

FONDEMENTS DE LA MODELISATION EN GENIE DES PROCEDES

1. Définition d'un système :

Un **système** peut être défini comme une portion de l'univers choisie pour être étudiée, analysée ou observée. Il est délimité par des **frontières** réelles ou imaginaires qui le séparent de son **environnement extérieur**. Un système est constitué d'une ou plusieurs **entités** ou composants qui interagissent entre eux de manière organisée pour accomplir une ou plusieurs fonctions spécifiques.

Caractéristiques d'un système :

1. **Frontières** : Elles délimitent le système et déterminent ce qui est inclus dans l'analyse et ce qui ne l'est pas. Les échanges de matière, d'énergie ou d'information avec l'extérieur se font à travers ces frontières.
2. **Entrées et sorties** : Un système peut recevoir des **entrées** de son environnement (par exemple, matière, énergie, informations), et produire des **sorties** (produits, déchets, chaleur, etc.).
3. **Interactions internes** : À l'intérieur du système, les composants peuvent interagir selon des règles ou des lois définies, comme des réactions chimiques ou des transferts d'énergie.
4. **Équilibre ou dynamique** : Un système peut être en **équilibre** (les conditions ne changent pas dans le temps) ou être **dynamique**, où des changements se produisent avec le temps.

Types de systèmes :

1. **Système ouvert** : Un système ouvert échange de la matière et de l'énergie avec son environnement. Par exemple, une usine chimique où des matières premières entrent et des produits finis sortent.

2. **Système fermé** : Un système fermé n'échange pas de matière avec son environnement, mais il peut échanger de l'énergie. Par exemple, un réacteur chimique hermétique où des réactions se produisent sans échange de matière avec l'extérieur.
3. **Système isolé** : Un système isolé n'échange ni matière ni énergie avec son environnement. En réalité, un système parfaitement isolé n'existe pas, mais on peut l'approcher dans certaines conditions, comme une bouteille thermos presque parfaite.

Exemple de systèmes :

- **Système physique** : Un réacteur chimique dans lequel des substances interagissent sous l'effet de la chaleur ou d'autres formes d'énergie.
- **Système biologique** : Le corps humain, qui échange de la matière (alimentation) et de l'énergie (chaleur, mouvement) avec son environnement.
- **Système d'information** : Un logiciel qui traite des données d'entrée pour générer des informations de sortie.

Système en génie chimique :

Dans le cadre du génie chimique, un système peut désigner un procédé ou un équipement spécifique, comme une colonne de distillation, un échangeur de chaleur ou un réacteur. Le **système** est modélisé afin de comprendre son comportement sous différentes conditions d'exploitation, d'optimiser ses performances, ou de prévoir des pannes ou des inefficacités.

En résumé, un système est une représentation d'une entité complexe permettant d'étudier ses composants et ses interactions, tout en contrôlant les échanges avec son environnement.

2. Définition de la modélisation

La **modélisation** est l'outil clé pour comprendre et gérer un **système**. En simplifiant et en représentant mathématiquement un système complexe, la modélisation permet d'analyser et de prédire son comportement, de simuler des scénarios variés et d'optimiser son fonctionnement dans la réalité. Dans les disciplines comme le génie chimique, elle est indispensable

pour améliorer les performances, réduire les coûts, et minimiser les risques associés à l'exploitation industrielle.

Étapes de la modélisation :

1. **Définir le système** : Identifier les frontières, les composants, et les variables importantes.
2. **Choisir le type de modèle** : Il existe plusieurs types de modèles (phénoménologique, empirique, statistique) en fonction des besoins et de la nature du système.
3. **Formuler les équations du modèle** : Ces équations décrivent les interactions dans le système (bilan de masse, d'énergie, transfert de chaleur, etc.).
4. **Valider le modèle** : Comparer les prédictions du modèle avec des données réelles pour s'assurer qu'il est précis.
5. **Utiliser le modèle pour la simulation** : Une fois validé, le modèle peut être utilisé pour simuler différentes conditions de fonctionnement, faire des prédictions et optimiser le système.

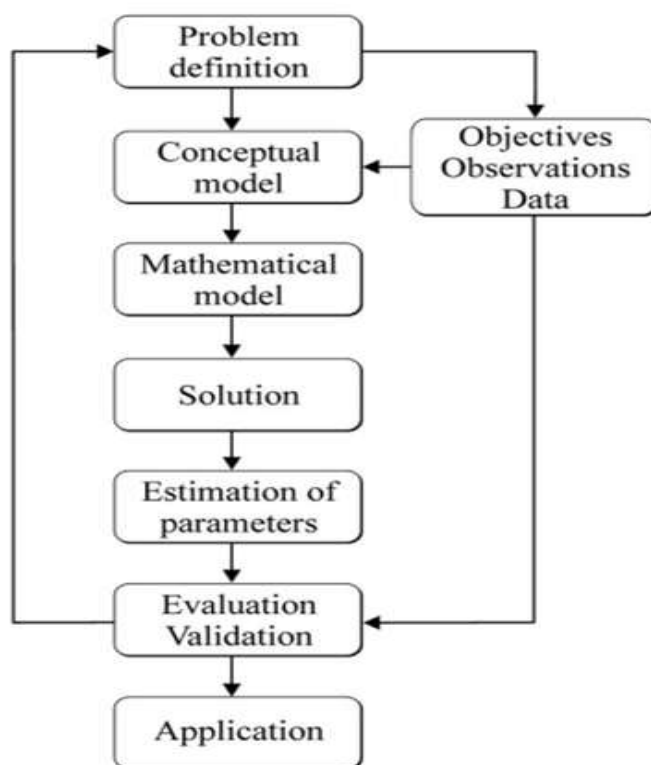


Figure 1. The different steps in model development.

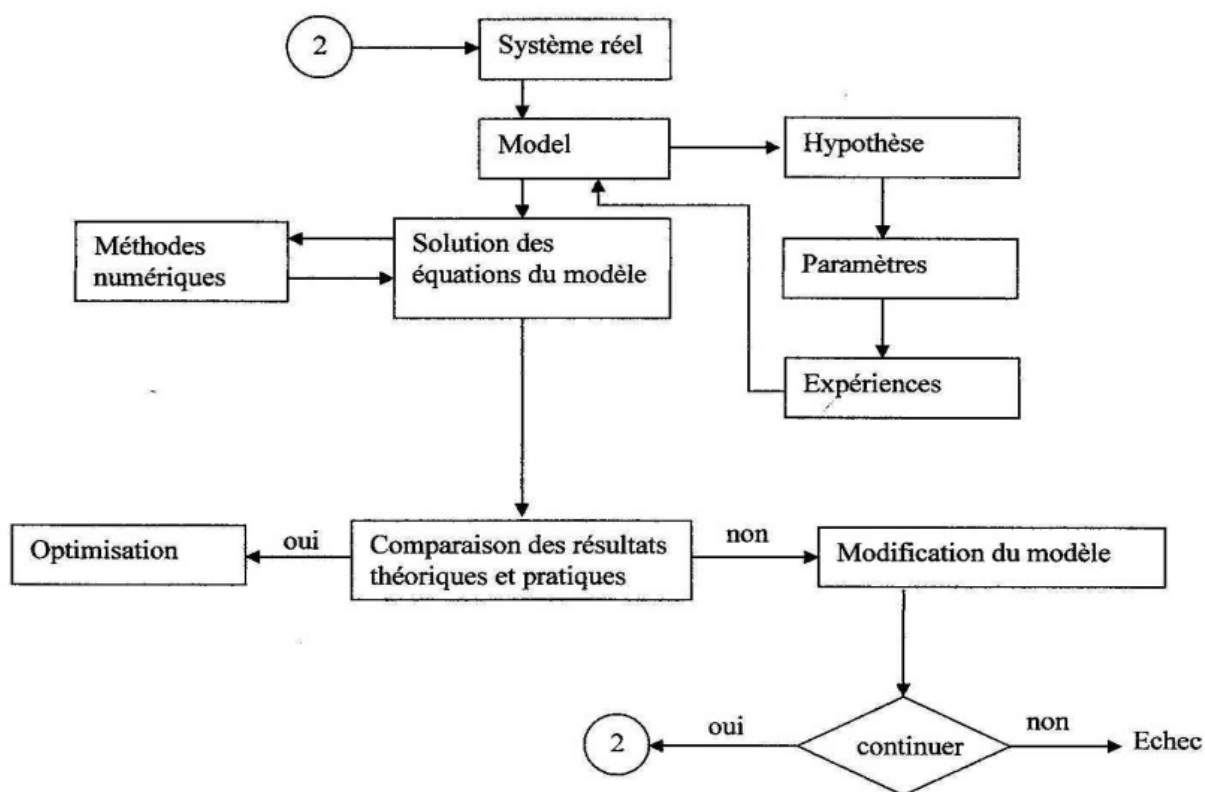


Figure 2 : différentes étapes dans le développement d'un modèle

Relation entre système et modélisation

La **modélisation** permet de représenter un **système** complexe de manière simplifiée et plus facile à analyser. Par exemple, dans un processus industriel, modéliser un réacteur chimique permet de simuler le comportement du système en fonction de différents paramètres (température, pression, concentration des réactifs, etc.) sans avoir à perturber directement l'usine.

Types de modèles pour les systèmes :

1. **Modèle phénoménologique** : Basé sur des lois physiques, chimiques et des principes fondamentaux, comme les équations de conservation (bilan de masse, bilan d'énergie). Par exemple, dans un réacteur chimique, on modélise la transformation des réactifs en produits à l'aide de ces lois.
2. **Modèle empirique** : Basé sur des données expérimentales et des corrélations statistiques. Ce type de modèle est utilisé lorsque les phénomènes sous-jacents sont trop complexes pour être décrits mathématiquement, mais peuvent être approximés à partir de données.
3. **Modèle statistique** : Basé sur des analyses statistiques ou de l'apprentissage automatique, ce modèle prédit le comportement du système en fonction des données historiques et des tendances observées.

Applications de la modélisation des systèmes :

- **Optimisation des procédés** : La modélisation permet d'optimiser l'efficacité énergétique, le rendement des réacteurs ou la qualité des produits dans un processus industriel.
- **Prévision** : Les modèles permettent de prédire le comportement d'un système sous différentes conditions, par exemple, anticiper des problèmes dans une chaîne de production.
- **Simulation** : Les ingénieurs peuvent simuler des scénarios de test (comme une augmentation de la température ou une panne

d'équipement) pour évaluer les conséquences sans perturber le système réel.

- **Contrôle des systèmes** : Les modèles sont utilisés pour développer des stratégies de contrôle avancées (comme les systèmes de contrôle automatique) pour maintenir les systèmes en fonctionnement optimal.

Exemple en génie chimique

Dans un réacteur chimique, on peut modéliser les réactions chimiques qui se produisent en utilisant des équations différentielles basées sur la **cinétique chimique** et les bilans de matière et d'énergie. Cette modélisation permet de simuler différentes conditions (comme des températures ou concentrations variées) et d'optimiser le processus de production.

3. Modèle mathématique :

Sans aucun doute, l'un des principaux avantages de la création d'un modèle mathématique pour un système de génie chimique est la compréhension approfondie de ce qui fait véritablement "fonctionner" le processus. Cette clarté permet d'éliminer les nombreux "facteurs de confusion" inutiles et de se concentrer sur l'essentiel du système. Cela permet de mieux percevoir les relations de cause à effet entre les différentes variables. Les modèles mathématiques trouvent leur utilité à toutes les étapes du génie chimique, allant de la recherche et du développement jusqu'aux opérations industrielles, voire dans les études économiques et commerciales.

1 Recherche et développement : déterminer les mécanismes cinétiques chimiques et les paramètres à partir des données de réaction obtenues en laboratoire ou sur une installation pilote ; explorer les effets de différentes conditions de fonctionnement pour des études d'optimisation et de contrôle ; faciliter les calculs de changement d'échelle.

2 Conception : étudier la dimension et l'agencement des équipements de traitement pour la performance dynamique ; analyser les interactions entre les différentes parties du processus, en particulier lorsque le recyclage de matière ou l'intégration thermique est utilisée ; évaluer des structures et des stratégies de processus et de contrôle alternatives ; simuler les situations et procédures de démarrage, d'arrêt, et d'urgence.

3 Exploitation d'usine : résoudre les problèmes de contrôle et de traitement ; faciliter le démarrage et la formation des opérateurs ; étudier les effets et les besoins des projets d'expansion (élimination des goulots d'étranglement) ; optimiser le fonctionnement de l'usine. Il est généralement beaucoup moins coûteux, plus sûr et plus rapide de mener les types d'études mentionnées ci-dessus sur un modèle mathématique plutôt qu'expérimentalement sur une unité en fonctionnement. Cela ne signifie pas pour autant que les tests en usine ne sont pas nécessaires. Ils sont essentiels pour confirmer la validité du modèle et vérifier les idées et recommandations importantes issues des études sur le modèle.

Principes de formulation d'un modèle

A. Base. Les bases des modèles mathématiques sont les lois physiques et chimiques fondamentales, telles que les lois de conservation de la masse, de l'énergie et de la quantité de mouvement. Pour étudier les dynamiques, nous les utiliserons sous leur forme générale en incluant les dérivées temporelles.

B. Hypothèses. Le rôle probablement le plus crucial de l'ingénieur dans la modélisation est d'exercer son jugement d'ingénierie pour déterminer quelles hypothèses peuvent être valablement formulées. De toute évidence, un modèle extrêmement rigoureux qui inclurait chaque phénomène jusque dans les moindres détails microscopiques serait si complexe qu'il prendrait beaucoup de temps à développer et pourrait être difficile à résoudre, même avec les derniers superordinateurs. Un compromis d'ingénierie entre une description rigoureuse et l'obtention d'une réponse suffisamment précise est toujours nécessaire. Cela a été appelé "négligence optimale". Il s'agit de faire autant d'hypothèses simplificatrices que possible sans "jeter le bébé avec l'eau du bain". En pratique, cette approche optimale correspond généralement à un modèle aussi complexe que le permettent les capacités informatiques disponibles.

Le développement d'un modèle qui intègre les phénomènes de base se produisant dans le processus demande beaucoup de compétence, d'ingéniosité et de pratique. C'est un domaine où la créativité et l'innovation de l'ingénieur jouent un rôle clé dans le succès du processus. Les hypothèses formulées doivent être soigneusement examinées et listées. Elles imposent des limites au modèle, qu'il faut toujours garder à l'esprit lors de l'évaluation des résultats prédits.

C. Cohérence mathématique du modèle. Une fois toutes les équations du modèle mathématique rédigées, il est généralement prudent, surtout dans les systèmes complexes comportant de nombreuses équations, de vérifier que le nombre de variables est égal au nombre d'équations. Les "degrés de liberté" du système doivent être nuls pour obtenir une solution. Si ce n'est pas le cas, le système est sous-spécifié ou sur-spécifié, ce qui indique un problème dans la formulation du problème. Ce type de vérification de cohérence peut sembler trivial, mais je peux attester par expérience malheureuse qu'il peut éviter de nombreuses heures de frustration, de confusion et de temps informatique gaspillé.

Vérifier que les unités de tous les termes dans chaque équation sont cohérentes est peut-être une étape triviale et évidente, mais souvent oubliée. Il est essentiel d'être particulièrement attentif aux unités de temps des paramètres dans les modèles dynamiques. N'importe quelles unités peuvent être utilisées (secondes, minutes, heures, etc.), mais elles ne doivent pas être mélangées. Nous utiliserons les "minutes" dans la plupart de nos exemples, mais il faut garder à l'esprit que de nombreux paramètres sont souvent basés sur d'autres unités de temps et doivent être convertis en conséquence, par exemple les coefficients globaux de transfert de chaleur en $\text{Btu/h } ^\circ\text{F ft}^2$ ou les vitesses en m/s . Les résultats de simulation dynamique sont souvent erronés parce que l'ingénieur a oublié un facteur "60" quelque part dans les équations.

D. Résolution des équations du modèle. il est important de garder à l'esprit les techniques et outils de résolution disponibles lors du développement d'un modèle mathématique. Une équation sans moyen de la résoudre n'a que peu de valeur.

E. Vérification. Une partie importante mais souvent négligée du développement d'un modèle mathématique est de prouver que le modèle décrit correctement la situation réelle. Au stade de la conception, cela n'est parfois pas possible car l'usine n'a pas encore été construite. Cependant, même dans ce cas, il existe généralement soit des usines similaires, soit une installation pilote à partir de laquelle on peut obtenir des données dynamiques expérimentales.

La conception d'expériences pour tester la validité d'un modèle dynamique peut parfois représenter un véritable défi et doit être soigneusement réfléchie.

4. Les lois fondamentales :

4.1 Equations de continuité

A. Equations de continuité totale (bilan de masse) Le principe de conservation de la masse, lorsqu'il est appliqué à un système dynamique, dit que

$$\left[\begin{array}{c} \text{débit massique} \\ \text{entrant le système} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{débit massique} \\ \text{sortant du système} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} \text{taux de variation de la masse} \\ \text{à l'intérieur du système} \end{array} \right] \quad (1)$$

Les unités de cette équation sont la masse par unité de temps. Une seule équation de continuité totale peut être écrite pour un système donné.

L'équation de conception en régime permanent à laquelle nous sommes habitués indique que « ce qui entre, sort ».

B. Équation de continuité des constituants (bilans individuel)

Contrairement à la masse, les composants chimiques ne sont pas conservés. Si une réaction se produit à l'intérieur d'un système, le nombre de moles d'un composant individuel augmentera s'il est un produit de la réaction, ou s'il est un réactif, il diminuera. Par conséquent, l'équation de continuité du composant pour la $j^{\text{ème}}$ espèce chimique du système stipule :

$$\left[\begin{array}{c} \text{Flux molaire du } j^{\text{ème}} \text{ composant} \\ \text{entrant dans le système} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{Flux molaire du } j^{\text{ème}} \text{ composant} \\ \text{sortant du le système} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{taux de formation de mole du } j^{\text{ème}} \\ \text{composant à partie de réaction chimique} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} \text{taux de variation temporelle du nombre} \\ \text{de mole du } j^{\text{ème}} \text{ composant dans le système} \end{array} \right] \quad (6)$$

Les unités de cette équation sont des moles du composant j par unité de temps. Les flux entrant et sortant peuvent être à la fois convectifs (dus à l'écoulement global) et moléculaires (dus à la diffusion). Nous pouvons

écrire une équation de continuité pour chaque composant dans le système. Si le système contient NC composants, il existe NC équations de continuité pour ces composants dans le système. Cependant, le bilan de masse total et ces équations de continuité pour NC composants ne sont pas tous indépendants, puisque la somme de toutes les moles multipliées par leurs poids moléculaires respectifs équivaut à la masse totale. Par conséquent, un système donné ne possède que NC équations de continuité indépendantes.

Nous utilisons généralement le bilan de masse total et NC–1 équations de bilan des composants. Par exemple, dans un système binaire (deux composants), il y aurait un bilan de masse total et un bilan de composant.

4.2 Equation de l'énergie

La première loi de la thermodynamique énonce le principe de conservation de l'énergie. Écrite pour un système général "ouvert" (où un flux de matière peut entrer et sortir du système), elle s'exprime ainsi :

$$\begin{aligned}
 & \left[\begin{array}{l} \text{Flux d'énergie interne, cinétique et potentielle} \\ \text{entrant dans le système par convection ou diffusion} \end{array} \right] - \\
 & \left[\begin{array}{l} \text{Flux d'énergie interne, cinétique et potentielle} \\ \text{sortant du système par convection ou diffusion} \end{array} \right] + \\
 & \left[\begin{array}{l} \text{Chaleur ajoutée au système par} \\ \text{conduction, radiation et réaction} \end{array} \right] - \\
 & \left[\begin{array}{l} \text{Travail effectué par le système} \\ \text{sur l'extérieur (shaft work + PV work)} \end{array} \right] = \\
 & \left[\begin{array}{l} \text{Taux de variation temporelle de l'énergie interne,} \\ \text{cinétique et potentielle à l'intérieur du système} \end{array} \right] \quad (20)
 \end{aligned}$$

4.3 Equations de mouvement :

Les équations du mouvement sont des équations mathématiques qui décrivent le comportement dynamique d'un système physique en fonction des forces agissant sur lui. Elles sont principalement dérivées des lois du mouvement de Newton et incluent généralement :

1. **Inertie** : Un objet au repos reste au repos et un objet en mouvement reste en mouvement à moins qu'une force ne le modifie.

2. **Dynamique** : La force est égale à la masse multipliée par l'accélération ($F=m \cdot a$)
3. **Action-réaction** : À chaque action correspond une réaction égale et opposée.

Dans le cadre de la mécanique des fluides, ou des systèmes dynamiques plus complexes, ces équations peuvent être adaptées sous la forme de **l'équation d'Euler-Lagrange** ou des équations de la mécanique hamiltonienne. Ces formulations permettent de traiter des systèmes où l'énergie, et non directement la force, joue un rôle clé dans l'évolution du mouvement.

Impulsion et quantité de mouvement

Nous allons définir *l'impulsion* et la *quantité de mouvement* à l'aide d'un exemple. Nous établirons ensuite une relation entre ces deux grandeurs. La Fig. 8 montre un homme en train de pousser une armoire. Faisons l'hypothèse que les forces de frottement sur l'armoire sont négligeables. Nous pouvons établir, à l'aide des lois de Newton, une relation entre les forces qui s'exercent sur l'armoire, le temps pendant lequel les forces agissent et la variation de vitesse de l'armoire.

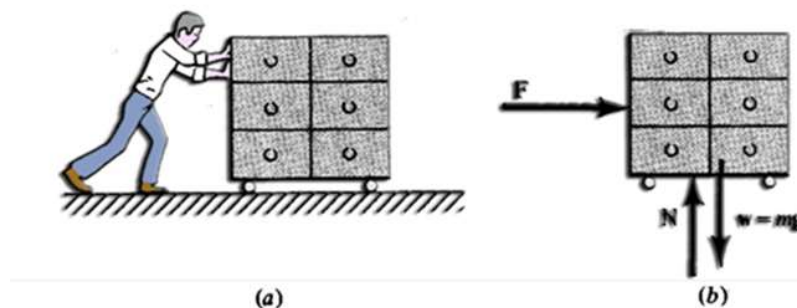


Figure 9 (a) Un homme pousse une armoire. Elle peut se mouvoir, sans frottement, sur des rouleaux, (b) Les forces qui s'exercent sur l'armoire sont la force appliquée F , le poids $w = mg$ et la force normale N . La force résultante vaut F .

Supposons que la force F s'exerce sur l'armoire pendant un intervalle de temps Δt . Au cours de cet intervalle de temps, la vitesse de l'armoire varie de V_1 à V_2 . Par définition, l'accélération moyenne, a , est égale à la variation de vitesse divisée par l'intervalle de temps : $a = (V_2 - V_1) / \Delta t$. La deuxième loi de Newton relie l'accélération moyenne et la force résultante $F = m \cdot a$. On a donc:

$$F = m \cdot ((V_2 - V_1) / \Delta t) \quad (32)$$

ou encore:

$$F \cdot \Delta t = m \cdot V_2 - m \cdot V_1 \quad (33)$$

L'impulsion (newtons.secondes) se définit comme le produit de la force moyenne par l'intervalle de temps:

- **Impulsion = $F \Delta t$**

La *quantité* de mouvement est définie par le produit mv ,

- **$P = mv$**

Il ressort de cette définition que l'unité de quantité de mouvement du S.I. est le kilogramme x mètre par seconde ($\text{kg} \cdot \text{m/s}$). *L'impulsion est égale à la **variation** de la quantité de mouvement,*

$$F \cdot \Delta t = P_2 - P_1 \quad (34)$$

Avec $P_1 = m \cdot V_1$ et $P_2 = m \cdot V_2$

Exemple 8: On frappe une balle de base-ball qui **est au repos**. Juste après le coup, la vitesse de la balle est **de** 40m/s.

Sa masse est de 0,15 kg. Si la durée de l'impact est de 0.001 s, que vaut la force moyenne s'exerçant sur la balle?

- La quantité de mouvement initiale de la balle est nulle puisque la balle est au repos. La quantité de mouvement finale vaut $P_2 = m \cdot V_2$. A partir de la relation $F \cdot \Delta t = P_2 - P_1$, on déduit que la force moyenne F s'exerçant sur la **balle** vaut :
- $F = (m \cdot V_2) / \Delta t = ((0,15 \text{ kg}) \times (40 \text{ m/s})) / 0.001 = 6000 \text{ N}$.

Enfin, les *équations de mouvement pour les systèmes à plusieurs degrés de liberté* peuvent également être plus complexes et inclure des éléments tels que le frottement, la rotation, et la gravitation.

Cette relation de base est utilisée pour écrire les équations du mouvement d'un système. Sous une forme légèrement plus générale, où la masse peut varier avec le temps

$$\frac{d(Mv_i)}{dt} = \sum_{j=1}^n F_{ji} \quad (35)$$

Où v_i représente la vitesse dans la direction i , en mètres par seconde (m/s).,

F_{ji} = jth force acting in the i direction

L'équation (35) indique que la variation temporelle de la quantité de mouvement dans la direction i (c'est-à-dire la masse multipliée par la vitesse dans la direction (i)) est égale à la somme nette des forces agissant dans cette direction. Cela peut être interprété comme un équilibre dynamique des forces. De manière plus éloquente, cela s'appelle* **la conservation de la quantité de mouvement***.

Dans le monde réel, il existe trois directions : x , y et z . Ainsi, pour tout système, on peut écrire trois équations d'équilibre des forces. Chaque système possède donc trois équations du mouvement (en plus d'un bilan de masse total, d'une équation d'énergie et de $N_C - 1$ bilans de composant).

Au lieu d'écrire trois équations distinctes du mouvement, il est souvent plus pratique (et toujours plus élégant) de les regrouper en une seule équation vectorielle. **Le domaine de la mécanique des fluides** fait largement usage de la conservation de la quantité de mouvement.

Pour le transport à l'échelle moléculaire, ces lois portent les noms bien connus de Fourier, Fick et Newton. Des relations de transfert sous une forme plus macroscopique globale sont également utilisées ; par exemple, les coefficients de film et les coefficients globaux en transfert de chaleur. Ici, la différence des propriétés globales entre deux emplacements constitue la force motrice. La constante de proportionnalité est un coefficient de transfert global. Le tableau 1 résume certaines des différentes relations utilisées dans le développement de modèles.

Table 3.1. Constitutive relations in transport phenomena models

Mechanism	Dimension	Flux	Name
Momentum	N m^{-2}	$\tau_{yx} = -\mu \frac{\partial v_x}{\partial y}$	Newton
Heat	$\text{J m}^{-2} \text{ s}^{-1}$	$q_x = -k \frac{\partial T}{\partial x}$	Fourier
Mass	$\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$	$J_{A,x} = -C D_{AB} \frac{\partial y_A}{\partial x}$	Fick
Flow (porous)	$\text{m}^{-3} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$	$q_x = -\frac{k}{\mu} \frac{\partial P}{\partial x}$	Darcy

%%

TABLE 2.1
Transport laws

Quantity	Heat	Mass	Momentum
Flux	4	N_A	τ_{rz}
	Molecular transport		
Driving force	$\frac{\partial T}{\partial z}$	$\frac{\partial C_A}{\partial z}$	$\frac{\partial v_z}{\partial r}$
Law	Fourier's	Fick's	Newton's
Property	Thermal conductivity	Diffusivity	Viscosity
	k_T	\mathcal{D}_A	μ
	Overall transport		
Driving force	AT	ΔC_A^\dagger	AP
Relationship	$q = h_T \Delta T$	$N_A = k_L \Delta C$,	\ddagger

† Driving forces in terms of partial pressures and mole fractions are also commonly used.
‡ The most common problem, determining pressure drops through pipes, uses friction factor correlations, $f = (g_c D \Delta P/L)/2\rho v^2$.

4.4 Équilibre

La deuxième loi de la thermodynamique est la base des équations qui nous indiquent les conditions d'un système lorsque l'état d'équilibre est atteint.

A. Équilibre chimique : L'équilibre se produit dans un système réactif lorsque :

$$\sum_{j=1}^{NC} \nu_j \mu_j = 0$$

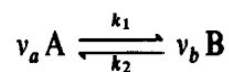
(49)

où

ν_j : coefficient stœchiométrique du $j^{\text{ème}}$ composant, les réactifs ayant un signe négatif et les produits un signe positif

μ_j : potentiel chimique du $j^{\text{ème}}$ composant

La manière habituelle de travailler avec cette équation est en termes de constante d'équilibre pour une réaction. Par exemple, considérons une réaction réversible en phase gazeuse où A forme B à un taux spécifique k_1 , et où B réagit de nouveau pour former A à un taux de réaction spécifique k_2 . La stœchiométrie de la réaction est telle que ν_a moles de A réagissent pour former ν_b moles de B.



L'équilibre est atteint lorsque :

$$\nu_b \mu_B - \nu_a \mu_A = 0 \quad (50)$$

$$K_P = \frac{P_B^{\nu_b}}{P_A^{\nu_a}} \quad (55)$$

B. Équilibre de phase : L'équilibre entre deux phases se produit lorsque le potentiel chimique de chaque composant est le même dans les deux phases.

$$\mu_j^I = \mu_j^{II} \quad (56)$$

Où

μ_j^I = potentiel chimique du $j^{\text{ème}}$ composant dans la phase I

μ_j^{II} = potentiel chimique du $j^{\text{ème}}$ composant dans la phase II

Étant donné que la grande majorité des systèmes en génie chimique impliquent des phases liquide et vapeur, de nombreuses relations d'équilibre liquide-vapeur sont utilisées. Elles vont des plus simples aux plus complexes. Certaines des relations les plus couramment utilisées sont listées ci-dessous.

Fondamentalement, nous avons besoin d'une relation qui nous permette de calculer la composition de la vapeur si nous connaissons la composition du liquide, ou inversement. Le problème le plus courant est un calcul de **point de bulle** : calculer la température (T) et la composition de la vapeur (y_j), étant donné la pression (P) et la composition du liquide (x_i). Cela implique généralement une solution itérative par essai-erreur, car les équations ne peuvent être résolues explicitement que dans les cas les plus simples. Parfois, nous avons des calculs de point de bulle qui commencent avec des valeurs connues de (x_i) et (T), et nous cherchons à trouver (P) et (y_j). Cela est souvent plus facile lorsque la pression est inconnue, car le calcul du point de bulle est généralement non itératif.

Les calculs de **point de rosée** doivent être effectués lorsque nous connaissons la composition de la vapeur (y_i) et (P) (ou (T)) et que nous souhaitons trouver la composition du liquide (x_i) et (T) (ou (P)).

Les **calculs de flash** sont nécessaires lorsque ni x_j ni y_j ne sont connus, et qu'il faut combiner des relations d'équilibre de phase, des équations de bilan de composants et un bilan énergétique pour résoudre toutes les inconnues.

Nous supposons un comportement idéal de la phase vapeur, c'est-à-dire que la pression partielle du $j^{\text{ème}}$ composant dans la vapeur est égale à la pression totale P multipliée par la fraction molaire du $j^{\text{ème}}$ composant dans la vapeur y_j (loi de Dalton) :

$$P_i = P y_i \quad (57)$$

Des corrections peuvent être nécessaires à haute pression.

Dans la phase liquide, plusieurs approches sont largement utilisées.

1. Loi de Raoult. Les liquides qui obéissent à la loi de Raoult sont appelés idéaux.

$$P = \sum_{j=1}^{NC} x_j P_j^0 \quad (58)$$

$$y_j = \frac{x_j P_j^0}{P} \quad (59)$$

Où P_j^0 est la pression de vapeur du composant pur (j). Les pressions de vapeur sont des fonctions :

$$\ln P_j^0 = \frac{A_j}{T} + B_j \quad (60)$$

2. Volatilité relative. La volatilité relative α_{ij} du composant (i) par rapport au composant (j) est définie comme :

$$\alpha_{ij} = \frac{y_i/x_i}{y_j/x_j} \quad (61)$$

Les volatilités relatives sont assez constantes dans un certain nombre de systèmes. Elles sont pratiques, c'est pourquoi elles sont fréquemment utilisées.

Dans un système binaire, la volatilité relative α du composant le plus volatil par rapport au composant le moins volatil est :

$$\alpha = \frac{y/x}{(1-y)(1-x)} \quad (62)$$

$$y = \frac{\alpha x}{1+(\alpha-1)x} \quad (63)$$

Valeurs de K. Les rapports d'équilibre de vaporisation, ou valeurs de K, sont largement utilisés, en particulier dans l'industrie pétrolière.

$$K_j = \frac{y_j}{x_j} \quad (64)$$

Les valeurs de K sont des fonctions de la température et de la composition, et dans une moindre mesure, de la pression.

4.5 Cinétique Chimique

Nous allons modéliser de nombreux réacteurs chimiques, et nous devons être familiers avec les relations de base et la terminologie utilisées pour décrire la cinétique (vitesse de réaction) des réactions chimiques. Pour plus de détails, consultez l'un des excellents ouvrages dans ce domaine.

A. Dépendance de la température selon ARRHENIUS. L'effet de la température sur la vitesse de réaction spécifique (k) est généralement trouvé comme étant exponentiel :

$$k = \alpha e^{-E/RT}$$

Où

k : vitesse spécifique de réaction

A : facteur préexponentiel

E : énergie d'activation ; montre la dépendance de la température de la vitesse de réaction, c'est-à-dire que plus (E) est grand, plus (k) augmente rapidement avec la température (en Cal/g·mol)

T : température absolue

R : constante des gaz parfaits = 1,99 Cal/g·mol·K

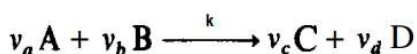
Cette dépendance exponentielle de la température représente l'une des non-linéarités les plus sévères dans les systèmes de génie chimique. Gardez à l'esprit que la dépendance « apparente » de la température d'une réaction peut ne pas être exponentielle si la réaction est limitée par le transfert de masse, et non par la vitesse chimique. Si les deux zones sont rencontrées dans le fonctionnement du réacteur, le modèle mathématique doit évidemment inclure à la fois les effets de la vitesse de réaction et du transfert de masse.

B. Loi d'action de masse. En utilisant la notation conventionnelle, nous définirons **une vitesse globale de réaction** R comme le taux de changement des moles de n'importe quel composant par volume dû à la réaction chimique, divisé par le coefficient stœchiométrique de ce composant.

$$R = \frac{1}{\nu_j V} \left(\frac{dn_j}{dt} \right)_R$$

Les coefficients stœchiométriques ν_j sont positifs pour les produits de la réaction et négatifs pour les réactifs. Notez que R est une propriété intensive et peut être appliquée à des systèmes de toute taille.

Par exemple, supposons que nous avons une réaction irréversible dans laquelle les composants A et B réagissent pour former les composants C et D.



Then

$$\mathcal{R} = \frac{1}{-\nu_a V} \left(\frac{dn_A}{dt} \right)_R = \frac{1}{-\nu_b V} \left(\frac{dn_B}{dt} \right)_R = \frac{1}{\nu_c V} \left(\frac{dn_C}{dt} \right)_R = \frac{1}{\nu_d V} \left(\frac{dn_D}{dt} \right)_R \quad (2.71)$$

La vitesse de réaction est une **grandeur mesurable**. Elle décrit le taux de changement de la concentration ou de la quantité de matière des réactifs et produits au cours du temps.

- **Mesure** : Elle est déterminée expérimentalement à partir de données comme :
 - La variation de la concentration ($d[A]/dt$) au cours du temps.
 - Le volume du système (V).
- **Utilité** : Ces mesures permettent de vérifier comment la réaction progresse dans le temps et d'estimer des paramètres comme la constante de vitesse k .

La loi d'action de masse stipule que la vitesse globale de réaction R variera avec la température (puisque k dépend de la température) et avec la concentration des réactifs, élevée à certaines puissances.

La loi d'action de masse est une **formulation théorique** qui établit une relation entre la vitesse de réaction et les concentrations des réactifs.

$$\mathcal{R} = k_{(T)}(C_A)^a(C_B)^b \quad (2.72)$$

where C_A = concentration of component A
 C_B = concentration of component B

Les constantes a et b ne sont généralement pas égales aux coefficients stœchiométriques ν_a et ν_b . La réaction est dite de premier ordre par rapport à A si $a = 1$, et de second ordre par rapport à A si $a = 2$. Les constantes a et b peuvent être des nombres fractionnaires.

Comme mentionné précédemment, les unités de la vitesse spécifique de réaction k dépendent de l'ordre de la réaction. Cela est dû au fait que la vitesse globale de réaction R a toujours les mêmes unités (moles par unité de temps et par unité de volume). Pour une réaction de premier ordre où A réagit pour former B, la vitesse globale de réaction R , écrite pour le composant A, aurait des unités de moles de A/min·ft³.

$$R = kC_A$$

Si C_A a des unités de moles de A/ft³, alors k doit avoir des unités de min⁻¹.

Si la vitesse globale de réaction pour le système ci-dessus est d'ordre deux par rapport à A,

$$R = kC_A^2$$

R a toujours des unités de moles de A/min·ft³. Par conséquent, k doit avoir des unités de ft³/min·mol A.

Considérons la réaction $A + B \rightarrow C$. Si la vitesse globale de réaction est de premier ordre à la fois par rapport à A et B,

$$R = kC_A C_B$$

R a toujours des unités de moles de A/min·ft³. Par conséquent, k doit avoir des unités de ft³/min·mol B.