



وزارة البحث العلمي والتعليم العالي  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE  
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
جامعة عبد الحميد بن باديس مستغانم  
Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem  
كلية العلوم والتكنولوجيا  
Faculté des Sciences et de la Technologie  
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES



N° d'ordre : M2...../GC/2019

## MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADIMIQUE

Filière : Génie des procédés

Option : Génie Chimique

### Thème

**Modélisation de la réaction de synthèse de l'acide  
sulfurique dans un réacteur tubulaire**

Présenté par :

M<sup>elle</sup>. BENDREF SOUAD

Soutenu le 21/07/ 2019 devant le jury composé de :

Président : H.BOUZID.

MCA Université de Mostaganem

Examinatrice : I.S.ABDELLI.

MCB Université de Mostaganem

Rapporteur : M.R.GHEZZAR.

Professeur Université de Mostaganem

Année Universitaire 2018/2019



## REMERCEMENT

Au terme de ce travail, on tient à remercier dieu le tout puissant de nous avoir donné le courage, la volonte et la patience pour achever ce travail.

Tout d'abord, ce travail ne serait pas aussi riche et n'aurait pas pu avoir le jour sans l'aide et l'encadrement de **Pr. GHEZZAR M.R** on le remercie pour la qualite de son encadrement exceptionnel, pour sa patience, sa rigueur et sa disponibilite durant notre preparation de ce memoire.

Nous sommes conscientes de l'honneur que vous a fait **Mr. H.BOUZID** en etant president du jury et **M<sup>me</sup>. I.S.ABDELLI** d'avoir accepte d'examiner ce travail.

Nos profonds remerciements vont egalement a toutes les personnes qui nous ont aides et soutenus de pres ou de loin.



## Dédicace

A l'homme de ma vie, mon exemple éternel, mon soutien moral et source de joie et de bonheur, celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir, que dieu te garde dans son vaste paradis, à toi

Mon père.

A la lumière de mes jours, la source de mes efforts, la flamme de  
Mon cœur, ma vie et mon bonheur ; maman que j'adore.

Aux personnes dont j'ai bien aimé la présence dans ce jour, à  
Tous mes frères et ma sœur et surtout mon fiancé qui m'a beaucoup soutenu,  
mes amis de la phase élémentaire à nos jours

À mon encadreur, je dédie ce

Travail dont le grand plaisir leurs revient en premier lieu pour  
Leurs conseils, aides, et encouragements.

Aux personnes qui m'ont toujours aidé et encouragé, qui étaient  
toujours à mes côtés, et qui m'ont accompagnaient durant mon  
chemin d'études supérieures, mes aimables amis, collègues d'étude,

Et frères de cœur.

# SOMMAIRE

## INTRODUCTION

<b>Introduction .....</b>	<b>01</b>
---------------------------	-----------

### CHAPITRE I : GENERALITE SUR L'ACIDE SULFURIQUE

<b>I.1.Introduction.....</b>	<b>04</b>
<b>I.1.1.Définition.....</b>	<b>04</b>
<b>I.1.2.Dénomination.....</b>	<b>04</b>
<b>I.1.3.Utilisation.....</b>	<b>04</b>
<b>I.1.4.Propriétés.....</b>	<b>05</b>
<b>I.2.Production de fabrication par le procédé de contact.....</b>	<b>06</b>
<b>I.2.1.Principe du procédé de fabrication.....</b>	<b>06</b>
<b>I.2.2.Matières premières.....</b>	<b>08</b>
<b>I.3.Description de l'unité de fabrication de l'acide sulfurique.....</b>	<b>09</b>
<b>I.3.1.Schéma de fabrication à simple absorption.....</b>	<b>09</b>
<b>I.3.2.Section fusion-filtration du soufre.....</b>	<b>09</b>
<b>I.3.3.Section combustion et récupération de chaleur.....</b>	<b>09</b>
<b>I.3.4.Section catalyse à simple contact : conversion de SO<sub>2</sub> en SO<sub>3</sub>.....</b>	<b>10</b>
<b>I.3.5.Section absorption, séchage et stockage.....</b>	<b>13</b>

### CHAPITRE II : GENERALITE SUR LES REACTEURS

<b>II. Introduction.....</b>	<b>16</b>
<b>II.1.Classification des réacteurs chimiques.....</b>	<b>18</b>
<b>II.2.Stœchiométrie : bilans de matières dans les réacteurs idéaux.....</b>	<b>19</b>
<b>I.2.1.Composition d'un milieu en évolution.....</b>	<b>19</b>
<b>II.2.1.1.Système fermé.....</b>	<b>19</b>
<b>II.2.1.2.Système ouvert en écoulement convectif.....</b>	<b>20</b>
<b>II.2.2.Stœchiométries et avancement des réactions.....</b>	<b>21</b>
<b>II.2.2.1.Transformation à stœchiométrie unique.....</b>	<b>21</b>

II.2.2.1.1.Système fermé.....	21
II.2.2.1.2.Système ouvert en régime permanent.....	22
II.2.2.1.3.Système ouvert en régime transitoire.....	23
II.2.2.2.Volume réactionnel, débit volumique, concentration et pressions partielles.....	23
II.2.2.2.1.Phase gazeuse fermé.....	23
II.2.2.2.2.Phase gazeuse en écoulement permanent.....	25
II.2.2.2.3.Phase liquide ou phase condensée.....	25
II.2.3.Vitesse des réactions chimiques.....	25
II.2.3.1.Résumé des propriétés de vitesse de réaction.....	25
II.2.3.2.Débit de production ou de consommation chimique des constituants.....	26
II.2.3.3.Remarque finale et récapitulation.....	27

### **CHAPITRE III : MODELISATION ET SIMULATION**

III.1.Analyse cinétique.....	29
III.2.Développement du modèle de performance.....	31
III.2.1.La longueur du réacteur.....	33
III.2.2.Espace-temps.....	33
III.2.3.La vitesse spatiale.....	34
III.2.4.Production de chaleur par volume de réacteur.....	34
III.2.5.Chute de pression sur la longueur du réacteur.....	34
III.3.Résultats et discussion.....	35
III.3.1.Résultats de calcul.....	35

### **CONCLUSION**

Conclusion.....	43
Bibliographie.....	45
Annexe.....	48

# LA LISTE DES FIGURES

**Figure I.1:** L'oxydation du soufre par un four.

**Figure I.2 :** Procédé de fabrication de l'acide sulfurique à simple absorption.

**Figure I.3 :** Courbe d'équilibre

**Figure I.4 :** convertisseur.

**Figure I.5 :** courbe d'équilibre de conversion de  $\text{SO}_2$ .

**Figure II.1 :** Facteur gouvernant le fonctionnement d'un réacteur chimique.

**Figure II.2 :** Avancement d'une réaction dans un réacteur en régime permanent.

**Figure III.1 :** Absorption avec réaction chimique (théorie de Whitman).

**Figure III.2 :** Schéma d'un réacteur tubulaire (piston)

**Figure III.3 :** La variation du volume de réaction ( $V_R$ ) en fonction de taux de conversion ( $X_A$ ) pour un PFR non-isotherme.

**Figure III.4 :** La variation du volume de réacteur ( $V_R$ ) en fonction de la température (T) pour un PFR non-isotherme.

**Figure III.5 :** La variation du temps (t) en fonction du taux de conversion ( $X_A$ ) pour un PFR non-isotherme.

**Figure III.6 :** La variation du temps (t) en fonction de la température (T) pour un PFR non-isotherme.

**Figure III.7 :** La variation de la vitesse spatiale ( $V_S$ ) en fonction du taux de conversion ( $X_A$ ) pour un PFR non-isotherme.

**Figure III.8 :** La variation de la vitesse spatiale ( $V_S$ ) en fonction de la température (T) pour un PFR non-isotherme.

**Figure III.9 :** La variation de la perte de charge ( $\Delta P$ ) en fonction du taux de conversion ( $X_A$ ) pour un réacteur PFR non-isotherme.

**Figure III.10 :** La variation de la perte de charge ( $\Delta P$ ) en fonction de la température (T) pour un PFR non-isotherme.

**Figure III.11 :** La variation de la chaleur générée par volume du réacteur ( $R_q$ ) en fonction du taux de conversion ( $X_A$ ) pour un PFR non-isotherme.

**Figure III.12 :** La variation de la chaleur générée par volume du réacteur ( $R_q$ ) en fonction de la température (T) pour un PFR non-isotherme.

# La liste des tableaux

**Tableau (I.1) :** Propriétés physique de l'acide sulfurique.

**Tableau (I.2) :** L'avancement de la réaction.

**Tableau (I.3) :** Caractéristique du gaz au niveau du convertisseur avec plus ou moins 5 °C.

**Tableau (II.1) :** Classification des réacteurs chimiques.

**Tableau (II.2) :** Réacteurs idéaux : équations de bilan, équations caractéristiques.

# INTRODUCTION

Introduction :

L'acide sulfurique est un produit commercial important. En relation les littératures ont montré que sa demande de consommation a dépassé son offre. Les méthodes traditionnelles de son production sous forme pure ne pouvaient pas faire face à la demande. Le processus de la chambre pilote et le processus de contact a été utilisé pour produire l'acide en quantité commerciale. La tête procédée en chambre produit un acide de très faible qualité, à la fois pureté et concentration. Cependant, le processus de contact réduit l'acide de concentration élevée et de pureté, mais le processus de sa fabrication est très cher. Ce processus utilise très catalyseur coûteux (pentoxyde de vanadium). En conséquence, l'acide de ce processus est tout aussi coûteux. Par conséquent, pour assurer disponibilité et accessibilité économique du produit avec des qualités, il est nécessaire de rechercher des méthodes alternatives pour diction. Des travaux importants ont été effectués et documentés sur la cinétique de production d'acide sulfurique. Les littératures ont montré que la dissolution directe de trioxyde de soufre dans l'eau produire de l'acide n'est pas fait en raison de la chaleur de réaction très élevée occasionnée dans le processus. Au lieu de cela, le trioxyde de soufre est sorbes dans l'acide sulfurique concentré pour former de l'oléum, et dilué ensuite avec de l'eau pour former de l'acide sulfurique à 98% - Concentration de 100%. Bien que la production d'acide sulfurique est éminente et connu dans le monde entier, les littératures connexes ont montré que de nombreux traités ont été écrits et publiés à ce sujet.

L'objectif de notre travail est modélisé la réaction de synthèse de l'acide sulfurique dans un réacteur tubulaire.

# **CHAPITRE I:**

## **généralité sur l'acide sulfurique**

## I.INTRODUCTION

### I.1.1.Définition

L'acide sulfurique de formule  $H_2SO_4$  est un produit industriel de première importance, qui trouve de très nombreuses applications dans les industries chimiques, sa préparation peut être considérée comme l'industrie de base de la chimie minérale.

Sa production dépassait déjà 10 Mt (millions de tonnes) au début du XXe siècle, atteignait 38 Mt en 1955, 160Mt en 1990 et 180Mt à nos jours.

L'acide sulfurique est produit principalement à partir du dioxyde de soufre, suivant deux procédés :

- ✓ procédé dit « de contact »
- ✓ procédé dit « des chambres de plomb ».

### I.1.2. Dénomination

L'acide sulfurique peut également s'appeler :

- ✓ Trioxyde de soufre (sous sa forme solide)
- ✓ Oléum (acide sulfurique anhydre saturé en trioxyde de soufre)
- ✓ Acide sulfurique (sous sa forme liquide aqueuse)
- ✓ Vitriol ou huile de vitriol (en raison de son aspect vitreux)
- ✓ « Acide de batterie »
- ✓ Sulfate de dihydrogène

### I.1.3. Utilisation

Les applications de l'acide sulfurique dans l'industrie sont nombreuses et diverses car le soufre intervient dans de nombreuses fabrications. Comme domaines, on peut citer :

- ✓ Production de l'acide phosphorique
- ✓ Les engrais minéraux (superphosphate)
- ✓ La préparation des métaux
- ✓ Le raffinage du pétrole
- ✓ Les détergents, les insecticides et fongicides
- ✓ Les colorants
- ✓ Les tissus
- ✓ Les matières plastiques
- ✓ Les explosifs

L'acide sulfurique est vraiment l'acide le plus utilisé. Il est employé comme solvant, comme déshydratant, comme catalyseur, comme absorbant et bien sûr comme réactif. Il est utilisé en concentration diluée à fumante, le choix dépendant des applications. Il est souvent récupéré et réutilisé.

**I.1.4. Propriétés :**

L'acide sulfurique anhydre, liquide incolore, inodore et plus ou moins visqueux selon sa concentration, de poids spécifique 1,83 à + 15 °C, se solidifie à + 10,35 °C et forme plusieurs hydrates de formule générale  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n = 1, 2, 3, 4, 6$ ). La température de solidification varie de façon importante avec le degré d'hydratation, bouillant à 320 °C, qui contient environ 98 % d'acide pur. C'est ce mélange qui constitue l'acide concentré du commerce ; de densité 1,84, il marque 66 °B.

Le degré Baumé français est défini par la formule :

$$^{\circ}\text{Be} = 144.3 - \frac{144.3}{\text{poids spécifique}}$$

L'addition d'eau à l'acide sulfurique produit un dégagement de chaleur considérable, en même temps qu'une contraction du volume total. Mis en contact avec la peau, l'acide pur occasionne de sérieuses brûlures. En conséquence, il faut avoir soin de verser lentement l'acide dans l'eau ; l'opération inverse provoque une réaction extrêmement violente avec projection d'acide.

**Tableau (I.1) :** propriétés physique de l'acide sulfurique

Masse molaire	98.08g/mol
Température d'ébullition	337°C
Température de fusion	10.31°C
Tension de vapeur	0.0001 mbar à 20°C
Densité (20°C)	1.8305 g/cm <sup>3</sup> (100%) 1.8361 g/cm <sup>3</sup> (98%) 1.3028 g/cm <sup>3</sup> (40%) 1.1398 g/cm <sup>3</sup> (20%)

## I.2. PROCEDE DE FABRICATION PAR LE PROCEDE DE CONTACT

### I.2.1. Principe du procédé de fabrication:

Aujourd'hui, la production en grand d'acide sulfurique est réalisée presque exclusivement selon le procédé de contact qui consiste à faire passer des gaz chargés d'anhydride sulfureux sur un catalyseur au vanadium.

Le processus de fabrication de l'acide sulfurique se résume principalement en trois phases, la combustion, l'oxydation et l'absorption :

- Première étape : fabrication de SO<sub>2</sub>:

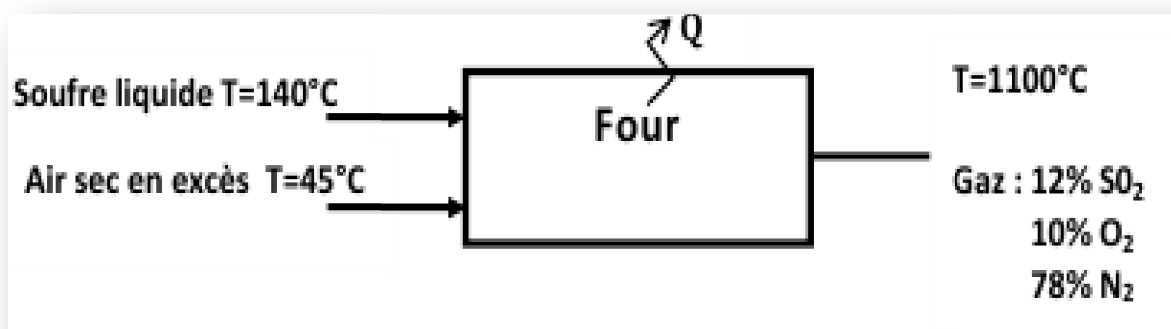
Par combustion, entre 900 et 1100°C, de soufre liquide est pulvérisé en fines gouttelettes dans de l'air sec en excès :



La combustion du soufre s'effectue sans imbrûlés grâce à un excès d'air préalablement séché. La composition volumique des gaz à la sortie des fours est la suivante :

- 12 % de SO<sub>2</sub>
- 10% d'O<sub>2</sub>
- 78% de N<sub>2</sub>

L'oxydation du soufre est une réaction très exothermique. La récupération de cette chaleur se fait à travers une chaudière.



**Figure(I.1) :** l'oxydation du soufre par un four.

- Deuxième étape : formation de SO<sub>3</sub> par le procédé de contact (ou procédé Bayer) :

L'anhydride sulfurique est obtenu par oxydation de l'anhydride sulfureux SO<sub>2</sub> dans un convertisseur contenant un catalyseur dont le principe actif est le pentoxyde de vanadium (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). La réaction correspondante est la suivante :



L'oxydation est fortement exothermique, la réaction amorcée à environ 430°C atteint rapidement 600°C. Avant introduction dans le lit suivant, le gaz formé est refroidi à 430°C. Environ 60 % de cette énergie est utilisée pour produire de la vapeur d'eau. La réaction étant équilibrée, le taux de conversion, exprimé en % mesure le rapport du nombre de molécule de SO<sub>3</sub> formées au nombre de molécule de SO<sub>2</sub> présentes le gaz d'alimentation de convertisseur. Il est défini comme suit :

$$\text{Taux de conversion (\%)} = \frac{\text{SO}_2(\text{entrée}) - \text{SO}_2(\text{sortée})}{\text{SO}_2(\text{entrée})} * 100 \dots\dots\dots (\text{I.3})$$

Tableau (I.2) : L'avancement de la réaction :

	SO <sub>2</sub>	+ $\frac{1}{2}\text{O}_2$	$\rightleftharpoons$	SO <sub>3</sub>	Totale
A t=0	n <sub>0</sub>	$\frac{n_0}{2}$		0	$\frac{3}{2}n_0$
A t	n <sub>0</sub> - ξ	$\frac{n_0}{2} - \frac{\xi}{2}$		ξ	(3n <sub>0</sub> - ξ)/2
A t	n <sub>0</sub> (1 - X)	n <sub>0</sub> (1 - X)/2		n <sub>0</sub> X	n <sub>0</sub> (3 - X)/2

n<sub>0</sub> : nombre de mole initiale de SO<sub>2</sub>

X : taux de conversion

$$\xi = \frac{n_{i0}X}{v_j} = n_0X \quad \text{: Avancement de réaction}$$

v<sub>i</sub> : Coefficient stœchiométrique de constituant i.

- Troisième étape : formation de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : La fabrication de l'acide sulfurique résulte de l'absorption de l'anhydride sulfurique SO<sub>3</sub> gazeux suivant la réaction :



SO<sub>3</sub> se dissolvant difficilement dans H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> est formé par augmentation de la concentration de solutions de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 98,5 % en donnant des oléums. L'acide commercial à 78, 96 ou 98 % est obtenu par dilution des oléums formés.

Les unités de production ont des capacités qui peuvent atteindre 2 500 t/jour.

### I.2.2. Matières premières :

La fabrication de l'acide sulfurique consomme environ 85% de la production mondiale de soufre élémentaire. D'une manière générale, les procédés actuels diffèrent dans les processus de conversion et d'absorption mais ils utilisent tous différentes voies pour obtenir le dioxyde de soufre. Ces voies dépendent tout naturellement des nombreuses possibilités pour obtenir des matières soufrées.

Soit de gisement sédimentaire desquels il est extrait par fusion, notamment par le procédé FRASH qui consiste à l'extraire à l'état fondu par l'air comprimé après dissolution par injection de vapeur d'eau surchauffée à 160°C sous une pression de 17 bars.

Soit de l'épuration du gaz naturel : Procédé CLAUS Par combustion de sulfure d'hydrogène (H<sub>2</sub>S) :



La combustion de H<sub>2</sub>S, très exothermique, est réalisée dans un four où l'apport d'oxygène est assuré par l'air atmosphérique. La formation d'eau de réaction nécessite ensuite un traitement des gaz identique à celui des gaz de décomposition d'acide, pour obtenir des gaz secs ne contenant plus que SO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> et O<sub>2</sub>.

Soit à partir de sulfures métalliques : Par grillage de sulfures métalliques comme la pyrite (sulfure de fer), la blende (sulfure de zinc), la galène (sulfure de plomb).

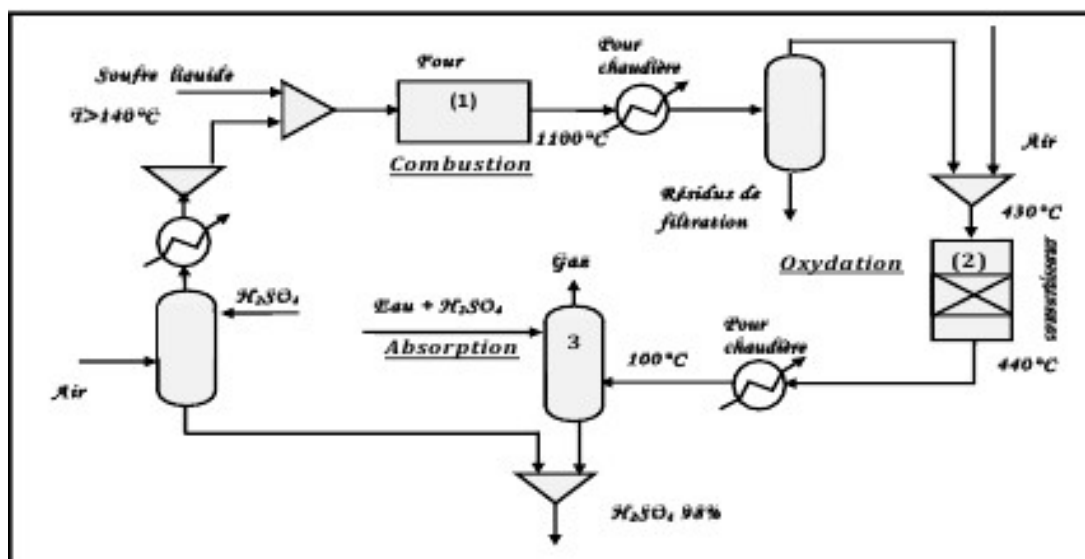


Les sulfures métalliques ont des teneurs en soufre variables : 50 % pour la pyrite (sulfure de fer), 30 % pour la blende (sulfure de zinc). Le grillage s'effectue à une température voisine de 800-1 000°C, fonction du type de sulfure et de sa composition.

### I.3. Description de l'unité de fabrication de l'acide sulfurique :

#### I.3.1.Schéma de fabrication à simple absorption :

Il s'agit d'un atelier d'acide sulfurique dans lequel l'absorption du  $\text{SO}_3$  dans l'acide sulfurique s'effectue dans un seul absorbeur.



**Figure (I.2) :** Procédé de fabrication de l'acide sulfurique à simple absorption.

#### I.3.2.Section fusion- filtration du soufre :

Cette section comporte :

- 1) Alimentation du soufre solide par bande transporteuse à partir du stockage avec addition de chaux pulvérulente pour neutralisation de l'acide résiduelle.
- 2) Fusion du soufre sous agitation à 140°C avec purge périodique des impuretés solide décantées
- 3) Filtration du soufre sur toiles
- 4) Stockage du soufre fondu et filtré avec maintien de la température à 140°C.

#### I.3.3.Section combustion et récupération de chaleur :

Une fois fondu et filtré, le soufre est pulvérisé dans une chambre de combustion dans laquelle est également introduit de l'air préalablement séché dans une colonne alimenté

par l'acide sulfurique de l'unité. L'air est en excès d'une part pour limiter à 1100°C la température atteinte au cours de la réaction (I.1) très exothermique et d'autre part pour fournir l'oxygène nécessaire à l'oxydation ultérieure réalisée lors de la réaction (I.2). A la sortie du four on obtient un gaz ayant une composition volumique de 12% en SO<sub>2</sub> et 10% en O<sub>2</sub>.

L'ensemble de récupération de chaleur permettant la production de vapeur 43 bars, surchauffée à 425°C et comprenant :

- Un économiseur refroidissant les gaz du convertisseur de 430°C à 180°C et réchauffant l'eau à 105°C prévenant du ballon de dégazage à 240°C.
- Une chaudière de récupération, en bout de four, dont les tubes de vaporisation produisent une vapeur saturée à 260°C.
- Un surchauffeur primaire refroidissant les gaz du 1er lit du convertisseur de 600°C à 430°C.
- Un surchauffeur secondaire, logé dans la chaudière de récupération et
- produisant la vapeur 43 bars à 425°C.

#### I.3.4. Section catalyse à simple contact : conversion de SO<sub>2</sub> en SO<sub>3</sub> :

Le gaz issu de la combustion du soufre contenant initialement 12 % de SO<sub>2</sub>, 10 % d'O<sub>2</sub> et 78% de N<sub>2</sub> (en volume). Le diagramme ci-après présente l'évolution du taux de conversion en fonction de la température et de la teneur en SO<sub>2</sub>. Pour une température normale d'entrée au convertisseur de 430°C, le diagramme montre que :

- Pour une réaction adiabatique (sans refroidissement), les taux de conversion théoriques maximale sont de l'ordre de 60 à 70% pour les gaz ayant une teneur en SO<sub>2</sub> allant de 8 à 12%.
- Pour une réaction isotherme (avec refroidissement interne du convertisseur le taux de conversion s'élève à 97-98% pour les valeurs précédentes des teneurs en SO<sub>2</sub>.

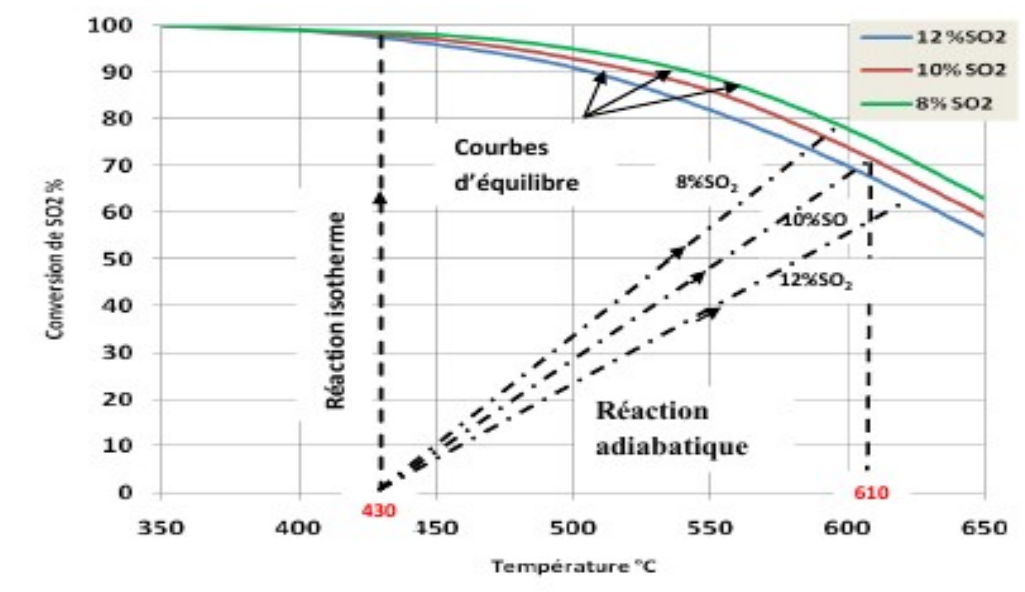


Figure (I.3) : courbe d'équilibre.

Donc pour obtenir un taux de conversion valable, il était impossible de réaliser un simple passage direct du gaz sur le catalyseur par suite de l'évolution de température. Il est donc nécessaire de concevoir le convertisseur avec 4 lits de catalyseur en général, entre lesquels le gaz en cours de réaction est sorti et refroidi.

Le catalyseur est constitué d'un support de grande porosité (Kieselguhr, gel de silice...) possédant une surface très importante sur laquelle est déposée la phase active : du pentoxyde de vanadium ( $V_2O_5$ ) dont la concentration varie de 5 à 10 % en masse.

- Les gaz doivent arriver à 430°C sur le 1er lit, l'amorçage de la réaction exothermique entraînant une montée en température jusqu'à un équilibre à 600°C correspondant à 60% du SO<sub>2</sub> converti en SO<sub>3</sub>.
- La poursuite de la conversion nécessite un refroidissement à 430°C avant introduction sur le 2ème lit où l'on atteint 84% de conversion. De même pour le 3ème lit où la conversion atteint 94 % et le 4ème où elle atteint 98 %. Le gaz en sortie du quatrième lit est envoyé vers l'économiseur où il est refroidi par l'eau d'alimentation de la chaudière.

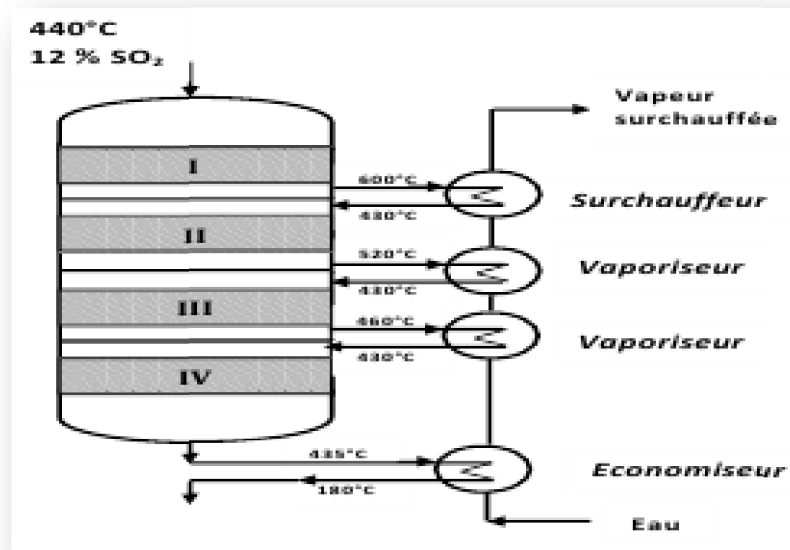


Figure (I.4) : convertisseur.

Tableau (I.3) : Caractéristique du gaz au niveau du convertisseur avec plus ou moins 5 °C :

Couches	Gamme de température	
	Entrée °C	Sortie °C
1	430	621
2	430	520
3	430	460
4	430	435

Le diagramme ci-dessous illustre le fonctionnement d'un convertisseur à 4 lits avec refroidissement intermédiaires assurant la vaporisation et la surchauffe de la vapeur d'eau ; cette technologie permet d'atteindre un taux de conversion global de 98% qui est généralement considéré comme insuffisant, car les 2% de SO<sub>2</sub> non convertis seront évacués à la cheminée après absorption et constituent une teneur inacceptable vis-à-vis des normes de pollution.

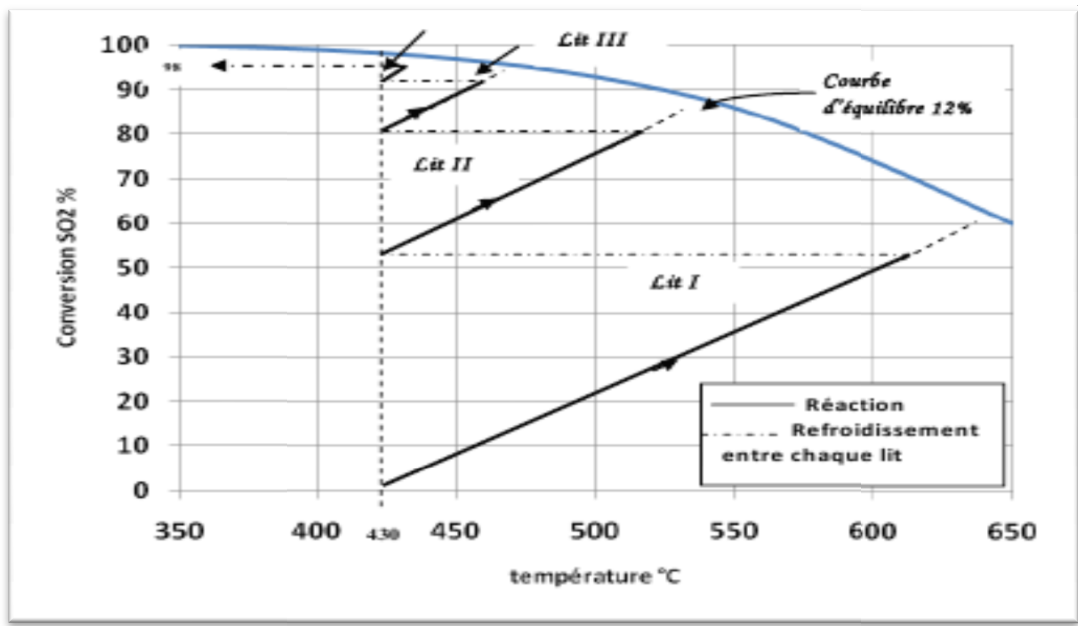


Figure (I.5) : courbe d'équilibre de conversion de SO<sub>2</sub>.

I.3.5. Section absorption, séchage et stockage :

- Dans un tour d'absorption l'anhydride sulfurique est absorbé dans l'acide par combinaison avec 1,5% d'eau résiduelle, ainsi que par dissolution simple dans l'acide sulfurique selon la réaction suivante :



Cette réaction s'accompagne d'un fort dégagement de chaleur (136 kJ/mol).

- Au sommet de l'absorbeur, sort le gaz résiduels SO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> et N<sub>2</sub> sont évacués à l'atmosphère par une cheminée
- A la base de l'absorbeur, sort un acide sulfurique concentré d'une pureté supérieur à 99,5% et à 100°C, qui est envoyé au stockage.

En théorie, l'absorption de SO<sub>3</sub> dans l'eau est très rapide et totale, mais en réalité, elle n'est pas complète pour la raison suivante : le dégagement de chaleur provoque la vaporisation d'une partie de l'eau, qui se combine avec SO<sub>3</sub> pour former H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à l'état vapeur.

Cet acide, du fait de sa faible pression de vapeur, se condense sous forme de très fines gouttelettes qui restent en suspension dans le courant gazeux et ne sont pas piégées dans l'eau.

En pratique, l'absorption de  $\text{SO}_3$  est réalisée dans l'acide sulfurique concentré (97,5 à 99 % en masse), à une température de 70 à 100°C. Le débit d'acide d'absorption doit être suffisant pour que la concentration en pied de colonne d'absorption ne dépasse pas 99,5 %.

- L'air atmosphérique est séché dans la tour de séchage par l'arrosage d'acide sulfurique fort. L'air sec est aspiré par une turbosoufflante pour être envoyé au four comme air de combustion.

# **CHAPITRE II:** **généralité sur les réacteurs**

## II. Introduction :

Le génie des procédés peut être défini comme la science pour l'ingénieur dont l'objet est la mise en œuvre optimale des procédés de transformation physico-chimique et/ou biologique des matières premières en produits fonctionnels. L'une des branches importantes du génie des procédés est le génie de la réaction chimique, qui s'intéresse aux méthodes de mise en œuvre rationnelle des transformations chimiques et en particulier aux appareils dans les quels sont conduites les réactions : les réacteurs chimiques. Même si le réacteur ne représente qu'une part modeste de l'investissement dans un procédé industriel, son fonctionnement conditionne en grande partie les installations placées en amont (préparation des charges de réactif, choix des conditions de température et de pression) et les installations situées en aval (dispositifs de séparation des produits notamment). Une amélioration du rendement du réacteur de quelques unités peut donc se traduire par un abaissement notable des coûts d'investissement et des consommations de matière et d'énergie. En ce sens, on peut dire que le réacteur est véritablement le cœur du procédé, qui requiert toute l'attention de l'ingénieur.

La figure (II.1) indique, sous forme d'un schéma systémique, les principaux facteurs gouvernant le fonctionnement d'un réacteur chimique. Elle est suffisamment explicite pour qu'un long commentaire soit inutile. L'objet du génie de la réaction chimique est d'étudier les interactions entre ces facteurs.

Différents problèmes peuvent se poser à l'ingénieur :

- concevoir un réacteur assurant une production industrielle de spécifications données, à partir d'une transformation chimique reconnue possible au laboratoire.
- conduire de manière optimale une opération discontinue.
- transposer une opération discontinue en opération continue.
- définir des critères d'extrapolation permettant le changement d'échelle.
- optimiser un réacteur existant, porter un diagnostic sur son fonctionnement, l'automatiser.
- assurer prioritairement la protection de l'environnement et la sûreté de fonctionnement par une maîtrise des conditions de réaction.

Cette liste n'est évidemment pas limitative. Dans chaque cas se posent les questions : de quelles données a-t-on besoin ? Quelles expériences de laboratoire, quels essais industriels faut-il faire ? Réciproquement, le chercheur qui s'intéresse à la connaissance fondamentale d'une réaction doit s'interroger sur le choix du réacteur et des conditions expérimentales propres à fournir l'information désirée : par exemple, comment mesurer une vitesse de

réaction sans être gêné par les phénomènes de transfert de matière et de chaleur concomitants?

Telles sont quelques-unes des questions auxquelles se propose de répondre le génie de la réaction chimique. La plupart d'entre elles nécessitent l'établissement d'un modèle mathématique du réacteur chimique, bien adapté à l'objectif visé. Dans le présent article, nous nous proposons de passer en revue les principes de base qui président au fonctionnement des réacteurs et à l'établissement de tels modèles. Notre but est essentiellement de comprendre et d'analyser les phénomènes. Comme nous le verrons, cette démarche est déjà suffisante pour résoudre un grand nombre de problèmes rencontrés dans la pratique industrielle.

Signalons, pour terminer cette introduction, que le génie de la réaction chimique ne s'applique pas seulement dans les industries de transformation, mais partout où la matière se transforme, par exemple dans les écosystèmes ou les systèmes vivants : l'atmosphère, un lac, une cellule, un sol contaminé sont des réacteurs chimiques.

Les méthodes générales présentées dans cet article sont donc également applicables aux bioréacteurs, moyennant la prise en compte des spécificités des transformations biologique.

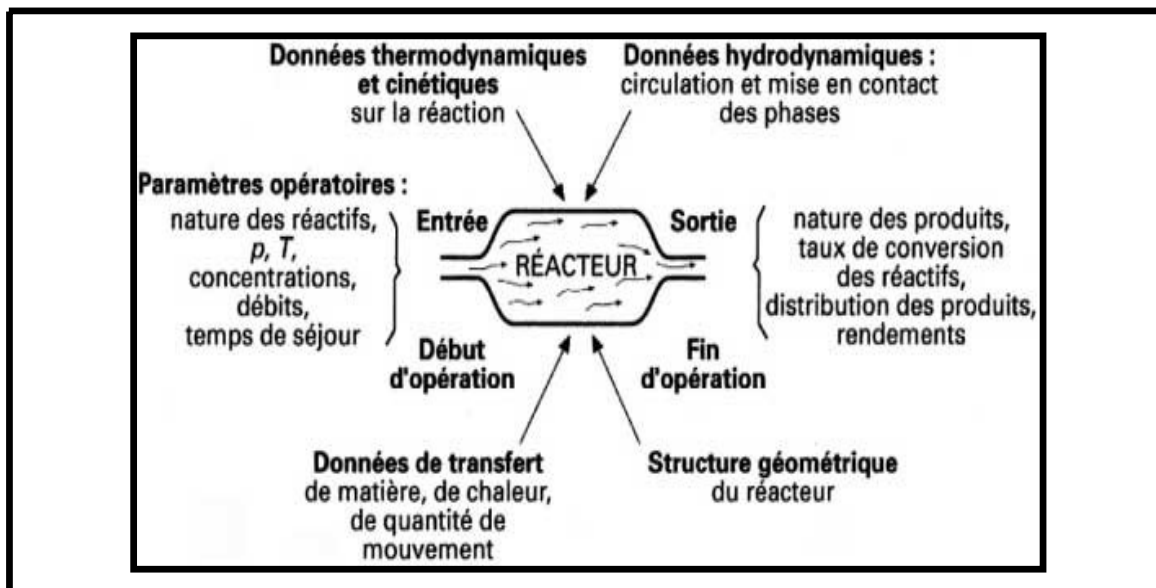


Figure (II.1) : facteur gouvernant le fonctionnement d'un réacteur chimique.

**II.1. Classification des réacteurs chimiques :**

Le tableau (II.1) rassemble des éléments de classification des réacteurs chimiques. La combinaison des divers régimes, des modes de mise au contact des phases en présence, ainsi que l'association de zones à régime d'écoulement défini permettent de classer la plupart des réacteurs industriels :

**Tableau (II.1) : Classification des réacteurs chimiques**

Critère	Type de réacteur	Exemples industriels
<b>Circulation du mélange réactionnel</b>	Réacteur fermé (pas d'échange de matière avec l'extérieur)	Polymérisations en discontinu, chimie fine
	Réacteur semi-fermé (une partie de la charge est ajoutée ou extraite en cours d'opération.)	Chlorations organiques de produits en faible tonnage Chimie de spécialité. Formulations.
	Réacteur ouvert (la charge circule dans le réacteur.)	Synthèses et traitements des intermédiaires pétrochimiques de gros tonnage.
<b>Évolution dans le temps</b>	Fonctionnement en régime transitoire.	Opérations discontinues Démarrage des réacteurs continus
	Fonctionnement en régime permanent.	Marche continue des réacteurs ouverts
<b>Degré de mélange des substances en réaction (cas extrêmes)</b>	Réacteur parfaitement agité (composition uniforme, mélange parfait)	Sulfonations, nitrations, polymérisations.
	Réacteur en écoulement piston (progression de la charge en bloc sans mélange entre tranches successives)	Réacteurs catalytiques tubulaires à lit fixe Réacteurs tubulaires homogènes en régime turbulent
<b>Mise au contact des phases</b>	à cocourant	Hydrodésulfuration catalytique
	à contre-courant	Absorption réactive d'un gaz dans un réacteur ruissellement. Dépollution
	à courants croisés	Combustion du charbon sur sole à bande transporteuse.

## II.2. Stœchiométrie : Bilans de matière dans les réacteurs idéaux :

### II.2.1 Composition d'un milieu en évolution :

Considérons une phase dans laquelle a lieu une transformation chimique. L'état de cette phase est défini lorsqu'on connaît la pression  $P$ , la température  $T$  et la composition chimique en tous points. Nous désignerons par  $A_1, A_2, \dots, A_j, \dots, A_s$  les constituants chimiques (dits actifs) qui participent aux réactions. Il peut aussi y avoir des inertes, qui n'y participent pas (indice  $I$ ).

#### II.2.1.1 Système fermé :

Dans un tel système, c'est-à-dire dans une masse donnée de matière qui ne subit aucun échange avec l'extérieur, la composition peut être repérée par :

- Le nombre  $n_j$  de moles des constituants  $A_j$ , ou leur masse  $m_j = n_j M_j$ ,  $M_j$  étant la masse molaire du constituant  $A_j$ .
- La concentration molaire volumique  $C_j = n_j / V$  des constituants  $A_j$ ,  $V$  étant le volume instantané de la phase (qui peut varier).
- Le titre molaire vrai  $X_j = n_j / n$  des constituants,  $n$  étant le nombre total de moles présentes dans la phase (actifs et inertes compris).

D'autres grandeurs peuvent être définies, telles que :

- Les concentrations molaires massiques (nombre de moles par unité de masse) ;
- Les masses volumiques partielles  $\rho_j = m_j / V$  ;
- Les titres massiques  $w_j = m_j / m$  ( $m$  étant la masse totale de la phase).

En génie de la réaction chimique, on raisonne essentiellement en termes de grandeurs molaires, étant donné que les réactions chimiques sont des phénomènes qui mettent en jeu des échanges et des transformations de molécules. Par contre, dans les problèmes de mécanique des fluides ou d'hydrodynamique, où la réaction chimique se superpose à l'écoulement (aérothermochimie, combustion), il est d'usage de raisonner sur des grandeurs massiques. Le passage d'un système à l'autre se fait sans difficulté à partir des définitions. Il est commode de rapporter l'évolution de la phase réactionnelle à un état de référence (indice zéro), choisi arbitrairement, sous la pression  $P_0$ , à la température  $T_0$ , et où les nombres de moles sont  $n_{j0}$  (actifs) et  $n_I$  (inertes, invariables par définition). Le nombre de moles total des actifs  $n_a$  jouera

un rôle particulier dans la suite. L'état de référence peut être l'état initial de la phase, mais cela n'est pas obligatoire et il peut être choisi, comme en thermodynamique, dans des conditions physiques où la phase ne se trouvera effectivement jamais (par exemple, conditions de Température et Pression Normales, dites TPN). On peut alors introduire des pseudo-titres molaires partiels  $y_j = n_j / n_0$  ne tenant pas compte de la variation du nombre total de moles due aux réactions et de la présence des inertes. L'intérêt de ces pseudo-titres apparaîtra plus loin. Une autre grandeur intéressante en phase gazeuse est le rapport  $I = n_I / n_0$  des inertes aux actifs dans l'état de référence.

### II.2.1.2 Système ouvert en écoulement convectif :

Dans un système ouvert en écoulement convectif traversant un réacteur fixe, on peut toujours parler du nombre de moles  $n_j$  et du volume de phase réactive  $V$  présents à un instant donné dans le réacteur, mais ces notions sont insuffisantes puisque la phase défile continuellement à travers l'appareil (à moins, bien sûr, de suivre par la pensée une masse donnée de matière lors de sa traversée). Il faut y adjoindre de nouveaux concepts :

- Les flux ou débits molaires  $F_j$  ou  $F_I$ , c'est-à-dire le nombre de moles de  $A_j$  ou d'inertes traversant une surface fixe donnée par unité de temps.

Le débit volumique  $q$ , volume de phase traversant une surface fixe par unité de temps là encore, on peut faire intervenir des grandeurs massiques :

- Le débit massique total de la phase  $q_m = \rho q$  (avec  $\rho$  masse volumique), qui a l'avantage d'être conservatif en régime permanent ;
- Le débit massique de chaque constituant  $q_{mj} = \rho_j q$ , etc.

On introduit aussi quelquefois le débit massique spécifique par unité de section droite du réacteur ( $G$  pour une phase gazeuse,  $L$  pour une phase liquide). Par contre, que la phase réactive soit fermée ou en écoulement convectif, sa composition peut toujours être caractérisée par les mêmes grandeurs intrinsèques que sont les concentrations  $C_j$  et titres  $X_j$  ou pseudo-titres  $y_j$ , qui sont liées à la composition locale et instantanée du milieu. Comme dans le cas des systèmes fermés, il est commode de repérer l'évolution du système réactif en écoulement à partir d'un état de référence où les conditions physiques ( $P_0, T_0$ ) et les débits  $F_{j0}, F_I, q_0 \dots$  sont spécifiés.

## II.2.2 Stœchiométrie et avancement des réactions :

La stœchiométrie permet de déterminer les proportions suivant lesquelles les éléments ou les composés réagissent les uns sur les autres. Elle se traduit par l'écriture d'équations de réactions chimiques qui indiquent combien de moles de réactifs disparaissent lorsqu'un nombre donné de moles de produits est formé. Ces équations ne traduisent donc en principe que des bilans de matière et non pas des mécanismes réactionnels.

### II.2.2.1 Transformations à stœchiométrie unique,

$A_j$  étant les constituants actifs de la réaction, nous conviendrons de noter l'équation stœchiométrique :  $\sum_j \nu_j A_j = 0$  ..... (II.1)

$\nu_j$  sont les coefficients stœchiométriques, positifs pour les produits et négatifs pour les réactifs.

#### II.2.2.1.1 Système fermé :

La stœchiométrie impose des relations entre les nombres de moles qui ont disparu et de celles qui sont apparues du fait de la réaction chimique. En prenant pour origine l'état de référence, on introduit l'avancement ( $\xi$ ) tel que le nombre de moles  $n_j$  à un moment donné de l'évolution du système est relié au nombre  $n_{j0}$  dans l'état de référence par :

$$n_j = n_{j0} + \nu_j \xi \dots \dots \dots (II.2)$$

L'inconvénient de cette notation, pour l'ingénieur, est que  $\xi$  a une dimension qui dépend de la quantité initiale de réactifs. Suivant les cas, il est commode de norme  $\xi$  de différentes manières.

- Par le nombre initial de moles de constituants actifs dans l'état de référence : on définit ainsi un avancement normalisé

$$X = \xi/n_0 \quad \text{tel que :} \quad n_j = n_{j0} + \nu_j n_0 X \dots \dots \dots (II.3)$$

On obtient des équations très symétriques. L'avancement normalisé  $X$  est un nombre sans dimension (généralement compris entre 0 et 1) qui n'est attaché à aucun constituant particulier. Cette notation est conseillée lorsque l'on traite des problèmes avec de nombreux constituants.

En se rapportant à un constituant-clé : il est fréquent, dans la pratique, que l'un des constituants  $A_j$  joue un rôle particulier, par exemple s'il s'agit d'un réactif cher dont on désire suivre le taux de conversion  $X_j$ . On choisit alors ce taux de conversion comme mesure de l'avancement.

**Remarque :** si la réaction se fait à partir d'un réactif unique :  $A \rightarrow \text{produits}$ , le taux de conversion ( $X_A$ ) tel que :  $n_A = n_{A0}(1 - X_A)$  .....(II.4)

Se confond avec l'avancement normalisé  $X$  puisque  $n_0 = n_{A0}$ . C'est un autre avantage de cette dernière grandeur.

En se rapportant éventuellement à une autre norme, par exemple la masse totale de la phase réactionnelle  $m$  :

$$n_j = n_{j0} + v_j m X' \text{ .....(II.5)}$$

$X'$  se trouve ici avoir une dimension (mol par unité de masse). Le choix des normes est laissé à l'utilisateur en fonction de la commodité et de la nature du problème. Toutes ces mesures de l'avancement sont évidemment proportionnelles :

$$\xi = n_0 X = m X' = \frac{n_{10}}{-v_1} X_1 \text{ .....(II.6)}$$

**II.2.2.1.2 Système ouvert en régime permanent :**

Étant donné qu'il ne s'accumule pas de matière dans le système, les contraintes stœchiométriques s'appliquent aux débits molaires des constituants à l'entrée (indice E) et à la sortie (indice S). Partant d'un état de référence en amont, on peut écrire en tout point de l'écoulement permanent (figure 2) :

$$F_j = F_{j0} + v_j F_0 X \text{ .....(II.7)}$$

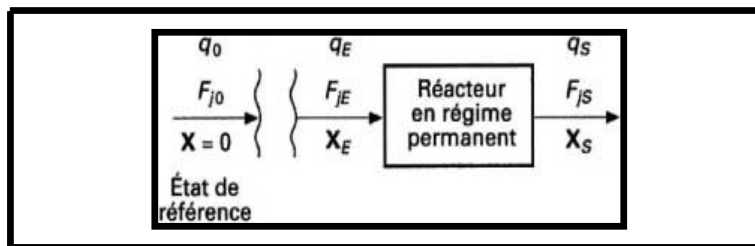


Figure (II.2) : avancement d'une réaction dans un réacteur en régime permanent

En particulier, si à l'entrée du réacteur  $X = X_E$  et à la sortie  $X = X_S$  :

$$F_{jS} = F_{jE} + v_j F_0 (X_S - X_E) \dots \dots \dots (II.8)$$

Avec :  $F_0 = \sum_j F_{j0}$

On voit que les définitions du paragraphe (2.2.1.1), applicables aux systèmes fermés, sont transposables aux systèmes ouverts en régime permanent à condition de substituer les débits molaires  $F_j$  aux nombres de moles  $n_j$ .

### II.2.2.1.3 Système ouvert en régime transitoire :

On ne peut plus relier les débits d'entrée et de sortie des divers constituants au moyen d'un paramètre d'avancement. En effet, l'écart entre les deux débits peut être attribué, a priori, à deux causes indépendantes : la consommation/production par la réaction chimique et l'accumulation de matière dans le réacteur. Il n'y a donc pas de contrainte stœchiométrique obligatoire entre les valeurs de ces écarts. Sauf exception, où l'on peut effectivement suivre par la pensée l'évolution d'une masse donnée de matière, il est donc impossible de recourir ici à la notion d'avancement et les bilans de matière doivent être écrits pour chaque constituant.

### II.2.2.2. Volume réactionnel. Débit volumique. Concentrations et pressions partielles :

La connaissance des nombres de moles (système fermé) ou des débits molaires (système ouvert en régime permanent), jointe à l'équation d'état qui relie pression, volume, température et composition chimique, permet de calculer concentrations, pressions partielles, volume ou débit volumique à tout stade de l'évolution de la phase réactionnelle. Cependant, lorsque cette évolution est repérable au moyen de paramètres d'avancement, toutes ces grandeurs ont des expressions intéressantes en fonction des avancements. Nous raisonnerons dorénavant avec les avancements normalisés  $X$  mais le lecteur établira sans peine des relations analogues avec les autres paramètres d'avancement.

#### II.2.2.2.1 Phase gazeuse fermée :

Traitons d'abord le cas d'une réaction simple dans un mélange gazeux parfait comportant  $n_I$  moles d'inertes : À un instant donné où la pression est  $P$  et la température  $T$ , le volume du gaz est :

$$V = \frac{RT}{P} [n_I + n_0 + n_0 X \sum_j v_j] \dots \dots \dots (II.9)$$

Avec : R constante molaire des gaz,

Volume que nous noterons, en posant  $\sum_j v_j = \Delta v$ , différence entre le nombre de moles de produits et le nombre de moles de réactifs :

$$V = \frac{RT}{P} [n_j + n_0(1 + X\Delta v)] \dots \dots \dots (II.10)$$

Dans l'état de référence, le volume est  $V_0$  tel que :

$$V_0 = \frac{RT_0}{P_0} (n_j + n_0) \dots \dots \dots (II.11)$$

Posons :

$$\beta = \frac{TP_0}{PT_0} = \text{facteur de dilatation physique.}$$

$$I = \frac{n_I}{n_o} = \text{rapport d'inertes.}$$

$$\alpha = \frac{\Delta v}{1+I} = \text{facteur de dilatation chimique.}$$

En faisant le rapport des expressions (II.10) et (II.11), nous obtenons :

$$V = \beta V_0(1 + \alpha X) \dots \dots \dots (II.12)$$

Le volume varie sous l'influence des conditions physiques ( $\beta$ ) et de l'avancement de la réaction ( $X$ ) d'autant plus que la réaction consomme ou produit des molécules gazeuses et qu'il y a moins d'inertes ( $\alpha$ ).

À partir des relations (II.3) et (II.12), il est facile d'obtenir l'expression des concentrations :

$$C_j = \frac{n_j}{V} = C_0 \frac{y_{j0} + v_j X}{\beta(1 + \alpha X)} \dots \dots \dots (II.13)$$

Pressions partielles s'obtient à partir de la pression totale en écrivant qu'elles sont dans le rapport des nombres de moles :

$$P_j = P \frac{n_{j0} + v_j n_0 X}{n_I + n_0(1 + X\Delta v)} = P \frac{y_{j0} + v_j X}{1 + I + X\Delta v} = \frac{P}{1 + I} \frac{y_{j0} + v_j X}{1 + \alpha X} \dots \dots \dots (II.14)$$

La pression partielle des inertes est :

$$P_I = P \frac{I}{(1 + I)(1 + \alpha X)} \dots \dots \dots (II.15)$$

II. 2.2.2.2 Phase gazeuse en écoulement permanent :

Du fait du changement des conditions physiques (T et P) et de la progression de la réaction, le débit volumique de la phase gazeuse varie. Nous pouvons calquer mot à mot le raisonnement du paragraphe précédent en observant que l'équation d'état du gaz parfait s'écrit  $PV = nRT$  en système fermé, mais aussi  $Pq = FRT$  en système ouvert permanent, de sorte qu'il suffit de remplacer V par q,  $n_j$  par  $F_j$  et  $n_I$  par  $F_I$  dans le traitement pour parvenir à des résultats absolument analogues. Par exemple, le débit volumique q varie de point en point selon :

$$q = \beta q_0(1 + \alpha X) \dots \dots \dots (II.16)$$

II. 2.2.2.3 Phase liquide ou phase condensée :

Lorsqu'on peut négliger les variations de densité de la phase en cours de réaction sous l'influence des variations de pression, de température, ou de composition chimique, le volume V (ou le débit volumique q) reste constant et la situation décrite dans les paragraphes précédents se simplifie. En particulier, les relations telles que (II.3), (II.7), (II.8) s'appliquent aussi aux concentrations :

$$C = C_0 + \nu_j C_0 X \dots \dots \dots (II.17)$$

II.2.3 Vitesses des réactions chimiques :II.2.3.1. Résumé des propriétés des vitesses de réaction :

Boudart a rassemblé les propriétés les plus importantes des vitesses en 5 propositions simples, valables dans la majorité des cas :

- 1) A température constante et pour une réaction irréversible, la vitesse est généralement une fonction décroissante de l'avancement X.
- 2) pour une réaction irréversible, on peut souvent mettre r sous la forme :  $r = kFC_j$  où k est une constante indépendante de la composition et F une fonction des concentrations ou pressions partielles.
- 3) K varie en fonction de T suivant la relation empirique D'Arrhenius  $K = A \exp \left[ -\frac{E}{RT} \right]$ , où E est l'énergie d'activation de la réaction et A le facteur de fréquence ;

4) En général, la fonction F peut s'écrire :

$$F = \prod_j C_j^{n_j} \dots\dots\dots (II.18)$$

Les ordres partiels  $n_j$  sont des nombres petits, souvent entiers, positifs ou négatifs, indépendants de T et de la composition dans un certain domaine.

5) Si la réaction est réversible (équilibrée) :

$$r = r_1 - r_2 \dots\dots\dots (II.19)$$

Ou :

$$r_1 = K_1 F_1 C_j \dots\dots\dots (II.20)$$

et

$$r_2 = K_2 F_2 C_j \dots\dots\dots (II.21)$$

### II.2.3.2. Débit de production ou de consommation chimique des constituants :

Considérons une transformation chimique décrite par un système de réaction  $\sum_j \nu_{ij} A_j = 0$ . Chaque réaction fonctionne avec sa propre vitesse  $r_i$ . Par définition, le débit de production chimique du constituant  $A_j$  du fait de la réaction  $i$  est  $\nu_{ij} r_i$ . Si  $\nu_{ij} < 0$ , ce débit est négatif et traduit en fait une consommation. Au total, toutes les réactions ayant lieu simultanément, le débit net de production de  $A_j$  est :

$$w_j = \sum_{i=1} \nu_{ij} r_i \dots\dots\dots (II.22)$$

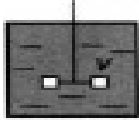
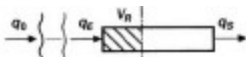
C'est, en fait, un débit spécifique rapporté à la même extensité (volume, masse...) que les  $r_i$ .

**Remarque :** en aucun cas, ce débit ne doit être noté  $dn_j / dt$ . Cette notation est strictement réservée au débit d'accumulation de  $A_j$  : dans un écoulement réactif en régime permanent,  $dn_j / dt = 0$  dans tout élément de volume fixe alors que  $w_j$  peut être différent de zéro.

**II.2.3.3. Remarque finale et récapitulation :**

Le tableau (II.2) récapitule les principales équations de bilan et équations caractéristiques.

**Tableau (II.2) : Réacteurs idéaux : équations de bilan, équations caractéristiques**

Type de réacteur idéal	Bilan des constituants	Équations caractéristiques (aux avancements)	Temps de passage	Débits volumiques
 <b>Réacteur fermé</b>	$\sum_j v_{ij} r_i = \frac{dn_i}{dt}$	$\frac{r_i}{n_0} = \frac{1}{V} \frac{dX_i}{dt}$	/	$V = \beta V_0 (1 + \sum_i \alpha_i X_i)$
$\begin{matrix} C_{j0} & C_{jE} & C_{jS} \\ F_{j0} & F_{jE} & F_{jS} \\ X_{i=0} & X_{iE} & X_{iS} \end{matrix}$ <b>Réacteur agité continu (R.P)</b>	$\sum_i v_{ij} r_{js} = \frac{F_{jS} - F_{jE}}{V_R}$	$\frac{r_{js}}{F_0} = \frac{X_{is} - X_{iE}}{V_R}$	$\begin{aligned} \tau &= \frac{V_R}{q_0} \\ &= C_0 \frac{X_{is} - X_{iE}}{r_{is}} \end{aligned}$	$q = \beta q_0 (1 + \sum_i \alpha_i X_i)$
 $\begin{matrix} C_{j0} & C_{jE} & C_j & C_{js} \\ F_{j0} & F_{jE} & F_j & F_{js} \\ X_{i=0} & X_{iE} & X_j & X_{js} \end{matrix}$ <b>Réacteur piston (R.P)</b>	$\sum_i v_{ij} r_i = \frac{dF_i}{dV_R}$	$\frac{r_i}{F_0} = \frac{dX_i}{dV_R}$	$\begin{aligned} \tau &= \frac{V_R}{q_0} \\ dV_R &= q_0 C_0 \frac{dX_i}{r_i} \end{aligned}$	

# **CHAPITRE III:**

## **modélisation et simulation**

### III.1. Analyse cinétique :

Le mécanisme de réaction tel que présenté dans l'équation a présenté des caractéristiques de réaction en chaîne. Gibney et Ferracid a rapporté sur l'oxydation photocatalysée de  $(\text{SO}_3^{2-})$  par (di- méthyle-glyoximato)  $((\text{SO}_3)_2)$ , et son (Cobalt (diméthyle-glyoximato)  $((\text{SO}_3)_2)$ ). Le travail a montré que la réaction [3][4] :



Est décrite comme une réaction en chaîne biomoléculaire irréversible. Plus loin des recherches sur les travaux d'Erikson et de Huie. La réaction comme réaction de second ordre avec constante de vitesse  $K = 0,3 \text{ mole / s}$  [5][6]. Morokuma et Mugurama ont joué calcul et déterminé la barrière énergétique et établi de manière concluante que la biomoléculaire irréversible la réaction ont :  $\Delta H_r = -25 \text{ kcal / mol}$  à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  [7]. Suivant aux résultats des travaux de Chénier cités ci-dessus, le expression de taux pour la formation et la production de l'acide sulfurique.

$$V = K[\text{SO}_3][\text{H}_2\text{O}] \dots \dots \dots \text{(III.2)}$$

D'après l'équation (III.1), la quantité de  $(\text{SO}_3)$  et d' $(\text{H}_2\text{O})$  qui ont réagi à tout moment (t) peut être présentée comme :

$$-V = k[C_A - C_{A0}][C_{B0} - C_{A0}X_A] \dots \dots \dots \text{(III.3)}$$

Où :

$C_{A0}$  = concentration initiale de  $\text{SO}_3$  (mole / volume)

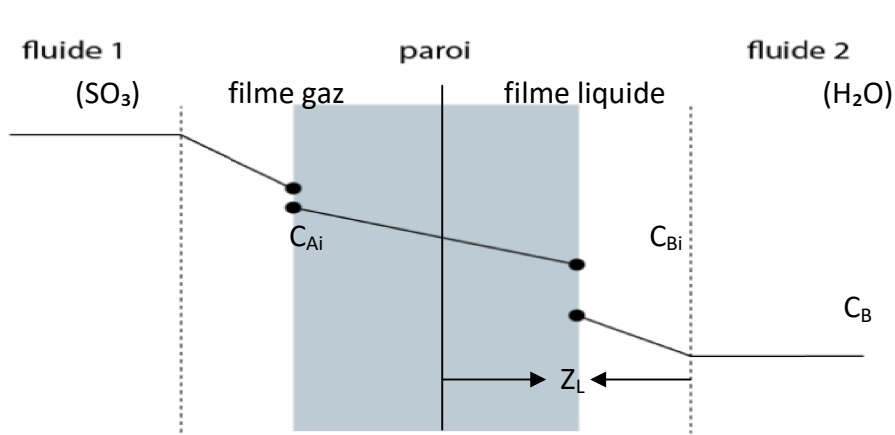
$C_{B0}$  = concentration initiale de  $\text{H}_2\text{O}$  (mole / volume)

$X_A$  = conversion fractionnée de  $\text{SO}_3$  (%)

$-V$  = la vitesse de disparition de  $\text{SO}_3$  (mole / volume/ temps)

Dans ce travail, l'expression de la vitesse ( $-V$ ) comme dans l'équation (III.3) sera être utilisé pour développer l'hypothèse d'un réacteur semi-batch, des réacteurs à cuve agitée et des réacteurs à écoulement piston avec inculcation du facteur de coefficient d'absorption comme recommandé dans les travaux de Van-Krevelen et Hoftyger[8][9]. Ceci est réalisé en

modifiant l'équation (III.3) comme commencé ci-dessous. Le profil de concentration hypothétique de l'absorption de trioxyde de soufre par la vapeur (H<sub>2</sub>O) est représentée dans la figure suivante :



**Figure III. 1 :** Absorption avec réaction chimique (théorie de Whitman).

Le trioxyde de soufre (A) est absorbé dans la vapeur d'eau (B) par diffusion .Par conséquent, la vitesse effective de réaction par absorption est définie par :

$$-V = r \frac{D_L}{Z_L} (C_{Ai} - C_{AL}) = rK_L(C_{Ai} - C_{AL}).....(III.4)$$

Invoquant les œuvres de Krevelen et Hoftzyer, le facteur (r) est lié à (CAi), (DL) et (KL) à la concentration de vapeur de l'eau (B) dans le liquide en vrac CBL et à la réaction de second ordre constante de vitesse (K) pour l'absorption de (SO3) dans une solution de vapeur[8][9]

Ainsi :

$$r = (KD_L C_{BL})^{1/2} / K_L ..... (III.5)$$

En substituant l'équation (III.5) à (III.4), on obtient :

$$-V = C_A C_{BL}^{1/2} K^{1/2} D_L^{1/2} .....(III.6)$$

Des rapports antérieurs montraient que la quantité de SO<sub>3</sub> (CA) et vapeur d'eau (CBL) ayant réagi dans une réaction de type biomoléculaire avec conversion (XA) est (CA0 XA). L'équation (III.6) peut donc être réécrite comme :

$$-V = K^{\frac{1}{2}} D_L^{\frac{1}{2}} (C_{B0} - C_{A0} X_A)^{\frac{1}{2}} (C_{A0} - C_{A0} X_A) = K^{\frac{1}{2}} D_L^{\frac{1}{2}} C_{A0}^{\frac{3}{2}} (m - X_A).....(III.7)$$

Où:

$m = C_{B0}/C_{A0}$  - le rapport molaire initial des réactifs

$-V$  = la vitesse de disparition de  $SO_3$

$K$  = constante de vitesse de réaction d'absorption.

$D_L$  = diffusivité en phase liquide de  $SO_3$ .

$K_L$  = coefficient global de transfert de masse en phase liquide

$r$  = rapport entre l'épaisseur effective du film pour l'absorption avec réaction chimique.

### III.2. Développement du modèle de performance

Afin de développer les équations de modèle de performance nécessaires pour l'utilisation dans ce travail, nous considérons le modèle de réacteur comme schématiquement présenté à la figure(III.2), notant qu'un non cas exothermique est à l'étude nécessitant ainsi l'utilisation de l'équation du bilan thermique.

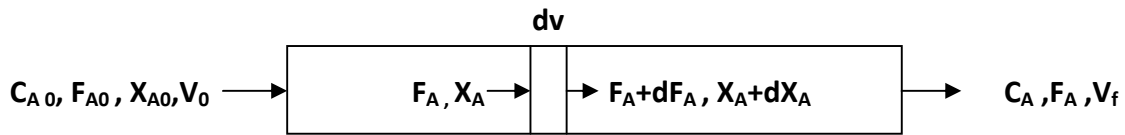


Figure III.2 : schéma d'un réacteur tubulaire (piston).

Considérant l'équation du bilan thermique sur l'élément de volume ( $dV_R$ ). L'équation du bilan thermique (III.8) est donnée par :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Taux de production de chaleur} \\ \text{Par réaction dans l'élément de} \\ \text{Volume} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Taux de chaleur écoulement} \\ \text{sur élément de volume} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{Taux d'évacuation de la} \\ \text{chaleur par transfert de} \\ \text{chaleur d'élément de volume} \end{array} \right\}$$

Pour un réacteur à piston, nous connaissons le taux d'accumulation de chaleur est zéro. Mais, débit de chaleur hors élément de volume =  $G_p C_p dT$  .....(III.9)

Taux d'évacuation de la chaleur par transfert de chaleur de l'élément de volume

$$=U(T - T_c)dA_t \dots\dots\dots(III.10)$$

Taux de production de chaleur par réaction dans l'élément de volume

$$= (-\Delta H_R)VdV_R \dots\dots\dots (III.11)$$

En remplaçant les équations (III.9) (III.10) et (III.11) par (III.8), on obtient :

$$(-\Delta H_R)Vd V_R = G_P C_P dT + U(T - T_c)dA_t \dots\dots\dots(III.12)$$

Où :

**U** = coefficient de transfert de chaleur global en (kJ / s.m<sup>2</sup>.K).

**T** = température du mélange réactionnel en (K).

**T<sub>c</sub>** = température du fluide de refroidissement en (K).

**dA<sub>t</sub>** = Surface de transfert de chaleur effective dans l'élément de volume en (m<sup>2</sup>).

**G<sub>p</sub>** = débit total de produit dans le réacteur en (kg / s).

**C<sub>p</sub>** = capacité thermique spécifique en (KJ / Kg.K).

- **ΔH<sub>R</sub>** = réaction de la chaleur de dissolution en (kJ / mole).

**dT** = Variation de température dans l'élément de volume en (K).

**T<sub>o</sub>** = température d'entrée en (K).

En mettant :

$$dA_t = \frac{4dV_R}{D_i} \dots\dots\dots(III.13)$$

Dans l'équation (III.12) donne :

$$\frac{4U(T-T_c)dV_R}{D_i} + G_P C_P dT = (-\Delta H_R)VdV_R \dots\dots\dots(III.14)$$

Réorganiser :

$$\left[ \frac{4U(T-T_c)}{D_i} + (-\Delta H_R)V \right] dV_R = G_P C_P dT \dots\dots\dots (III.15)$$

Rappeler que :

$$-V = \frac{dCA}{dt} = K^{\frac{1}{2}} D_L^{\frac{1}{2}} C_{A0}^{\frac{3}{2}} (m - X_A)^{\frac{1}{2}} (1 - X_A) \dots\dots\dots(III.16)$$

Donc :

$$\frac{dV_R}{dT} = f(V_R, T) = G_P C_P / \left[ \frac{4U(T-T_c)}{D_i} + (-\Delta H_R) K^2 D_L^{\frac{1}{2}} C_{A0}^{\frac{3}{2}} (m - X_A)^{\frac{1}{2}} (1 - X_A) \right] \dots\dots (III.17)$$

L'intégration de l'équation (III.17) à l'aide de la méthode du gril Runge-Kutta (ordre 4) (Stroud, 1986) donne :

$$V_R = V_{R0} + \Delta V_{R0} \dots\dots\dots (III.18)$$

Où :

$$V_{R0} = 0 \dots\dots\dots(III.19)$$

$$V_R = \Delta V_{R0} = \frac{1}{6} (K_1 + 2K_2 + 2K_3 + K_4) \dots\dots\dots (III.20)$$

$$\left. \begin{aligned} K_1 &= \Delta T f(V_{R0}, T_0) = T(V_{R0}). \\ K_2 &= \Delta T f(T_0 + \frac{1}{2} \Delta T, V_{R0} + \frac{1}{2} K_1) \\ K_3 &= \Delta T f(T_0 + \frac{1}{2} \Delta T, V_{R0} + \frac{1}{2} K_2). \\ K_4 &= \Delta T f(T_0 + \Delta T, V_{R0} + K_3). \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (III.21)$$

Où :

$$\Delta T = T_1 - T_0 = T_2 - T_1 = T_3 - T_2 = \dots\dots\dots = T_n - T_{n-1} = \text{constant}$$

**III.2.1. La longueur du réacteur :**

De la relation suivent :

$$V_R = \pi R^2 L_R \dots\dots\dots (III.22)$$

La combinaison des équations (III22) et (III.20) donne :

$$L_R = \frac{V_R}{\pi R^2} = \left[ \frac{1}{6} (K_1 + 2K_2 + 2K_3 + K_4) \right] \dots\dots\dots(III.23)$$

Où :

$$\pi = \text{constant} = 22/7$$

R= rayon du réacteur (m)

**III.2.2 Espace-temps:**

L'espace-temps (Ts) pour une conversion donnée est souvent utilisé comme mesure de la performance d'un réacteur à flux. Il est obtenu Ainsi :

$$T_S = \frac{V_R}{V_0} = \left[ \frac{1}{6} (K_1 + 2K_2 + 2K_3 + K_4) \right] / V_0 \dots\dots\dots (III.24)$$

L'espace-temps ( $T_S$ ) mesuré en unité de temps (heure ou seconde) est le temps nécessaire pour traiter un volume d'alimentation du réacteur mesurée à des conditions spécifiques.

### III.2.3. La vitesse spatiale :

La vitesse spatiale ( $V_S$ ) comme l'espace-temps est aussi une bonne mesure de performance des réacteurs à écoulement. C'est l'inverse de l'espace-temps, c'est-à-dire :

$$V_S = \frac{1}{T_S} = \frac{V_0}{V_R} = \frac{F_{A0}}{C_{A0}V_R} = V_0 / \left[ \frac{1}{6} (K_1 + 2K_2 + 2K_3 + K_4) \right] \dots\dots\dots (III.25)$$

La vitesse spatiale est le nombre de volumes d'alimentation du réacteur à condition spécifiée qui peut être traitée en unité de temps, où :

$V_0$  = débit volumique ( $m^3 / s$ )

$F_{A0}$  = débit molaire de ( $SO_3$ ) dans le réacteur (moles / s)

$C_{A0}$  = concentration initiale de ( $SO_3$ )

### III.2.4. Production de chaleur par volume de réacteur :

La chaleur générée par volume de réacteur est obtenue à partir de relation suivante :

$$Rq = (-\Delta H_R) F_{A0} X_A / V_R \dots\dots\dots (III.26)$$

On met l'équation (III.19) dans l'équation (III.25) donne :

$$Rq = (-\Delta H_R) F_{A0} X_A / \left[ \frac{1}{6} (K_1 + 2K_2 + 2K_3 + K_4) \right] \dots\dots\dots (III.27)$$

Où :

$X_A$  = le taux de conversion de ( $SO_3$ )

### III.2.5. Chute de pression sur la longueur du réacteur

La perte de charge ( $\Delta P$ ) correspondant au débit conçu. Le taux est souvent relativement faible et n'impose généralement limitation sérieuse des conditions de fonctionnement. La chute de la pression doit bien sûr être calculée dans le cadre de la performance.

Seulement pour les gaz, à basse pression ou en cas de forte viscosité (exemple: les polymères) la chute de pression est-elle susceptible d'avoir un influence majeure sur la performance, nous avons [10] [11] :

$$\Delta P = 8J_h L_R \rho V^2 / 2D_i \dots\dots\dots (III.29)$$

Où :

$$J_h = \text{facteur de frottement} = 0,027 / (N_{RE})^{0,2} \dots\dots\dots (III.30)$$

$L_R$  = longueur du réacteur (m)

$D_i$  = Diamètre du réacteur (m)

$\rho$  = Densité du mélange réactionnel (kg / m<sup>3</sup>)

$V$  = Vitesse linéaire du mélange réactionnel (m / s)

$$N_{RE} = G D_i / \mu \dots\dots\dots (III.31)$$

Où :

$G$  = débit massique (kg / temps)

$\mu$  = Viscosité du mélange (kg / sm)

$$G = G_p / S_i \dots\dots\dots (III.32)$$

Où :

$$S_i = \pi D_i^2 / 4 \dots\dots\dots (III.33)$$

$G_p$  = débit total de produit dans le réacteur (kg / sec)

$S_i$  = surface d'écoulement en coupe transversale à l'intérieur du réacteur (m<sup>2</sup>)

### III.3. RÉSULTATS ET DISCUSSION

#### III.3.1. RÉSULTATS DU CALCUL

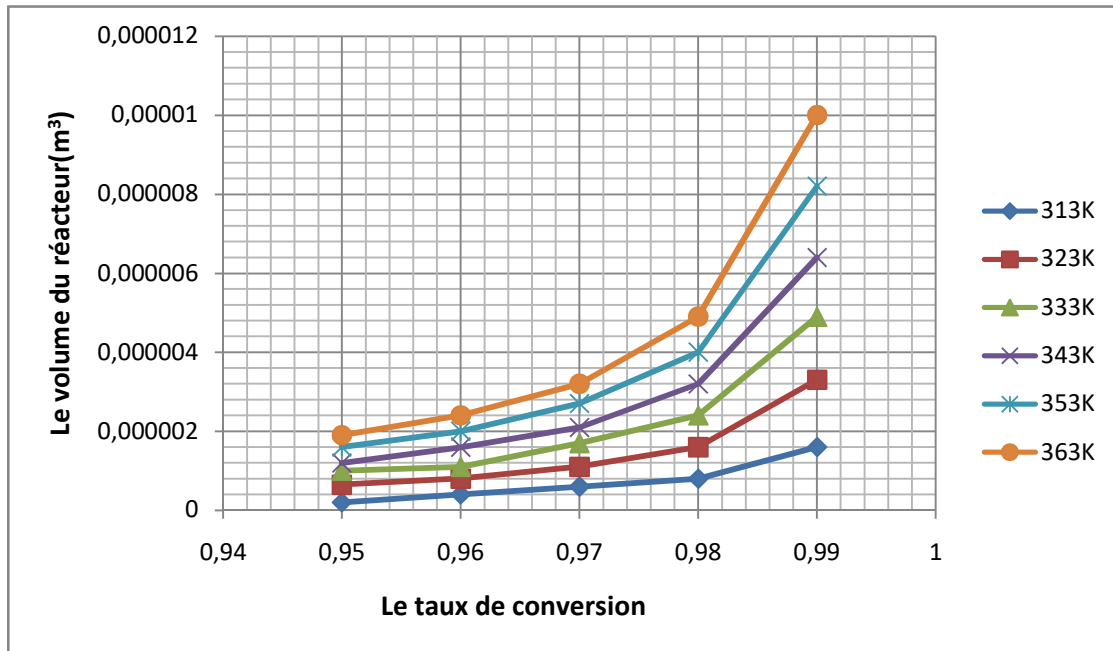
Réacteurs industriels pour la production d'acide sulfurique sur une plage de temps de réaction  $t = 60$  à  $1800$  s, degré de conversion  $X_A = 0,95$  à  $0,99$  et température de fonctionnement  $T = 313$  à  $363K$  ont été étudiés et conçus. Les réacteurs ont une capacité de  $(1,389 \times 10^3 \text{ kg / h})$  d'acide sulfurique. Ces réacteurs ont été conçus avec hastelloy car il possède d'excellentes propriétés de résistance à la corrosion et à l'acide sulfurique.

Les modèles de performance des réacteurs développés au chapitre trois ont été simulés à l'aide de MATLAB R2007b. Les résultats fournis informations concernant les paramètres des réacteurs fonctionnels, à savoir: le volume du réacteur et le taux de génération de chaleur par unité de volume des réacteurs continus et du réacteur semi-continu.

La longueur, le temps et la vitesse spatiale du réacteur pour les réacteurs continus, tandis que la hauteur du réacteur était obtenue pour les réacteurs à cuve sous agitation continue et le réacteur semi-continu. De même, on a également obtenu des informations sur la perte de charge dans le réacteur à écoulement piston dont le diamètre ( $D_i$ ) variait de  $0,02$  à  $0,1$  m. Des échangeurs de chaleur appropriés ont également été conçus pour les réacteurs isothermes et le

réacteur semi-continu afin d'éliminer la chaleur de réaction occasionnée au cours du processus.

Le but de cette section est de présenter et de discuter les résultats des types des réacteurs et des échangeurs de chaleur et de comparer leurs performances, les paramètres fonctionnels des réacteurs et les échangeurs de chaleur sont présentés dans les annexes. Les résultats ont montré que le volume de réacteur dépend de la température de fonctionnement ( $T$ ) et du taux de conversion ( $X_A$ ). Le volume du réacteur tendrait à l'infini à 100% de conversion, la variation du volume du réacteur, résultant de l'addition de trioxyde de soufre ( $SO_3$ ) dans l'eau avec le temps de réaction, la température de fonctionnement et le taux de conversion, est illustrée aux figures (III.3 et III.4).



**Figure III.3:** La variation du volume du réacteur ( $V_R$ ) en fonction de taux de conversion ( $X_A$ ) pour Un PFR non-isotherme

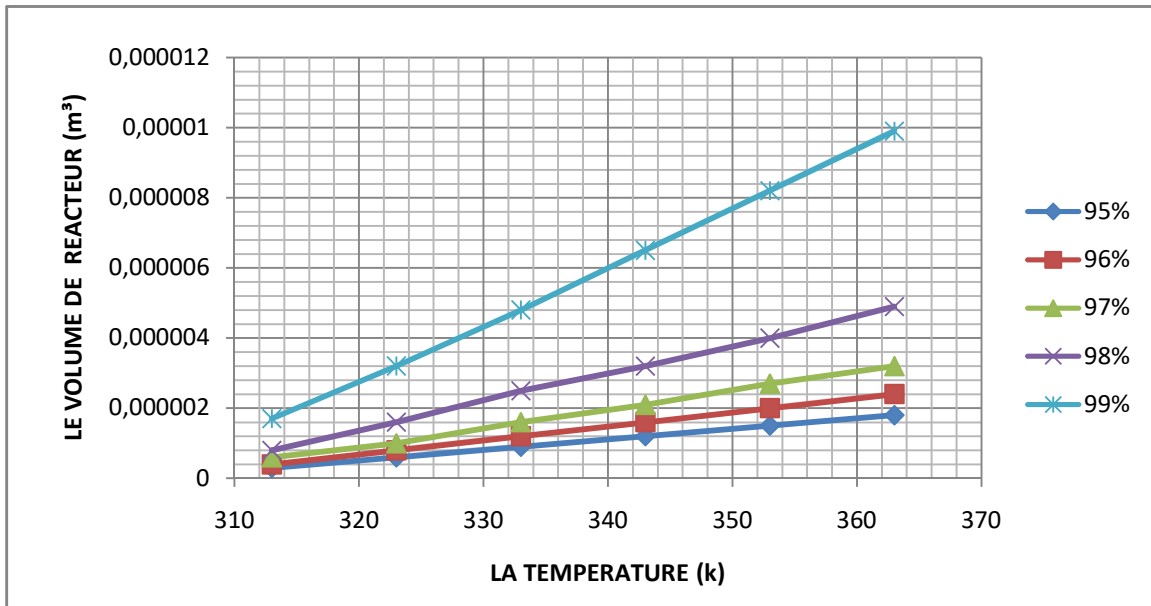


Figure III.4 : La variation du volume du réacteur ( $V_R$ ) en fonction de la température ( $T$ ) pour un PFR non-isotherme

A partir des résultats, il a été observé que le volume des réacteurs augmente avec le temps de réaction et le degré de conversion, et diminue avec la température de fonctionnement.

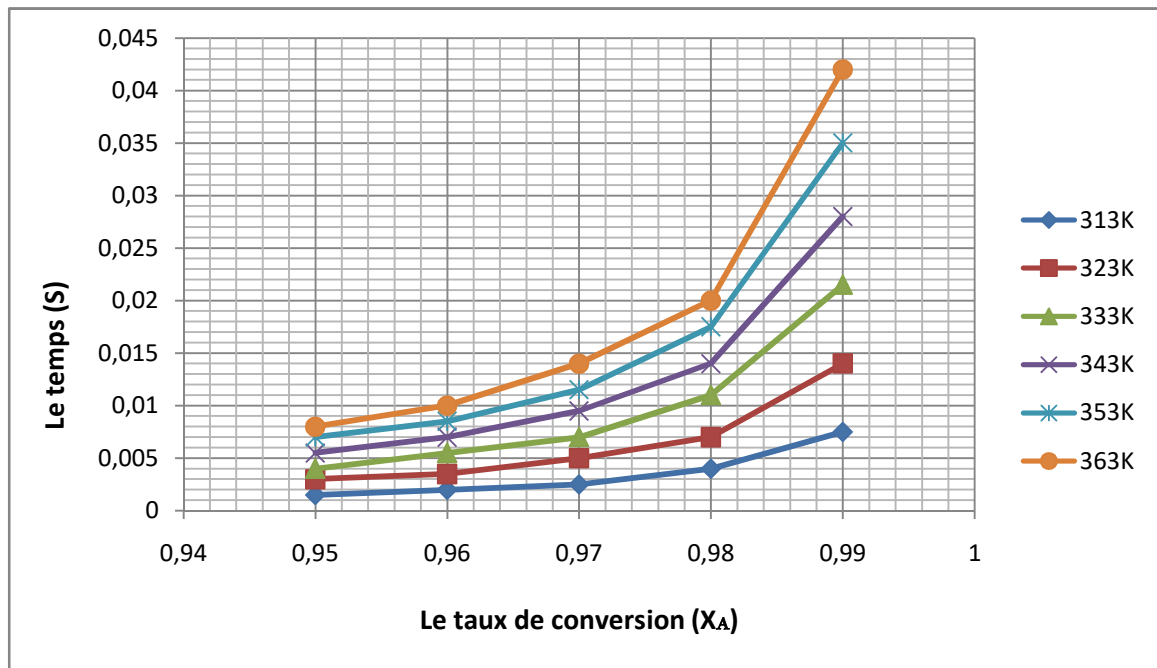
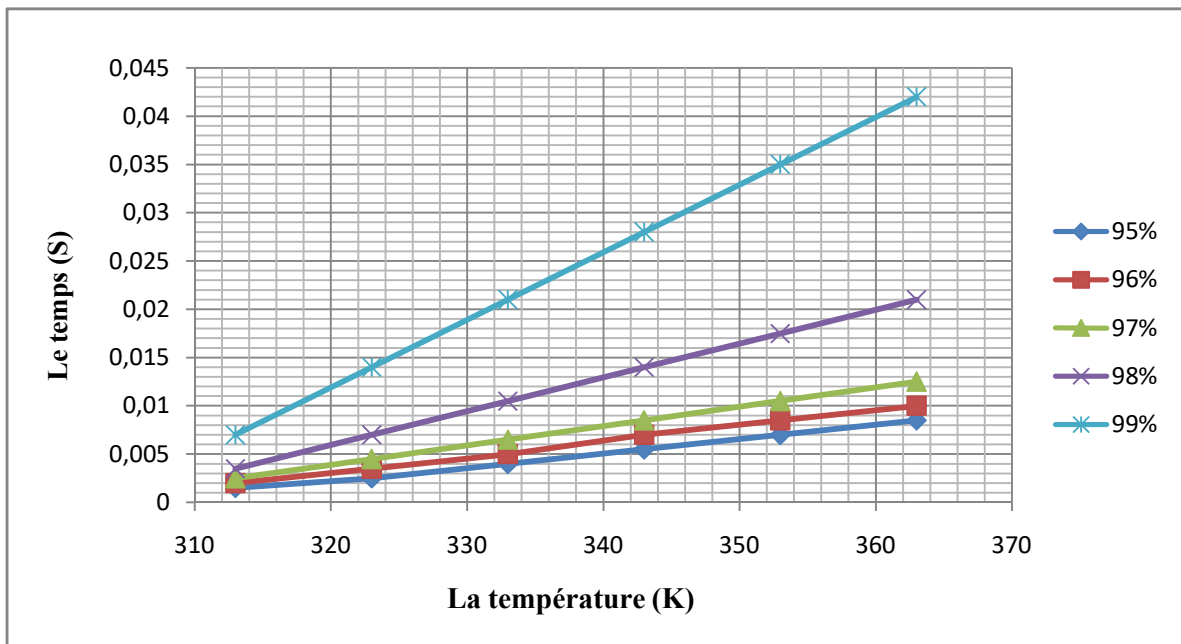
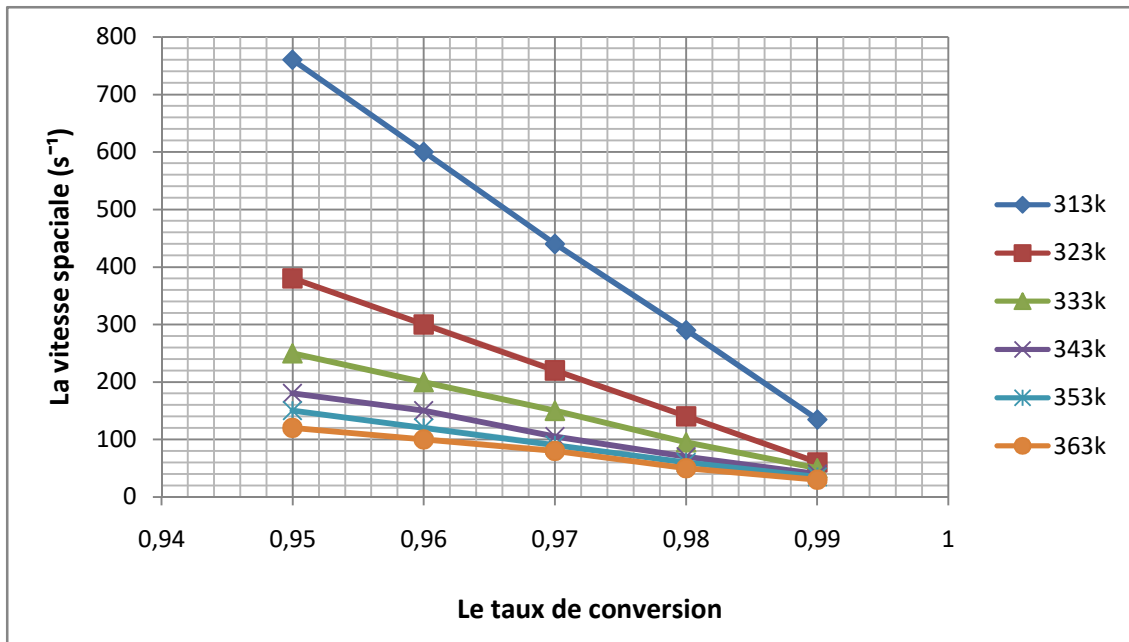


Figure III.5 : La variation du temps ( $t$ ) en fonction du taux de conversion ( $X_A$ ) pour un PFR non-isotherme



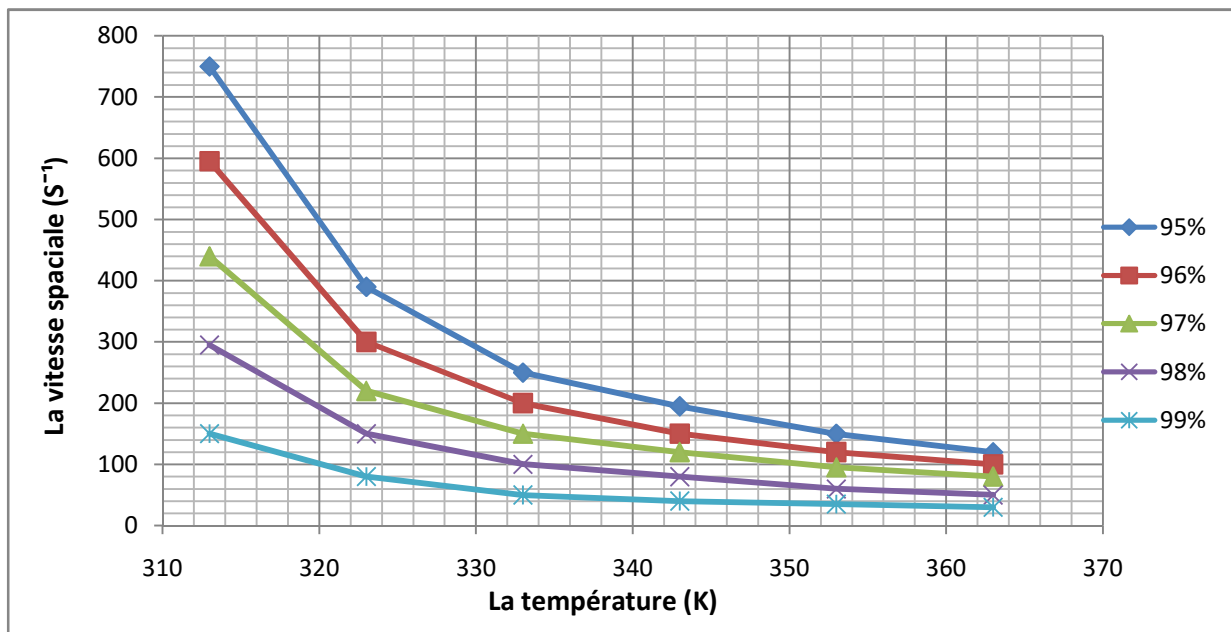
**Figure III.6 :** La variation du temps ( $t$ ) en fonction de la température ( $T$ ) pour un PFR Non-isotherme

Les figures (III.5 et III.6) illustrent la variation du temps de réaction en fonction de la température de fonctionnement ( $T$ ) et taux de conversion ( $X_A$ ) spécifié dans la plage de  $T = 313$  à  $363\text{K}$  et  $X_A = 0,95$  à  $0,99$ . Les parcelles étaient curvilignes dans la plage de ( $T$ ) et ( $X_A$ ) étudiées. Cependant, pour l'addition de trioxyde de soufre à l'eau, la conversion la plus élevée a été observée pour le plus long laps de temps avec la température de fonctionnement la plus basse. On a observé que le temps spatio-temporel augmentait avec le degré de conversion et diminuait avec la température de fonctionnement dans la plage spécifiée.



**Figure III.7 :** La variation de la vitesse spatiale ( $V_S$ ) en fonction du taux de conversion ( $X_A$ ) pour un PFR non-isotherme.

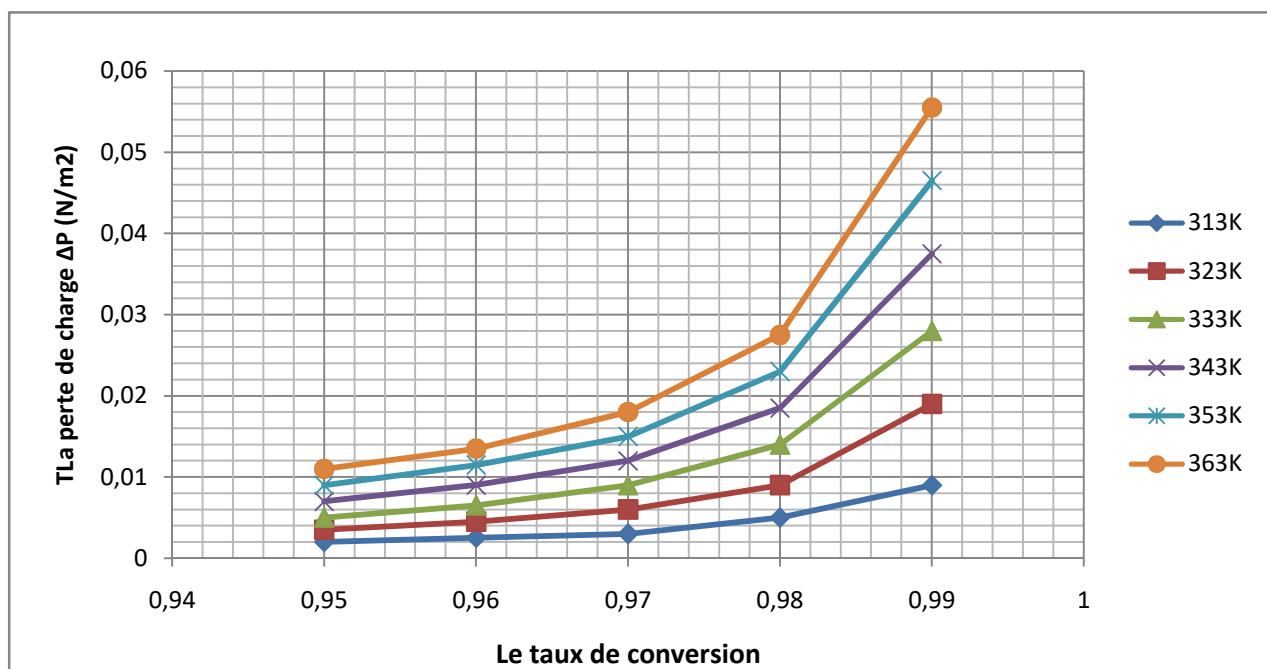
Les figures (III.7 et III.8) illustrent la variation de la vitesse spatiale avec la température de fonctionnement ( $T$ ) et le degré de conversion ( $X_A$ ) du trioxyde de soufre spécifiés dans la plage  $T = 313$  à  $363$  K et  $X_A = 0,95$  à  $0,99$ . La vitesse spatiale ( $V_S$ ) est l'inverse de l'espace-temps ( $T_S$ ).



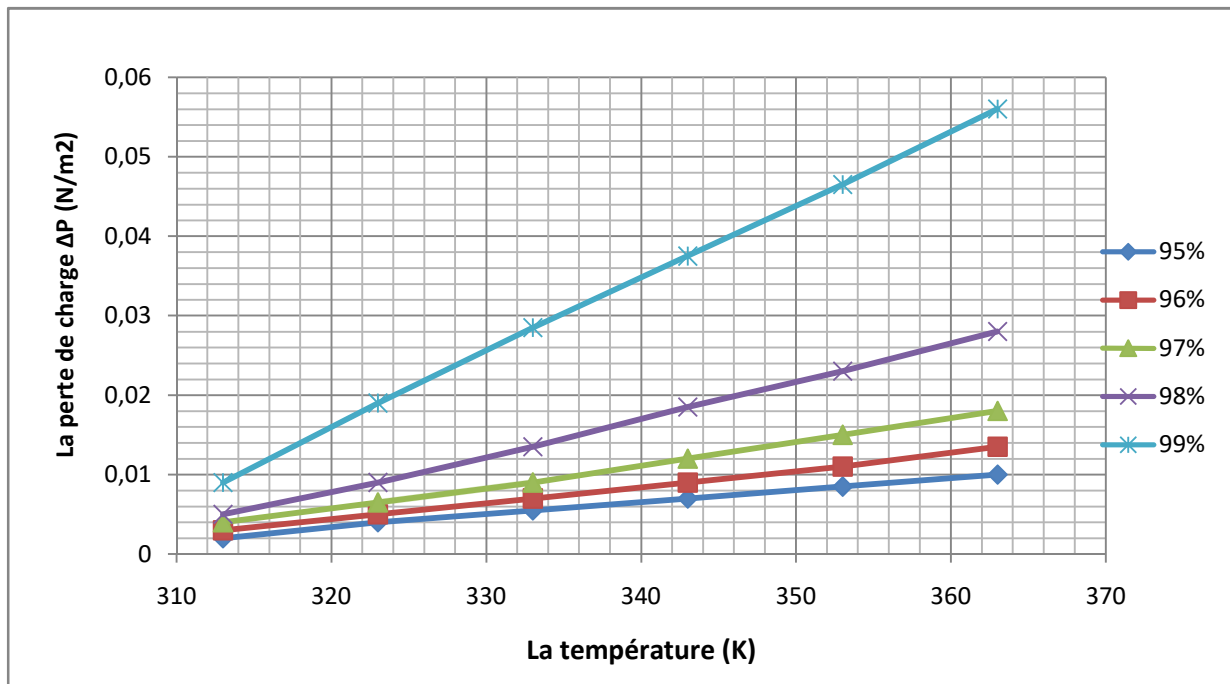
**Figure III.8 :** La variation de la vitesse spatiale ( $V_S$ ) en fonction de la température ( $T$ ) pour un PFR non-isotherme.

Il est intéressant d'observer que la vitesse spatiale s'est révélée directement proportionnelle à la température de fonctionnement ( $T$ ) et inversement proportionnelle au degré de conversion ( $X_A$ ). Un graphique de la vitesse spatiale en fonction de la température de fonctionnement ( $T$ ) est curviligne, par opposition aux profils obtenus pour les PFR isothermes qui étaient linéaires avec une intersection nulle. La différence provient de l'iso-thermicité supposée dans la conception.

Il a été observé depuis les résultats du calcul du réacteur piston comme illustré aux figures (III.9 et III.10) que la perte de charge ( $\Delta P$ ) diminue avec le degré de conversion décroissant ( $X_A$ ) et avec température de fonctionnement croissante  $T$  dans les limites de  $T = 313$  à  $363\text{K}$  et  $X_A = 0,95$  à  $0,99$ . Également dans les limites la perte de charge ( $\Delta P$ ) dépend du diamètre du réacteur. La perte de charge augmente avec le diamètre décroissant.



**Figure III.9 :** la variation de la perte de charge ( $\Delta P$ ) en fonction du taux de conversion ( $X_A$ ) pour un PFR non-isotherme.



**Figure III.10** : la variation de la perte de charge ( $\Delta P$ ) en fonction de la température ( $T$ ) pour un PFR non-isotherme.

Les figures (III.11 et III.12) illustrent la variation de la production de chaleur par unité de volume des réacteurs en fonction du temps de réaction  $t$ , de la température de fonctionnement ( $T$ ) et du degré de conversion dans les limites ( $t$ ) ( $T$ ) et ( $X_A$ ) comme spécifié. Un graphique du ( $R_q$ ) de génération de chaleur en fonction de la température de fonctionnement ( $T$ ) s'est révélé curviligne. On a constaté que le taux de génération de chaleur par volume de réacteur ( $R_q$ ) augmentait avec la température de fonctionnement ( $T$ ) croissante dans la plage de  $X_A = 0,95$  à  $0,99$ . Des tracés similaires ont été calculés en fonction du rapport qualité / prix dans la gamme  $T = 313$  à  $363$ K. Les graphiques étaient également curvilignes avec un gradient négatif. Lorsque la conversion en trioxyde de soufre a été supérieure à  $99\%$ , il y a eu une forte baisse en direction de l'abscisse du graphique. Ce comportement explique l'infinité du taux de génération de chaleur par unité de volume de réacteur à  $100\%$  du taux de conversion du trioxyde de soufre. Enfin, le taux de génération de chaleur par unité de volume de réacteur diminue avec l'augmentation du temps de réaction et du degré de conversion dans la plage de température spécifiée.

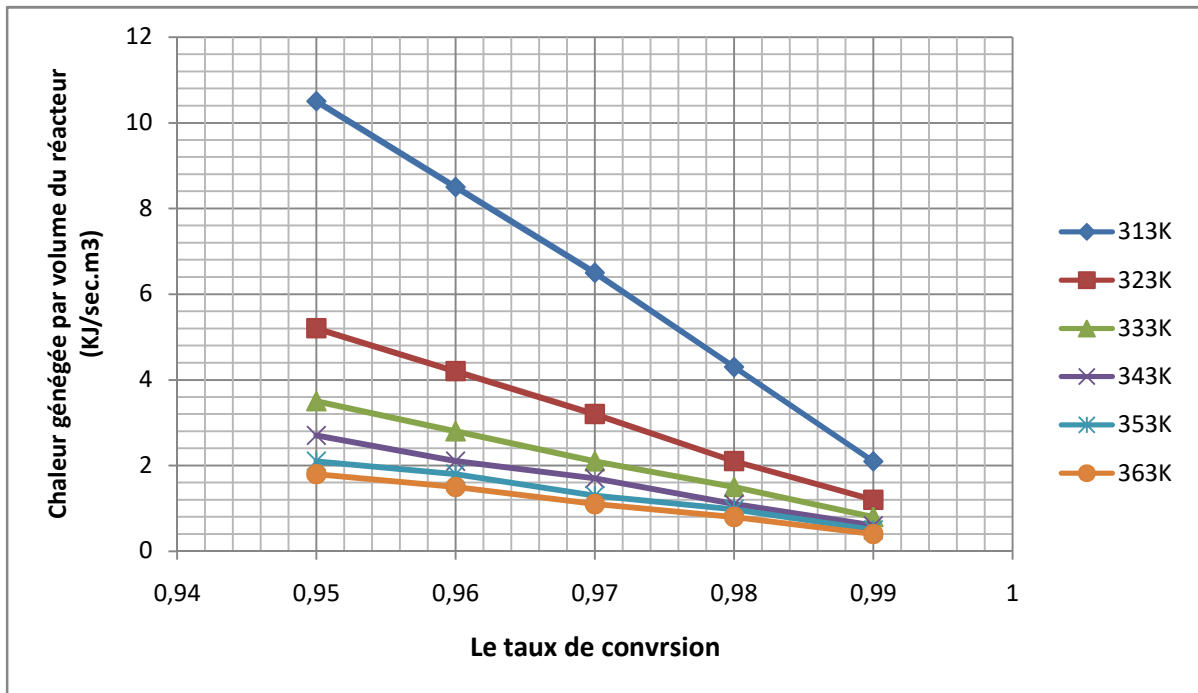


Figure III.11 : La variation de la chaleur générée par volume du réacteur ( $R_q$ ) en fonction du taux de conversion ( $X_A$ ) pour un PFR non-isotherme

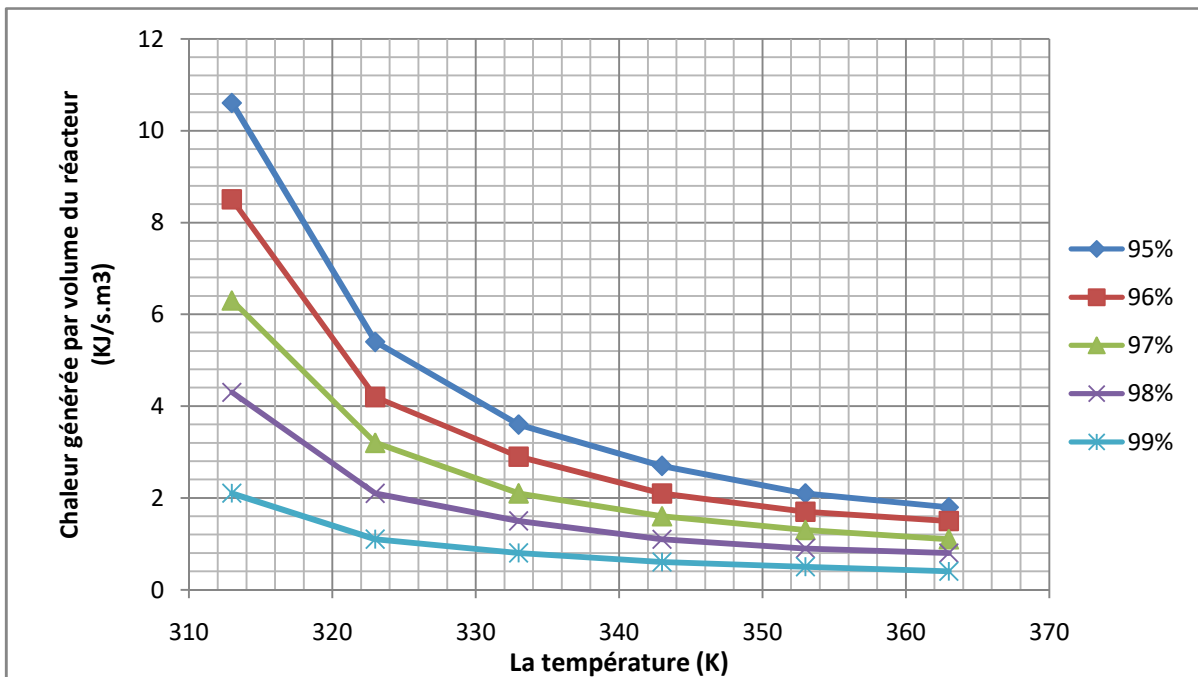


Figure III.12 : La variation de la chaleur générée par volume du réacteur ( $R_q$ ) en fonction de la température ( $T$ ) pour un PFR non-isotherme.

conclusion

## Conclusion

Dans ce travail, il a été question de modéliser des réacteurs tubulaires pour la production de l'acide sulfurique. Des programmes informatiques ont été développés et utilisés pour simuler les modèles de performance des réacteurs sur un intervalle de température de  $T = 313$  à  $363$  K et un degré de conversion de  $X_A = 0,95$  à  $0,99$ . Pour les réacteurs à écoulement piston et le réacteur semi-continu, une variable supplémentaire de diamètre de réacteur de  $0,02$  à  $0,1$  m et de temps de réaction de  $60$  à  $1\ 800$  s, respectivement, a été utilisée. A partir des résultats de calcul, il est clairement établi que:

- Lorsque le diamètre du réacteur,  $D_i = 0,02$  m, le taux de conversion,  $X_A = 0,95$ , la température de fonctionnement,  $T = 313$  K, le volume du réacteur  $V_R$  est de  $5,360 \text{ E-}07 \text{ m}^3$ .
- Aux limites inférieures des conditions de fonctionnement (température de fonctionnement,  $T = 313$  K et taux de conversion,  $X_A = 0,95$ ), une augmentation du diamètre du réacteur entraîne une augmentation correspondante du volume du réacteur et de son espace-temps pour le même taux de conversion.

## **REFERENCES:**

- [1]-Gibney, S. C., and Ferracid, G. (1994) Photocatalysed Oxidation, Journal of Horganic Chemistry, Vol. 37, pp. 6120-6124.
- [2]- Goodhead, T. O; Ozubu, O. I., (2012) Design of a Feed Preheater for the fluid catalytic Cracking unit,(Journal of Nigerian Society of the Chemical En-gineers, 27: 130-42).
- [3]-Erikson, T. E. (1974), Chem Soc, Faraday Trans. I, 70, 203.
- [4]- Huie, R.E. and Neta. P.J. (1985), Phys Chem. 89, 3918.
- [5]- Marokuma, k., Mugurama, C.J. Am. Chem Soc. 1994, 116,10316.
- [6]- Fogler, H. S. (1994) Elements of Chemical Reaction Engineering. 2nd edition Prentice-Hall Inc., India.
- [7]- Forment, G. F. Modeling of Catalyst Deactivation, Ap-plied Cataly sis A: General, 211 (1.2): pp. 117 – 128, 2001.
- [8]- Levenspiel Octave (1999), Chemical Reaction Engi-neering, 3rd Ed tion, John Wiley & Sons USA, pp55-80
- [9]-Coulson, J. M., Richardson, J. F. (1978), Chemical Engineering, vol.2, 3rd Edition, Pergamon press Inc., New York, pp.529-530, 547-550
- [10]- Coulson J. M., Richardson J. F. —Chemical Engineering| Vol. 3, 2nd Edition, Pergamon Press Inc. New York (1979). Pp. 3 -10, 36 -42.

**ANNEXE**

**Annex17A: PFR. non-isotherm ( m=1; Di= 0.02m)**

T(K)	X <sub>A</sub>	V <sub>R</sub> (m <sup>3</sup> )	L <sub>R</sub> (m)	T <sub>s</sub> (sec)	V <sub>s</sub> (sec <sup>-1</sup> )	R <sub>q</sub> (KJ/sec.m <sup>3</sup> )	ΔP (N/m <sup>2</sup> )
		*10-5				*108	
313	0.95	0.0536	0.0017	0.0023	438.4074	6.1423	1.5497
323	0.95	0.1074	0.0034	0.0046	219.0502	3.0690	3.1015
333	0.95	0.1612	0.0051	0.0069	145.9311	2.0446	4.6555
343	0.95	0.2150	0.0068	0.0091	109.3715	1.5324	6.2117
353	0.95	0.2690	0.0086	0.0114	87.4357	1.2250	7.7701
363	0.95	0.3230	0.0103	0.0137	72.8118	1.0201	9.3307
313	0.96	0.0750	0.0024	0.0032	313.5242	4.4389	2.1669
323	0.96	0.1502	0.0048	0.0064	156.6085	2.2173	4.3381
333	0.96	0.2255	0.0072	0.0096	104.3033	1.4767	6.5136
343	0.96	0.3010	0.0096	0.0128	78.1506	1.1065	8.6933
353	0.96	0.3766	0.0120	0.0160	62.4589	0.8843	10.8773
363	0.96	0.4523	0.0144	0.0192	51.9978	0.7362	13.0657
313	0.97	0.1156	0.0037	0.0049	203.4248	2.9101	3.3397
323	0.97	0.2316	0.0074	0.0098	101.5588	1.4528	6.6896
333	0.97	0.3479	0.0111	0.0148	67.6033	0.9671	10.0496
343	0.97	0.4646	0.0148	0.0198	50.6255	0.7242	13.4199
353	0.97	0.5816	0.0185	0.0247	40.4388	0.5785	16.8004
363	0.97	0.6990	0.0223	0.0297	33.6476	0.4813	20.1913
		*10-4					
313	0.98	0.0213	0.0068	0.0091	110.4506	1.5963	6.1510
323	0.98	0.0427	0.0136	0.0182	55.0715	0.7959	12.3365
333	0.98	0.0642	0.0204	0.0273	36.6116	0.5291	18.5566
343	0.98	0.0859	0.0273	0.0365	27.3815	0.3957	24.8119
353	0.98	0.1077	0.0343	0.0458	21.8433	0.3157	31.1028
363	0.98	0.1296	0.0412	0.0551	18.1511	0.2623	37.4296
313	0.99	0.0608	0.0194	0.0259	38.6528	5.6435	17.5767
323	0.99	0.1227	0.0391	0.0522	19.1718	2.7992	35.4368
333	0.99	0.1855	0.0591	0.0789	12.6775	1.8510	53.5899
343	0.99	0.2494	0.0794	0.1060	9.4300	1.3768	72.0455
353	0.99	0.3144	0.1001	0.1337	7.4811	1.0923	90.8140
363	0.99	0.3805	0.1211	0.1618	6.1815	0.9025	109.9061

**Annexe.17A: PRF. non-isotherm ( m=1; Di= 0.05m)**

<b>T(K)</b>	<b>X<sub>A</sub></b>	<b>V<sub>R</sub> (m<sup>3</sup>)</b>	<b>L<sub>R</sub> (m)</b>	<b>T<sub>s</sub> (sec)</b>	<b>V<sub>s</sub> (sec<sup>-1</sup>)</b>	<b>Rq (KJ/sec.m<sup>3</sup>)</b>	<b>ΔP (N/m<sup>2</sup>)</b>
		<b>*10<sup>-5</sup></b>				<b>*10<sup>8</sup></b>	
313	0.95	0.0536	0.0003	0.0023	438.7756	6.1475	0.0030
323	0.95	0.1072	0.0005	0.0046	219.3264	3.0729	0.0061
333	0.95	0.1609	0.0008	0.0068	146.1767	2.0480	0.0091
343	0.95	0.2146	0.0011	0.0091	109.6018	1.5356	0.0122
353	0.95	0.2683	0.0014	0.0114	87.6569	1.2281	0.0153
363	0.95	0.3221	0.0016	0.0137	73.0269	1.0231	0.0183
313	0.96	0.0749	0.0004	0.0032	313.8925	4.4441	0.0043
323	0.96	0.1499	0.0008	0.0064	156.8848	2.2212	0.0085
333	0.96	0.2250	0.0011	0.0096	104.5490	1.4802	0.0128
343	0.96	0.3001	0.0015	0.0128	78.3810	1.1097	0.0171
353	0.96	0.3752	0.0019	0.0160	62.6802	0.8874	0.0213
363	0.96	0.4505	0.0023	0.0192	52.2130	0.7392	0.0256
313	0.97	0.1154	0.0006	0.0049	203.7931	2.9154	0.0066
323	0.97	0.2310	0.0012	0.0098	101.8351	1.4568	0.0131
333	0.97	0.3467	0.0018	0.0147	67.8492	0.9706	0.0197
343	0.97	0.4625	0.0024	0.0197	50.8561	0.7275	0.0263
353	0.97	0.5785	0.0029	0.0246	40.6603	0.5817	0.0329
363	0.97	0.6946	0.0035	0.0295	33.8631	0.4844	0.0395
313	0.98	<b>*10<sup>-4</sup></b>	0.0011	0.0090	110.8190	1.6017	0.0121
323	0.98	0.0212	0.0022	0.0181	55.3481	0.7999	0.0242
333	0.98	0.0425	0.0032	0.0271	36.8577	0.5327	0.0363
343	0.98	0.0638	0.0043	0.0362	27.6125	0.3991	0.0484
353	0.98	0.0852	0.0054	0.0453	22.0654	0.3189	0.0606
363	0.98	0.1066	0.0065	0.0544	18.3673	0.2655	0.0728
		0.1281				<b>*10<sup>7</sup></b>	0.0343
		0.0603	0.0031	0.0256	39.0217	5.6973	0.0687
313	0.99	0.1209	0.0062	0.0514	19.4493	2.8397	0.1034
323	0.99	0.1820	0.0093	0.0774	12.9251	1.8871	0.1384
333	0.99	0.2434	0.0124	0.1035	9.6629	1.4108	0.1735
343	0.99	0.3052	0.0155	0.1298	7.7055	1.1250	0.2089
353	0.99	0.3675	0.0187	0.1562	6.4006	0.9345	
363	0.99						

**Annexe.17A: PFR. Non-isotherme (m=1; Di= 0.1m)**

T(K)	X <sub>A</sub>	V <sub>R</sub> (m <sup>3</sup> )	L <sub>R</sub> (m)	T <sub>S</sub> (sec)	V <sub>S</sub> (sec <sup>-1</sup> )	R <sub>q</sub> (KJ/sec.m <sup>3</sup> )	ΔP (N/m <sup>2</sup> )
		<b>*10<sup>-5</sup></b>	<b>*10<sup>-3</sup></b>			<b>*10<sup>8</sup></b>	<b>*10<sup>-3</sup></b>
313	0.95	0.0536	0.0682	0.0023	438.8984	6.1492	0.0273
323	0.95	0.1072	0.1365	0.0046	219.4185	3.0742	0.0547
333	0.95	0.1608	0.2048	0.0068	146.2585	2.0492	0.0820
343	0.95	0.2144	0.2730	0.0091	109.6786	1.5367	0.1094
353	0.95	0.2681	0.3413	0.0114	87.7306	1.2292	0.1368
363	0.95	0.3218	0.4097	0.0137	73.0986	1.0241	0.1641
313	0.96	0.0749	0.0954	0.0032	314.0152	4.4458	0.0382
323	0.96	0.1498	0.1908	0.0064	156.9769	2.2225	0.0764
333	0.96	0.2248	0.2862	0.0096	104.6308	1.4814	0.1147
343	0.96	0.2998	0.3817	0.0127	78.4578	1.1108	0.1529
353	0.96	0.3748	0.4772	0.0159	62.7539	0.8885	0.1912
363	0.96	0.4498	0.5728	0.0191	52.2847	0.7402	0.2295
313	0.97	0.1153	0.1469	0.0049	203.9158	2.9171	0.0588
323	0.97	0.2308	0.2938	0.0098	101.9272	1.4581	0.1177
333	0.97	0.3462	0.4408	0.0147	67.9310	0.9718	0.1766
343	0.97	0.46180.	0.5880	0.0196	50.9329	0.7286	0.2356
353	0.97	57740.69	0.7352	0.0245	40.7340	0.5827	0.2946
363	0.97	31 *10 <sup>-4</sup>	0.8825	0.0295	33.9348	0.4855	0.3536
313	0.98	0.0212	0.0003	0.0090	110.9418	1.6034	0.1081
323	0.98	0.0424	0.0005	0.0180	55.4402	0.8013	0.2164
333	0.98	0.0637	0.0008	0.0271	36.9397	0.5339	0.3248
343	0.98	0.0849	0.0011	0.0361	27.6894	0.4002	0.4333
353	0.98	0.1062	0.0014	0.0452	22.1392	0.3200	0.5419
363	0.98	0.1276	0.0016	0.0542	18.4391	0.2665 *10 <sup>7</sup>	0.6507 *10 <sup>0</sup>
313	0.99	0.0601	0.0008	0.0255	39.1445	5.7153	0.0003
323	0.99	0.1204	0.0015	0.0512	19.5415	2.8531	0.0006
333	0.99	0.1808	0.0023	0.07690.	13.0072	1.8991	0.0009
343	0.99	0.2415	0.0031	1027	9.7400	1.4221	0.0012
353	0.99	0.3023	0.0038	0.1285	7.7797	1.1359	0.0015
363	0.99	0.3634	0.0046	0.1545	6.4728	0.9451	0.0019

**Annexe.17B: PFR. Non-isotherme ( m=1.5; Di= 0.02m)**

T(K)	X <sub>A</sub>	V <sub>R</sub> (m <sup>3</sup> )	L <sub>R</sub> (m)	T <sub>s</sub> (sec)	V <sub>s</sub> (sec <sup>-1</sup> )	R <sub>q</sub> (KJ/sec.m <sup>3</sup> )	ΔP (N/m <sup>2</sup> )
313	0.95	1.5028e-007	4.7835e-004	6.3894e-004	1.5651e+003	2.1928e+009	0.4341
323	0.95	3.0056e-007	9.5671e-004	1.2779e-003	7.8254e+002	1.0964e+009	0.8682
333	0.95	4.5084e-007	1.4351e-003	1.9168e-003	5.2169e+002	7.3092e+008	1.3023
343	0.95	6.0112e-007	1.9134e-003	2.5558e-003	3.9127e+002	5.4819e+008	1.7364
353	0.95	7.5140e-007	2.3918e-003	3.1947e-003	3.1302e+002	4.3855e+008	2.1704
363	0.95	9.0168e-007	2.8701e-003	3.8337e-003	2.6085e+002	3.6546e+008	2.6045
313	0.96	1.8897e-007	6.0150e-004	8.0343e-004	1.2447e+003	1.7622e+009	0.5458
323	0.96	3.7794e-007	1.2030e-003	1.6069e-003	6.2233e+002	8.8109e+008	1.0917
333	0.96	5.6690e-007	1.8045e-003	2.4103e-003	4.1489e+002	5.8739e+008	1.6375
343	0.96	7.5587e-007	2.4060e-003	3.2137e-003	3.1116e+002	4.4055e+008	2.1834
353	0.96	9.4484e-007	3.0075e-003	4.0172e-003	2.4893e+002	3.5244e+008	2.7292
363	0.96	1.1338e-006	3.6090e-003	4.8206e-003	2.0744e+002	2.9370e+008	3.2751
313	0.97	2.5296e-007	8.0519e-004	1.0755e-003	9.2980e+002	1.3301e+009	0.7307
323	0.97	5.0592e-007	1.6104e-003	2.1510e-003	4.6490e+002	6.6506e+008	1.4614
333	0.97	7.5888e-007	2.4156e-003	3.2265e-003	3.0993e+002	4.4337e+008	2.1921
343	0.97	1.0118e-006	3.2208e-003	4.3020e-003	2.3245e+002	3.3253e+008	2.9227
353	0.97	1.2648e-006	4.0260e-003	5.3775e-003	1.8596e+002	2.6602e+008	3.6534
363	0.97	1.5178e-006	4.8312e-003	6.4530e-003	1.5497e+002	2.2169e+008	4.3841
313	0.98	3.7900e-007	1.2064e-003	1.6114e-003	6.2058e+002	8.9692e+008	1.0948
323	0.98	7.5800e-007	2.4128e-003	3.2228e-003	3.1029e+002	4.4846e+008	2.1895
333	0.98	1.1370e-006	3.6192e-003	4.8342e-003	2.0686e+002	2.9897e+008	3.2843
343	0.98	1.5160e-006	4.8256e-003	6.4456e-003	1.5515e+002	2.2423e+008	4.3790
353	0.98	1.8950e-006	6.0320e-003	8.0570e-003	1.2412e+002	1.7938e+008	5.4738
363	0.98	2.2740e-006	7.2384e-003	9.6683e-003	1.0343e+002	1.4949e+008	6.5685
313	0.99	7.4174e-007	2.3610e-003	3.1537e-003	3.1709e+002	4.6297e+008	2.1426
323	0.99	1.4835e-006	4.7221e-003	6.3073e-003	1.5855e+002	2.3148e+008	4.2851
333	0.99	2.2252e-006	7.0831e-003	9.4610e-003	1.0570e+002	1.5432e+008	6.4277
343	0.99	2.9670e-006	9.4441e-003	1.2615e-002	7.9273e+001	1.1574e+008	8.5702
353	0.99	3.7087e-006	1.1805e-002	1.5768e-002	6.3418e+001	9.2594e+007	10.7128
363	0.99	4.4504e-006	1.4166e-002	1.8922e-002	5.2849e+001	7.7161e+007	12.8553

**Annexe.17B: PFR. Non-isotherme (m=1.5; Di= 0.05m)**

T(K)	X <sub>A</sub>	V <sub>R</sub> m <sup>3</sup>	L <sub>R</sub> (m)	T <sub>s</sub> (sec)	V <sub>s</sub> (sec <sup>-1</sup> )	R <sub>q</sub> (KJ/sec.m <sup>3</sup> )	ΔP (N/m <sup>2</sup> )
313	0.95	1.5141e-007	7.7111e-005	6.4373e-004	1.5534e+003	2.1764e+009	0.0009
323	0.95	3.0281e-007	1.5422e-004	1.2875e-003	7.7672e+002	1.0882e+009	0.0017
333	0.95	4.5422e-007	2.3133e-004	1.9312e-003	5.1781e+002	7.2548e+008	0.0026
343	0.95	6.0562e-007	3.0844e-004	2.5749e-003	3.8836e+002	5.4411e+008	0.0034
353	0.95	7.5703e-007	3.8555e-004	3.2187e-003	3.1069e+002	4.3529e+008	0.0043
363	0.95	9.0844e-007	4.6266e-004	3.8624e-003	2.5891e+002	3.6274e+008	0.0052
313	0.96	1.9075 <sup>e</sup> -007	9.7150e-005	8.1102e-004	1.2330e+003	1.7457e+009	0.0011
323	0.96	3.8151e-007	1.9430e-004	1.6220e-003	6.1650e+002	8.7285e+008	0.0022
333	0.96	5.7226e-007	2.9145e-004	2.4331e-003	4.1100e+002	5.8190e+008	0.0033
343	0.96	7.6301e-007	3.8860e-004	3.2441e-003	3.0825e+002	4.3642e+008	0.0043
353	0.96	9.5376e-007	4.8575e-004	4.0551e-003	2.4660e+002	3.4914e+008	0.0054
363	0.96	1.1445e-006	5.8290e-004	4.8661e-003	2.0550e+002	2.9095e+008	0.0065
313	0.97	2.5617e-007	1.3046e-004	1.0891e-003	9.1815e+002	1.3135e+009	0.0015
323	0.97	5.1233e-007	2.6093e-004	2.1783e-003	4.5907e+002	6.5673e+008	0.0029
333	0.97	7.6850e-007	3.9139e-004	3.2674e-003	3.0605e+002	4.3782e+008	0.0044
343	0.97	1.0247e-006	5.2186e-004	4.3566e-003	2.2954e+002	3.2836e+008	0.0058
353	0.97	1.2808e-006	6.5232e-004	5.4457e-003	1.8363e+002	2.6269e+008	0.0073
363	0.97	1.5370e-006	7.8279e-004	6.5349e-003	1.5302e+002	2.1891e+008	0.0087
313	0.98	3.8625e-007	1.9671e-004	1.6422e-003	6.0894e+002	8.8009e+008	0.0022
323	0.98	7.7250e-007	3.9343e-004	3.2844e-003	3.0447e+002	4.4005e+008	0.0044
333	0.98	1.1587e-006	5.9014e-004	4.9266e-003	2.0298e+002	2.9336e+008	0.0066
343	0.98	1.5450e-006	7.8686e-004	6.5688e-003	1.5223e+002	2.2002e+008	0.0088
353	0.98	1.9312e-006	9.8357e-004	8.2111e-003	1.2179e+002	1.7602e+008	0.0110
363	0.98	2.3175e-006	1.1803e-003	9.8533e-003	1.0149e+002	1.4668e+008	0.0132
313	0.99	7.7002e-007	3.9217e-004	3.2739e-003	3.0545e+002	4.4596e+008	0.0044
323	0.99	1.5400e-006	7.8434e-004	6.5478e-003	1.5272e+002	2.2298e+008	0.0088
333	0.99	2.3101e-006	1.1765e-003	9.8217e-003	1.0182e+002	1.4865e+008	0.0131
343	0.99	3.0801e-006	1.5687e-003	1.3096e-002	7.6361e+001	1.1149e+008	0.0175
353	0.99	3.8501e-006	1.9608e-003	1.6370e-002	6.1089e+001	8.9193e+007	0.0219
363	0.99	4.6201e-006	2.3530e-003	1.9643e-002	5.0908e+001	7.4327e+007	0.0263

**Annexe.17B: PFR. non-isotherme (m=1.5; Di= 0.1m)**

<b>T(K)</b>	<b>X<sub>A</sub></b>	<b>V<sub>R</sub> m<sup>3</sup></b>	<b>L<sub>R</sub> (m)</b>	<b>T<sub>s</sub> (sec)</b>	<b>V<sub>s</sub> (sec<sup>-1</sup>)</b>	<b>R<sub>q</sub> (KJ/sec.m<sup>3</sup>)</b>	<b>ΔP (N/m<sup>2</sup>)</b>
313	0.95	1.5179e-007	1.9326e-005	6.4535e-004	1.5496e+003	2.1710e+009	7.7431e-006
323	0.95	3.0357e-007	3.8652e-005	1.2907e-003	7.7478e+002	1.0855e+009	1.5486e-005
333	0.95	4.5536e-007	5.7978e-005	1.9360e-003	5.1652e+002	7.2367e+008	2.3229e-005
343	0.95	6.0714e-007	7.7304e-005	2.5814e-003	3.8739e+002	5.4275e+008	3.0972e-005
353	0.95	7.5893e-007	9.6630e-005	3.2267e-003	3.0991e+002	4.3420e+008	3.8715e-005
363	0.95	9.1071e-007	1.1596e-004	3.8721e-003	2.5826e+002	3.6183e+008	4.6459e-005
313	0.96	1.9136e-007	2.4364e-005	8.1359e-004	1.2291e+003	1.7402e+009	9.7617e-006
323	0.96	3.8271e-007	4.8728e-005	1.6272e-003	6.1456e+002	8.7010e+008	1.9523e-005
333	0.96	5.7407e-007	7.3092e-005	2.4408e-003	4.0971e+002	5.8007e+008	2.9285e-005
343	0.96	7.6542e-007	9.7456e-005	3.2543e-003	3.0728e+002	4.3505e+008	3.9047e-005
353	0.96	9.5678e-007	1.2182e-004	4.0679e-003	2.4583e+002	3.4804e+008	4.8808e-005
363	0.96	1.1481e-006	1.4618e-004	4.8815e-003	2.0485e+002	2.9003e+008	5.8570e-005
313	0.97	2.5726e-007	3.2755e-005	1.0938e-003	9.1427e+002	1.3079e+009	1.3123e-005
323	0.97	5.1451e-007	6.5509e-005	2.1875e-003	4.5713e+002	6.5395e+008	2.6247e-005
333	0.97	7.7177e-007	9.8264e-005	3.2813e-003	3.0476e+002	4.3597e+008	3.9370e-005
343	0.97	1.0290e-006	1.3102e-004	4.3751e-003	2.2857e+002	3.2698e+008	5.2494e-005
353	0.97	1.2863e-006	1.6377e-004	5.4689e-003	1.8285e+002	2.6158e+008	6.5617e-005
363	0.97	1.5435e-006	1.9653e-004	6.5626e-003	1.5238e+002	2.1798e+008	7.8741e-005
313	0.98	3.8873e-007	4.9494e-005	1.6527e-003	6.0505e+002	8.7448e+008	1.9830e-005
323	0.98	7.7745e-007	9.8988e-005	3.3055e-003	3.0253e+002	4.3724e+008	3.9660e-005
333	0.98	1.1662e-006	1.4848e-004	4.9582e-003	2.0168e+002	2.9149e+008	5.9491e-005
343	0.98	1.5549e-006	1.9798e-004	6.6110e-003	1.5126e+002	2.1862e+008	7.9321e-005
353	0.98	1.9436e-006	2.4747e-004	8.2637e-003	1.2101e+002	1.7490e+008	9.9151e-005
363	0.98	2.3324e-006	2.9697e-004	9.9165e-003	1.0084e+002	1.4575e+008	1.1898e-004
313	0.99	7.7994e-007	9.9305e-005	3.3161e-003	3.0156e+002	4.4030e+008	3.9787e-005
323	0.99	1.5599e-006	1.9861e-004	6.6321e-003	1.5078e+002	2.2015e+008	7.9574e-005
333	0.99	2.3398e-006	2.9791e-004	9.9482e-003	1.0052e+002	1.4677e+008	1.1936e-004
343	0.99	3.1197e-006	3.9722e-004	1.3264e-002	7.5391e+001	1.1007e+008	1.5915e-004
353	0.99	3.8997e-006	4.9652e-004	1.6580e-002	6.0313e+001	8.8059e+007	1.9894e-004
363	0.99	4.6796e-006	5.9583e-004	1.9896e-002	5.0261e+001	7.3383e+007	2.3872e-004

## Algorithme pour un PFR non-isotherme

