

TP C2 : Estimation de grandeurs thermodynamiques et cinétiques de réaction chimique : la vérification par modélisation numérique

Par souci pédagogique, on sépare souvent l'aspect thermodynamique de l'aspect cinétique lors de l'étude quantitative de réactions chimiques. Dans votre formation, vous avez abordé la modélisation cinétique des réactions avec ordre (0, 1 ou 2 seulement) en PTSI et vous venez d'aborder la modélisation thermodynamique des transformations physico-chimiques en seconde année PT.

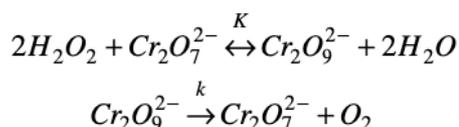
Dans cette séance, l'objet de notre modélisation est issu d'un article paru en 2005 dans la revue « Récents Progrès en Génie des Procédés » (joint en annexe). Il s'agit de la réaction de décomposition de la molécule de peroxyde d'hydrogène en solution aqueuse en présence du dichromate de potassium agissant comme catalyseur. Si l'objectif de l'article est la recherche (par expériences et simulations) de conditions de stabilité relativement à l'emballement thermique, le vôtre consistera seulement à confirmer la cohérence de leurs courbes d'évolution de la température dans le réacteur par un script python utilisant les modèles numériques des équations différentielles d'évolution (couplage des avancements thermique et chimique) avec les coefficients numériques qu'ils ont pu déterminer. Il s'agit donc d'un simple travail de vérification.

I. Le modèle

A. Le schéma réactionnel

Si l'équation bilan de la transformation se résume en : $2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$

un modèle de processus réactionnel en présence de dichromate de potassium semblant régir les observations cinétiques est le suivant :



dans lequel la seconde étape réactionnelle serait l'étape cinétiquement déterminante (limitant la vitesse) de telle façon que l'on puisse envisager l'équilibre précédent quasiment vérifié à chaque instant t (alors que l'ensemble de la réaction de décomposition du peroxyde d'hydrogène avance à la vitesse de la seconde étape)

Si on note r (rate) la vitesse spécifique (volumique) de réaction, ce schéma réactionnel aboutit à la loi cinétique suivante :

$$r = k \frac{K[H_2O_2]^2 [Cr_2O_7^{2-}]_0}{1 + K[H_2O_2]^2}$$

L'expression numérique de la constante de vitesse k retenue par les auteurs sera : $k = 2,53 \cdot 10^9 \exp\left(-\frac{6920}{T}\right) \text{ s}^{-1}$

Evaluer l'énergie d'activation de cette étape de reconstitution du dichromate.

L'expression numérique de la constante d'équilibre K(T) entre les couples redox du peroxyde et du dichromate retenue par les auteurs sera : $K = \exp\left(\frac{2776}{T} - 5,19\right) \text{ l}^2 \cdot \text{mol}^{-2}$

En déduire le $\Delta_r H^\circ$ de cette réaction dans l'approximation d'Ellingham.

Pourquoi les auteurs donnent-ils une valeur différente pour le $\Delta_r H^\circ$ de la réaction de décomposition du peroxyde ? $\Delta_r H$ moyen de $-94,6 \text{ kJ}$ par mole de H_2O_2 .

B. Les équations d'évolution thermique et chimique

L'évolution de la température dans le réacteur lors d'une réaction exothermique (suffisamment lente pour que l'équilibre thermique intérieur soit vérifié à tout instant) obéit à un processus que l'on peut interpréter pas à pas.

La réaction chimique commence à la température initiale $T=T_i$ et l'avancement est nul.

Un avancement infinitésimal $d\xi$ est effectué à cette température provoquant une augmentation de température dT (exprimable à partir du $\Delta_r H^\circ$ (supposé indépendant de T ici) et des fuites thermiques (modélisées par une conductance thermique $G (=1/R_{th})$ (notée UA dans l'article (coefficient de transfert global))

L'avancement pourrait également avoir modifié la capacité thermique de l'ensemble (réacteur + mélange réactionnel à l'instant t). **Dans notre cas, on néglige cette variation** et on notera C_{pTOT} la capacité thermique à pression constante de l'ensemble : $m_{réactif} C_{p_{réactif}} + m_{réacteur} C_{p_{réacteur}}$

On notera $V (=0,5 \text{ litres})$ le volume réactionnel assimilé à de l'eau de $c_p = 4,18 \text{ J/g/K}$ et on gardera la notation $\gamma (=0,085)$ pour le rapport des capacités calorifiques de l'article :

$$\gamma = \frac{m_{réacteur} C_{p_{réacteur}}}{m_{réactif} C_{p_{réactif}}}$$

Écrire l'expression de C_{pTOT} en fonction de la masse d'eau (associée à V)

Montrer que :
$$dT = \frac{-d\xi \cdot \Delta_r H^\circ + G \cdot (T_{ext} - T) \cdot dt}{C_{pTOT}}$$

Cette augmentation de température va modifier les valeurs des constantes $k(T)$ et $K(T)$ permettant d'exprimer le nouvel avancement infinitésimal par la loi cinétique.

On notera n_0 la quantité initiale de peroxyde.

Montrer que :
$$d\xi = k(T) \cdot V \cdot \frac{K(T) \cdot \left[\frac{n_0 - \xi}{V} \right]^2 \cdot C_{dichro}}{1 + K(T) \cdot \left[\frac{n_0 - \xi}{V} \right]^2} \cdot dt$$

II. Le code python

L'objectif est de vérifier quantitativement les courbes proposées dans l'article :

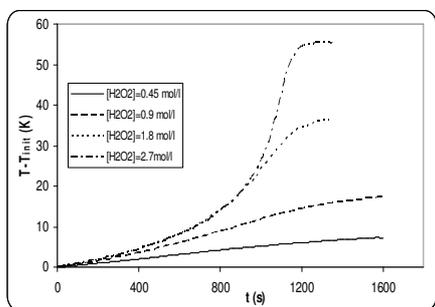


Figure 2 : Effet de la variation de la concentration du peroxyde d'hydrogène $T_{init} = 291 \text{ K}$; $[Cr_2O_7]_0 = 0,003 \text{ M}$

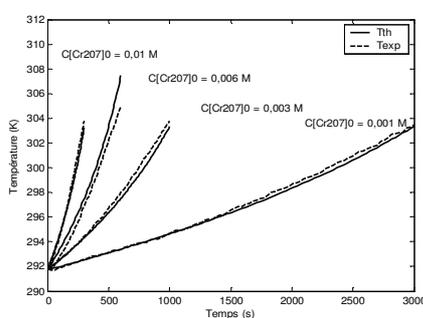


Figure 3-1 : Comparaison du modèle proposé avec l'expérience : identification sur le début des courbes

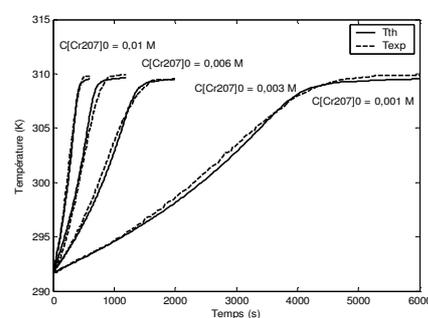


Figure 3-2 Comparaison du modèle proposé avec l'expérience : identification globale

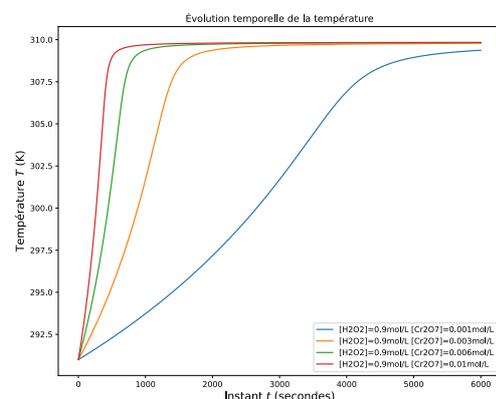
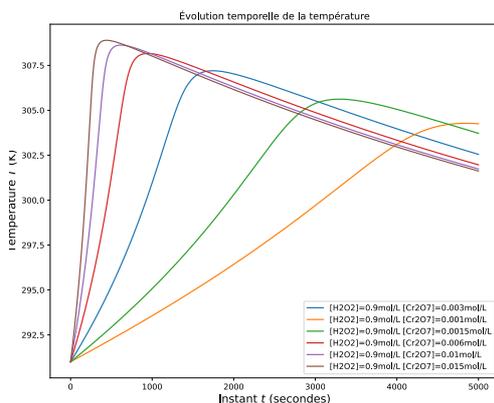
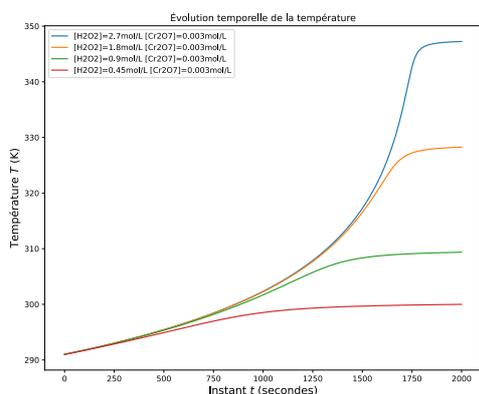
Selon vos compétences en programmation, vous pouvez soit :

- Écrire le programme entièrement
- Utiliser la page de code à compléter TPC2acompleter.py

III. Exemples de résultats graphiques de simulation

Avec fuites thermiques

Sans fuites thermiques



Détermination des paramètres cinétiques et thermodynamiques d'une réaction chimique par mesures calorimétriques : application à la décomposition du peroxyde d'hydrogène par le dichromate de potassium. Recherche expérimentale des conditions de stabilité

FRIKHA Nader^a, SCHAER Eric^b, HOUZELOT Jean-Léon^{a*}

^aLaboratoire des Sciences du Génie Chimique - CNRS Groupe ENSIC INP Nancy

^bGEMICO, Groupe ENSIC INP Nancy, 1 rue Grandville, BP 451, 54001 NANCY Cedex, France

Résumé

Ce papier présente une étude expérimentale sur les conditions de stabilité thermique lors de la mise en œuvre d'une réaction chimique de catalyse homogène. En utilisant une réaction modèle, la décomposition du peroxyde d'hydrogène catalysée par les ions dichromate, on a voulu répondre à une double attente, d'une part proposer une réaction exothermique assez facile à mettre en œuvre pour étudier expérimentalement l'emballlement thermique d'un réacteur sans que cet emballlement se traduise par la mise en œuvre de réactifs à caractère toxique, d'autre part comparer différentes méthodes de fonctionnement (marche adiabatique, marche isopéribolique, ou fonctionnement en analyse thermique différentielle) pour l'estimation de paramètres physico-chimiques liés à la réaction. Une des originalités de cette étude est qu'elle ne fait pas appel à de gros équipements coûteux car elle est fondée sur l'utilisation de matériels courants de laboratoire.

Cette approche calorimétrique permet sur un seul essai, dès lors qu'il est possible d'obtenir un profil d'évolution de la température en fonction du temps, de déterminer simultanément les propriétés thermiques et thermodynamiques du milieu réactionnel et la loi cinétique de la réaction.

Un des principaux résultats de cette étude, est que la cinétique de la réaction est globalement d'ordre zéro par rapport au peroxyde d'hydrogène et que l'on peut orienter la réaction en jouant sur deux paramètres, d'une part sur la thermicité de la réaction par augmentation de la concentration en peroxyde d'hydrogène et d'autre part sur la cinétique en augmentant la concentration de dichromate de potassium.

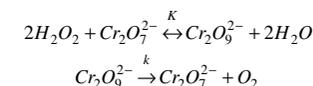
A partir, de ces résultats, on peut prévoir les conditions de stabilité d'un réacteur vis à vis de l'emballlement thermique et vérifier expérimentalement la pertinence de l'application des critères de stabilité.

Mots-clés : Calorimétrie, Cinétique, Stabilité, Emballlement thermique

1. Introduction

La prise en compte de la sûreté dans les procédés chimiques a fait l'objet de nombreuses études théoriques, notamment sur l'emballlement thermique des réacteurs, cependant peu d'exemples expérimentaux ont été publiés ce jour. C'est dans ce cadre que nous présentons ci-dessous une étude expérimentale sur la mise en œuvre, en réacteur fermé, d'une réaction catalytique homogène. Les auteurs ont choisi la réaction de décomposition du peroxyde d'hydrogène catalysée par les ions dichromate qui permet de répondre aux attentes suivantes : une réaction facile à mettre en œuvre à température ambiante, une "exothermicité réglable" en jouant sur la concentration de peroxyde d'hydrogène, enfin l'utilisation de réactifs non toxiques et donc sans conséquences graves en cas d'emballlement thermique accidentel.

Cette réaction a déjà fait l'objet d'études cinétiques (Korneeva (1972), Kobozev (1972), Brungs (1988)), et obéit au schéma stœchiométrique suivant :



On admet que la première étape réactionnelle est équilibrée et que la seconde étape constitue l'étape cinétique déterminante, dans ce cas, la loi cinétique rapportée à la concentration d'une mole de peroxyde prend la forme générale :

$$r = k \frac{K[H_2O_2]^2 [Cr_2O_7^{2-}]_0}{1 + K[H_2O_2]^2} \quad (1)$$

Selon les conditions expérimentales cette loi cinétique peut prendre une forme simplifiée, en effet à forte concentration en peroxyde d'hydrogène, elle devient pseudo d'ordre zéro par rapport à ce réactif :

$$r_{app} = k' [Cr_2O_7^{2-}]_0 \quad (2)$$

Afin d'étudier expérimentalement la stabilité thermique de cette réaction mise en œuvre dans un réacteur fermé, la démarche suivante a été adoptée.

La première étape consiste en une approche calorimétrique afin de déterminer simultanément les paramètres physico-chimiques du système réactionnel : enthalpie de réaction, loi cinétique et constante d'équilibre. Plusieurs dispositifs expérimentaux sont testés, réacteur fermé adiabatique, réacteurs reposant sur le principe de l'analyse thermique différentielle, enfin le réacteur fermé avec échange à la paroi en fonctionnement iso-péribolique. L'objectif est ici de déterminer simultanément les grandeurs thermodynamiques et la loi cinétique de la réaction, alors que bien souvent, la calorimétrie n'est utilisée que pour la détermination des paramètres thermodynamiques.

La seconde étape consiste en l'étude proprement dite par la mise en œuvre de la réaction en jouant sur les conditions opératoires. Une définition expérimentale de la stabilité est proposée ce qui permet de porter sur un diagramme les essais qualifiés stables et instables et de comparer les résultats obtenus à ceux issus des corrélations classiques de la littérature (Wu (1998), Morbidelli (1985), Trambouze (1984), Van Welsenaere (1970), Hlavacek (1969)) qui pour la plupart sont déduits de simulations numériques.

2. Détermination expérimentale des grandeurs physico chimiques du milieu réactionnel

Le principe général d'une expérience consiste à mettre en œuvre la réaction chimique au sein du système réactionnel choisi et d'enregistrer, en fonction du temps, l'évolution de la température dans le milieu réactionnel. Après chaque essai, les caractéristiques thermiques du réacteur et du mélange réactionnel sont déterminés grâce à une mesure calorimétrique classique par le biais d'une source thermique de puissance connue, généralement une résistance électrique.

Ainsi pour une réaction à stœchiométrie simple les bilans de matière et de chaleur conduisent dans le cas général à :

$$\frac{dn}{dt} = -rV = n_0 \frac{dX}{dt} \quad \text{matière} \quad (3)$$

$$UA(T_p - T) = mC_p \frac{dT}{dt} + rV\Delta_r H, \quad mC_p = m_{réactif} C_{p,réactif} + m_{réacteur} C_{p,réacteur} \quad \text{thermique} \quad (4)$$

$$UA(T_p - T) = mC_p \frac{dT}{dt} - W \quad \text{étalonnage} \quad (5)$$

2.1 Etude en réacteur fermé adiabatique.

Ce dispositif, lorsqu'il est possible de conduire la réaction sans risque d'emballlement, est sans doute le plus simple à utiliser car il conduit à une relation simple entre la température et le taux de conversion de la réaction :

* Jean-Léon.Houzelot@ensic.inpl-nancy.fr

$$mC_p \frac{dT}{dt} = -n_0 \frac{dX}{dt} \Delta_r H, \text{ soit } T(t) - T_{init} = -\frac{n_0 \Delta_r H}{mC_p} X(t) = \frac{J}{1+\gamma} X(t) \quad (6)$$

$$J = -\frac{n_0 \Delta_r H}{m_{réactif} C_{p,réactif}}, \text{ élévation de température adiabatique, } \gamma = \frac{m_{réacteur} C_{p,réacteur}}{m_{réactif} C_{p,réactif}}$$

La figure 1 rassemble les essais conduits avec une concentration initiale de H₂O₂ de 0,9 M, pour différentes concentrations de dichromate de potassium.

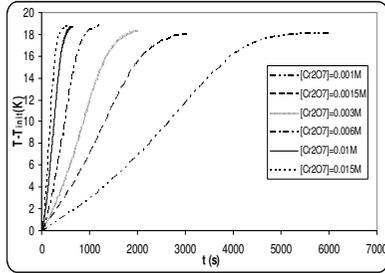


Figure 1 : Effet de la variation de la concentration de dichromate : T_{init} = 291 K ; [H₂O₂]₀ = 0,9 M

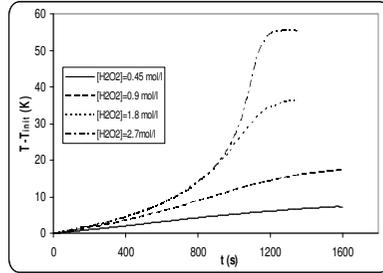


Figure 2 : Effet de la variation de la concentration du peroxyde d'hydrogène T_{init} = 291 K ; [Cr₂O₇]₀ = 0,003M

En toute rigueur, le réacteur utilisé est un vase Dewar qui n'est pas rigoureusement adiabatique, l'étalonnage thermique réalisé à partir d'une source électrique sur un volume d'eau de 0,5 litre a permis d'estimer d'une part le coefficient de transfert global UA qui dans ce cas vaut 0,27 W.K⁻¹, d'autre part le coefficient γ qui vaut : 0,085.

Un bilan global sur l'installation permet d'estimer le facteur J, sur l'ensemble des essais. Il vaut 20,3 K ce qui conduit à un $\Delta_r H$ moyen de -94,6 kJ par mole de H₂O₂.

Une autre série d'essais a été conduite en gardant constante la concentration de dichromate et en faisant varier la concentration initiale en peroxyde d'hydrogène. La figure 2 illustre bien la dégénérescence de la réaction à l'ordre zéro à forte concentration en peroxyde d'hydrogène : en effet on constate que les vitesses initiales sont toutes identiques donc indépendantes de la concentration initiale en peroxyde d'hydrogène.

L'identification cinétique à partir de la loi proposée ci dessus a été réalisée par régression non linéaire sur une série de courbes de la figure 1. La figure 3 ci-dessous montre que l'accord est très satisfaisant et permet d'identifier les paramètres cinétiques :

$$k = 2,53 \cdot 10^9 \exp\left(-\frac{6920}{T}\right) \text{ s}^{-1} \quad K = \exp\left(\frac{2776}{T} - 5,19\right) \text{ l}^2 \cdot \text{mol}^{-2}$$

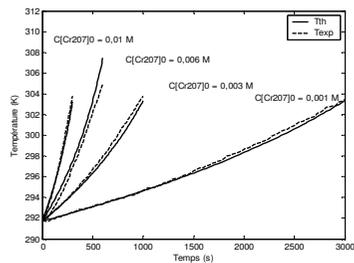


Figure 3-1 : Comparaison du modèle proposé avec l'expérience : identification sur le début des courbes

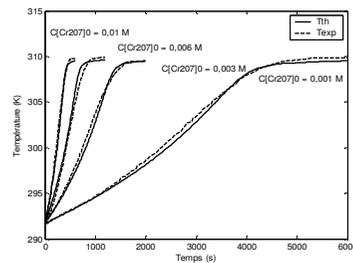


Figure 3-2 Comparaison du modèle proposé avec l'expérience : identification globale

Cette optimisation, qui comporte la recherche simultanée de quatre paramètres, est assez délicate, elle a donc été conduite en deux temps, les paramètres cinétiques ont été déterminés sur les débuts de courbes en utilisant la loi cinétique de pseudo ordre zéro (figure 3-1), puis les paramètres de la constante d'équilibre sur l'ensemble des courbes avec la loi cinétique globale (figure 3-2).

2.2 Etude en réacteurs fonctionnant sur le principe de l'analyse thermique différentielle

Le principe de la méthode consiste à utiliser deux réacteurs identiques à double enveloppes, dans l'un on place le mélange réactionnel eau peroxyde d'hydrogène sans catalyseur et dans l'autre le mélange réactionnel complet. La température initiale est suffisamment basse pour que la vitesse de réaction soit pratiquement nulle. On exerce alors une rampe linéaire sur la température du bain de refroidissement circulant dans les doubles enveloppes. Les réponses des températures T_{ref}(t) pour le réacteur de référence et T_{réac}(t) pour le réacteur siège de la réaction sont alors enregistrées.

Une première étape consiste donc à vérifier que les deux réacteurs ont un comportement thermique identique. Pour cela, on remplit les deux réacteurs avec le mélange réactionnel sans catalyseur et on exerce une rampe de température sur le liquide circulant dans les doubles enveloppes, on vérifie que les réponses des températures mesurées dans les deux réacteurs sont identiques. Il s'agit d'un problème classique en dynamique des systèmes linéaires de la réponse d'un système du premier ordre soumis à une excitation linéaire, la mesure de la pente et de la traînée permettent d'estimer la constante de refroidissement des réacteurs :

$$\tau_c = \frac{(m_{réactif} C_{p,réactif} + m_{réacteur} C_{p,réacteur})}{UA} = \frac{m_{réactif} C_{p,réactif}}{UA} \left(1 + \frac{m_{réacteur} C_{p,réacteur}}{m_{réactif} C_{p,réactif}}\right) = \tau_c (1 + \gamma) \quad (7)$$

Par cette approche, on trouve $\gamma = 0,057$ et $\tau_c = 253s$

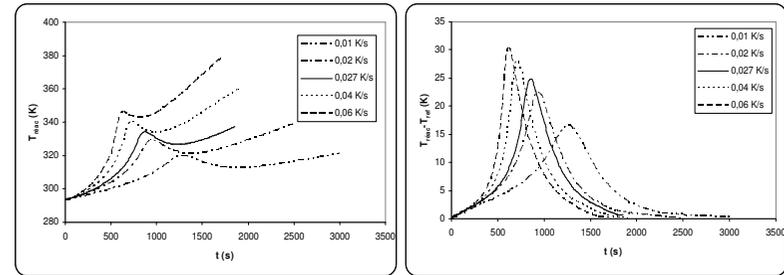


Figure 4 : Analyse thermique différentielle

La figure 4 présente les résultats obtenus à la suite de la mise en œuvre de la réaction, pour les conditions suivantes : concentration initiale en peroxyde d'hydrogène de 2,7 M, concentration en catalyseur de 0,003 M, volume réactionnel de 0,15 l, montées en températures de 0,01 à 0,06 K .s⁻¹.

La détermination de l'enthalpie de réaction se fait de la manière suivante : en reprenant le bilan thermique général et en posant $T_d = (T_{réac} - T_{ref})$ on obtient :

$$UA(T_p - T_{réac}) = mC_p \frac{dT_{réac}}{dt} + n_0 \frac{dX}{dt} \Delta_r H \quad \text{bilan thermique dans le réacteur} \quad (8)$$

$$UA(T_p - T_{ref}) = mC_p \frac{dT_{ref}}{dt} \quad \text{bilan dans le réacteur de référence} \quad (9)$$

$$-UA T_d = mC_p \frac{dT_d}{dt} + n_0 \frac{dX}{dt} \Delta_r H \quad \text{bilan différentiel} \quad (10)$$

Ce bilan différentiel peut être mis sous la forme suivante pour être intégré :

$$\frac{J}{1+\gamma} \frac{dX}{dt} = \frac{dT_d}{dt} + \frac{T_d(t)}{\tau_c (1+\gamma)}, \text{ par intégration : } J = (1+\gamma)(T_{dfin} - T_{dinit}) + \int_{T_{dinit}}^{T_{dfin}} \frac{T_d(t)}{\tau_c} dt \quad (11)$$

L'intégrale est calculée numériquement. Par cette démarche, on trouve $J = 58,8 \text{ K}$ ce qui correspond à un $\Delta_r H$ de $-91,2 \text{ kJ}$ par mole de peroxyde d'hydrogène.

La constante cinétique de la réaction est déduite par régression non linéaire sur le profil de température.

On trouve

$$k = 6,11.10^8 \exp\left(-\frac{6320}{T}\right) \text{ s}^{-1}$$

On retrouve un résultat concordant avec la mesure effectuée en système adiabatique, la figure 5 montre que l'accord entre expérience et modèle est satisfaisant.

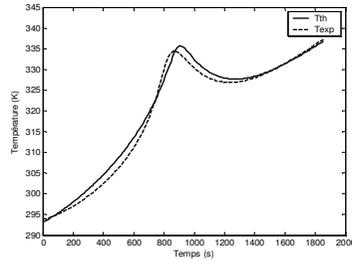


Figure 5 : Comparaison du modèle proposé avec l'expérience : $T_p = 293 + 0,027t$
 $[H_2O_2] = 2,7 \text{ M}$; $[Cr_2O_7] = 0,003 \text{ M}$

2.3 Etude en mode isopéribolique

Le fonctionnement en mode isopéribolique consiste à conduire la réaction dans un réacteur à double enveloppe en maintenant constante la température de la double enveloppe T_p .

Sur la figure suivante sont présentés les profils de température mesurés pour deux essais conduits à une composition chimique identique, concentration initiale en peroxyde d'hydrogène fixée à $2,7 \text{ M}$ et de dichromate de $0,003 \text{ M}$, mais pour deux températures initiales différentes $292,85 \text{ K}$ et 323 K . A chaque essai, le volume réactionnel est fixé à $0,15 \text{ litre}$. Sur la figure pour laquelle l'essai est conduit à basse température, on constate un palier horizontal sur le profil thermique : cette observation confirme la dégénérescence de la loi cinétique en loi pseudo d'ordre zéro par rapport à la concentration en peroxyde d'hydrogène.

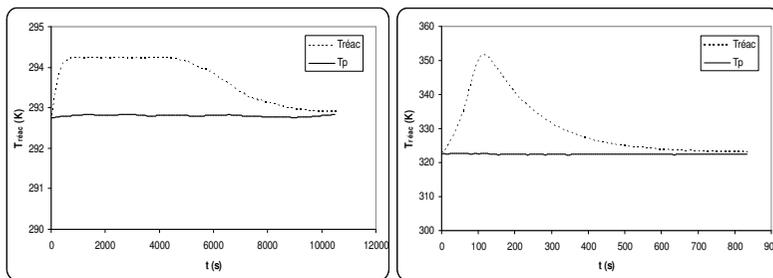


Figure 6 : Exemple de variation de la température au cours de la réaction
 $[H_2O_2] = 2,7 \text{ M}$; $[Cr_2O_7] = 0,003 \text{ M}$

Pour l'essai basse température, le bilan thermique se simplifie et prend la forme suivante :

$UA(T_p - T) = rV\Delta_r H$, pour un ΔT de $1,45 \text{ K}$, et de la connaissance de UA (mesurée ci-après par étalonnage calorimétrique), on peut estimer la valeur de la vitesse de réaction à $294,3 \text{ K}$ soit $r = 6.10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ce qui conduit à une valeur de k de $0,2 \text{ s}^{-1}$ tout à fait en accord avec les expressions des

constantes cinétiques proposées. Le mode de dépouillement de ces essais se refait de la même manière, en effet, en partant du système couplé des bilans de matière et de chaleur on aboutit à :

$$JX(t) = (1 + \gamma)(T(t) - T_{init}) + \int_0^t \frac{T(t) - T_p}{\tau_c} dt \quad (12)$$

De cette expression on peut numériquement calculer une "température adiabatique" T_{ad} représentant le profil thermique que l'on obtiendrait si la réaction était conduite en marche adiabatique.

$$T_{ad}(t) = \frac{J}{1 + \gamma} X(t) + T_{init} = T(t) + \int \frac{T(t) - T_p}{\tau_c (1 + \gamma)} dt \quad (13)$$

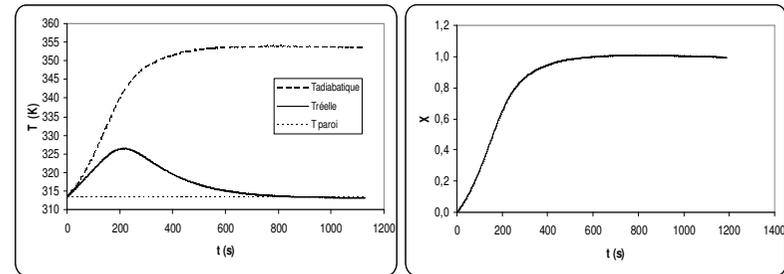


Figure 7 : Détermination de l'avancement de la réaction
 $[H_2O_2] = 1,8 \text{ M}$; $[Cr_2O_7] = 0,003 \text{ M}$, $T_{init} = 313 \text{ K}$

Cet artifice de calcul de la trajectoire adiabatique permet par son allure de vérifier que l'identification calorimétrique du réacteur a été réalisée de manière correcte. En effet, la trajectoire adiabatique, représentée sur la figure 7-1 est conforme à celle que l'on devrait obtenir en marche adiabatique réelle. On peut donc en déduire le profil de conversion en fonction du temps figure 7-2, et à partir de ce profil d'une part et du profil de température réelle d'autre part, toujours par régression non linéaire on peut identifier les paramètres de la loi cinétique. Pour cette série d'essais on obtient :

$$k = 1,74.10^9 \exp\left(-\frac{6570}{T}\right) \text{ s}^{-1}$$

L'étalonnage thermique conduit à : $\tau_c = 111 \text{ s}$; $\gamma = 0,057$ d'où $UA = 5,97 \text{ J}.\text{s}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et $\tau_c = 105,1 \text{ s}$

Pour une concentration en peroxyde d'hydrogène de $1,8 \text{ M}$ on trouve une valeur de J de $41,3 \text{ K}$. L'enthalpie de la réaction $\Delta_r H$ est égal à : $-96,1 \text{ kJ}$ par mole de peroxyde d'hydrogène.

En conclusion à cette étude nous avons rassemblé dans le tableau suivant l'ensemble des résultats obtenus par ces différentes méthodes.

Tableau 1: Comparaison des résultats

	E/R (K)	Ln(k ₀)	$\Delta_r H$ (kJ / mol)
Adiabatique	6920	21,65	-94,6
ATD	6320	20,23	-91,2
Isopéribolique	6570	21,28	-96,1

On constate que l'incertitude varie entre 6% pour la détermination de E/R et 4% pour la détermination de l'enthalpie de la réaction. Ceci nous incite à proposer une valeur moyenne :

$$k = 1,3910^9 \exp\left(-\frac{6600}{T}\right) \text{ s}^{-1}, \quad \Delta_r H = -94 \text{ kJ}.\text{mol}^{-1}, \quad K = \exp\left(\frac{2776}{T} - 5,19\right) \text{ l}^2.\text{mol}^{-2}$$

La valeur de l'enthalpie de la réaction déterminée dans cette étude est proche de la valeur citée dans la littérature $\Delta_r H = -98,4 \text{ kJ}.\text{mol}^{-1}$ (Korneeva (1972)). Il est intéressant de noter que la constante de vitesse

mesurée est du même ordre que celle proposée par Brungs : en effet, pour $T = 313 \text{ K}$, nous trouvons ici $k = 0,97 \text{ s}^{-1}$, alors que Brungs a mesuré $0,6 \text{ s}^{-1}$.

3. Etude expérimentale de la stabilité thermique de la réaction

Cette étude a été conduite dans le réacteur en fonctionnement isopéribolique en mettant en œuvre cette réaction modèle avec différentes conditions ou compositions initiales. Chaque essai est conduit de la manière suivante : le mélange eau peroxyde d'hydrogène est introduit dans le réacteur, dès que l'équilibre thermique est atteint entre les températures du milieu réactionnel et de la double enveloppe, on injecte la quantité requise de catalyseur, le démarrage de la réaction est caractérisé par une élévation de la température dans le réacteur.

Comment définir expérimentalement un critère de stabilité ? A l'instant initial, le réacteur est, par l'égalité des températures, en régime adiabatique, et dès que la réaction démarre, la température augmente pour passer par un maximum. Nous définirons expérimentalement la marche stable du réacteur si le profil de température en fonction du temps ne présente pas de point d'inflexion, c'est à dire un changement de concavité durant la montée en température. En effet si le profil thermique présente une concavité tournée vers le haut, cela signifie que l'on est en présence d'une accélération, donc dans une situation à risque et de danger en cas de panne d'échangeur.

A partir de cette définition, nous avons porté dans le diagramme proposé par Villiermaux et Froment [1995, 1990] l'ensemble des essais réalisés. Le tableau suivant regroupe les conditions expérimentales étudiées. Les paramètres sont les concentrations initiales en dichromate de potassium et en peroxyde d'hydrogène ainsi que la température initiale des réactifs (égale à la température du fluide caloporteur).

Tableau 2 : Plan d'expériences

	[Cr ₂ O ₇] M	[H ₂ O ₂] M	T _{init} K
1	0,003	1,8	303
2	0,003	2,7	303
3	0,003	6	303
4	0,003	1,8	313
5	0,003	2,7	313
6	0,003	6	313
7	0,003	1,8	323
8	0,003	2,7	323
9	0,003	6	323
10	0,03	1,8	303
11	0,03	2,7	303
12	0,03	6	303
13	0,03	1,8	313
14	0,03	2,7	313

Sur la figure 8 on a reporté (petits carrés) les essais qui ont conduit à une marche stable, tandis que les triangles représentent les essais instables. On constate que ces résultats sont en très bon accord avec la condition proposée par Morbidelli [1985] pour une réaction d'ordre zéro.

Dans le but de mieux définir cette frontière entre la zone stable et instable, nous avons adopté une démarche pseudo expérimentale fondée sur l'approche suivante.

Nous avons vu que l'étude conduite en première partie aboutissait à une bonne maîtrise des paramètres physico-chimiques de la réaction. Afin d'éviter un trop grand nombre d'expériences, nous avons simulé numériquement un très grand nombre d'essais en faisant varier les conditions opératoires. Pour chaque essai, nous avons fait tracer le profil thermique à l'intérieur du réacteur et manuellement nous avons appliqué notre définition expérimentale du critère de stabilité. La condition obtenue est représentée sur la figure 8 et nous constatons que cette courbe semi expérimentale est en très bon accord avec la condition proposée par Morbidelli dont l'expression est rappelée, ci-dessous :

$$\frac{t_{Rp0}}{\tau_c} \frac{T_p^2}{T_A J} > 1,136 e^1 \left[1 - \left(1,1 / \left(\frac{T_A J}{T_p^2} \right) \right)^{2/3} \right] \quad (14)$$

Avec $t_{Rp0} = \frac{[H_2O_2]_0}{r_{init}}$ (s) le temps de réaction initiale (r est la vitesse globale (eq 1)) et $T_A = \frac{E}{R}$

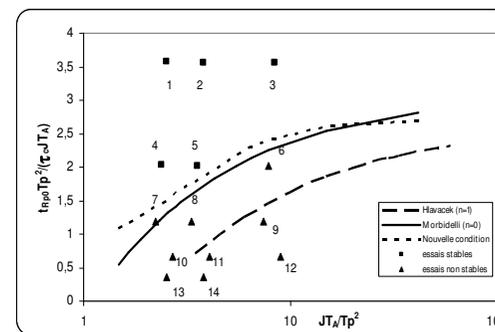


Figure 8 : Diagramme de définition de stabilité

4. Conclusion

Cette étude expérimentale, dans le contexte de la maîtrise de la stabilité thermique des réacteurs discontinus, est riche à deux points de vue. Dans un premier temps, elle propose une réaction modèle facile à mettre en œuvre et pour laquelle on peut jouer soit sur la thermicité soit sur la cinétique en modifiant respectivement les concentrations en peroxyde d'hydrogène ou en dichromate de potassium.

Dans un deuxième temps elle propose une définition expérimentale de la recherche des conditions de stabilité qui est en très bon accord avec celle issue des relations semi-empiriques de la littérature.

Ainsi, l'observation en ligne de la concavité du profil temporel de température au sein du mélange réactionnel devient un élément clé permettant d'attirer l'attention sur les conditions à risques.

Références

Brungs, M.P., B.G. Madden, et P.L. Seage, Eds., 1988, Simulation and experimental studies of metastable states of peroxide reactions in stirred reactors, Chemical Engineering Science 43, 2451.

Froment, G.F. et K., B. Bischoff, Eds., 1990, Chemical Reactor Analysis and Design, John Wiley & Sons, New York.

Hlavacek, M., M. Marek et T.M. John, Eds., 1969, Modelling of chemical reactors: Tubular non-isothermal non-adiabatic packed bed reactors analysis of a one-dimensional approximation, Collection Czechoslov Chem. Commun 34, 3868

Kobozev, N.I., V.I. Shekholalova, et Korneeva N.I., Eds., 1972, Intermediate products in the homogeneous decomposition of hydrogen peroxide by potassium dichromate, Russian Journal of Physical Chemistry 46, 840.

Korneeva, N.I., V.I. Shekholalova, et N.I. Kobozev, Eds., 1972, Kinetics of the decomposition of concentrated hydrogen peroxide solutions by potassium dichromate in a neutral medium, Russian Journal of Physical Chemistry 46, 210.

Morbidelli, M. et A. Varma, Eds., 1985, On parametric sensitivity and runaway criteria of pseudohomogeneous tubular reactors, Chemical Engineering Science 40, 2165.

Trambouze, P., H. Van Landeghem et J.P. Wauquier, Eds., 1984, Les Réacteurs Chimiques. Technip, Paris.

Van Welsenaere, R.J. et G.F. Froment, 1970, Parametric sensitivity and runaway in fixed bed catalytic reactors, Chemical Engineering Science 25, 1503.

Villiermaux, J., Eds., 1995, Génie de la Réaction Chimique. Tec et Doc, Paris.

Wu, H., M. Morbidelli, et A. Varma, Eds., 1998, An approximate criterion for reactor thermal runaway, Chemical Engineering Science 53, 3341.