

Désulfuration de gazoles

Les notations suivantes seront employées dans tout le problème :

- Q_e : débit volumique total à l'entrée du réacteur, exprimé, par exemple, en $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$;
- Q_s : débit volumique total à la sortie du réacteur, exprimé, par exemple, en $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$;
- n_i : quantité de matière, dans une phase, du constituant A_i de masse molaire M_i ;
- C_i ou $[A_i]$: concentration molaire du constituant A_i dans une phase de volume V ;
- $F_{i,e}$: flux d'entrée, dans le réacteur, du constituant A_i , exprimé, par exemple, en $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$;

– $F_{i,s}$: flux de sortie, du réacteur, du constituant A_i , exprimé, par exemple, en $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$.

En notant A_j un produit et A_i un réactif :

– D_i : le débit molaire, exprimé, par exemple, en $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$, de consommation ($D_i > 0$) de A_i par la transformation chimique ;

– D_j : le débit molaire, exprimé, par exemple, en $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$, de production ($D_j > 0$) de A_j par la transformation chimique ;

– v_j vitesse de formation du produit A_j ;

– v_i vitesse de disparition du réactif A_i .

Les vitesses ainsi définies sont positives, il s'agit de débits molaires spécifiques de transformation chimique, c'est-à-dire de la quantité de A_j ou de A_i transformée par unité de temps et de volume.

Les transformations chimiques étudiées se déroulent dans les réacteurs idéaux suivants :

– réacteur fermé parfaitement agité fermé (RPAF) : il n'y a ni flux entrant, ni flux sortant ;

– réacteur parfaitement agité continu (RPAC) : il y a un flux entrant et un flux sortant.

L'expression parfaitement agité signifie, en fait, de composition, pression et température uniformes dans tout le volume V du réacteur. Lors de transformations dans un RPAC, seuls les régimes permanents sont considérés.

Relations générales

Quel que soit le réacteur, à chaque instant et pour un réactif A_i , on peut écrire :

$$(I) : F_{i,e} = F_{i,s} + D_i + \frac{dn_i}{dt}.$$

Quel que soit le réacteur, à chaque instant et pour un produit A_j on peut écrire :

$$(I') : D_j + F_{j,e} = F_{j,s} + \frac{dn_j}{dt}.$$

1. Quelle est la signification chimique des relations (I) et (I') ?
2. Quelle relation lie D_i , v_i et V dans un réacteur parfaitement agité pour un réactif ?
Quelle relation lie D_j , v_j et V dans un réacteur parfaitement agité pour un produit ?

Réacteur fermé parfaitement agité fermé RPAF

3. Que deviennent les relations (I) et (I') dans un RPAF (réacteur fermé) de volume V constant ?

4. Exprimer v_i et v_j .

Des mesures effectuées à 360 °C ont conduit aux résultats suivants (Tableau I), en notant R le composé sulfuré qui réagit selon l'équation bilan : R = produits.

t (h)	0	0,5	0,9	1,5	2,2	3,0
$[R]$ (mol.m ⁻³)	30,0	22,3	17,4	12,1	8,0	5,1

Tableau I : Évolution des concentrations de R au cours du temps dans un RPAF.

5. En appliquant la méthode intégrale, vérifier que la réaction est d'ordre 1 d'après le tableau I. Déterminer la valeur de la constante de vitesse.

Réacteur parfaitement agité continu RPAC

On se limite aux réacteurs fonctionnant en régime permanent et dont les débits volumiques totaux d'entrée et de sortie sont égaux. Le temps de passage τ est défini par $\tau = V/Q_e$.

6. Que représente le temps de passage τ ?
7. Quelle relation lie $C_{i,s}$ (concentration du constituant A_i à la sortie du réacteur) et C_i (concentration du constituant A_i dans le réacteur) ?
8. A l'aide de la relation (I), exprimer v_i (vitesse de disparition d'un réactif A_i) en fonction de $C_{i,e}$, $C_{i,s}$ et τ .
9. Dans le cas d'un unique réactif R, on note n l'ordre de la réaction, les ordres partiels par rapport aux produits étant nuls. Etablir une relation liant $[R]_s$, $[R]_e$, n , τ et k la constante de vitesse.

Des mesures effectuées à 360 °C ont conduit aux résultats suivants (Tableau II), en notant R le composé sulfuré. La concentration d'entrée du composé sulfuré est $[R]_e = 30,0$ mol.m⁻³.

τ (h)	1,2	2,1	2,8	3,9	5,0	9,0
$[R]_s$ (mol.m ⁻³)	17,3	13,3	11,2	9,0	7,5	4,7

Tableau II : Évolution des concentrations de R en fonction du temps de passage dans un RPAC.

10. Vérifier l'ordre partiel 1 par rapport à R en utilisant le tableau II. Déterminer la valeur de la constante de vitesse.
11. Comparer les lois de vitesse obtenues dans les deux réacteurs.