

2^{ème} partie : comparaison des performances de différents réacteurs

A- Etude de la réaction de saponification dans un réacteur semi-fermé isotherme

A1. On procède au mélange de deux solutions aqueuses : on peut alors négliger les grandeurs de mélange et par conséquent la volume de la phase liquide s'exprime selon

$$V = V_A + V_{\text{soude}}$$

Soit $V_t = V_A + Q_e t$

A2. L'application de la relation générale exprimant le bilan d matière conduit , en utilisant les notations usuelles

$$F_{Ae} - r V = F_{As} + \frac{dn_A}{dt}$$

Or dans les conditions décrites $F_{Ae} = 0 = F_{As}$, d'où

$$- r V = \frac{dn_A}{dt}$$

.....on retrouve simplement l'expression de la vitesse à partir de sa définition

$$r = - \frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt}$$

En introduisant la loi de vitesse établie $r = k[A][HO^-]$, on obtient

$$- k \frac{n_A}{V} \frac{n_B}{V} V = \frac{dn_A}{dt}$$

Bien comprendre : la relation précédente est valable à un instant t ; les quantités de matière et le volume dépendent de t .

Soit , plus précisément :

$$- k \frac{n_A n_B}{V_t} = \frac{dn_A}{dt}$$

A3. Le taux de conversion du réactif A est défini par la relation $n_A = n_{A0} (1 - X)$; on en déduit $dn_A = - n_{A0} dX$

Par ailleurs , à partir de l'équation bilan de la réaction, on a

$$n_A = n_{A0} - \xi \quad ; \quad n_{A0} = C_A V_A$$

$$n_B = n_{Bi} - \xi \quad \text{où } n_{Bi} \text{ représente la quantité de matière de B introduite à l'instant t}$$

$$\text{Soit } n_B = C_B Q_e t - n_{A0} X$$

En reportant ces expressions dans la relation de la question précédente , on obtient l'équation différentielle vérifiée par le taux de conversion :

$$- k \frac{n_{A0}(1-X)(C_B Q_e t - n_{A0} X)}{V_t} = - n_{A0} \frac{dX}{dt}$$

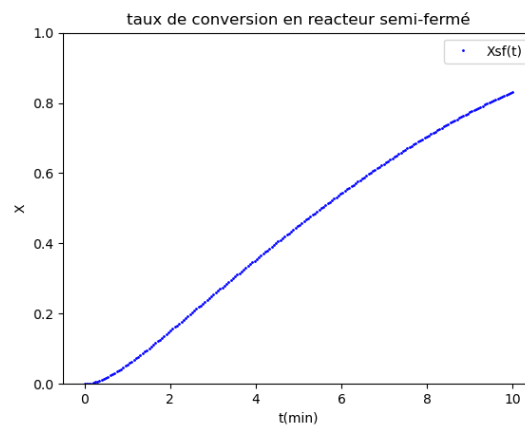
$$\frac{dX}{dt} = k \frac{(1-X)(C_B Q_e t - n_{A0} X)}{V_A + Q_e t}$$

A4. La résolution de l'équation différentielle ne peut se faire analytiquement ..
Le script Python utilisant la fonction odeint est le suivant :

```
#taux de conversion en fonction du temps t <10min

n=200 #nombre de valeurs de t
T=np.linspace ( 0,10 ,n)
def V(t):
return VA+Qe*t
def F(X,t):
return k*(1-X)*(CB*Qe*t-CA*VA*X)/(V(t))
Xsf = odeint ( F,[0],T)
```

La courbe représentant l'évolution du taux de conversion en fonction de t pour t < 10 minutes est la suivante :



la valeur du taux de conversion au bout de 10 min est **[0.83214781]**

A5 . Au bout de dix minutes le volume de a phase liquide est $V_{tot} = V_A + Q_e * 10 = 55 \text{ L}$

$$\text{On en déduit } C_{A10} = \frac{n_{A10}}{V_{tot}} = \frac{n_{A0}(1-X_{10})}{V_{tot}} \quad \text{et} \quad C_{B10} = \frac{n_{B10}}{V_{tot}} = \frac{n_{Bi} - n_{A0}X_{10}}{V_{tot}}$$

Application numérique

$$n_{A0} = C_A V_A = 0,2 * 30 = 0,6 \text{ mol} \quad X_{10} = 0,83$$

$$n_{Bi} = C_B Q_e * 10 = 0,3 * 2,5 * 10 = 7,5 \text{ mol}$$

$$\mathbf{C_{A10} = 0,0196 \text{ molL}^{-1} \quad C_{B10} = 0,0470 \text{ molL}^{-1}}$$

A6. Pour t > 10 minutes , on opère en réacteur fermé , le volume total reste invariant et égal à $V_{tot} = 55 \text{ L}$.
L'évolution temporelle de la concentration en réactif A découle simplement de la vitesse :

$$r = -\frac{1}{V_{tot}} \frac{dn_A}{dt} = -\frac{dC_A}{dt} \quad \text{et} \quad dC_A = -dx \quad \text{soit} \quad \frac{dx}{dt} = k(C_{A10} - x)(C_{B10} - x) \quad (2)$$

Résolution de l'équation différentielle :

$$\text{Décomposition de la fraction en éléments simples : } \frac{1}{(C_{A10}-x)(C_{B10}-x)} = \frac{\alpha}{(C_{A10}-x)} + \frac{\beta}{(C_{B10}-x)}$$

$$\alpha (C_{B10} - x) + \beta (C_{A10} - x) = 1 \Rightarrow \alpha C_{B10} + \beta C_{A10} = 1 \quad \text{et} \quad \alpha + \beta = 0$$

$$\alpha = \frac{1}{C_{B10} - C_{A10}} = -\beta$$

L'équation différentielle se re écrit : $\frac{dx}{C_{B10} - C_{A10}} \left[\frac{1}{C_{A10-x}} - \frac{1}{C_{B10-x}} \right] = k dt$

La résolution conduit à : $t = \frac{1}{k(C_{B10} - C_{A10})} \left(\text{Ln} \left(\frac{C_{B10-x}}{C_{A10-x}} \right) - \text{Ln} \left(\frac{C_{B10}}{C_{A10}} \right) \right)$

Durée nécessaire pour obtenir un taux de conversion de 95 % :

$X = 0,95$ se traduit par $n_A = n_{A0} (1 - 0,95) = 0,05 n_{A0}$ ou $C_A = \frac{0,05 n_{A0}}{V_{tot}}$

D'autre part $C_A = C_{A10} - x$, d'où $\frac{0,05 n_{A0}}{V_{tot}} = C_{A10} - x = \frac{n_{A0}(1-X_{10})}{V_{tot}} - x$ soit $x = \frac{n_{A0}}{V_{tot}} (1 - X_{10} - 0,05)$

A.N. $x = 0,141 \text{ molL}^{-1}$ et alors $t = 4,76 \text{ min}$

En conclusion :

la durée totale pour obtenir un taux de conversion de 95 % est $10 + 4,76 = 14,8$ minutes.

A7. Pour $t > 10$ minutes, le réacteur fonctionne en mode fermé, le bilan de matière s'écrit alors simplement :

$$-r = \frac{1}{V_{tot}} \frac{dN_A}{dt}$$

D'autre part

$$N_A = n_{A0} (1 - X) \Rightarrow dN_A = -n_{A0} dX$$

$$N_B = n_B - n_B \text{ consommé}, n_B = \text{quantité totale de B introduite} = C_B Q_e * 10$$

$$n_B \text{ consommé} = n_A \text{ consommé} = n_{A0} - N_A = n_{A0} - n_{A0} (1 - X) = n_{A0} X$$

$$N_B = C_B Q_e * 10 - n_{A0} X$$

Par conséquent :

$$-k \frac{n_{A0} (1 - X) (10 C_B Q_e - n_{A0} X)}{V_{tot}} = -n_{A0} \frac{dX}{dt}$$

$$\frac{dX}{dt} = k \frac{(1 - X) (10 C_B Q_e - n_{A0} X)}{V_{tot}}$$

A8. Résolution numérique

On utilise la fonction « odeint »

Attention : pour condition initiale, il faut prendre $X = X_{10}$

Pour la représentation, on superpose deux graphes :

Graphes précédent pour $t < 10$ minutes

Graphes représentant le nouveau X pour $t + 10$

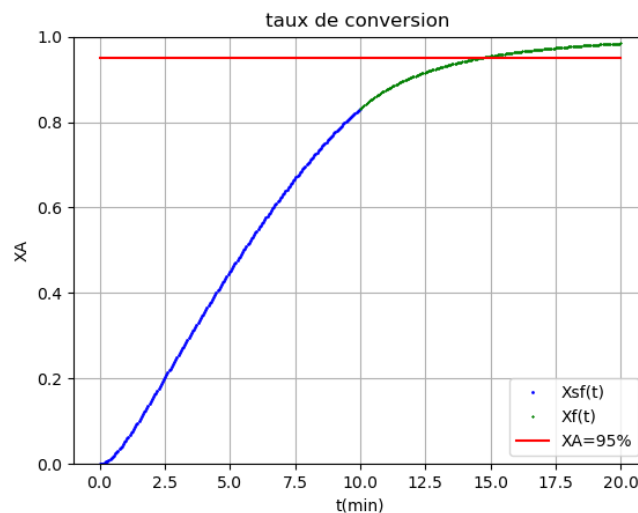
```

# taux de conversion pour t > 10minutes
Vtot=V(10)
nA=CA*VA #quantité totale de A introduite
nB=CB*Qe*10 #quantité totale de B introduite

def F2(x,t):
return k*(1-x)*(nB-nA*x)/Vtot
Xf=odeint(F2,Xsf10,T)

plt.figure(1)
plt.title("taux de conversion ")
plt.plot(T,Xsf,'ob',markersize=1,label='Xsf(t)')
plt.plot(T+10,Xf,'xg',markersize=1,label='Xf(t)')
plt.plot([0,20],[0.95,0.95],'r',label='XA=95%')
plt.legend()
plt.xlabel("t(min)")
plt.ylabel ("XA")
plt.grid ()
plt.ylim(0,1)
plt.show()

```



Recherche de t pour lequel X = 0,95

```

#détermination de la durée pour laquelle XA=0,95
i=0
while Xf[i] <= 0.95:
i=i+1
print ("pour avoir un taux de conversion de ", Xf[i][0]*100 , " %,la durée est de ",10+T[i],"minutes" )

```

Pour avoir un taux de conversion de 95.01724175990127 %,la durée est de 14.623115577889447 minutes

Ainsi , ce résultat est bine compatible avec celui obtenu par résolution analytique .

A10. Fonctionnement en mode fermé .

Conformément à ce qui a été vu ci dessus , l'équation différentielle vérifiée par le taux de conversion s'écrirait alors :

$$r = - \frac{1}{V_{tot}} \frac{dN_A}{dt} \quad \text{soit} \quad k \frac{N_A N_B}{V_{tot} V_{tot}} = - \frac{1}{V_{tot}} \frac{dN_A}{dt}$$

avec $N_A = n_{A0} (1 - X)$; $dN_A = - n_{A0} dX$

et $N_B = n_B - n_{A0}X$ et $n_B = C_B V_B$

On pose $C_{B0} = C_B V_B / V_{tot}$, $C_{A0} = C_A V_A / V_{tot}$

L'équation différentielle s'écrit

$$\frac{dX}{dt} = k(1-X) (C_{B0} - C_{A0}X)$$

En adoptant la même démarche que précédemment , c'est-à-dire en décomposant la fraction rationnelle en éléments simples , on obtient :

$$t = \frac{1}{k(C_{B0} - C_{A0})} \left(\text{Ln} \left(\frac{C_{B0} - C_{A0}X}{1 - X} \right) - \text{Ln} (C_{B0}) \right)$$

A.N. $C_{A0} = 0,2*30 / 55 = 0,109 \text{ molL}^{-1}$ $C_{B0} = 0,3*25 / 55 = 0,136 \text{ molL}^{-1}$
 $X = 0,95$ $t = 8,3 \text{ minutes}$

On observe que la durée e plus faible , autrement dit , la transformation se fait plus rapidement . Ceci est cohérent avec le fait que la concentration en ions hydroxyde HO⁻ est ici plus grande .

B- Etude de la réaction de saponification dans un réacteur fermé adiabatique

B1. On considère un fonctionnement en mode fermé.

Bilan de matière :

$$r = - \frac{1}{V_{tot}} \frac{dN_A}{dt} = - \frac{dC_A}{dt}$$
$$kC_A C_B = - \frac{dC_A}{dt}$$

On introduit le taux de conversion , le volume total étant invariable

$C_A = C_{A0} (1 - X)$, $dC_A = - C_{A0} dX$

et $C_B = C_{B0} - C_{A0}X$

$$k(1 - X)(C_{B0} - C_{A0}X) = \frac{dX}{dt}$$

Bilan d'énergie :

Ce bilan consiste à exprimer le flux thermique $q = \frac{\delta Q}{dt}$

Expression de δQ : énergie thermique échangée entre le système et le milieu extérieur lors d'une transformation élémentaire .

En premier lieu il est impératif de bien définir le système et la transformation envisagée

▪ Système considéré : à priori réacteur + contenu (milieu réactionnel)

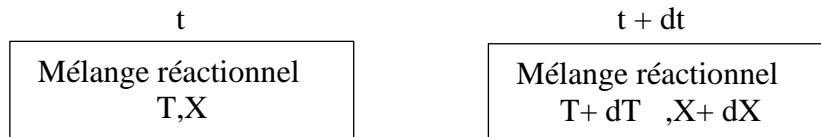
► Approximations :

on néglige la capacité thermique du réacteur et les fuites thermiques

D'un point de vue thermique , le mélange réactionnel a le même comportement que l'eau . Il sera caractérisé par sa masse volumique μ et sa capacité thermique C

$$\mu = 1 \text{ kg L}^{-1} \quad C = 4,18 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

▪ Transformation envisagée : évolution élémentaire du système de t à $t+dt$

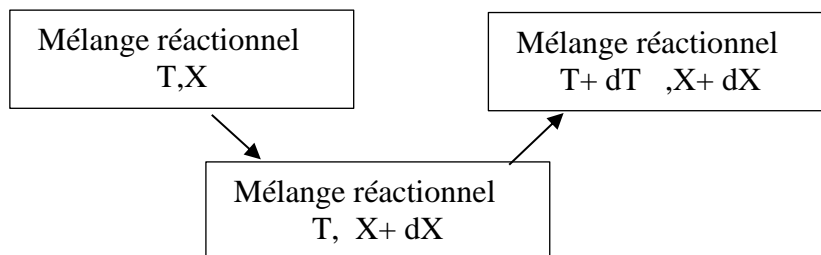


Hypothèse : la transformation est réalisée à pression constante

Le réacteur fonctionnant en mode fermé , on se retrouve dans une situation analogue à celle du 1^{er} trimestre .

Par application du premier principe $dH = \delta Q$

Et H étant une fonction d'état , sa variation est indépendante du chemin suivi , on envisage alors le chemin fictif :



Il s'en suit

$$dH = \Delta_r H^\circ d\xi + C_p \mu V dT$$

ξ désigne l'avancement de la réaction à l'instant t , on a $n_A = n_{A0} - \xi$

Or , en fonction du taux de conversion , $n_A = n_{A0} (1 - X)$

$$d\xi = -dn_A = n_{A0} dX = C_{A0} V_{tot} dX$$

En conclusion

$$\delta Q = \Delta_r H^\circ C_{A0} V_{tot} dX + C_p \mu V dT$$

$$q = \frac{\delta Q}{dt} = \Delta_r H^\circ C_{A0} V_{tot} \frac{dX}{dt} + C_p \mu V_{tot} \frac{dT}{dt}$$

Et

▪ Fonctionnement adiabatique : $\frac{\delta Q}{dt} = 0$

On en déduit : $\Delta_r H^\circ C_{A0} \frac{dX}{dt} + C_p \mu \frac{dT}{dt} = 0$

Soit en introduisant le coefficient adiabatique J comme pour les réacteurs continu

$$J = -\frac{\Delta_r H^\circ C_{A0}}{C_p \mu}$$

Le bilan thermique conduit à $\frac{dT}{dt} = J \frac{dX}{dt}$

▪ Conclusion : l'évolution du système est régie par les deux équations :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dX}{dt} = k(1-X)(C_{B0} - C_{A0}X) \text{ avec } k = A \exp(-Ea/RT) \\ \frac{dT}{dt} = J \frac{dX}{dt} \end{array} \right.$$

Il s'agit d'un système d'équations couplées .

Résolution numérique

```
##Etude en réacteur fermé adiabatique
DrH= -48657 #enthalpie standard de réaction en J/mol
Cp = 4180 #capacité thermique du mélange en J/kg
mu= 1 #masse volumique de l'eau en kg/L
Ea = 103818
A = 1.75e19
R=8.314

#conditions initiales
CA0=nA/Vtot
CB0=nB/Vtot
Te = 21.6+273

#Coefficient adiabatique de température
J = -DrH*CA0/Cp/mu

tad= np.linspace (0, 20 ,2*n)

# Expression de la constante de vitesse -Loi d'Arrhenius
def k(T):
return A*np.exp(-Ea/R/T)

# Système d'équations différentielles
def F3(X,t):
Xad,T =X[0],X[1]
return (k(T)*(1-Xad)*(CB0-CA0*Xad),J*k(T)*(1-Xad)*(CB0-CA0*Xad))
sol=odeint(F3,[0,Te],tad)

Xfad=sol[:,0]
```

```

Tfad=sol[:,1]

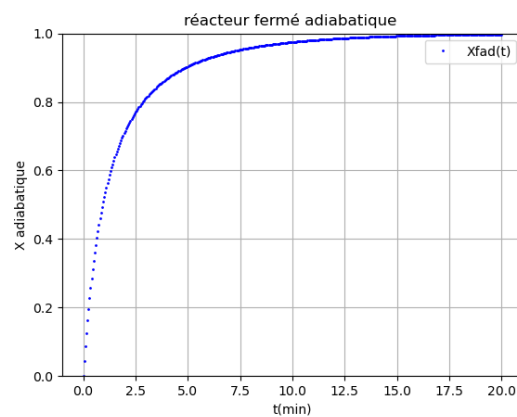
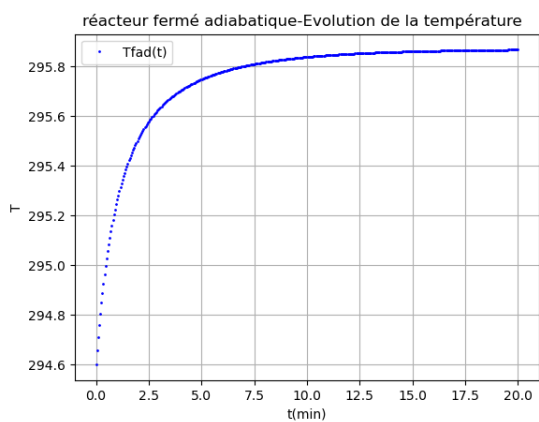
plt.figure(2)
plt.title("réacteur fermé adiabatique ")
plt.plot(tad,Xfad,'ob',markersize=1,label='Xfad(t)')
plt.legend()
plt.xlabel("t(min)")
plt.ylabel ("X adiabatique")
plt.grid ()
plt.ylim(0,1)
plt.show()

plt.figure(3)
plt.title("réacteur fermé adiabatique-Evolution de la température ")
plt.plot(tad,Tfad,'ob',markersize=1,label='Tfad(t)')
plt.legend()
plt.xlabel("t(min)")
plt.ylabel ("T")
plt.grid ()
plt.show()

# détermination du temps pour obtenir un taux de conversion de 95 %
i=0
while Xfad[i] <= 0.95:
i=i+1
print ("pour avoir un taux de conversion de ",Xfad[i],"% la durée est de ",tad[i],"minutes" )

```

Variations de T et X en fonction du temps :



pour avoir un taux de conversion de 0.9500239567973953 % la durée est de **7.31829573934837 minutes**

On observe une durée inférieure à celle de la partie A (mode semi-fermé puis fermé) , ceci est cohérent avec le caractère exothermique de la réaction : la température du milieu augmente et donc la vitesse de la réaction aussi .