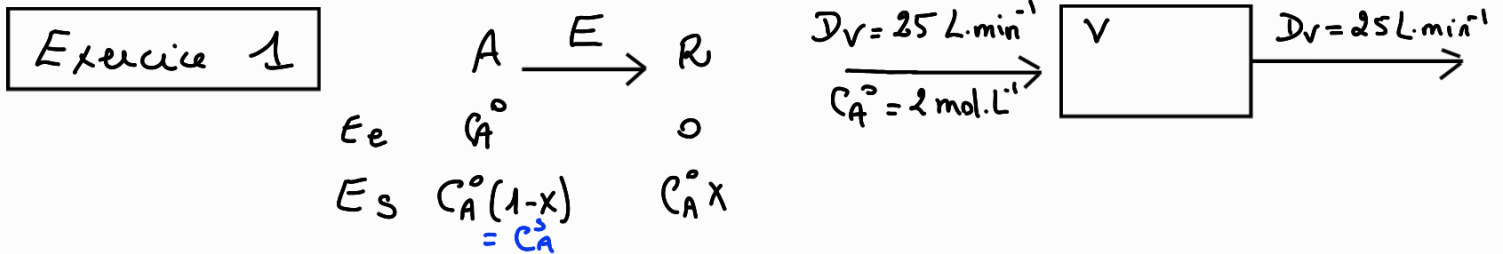


CORRECTION ExercicesProcédés en Réacteurs OUVERTS - Cinétique et Thermodynamique

Equation de Danckwöler :

$$\left(\frac{d m_A}{d t} \right)_e + \left(\frac{d m_A}{d t} \right)_{(R)} - \left(\frac{d m_A}{d t} \right)_s = 0$$

$$\Rightarrow D_V \cdot C_A^0 + V \cdot r - D_V \cdot C_A^S = 0 \quad \text{régime permanent.}$$

$$r = \frac{d[A]}{d t} = -N_{dA} = - \frac{0,1 \cdot C_A^S}{1 + 0,5 \cdot C_A^S} \quad \text{car parfaitement agité}$$

$$\Rightarrow D_V \cdot C_A^0 - V \cdot \frac{0,1 C_A^0(1-x)}{1 + 0,5 \cdot C_A^0(1-x)} - D_V C_A^0(1-x) = 0$$

On cherche V pour que $X = 0,95 \Leftrightarrow 1-x = 0,05$

$$\Rightarrow D_V \cdot C_A^0 - V \cdot \frac{0,1 \times 0,05 \cdot C_A^0}{1 + 0,5 \times 0,05 \cdot C_A^0} - D_V \cdot 0,05 \cdot C_A^0 = 0$$

$$\Rightarrow V = \frac{D_V \cdot 0,95 \cdot C_A^0 (1 + 0,5 \times 0,05 \times C_A^0)}{0,1 \times 0,05 \times C_A^0}$$

$$\left. \begin{array}{l} D_V = 25 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1} \\ C_A^0 = 2,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{array} \right\} \Rightarrow V \approx 5 \text{ m}^3$$

Exercice 2

$$r M \longrightarrow P$$

$$E_e \quad [M]_e$$

$$E_s \quad \left\{ \begin{array}{l} [M]_e - n\{ \\ [M]_e (1-x) \end{array} \right\} \Rightarrow x = \frac{n\{}{[M]_e} \Rightarrow n\{ = [M]_e \cdot x$$

Equation de Damköhler appliquée au monomère M:

$$\left(\frac{dM}{dt} \right)_e + \left(\frac{dM}{dt} \right)_{(R)} - \left(\frac{dM}{dt} \right)_s = 0$$

$$\Rightarrow D_v \cdot [M]_e + r \cdot V - D_v \cdot [M]_s = 0$$

avec $r = \frac{d[M]_s}{dt} = -R = -k \cdot [M]_s$ où $k = k_p \sqrt{\frac{2k_o[I]_o}{k_t}}$
 ↑ car parfaitement agité

$$\Rightarrow \cancel{D_v \cdot [M]_e} - k \cdot V \cdot [M]_e (1-x) - D_v \cdot [M]_e \cancel{(1-x)} = 0$$

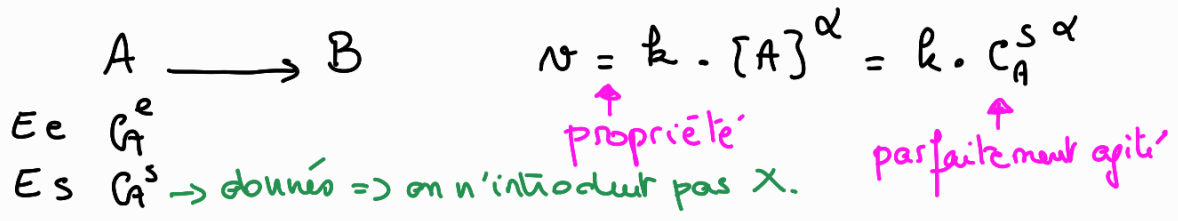
$$\Rightarrow V = \frac{\cancel{D_v \cdot [M]_e} \cdot x}{k \cdot \cancel{[M]_e} \cdot (1-x)} = \frac{D_v \cdot x}{k \cdot (1-x)}$$

avec $k = k_p \sqrt{\frac{2k_o[I]_o}{k_t}}$

$$\Rightarrow \underline{AN}: V = \frac{1,2 \times 0,8}{(1-0,8) \cdot 10^{-2} \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-2}}{5 \cdot 10^{-7}}}}$$

$$\Rightarrow \boxed{V = 75,9 \text{ L}}$$

Exercice 3



Equation de Damköhler appliquée à A, avec un débit volumique Q_v

$$Q_v \cdot C_A^e - V \cdot k \cdot (C_A^s)^\alpha - Q_v \cdot C_A^s = 0$$

Guide de raisonnement : isoler le terme qui contient $(C_A^s)^\alpha$ pour pouvoir passer au $\ln$, et obtenir une équation de droite :

$$V \cdot k \cdot (C_A^s)^\alpha = Q_v (C_A^e - C_A^s)$$

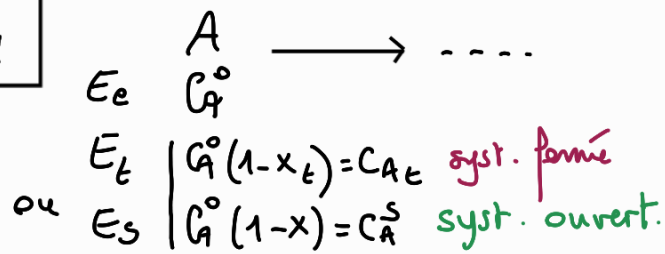
$$\Rightarrow \underbrace{\ln(V \cdot k)}_{\text{ordonnée à l'origine}} + \underbrace{\alpha}_{\text{pente}} \cdot \underbrace{\ln C_A^s}_X = \underbrace{\ln(Q_v (C_A^e - C_A^s))}_Y$$

Calculable pour chaque colonne :

$$\text{On trace donc } \underbrace{\ln(Q_v (C_A^e - C_A^s))}_Y = \frac{1}{\alpha} \underbrace{\ln C_A^s}_X$$

$$\Rightarrow \text{pente} = \boxed{\alpha = 2}$$

Exercice 4



$$v = k \cdot [A]$$

↑
propriété (ordre 1).

1 SYSTÈME FERMÉ : le "temps de passage" est le temps réel au bout duquel la conversion a atteint la valeur souhaitée $X = 0,99$

Equation cinétique :

$$v \underset{\substack{\uparrow \\ \text{d'eff}}}{=} - \frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

$$\Rightarrow \frac{d[A]_t}{[A]} = -k dt$$

$$\Rightarrow \ln \frac{C_A^t}{C_A^0} = -kt$$

On cherche $t = \tau / \frac{C_A^t}{C_A^0} = 1 - 0,99 = 0,01$

$$\Rightarrow \tau = -\frac{1}{k} \cdot \ln 0,01$$

$$\Rightarrow \tau = -\frac{1}{4} \cdot \ln 0,01 \text{ h}$$

$$\Rightarrow \tau = 1,15 \text{ h} = 1 \text{ h } 9 \text{ min}$$

Il faut alors ajouter 30 min de maintenance, soit $1,15 + 0,5 = 1,65 \text{ h}$ pour le processus complet.

$$\text{Un jour} = 24 \text{ h} \Rightarrow \frac{24}{1,65} = 14,5 \text{ opérations / jour}$$

Pour traiter un débit de $10 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ en 24 h $\Rightarrow 240 \text{ m}^3$ en 24 h
à diviser par le nombre d'opérations pour déterminer V_{cur} :

$$V_{cur} = \frac{240}{14,5} = 16,6 \text{ m}^3$$

[2] Réaction en RCPA

Équation de Damköhler : $D_V \cdot C_A^0 - V \cdot k \cdot C_A^S - D_V \cdot C_A^S = 0$

$$\div D_V \cdot C_A^0 \Rightarrow 1 - k \tau \frac{C_A^S}{C_A^0} - \frac{C_A^S}{C_A^0} = 0 \Rightarrow \boxed{\frac{C_A^S}{C_A^0} = \frac{1}{1+k\tau}}$$

Voir Q4

avec $C_A^S = C_A^0 (1-x) \Rightarrow 1 - k \tau \frac{C_A^0 (1-x)}{C_A^0} - \frac{C_A^0 (1-x)}{C_A^0} = 0$

$$\Rightarrow \tau = \frac{x}{k(1-x)} \quad \text{AN} \Rightarrow \boxed{\tau = \frac{0,99}{4 \times 0,01} = 24,75 \text{ h}}$$

Pour un débit $D_r = 10 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, comme $\tau = \frac{V}{D_V}$

$$\Rightarrow V = \tau \cdot D_V \Rightarrow \boxed{V = 24,75 \times 10 = 247,5 \text{ m}^3}$$

(Ce volume est beaucoup plus important que précédemment MAIS on évite les 14,5 opérations de maintenance = main d'œuvre courante).

[3] Réaction en RP (réacteur piston).

Équation de Damköhler dans un volume dV considéré comme RCPA :

$$\underbrace{D_V \cdot C_A^V}_{\text{termes regroupés}} - dV \cdot k \cdot C_A^V - \underbrace{D_V \cdot C_A^{V+dV}}_{\text{termes regroupés}} = 0$$

$$\Rightarrow D_V \cdot dC_A^V = -k \cdot dV \cdot C_A^V \Rightarrow D_V \cdot \frac{dC_A^V}{C_A^V} = -k dV$$

intégration $\Rightarrow D_V \cdot \left[\ln C_A^V \right]_{C_A^0}^{C_A^S} = -k [V]_0^V \Rightarrow D_V \cdot \ln \frac{C_A^S}{C_A^0} = -k V$

regroupement des variables

$$\Rightarrow \tau = \frac{V}{D_v} = -\frac{1}{k} \cdot \ln \frac{C_A^S}{C_A^0} \Rightarrow \tau = -\frac{1}{4} \cdot \ln(0,01)$$

souhaité = 0,01

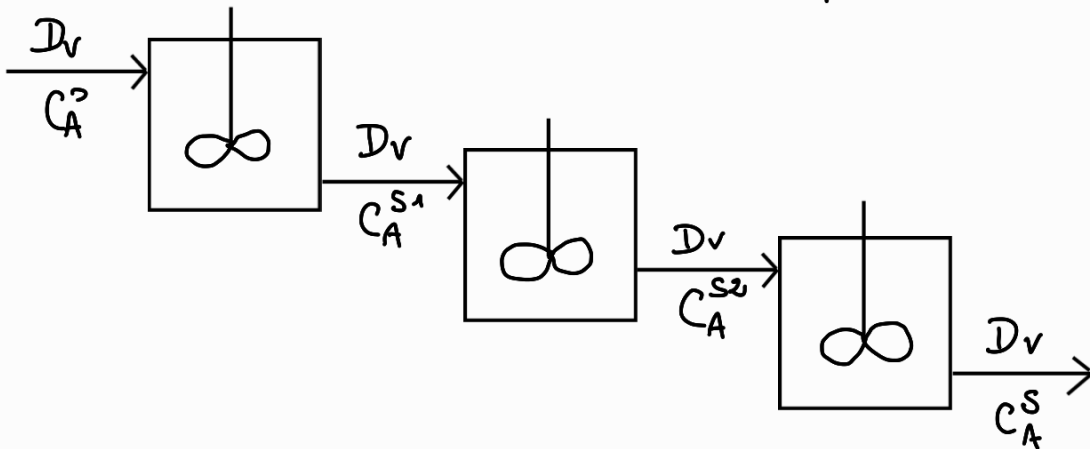
$$\Rightarrow \tau = 1,15 \text{ h}$$

On trouve le même résultat que dans le cas d'un réacteur fermé.

$$\tau = \frac{V}{D_v} = 1,15 \text{ h} \Rightarrow V = 1,15 \times D_v = 11,5 \text{ m}^3$$

Le volume est donc beaucoup plus faible que le RCFA, sans opérations multiples de maintenance ... "le meilleur des 2 mondes" !
Toutefois la mise en place technique d'un réacteur piston est plus délicate et coûteuse.

4 Réaction en 3 RCFA en série (supposés identiques).



On souhaite

$$\frac{C_A^S}{C_A^0} = 0,01$$

On reprend le résultat démontré à la Q2 :

$$\frac{C_A^S}{C_A^0} = \frac{1}{1+k\tau}$$

$$\Rightarrow C_A^{S1} = \frac{1}{1+k\tau} \cdot C_A^0 ; C_A^{S2} = \frac{1}{1+k\tau} C_A^{S1} ; C_A^S = \frac{1}{1+k\tau} C_A^{S2}$$

$$C_A^S \stackrel{!!!}{=} \left(\frac{1}{1+k\tau} \right)^3 \cdot C_A^0$$

$$\Rightarrow \frac{C_A^S}{C_A^0} = \left(\frac{1}{1+k\tau} \right)^3 = 0,01 = 10^{-2} \Rightarrow \tau = 0,91 \text{ h} \quad (\text{dans chaque RCFA})$$

$$\Rightarrow V = \tau \times D_v = 0,91 \times 10 = 9,1 \text{ m}^3$$

Techniquement moins compliqué, la réaction à 3 RCFA est très intéressante.

Exercice 5



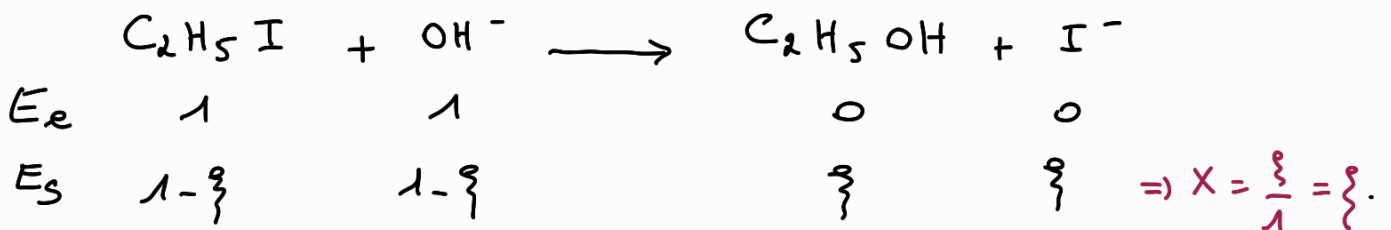
$$\text{SN}_2 \Rightarrow r = \underset{\substack{\uparrow \\ \text{propriété}}}{k} [\text{C}_2\text{H}_5\text{I}] \cdot [\text{OH}^-]$$

$$\boxed{1} \text{ temps de passage } \tau = \underset{\substack{\uparrow \\ \text{déf}}}{\frac{V}{D_V}} = \frac{750}{5} = 150 \text{ s}$$

2 Équation de Damköhler appliquée à $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$:

$$D_V \cdot [\text{C}_2\text{H}_5\text{I}]_e - V \cdot k \cdot [\text{C}_2\text{H}_5\text{I}]_s \cdot [\text{OH}^-]_s - D_V \cdot [\text{C}_2\text{H}_5\text{I}]_s = 0$$

→ Trop d'inconnues dans cette équation $\Rightarrow$ Tableau d'avancement :



$$\Rightarrow D_V \cdot 1 - V \cdot k \cdot (1-\xi)^2 - D_V \cdot (1-\xi) = 0$$

$$\overset{AN}{\Rightarrow} 5 - 750 \cdot 2,21 \cdot 10^{-2} (1-\xi)^2 - 5(1-\xi) = 0$$

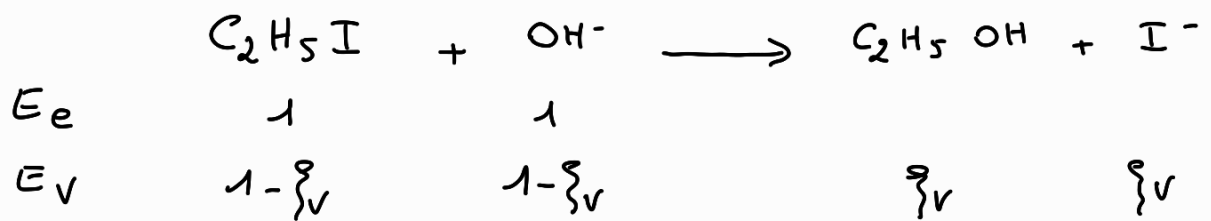
Soluen $\Rightarrow 1-\xi = 0,42 \text{ mol.L}^{-1} = [\text{C}_2\text{H}_5\text{I}]_s = [\text{OH}^-]_s$
 $\xi = 0,58 \text{ mol.L}^{-1} = [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]_s = [\text{I}^-]_s$

Or le taux de conversion $X = \xi \Leftrightarrow X = 0,58$

3 Equation de Damköhler appliquée à un volume dV du RP
appliquée à $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ qui disparaît.

$$D_V \cdot [\text{C}_2\text{H}_5\text{I}]_V - dV \cdot k \cdot [\text{C}_2\text{H}_5\text{I}]_V \cdot [\text{OH}^-]_V - D_V \cdot [\text{C}_2\text{H}_5\text{I}]_{V+dV} = 0$$

→ trop d'inconnues $\Rightarrow$ tableau d'avancement.



donc $[\text{C}_2\text{H}_5\text{I}]_v = [\text{OH}^-]_v = 1 - \xi_v$

$$\Rightarrow D_v \cdot (1 - \xi_v) - dV \cdot k \cdot (1 - \xi_v)^2 - D_v \cdot (1 - \xi_{v+dV}) = 0$$

$$\Rightarrow + dV \cdot k \cdot (1 - \xi_v)^2 = D_v \cdot d\xi_v$$

regroupement des variables $\Rightarrow D_v \cdot \frac{d\xi_v}{(1 - \xi_v)^2} = k \cdot dV$

intégration $\Rightarrow + D_v \cdot \left[\frac{1}{1 - \xi_v} \right]_{\xi_e=0}^{\xi_s} = k [V]_0^{V_{RP}}$

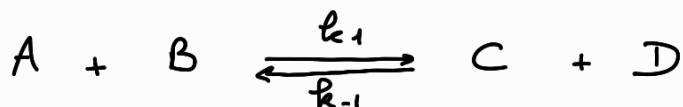
$$\Rightarrow D_v \cdot \left(\frac{1}{1 - \xi_s} - 1 \right) = k \cdot V_{RP} \Rightarrow \frac{\xi_s}{1 - \xi_s} = k \cdot \frac{V_{RP}}{D_v} = k \tau$$

$$\Rightarrow \xi_s = k \tau - \xi_s \cdot k \tau \Rightarrow \xi_s = \frac{k \tau}{1 + k \tau} = \frac{2,21 \cdot 10^{-2} \times 750/5}{1 + 2,21 \cdot 10^{-2} \times 750/5}$$

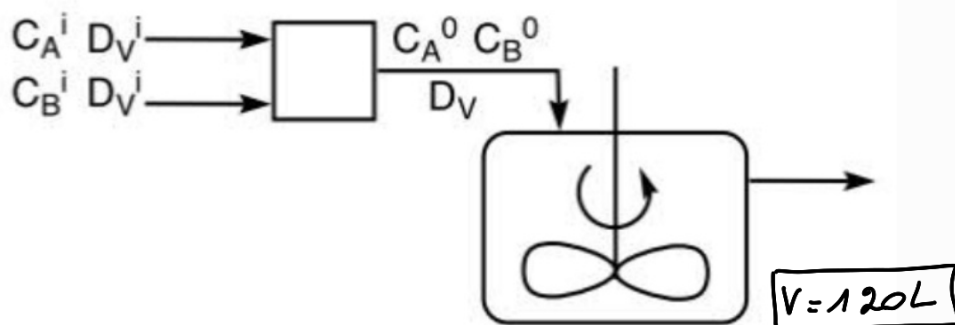
$$\Rightarrow \xi_s = X_s = 0,77 \gg 0,58$$

où l'on prouve encore une fois que le RP est plus efficace que le RCFA.

Exercice 6



1



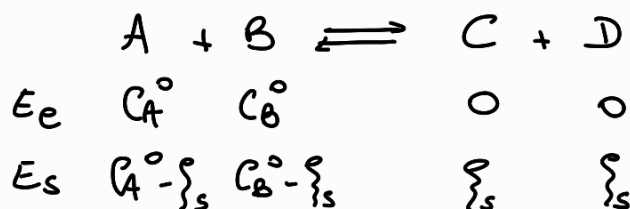
Calcul préliminaire de C_A^0 , C_B^0 et D_V :

Bilan sur les fluides : $D_V = D_V^i + D_V^i = 2 D_V^i$

Bilan sur A : $D_V^i \cdot C_A^i = D_V \cdot C_A^0 = 2 D_V^i \cdot C_A^0 \Rightarrow C_A^0 = \frac{C_A^i}{2} = 1,4 \text{ mol.L}^{-1}$

Bilan sur B : idem $\Rightarrow C_B^0 = \frac{C_B^i}{2} = 0,8 \text{ mol.L}^{-1}$

Tableau d'avancement:



Les expressions en X (taux de conversion/B) étant + "boudes", on garde ξ_s .

Analyse du mécanisme : $\frac{d[A]}{dt} = -k_1 [A][B] + k_{-1} [C][D]$

$$\Rightarrow \frac{d[A]}{dt} = -k_1 (C_A^0 - \xi_s)(C_B^0 - \xi_s) + k_{-1} \xi_s^2 \quad (10)$$

Equation de Danckwerts:

$$D_V \cdot C_A^0 - V \cdot k_1 \cdot (C_A^0 - \xi_s)(C_B^0 - \xi_s) + V \cdot k_{-1} \cdot \xi_s^2 - D_V \cdot (C_A^0 - \xi_s) = 0$$

lié à X

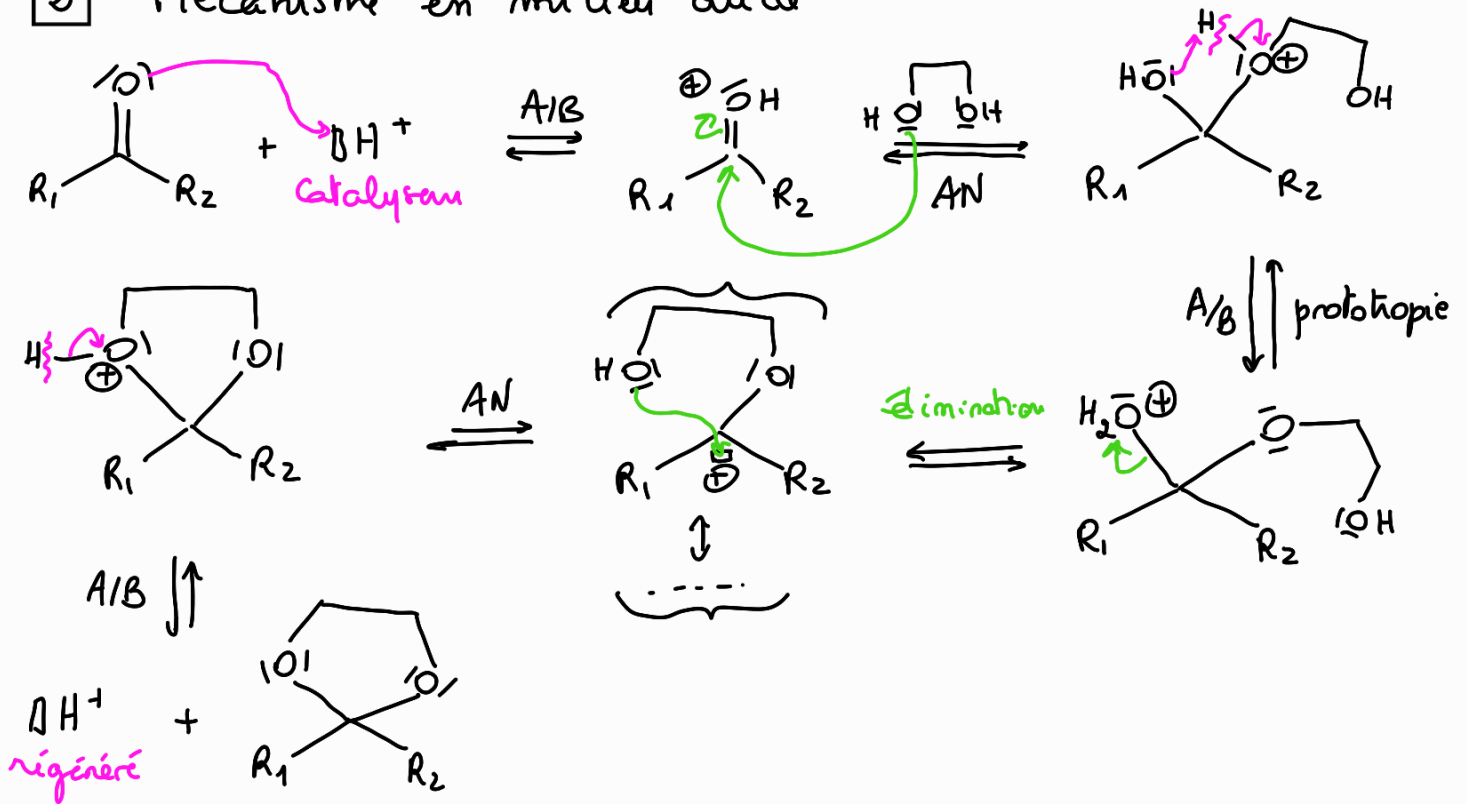
On souhaite un taux de conversion, défini par rapport à B, car il est le réactif limitant :

$$X = 0,75 = \frac{\xi_s}{C_B^0} \Rightarrow \xi_s = 0,75 \times 0,8$$

$$\Rightarrow \xi_s = 0,6 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\Rightarrow D_V = \frac{[-k_{-1} \cdot \xi_s^2 + k_1 (C_A^0 - \xi_s)(C_B^0 - \xi_s)] \cdot V}{\xi_s} = 8 \text{ L.min}^{-1}$$

2 Mécanisme en milieu acide



3 La résine poreuse acide fournit H^+ sans qu'il soit nécessaire de l'éliminer ensuite (H^+ reste dans la résine pour des raisons de neutralité).

4 Equation de Damköhler en RP sur un volume dV .

$$D_V (C_A^0 - \xi_V) - k_1 \cdot dV \cdot (C_A^0 - \xi_V)(C_B^0 - \xi_V) + k_{-1} \cdot dV \cdot \xi_V^2 - D_V \cdot (C_A^0 - \xi_{V+dV}) = 0$$

$$\Rightarrow D_V \cdot \frac{d\xi_V}{dV} = k_1 (C_A^0 - \xi_V)(C_B^0 - \xi_V) - k_{-1} \xi_V^2$$

regroupement
de variable

$$D_V \cdot \frac{d\xi_V}{k_1 (C_A^0 - \xi_V)(C_B^0 - \xi_V) - k_{-1} \xi_V^2} = dV \quad (\text{équa. diff.})$$

5 d'équation différentielle peut s'écrire sous la forme suivante:

$$\underbrace{\frac{d\xi_V}{dV}}_{\text{pente à calculer}} = \left[k_1 (C_A^0 - \xi_V)(C_B^0 - \xi_V) - k_{-1} \xi_V^2 \right] \cdot \frac{1}{D_V}$$

pour une fonction pour la méthode d'Euler

Le script Python permettant de tracer $X = \xi_V = f(V)$ est fourni ci-dessous (retrouver le fichier Python sur le site).

```
#Packages nécessaires
import matplotlib.pyplot as plt

# Données numériques
k1, km1=7,3 # constantes de vitesse fournies (s-1)
D=8 # débit volumique du mélange en entrée du Réacteur piston

# Concentrations initiales en A et B après mélange :
CA=1.4 # en mol/L
CB=0.8

#Expression de la pente de la courbe ksi = f(V) ,
#cad l'expression de la fonction dérivée dksi / dV .
#Variable générale appelée x ( ksi dans notre problème )
def p(x):
    return (k1*(CA-x)*(CB-x)-km1*x**2)/D

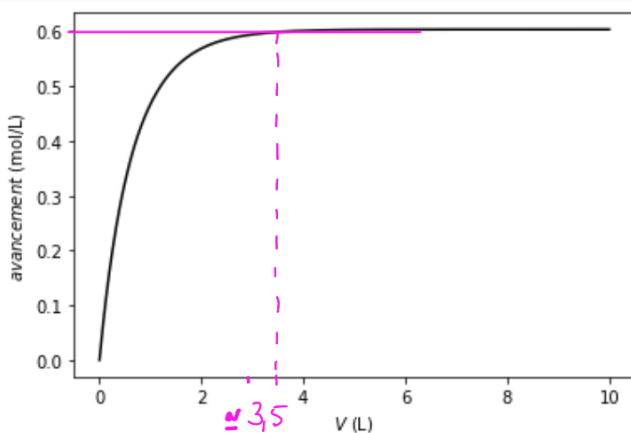
#Méthode d'Euler :
def euler(f:callable,xi:float,xf:float,yi:float,N:int): # i pour initial, f
pour final
    dx=(xf-xi)/N #valeur du pas d'abscisse x
    LX=[xi] #liste des abscisses x
    LY=[yi] #liste des ordonnées y
    for k in range (0,N):
        newY=LY[-1]+dx*f(LY[-1]) # fournit Y (newY) à l'abscisse X+dx
        LY.append(newY) #rajoute le nouveau Y à la liste des
ordonnées
        LX.append(LX[-1]+dx)
    return LX,LY

#Application de la méthode d'Euler dans le cas de notre courbe ksi = f(V)
dont la fonction pente est connue (p(x) ), fonction de ksi, valeurs en
ordonnée. Les volumes sont les abscisses.
Vi,Vf=0,10 # bornes : volume initial (connu) et final (choix) pour l'étude du
RP
ksi0=0 # avancement initial (connu)
N=1000 # un calcul toutes les 0.01 L

LV,Lksi=euler(p,Vi,Vf,ksi0,N)

#Tracé de l'avancement en fonction du volume du réacteur
plt.plot(LV,Lksi,'r-')
plt.xlabel('$V$ (L)')
plt.ylabel('avancement (mol/L)')
plt.tick_params(axis='y',which='both')
plt.show
```

programme qui fournit la courbe :



On relève un volume de 3,5 L pour atteindre $\xi = 0,6$ correspondant au taux de conversion de 75% (qui correspond à ξ_{max}) -

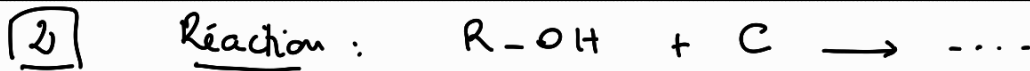
Compte tenu de la résine, il faut un RP de $2 \times 3,5 = \underline{7 \text{ L}}$, avec $D_v = 10 \text{ m}^3 \cdot \text{L}^{-1}$ de RP est beaucoup plus petit que RCPA.

Exercice 7

température du fluide caloporteur

$$1) \quad \dot{Q}_{th \text{ échangé}} = h \cdot S \cdot (T_p - T_s).$$

↑
température dans le réacteur ($\neq T_e$ a priori).
 $T_s > T_p \Rightarrow \dot{Q}_{th} < 0$



E_e solvant
eau

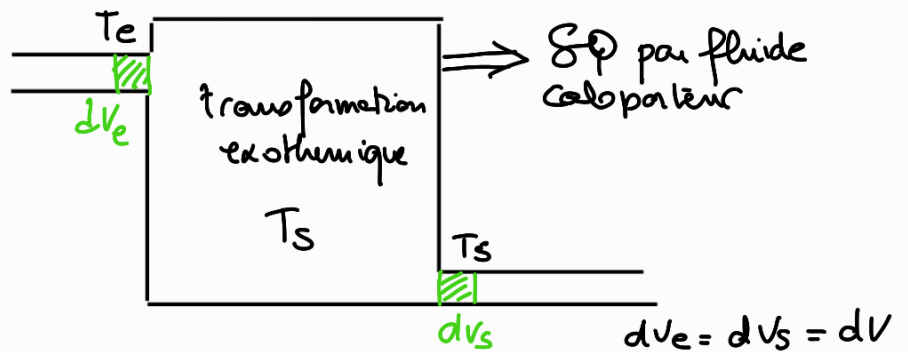
C_0

E_s solvant
eau

$C_0(1-\alpha)$ où α est le taux de
Conversion de C.

$\Rightarrow$ avancement $C_0 \alpha \cdot dV$ (mol)

1^{er} principe appliqué à un échantillon de volume dV entre l'entrée
et la sortie.



$$\delta Q_{éch} = \underbrace{C_{p,dV_e}}_{\substack{\text{J.g}^{-1}.K^{-1} \\ \text{I.g}^{-1}.K^{-1}}} \cdot (T_s - T_e) + \underbrace{dV \cdot C_0 \alpha \cdot \Delta_r H^\circ}_{\text{avancement en mol.}}$$

$$\rho_{al} = \frac{dm}{dV}$$

$$\Rightarrow \delta Q_{éch} = \underbrace{\rho_{Al}}_{\substack{\text{g.cm}^{-3} \\ \text{I.g}^{-1}}} \cdot dV \cdot \underbrace{C_{p,Al}}_{\substack{\text{J.g}^{-1}.K^{-1} \\ \text{I.g}^{-1}.K^{-1}}} (T_s - T_e) + dV \cdot C_0 \alpha \cdot \Delta_r H^\circ$$

$$\div dt \Rightarrow \frac{\delta Q_{éch}}{dt} = \dot{Q}_{th} = \rho_{Al} \cdot D_v \cdot C_{p,Al} (T_s - T_e) + D_v \cdot C_0 \alpha \cdot \Delta_r H^\circ$$

$$\Rightarrow h \cdot S (T_p - T_s) = \rho_{Al} \cdot D_v \cdot C_{p,Al} (T_s - T_e) + D_v \cdot C_0 \alpha \cdot \Delta_r H^\circ$$

$$3) \Rightarrow h \cdot S \cdot T_p + \rho_{Al} \cdot D_v \cdot C_{p,Al} \cdot T_e - D_v \cdot C_0 \alpha \cdot \Delta_r H^\circ = (h \cdot S + \rho_{Al} \cdot D_v \cdot C_{p,Al}) \cdot T_s$$

$$\Rightarrow T_s = \frac{h \cdot S \cdot T_p + \rho_{Al} \cdot D_v \cdot C_{p,Al} \cdot T_e - D_v \cdot C_0 \alpha \cdot \Delta_r H^\circ}{h \cdot S + \rho_{Al} \cdot D_v \cdot C_{p,Al}}$$

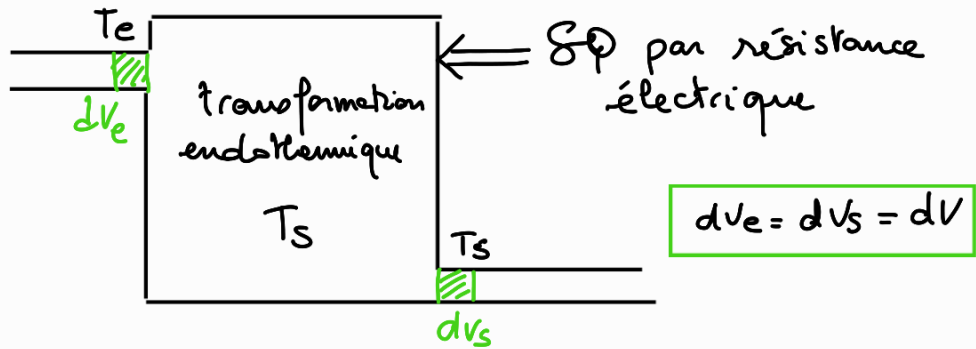
AN $T_s = \frac{500 \times 0,5 \times 273 + 0,85 \times 0,1 \times 2,20 \times 273 - 91 \cdot 0,5 \times 0,8 \times -251 \cdot 10^3}{500 \times 0,5 + 0,85 \times 0,1 \times 2,20}$

$$\Rightarrow T_s = 313 \text{ K} = 40^\circ \text{C}$$

4) la cinétique de la réaction pourrait empêcher d'atteindre $\alpha = 0,8$.

Exercice 8

1



Bilan de matière : $I_1 = I_2$

E_e N O où N est le nbre de moles
 E_s $N(1-\alpha)$ $N\alpha$ dans le volume dV , d'où
 l'axe de conversion

Etude cinétique: Equation de Damköhler dans le RCFI au volume V :

$$D_V \cdot C_{I_1}^0 - V \cdot k(T) \cdot C_{I_1}^0 (1-\alpha) - D_V \cdot C_{I_1}^0 (1-\alpha) = 0$$

$$\Rightarrow V = \frac{D_V \cdot C_{I_1}^0 \cdot \alpha}{k(T) \cdot C_{I_1}^0 (1-\alpha)} = \frac{145 \times 3,6 \times 0,9}{2,61 \cdot 10^{14} \cdot \exp\left(-\frac{14570}{273+160}\right) \cdot 3,6 \cdot (1-0,9)}$$

$$\Rightarrow V = 2054 \text{ L} = 2,054 \text{ m}^3$$

2 Application du 1^{er} principe au volume dV entre l'entrée et la sortie:

$$\delta Q = C_p \cdot dV \cdot (T_s - T_e) + \underbrace{\dot{Q}_s(dV)}_{\text{mol}} \cdot \Delta_r H^\circ$$

$$\delta Q = C_{p,m} \times \underbrace{\frac{\rho \cdot dV}{M}}_{\text{mol}} (T_s - T_e) + \underbrace{\frac{\rho \cdot dV}{M} \cdot \alpha}_{\text{mol}} \cdot \Delta_r H^\circ$$

$$\frac{\delta Q}{dt} = \dot{Q}_H = Ri^2 = C_{p,m} \cdot \frac{\rho}{M} \cdot D_V (T_s - T_e) + \frac{\rho}{M} \cdot D_V \cdot \alpha \cdot \Delta_r H^\circ$$

$$\Rightarrow R = \frac{1}{i^2} \cdot \frac{\rho \cdot D_V}{M} \left(C_{p,m} (T_s - T_e) + \alpha \cdot \Delta_r H^\circ \right)$$

$$\Rightarrow R = \frac{1}{12} \cdot \frac{900}{250} \cdot \frac{145}{3600} \left(520 (160 - 20) + 0,90 \times 85,7 \cdot 10^3 \right)$$

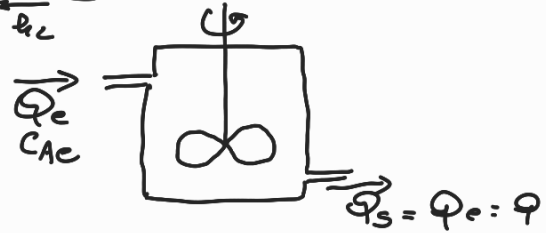
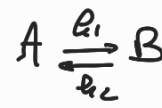
$$A: C \cdot s^{-1} \rightarrow L \cdot s^{-1}$$

$$\Rightarrow R = 21,7 \text{ k}\Omega$$

Exercice 9

$$k_1 = A_1 e^{-E_1/RT}$$

$$k_2 = A_2 e^{-E_2/RT}$$



1) Danhölter

$$Q \cdot C_{Ae} - k_1 \cdot V \cdot C_{As} + k_2 \cdot V \cdot C_{Bs} - Q \cdot C_{As} = 0$$

$$\Leftrightarrow C_{Ae} - k_1 \tau C_{Ae}(1-x) + k_2 \tau C_{Ae} \cdot x - C_{Ae}(1-x) = 0$$

$$\Leftrightarrow \cancel{C_{Ae}} - k_1 \tau C_{Ae} + k_1 \tau C_{Ae} x + k_2 \tau C_{Ae} x - \cancel{C_{Ae}} + C_{Ae} x = 0$$

$$\Leftrightarrow x (\cancel{C_{Ae}} (k_1 \tau + k_2 \tau + 1)) = k_1 \tau \cancel{C_{Ae}}$$

$$\Leftrightarrow x = \frac{k_1 \tau}{k_1 \tau + k_2 \tau + 1}$$

2) import matplotlib.pyplot as plt
import numpy as np

#Données

$$A_1 = 1.0 * 10^{13}$$

$$E_1 = 124.8 * 10^3$$

$$A_2 = 3.9 * 10^{13}$$

$$E_2 = 291.2 * 10^3$$

$$R = 8.31$$

Création de 2 fonctions qui calculent k_1 et k_2

def $k_1(T)$:

return $A_1 * np.exp(-E_1/(R * T))$

def $k_2(T)$:

return $A_2 * np.exp(-E_2/(R * T))$

Création de la fonction qui calcule x à T , pour τ donné

def $x(\tau, T)$

return $k_1(T) * \tau / (k_1(T) * \tau + k_2(T) * \tau + 1)$

Création de la liste des τ et de marqueurs des courbes

$$\tau_0 = [0.1, 1, 10, 30]$$

M = ['-', '-o', '--', '.']

Construction des listes d'ordonnées X et abscisse T à l'échelle

i = 0

T = mp.linspace(400, 550, 150)

for to in TO:

plt.plot(T, X(to, T), M[i], label = "to = " + str(TO[i]) + 's')

i = i + 1

plt.xlabel('T / u')

plt.ylabel('X')

plt.legend()

plt.title('Evolution X(T) à to donné').

plt.grid()

plt.show()

3

la courbe EQ est tracée en posant la condition d'équilibre:

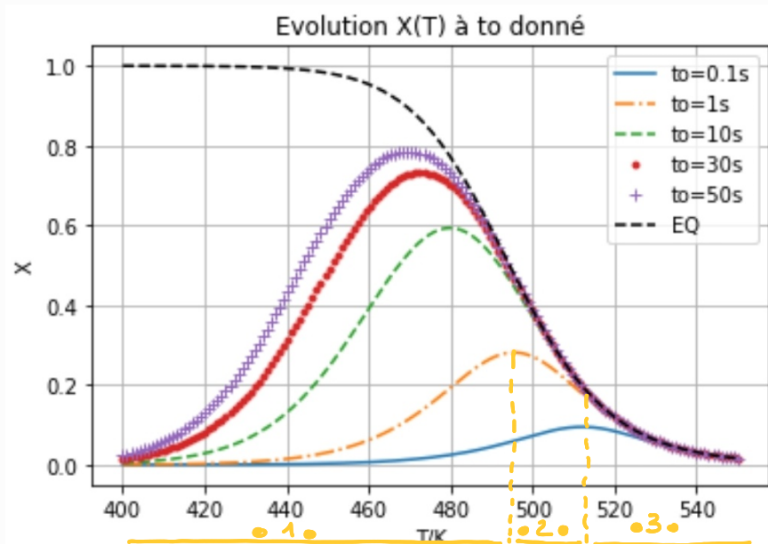
$$n_1 = n_2 \Leftrightarrow k_1 \cancel{A^0} (1 - x_1') = k_2 \cancel{A^0} x_1'$$

$$\Leftrightarrow k_1 - k_1 x_1' = k_2 x_1' \Rightarrow x_1' = \frac{k_1}{k_1 + k_2}$$

où k_1 et k_2
dépendent de T

Donc dans le programme, on ajoute:

def Xeq(T):
 return k1(T) / (k1(T) + k2(T))
puis plt.plot(T, Xeq(T), '--', color='k', label='EQ').



On a rajouté sur les courbes demandées, la courbe qui représente $X_{eq}(T)$, calculée en écrivant qu'à l'éq., $v_1 = v_2$.

On distingue alors 3 zones sur toutes les courbes:

- 1 • $T < T_{max}$
- 2 • $T_{max} < T < T_{équilibre atteint}$
- 3 • $T = T_{équilibre atteint} \cdot r_A \approx 0$

← exemple.

Courbes en cloche de + en + hautes quand $t_0 \nearrow$:

Plus le temps de passage augmente, plus le taux de conversion X augmente ce qui est cohérent avec l'aspect CINÉTIQUE de la transformation.

Mais le taux de conversion n'augmente avec la température que pour $T < T_{max}$ de chaque courbe. En effet:

$T < T_{max}$ • $T \nearrow$ accélère la réaction $\Rightarrow$ le taux de conversion par accélération de la conversion $\rightarrow$ atteindre une conversion maximale $\leftarrow X_{eq}$.

$T > T_{max}$ • $T \nearrow$ mais on approche de l'équilibre ($v_1 = v_2$) $\Rightarrow r_A \rightarrow 0 \Rightarrow T_h > C_{in}$

$t \gg T_{max}$ • $X \downarrow \Leftrightarrow K^o(T) \searrow$ quand $T \nearrow \Rightarrow$ Réaction exothermique: $\Delta_r H^o < 0$

On confirme que $\Delta_r H^o < 0$ par son calcul: $\Delta_r H^o = E_{a1} - E_{a2} = -166,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$

4 On cherche une relation entre $X_{\text{DONNÉ}}$ et T telle que r_A soit max selon $T \Rightarrow \left(\frac{dr_A}{dT} \right)_X = 0$ or $\frac{dr_A}{dT} = r_A = -k_1 C_A^0 (1-X) + k_2 C_A^0 X$
 $= -k_1 C_A^0 + k_1 C_A^0 X + k_2 C_A^0 X$
 $\uparrow$
 $X \text{ donné}$

Rappel :

$$k_1 = A_1 \exp\left(-\frac{E_{a1}}{RT}\right) \Rightarrow \frac{dk_1}{dT} = -A_1 \cdot \frac{E_{a1}}{R} \left[\exp\left(-\frac{E_{a1}}{RT}\right) \right] \frac{1}{T^2} = -\frac{E_{a1}}{RT^2} \cdot k_1$$

$$k_2 = A_2 \exp\left(-\frac{E_{a2}}{RT}\right) \Rightarrow \frac{dk_2}{dT} = -A_2 \cdot \frac{E_{a2}}{R} \left[\exp\left(-\frac{E_{a2}}{RT}\right) \right] \frac{1}{T^2} = -\frac{E_{a2}}{RT^2} \cdot k_2$$

$$\text{donc } \frac{dr_A}{dT} = + \frac{E_{a1}}{RT^2} \cdot k_1 \cdot C_A^0 - \frac{E_{a1}}{RT^2} \cdot C_A^0 \cdot k_1 \cdot X - \frac{E_{a2}}{RT^2} \cdot k_2 \cdot C_A^0 \cdot X = 0$$

$\uparrow$
Condition

$$\Leftrightarrow k_1 \cdot E_{a1} = (E_{a1} \cdot k_1 + E_{a2} \cdot k_2) X$$

$$\Rightarrow X = \frac{k_1 E_{a1}}{k_1 \cdot E_{a1} + k_2 \cdot E_{a2}} \quad (\text{où } k_i = f(T))$$

Ainsi, en calculant à T donné la valeur de X par cette expression, ce sera la valeur de X telle que la vitesse de la conversion de A est maximale, permettant d'avoir le chrono "maximal" et atteint du X_{eq} dans le temps de passage choisi. (Ce X_{max} ne sera pas forcément atteint, selon le temps de passage et la température choisie)

5 On complète le programme précédent par le tracé de cette nouvelle courbe :

Nouvelle fonction POT à définir :

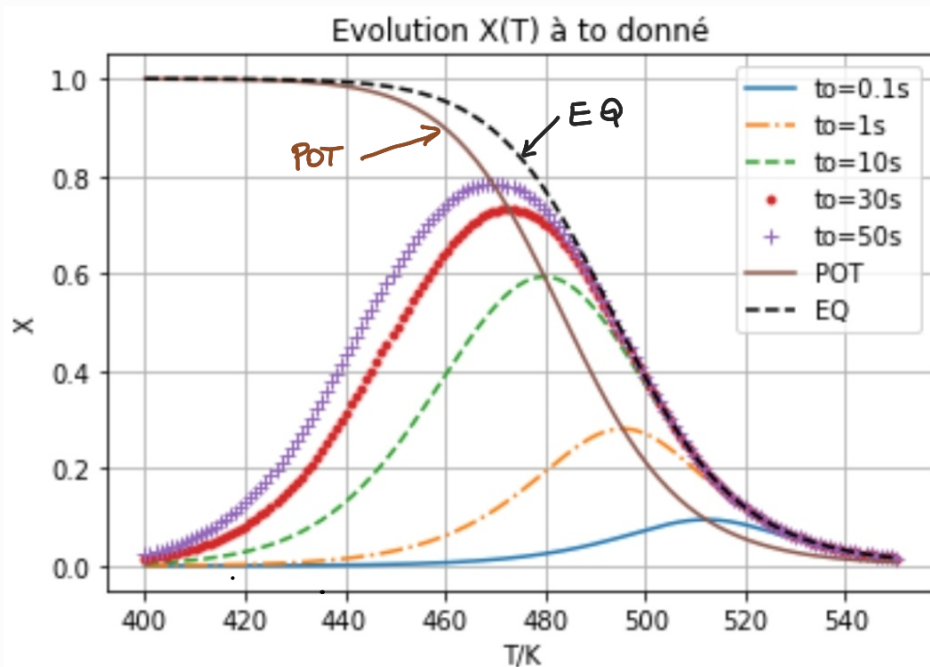
def Xopt(T) :

return $k_1(T) * E1 / (k_2(T) * E2 + k_1(T) * E1)$

Nouvelle courbe à tracer

plt.plot(T, Xopt(T), 'x', label = 'POT') # POT = Progression Optimale de la Température

Résultat page suivante.



(EQ) *

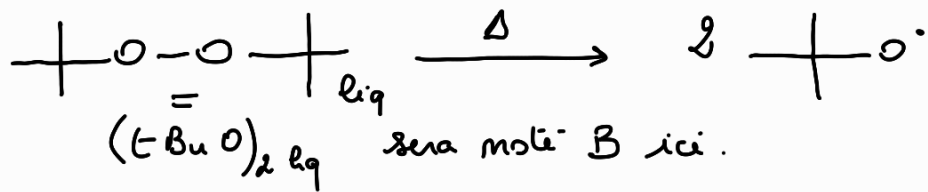
donne la conversion max possible, d'après une THERMODYNAMIQUE, hors limitation CINÉTIQUE

(POT) Donne à une température donnée, la conversion pour laquelle la vitesse de conversion de A est maximale - Cette courbe est appelée POT (Progression optimale de la Température)

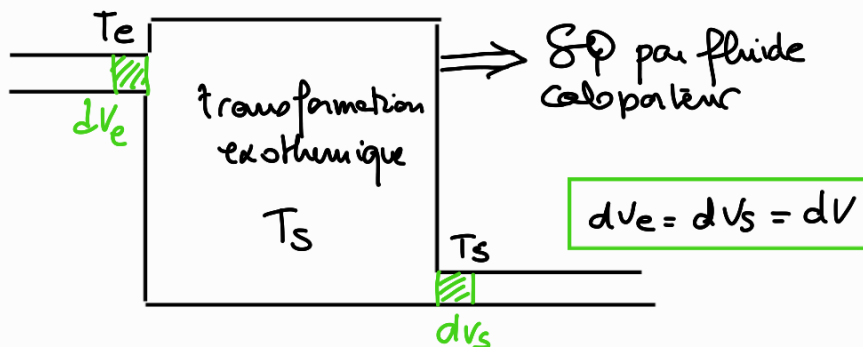
Toutes les autres courbes, présentant un maximum, donnent la conversion RÉELLE, selon le temps de passage disponible, imposé par le RCPA choisi (son volume et le débit choisi).

La courbe POT croise les courbes réelles à leur maximum de conversion en fonction de T , d'où son nom - elle donne donc la température optimale à choisir dans un RCPA donné, avec son τ , pour être sûr d'obtenir la conversion maximale possible dans les conditions opératoires (τ) choisies.

Exercice 10



et $r = k(T) \cdot [B]$ avec $k(T) = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$



1) Équation cinétique de Damköhler appliquée au RCFA :

$$D_V \cdot C_B^e - V \cdot k(T) \cdot C_B^s - D_V \cdot C_B^s = 0$$

$$\begin{aligned} \text{avec } \alpha &= \frac{C_B^e - C_B^s}{C_B^e} \\ \Rightarrow \alpha &= 1 - \frac{C_B^s}{C_B^e} \\ \Rightarrow \frac{C_B^s}{C_B^e} &= 1 - \alpha \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \frac{D_V}{C_B^e} \Rightarrow D_V - V \cdot k(T) (1 - \alpha) - D_V (1 - \alpha) = 0$$

$$\Rightarrow D_V \cdot \alpha = V \cdot A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \cdot (1 - \alpha)$$

$$\Rightarrow \frac{D_V}{V} \Rightarrow \alpha = \frac{A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \cdot (1 - \alpha)}{1 + A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)}$$

$$\Rightarrow \alpha = \frac{A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)}{1 + A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)}$$

équation cinétique $\alpha = f(T)$

2 Equation thermodynamique : Application du 1^{er} principe à l'évolution du volume dV entre l'entrée et la sortie.

$$\delta Q = C_p(dv) \cdot (T_s - T_e) + \int_{dv}^s \Delta_r H^\circ$$

$$\Rightarrow \delta Q = \overset{J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}}{C_p^\circ} \cdot \overset{g}{\rho} \cdot dV (T_s - T_e) + \underbrace{\frac{\rho \cdot dV}{M} \cdot \alpha}_{\text{avancement} = N_{dv} \cdot \alpha \cdot (mol)} \cdot \Delta_r H^\circ$$

$$\Rightarrow \dot{Q}_H = C_p^\circ \cdot \rho \cdot D_v (T_s - T_e) + \frac{\rho}{M} \cdot D_v \cdot \alpha \cdot \Delta_r H^\circ$$

$$\Rightarrow h \cdot S (T_o - T_s) = \rho \cdot D_v \left(C_p^\circ (T_s - T_e) + \frac{\alpha}{M} \cdot \Delta_r H^\circ \right)$$

$$\Rightarrow \alpha = \frac{[h \cdot S (T_o - T_s) - \rho \cdot D_v \cdot C_p^\circ (T_s - T_e)] \cdot M}{\rho \cdot D_v \cdot \Delta_r H^\circ}$$

Equation thermodynamique $\alpha = g(T)$.

5 Résolution du système au solveur :

$$\alpha = \frac{B \cdot A \cdot \exp(-E_a/RT)}{1 + B \cdot A \cdot \exp(-E_a/RT)} = \frac{[h \cdot S (T_o - T_s) - \rho \cdot D_v \cdot C_p^\circ (T_s - T_e)] \cdot M}{\underbrace{\rho \cdot D_v}_{m^2} \cdot \Delta_r H^\circ}$$

$$\frac{0,5 \cdot 3600}{3} \times 10^{15} \times \exp\left(\frac{-157 \cdot 10^3}{8,314 \cdot T}\right) = \frac{[80 \times 300 \cdot 10^{-4} (20 - T) - 900 \cdot \underbrace{(3/3600)}_{D \text{ en } L \cdot s^{-1}} \cdot 2,1 (T - 200)] \cdot 146}{900 \cdot (3/3600) \cdot (-150 \cdot 10^3)}$$

$$\Rightarrow \begin{cases} 3 \text{ valeurs de } T & T = \begin{matrix} 461 \text{ K} \\ \hline 0,49 \end{matrix} ; \begin{matrix} 558 \text{ K} \\ \hline 0,999 \end{matrix} ; \begin{matrix} 364 \text{ K} \\ \hline 1,8 \cdot 10^{-5} \end{matrix} \\ \Downarrow \\ 3 \text{ valeurs de } \alpha & \alpha = \begin{matrix} 461 \text{ K} \\ \hline 0,49 \end{matrix} ; \begin{matrix} 558 \text{ K} \\ \hline 0,999 \end{matrix} ; \begin{matrix} 364 \text{ K} \\ \hline 1,8 \cdot 10^{-5} \end{matrix} \end{cases}$$

instable stable stable

On retrouve (laborieusement!) grâce à un solveur les résultats rendus par le script Python, qui fournit aussi le graphe, permettant de juger de la stabilité, ou de l'instabilité de points de fonctionnement.

Ré : (3 valeurs de T $\Rightarrow$ 1^{er} stable, 2^{ème} instable, 3^{ème} stable.)

Résolution par Python : Script :

#Importation des bibliothèques

```
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
import scipy.optimize as opt
```

#Valeurs numériques utiles

```
E=157*10**3 #en J/mol
```

```
A=10**15 #s-1
```

```
R=8.314 #J/K/mol
```

```
V=0.5 #Litre
```

```
D=3/3600 #L/s
```

```
h=80 # W/m2/K
```

```
S=300*10**-4 # m2
```

```
H=-150*10**3 #J/mol
```

```
ro=900 # g/L
```

```
M=146 # g/mol
```

```
Cp=2.1 # J/g/K
```

```
Te=473 # K
```

```
Tp=293 # K
```

#Fonctions à tracer

```
to=V/D # calcul du temps de passage to
```

```
def k(T):
```

```
    return A*np.exp(-E/(R*T))
```

```
def Xcin(T):
```

```
    return k(T)*to/(1+k(T)*to)
```

```
def Xth(T):
```

```
    return (h*S*(Tp-T)-ro*D*Cp*(T-Te))*M/(ro*D*H)
```

#Tracé des 2 courbes

```
T=np.linspace(300, 600, 3000)
```

```
plt.plot(T, Xcin(T), label="X cinétique")
```

```
plt.plot(T, Xth(T), label="X thermodynamique")
```

```
plt.title("Etude de la stabilité du réacteur")
```

```
plt.ylabel("taux de conversion")
```

```
plt.xlabel("T(K)")
```

```
plt.legend()
```

```
plt.grid(True) # quadrillage
```

```
plt.show()
```

Recherche des points d'intersection par la méthode de dichotomie

#Création de la méthode de dichotomie

```
def dichotomie(f, a, b, eps) :
```

```
    while b-a > eps :
```

```
        milieu = (a+b)/2
```

```
        if f(a)*f(milieu) <= 0 :
```

```
            b = milieu
```

```
        else :
```

```
            a = milieu
```

```
    return milieu
```

Equation à résoudre pour trouver T d'un point de fonctionnement

```
def Tf(T):  
    return Xcin(T)-Xth(T)
```

#recherche des points dans les domaines 350-375 450-475 550-575 p

```
T1=di chotomie(Tf, 350, 375, 0.01)  
X1=Xcin(T1)  
print("1° point de fonctionnement : T1 = " + str(T1)+"X1 = "+str(X1))
```

```
T2=di chotomie(Tf, 450, 475, 0.01)  
X2=Xcin(T2)  
print("2° point de fonctionnement : T2 = " + str(T2)+"X2 = "+str(X2))
```

```
T3=di chotomie(Tf, 550, 575, 0.01)  
X3=Xcin(T3)  
print("3° point de fonctionnement : T3 = " + str(T3)+"X3 = "+str(X3))
```

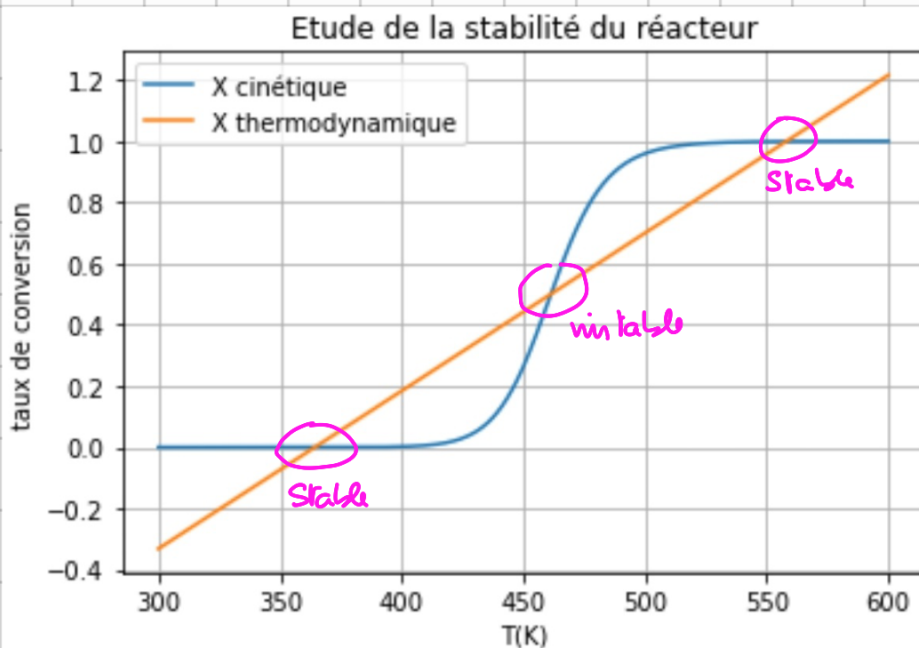
Utilisation de la fonction bisect au lieu de programmer la méthode de dichotomie

```
T1=opt. bi sect(Tf, 350, 375)  
X1=Xcin(T1)  
print("1° point de fonctionnement : T1 = " + str(T1)+"X1 = "+str(X1))
```

```
T2=opt. bi sect(Tf, 450, 475)  
X2=Xcin(T2)  
print("2° point de fonctionnement : T2 = " + str(T2)+"X2 = "+str(X2))
```

```
T3=opt. bi sect(Tf, 550, 575)  
X3=Xcin(T3)  
print("3° point de fonctionnement : T3 = " + str(T3)+"X3 = "+str(X3))
```

Programme qui renvoie les résultats suivants :



1° point de fonctionnement : T1 = 364.35546875 X1 = 1.8600922288595276e-05
2° point de fonctionnement : T2 = 461.23046875 X2 = 0.49836549210669623
3° point de fonctionnement : T3 = 558.10546875 X3 = 0.9991756965485163

Soient les mêmes résultats que par un calcul à la main. (ouf!)