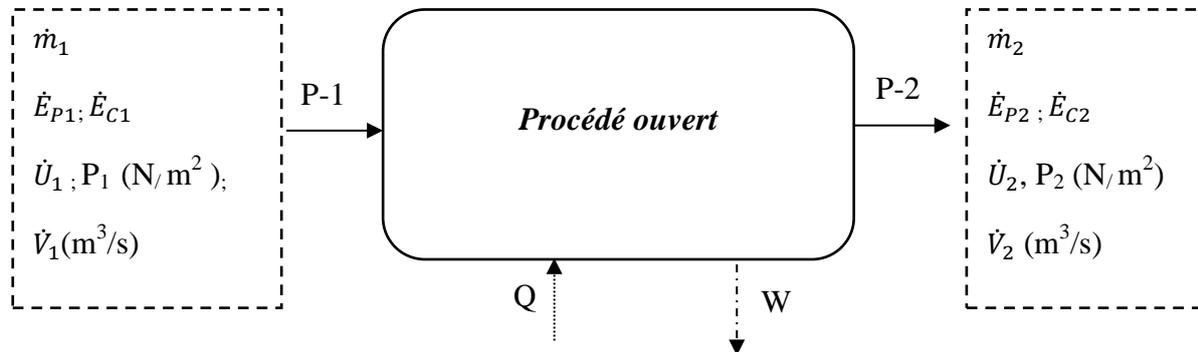
La variation de l'énergie potentielle liée au déplacement du piston est négligeable. L'équation se réduit donc à la forme suivante :

$$\Delta U + \Delta E_C + \Delta E_P = Q - W \quad \Rightarrow \quad \Delta U = -W$$

IV. 2.2 .Bilan énergétique d'un système ouvert à l'état stationnaire

Dans un système ouvert, une transformation peut s'accompagner d'un déplacement de matière à travers les frontières, dans un système ouvert, un travail doit être fourni pour pousser les

courants des fluides entrants à une pression P_1 dans le système et un travail est fourni à l'environnement par le fluide qui sort à une pression P_2 .



La quantité de travail nette fournie par le système est

$$\dot{W}_h = \dot{W}_{\text{sortie}} - \dot{W}_{\text{entrée}} = P_{\text{sortie}} \dot{V}_{\text{sortie}} - P_{\text{entrée}} \dot{V}_{\text{entrée}}$$

$$W_h = W_{\text{sortie}} - W_{\text{entrée}} = P_{\text{sortie}} V_{\text{sortie}} - P_{\text{entrée}} V_{\text{entrée}}$$

Lorsque le système comporte plusieurs courants d'entrée et de sortie.

$$\dot{w}_h = \sum_{\text{courants de sortie}} P_j \dot{V}_j - \sum_{\text{courants d'entrée}} P_j \dot{V}_j$$

Le flux total de travail (\dot{W}) fourni par un système à son environnement se compose de deux :

$$\dot{W} = \dot{W}_u + \dot{W}_h$$

Où : \dot{W}_u , le travail utile, est le flux de travail exercé par le fluide du procédé sur une pièce mobile du système (par ex : piston, turbine),

\dot{W}_h , le travail hydraulique, est le flux de travail fourni par le fluide à la sortie du système moins le flux de travail à l'entrée du système.

L'équation générale du bilan énergétique pour un système ouvert à l'état stationnaire en absence de réaction chimique.

Energie transférée = Energie à la sortie – Energie à l'entrée

$$\dot{Q} - \dot{W}_u = \Delta \dot{U} + \Delta \dot{E}_C + \Delta \dot{E}_P + \Delta(PV)$$

$$\Delta \dot{H} = \Delta \dot{U} + \Delta(PV)$$

Après réarrangement de l'équation de bilan énergétique pour un système ouvert à l'état stationnaire et en absence de réaction chimique devient :

$$\dot{Q} - \dot{W}_u = \Delta \dot{H} + \Delta \dot{E}_C + \Delta \dot{E}_P \text{ (Avec } \Delta = \text{ sortie} - \text{ entrée)}$$

IV.2. 2 .1.Variation d'enthalpie dans des procédés non réactifs

Il peut y avoir une variation de l'enthalpie du fait :

1. D'une variation de la température
2. D'un changement d'état
3. D'un mélange de solution ou d'une réaction

IV. 2. 2 .1.a. Variation d'enthalpie résultant d'une variation de température

La variation d'enthalpie pour une variation de température à pression constante est

$$\Delta H = m C_p (T - T_{\text{réf}})$$

Les capacités calorifiques de la plupart des substances varient avec la température tel que

$$C_p = a + bT + cT^2 + dT^3$$

Les coefficients a, b, c, d de différentes substances sont données.

Dans ce cas, la variation d'enthalpie est calculée à l'aide de la formule

$$\Delta H = m \int_{T_{\text{ref}}}^T C_p dT$$

Exercice 4: Calculer la variation d'enthalpie de 150 g d'acide formique lorsqu'ils sont portés de 25 °C à 90 °C. La capacité calorifique de l'acide formique est 0.524 cal/g °C.

$$\Delta H = m C_p (T - T_{\text{réf}})$$

$$\Delta H = 150 \times 0.524 \times (90 - 25) = 5109 \text{ cal}$$

Exercice 5 : Calculer la chaleur nécessaire pour augmenter la température de 250 kg d'oxyde nitreux (N₂O) de 20 °C à 200 °C dans une capacité à volume constant. La capacité calorifique d'oxyde nitreux à volume constant dans est donnée par l'équation suivante :

$$C_v \text{ (kJ/kg } ^\circ\text{C)} = 0.855 + 9.42 \cdot 10^{-4} T$$

$$Q - W = \Delta U = m \Delta \hat{U} = m C_v dT = m (0.855 + 9.42 \cdot 10^{-4} T) dT$$

$W = 0$ (volume constant ; pas de pièce mobile)

$$Q = m (0.855 T + (9.42 \cdot 10^{-4}) T^2/2) = 250 (0.855 (200-20) + 9.42 \cdot 10^{-4} (200^2-20^2)/2)$$

$$Q = 172,5516 \text{ kJ}$$

IV. 2. 2 .1.b. Variation d'enthalpie résultant d'un changement d'état

Les changements d'état comme l'évaporation et la fusion s'accompagnent d'une variation d'énergie interne et d'enthalpie relativement importante, car ces processus reflètent la rupture et la formation d'un grand nombre de liaison intermoléculaires.

La chaleur transférée vers ou libérée par le système et qui provoque le changement d'état à température et pression constantes, est appelée chaleur latente

Les différents types de chaleurs latentes sont :

- ✓ la chaleur latente de vaporisation, qui est nécessaire pour évaporer un liquide
- ✓ la chaleur latente de fusion, qui est la chaleur nécessaire pour fondre un solide
- ✓ la chaleur latente de sublimation, qui est la chaleur nécessaire pour évaporé directement un solide.

Pour la plupart des liquides incompressibles et les solides, la capacité calorifique à pression constante, C_p , est constante ; $C_p \approx C_v$ et pour les gaz idéaux, $C_p = C_v + R$.

Exercice 6 : Echangeur de chaleur

Calculer la quantité de chaleur qui doit être évacuée par heure par un échangeur de chaleur conçu pour condenser 80 kg/h de vapeur à 200 °C et 1 bar en liquide à saturation.

On donne : Entrée : 1 bar ,200°C, $\hat{H}_{\text{entrée}} = 2875 \text{ kJ/kg}$

Sortie : 1 bar, liquide à l'équilibre liquide-vapeur $\hat{H}_{\text{sortie}} = 417,5 \text{ kJ/kg}$



Solution

$$\dot{m}_{\text{entrée}} = \dot{e}_{\text{sortie}} = 80 \text{ kg/h}$$

$$\dot{Q} - \dot{W}_u = \Delta \dot{H} + \Delta \dot{E}_C + \Delta \dot{E}_P$$

Appliquant maintenant des hypothèses simplificatrices à cet échangeur de chaleur :

- pas de travail utile $\dot{W} = 0$
- les altitudes des conduites d'entrée et de sortie sont peu différentes $\Delta \dot{E}_P = 0$
- Les vitesses du fluide dans les courants de sortie et d'entrée sont peu différents (comme on ne sait rien des diamètres de ces deux conduites, ceci est bonne hypothèse. La variation de vitesse pour produire une différence d'enthalpie significative devrait être très importante). $\Delta \dot{E}_C = 0$

La forme simplifiée du bilan énergétique est par conséquent :

$$\dot{Q} = \Delta \dot{H}$$

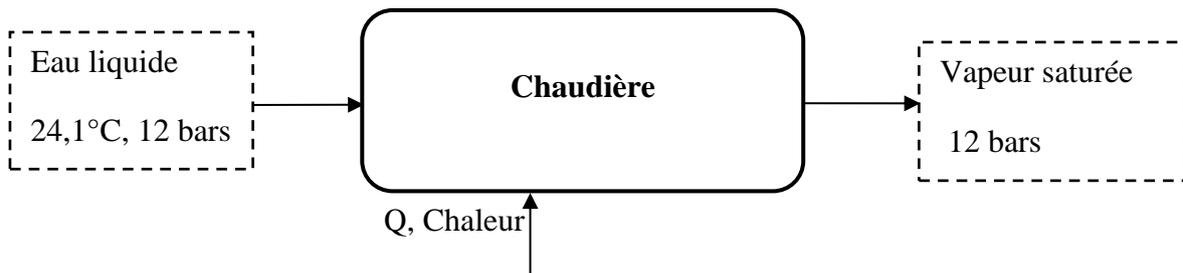
$$\dot{Q} = \dot{H}_{\text{sortie}} - \dot{H}_{\text{entrée}} = \dot{m} (\hat{H}_{\text{sortie}} - \hat{H}_{\text{entrée}})$$

$$\dot{Q} = -196,610^3 \text{ kJ/h}$$

Exercice 7: De l'eau liquide est alimentée dans une chaudière à 24,1 °C sous une pression de 12 bars et est convertie en vapeur saturée à pression constante.

Pour cette transformation, Calculer

- 1) $\Delta \hat{H}$ kJ/kg
- 2) L'apport de la chaleur nécessaire pour produire 1000 m³/h de dans les conditions données. On propose que l'énergie cinétique du liquide qui entre dans la chaudière soit négligeable et que la vapeur sort par une conduite de 20 cm de diamètre interne.

Solution*Solution*

Eau liquide, 24,1°C, 12 bars : $\hat{H}_1 = 101 \text{ kJ/kg}$

Vapeur saturée ,12 bars : $\hat{V}_2 = 0,1632 \text{ m}^3/\text{kg}$; $\hat{H}_2 = 2782,7 \text{ kJ/kg}$

1. Enthalpie spécifique $\Delta \hat{H} = \hat{H}_2 - \hat{H}_1 = 2681,7 \text{ kJ/kg}$
2. L'apport de la chaleur (\dot{Q}) nécessaire pour produire 1000 m³/h

$$\dot{Q} - \dot{W}_u = \Delta \dot{H} + \Delta \dot{E}_C + \Delta \dot{E}_P$$

$$\dot{Q} = \Delta \dot{H} + \Delta \dot{E}_C$$

$$\dot{Q} = \dot{m} \Delta \hat{H} + \dot{E}_{C2} - \dot{E}_{C1}$$

$$\dot{Q} = \dot{m} \Delta \hat{H} + \frac{1}{2} \dot{m}_2 u_2^2 - 0$$

$$\dot{m}_2 = \dot{V}_2 \rho_2 = \dot{V}_2 x \frac{1}{\hat{V}_2} = 1000 x \frac{1}{0,1632} = 6127,45 \text{ kg/h}$$

$$\dot{V}_2 = u_2 S = u_2 \pi \frac{D^2}{4} \Rightarrow u_2 = \frac{\dot{V}_2}{\pi \frac{D^2}{4}} = 31847,133 \text{ m/h}$$

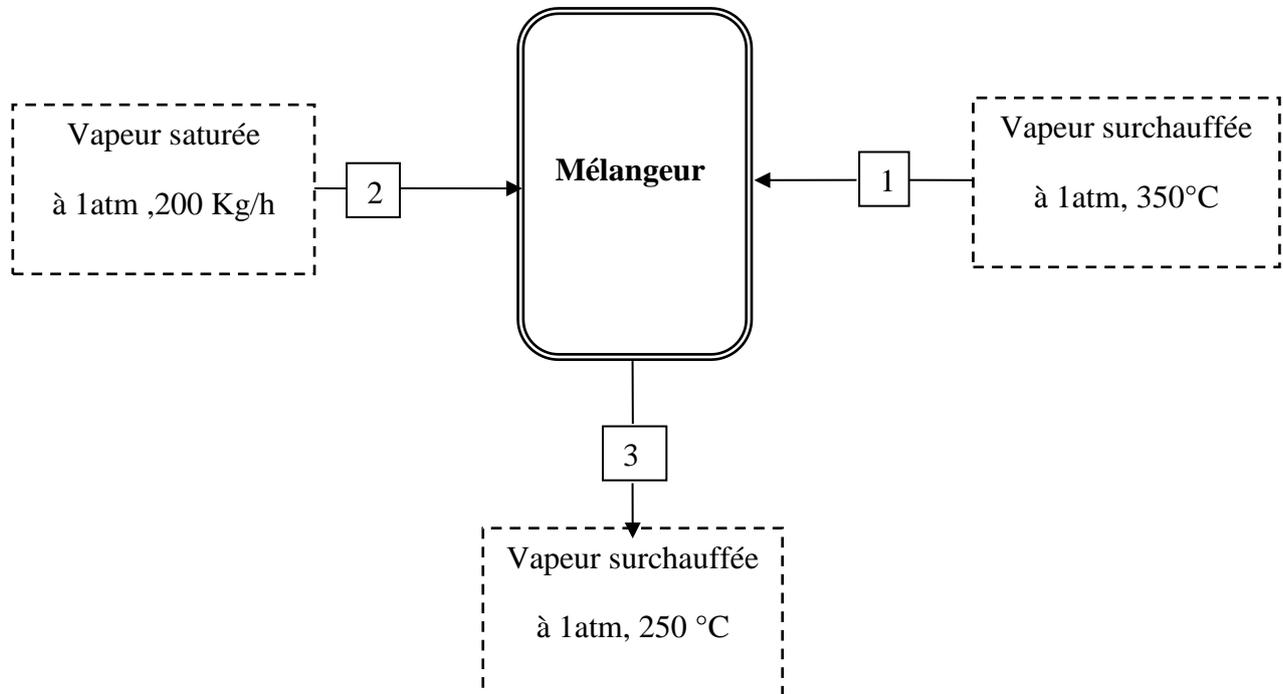
$$\dot{Q} = \dot{m} \Delta \hat{H} + \frac{1}{2} \dot{m}_2 u_2^2 = 3107 \cdot 10^9 \text{ kJ/h}$$

IV. 2. 2 .1.c. Variation de température résultant d'un mélange

Les propriétés thermodynamique d'un mélange idéal sont la somme des contributions des composants individuels.

Exercice 8 : De la vapeur surchauffée à 350 °C et 1 atm est mélangée à de la vapeur saturée à 1 atm avec un débit de 200 Kg/h à pour produire de la vapeur surchauffée à 250 °C et 1atm.

1. Calculer la quantité de vapeur surchauffée à 350 °C nécessaire.
2. Calculer la quantité de vapeur surchauffée à 250 °C produite.

**Solution :**

Courant 1 : vapeur surchauffée, 1atm ,350 °C, $\hat{H}_1 = 3176$ kJ/kg

Courant 2 : vapeur saturée, 1atm, $\hat{H}_2 = 2676$ kJ/kg

Courant 3 : vapeur surchauffée, 1atm ,250 °C, $\hat{H}_3 = 2975$ kJ/kg

Bilan massique global : $\dot{m}_1 + \dot{m}_2 = \dot{m}_3$

$$\hat{H}_1 \dot{m}_1 + \hat{H}_2 \dot{m}_2 = \hat{H}_3 \dot{m}_3$$

$$\hat{H}_1 \dot{m}_1 + \hat{H}_2 \dot{m}_2 = \hat{H}_3 (\dot{m}_1 + \dot{m}_2) \Rightarrow \dot{m}_1 = \frac{(\hat{H}_2 - \hat{H}_3) \dot{m}_2}{\hat{H}_3 - \hat{H}_1} = 297,512 \text{ kg/h}$$

$$\dot{m}_1 = 297,512 \text{ kg/h}$$

$$\text{Alors } \dot{m}_3 = 497,512 \text{ kg/h}$$

IV.3. Bilan énergétique sur les procédés avec réaction

Les bilans énergétiques peuvent être portés sur les composés ou sur les éléments. Nous disposons également deux techniques pour analyser ces types de procédés réactionnels :

- Technique des enthalpies de réaction
- Technique des enthalpies de formation

IV.3.1. Technique des enthalpies de réaction

Cette technique est parfaite dans le cas d'une seule réaction pour laquelle $\Delta\hat{H}_r^0$ est connue. Cette méthode exige le calcul de l'avancement de la réaction, ξ , pour tous les produits et les réactifs pour lesquels les débits de production et de l'alimentation sont connus. L'état de référence est obtenu de telle sorte que tous les produits et les réactifs sont à 1 atm et 298 K dans l'état pour lequel l'enthalpie de réaction est connue.

Pour une seule réaction : $\Delta\dot{H} = \xi\Delta\hat{H}_r^0 + \sum_{sortie} \dot{n}_i \hat{H}_i - \sum_{entree} \dot{n}_i \hat{H}_i$

\hat{H}_i Correspond la variation d'enthalpie en fonction de T et de la phase.

Pour plusieurs réactions : $\Delta\dot{H} = \sum_{réactions} \xi_j \Delta\hat{H}_{r,j}^0 + \sum_{sortie} \dot{n}_i \hat{H}_i - \sum_{entree} \dot{n}_i \hat{H}_i$

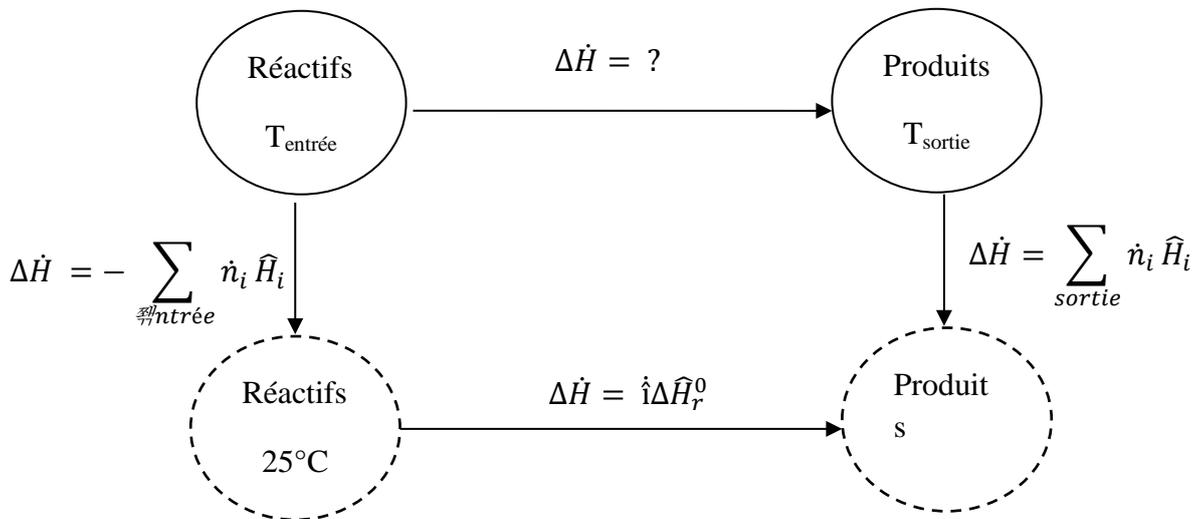


Figure IV.1. Technique des enthalpies de réaction.

Pour une température de référence est différente 25 °C, l'enthalpie de réaction de comme est calculée par la relation suivante :

$$\Delta\dot{H} = \sum_{réactions} \xi_j \Delta\hat{H}_{r,j}^0(T) + \sum_{sortie} \dot{n}_i \hat{H}_i - \sum_{entree} \dot{n}_i \hat{H}_i$$

$$\Delta H_r(T) = \Delta H_r^0(25^\circ\text{C}) + \int_{25}^T \Delta C_p dT$$

Exercice10 : Oxydation de l'ammoniaque

150 mol/s de l'ammoniaque et 250 mol/s de l'oxygène à 298 K et 1 atm sont alimenté dans un réacteur dans lequel l'ammoniaque est consommée en totalité. Le produit gazeux ressort à 300 °C. Déterminer le taux auquel la chaleur doit être évacuée du réacteur.

L'enthalpie standard de la réaction d'oxydation de l'ammoniaque est donnée ci-dessous :



Bilan de matière en fonction de l'avancement:

$$\dot{n}_{\text{NH}_{3,s}} = 150 - 4\dot{\xi}; \quad \dot{n}_{\text{O}_{2,s}} = 250 - 5\dot{\xi};$$

$$\dot{n}_{\text{NO},s} = 0 + 4\dot{\xi}; \quad \dot{n}_{\text{H}_2\text{O},s} = 0 + 6\dot{\xi};$$

Conversion de l'ammoniaque est totale : $1 = \frac{4\dot{\xi}}{150} \Rightarrow \dot{\xi} = 37,5 \text{ mol/s}$

Alors $\dot{n}_{\text{NH}_{3,s}} = 0; \dot{n}_{\text{O}_{2,s}} = 62,5 \frac{\text{mol}}{\text{s}}; \dot{n}_{\text{NO},s} = \frac{150 \text{mol}}{\text{s}}; \dot{n}_{\text{H}_2\text{O},s} = 225 \text{ mol/s}$

$$C_p(\text{O}_2) = 29,1 + 0,01158 T - 0,6076 \times 10^{-5} T^2 + 1,311 \times 10^{-9} T^3$$

$$C_p(\text{NO}) = 29,5 + 0,008188 T - 0,2925 \times 10^{-5} T^2 + 0,3652 \times 10^{-9} T^3$$

$$C_p(\text{H}_2\text{O}) = 18,2964 + 0,47212 T - 133,88 \times 10^{-5} T^2 + 1,3142 \times 10^{-6} T^3$$

$$\Delta \dot{H} = \dot{\xi} \Delta \hat{H}_r^0 + \sum_{\text{sortie}} \dot{n}_i \hat{H}_i - \sum_{\text{entrée}} \dot{n}_i \hat{H}_i$$

$$\begin{aligned} \Delta \dot{H} = & 37,5 \times (-904,7) \\ & + \left[62,5 \int_{25}^{300} C_p(\text{O}_2) dT + 225 \int_{25}^{300} C_p(\text{H}_2\text{O}) dT \right. \\ & \left. + 150 \int_{25}^{300} C_p(\text{NO}) dT \right] - \left[250 \int_{25}^{25} C_p(\text{O}_2) dT + 150 \int_{25}^{25} C_p(\text{NH}_3) dT + \right] \end{aligned}$$

IV.3.1. Technique des enthalpies de formation

Pour une ou plusieurs réactions,

$$\Delta\dot{H} = \sum_{\text{sortie}} \dot{n}_i \hat{H}_i - \sum_{\text{entrée}} \dot{n}_i \hat{H}_i$$

\hat{H}_i Correspond la variation d'enthalpie en fonction de T et de la phase. Ainsi que $\Delta\hat{H}_f^0$

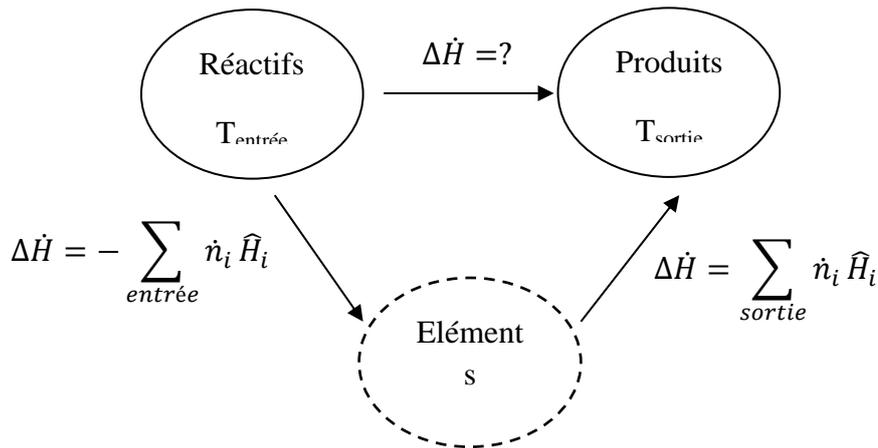
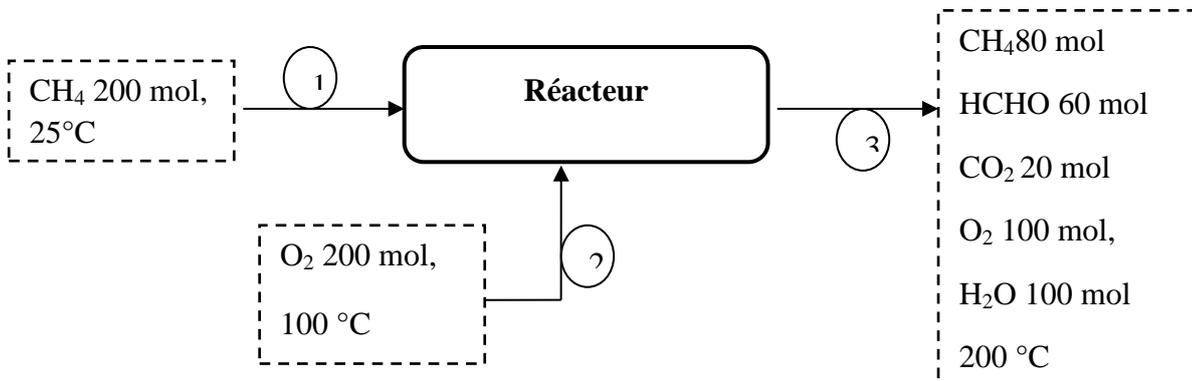


Figure IV.2. Technique des enthalpies de réaction.

Exercice 11 : Production du formaldéhyde

Dans un réacteur 200 mol/h de méthane est oxydé par l’oxygène pour donner du formaldéhyde. la combustion du CH₄ avec la formation de dioxyde de carbone à lieu en parallèle comme réaction secondaire.



Bilan de HCHO en fonction de l'avancement :

$$\dot{n}_3(\text{HCHO}) = 0 + \dot{\xi}_1 = 60 \Rightarrow \dot{\xi}_1 = 60 \text{ mol/h}$$

Bilan de CO₂ en fonction de l'avancement :

$$\dot{n}_3(\text{CO}_2) = 0 + \dot{\xi}_2 = 20 \Rightarrow \dot{\xi}_2 = 20 \text{ mol/h}$$

Calculons l'enthalpie de la première réaction ($\Delta\hat{H}_{r1}^0$)

$$\Delta\hat{H}_{r1}^0 = \Delta\hat{H}_{f(\text{H}_2\text{O})v}^0 + \Delta\hat{H}_{f(\text{HCHO})g}^0 - \Delta\hat{H}_{f(\text{CH}_4)g}^0 = (-241,83) + (-115,9) - (-74,85)$$

$$\Delta\hat{H}_{r1}^0 = 281,88 \text{ kJ/mol}$$

Calculons l'enthalpie de la deuxième réaction ($\Delta\hat{H}_{r2}^0$)

$$\Delta\hat{H}_{r2}^0 = 2\Delta\hat{H}_{f(\text{H}_2\text{O})v}^0 + \Delta\hat{H}_{f(\text{CO}_2)g}^0 - \Delta\hat{H}_{f(\text{CH}_4)g}^0 = 2(-241,83) + (-393,5) - (-74,85)$$

$$\Delta\hat{H}_{r2}^0 = 802,31 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta\dot{H} = \sum_j \dot{\xi}_j \Delta\hat{H}_{r,j}^0 + \sum_{\text{sortie}} \dot{n}_i \hat{H}_i - \sum_{\text{entrée}} \dot{n}_i \hat{H}_i$$

$$\begin{aligned} \Delta\dot{H} = & \dot{\xi}_1 \Delta\hat{H}_{r1}^0 + \dot{\xi}_2 \Delta\hat{H}_{r2}^0 + 80 \int_{25}^{200} C_{P\text{CH}_4} dT + 60 \int_{25}^{200} C_{P\text{HCHO}} dT + 20 \int_{25}^{200} C_{P\text{CO}_2} dT \\ & + 100 \int_{25}^{200} C_{P\text{H}_2\text{O}} dT + 100 \int_{25}^{200} C_{P\text{O}_2} dT - 200 \int_{25}^{25} C_{P\text{CH}_4} dT - 200 \int_{25}^{25} C_{P\text{O}_2} dT \end{aligned}$$

$$\Delta\dot{H} = 60(-281,88) + 20(-802,31) + 80(4,9) + 60(4,75) + 20(4,75) + 100(4,27) + 100(3,758) - 200(0) - 200(2,235) = -31831,2 \text{ kJ/h}$$

Références bibliographiques

- [1] N. Ghasem and R. Henda, *Bilans matière et énergétique pour l'ingénierie chimique: principes et applications pratiques*. De Boeck, 2012.
- [2] N. Ghasem and R. Henda, *Principles of chemical engineering processes: material and energy balances*. CRC Press, 2014.
- [3] H. Fauduet, *Principes fondamentaux du génie des procédés et de la technologie chimique: Aspects théoriques et pratiques*. Tec & Doc Lavoisier, 1997.
- [4] E. Koller, *Aide-mémoire : génie chimique-2e éd.* Dunod, 2005.
- [5] D. Ronze and G. Févotte, *Introduction au génie des procédés*. Éd. Tec & Doc-Lavoisier, 2008.
- [6] M. KEMIHA, "POLYCOPIE PEDAGOGIQUE DE COURS DE: BILANS DE MATIERE ET THERMIQUE EN PRODEDES," Université A.MIRA-BEJAIA, 2014.