

Démarrer avec Simulis Reactions®

Cas 3 : Configuration de modèles cinétiques
personnalisés à l'aide du mode avancé

Software & Services In Process Simulation

We guide You to efficiency



ProSim

Introduction

Ce document présente une méthode pour la configuration de modèles cinétiques personnalisés, permettant de contourner les limitations liées à l'utilisation de modèles cinétiques standards (Arrhenius, Langmuir...).

Il existe deux options pour renseigner un modèle cinétique personnalisé :

- **Option 1**, le mode « utilisateur interprété » : c'est l'approche la plus simple. Le modèle cinétique est codé en VBScript, directement dans l'interface de Simulis Reactions.
- **Option 2**, le mode « utilisateur compilé » : le modèle cinétique est codé avec le langage de programmation de son choix (Fortran, C++, C#...). Une « dll » est générée puis importée dans Simulis Reactions.



Avant de lire ce document, il est recommandé de consulter « *Démarrer avec Simulis Reactions - Cas 1* »

Introduction




A titre d'illustration, l'option 1 est utilisée afin de décrire un modèle cinétique personnalisé pour le procédé de méthanation.

Ce document est composé des parties suivantes :

INTRODUCTION :

-  Description du modèle réactionnel
-  Généralités sur le langage VBScript

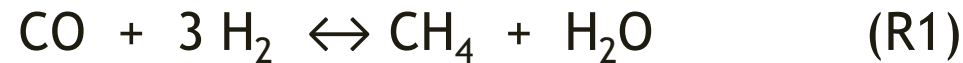
EXEMPLE D'APPLICATION :

-  Etape 1 : sélection des constituants
-  Etape 2 : configuration du modèle cinétique pour la réaction 1
-  Etape 3 : configuration du modèle cinétique pour la réaction 2

Description du modèle réactionnel

Le schéma réactionnel est le suivant :

(formation de méthane et réaction « *water - gas shift* » [DAV81][ERR13])



- La vitesse de la réaction 1 est obtenue par le modèle suivant (en mol/kg_{cat}/s) :

$$r_1 = \frac{k_1 \cdot K_C \cdot P_{\text{CO}}^{0,5} \cdot P_{\text{H}_2}^{0,5}}{\left(1 + K_C \cdot P_{\text{CO}} + K_{\text{OH}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P_{\text{H}_2}^{-0,5}\right)^2}$$

- La vitesse de la réaction 2 est obtenue par le modèle suivant (en mol/kg_{cat}/s) :

$$r_2 = \frac{k_2 \left(K_{\alpha} \cdot P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P_{\text{H}_2}^{-0,5} - \frac{P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2}^{0,5}}{K_{eq}} \right)}{\left(1 + K_C \cdot P_{\text{CO}} + K_{\text{OH}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P_{\text{H}_2}^{-0,5}\right)^2}$$

Description du modèle réactionnel

- Avec les constantes de réaction définies en fonction de la température :

$$k_1 = 3,34 \times 10^6 \exp\left(-\frac{74000}{RT}\right) \quad (\text{en mol/kg}_{\text{cat}}/\text{s})$$

$$k_2 = 9,62 \times 10^{14} \exp\left(-\frac{161740}{RT}\right) \quad (\text{en mol/bar}^{1,5}/\text{kg}_{\text{cat}}/\text{s})$$

- Avec les constantes d'équilibre d'adsorption définies en fonction de la température :

$$K_{\text{OH}} = 3,97 \times 10^{-7} \exp\left(\frac{72650}{RT}\right) \quad (\text{bar}^{-0,5})$$

$$K_{\text{C}} = 8,1 \times 10^{-6} \exp\left(\frac{61200}{RT}\right) \quad (\text{bar}^{-1})$$

$$K_{\alpha} = 9,3 \times 10^{-2} \exp\left(\frac{6500}{RT}\right) \quad (-)$$

Description du modèle réactionnel

- Avec la constante d'équilibre de la réaction « *water - gas shift* » définie en fonction de la température :

$$K_{eq} = \exp\left(\frac{4400}{T} - 4,063\right)$$

Généralités sur le langage VBScript

■ Type de langage :

- VBScript (Microsoft Visual Basic Scripting Edition)
- Langage interprété : ne nécessite pas de compilation avant d'être exécuté
- Les fichiers VBScript pour Windows Scripting Host ont généralement l'extension de fichier « .vbs »
- Plus d'informations :

[https://learn.microsoft.com/en-us/previous-versions/windows/internet-explorer/ie-developer/scripting-articles/t0aew7h6\(v=vs.84\)](https://learn.microsoft.com/en-us/previous-versions/windows/internet-explorer/ie-developer/scripting-articles/t0aew7h6(v=vs.84))

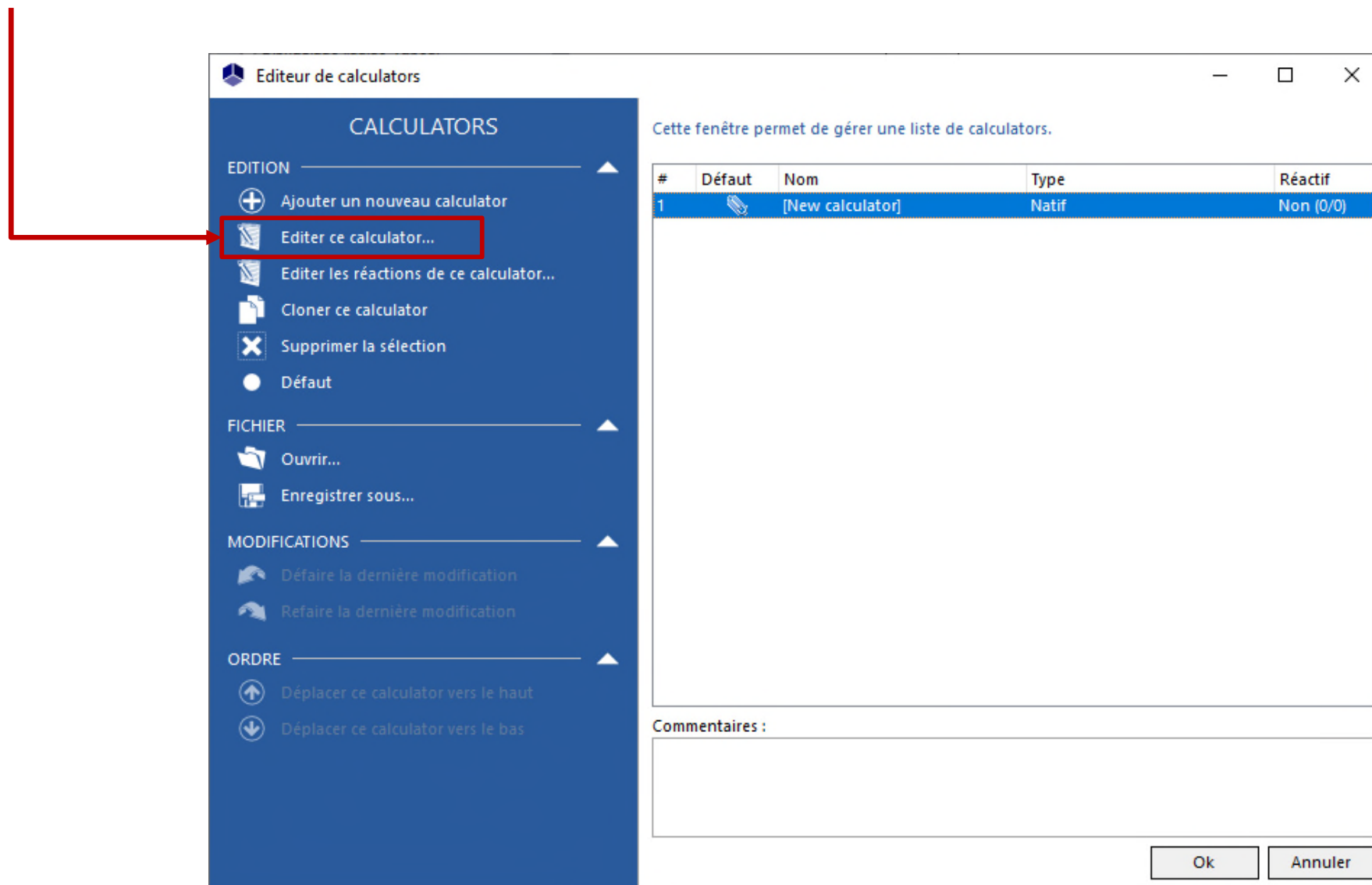
<http://fr.wikipedia.org/wiki/VBScript>



Vous trouverez plus d'informations pratiques sur le VBScript en [annexes](#) de ce document

Etape 1 : sélection des constituants

Depuis *l'éditeur de calculators*, sélectionnez « *Editer ce calculator* »



Etape 1 : sélection des constituants

Editeur de calculator thermodynamique

Cette fenêtre permet de spécifier le contexte de votre calculator thermodynamique.

CALCULATOR

FICHIER

- Ouvrir...
- Enregistrer sous...

PACKAGE

- Ouvrir le gestionnaire de package...
- Importer un package...
- Construire un package...
- Sélectionner un package CAPE-OPEN

SERVICES

- Calculer
- Générer un fichier PSF
- Diagrammes
- Résidu...
- Générer un fichier PVT
- Courant...
- Sigma profiles

MODIFICATIONS

- Défaire
- Refaire

CONFIGURATION

Nom

[Nouveau calculator]

Commentaires

Type de calculator

CONSTITUANTS | MODELE | PARAMETRES

| # | Nom IUPAC | CAS Registry Number® |
|---|-----------------|----------------------|
| 1 | METHANE | 74-82-8 |
| 2 | HYDROGEN | 1333-74-0 |
| 3 | CARBON DIOXIDE | 124-38-9 |
| 4 | CARBON MONOXIDE | 630-08-0 |
| 5 | WATER | 7732-18-5 |

1 - Sélectionnez les constituants suivants :

- Methane
- Hydrogen
- Carbon dioxide
- Carbon monoxide
- Water

CONSTITUANTS

FICHIER

- Ouvrir...
- Enregistrer sous...
- Publier...

PACKAGE

- Ouvrir le gestionnaire de package...
- Importer un package...
- Construire un package...

EDITER

- Importer/Charger des constituants...
- Editer ce constituant...
- Créer un nouveau constituant
- Supprimer tous les constituants
- Cloner ce constituant
- Mettre à jour les constituants
- Supprimer la sélection

SERVICES

- Créer un pseudo-constituant...
- Propriétés dépendantes de T...
- Editeur tableau
- Comparer à l'original

Commentaires :

Les CAS Registry Numbers® sont la propriété intellectuelle de American Chemical Society et sont utilisés par ProSim SA avec l'autorisation expresse d'ACS. Les CAS Registry Numbers® n'ont pas été vérifiés par ACS et peuvent être inexacts.

OK Annuler

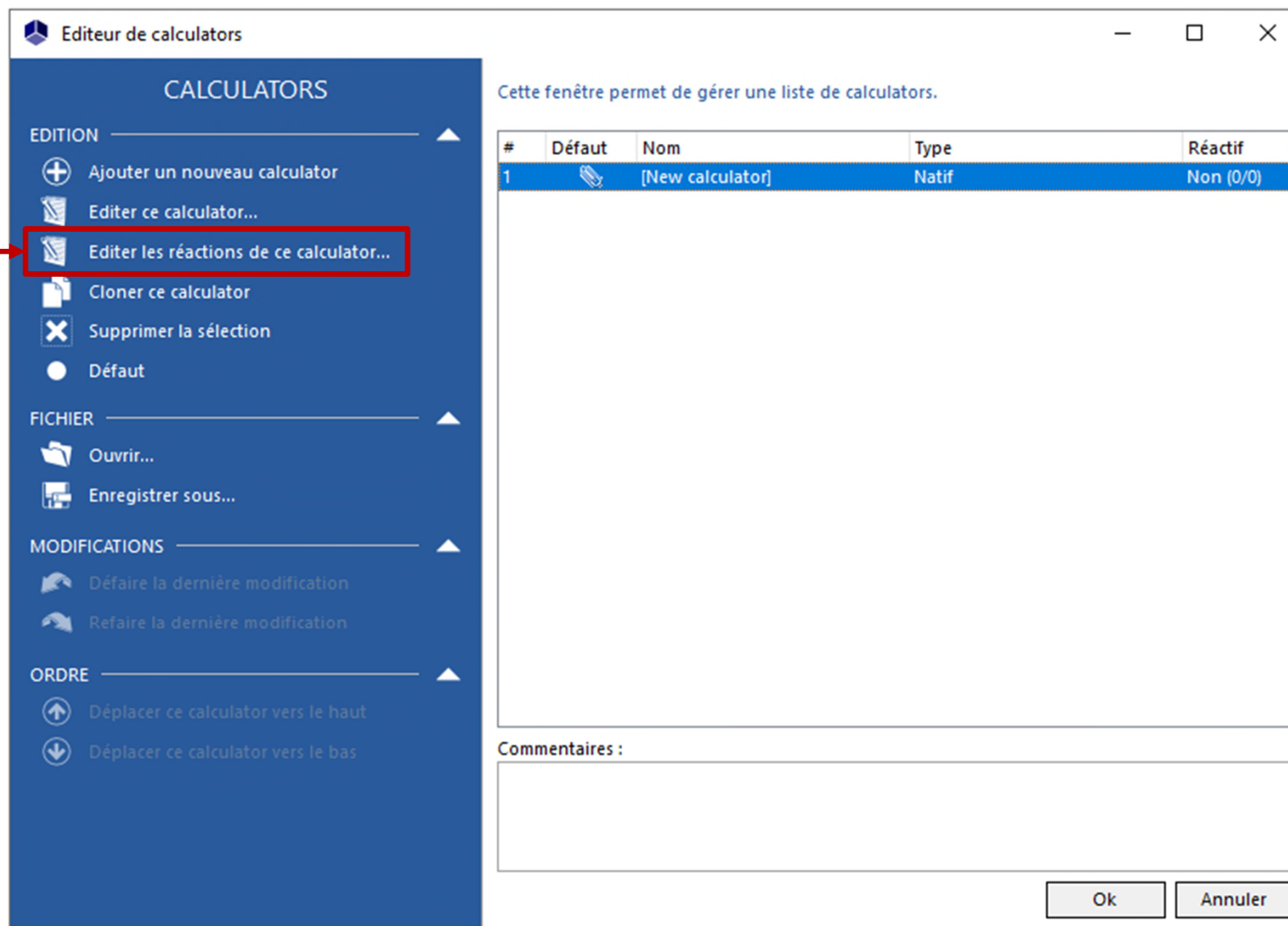
2 - Cliquez sur « Ok »



Pour plus d'information sur la sélection des constituants, consultez
« Démarrer avec Simulis Thermodynamics - Cas 1 »

Etape 2 : configuration de la 1^{ère} réaction

De retour à l'éditeur de calculators, cliquez sur « *Editer les réactions de ce calculator* » afin d'accéder à l'éditeur de réactions chimiques



Etape 2 : configuration de la 1^{ère} réaction

1 - Sélectionnez « Ajouter une réaction »

Editeur de réactions chimiques

RÉACTIONS CHIMIQUES

RÉACTIONS

- Ajouter une réaction**
- Editer cette réaction...
- Cloner cette réaction
- Supprimer cette réaction
- Expressions littérales...

JEUX DE REACTIONS

- Editer les jeux de réactions

ORDRE

- Déplacer la réaction vers le haut
- Déplacer la réaction vers le bas

MODIFICATIONS

- Défaire
- Refaire

PACKAGE

- Ouvrir le gestionnaire de package...
- Importer un package...
- Construire un package...

Cette fenêtre permet de gérer une liste de réactions

| # | Nom | Type | Etat physique | Modèle |
|---|---|-----------|---------------|-----------|
| 1 | <input checked="" type="checkbox"/> [Nouvelle réaction] | Contrôlée | Liquide | Arrhenius |

2 - La liste des réactions est affichée ici

3 - Double cliquez sur la nouvelle réaction afin de la configurer

Commentaires :

Ok Annuler

Etape 2 : configuration de la 1^{ère} réaction

1 - Sélectionnez le type de réaction chimique :
« Cinétique »

2 - Renseignez le nom de la réaction

Editeur de réaction chimique

RÉACTION CHIMIQUE

RÉACTION ——— ▲

- Equilibrée
- **Cinétique**
- Instantanée

OUTILS ——— ▲

Export PDF (Impression)

MODIFICATIONS ——— ▲

Défaire

Refaire

AIDE ——— ▲

Aide technique...

Cette fenêtre vous permet de spécifier le contexte de votre réaction chimique

ID: {FF2A1438-A76E-44C2-BFC8-B360242BE673}

Général VBScript Paramètres cinétiques Constante d'équilibre Interface Notes

Nom Réaction 1 ☒ Activé

ID utilisateur

Etat physique Vapeur

Chaleur de la réaction Fournie par l'utilisateur -206,26 kJ/mol

Modèle de concentration Concentration molaire

Modèle de vitesse Utilisateur "interprété"

| Propriétés | | Stoechiométrie et ordres | | |
|-----------------|---------------------------|--------------------------|--------|---------|
| Nom | CAS Registry Number® o... | Stoechiométrie | Direct | Inverse |
| METHANE | 74-82-8 | 1 | 0 | 0 |
| HYDROGEN | 1333-74-0 | -3 | 0 | 0 |
| CARBON DIOXIDE | 124-38-9 | 0 | 0 | 0 |
| CARBON MONOXIDE | 630-08-0 | -1 | 0 | 0 |
| WATER | 7732-18-5 | 1 | 0 | 0 |

Ok Annuler

3 - Renseignez les coefficients stœchiométriques
($\text{CO} + 3 \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$)

Etape 2 : configuration de la 1^{ère} réaction

4 - Spécifiez l'état physique dans lequel la réaction a lieu : « Vapeur »

5 - Renseignez la chaleur de réaction : -206,26 kJ/mol

Editeur de réaction chimique

Cette fenêtre vous permet de spécifier le contexte de votre réaction chimique
ID: {FF2A1438-A76E-44C2-BFC8-B360242BE6D3}

RÉACTION CHIMIQUE

RÉACTION ———— ▲

- Equilibrée
- Cinétique
- Instantanée

OUTILS

Export PDF (Impression)

MODIFICATIONS ———— ▲

Défaire

Refaire

AIDE ———— ▲

Aide technique...

Général VBScript Paramètres cinétiques Constante d'équilibre Interface Notes

Nom Réaction 1 ☒ Activé

ID utilisateur

Etat physique Vapeur

Chaleur de la réaction Fournie par l'utilisateur -206,26 kJ/mol

Modèle de concentration Concentration molaire

Modèle de vitesse Utilisateur "interprété"

| Propriétés | | Stoechiométrie et ordres | | |
|-----------------|---------------------------|--------------------------|--------|---------|
| Nom | CAS Registry Number® o... | Stoechiométrie | Direct | Inverse |
| METHANE | 74-82-8 | 1 | 0 | 0 |
| HYDROGEN | 1333-74-0 | -3 | 0 | 0 |
| CARBON DIOXIDE | 124-38-9 | 0 | 0 | 0 |
| CARBON MONOXIDE | 630-08-0 | -1 | 0 | 0 |
| WATER | 7732-18-5 | 1 | 0 | 0 |

Ok Annuler

Etape 2 : configuration de la 1^{ère} réaction

6 - Laissez le modèle de concentration par défaut (non utilisé par la suite)

7 - Sélectionnez le modèle de vitesse : « Utilisateur interprété »

Editeur de réaction chimique

Cette fenêtre vous permet de spécifier le contexte de votre réaction chimique
ID: {FF2A1438-A76E-44C2-BFC8-B360242BE6D3}

RÉACTION CHIMIQUE

RÉACTION ——— ▲

- Equilibrée
- **Cinétique**
- Instantanée

OUTILS ——— ▲

Export PDF (Impression)

MODIFICATIONS ——— ▲

Défaire

Refaire

AIDE ——— ▲

Aide technique...

Général VBScript Paramètres cinétiques Constante d'équilibre Interface Notes

Nom Réaction 1 ☒ Activé

ID utilisateur

Etat physique Vapeur

Chaleur de la réaction Fournie par l'utilisateur -206,26 kJ/mol

Modèle de concentration Concentration molaire

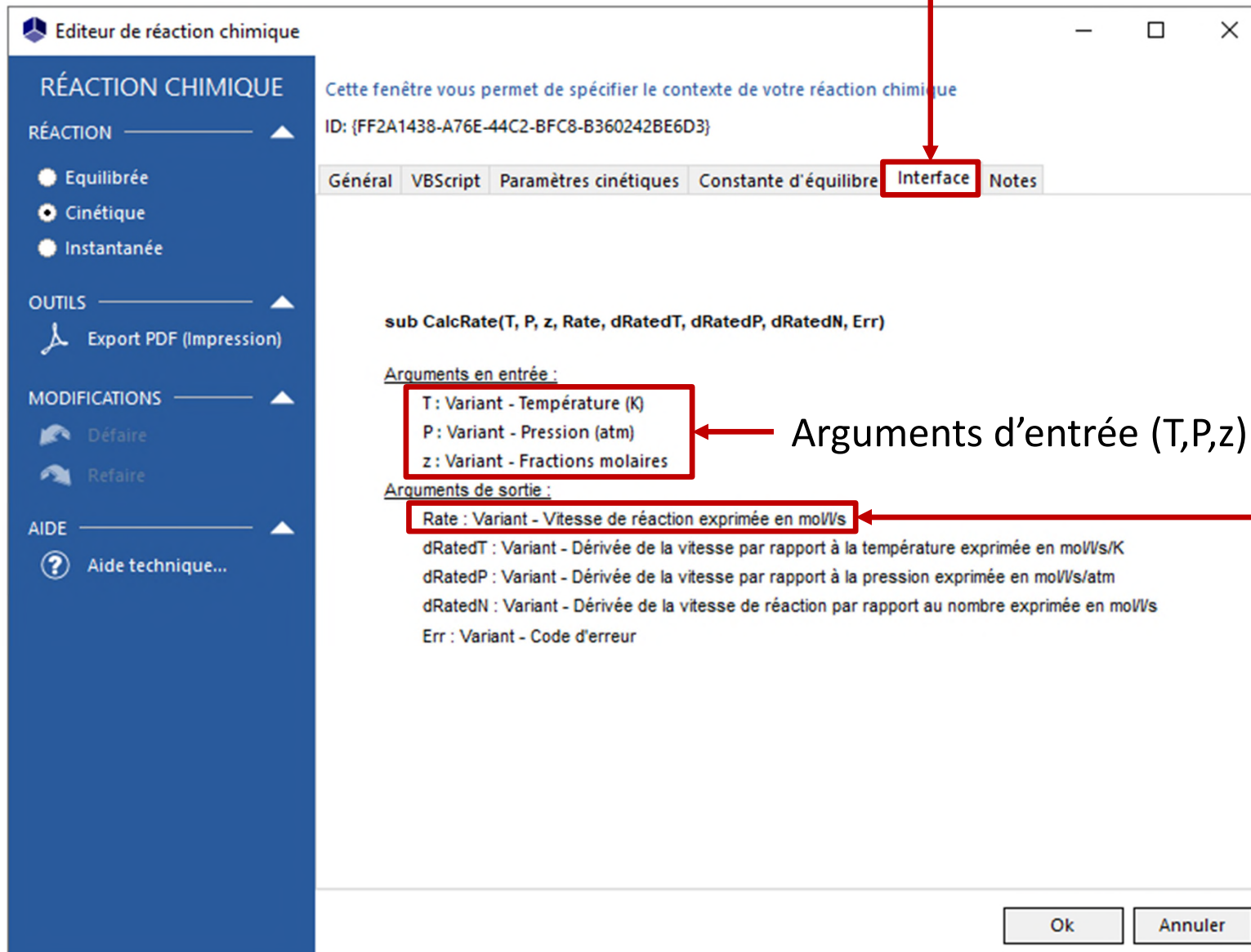
Modèle de vitesse Utilisateur "interprété"

| Propriétés | | Stoechiométrie et ordres | | |
|-----------------|---------------------------|--------------------------|--------|---------|
| Nom | CAS Registry Number® o... | Stoechiométrie | Direct | Inverse |
| METHANE | 74-82-8 | 1 | 0 | 0 |
| HYDROGEN | 1333-74-0 | -3 | 0 | 0 |
| CARBON DIOXIDE | 124-38-9 | 0 | 0 | 0 |
| CARBON MONOXIDE | 630-08-0 | -1 | 0 | 0 |
| WATER | 7732-18-5 | 1 | 0 | 0 |

Ok Annuler

Etape 2 : configuration de la 1^{ère} réaction

Pour connaître les informations sur la signature du sous-programme, cliquez sur l'onglet « *Interface* » afin d'accéder notamment aux définitions des arguments permettant le calcul de la vitesse de réaction

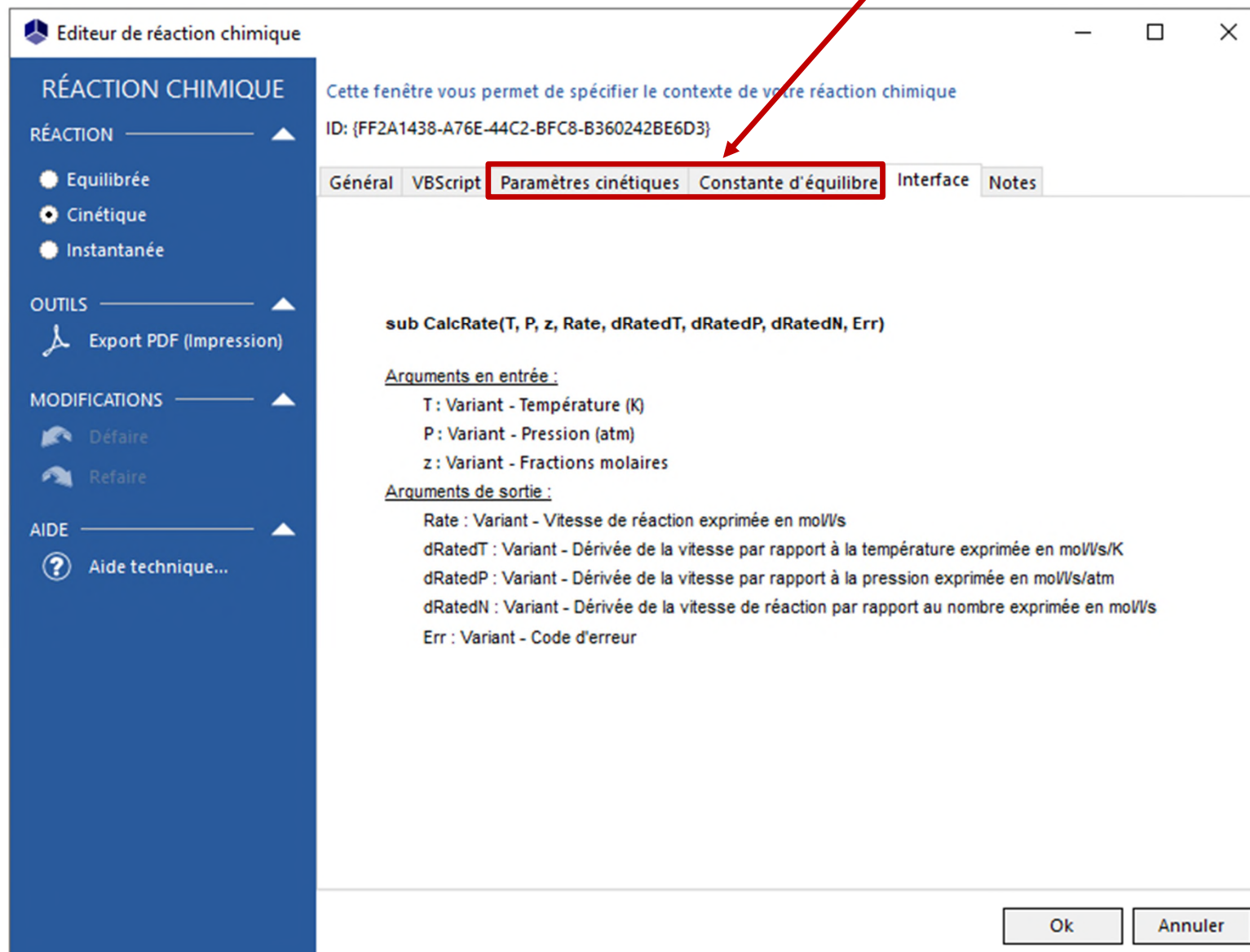


Arguments d'entrée (T,P,z)

Principal argument de sortie : vitesse de réaction

Etape 2 : configuration de la 1^{ère} réaction

Ces onglets permettent de renseigner des paramètres avancés et ne seront pas utilisés ici



Etape 2 : configuration de la 1^{ère} réaction

Cliquez sur l'onglet « *VBScript* » afin de coder le modèle cinétique personnalisé

Editeur de réaction chimique

Cette fenêtre vous permet de spécifier le contexte de votre réaction chimique
ID: {7F5AD31F-7756-4AE1-A127-FE8EE07E5657}

Général **VBScript** Paramètres cinétiques Constante d'équilibre Interface Notes

Code ☒ Montrer les erreurs du script

```

1
2 ' --- Input data ---
3 ' T: Variant - Temperature (K).
4 ' P: Variant - Pressure (atm).
5 ' z: Variant - Molar fractions.
6 ' idT: Variant - flag related to the rate derivative
7 ' idP: Variant - flag related to the rate derivative
8 ' idN: Variant - flag related to the rate derivative
9 '
10 ' --- Results ---
11 ' Rate: Variant - rate in mol/l/s.
12 ' dRatedT: Variant - rate derivative with the respect to T
13 ' dRatedP: Variant - rate derivative with the respect to P

```

PARAMETRES

Paramètres utilisateur...

BIBLIOTHEQUE

Charger...

Publier...

EDITION

FICHIERS

TEST

Tester

T= 298.15 K P= 101325 Pa

| Nom | Fraction molaire |
|-----------------|------------------|
| METHANE | 0.00000 |
| HYDROGEN | 0.00000 |
| CARBON DIOXIDE | 0.00000 |
| CARBON MONOXIDE | 0.00000 |
| WATER | 0.00000 |

Ok Annuler

Etape 2 : configuration de la 1^{ère} réaction

Un modèle de script vierge est fourni avec les éléments suivants :

```
18 ' CHECK PROCEDURE
19 Function CheckRate
20
21 ' True: calculation is run / False: calculation not run
22 CheckRate = True
23
24 End Function
```

Fonction **CheckRate**

- Modification : **optionnelle**

```
26 *
27 ' MAIN PROCEDURE (systematic calculation of rate and its derivatives)
28 Sub CalcRate(T, P, z, Rate, dRatedT, dRatedP, dRatedN, Err)
29
30 ' Flags related to the calculation of the derivatives
31 ' (0 = derivative not computed ; 1 = derivative is computed)
32 idT = 1
33 idP = 1
34 idN = 1
35 Call CalcRate2(T, P, z, idT, idP, idN, Rate, dRatedT, dRatedP, dRatedN, Err)
36
37 End Sub
```

Routine **CalcRate**

- Modification : **optionnelle**

```
39 *
40 ' OPTIONAL PROCEDURE (calculation of rate and its derivatives on demand)
41 Sub CalcRate2(T, P, z, idT, idP, idN, Rate, dRatedT, dRatedP, dRatedN, Err)
42
43 ' Reaction Rate
44 Rate = CalcR(T,P,z)
45
```

Routine **CalcRate2**

- Modification : **optionnelle**

[...]

```
93 *
94 ' RATE CALCULATION FUNCTION
95 Function CalcR(T,P,z)
96
97 ' Import your custom model here...
98 CalcR = 1.0 'mol/l/s
99
100 End Function
```

Fonction **CalcR**

- Modification : **obligatoire**

Etape 2 : configuration de la 1^{ère} réaction

- Fonction **CheckRate** :
(*Modification : optionnelle*)

Fonction permettant de faire des tests et de ne pas lancer les calculs si des données sont manquantes :

- Renvoyez « True » si le calcul doit être effectué
- Renvoyez « False » si le calcul ne doit pas être effectué

Application pour la 1^{ère} réaction : gardez le script fourni par défaut
(aucun test réalisé dans cet exemple, les calculs sont systématiquement effectués)

```
18 ' CHECK PROCEDURE
19 Function CheckRate
20
21 ' True: calculation is run / False: calculation not run
22 CheckRate = True
23
24 End Function
25
```

Etape 2 : configuration de la 1^{ère} réaction

- Fonctions **CalcRate** et **CalcRate2** :
(*Modification : optionnelle*)

Simulis Reactions est un **composant logiciel** pouvant être appelé depuis différents logiciels (ProSimPlus, BatchReactor, BatchColumn...).

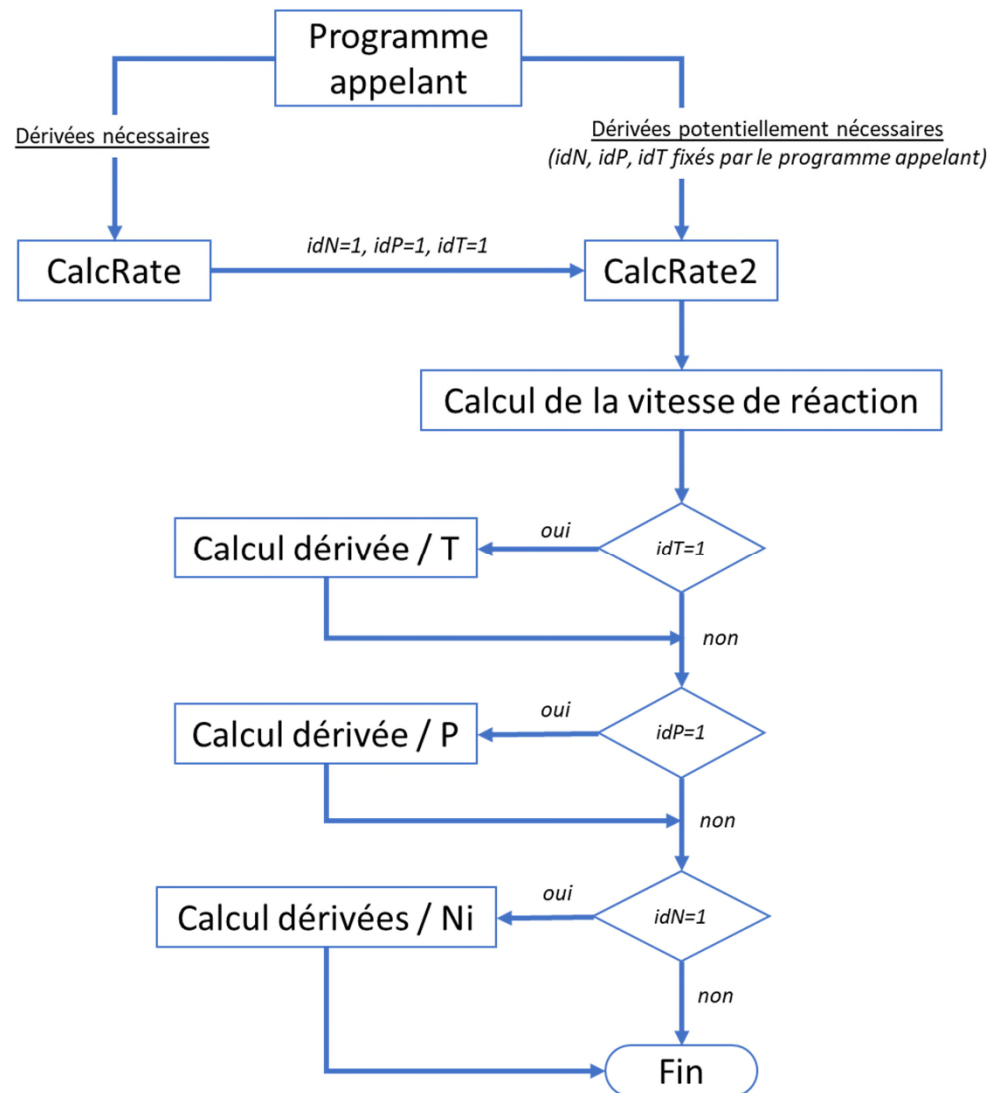
Deux fonctions sont définies, l'une et/ou l'autre pouvant être appelées depuis ces logiciels :

- **CalcRate** permettant le calcul systematique de :
 - La vitesse de réaction
 - Les dérivées de la vitesse de réaction en fonction de la température (dRatedT), de la pression (dRatedP), et de la composition (dRatedN)
- **CalcRate2** permettant le calcul systematique de la vitesse de réaction et le calcul optionnel des dérivées de la vitesse selon la valeur des arguments suivant :
 - Si **idT = 1** : calcul de la dérivée en fonction de la température (dRatedT)
 - Si **idP = 1** : calcul de la dérivée en fonction de la pression (dRatedP)
 - Si **idN = 1** : calcul des dérivées en fonction de la composition (dRatedN)

Etape 2 : configuration de la 1^{ère} réaction

■ Fonctions **CalcRate** et **CalcRate2** :

Le schéma suivant synthétise les modes d'appel à ces fonctions depuis le programme appelant (opération unitaire de ProSimPlus, BatchReactor, BatchColumn...) :



Etape 2 : configuration de la 1^{ère} réaction

■ Fonctions CalcRate et CalcRate2 :

Application pour la 1^{ère} réaction : gardez le script fourni par défaut (les dérivées, lorsqu'elles sont nécessaires, sont alors calculées numériquement)

```

26 '-----
27 ' MAIN PROCEDURE (systematic calculation of rate and its derivatives)
28 Sub CalcRate(T, P, z, Rate, dRatedT, dRatedP, dRatedN, Err)
29
30 ' Flags related to the calculation of the derivatives
31 ' (0 = derivative not computed ; 1 = derivative is computed)
32 idT = 1
33 idP = 1
34 idN = 1
35 Call CalcRate2(T, P, z, idT, idP, idN, Rate, dRatedT, dRatedP, dRatedN, Err)
36
37 End Sub
38
39 '-----
40 ' OPTIONAL PROCEDURE (calculation of rate and its derivatives on demand)
41 Sub CalcRate2(T, P, z, idT, idP, idN, Rate, dRatedT, dRatedP, dRatedN, Err)
42
43 ' Reaction Rate
44 Rate = CalcR(T,P,z)
45
46 ' Temperature derivative
47 ' (Analytical derivative can also be provided)
48 If idT = 1 Then
49     dT = 0.1
50     T1 = T + dT
51     Rate1 = CalcR(T1,P,z)
52     dRatedT = (Rate1-Rate)/dT
53 end If
54

```


Etape 2 : configuration de la 1^{ère} réaction

■ Fonctions CalcRate et CalcRate2 (suite) :

```

55 ' Pressure derivative
56 ' (Analytical derivative can also be provided)
57 If idP = 1 Then
58     dP = 0.1
59     P1 = P + dP
60     Rate1 = CalcR(T, P1, z)
61     dRateP = (Rate1 - Rate) / dP
62 End If
63
64 ' Composition derivatives
65 ' (Analytical derivatives can also be provided)
66 If idN = 1 Then
67     NC = ThermoCalculator.Compounds.Count
68     Dim z1()
69     Redim z1(NC - 1)
70     For k = 0 To NC - 1
71         For j = 0 To NC - 1
72             z1(j) = z(j)
73         Next
74         dz = z1(k) * 5.0e-6
75         If dz < 1.0e-8 Then
76             dz = 1.0e-8
77         End If
78         z1(k) = z1(k) + dz
79         Tot = 0
80         For j = 0 To NC - 1
81             Tot = Tot + z1(j)
82         Next
83         For j = 0 To NC - 1
84             z1(j) = z1(j) / Tot
85         Next
86         Rate1 = CalcR(T, P, z1)
87         dRateN(k) = (Rate1 - Rate) / dz
88     Next
89 End If
90
91 End Sub
92

```


Etape 2 : configuration de la 1^{ère} réaction

- Fonction CalcR :
(*Modification : obligatoire*)

La configuration de cette fonction est nécessaire car elle inclut la définition de la vitesse de réaction. Elle est appelée par les routines décrites dans les diapositives précédentes, dès lors que la vitesse de réaction est requise.

Application pour la 1^{ère} réaction :

```

93 '-----
94 ' RATE CALCULATION FUNCTION
95 Function CalcR(T,P,z)
96
97 'CONSTANTS
98 '*****
99 R = 8.3144 ' J/mol.K
100 ATM2BAR = 1.01325 ' atm -> bar
101
102 'COMPOUNDS INDEXES
103 '*****
104 With ThermoCalculator.Compounds
105     NC = .Count ' Number of compounds
106     For I = 1 to NC
107         If .items(I-1).CasRegistryNumber = "630-08-0" Then
108             CO_Index = I-1
109         ElseIf .items(I-1).CasRegistryNumber = "1333-74-0" Then
110             H2_Index = I-1
111         ElseIf .items(I-1).CasRegistryNumber = "7732-18-5" Then
112             H2O_Index = I-1
113         End If
114     Next
115 End with

```

Etape 2 : configuration de la 1^{ère} réaction

■ Fonction CalcR (suite) :

```

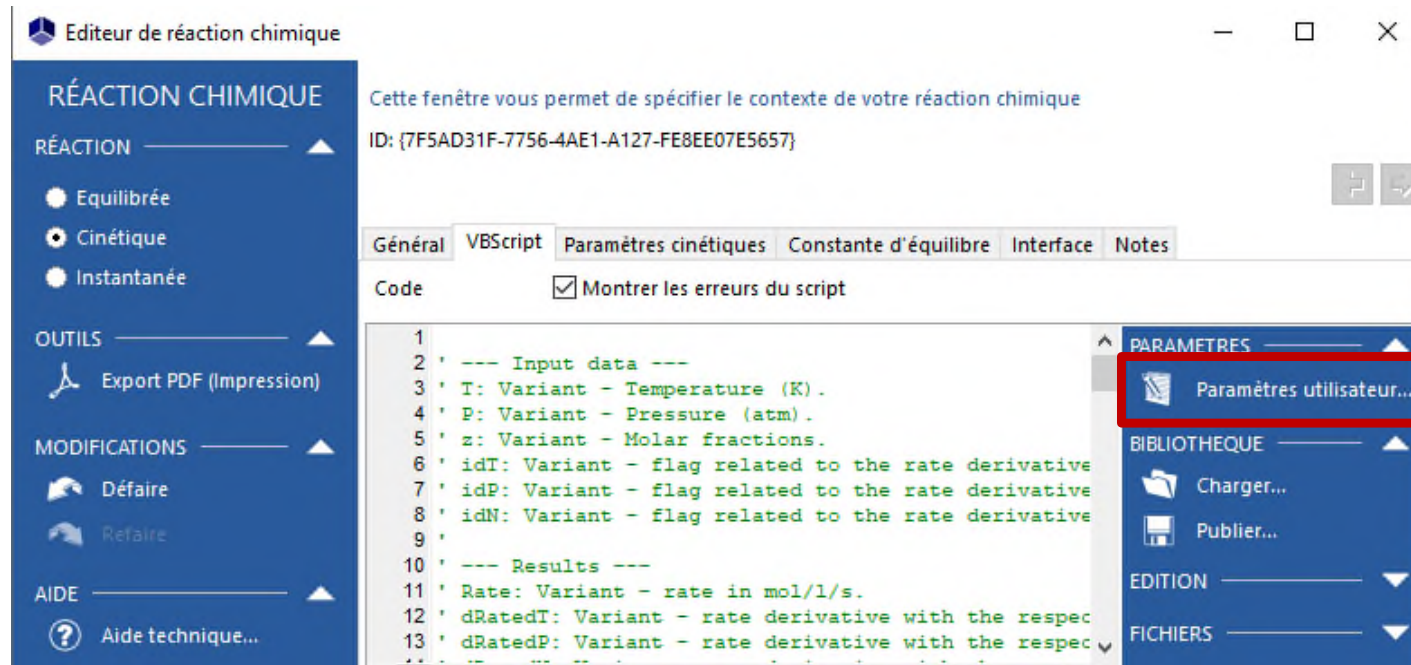
116
117  '*****
118  'REACTION KINETICS
119  '*****
120  RHOCATA = Parameters.Value(0)    ' Mass of catalyst per unit of reaction volume (kg/m3)
121
122  'CONVERSION
123  '*****
124  PBAR = P*ATM2BAR ' atm => bar
125  RTK = R*T
126
127  'CALCULATION OF PARTIAL PRESSURES (bar)
128  '*****
129  PCO  = z(CO_Index)*PBAR
130  PH2   = z(H2_Index)*PBAR
131  PH2O  = z(H2O_Index)*PBAR
132
133  'RATE CONSTANTS
134  '*****
135  k1 = 3.34e6*exp(-74000/RTK) ' mol/kgcata.s
136
137  'ADSORPTION CONSTANTS
138  '*****
139  KOH = 3.97e-7*exp(72650/RTK) ' bar^(-0.5)
140  KC  = 8.1e-6*exp(61200/RTK) ' 1/bar
141
142  'REACTION RATE
143  '*****
144  NUME = k1*KC*PCO^0.5*PH2^0.5
145  DENO = 1+KC*PCO+KOH*PH2O*PH2^(-0.5)
146
147  CalcR = NUME/DENO^2 ' mol/kgcata.s
148  CalcR = CalcR*RHOCATA/1000 ' mol/l.s
149
150 End Function

```

Etape 2 : configuration de la 1^{ère} réaction

■ Renseignez les paramètres utilisateur

Il est possible d'ajouter des « paramètres utilisateur » pouvant ensuite être facilement modifiés par l'utilisateur à l'aide de la fenêtre de configuration dédiée (sans qu'il soit nécessaire de modifier le script)

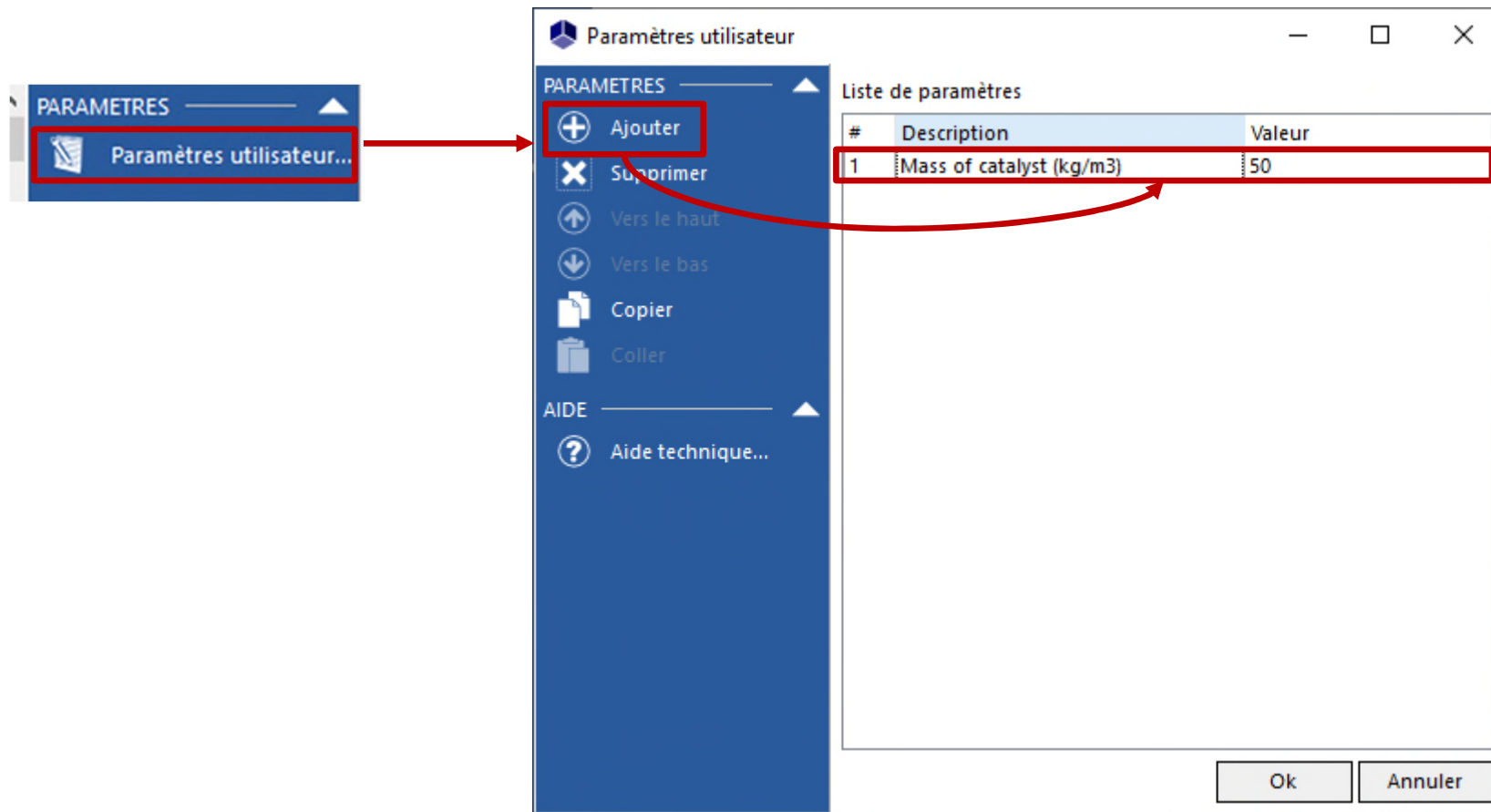


La valeur du paramètre « i » est récupérée dans le code grâce à la formulation suivante : **Parameters.Value(i-1)**

Etape 2 : configuration de la 1^{ère} réaction

■ Renseignez les paramètres utilisateur

La concentration en catalyseur est une donnée d'entrée nécessaire. Ajoutez un « paramètre utilisateur » et renseignez une concentration en catalyseur de 50 kg/m³ :



La valeur de ce paramètre est récupérée dans le code par la formulation suivante :

```
93 RHOCATA = Parameters.Value(0) ' Mass of catalyst per unit of reaction volume (kg/m3)
```

Etape 2 : configuration de la 1^{ère} réaction



Il est possible de sauvegarder et/ou charger des modèles cinétiques utilisateur dans/depuis une base de données

Editeur de réaction chimique

Cette fenêtre vous permet de spécifier le contexte de votre réaction chimique
ID: {7F5AD31F-7756-4AE1-A127-FE8EE07E5657}

RÉACTION CHIMIQUE

RÉACTION ——— ▲

- Equilibrée
- Cinétique
- Instantanée

OUTILS ——— ▲

- Export PDF (Impression)

MODIFICATIONS ——— ▲

- Défaire
- Refaire

AIDE ——— ▲

- Aide technique...

Général | VBScript | Paramètres cinétiques | Constante d'équilibre | Interface | Notes

Code ☒ Montrer les erreurs du script

```

1
2 ' --- Input data ---
3 ' T: Variant - Temperature (K) .
4 ' P: Variant - Pressure (atm) .
5 ' z: Variant - Molar fractions.
6 ' idT: Variant - flag related to the rate derivative
7 ' idP: Variant - flag related to the rate derivative
8 ' idN: Variant - flag related to the rate derivative
9
10 ' --- Results ---
11 ' Rate: Variant - rate in mol/l/s.
12 ' dRatedT: Variant - rate derivative with the respect to T
13 ' dRatedP: Variant - rate derivative with the respect to P
  
```

PARAMETRES ——— ▲

- Paramètres utilisateur...

BIBLIOTHEQUE ——— ▲

- Charger...
- Publier...

EDITION ——— ▼

FICHIERS ——— ▼

TEST ——— ▲

- Tester

T= 298.15 K P= 101325 Pa

| Nom | Fraction molaire |
|-----------------|------------------|
| METHANE | 0.00000 |
| HYDROGEN | 0.00000 |
| CARBON DIOXIDE | 0.00000 |
| CARBON MONOXIDE | 0.00000 |
| WATER | 0.00000 |

Ok Annuler

Etape 3 : configuration de la 2^{ème} réaction

- Renouvelez ces étapes pour la 2^{ème} réaction :

1 - Sélectionnez « *Ajouter une réaction* »

Editeur de réactions chimiques

RÉACTIONS CHIMIQUES

RÉACTIONS

- Ajouter une réaction**
- Editer cette réaction...
- Cloner cette réaction
- Supprimer cette réaction
- Expressions littérales...

JEUX DE REACTIONS

- Editer les jeux de réactions

ORDRE

- Déplacer la réaction vers le haut
- Déplacer la réaction vers le bas

MODIFICATIONS

- Défaire
- Refaire

PACKAGE

- Ouvrir le gestionnaire de package...
- Importer un package...
- Construire un package...

Cette fenêtre permet de gérer une liste de réactions

| # | Nom | Type | Etat physique | Modèle |
|---|---|-----------|---------------|--------------------------|
| 1 | <input checked="" type="checkbox"/> Reaction 1 | Cinétique | Vapeur | Utilisateur "interprété" |
| 2 | <input checked="" type="checkbox"/> [Nouvelle réaction] | Cinétique | Liquide | Arrhenius |

2 - La liste des réactions est affichée ici

3 - Double cliquez sur la nouvelle réaction afin de la configurer

Commentaires :

Ok Annuler

Etape 3 : configuration de la 2^{ème} réaction

1 - Sélectionnez le type de réaction chimique :
« Cinétique »

2 - Renseignez le nom de la réaction

Editeur de réaction chimique

RÉACTION CHIMIQUE

RÉACTION ——— ▲

● Equilibrée

● **Cinétique**

● Instantanée

OUTILS ——— ▲

Export PDF (Impression)

MODIFICATIONS ——— ▲

Défaire

Refaire

AIDE ——— ▲

Aide technique...

Cette fenêtre vous permet de spécifier le contexte de votre réaction chimique

ID: {10DACBE9-9776-4F3F-AA89-6DDE93E5F77A}

Général VBScript Paramètres cinétiques Constante d'équilibre Interface Notes

Nom Réaction 2 ☒ Activé

ID utilisateur

Etat physique Vapeur

Chaleur de la réaction Fournie par l'utilisateur -41.16 kJ/mol

Modèle de concentration Concentration molaire

Modèle de vitesse Utilisateur "interprété"

| Propriétés | | Stoechiométrie et ordres | | |
|-----------------|---------------------------|--------------------------|--------|---------|
| Nom | CAS Registry Number® o... | Stoechiométrie | Direct | Inverse |
| METHANE | 74-82-8 | 0 | 0 | 0 |
| HYDROGEN | 1333-74-0 | 1 | 0 | 0 |
| CARBON DIOXIDE | 124-38-9 | 1 | 0 | 0 |
| CARBON MONOXIDE | 630-08-0 | -1 | 1 | 0 |
| WATER | 7732-18-5 | -1 | 1 | 0 |

3 - Renseignez les coefficients stœchiométriques
($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$)

Ok Annuler

Etape 2 : configuration de la 1^{ère} réaction

4 - Spécifiez l'état physique dans lequel la réaction a lieu : « *Vapeur* »

5 - Renseignez la chaleur de réaction : -41,16 kJ/mol

Editeur de réaction chimique

Cette fenêtre vous permet de spécifier le contexte de votre réaction chimique

ID: {10DACBE9-9776-4F3F-AA89-6DDE93E5FD7A}

Général VBScript Paramètres cinétiques Constante d'équilibre Interface Notes

Nom Réaction 2 ☒ Activé

ID utilisateur

Etat physique Vapeur

Chaleur de la réaction Fournie par l'utilisateur -41.16 kJ/mol

Modèle de concentration Concentration molaire

Modèle de vitesse Utilisateur "interprété"

| Propriétés | | Stoechiométrie et ordres | | |
|-----------------|---------------------------|--------------------------|--------|---------|
| Nom | CAS Registry Number® o... | Stoechiométrie | Direct | Inverse |
| METHANE | 74-82-8 | 0 | 0 | 0 |
| HYDROGEN | 1333-74-0 | 1 | 0 | 0 |
| CARBON DIOXIDE | 124-38-9 | 1 | 0 | 0 |
| CARBON MONOXIDE | 630-08-0 | -1 | 1 | 0 |
| WATER | 7732-18-5 | -1 | 1 | 0 |

Ok Annuler

Etape 2 : configuration de la 1^{ère} réaction

6 - Laissez le modèle de concentration par défaut (non utilisé par la suite)

7 - Sélectionnez le modèle de vitesse : « Utilisateur interprété »

Editeur de réaction chimique

Cette fenêtre vous permet de spécifier le contexte de votre réaction chimique
ID: {10DACBE9-9776-4F3F-AA89-6DDE93E5FD7A}

Général VBScript Paramètres cinétiques Constante d'équilibre Interface Notes

Nom Réaction 2 ☒ Activé

ID utilisateur

Etat physique Vapeur

Chaleur de la réaction Fournie par l'utilisateur -41.16 kJ/mol

Modèle de concentration Concentration molaire

Modèle de vitesse Utilisateur "interprété"

| Propriétés | | Stoechiométrie et ordres | | |
|-----------------|---------------------------|--------------------------|--------|---------|
| Nom | CAS Registry Number® o... | Stoechiométrie | Direct | Inverse |
| METHANE | 74-82-8 | 0 | 0 | 0 |
| HYDROGEN | 1333-74-0 | 1 | 0 | 0 |
| CARBON DIOXIDE | 124-38-9 | 1 | 0 | 0 |
| CARBON MONOXIDE | 630-08-0 | -1 | 1 | 0 |
| WATER | 7732-18-5 | -1 | 1 | 0 |

Ok Annuler

Etape 3 : configuration de la 2^{ème} réaction

Cliquez sur l'onglet « *VBScript* » afin de coder le modèle cinétique personnalisé

Editeur de réaction chimique

Cette fenêtre vous permet de spécifier le contexte de votre réaction chimique
ID: {7F5AD31F-7756-4AE1-A127-FE8EE07E5657}

Général **VBScript** Paramètres cinétiques Constante d'équilibre Interface Notes

Code ☒ Montrer les erreurs du script

```

1
2 ' --- Input data ---
3 ' T: Variant - Temperature (K) .
4 ' P: Variant - Pressure (atm) .
5 ' z: Variant - Molar fractions.
6 ' idT: Variant - flag related to the rate derivative
7 ' idP: Variant - flag related to the rate derivative
8 ' idN: Variant - flag related to the rate derivative
9
10 ' --- Results ---
11 ' Rate: Variant - rate in mol/l/s.
12 ' dRatedT: Variant - rate derivative with the respec
13 ' dRatedP: Variant - rate derivative with the respec

```

PARAMETRES

Paramètres utilisateur...

BIBLIOTHEQUE

Charger...

Publier...

EDITION

FICHIERS

TEST

Tester

T= 298.15 K P= 101325 Pa

| Nom | Fraction molaire |
|-----------------|------------------|
| METHANE | 0.00000 |
| HYDROGEN | 0.00000 |
| CARBON DIOXIDE | 0.00000 |
| CARBON MONOXIDE | 0.00000 |
| WATER | 0.00000 |

Ok Annuler

Etape 3 : configuration de la 2^{ème} réaction

- Fonctions **CheckRate**, **CalcRate** et **CalcRate2** : renseignez le script suivant correspondant à la 2^{ème} réaction

```

17 '-----
18 ' CHECK PROCEDURE
19 Function CheckRate
20
21 ' True: calculation is run / False: calculation not run
22 CheckRate = True
23
24 End Function
25
26 '-----
27 ' MAIN PROCEDURE (systematic calculation of rate and its derivatives)
28 Sub CalcRate(T, P, z, Rate, dRatedT, dRatedP, dRatedN, Err)
29
30 ' Flags related to the calculation of the derivatives
31 ' (0 = derivative not computed ; 1 = derivative is computed)
32 idT = 1
33 idP = 1
34 idN = 1
35 Call CalcRate2(T, P, z, idT, idP, idN, Rate, dRatedT, dRatedP, dRatedN, Err)
36
37 End Sub
38
39 '-----
40 ' OPTIONAL PROCEDURE (calculation of rate and its derivatives on demand)
41 Sub CalcRate2(T, P, z, idT, idP, idN, Rate, dRatedT, dRatedP, dRatedN, Err)
42
43 ' Reaction Rate
44 Rate = CalcR(T,P,z)
45
46 ' Temperature derivative
47 ' (Analytical derivative can also be provided)
48 If idT = 1 Then
49     dT = 0.1
50     T1 = T + dT
51     Rate1 = CalcR(T1,P,z)
52     dRatedT = (Rate1-Rate)/dT
53 end If
54

```

*Identique au
script fourni par
défaut*

Etape 3 : configuration de la 2^{ème} réaction

■ Fonctions CheckRate, CalcRate et CalcRate2 (suite) :

```

55 ' Pressure derivative
56 ' (Analytical derivative can also be provided)
57 If idP = 1 Then
58     dP = 0.1
59     P1 = P + dP
60     Rate1 = CalcR(T, P1, z)
61     dRateP = (Rate1 - Rate) / dP
62 End If
63
64 ' Composition derivatives
65 ' (Analytical derivatives can also be provided)
66 If idN = 1 Then
67     NC = ThermoCalculator.Compounds.Count
68     Dim z1()
69     Redim z1(NC-1)
70     For k = 0 To NC-1
71         For j = 0 To NC-1
72             z1(j) = z(j)
73         Next
74         dz = z1(k) * 5.0e-6
75         If dz < 1.0e-8 Then
76             dz = 1.0e-8
77         End If
78         z1(k) = z1(k) + dz
79         Tot = 0
80         For j = 0 To NC-1
81             Tot = Tot + z1(j)
82         Next
83         For j = 0 To NC-1
84             z1(j) = z1(j) / Tot
85         Next
86         Rate1 = CalcR(T, P, z1)
87         dRateN(k) = (Rate1 - Rate) / dz
88     Next
89 End If
90
91 End Sub

```

*Identique au
script fourni par
défaut*

Etape 3 : configuration de la 2^{ème} réaction

- Fonction **CalcR** : renseignez le script suivant correspondant à la 2^{ème} réaction

```

92
93 '-----
94 ' RATE CALCULATION FUNCTION
95 Function CalcR(T,P,z)
96
97 'CONSTANTS
98 '*****
99 R = 8.3144 ' J/mol.K
100 ATM2BAR = 1.01325 ' atm -> bar
101
102 'COMPOUNDS INDEXES
103 '*****
104 With ThermoCalculator.Compounds
105     NC = .Count ' Number of compounds
106     For I = 1 To NC
107         If .items(I-1).CasRegistryNumber = "630-08-0" Then
108             CO_Index = I-1
109         ElseIf .items(I-1).CasRegistryNumber = "1333-74-0" Then
110             H2_Index = I-1
111         ElseIf .items(I-1).CasRegistryNumber = "7732-18-5" Then
112             H2O_Index = I-1
113         ElseIf .items(I-1).CasRegistryNumber = "124-38-9" Then
114             CO2_Index = I-1
115         End if
116     Next
117 End with
118
119 '*****
120 'REACTION KINETICS
121 '*****
122 RHOCATA = Parameters.Value(0) ' Mass of catalyst per unit of reaction volume (kg/m3)
123
124 'CONVERSION
125 '*****
126 PBAR = P*ATM2BAR ' atm => bar
127 RTK = R*T

```


Etape 3 : configuration de la 2^{ème} réaction

■ Fonction CalcR (suite) :

```

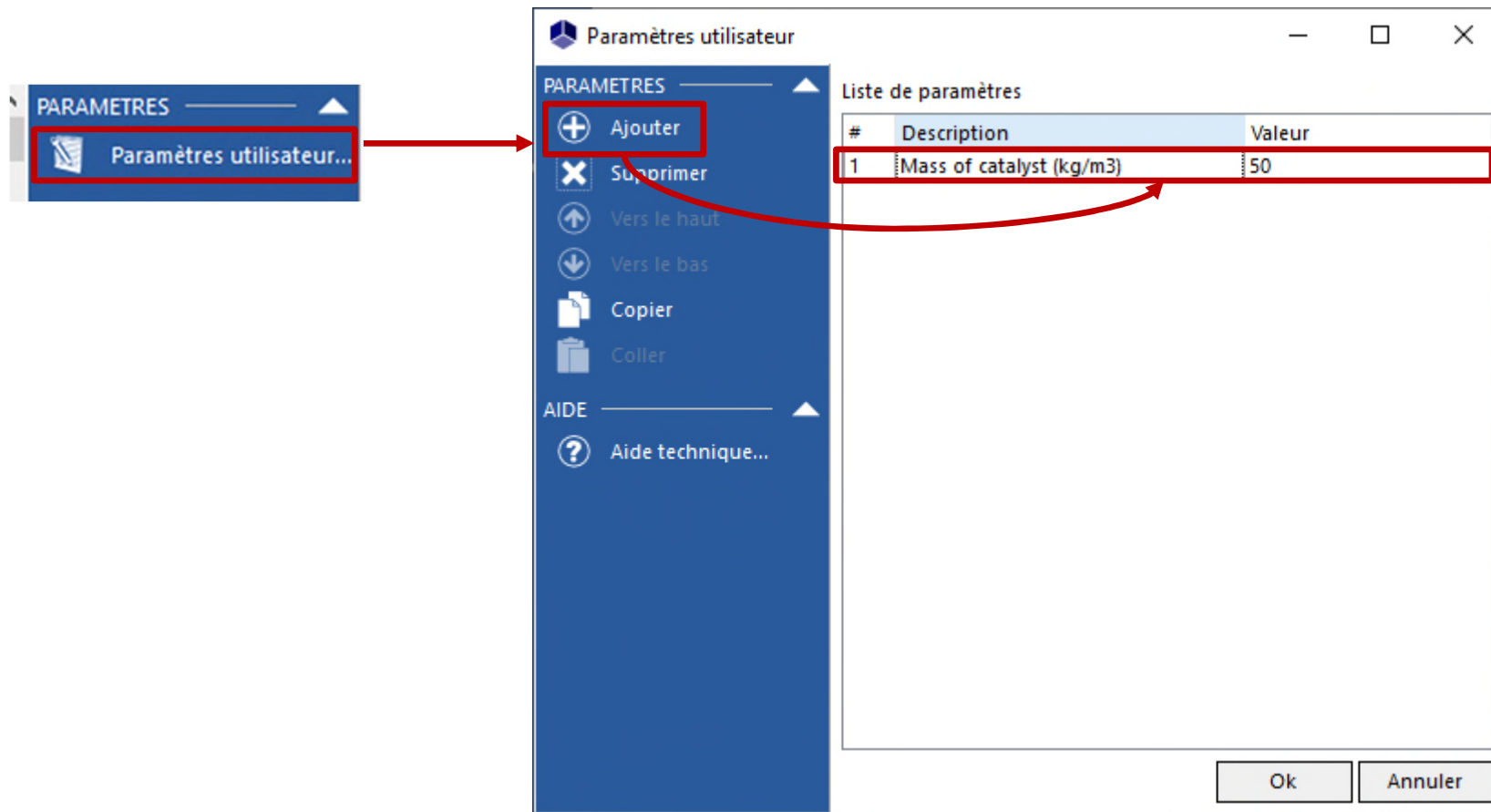
128
129 'CALCULATION OF PARTIAL PRESSURES (bar)
130 *****
131 PCO  = z(CO_Index)*PBAR
132 PH2  = z(H2_Index)*PBAR
133 PH2O = z(H2O_Index)*PBAR
134 PCO2 = z(CO2_Index)*PBAR
135
136 'EQUILIBRIUM CONSTANT
137 *****
138 Keq = exp(4400/T - 4.063)
139
140 'REACTION RATE
141 *****
142 k2 = 9.62e14*exp(-161740/RTK) ' mol/bar^1.5.kgcata.s
143
144 'ADSORPTION CONSTANTS
145 *****
146 KOH  = 3.97e-7*exp(72650/RTK) ' bar^(-0.5)
147 KC   = 8.1e-6*exp(61200/RTK) ' 1/bar
148 Kalpha = 9.3e-2*exp(6500/RTK)
149
150 'REACTION RATE
151 *****
152 NUME = k2*(Kalpha*PCO*PH2O*PH2^(-0.5) - PCO2*PH2^0.5/Keq)
153 DENO = 1+KC*PCO+KOH*PH2O*PH2^(-0.5)
154
155 CalcR = NUME/DENO^2 ' mol/kgcata.s
156 CalcR = CalcR*RHOcata/1000 ' mol/l.s
157
158 End Function

```


Etape 3 : configuration de la 2^{ème} réaction

■ Renseignez les paramètres utilisateur

La concentration en catalyseur est une donnée d'entrée nécessaire. Ajoutez un « paramètre utilisateur » et renseignez une concentration en catalyseur de 50 kg/m³ :



La valeur de ce paramètre est récupérée dans le code par la formulation suivante :

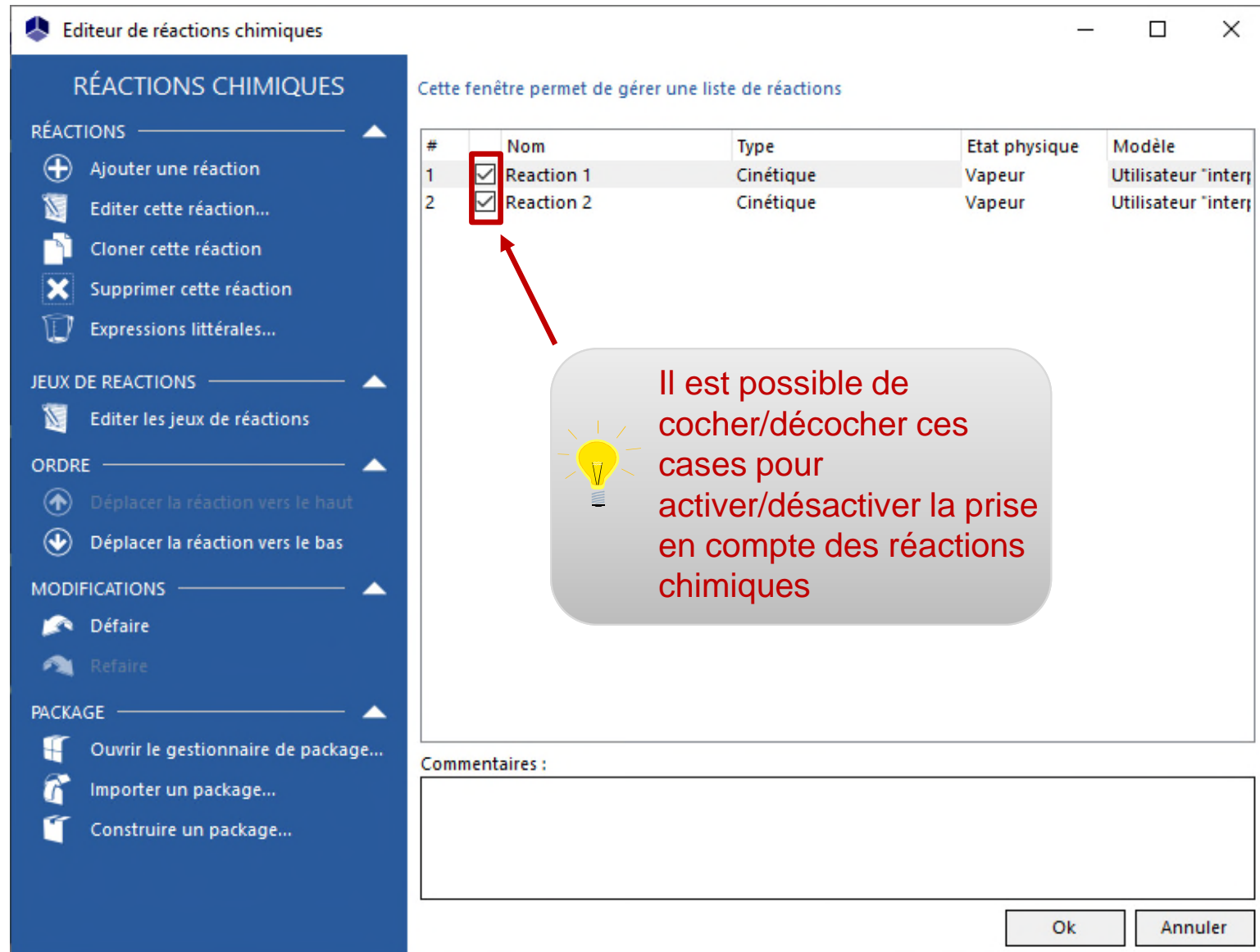
```

121 *****
122 RHOCATA = Parameters.Value(0) ' Mass of catalyst per unit of reaction volume (kg/m3)
123

```

Etape 3 : configuration de la 2^{ème} réaction

Les réactions chimiques sont à présent entièrement définies et peuvent être prises en compte dans la simulation



Références bibliographiques

- [DAV81] : Davis C.R., “Methanation Plant Design for HTGR Process Heat”, DOE, Technical Report GEF-00568 (1981)
- [ERR13] : Er-rbib H., Bouallou C., “Modelling and Simulation of Methanation Catalytic Reactor for Renewable Electricity Storage”, Chem. Eng. Trans., 35, 541-546 (2013)

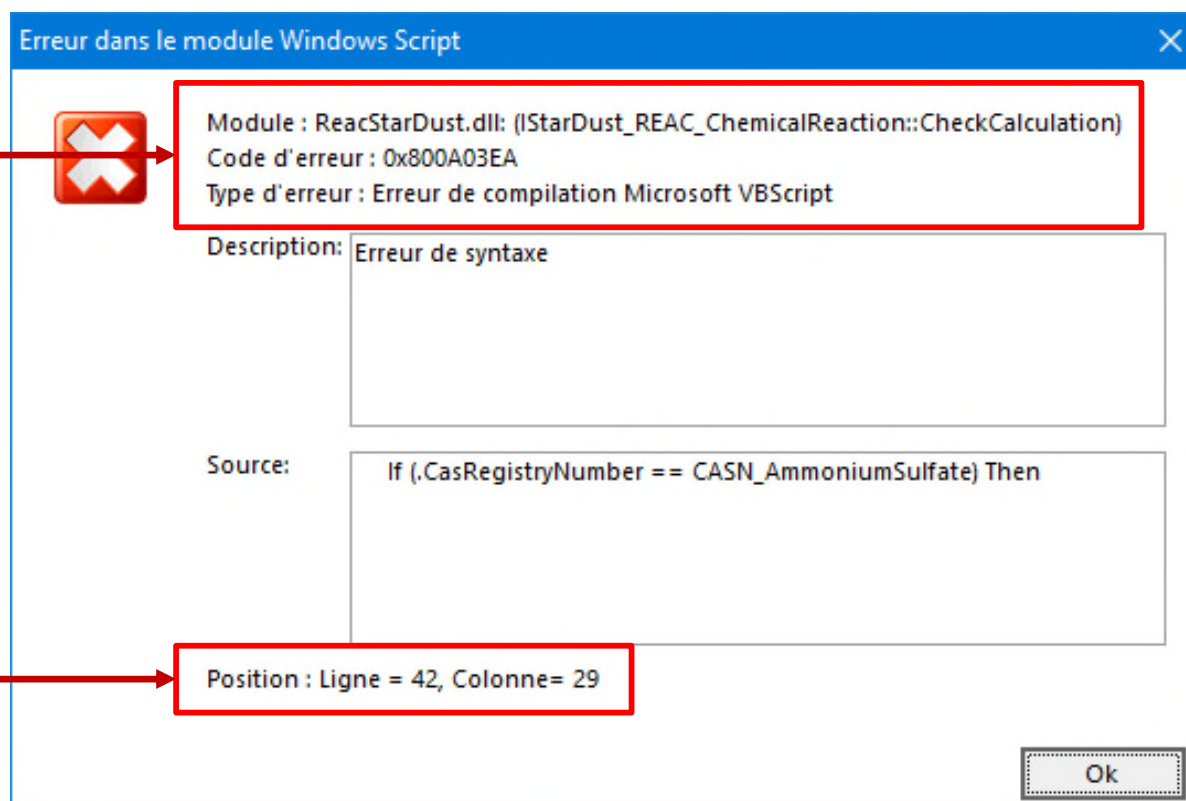
ANNEXES

Généralités sur le langage VBScript

■ VBScripts

- Pas d'outil de « debug » donc si erreur de syntaxe :

Message d'erreur



Si le message n'est pas explicite :
LIGNE OU SE SITUE L'ERREUR



Pas de différence entre majuscule/minuscule dans la description des variables
mais l'utilisation de majuscules facilite leur lecture

ANNEXES

Généralités sur le langage VBScript

- Pour accéder aux propriétés des constituants : « **ThermoCalculator.Compounds** »
 - Nombre de constituants (NC) : **ThermoCalculator.Compounds.Count**
 - Toutes les propriétés stockées dans les constituants sont accessibles
 - Accéder au constituant « **i** » [1,NC] : **ThermoCalculator.Compounds.Items(i-1)**
 - ✓ **Propriétés intrinsèques sans unité** (*nom, numéro CAS, formule chimique...*)
 - Nom : **ThermoCalculator.Compounds.Items(i-1).DisplayName**
 - Numéro CAS : **ThermoCalculator.Compounds.Items(i-1).CasRegistryNumber**
 - Formule chimique : **ThermoCalculator.Compounds.Items(i-1).ChemicalFormula(0)**
 - ...
 - ✓ **Propriétés intrinsèques avec unité** (*masse molaire, température critique...*)
 - ➔ 2 informations stockées : la valeur (**Value**) et l'unité (**UnitName**)
 - Valeur de la masse molaire : **ThermoCalculator.Compounds.Items(i-1).Mw.Value**
 - Unité de la masse molaire : **ThermoCalculator.Compounds.Items(i-1).Mw.UnitName**



L'unité stockée dans « **UnitName** » est l'unité par défaut ou l'unité fournie par l'utilisateur.
Donc la valeur « **Value** » est la valeur par défaut ou la valeur fournie par l'utilisateur.

Généralités sur le langage VBScript

- Pour accéder aux propriétés des constituants : « **ThermoCalculator.Compounds** »
 - Propriétés dépendantes de la température (P_i^0 , $C_{p,L}$, ΔH_{vap} ...)
 - ✓ Nom des propriétés
 - Pression de vapeur saturante : **VaporPressure**
 - Cp liquide : **LiquidSpecificHeat**
 - ...
 - ➔ **ThermoCalculator.Compounds.Items(i-1).VaporPressure**
 - ✓ Paramètres de la propriété (corrélation, bornes min et max de température...)
 - Numéro de la corrélation : **CorrelationCode**
 - ➔ **ThermoCalculator.Compounds.Items(i-1).VaporPressure.CorrelationCode**
 - Bornes min et max : **Tmin** et **Tmax** (valeurs avec une unité)
 - ➔ **ThermoCalculator.Compounds.Items(i-1).VaporPressure.Tmin.Value**
 - ✓ Valeur de la propriété à la température fixée par l'utilisateur (en K obligatoirement)
 - Valeur = **ThermoCalculator.Compounds.Items(i-1).VaporPressureAtT(Temperature)**
 - La valeur retournée est dans les unités ProSim (pression en atm...)



Tous les identifiants des propriétés des constituants se trouvent dans la documentation **CmpdStarDust-ComDoc.pdf** disponible en contactant le support ProSim

Généralités sur le langage VBScript

- Pour accéder aux propriétés de mélange :
« **ThermoCalculator.Pcalc_{xxx} / ThermoCalculator.Ucalc_{xxx}** »
- Pcalc_{xxx} : Fonctions de calcul d'une propriété avec état physique fixé
- Ucalc_{xxx} : Fonctions de calcul d'une propriété avec calcul de flash pour déterminer l'état physique

Exemples :

(avec **x**, **y** et **z** les vecteurs des fractions molaires liquide, vapeur et globale respectivement)

- Volume molaire du mélange :
 - Liquide : **ThermoCalculator.PCalcVmL(T,P,x)**
 - Vapeur : **ThermoCalculator.PCalcVmV(T,P,y)**
- Masse volumique du mélange :
 - Liquide : **ThermoCalculator.PCalcRhoL(T,P,x)**
 - Vapeur : **ThermoCalculator.PCalcRhoV(T,P,y)**



Toutes les fonctions de calcul des propriétés de mélange se trouvent dans la documentation **ThrmStarDust-ComDoc.pdf** disponible en contactant le support ProSim

Généralités sur le langage VBScript

- Pour accéder aux propriétés de mélange :
« **ThermoCalculator.Pcalc_{xxx} / ThermoCalculator.Ucalc_{xxx}** »

Exemples (suite) :

(avec x, y et z les vecteurs des fractions molaires liquide, vapeur et globale respectivement)

- Viscosité dynamique du mélange :
 - Liquide : **ThermoCalculator.PCalcMuL(T,P,x)**
 - Vapeur : **ThermoCalculator.PCalcMuV(T,P,y)**
- Conductivité thermique du mélange :
 - Liquide : **ThermoCalculator.PCalcLambdaL(T,P,x)**
 - Vapeur : **ThermoCalculator.PCalcLambdaV(T,P,y)**
- Enthalpie molaire du mélange :
 - Liquide : **ThermoCalculator.PCalcHmL(T,P,x)**
 - Vapeur : **ThermoCalculator.PCalcHmV(T,P,y)**



Toutes les fonctions de calcul des propriétés de mélange se trouvent dans la documentation **ThrmStarDust-ComDoc.pdf** disponible en contactant le support ProSim

ANNEXES

Généralités sur le langage VBScript

- Pour accéder aux propriétés d'une réaction chimique :
« **ReactiveCalculator / Reaction** »

Exemples :

- Nombre de réactions définies au total : **ReactiveCalculator.Reactions.Count**
- Propriétés du constituant « **i** » dans la réaction chimique
 - Coefficient stœchiométrique : **Reaction.StoichiometricCoefficient(i-1)**
 - Ordre partiel direct : **Reaction.DirectOrder(i-1)**
 - Ordre partiel inverse : **Reaction.ReverseOrder(i-1)**

ANNEXES

Généralités sur le langage VBScript

- Par défaut, les grandeurs sont calculées dans le système d'unités internes de ProSim :

| | |
|--------------------------------|----------------------|
| • Température | K |
| • Pression | atm |
| • Masse molaire | g/mol |
| • Enthalpie molaire | cal/mol |
| • Entropie molaire, Cp molaire | cal/mol/K |
| • Masse volumique | kg/m ³ |
| • Densité molaire | mol/cm ³ |
| • Volume molaire | cm ³ /mol |
| • Viscosité dynamique | Pa.s |
| • Viscosité cinématique | m ² /s |
| • Conductivité thermique | W/m/K |
| • Tension superficielle | dyn/cm |

ANNEXES

Généralités sur le langage VBScript

- Pour convertir entre unités : utiliser « **Repository** » et « **Quantity** »
- « **Repository** » : permet d'accéder aux grandeurs et unités supportées
 - Méthode importante : « **QuantityByName** »
- La conversion se fera par l'objet « grandeur » (« **Quantity** »)
 - Grandeur physique contenant la liste des unités
 - Méthode importante : « **Convert** »
- Exemple de conversion du volume molaire :

```
62 Set VmQty = Repository.QuantityByName("Molar volume")
63 Vml       = VmQty.Convert(Vml, "cm3/mol", "l/mol")
64 Set VmQty = Nothing
```

**ProSim SA**

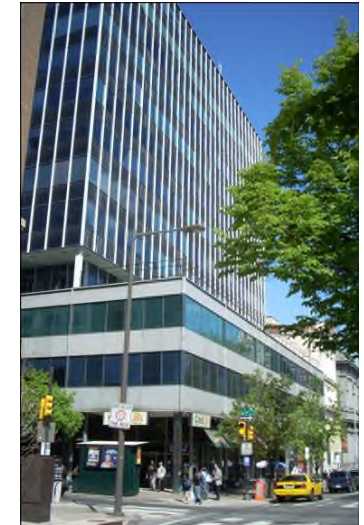
51, rue Ampère
Immeuble Stratège A
F-31670 Labège
France

☎: +33 (0) 5 62 88 24 30



Software & Services In Process Simulation

www.prosim.net
info@prosim.net

**ProSim, Inc.**

325 Chestnut Street, Suite 800
Philadelphia, PA 19106
U.S.A.

☎: +1 215 600 3759