EXEMPLE D'APPLICATION BATCHREACTOR

REACTEUR AVEC REACTIONS CATALYTIQUES HETEROGENES

INTERET DE L'EXEMPLE
L'intérêt principal de cet exemple réside dans la simulation d'un jeu de trois réactions catalytiques hétérogènes. Ces réactions suivent le formalisme de Langmuir-Hinshelwood.

DIFFUSION	☑ **Libre Internet**	☐ **Réservée clients**	☐ **Restreinte**	☐ **Confidentielle**

FICHIER BATCHREACTOR CORRESPONDANT	*BATCHREA_EX_FR-Reactions-de-Langmuir.pbpr*

Il est rappelé au lecteur que ce cas d'utilisation est un exemple et ne doit pas être utilisé à d'autres fins. Bien que cet exemple soit basé sur un cas réel il ne doit pas être considéré comme un modèle de ce type de procédé et les données utilisées ne sont pas toujours les plus exactes disponibles. Fives ProSim ne pourra en aucun cas être tenu pour responsable de l'application qui pourra être faite des calculs basés sur cet exemple.

Fives ProSim
Siège social : Immeuble Stratège A - 51 rue Ampère - 31670 Labège - FRANCE
Tél. : +33 (0)5 62 88 24 30
S.A.S. au capital de 147 800 € - 350 476 487 R.C.S. Toulouse - Siret 350 476 487 00037 - APE 5829C - N° TVA FR 10 350 476 487
www.fivesgroup.com / www.fives-prosim.com

TABLE DES MATIERES

1. INTRODUCTION 3

2. MECANISME REACTIONNEL 3

3. CONSTITUANTS 3

4. MODELE THERMODYNAMIQUE 4

5. MODELE CINETIQUE 4

6. IMPLEMENTATION DU MODELE CINETIQUE EN UTILISANT SIMULIS REACTIONS 5

7. SIMULATION 6

7.1. Description du procédé 6

7.1.1. Réacteur 6

7.1.2. Mode opératoire 7

7.2. « Astuces » 7

7.3. Résultats 8

8. BIBLIOGRAPHIE 10

9. NOMENCLATURE 10

Copyright © 2025 Fives ProSim, Labège, France –Tous droits réservés

1. INTRODUCTION

Le schéma réactionnel est constitué de trois réactions catalytiques hétérogènes, certaines étant consécutives, d'autres parallèles. Le formalisme de Langmuir-Hinshelwood est utilisé pour modéliser les lois de vitesse. Le solvant utilisé est le n-dodécane.

2. MECANISME REACTIONNEL

La réaction de synthèse du B_IV à partir du A_IV est la réaction principale (R1). Il s'agit d'une réaction réversible mais non-équilibrée. La réaction secondaire (R2) dégrade le B_IV en C_IV. La dernière réaction (R3) consomme du réactif A_IV pour former du D_IV au détriment du produit désiré B_IV.

$$A_IV \overset{(R1)}{\Longleftrightarrow} B_IV \overset{(R2)}{\Longrightarrow} C_IV$$

$$A_IV \overset{(R3)}{\Longrightarrow} D_IV$$

3. CONSTITUANTS

Les constituants pris en compte dans la simulation sont les suivants :

Nom	Numéro CAS[1]
A_IV	55000-01-6
B_IV	55000-02-7
C_IV	55000-03-8
D_IV	55000-04-5
n-dodécane(*)	112-40-3

Le constituant suivi d'un astérisque provient de la base de données standard de Simulis Thermodynamics, serveur de calculs de propriétés physico-chimiques et d'équilibres entre phases utilisé dans BatchReactor. Les propriétés thermodynamiques stockées dans cette base de données sont issues de la base DIPPR [ROW23].

Les autres constituants ont été créés en utilisant la fonctionnalité « Cloner ce constituant » dans Simulis Thermodynamics. Le réactif A_IV est assimilé à de l'alcool benzylique (numéro CAS[1] : 100-51-6), le produit désiré B_IV à du o-crésol (numéro CAS[1] : 95-48-7) et les produits secondaires C_IV et D_IV sont assimilés respectivement à du m-crésol[0] (numéro CAS : 108-39-4) et du p-crésol[1] (numéro CAS : 106-44-5). Seuls les noms spécifiques et les numéros CAS[1] (numéro arbitraire) ont été modifiés par rapport aux constituants issus de la base de données.

[1] *CAS Registry Numbers® are the intellectual property of the American Chemical Society and are used by Fives ProSim SAS with the express permission of ACS. CAS Registry Numbers® have not been verified by ACS and may be inaccurate.*

Copyright © 2025 Fives ProSim, Labège, France –Tous droits réservés

4. MODELE THERMODYNAMIQUE

Le réacteur est modélisé comme étant monophasique liquide (§ 7), ainsi aucun équilibre liquide-vapeur n'est pris en compte. Le profil thermodynamique « Idéal » est alors sélectionné dans Simulis Thermodynamics.

5. MODELE CINETIQUE

La cinétique de transformation du A_IV en B_IV (R1) est modélisée par la loi de Langmuir-Hinshelwood suivante :

$$r_1 = \frac{k_1 exp\left(-\frac{Ea_1}{RT}\right)\left([A_IV] - \frac{[B_IV]}{K_1}\right)}{\left(1 + K_{A_IV}[A_IV] + K_{B_IV}[B_IV]\right)^1}$$

La cinétique de transformation du B_IV en C_IV (R2) est modélisée par la loi de Langmuir-Hinshelwood suivante :

$$r_2 = \frac{k_2 exp\left(-\frac{Ea_2}{RT}\right)[B_IV]}{\left(1 + K_{A_IV}[A_IV] + K_{B_IV}[B_IV]\right)^1}$$

La cinétique de transformation du A_IV en D_IV (R3) est modélisée par la loi de Langmuir-Hinshelwood suivante :

$$r_3 = \frac{k_3 exp\left(-\frac{Ea_3}{RT}\right)[A_IV]}{\left(1 + K_{A_IV}[A_IV] + K_{B_IV}[B_IV]\right)^1}$$

Le tableau suivant présente les paramètres de ces réactions.

Réaction	k_i (s^{-1})	Ea_i (cal/mol)	K_i (-)
(R1)	1 738,15	6 706	$K_1 = exp\left(-12{,}3245 + \frac{5412{,}427}{T}\right)$
(R2)	5,977	4 672	-
(R3)	174 048	13 442,8	-

Les constantes d'adsorption s'expriment ainsi :

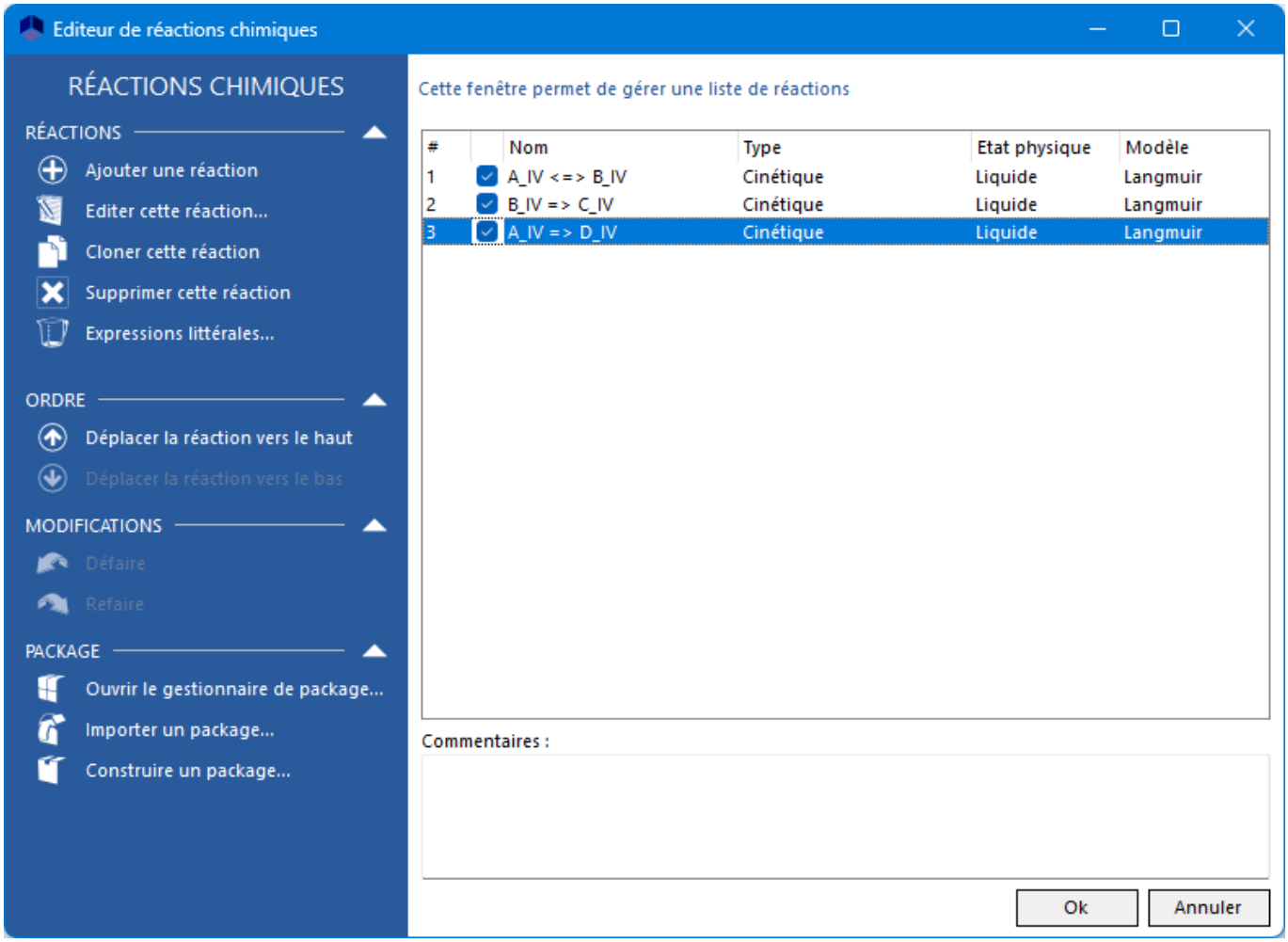
$$K_{A_IV} = 1{,}76643.10^{-5} exp\left(\frac{8365{,}2\ cal/mol}{RT}\right)$$

$$K_{B_IV} = 1{,}704239.10^{-3} exp\left(\frac{4780{,}15\ cal/mol}{RT}\right)$$

Copyright © 2025 Fives ProSim, Labège, France –Tous droits réservés

6. Implementation du modele cinetique en utilisant Simulis Reactions

Les trois réactions présentées dans les paragraphes 2 et 0 ont été décrites dans Simulis Reactions, comme illustré dans l'écran ci-dessous.



Ces trois réactions suivent le formalisme disponible pour la loi de Langmuir-Hinshelwood. Elles sont donc décrites dans l'interface standard de Simulis Reactions.

Toutes les réactions ont lieu en phase liquide.

La chaleur de réaction de chaque réaction est calculée à partir des enthalpies standards de formation.

Copyright © 2025 Fives ProSim, Labège, France –Tous droits réservés

7. SIMULATION

7.1. Description du procédé

7.1.1. Réacteur

Le réacteur modélisé pour la mise en œuvre de cette synthèse est un réacteur monophasique liquide. Aucun système de chauffage/refroidissement n'est décrit. La quantité de chaleur nécessaire pour maintenir le réacteur isotherme sera calculée par BatchReactor. Le réactif, le solvant et le catalyseur sont présents dans la charge initiale, il n'y pas d'alimentation.

Les conditions initiales sont présentées ci-dessous :

Conditions initiales	
Température	60°C
Pression	1 atm
Charge initiale	
Masse totale	100 kg
A_IV	50% pds.
n-dodécane	50% pds.

Les alarmes sont les suivantes :

	Volume	Température
Minimum	1 l	0°C
Maximum	1 000 l	100°C

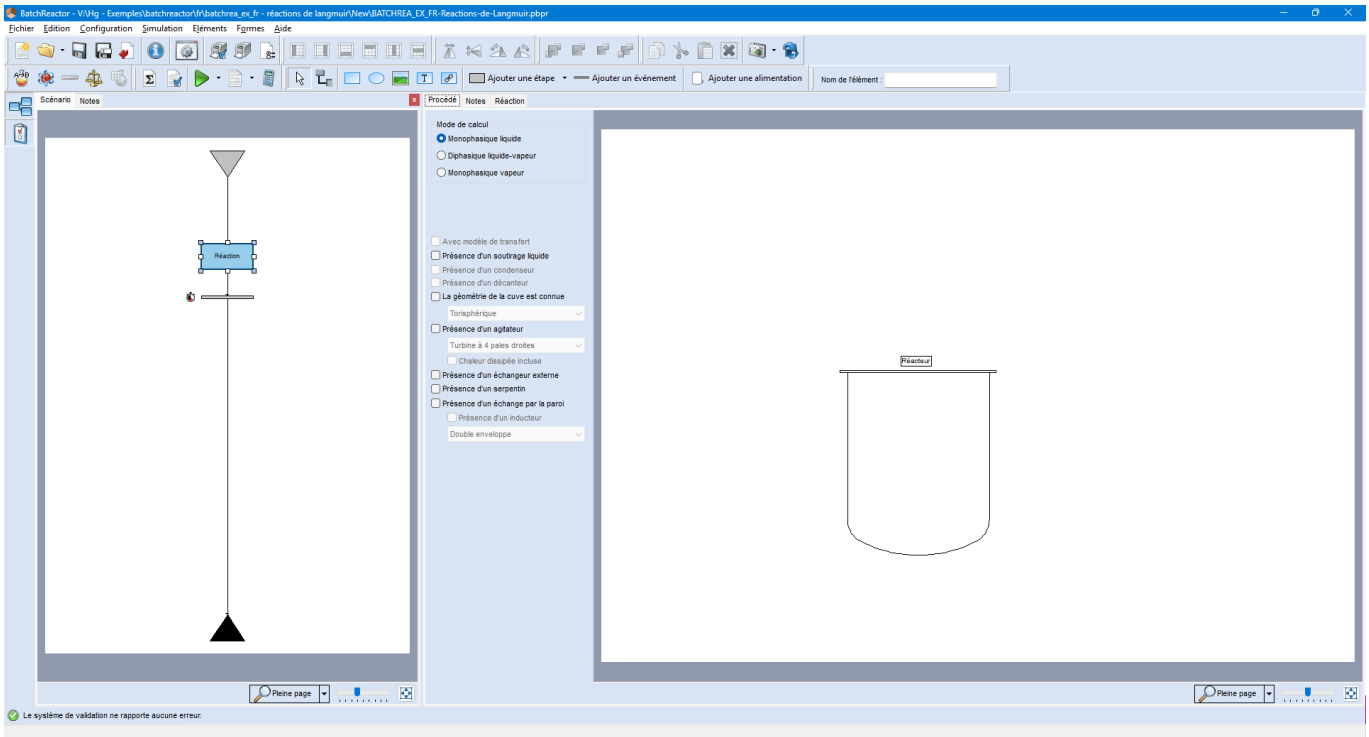
Copyright © 2025 Fives ProSim, Labège, France –Tous droits réservés

7.1.2. Mode opératoire

Le mode opératoire est constitué d'une unique étape de réaction isotherme. Les paramètres apparaissent dans le tableau suivant :

Paramètre	Etape
Type	Température du réacteur fixée
Température du réacteur	60°C
Pression du réacteur	1 atm
Evènement marquant l'arrêt	Temps écoulé depuis le début de l'étape = 1 h

Le scénario est présenté à gauche de l'écran, et le schéma procédé sur la droite.



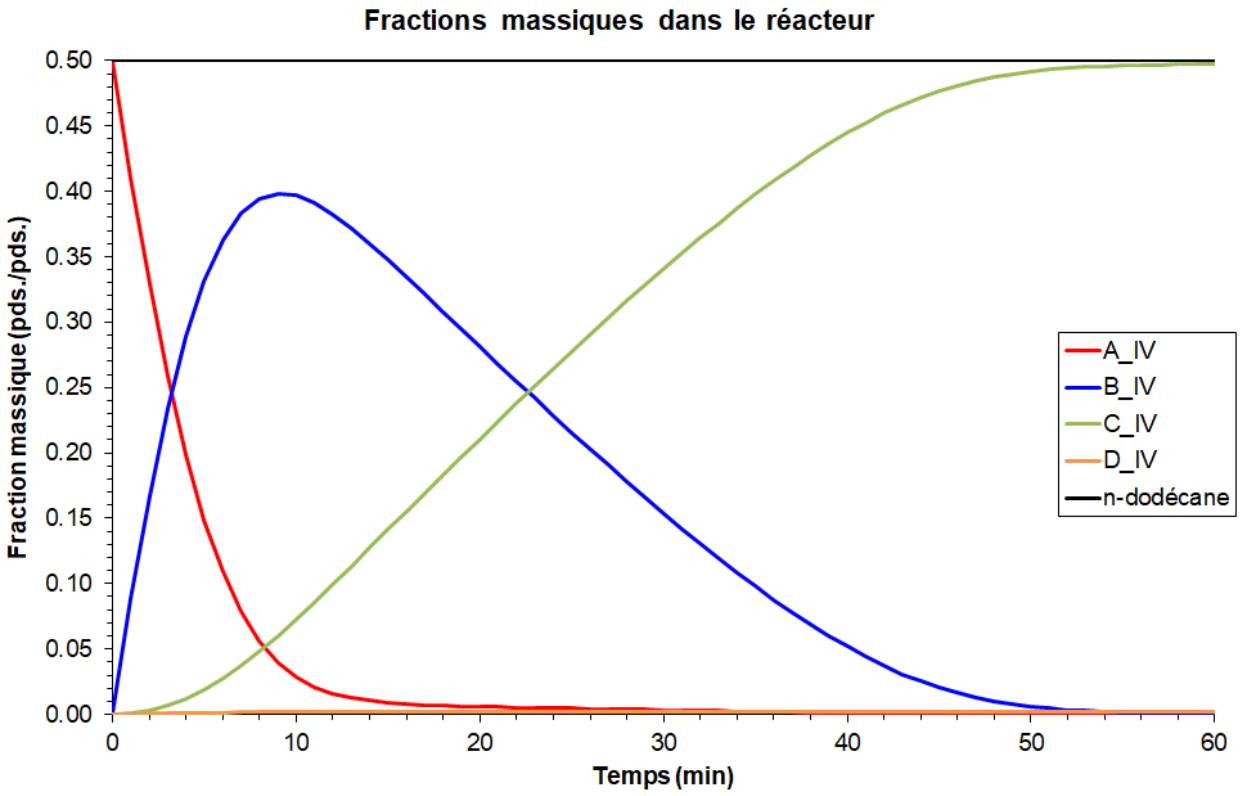
7.2. « Astuces »

Pour obtenir des profils plus « lisses », l'intervalle de temps entre chaque impression peut être réduit à 60 s (au lieu de la valeur par défaut fixée à 600 s), dans la fenêtre « Paramètres du rapport ».

Copyright © 2025 Fives ProSim, Labège, France –Tous droits réservés

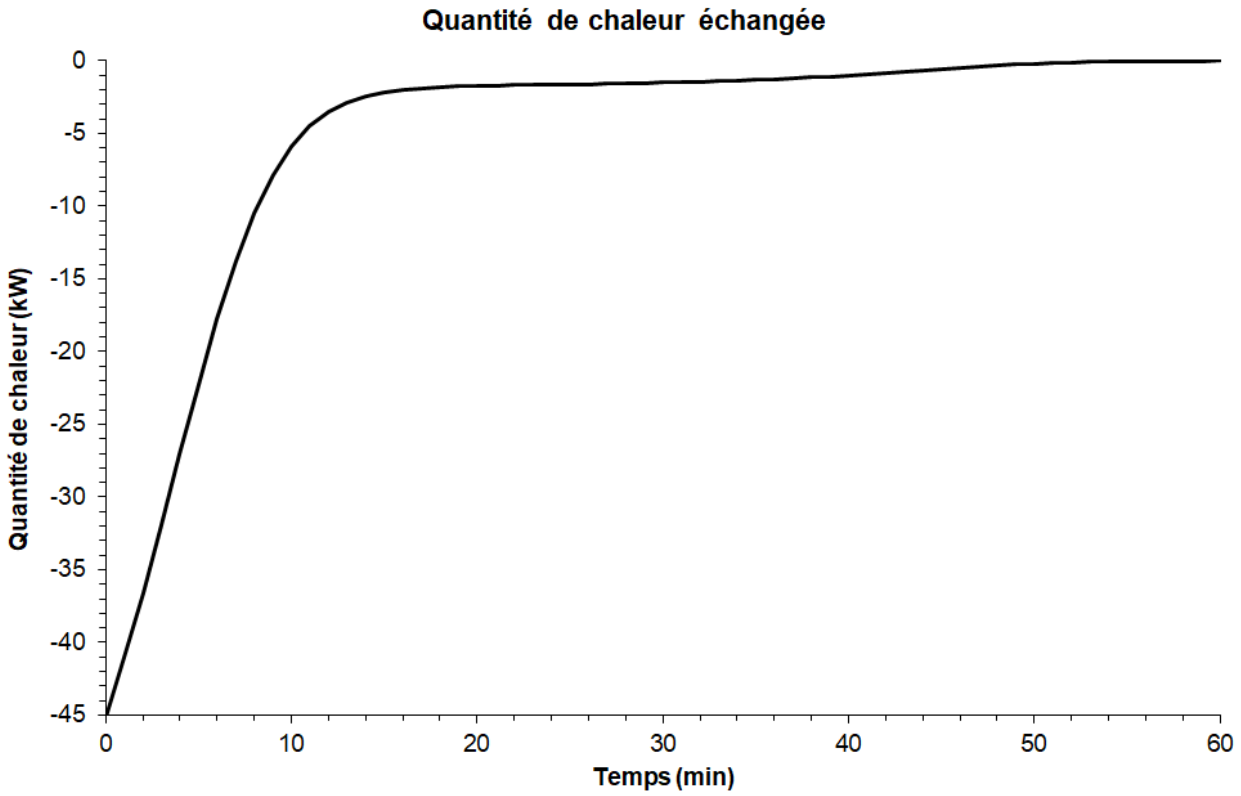
7.3. Résultats

La figure suivante montre l'évolution des fractions massiques dans le réacteur. La teneur en A_IV ne fait que décroitre car il est consommé par deux réactions : synthèse du B_IV (R1) et du D_IV (R3). La réaction réversible du B_IV vers le A_IV ne compense pas sa consommation. La teneur en B_IV croît tant que sa production par la réaction (R1) est supérieure à sa consommation par la réaction (R2) puis diminue après, présentant ainsi un maximum. La teneur en C_IV ne fait que croitre car il n'est que produit par la dégradation du B_IV (R2). Le teneur en D_IV présente également un maximum : croissance tant que le A_IV est présent puis diminution suite au ralentissement de la production (R3) par l'épuisement du A_IV. La réaction (R3) reste minoritaire dans cette synthèse.



Copyright © 2025 Fives ProSim, Labège, France –Tous droits réservés

La figure ci-dessous montre l'évolution de la quantité de chaleur à évacuer pour maintenir le fonctionnement isotherme du réacteur à la température de 60°C. Elle diminue quand la production de B_IV diminue.



Copyright © 2025 Fives ProSim, Labège, France –Tous droits réservés

8. BIBLIOGRAPHIE

[ROW23] ROWLEY R.L., WILDING W.V., OSCARSON J.L., GILES N.F., “DIPPR® Data Compilation of Pure Chemical Properties”, Design Institute for Physical Properties, AIChE (2023)

9. NOMENCLATURE

$[i]$	Concentration du constituant i	mol.l^{-1}
Ea_i	Energie d’activation de la réaction r_i	cal/mol
k_i	Facteur pré-exponentiel de la réaction r_i	s^{-1}
K_{A_IV}	Constante d’adsorption du A_IV	l.mol^{-1}
K_{B_IV}	Constante d’adsorption du B_IV	l.mol^{-1}
K_i	Constante d’équilibre de la réaction r_i	(-)
R	Constante des gaz parfaits	cal.mol^{-1}.K^{-1}
r_i	Vitesse de la réaction i	mol.l^{-1}.s^{-1}
T	Température	K

Copyright © 2025 Fives ProSim, Labège, France –Tous droits réservés