Corrigé exercice 10

DÉSULFURATION DU GAZOLE DANS UN RCPA

1) Le temps de passage τ_i est la durée moyenne qu'il faut à un élément de fluide $\mathrm{d}V$ pour traverser le réacteur.

Le temps de passage est lié au débit par :

$$\boxed{\tau_i = \frac{V}{Q_i}}$$

Explication : Le débit étant $Q_i = \frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t}$, un élément de volume $\mathrm{d}V$ met une durée $\mathrm{d}t = \frac{\mathrm{d}V}{Q_i}$ pour entrer dans le réacteur. Pour qu'il arrive à la sortie, il doit parcourir la totalité du volume V du réacteur, ce qui nécessite d'apporter $\frac{V}{\mathrm{d}V}$ éléments de volume identiques ; il faut donc une durée totale de : $\tau_i = \frac{\mathrm{V}}{\mathrm{d}V} \times \frac{\mathrm{d}V}{Q_i} = \frac{V}{Q_i}$.

Dans le tableau de valeurs proposé, on voit que le temps de passage est progressivement augmenté, ce qui signifie que, d'une expérience à l'autre, on réduit le débit.

2) Pendant un intervalle de temps $\mathrm{d}t$, les variations de quantités de matière dues à l'entrée et la sortie de RSR sont notées $\mathrm{d}n_{\mathrm{RSR,E}}$ et $\mathrm{d}n_{\mathrm{RSR,S}}$ respectivement. Par ailleurs, la réaction modifie la quantité de RSR de $\mathrm{d}n_{\mathrm{RSR,réaction}}$ (grandeur négative).
Par définition de la vitesse de réaction de désulfuration, on a $v = -\frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}n_{\mathrm{RSR,réaction}}}{\mathrm{d}t}$.

Finalement, la variation de quantité de matière de RSR dans le réacteur pendant $\mathrm{d}t$ est :

$$\mathrm{d}n_{\mathrm{RSR}} = \mathrm{d}n_{\mathrm{RSR,E}} + \mathrm{d}n_{\mathrm{RSR,S}} + \mathrm{d}n_{\mathrm{RSR,réaction}}$$

En divisant les deux membres par $\mathrm{d}t$, on trouve :

$$\boxed{\frac{\mathrm{d}n_{\mathrm{RSR}}}{\mathrm{d}t} = J_{\mathrm{RSR,E}} + J_{\mathrm{RSR,S}} - v \cdot V}$$

N.B. $J_{\mathrm{RSR,E}} > 0$ (entrée de réactif) et $J_{\mathrm{RSR,S}} < 0$ (sortie de réactif).

3) En régime stationnaire, la quantité de RSR est constante dans le réacteur donc $\frac{\mathrm{d}n_{\mathrm{RSR}}}{\mathrm{d}t} = 0$,.
L'expression précédente devient donc :

$$\boxed{J_{\mathrm{RSR,E}} + J_{\mathrm{RSR,S}} - v \cdot V = 0}$$

Pendant un intervalle de temps $\mathrm{d}t$, il entre et sort un volume $(\mathrm{Q}_i\mathrm{d}t)$ du réacteur.
On a donc $\mathrm{d}n_{\mathrm{RSR,E}} = [\mathrm{RSR}]_E \times \mathrm{Q}_i\mathrm{d}t$ et $\mathrm{d}n_{\mathrm{RSR,S}} = -[\mathrm{RSR}]_{S,i} \times Q_i\mathrm{d}t$; on en déduit : $J_{\mathrm{RSR,E}} = [\mathrm{RSR}]_E \times \mathrm{Q}_i$ et $J_{\mathrm{RSR,S}} = -[\mathrm{RSR}]_{S,i} \times Q_i$.

Comme $V = \tau_i \times Q_i$, on déduit, après simplification par Q_i :

$$[\mathrm{RSR}]_E - [\mathrm{RSR}]_{S,i} - v \cdot \tau_i = 0$$

Finalement :

$$\boxed{v = \frac{[\mathrm{RSR}]_E - [\mathrm{RSR}]_{S,i}}{\tau_i}}$$

4) Si la réaction de désulfuration admet un ordre α, alors :

$$v = k \cdot [\mathrm{RSR}]_{S,i}{}^{\alpha}$$

Notons qu'on est en situation de dégénérescence de l'ordre car le dihydrogène est en très large excès.

Sa concentration peut être considérée comme constante et incluse dans la constante cinétique k.
En outre, comme le réacteur est parfaitement agité, la concentration à l'intérieur du réacteur est la même que celle qu'on mesure en sortie, il s'agit donc bien de $[\mathrm{RSR}]_{S,i}$.

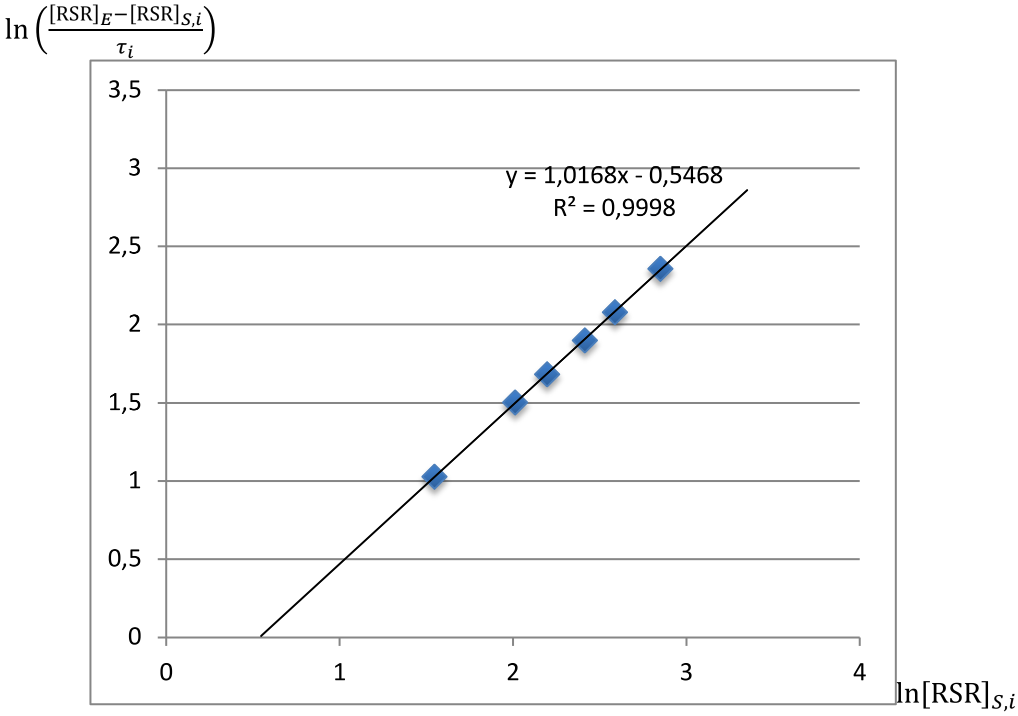
D'après la question précédente, on déduit la vitesse des mesures des concentrations et du temps de passage :

$$\frac{[\mathrm{RSR}]_E - [\mathrm{RSR}]_{S,i}}{\tau_i} = k \cdot [\mathrm{RSR}]_{S,i}{}^{\alpha}$$

On linéarise en passant au logarithme :

$$\ln\left(\frac{[\mathrm{RSR}]_E - [\mathrm{RSR}]_{S,i}}{\tau_i}\right) = \ln k + \alpha \cdot \ln[\mathrm{RSR}]_{S,i}$$

Si la réaction a un ordre, alors en traçant le graphe de $\ln\left(\frac{[\mathrm{RSR}]_E - [\mathrm{RSR}]_{S,i}}{\tau_i}\right)$ en fonction de $\ln[\mathrm{RSR}]_{S,i}$ on doit obtenir des points alignés.
On trace le graphe :



On constate que les points semblent très proches de la droite de régression et disposés sans courbure apparente. Le coefficient de corrélation semble très bon $R^2 = 0{,}9998$. On peut donc valider un modèle affine. La pente trouvée est de 1,02. Or d'après la loi établie plus haut, la pente est assimilable à l'ordre α. On peut donc conclure selon toute vraisemblance :

La réaction de désulfuration est d'ordre 1 par rapport à RSR.

Par ailleurs, l'ordonnée à l'origine est égale à $\ln k$ dans la loi modèle. On peut donc estimer $\ln k \approx -0{,}547$, donc :

$$\boxed{k = 0{,}58\ \mathrm{h}^{-1}}$$