

**Capacité numérique : à l'aide d'un langage de programmation, déterminer le(s) point(s) de fonctionnement (température et taux de conversion) d'un réacteur ouvert siège d'une transformation modélisée par une réaction unique et en discuter la stabilité. 🦋🦋🦋**

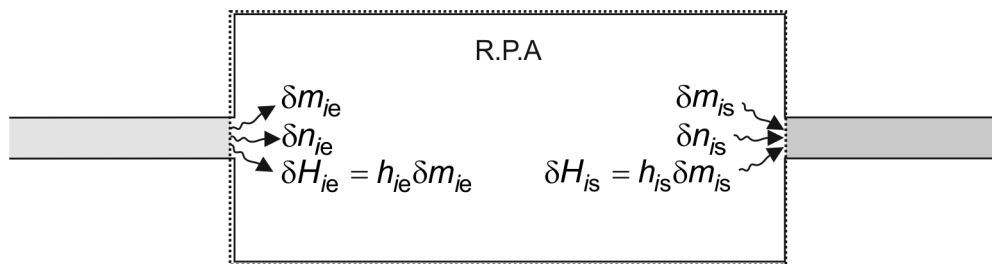
### Premier principe « industriel »

Considérons un R.P.A de volume  $V_0$ , siège d'une réaction unique écrite sous forme algébrique

$$0 \rightarrow \sum_i \nu_i A_i.$$

Les variations d'énergie cinétique et d'énergie potentielle de pesanteur du fluide restent faibles devant les variations d'enthalpie entre l'entrée et la sortie du réacteur, et aucune puissance utile n'y est reçue (la puissance fournie par l'agitation est négligeable). Le premier principe industriel s'écrit donc  $q_m \cdot \Delta h = q_m (h_s - h_e) = P_{th}$  en régime stationnaire, où  $P_{th}$  est la puissance thermique reçue par l'écoulement qui traverse le réacteur,  $q_m$  le débit massique (qui se conserve entre l'entrée et la sortie en régime stationnaire), et  $h$  l'enthalpie massique du système.

On note  $q_{mie}$  et  $h_{ie}$  le débit et l'enthalpie massiques de  $A_i$  en entrée ;  $q_{mis}$  et  $h_{is}$  les mêmes grandeurs en sortie.  $A_i$  est un réactif ou un produit de la réaction et dans ce dernier cas, sa concentration est nulle en entrée (il n'est pas introduit dans le réacteur).



Transferts pendant  $dt$  de masse, de quantité de matière, et d'enthalpie de  $A_i$ .

L'enthalpie de  $A_i$  qui sort du R.P.A par unité de temps est :

$$\frac{\delta H_{is}}{dt} = \frac{\delta m_{is}}{dt} \frac{\delta H_{is}}{\delta m_{is}} = q_{mis} h_{is} \text{ aussi } \frac{\delta n_{is}}{dt} \frac{\delta H_{is}}{\delta n_{is}} = F_{is} H_{mis}, \text{ en introduisant l'enthalpie molaire } H_{mi} \text{ de } A_i.$$

De même,  $q_{mie} h_{ie} = F_{ie} H_{mie}$  pour l'entrée.

Le bilan énergétique prend la forme  $\sum_i (q_{mis} h_{is} - q_{mie} h_{ie}) = P_{th}$ , ou encore :

$$\sum_i (F_{is} H_{mis} - F_{ie} H_{mie}) = P_{th} \Leftrightarrow \sum_i (q_{Vs} [A_i]_s H_{mis} - q_{Ve} [A_i]_e H_{mie}) = P_{th}. \text{ La relation entre les flux}$$

molaires en entrée et en sortie est  $q_{Ve} [A_i]_e + V_0 \cdot \nu_i \cdot \nu = q_{Vs} [A_i]_s$ . On aboutit donc à :

$$\sum_i \left[ (q_{Ve} [A_i]_e + V_0 \cdot \nu_i \cdot \nu) H_{mis} - q_{Ve} [A_i]_e H_{mie} \right] = P_{th}, \text{ soit :}$$

$$q_{Ve} \sum_i (H_{mis} - H_{mie}) [A_i]_e + V_0 \cdot \nu \cdot \sum_i \nu_i H_{mis} = P_{th}.$$

## Hypothèses simplificatrices

1) Les grandeurs  $H_{m_{is}}$  et  $H_{m_{ie}}$  sont en réalité des grandeurs molaires partielles qui dépendent de la composition du système, de sa pression et de sa température, mais nous n'étudierons que des **systèmes parfaits pour lesquels**  $H_{mi} = H_{mi}^0(T)$ , grandeur standard qui ne dépend que de la température, donc ici  $H_{m_{is}} = H_{mi}^0(T_s)$ , et de même  $H_{m_{ie}} = H_{mi}^0(T_e)$ .

2) Aucun constituant  $A_j$  ne change de phase entre l'entrée et la sortie du réacteur :

$$H_{m_{is}} - H_{m_{ie}} = H_{mi}^0(T_s) - H_{mi}^0(T_e) = \int_{T_e}^{T_s} c_{pmi}^0(T) dT.$$

3) Les  $c_{pmi}^0$  sont *indépendants* de  $T$  :  $H_{m_{is}} - H_{m_{ie}} = c_{pmi}^0(T)[T_s - T_e]$ .

Comme pour un système parfait,  $\sum_i \nu_i H_{m_{is}} = \sum_i \nu_i H_{mi}^0(T_s) = \Delta_r H^0(T_s)$ , on obtient :

$$q_{Ve} \left[ \sum_i c_{pmi}^0 [A_i]_e \right] (T_s - T_e) + V_0 \cdot \nu \cdot \Delta_r H^0(T_s) = P_{th}.$$

La vitesse de réaction qui intervient dans un R.P.A est celle en sortie de réacteur, et elle s'exprime en fonction du taux de conversion  $\alpha_{As}$  du réactif limitant A de coefficient stœchiométrique

$$\nu'_A > 0 : \nu = \frac{q_{Ve} [A]_e \alpha_{As}}{\nu'_A \cdot V_0}.$$

Le premier principe s'écrit donc  $q_{Ve} \left[ \sum_i c_{pmi}^0 [A_i]_e \right] (T_s - T_e) + q_{Ve} \frac{[A]_e}{\nu'_A} \alpha_{As} \Delta_r H^0(T_s) = P_{th}$ .

Par la suite, on notera simplement  $T$  la température de sortie  $T_s$  du réacteur, et  $\alpha$  le taux de conversion  $\alpha_{As}$  de A en sortie de réacteur.

4) On se place dans l'approximation d'Ellingham :  $\Delta_r H^0(T) = \Delta_r H^0(T_0) = \Delta_r H^0$ .

5) On suppose que seuls sont introduits les réactifs. Le bilan devient alors :

$$q_{Ve} [A]_e \left[ \sum_{j(\text{réactifs})} c_{pmj}^0 \cdot \frac{[R_j]_e}{[A]_e} \right] (T - T_e) + q_{Ve} [A]_e \frac{\alpha}{\nu'_A} \Delta_r H^0 = P_{th}.$$

A est l'un des réactifs  $R_j$ , c'est celui qui est limitant et par rapport auquel on définit le taux de

conversion  $\alpha$ . On note  $c_{pm}^0 = \sum_{j(\text{réactifs})} c_{pmj}^0 \cdot \frac{[R_j]_e}{[A]_e}$  (cette grandeur est homogène à une capa-

acité thermique molaire, elle est égale à  $c_{pm}^0(A)$  pour une réaction où A est l'unique réactif).

Pour un système parfait en régime stationnaire, sans transition de phase, en supposant que les capacités molaires  $c_{pmi}^0$  et l'enthalpie standard de réaction  $\Delta_r H^0$  sont indépendants de  $T$ , le

premier principe industriel s'écrit  $q_{Ve} [A]_e \left[ c_{pm}^0 (T - T_e) + \frac{\alpha \Delta_r H^0}{\nu'_A} \right] = P_{th}$ , où  $\alpha = \alpha_{As}$  et  $T = T_s$

sont respectivement le taux de conversion du réactif limitant et la température en sortie du R.P.A,

$$\text{et } c_{pm}^0 = \sum_{j(\text{réactifs})} c_{pmj}^0 \cdot \frac{[R_j]_e}{[A]_e}.$$

On peut retrouver plus rapidement ce résultat en raisonnant sur le système fermé qui transite par le réacteur pendant  $dt$ . En régime stationnaire, la variation d'enthalpie de ce système est égale à la différence d'enthalpie entre le fluide qui est sorti et celui qui est rentré pendant cet intervalle de temps.

Le système qui est rentré est constitué de  $\delta n_{ie} = q_{Ve} [A_i]_e dt$  à  $T_e$ .

Le système qui est sorti est constitué de  $\delta n_{is} = \delta n_{ie} + v_i V_0 v dt$  à  $T_s$ , où  $v$  est la vitesse molaire volumique de la réaction.

Tout se passe donc, pour le calcul de la variation d'enthalpie, comme si on étudiait un système fermé qui subissait une réaction chimique *et* un changement de température. On peut décomposer l'évolution de ce système en :

— variation de température, de  $T_e$  à  $T_s$ , sans changement de composition :

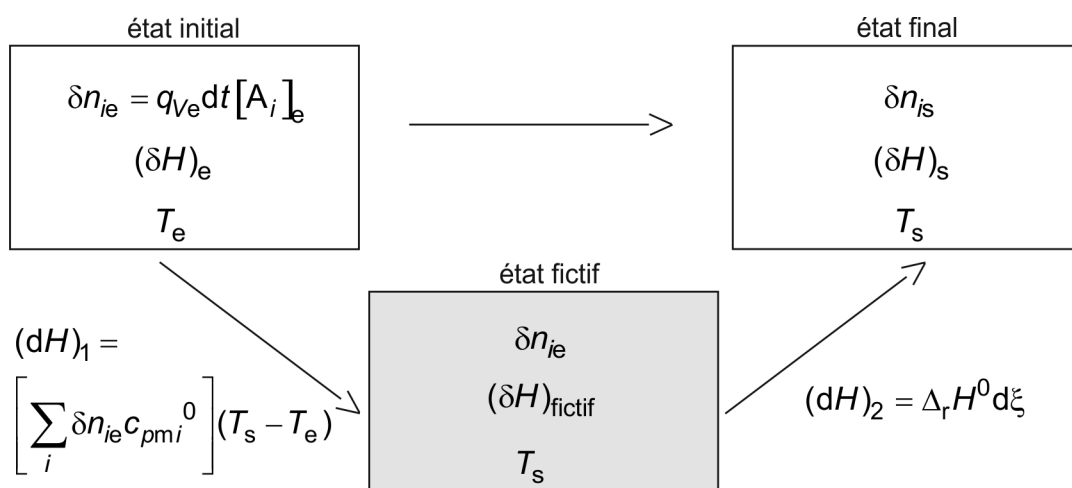
$$(dH)_1 = q_{Ve} dt \left[ \sum_i c_{pmi}^0 [A_i]_e \right] (T_s - T_e), \text{ avec les hypothèses précédentes.}$$

— réaction chimique, à température constante  $T_s$  :

$$(dH)_2 = \Delta_r H^0 d\xi, \text{ avec } d\xi \text{ l'avancement molaire de réaction pendant } dt : d\xi = V_0 v dt.$$

$$\text{On obtient bien } \frac{dH}{dt} = \left( \frac{dH}{dt} \right)_1 + \left( \frac{dH}{dt} \right)_2 = q_{Ve} \left[ \sum_i c_{pmi}^0 [A_i]_e \right] (T_s - T_e) + V_0 \cdot v \cdot \Delta_r H^0 = P_{th}.$$

Ce raisonnement est analogue à celui permettant de calculer de calculer une température de flamme pour un réacteur fermé (mais on doit nécessairement commencer ici par amener les réactifs à  $T_s$  avant de les faire réagir à température constante).



## Expression de $P_{th}$

En notant  $\mathcal{S}$  la surface d'échange du réacteur avec le milieu extérieur, la puissance thermique reçue, supposée donnée par la loi de Newton, s'écrit :

$$P_{th} = h(T_{ext} - T_s)\mathcal{S} = h(T_{ext} - T)\mathcal{S} \text{ car la température du réacteur est } T = T_s.$$

$$\text{Le bilan thermique devient } q_{Ve} [A]_e \left[ c_{pm}^0 (T - T_e) + \frac{\alpha \Delta_r H^0}{v'_A} \right] = h(T_{ext} - T)\mathcal{S}.$$

Pour des valeurs données des paramètres  $q_{Ve}$ ,  $[A]_e$ ,  $c_{pm}^0$ ,  $\Delta_r H^0$ ,  $T_e$ ,  $T_{ext}$ ,  $h$  et  $\mathcal{S}$ , la température de sortie  $T$  ne dépend que du taux de conversion  $\alpha$ . La *trajectoire thermique* dans le plan

$$(T, \alpha) \text{ est une droite d'équation } T \mapsto \alpha_{th}(T) = \frac{v'_A}{\Delta_r H^0} \left[ \frac{h(T_{ext} - T)\mathcal{S}}{q_{Ve} [A]_e} - c_{pm}^0 (T - T_e) \right].$$

Cette fonction sera notée `alpha_thermique(T)` sous Python.

Le débit molaire  $q_{Ve} [A]_e$  en réactif A influe sur la pente. Plus il est grand, moins le taux de conversion est sensible à la puissance thermique reçue.

La trajectoire est adiabatique quand  $h\mathcal{S} \rightarrow 0$ , et isotherme dans la limite  $h\mathcal{S} \rightarrow \infty$ , le bilan thermique se résumant alors à  $T = T_s = T_{ext}$ .

On suppose à partir de maintenant que la réaction est  $A \rightarrow B$  (irréversible), ou bien réversible :  $A = B$ . On a donc  $v'_A = 1$  et  $c_{pm}^0 = c_{pm}^0(A)$ .

On suppose également que la réaction se fait en phase liquide.

## Réaction $A \rightarrow B$ irréversible exothermique d'ordre 1 dans un réacteur réfrigéré

On rappelle que la loi de vitesse s'écrit  $v = k(T)[A]_s = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} [A]_s$  en appliquant la loi d'Arrhenius, où  $E_a$  est l'énergie d'activation et  $k_0$  le facteur de fréquence.

**Q.1)** Définir le temps de passage  $\tau$  dans le réacteur et relier  $v$  à  $[A]_e$ ,  $\tau$ , et au taux de conversion  $\alpha$  en A.

Exprimer également  $[A]_s$  en fonction de  $\alpha$  et en déduire l'expression de  $\alpha$  en fonction de  $\tau$  et de  $k(T)$ . Si on fixe le temps de passage,  $\alpha$  ne dépend plus que de la température de sortie  $T = T_s$  et on note  $T \mapsto \alpha_{iso-\tau}(T)$  la fonction correspondante, notée `alpha_matiere(T)` sous Python.

On prend les valeurs numériques suivantes :

— *Données sur A* : liquide pur à l'introduction dans le réacteur, masse molaire  $M = 100 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ; masse volumique  $\rho = 1000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$  ; capacité thermique massique  $c_p = 2 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

— *Données sur la réaction* :  $\Delta_r H^0 = -120 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;  $E_a = 150 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $k_0 = 10^{15} \text{ s}^{-1}$ .

— *Données sur le réacteur* : débit volumique  $q_{Ve} = 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  ;  $T_e = 20^\circ\text{C}$  ;  $T_{\text{ext}} = 20^\circ\text{C}$ , surface d'échange thermique  $\mathcal{S} = 10^{-2} \text{ m}^2$ , volume  $V_0 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$ , coefficient de transfert thermique de surface :  $h = 100 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ .

— *Constante des gaz parfaits*  $R = 8,3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Introduire les valeurs de ces constantes, exprimées dans le S.I., dans un fichier Python.

**Q.2)** On cherche à déterminer le point de fonctionnement  $(T, \alpha)$  du réacteur.

À  $T$  fixé,  $\alpha$  est imposé par le bilan de matière pour un temps de passage donné, et à  $\alpha$  fixé,  $T$  est imposé par le bilan thermique à  $q_{Ve}$  fixé. On a donc un couplage, et le point de fonctionnement est obtenu en examinant les intersections des courbes représentatives de  $T \mapsto \alpha_{\text{th}}(T)$  et de  $T \mapsto \alpha_{\text{iso-}\tau}(T)$ .

Tracer sous Python ces deux courbes. Combien il y a-t-il de points de fonctionnement ?

Déterminer leurs coordonnées en utilisant une méthode dichotomique qui donne la valeur approchée de  $f(x) = 0$  entre  $x = a$  et  $x = b$  avec une erreur maximale  $\epsilon$  pour une fonction  $f$  monotone et continue entre  $a$  et  $b$ , et telle que  $f(a) \cdot f(b) < 0$ . On note `dich(a, b, eps)` La fonction qui renvoie sous Python la solution approchée.

**Q.3)** On se pose la question de la stabilité du point de fonctionnement  $(\alpha_0, T_0)$ . En ce point, la

puissance dégagée par la réaction et qui n'est pas évacuée par le réacteur est absorbée par les

corps du mélange réactionnel : 
$$q_{Ve} [A]_e \alpha_0 (-\Delta_r H^0) = \underbrace{h(T_0 - T_{\text{ext}}) \mathcal{S}}_{\text{puissance évacuée } P_e > 0} + \underbrace{q_{Ve} [A]_e c_{pm}^0 (T_0 - T_e)}_{\text{puissance absorbée } P_a > 0}$$

Supposons qu'on se déplace maintenant jusqu'au point  $(\alpha_0 + d\alpha_{\text{iso-}\tau}, T_0 + dT)$  le long de la courbe iso- $\tau$ , avec  $d\alpha_{\text{iso-}\tau} > 0 \Rightarrow dT > 0$  : la température augmente.

Les trois puissances intervenant varient respectivement de  $dP_d$ ,  $dP_e$  et  $dP_a$ . Par un raisonnement qualitatif, montrer que la stabilité est assurée si  $dP_d$ ,  $dP_e$  et  $dP_a$  sont liées par une inégalité. Comment se traduit cette condition si on compare les pentes des courbes  $T \mapsto \alpha_{\text{iso-}\tau}(T)$  et  $T \mapsto \alpha_{\text{th}}(T)$  au point  $(\alpha_0, T_0)$  ?

Superposer maintenant toutes les courbes d'équation  $T \mapsto \alpha_{\text{th}}(T)$  lorsque la température d'entrée varie de  $-100^\circ\text{C}$  à  $460^\circ\text{C}$  par pas de  $40^\circ\text{C}$ . Tracer à la main la courbe reliant les points de fonctionnement stables lorsque  $T_e$  croît, puis décroît, entre ces valeurs extrêmes. Commenter.

**Q.4)** On garde les valeurs numériques précédentes, mais la réaction étudiée est désormais endothermique :  $\Delta_r H^0 = +120 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Déterminer comme précédemment l'évolution du point de fonctionnement du réacteur lorsque  $T_e$  croît, puis décroît, entre  $300^\circ\text{C}$  et  $1160^\circ\text{C}$  par pas de  $40^\circ\text{C}$ . Commenter.

Déterminer à l'aide de la fonction `dich(a, b, eps)` la température d'entrée nécessaire pour obtenir en sortie  $\alpha = 0,5$ .

## Réaction $A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B$ irréversible exothermique d'ordre 1 dans un réacteur calorifugé

**Q.5)** On prend les valeurs numériques suivantes :

— Données sur A : liquide pur à l'introduction dans le réacteur, masse molaire  $M = 100 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ; masse volumique  $\rho = 1000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$  ; capacité thermique massique  $c_p = 2 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

— Données sur la réaction :  $\Delta_r H^0 = -120 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;  $E_{a1} = 200 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $k_{01} = 10^{15} \text{ s}^{-1}$  (réaction directe),  $k_{02} = 10^{25} \text{ s}^{-1}$  (réaction inverse).

— Données sur le réacteur : débit volumique  $q_{V_e} = 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  ;  $T_e = 20^\circ\text{C}$  ; volume  $V_0 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$ .

— Constante des gaz parfaits  $R = 8,3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Montrer que l'on a maintenant  $\alpha_{\text{iso-}\tau}(T) = \frac{k_1(T)}{1/\tau + k_2(T) + k_1(T)}$ . Pour quelle valeur de  $\tau$  attendrait-on l'équilibre thermodynamique ? Que vaut alors la vitesse globale de la réaction ? En déduire la valeur  $\alpha_{\text{éq}}(T)$  du taux de conversion et celle,  $K(T)$ , de la constante de l'équilibre  $A = B$ .

Relier  $K(T)$  à  $\Delta_r H^0$  dans l'approximation d'Ellingham, et en déduire que l'énergie d'activation de la réaction inverse est  $E_{a2} = E_{a1} - \Delta_r H^0$ .

Relier  $K(T)$  à  $\Delta_r H^0$  dans l'approximation d'Ellingham, et en déduire que l'énergie d'activation de la réaction inverse est  $E_{a2} = E_{a1} - \Delta_r H^0$ .

Écrire la nouvelle fonction `alpha_matiere(T)` sous Python, et tracer les courbes correspondant à  $V_0 = 5 \cdot 10^{-i}$  pour  $i \in \llbracket 1, 7 \rrbracket$ , la courbe représentative de  $T \mapsto \alpha_{\text{éq}}(T)$ , en pointillés, et celle de  $T \mapsto \alpha_{\text{th}}(T)$ .

Commenter et expliquer l'allure des courbes d'équation  $\alpha_{\text{iso-}\tau}(T)$ . Comment varie  $\alpha$  avec  $\tau$  ? Avec  $T_e$  ?