



TECHNIQUES
DE L'INGÉNIEUR

Réf. : **J4030 V2**

Date de publication :
10 décembre 1997

Calcul des réacteurs catalytiques - Production de trioxyde de soufre

Cet article est issu de : **Procédés chimie - bio - agro | Opérations unitaires. Génie de la
réaction chimique**

par **Gérard HUSTACHE**

Pour toute question :
Service Relation clientèle
Techniques de l'Ingénieur
Immeuble Pleyad 1
39, boulevard Ornano
93288 Saint-Denis Cedex

Par mail :
infos.clients@teching.com
Par téléphone :
00 33 (0)1 53 35 20 20

Document téléchargé le : **02/07/2018**

Pour le compte : **7200048087 - ecole normale superieure de lyon // 140.77.2.118**

© Techniques de l'Ingénieur | tous droits réservés

Calcul des réacteurs catalytiques

Production de trioxyde de soufre

par **Gérard HUSTACHE**

Ingénieur ICPI (Institut de Chimie et Physique Industrielles de Lyon)
Ingénieur Procédé à Rhône-Poulenc

1	Conversion de SO₂ en SO₃	J 4 030 - 2
1.1	Bases thermodynamiques de la réaction : courbes d'équilibre	— 2
1.2	Caractéristiques des catalyseurs	— 4
1.3	Conséquences sur la conception des réacteurs	— 5
2	Principe du calcul des réacteurs industriels	— 6
2.1	Définition de l'objectif	— 6
2.2	Équation de base	— 6
2.3	Équations de vitesse de réaction	— 6
2.4	Réacteur idéal	— 7
2.5	Réacteurs industriels	— 7
3	Méthodes de calcul d'un réacteur	— 7
3.1	Choix de la composition du gaz et des moyens de refroidissement	— 7
3.2	Méthodes utilisant les équations de vitesse	— 8
3.3	Méthode expérimentale : courbes isovolumes	— 10
3.4	Optimisation des conditions de fonctionnement	— 10
4	Technologie et exploitation des réacteurs industriels	— 10
4.1	Hydrodynamique	— 10
4.2	Matériaux	— 10
4.3	Paramètres de contrôle d'un réacteur	— 11
4.4	Exploitation d'un réacteur catalytique	— 12
4.5	Risques liés à la manipulation du catalyseur	— 12
5	Exemple de calcul d'un réacteur industriel	— 13
5.1	Données du problème	— 13
5.2	Bilans matières et thermique	— 13
5.3	Quantité de catalyseur réparti en 4 lits	— 13
5.4	Dimensionnement du réacteur	— 16
	Pour en savoir plus	Doc. J 4 030

Le tétraoxosulfate de dihydrogène, de formule H_2SO_4 , plus couramment appelé **acide sulfurique**, est obtenu par synthèse à partir d'une matière première contenant du soufre, qui peut être soit le soufre lui-même, soit le gaz H_2S sous-produit de certaines réactions chimiques, soit un sulfure métallique, soit des acides résiduels.

Les principaux **sulfures métalliques naturels** industriels sont :

- la pyrite FeS_2 , utilisée comme source de soufre, l'élément fer obtenu sous forme d'oxyde étant un sous-produit ;
- la blende ZnS ;
- la galène PbS ;
- la chalcopirite $CuFeS_2$.

Ces trois derniers sont traités en vue d'obtenir le métal correspondant et dans lequel le soufre est un élément à éliminer : cette élimination se fait actuellement sous forme d'acide sulfurique.

Pour la fabrication de l'acide sulfurique, on distingue successivement :

– la production du dioxyde de soufre SO_2 , par combustion du soufre ou de H_2S dans l'air ou par grillage oxydant des sulfures métalliques ou décomposition d'acides résiduels dans un four ; le gaz obtenu a une teneur en SO_2 variant de 7 à 12 % en volume et une teneur en oxygène variant de 4 à 13 % en volume ;

– dans le cas du grillage de minerai métallique et de décomposition d'acides résiduels, une purification du gaz obtenu précédemment ;

– une réaction de catalyse hétérogène pour oxyder le dioxyde de soufre SO_2 en trioxyde de soufre SO_3 ;

– une absorption du trioxyde de soufre SO_3 dans l'acide sulfurique concentré (98 % en masse), pour conduire de manière ménagée la réaction d'une molécule d'eau et d'une molécule de SO_3 conduisant à l'acide sulfurique.

La réaction d'oxydation du dioxyde de soufre est l'étape clé du procédé et fait l'objet du présent article qui présente les éléments de calcul des lits catalytiques des réacteurs. Ceux-ci fonctionnant généralement à une pression proche de la pression atmosphérique, donc pour simplifier les calculs, les pressions sont exprimées, dans ce qui suit, en atmosphère (unité non légale : $1 \text{ atm} = 1,013 \times 10^5 \text{ Pa}$).

1. Conversion de SO_2 en SO_3

1.1 Bases thermodynamiques de la réaction : courbes d'équilibre

Les caractéristiques thermodynamiques de la réaction chimique elle-même déterminent la conduite industrielle de la conversion du dioxyde de soufre en trioxyde de soufre.

La réaction d'oxydation :



est une réaction d'équilibre, **fortement exothermique**. La valeur de l'enthalpie de réaction ΔH_{298} varie, suivant les auteurs, de 91,7 à 98,8 kJ/mol SO_3 , et même plus. Une valeur assez souvent retenue est **94,6 kJ/mol SO_3** .

A cette réaction s'appliquent toutes les lois des équilibres chimiques, en particulier :

- l'augmentation de la pression favorise la formation de SO_3 ;
- l'augmentation de la température limite la formation du SO_3 ;
- l'excès de l'un des réactifs favorise la consommation totale de l'autre, un excès d'oxygène favorise donc l'élimination complète du SO_2 et le rendement de la réaction augmente ;
- l'extraction du SO_3 formé favorise la réaction d'oxydation.

Le taux de conversion du SO_2 en SO_3 est défini par le rapport :

$$x = \frac{\text{nombre de moles de } \text{SO}_3}{\text{nombre de moles de } \text{SO}_2 + \text{nombre de moles de } \text{SO}_3}$$

Pour un mélange réactionnel de composition donnée, à une pression donnée, le plan (taux de conversion, température) est divisé en deux par une *courbe dite d'équilibre* le long de laquelle la vitesse de la réaction est nulle. A gauche de la courbe se situe le domaine

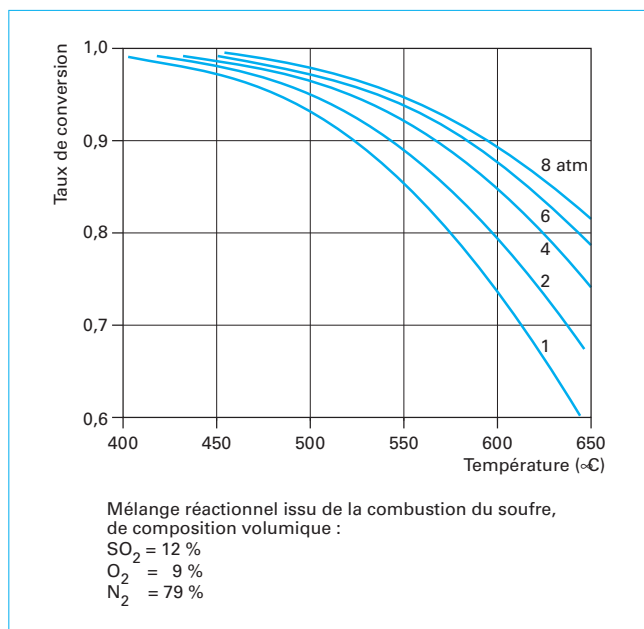


Figure 1 – Courbes d'équilibre pour différentes pressions.

d'oxydation de SO_2 et à droite de la courbe le domaine de décomposition de SO_3 .

La figure 1 représente la **courbe d'équilibre** pour un mélange réactionnel obtenu à partir de la combustion du soufre, ainsi que son évolution en fonction de l'augmentation de la pression de 1 atm jusqu'à 8 atm.

La figure 2 montre le **déplacement de la courbe d'équilibre** précédente à la pression de 1 atm, pour différents taux de dilution du mélange réactionnel par de l'air.

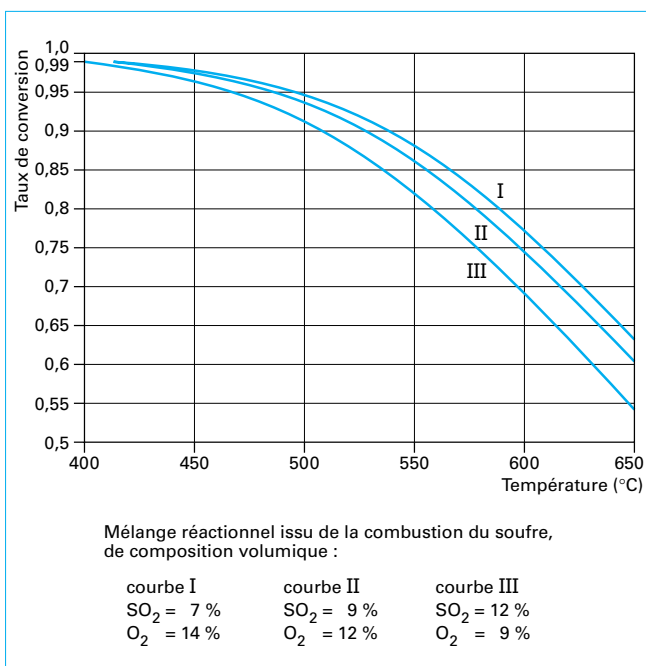


Figure 2 – Courbes d'équilibre pour différents taux de dilution par de l'air à pression atmosphérique

La figure 3 illustre la **variation de la courbe d'équilibre** à teneur en SO₂ constante en fonction de la teneur en oxygène (comparaison de mélanges gazeux obtenus à partir de combustion de soufre et par grillage de minerais métalliques à la pression atmosphérique).

Le simple examen de ces trois figures montre qu'il existe des écarts de position importants entre les différentes courbes et que la variation de l'un ou plusieurs paramètres (pression, teneur en SO₂, teneur en O₂) peut modifier profondément les conditions de réaction.

Lorsque se pose le problème du **calcul d'un réacteur de conversion de SO₂ en SO₃**, la première chose à faire est donc la détermination de la courbe d'équilibre du gaz industriel, tel qu'il est donné, de façon à savoir immédiatement si le but visé, qui est généralement défini par un taux de conversion global, peut être atteint sans modification de la composition du gaz proposé, toute modification ne pouvant être qu'une dilution par de l'air de façon à augmenter le rapport molaire O₂/SO₂.

Pour des taux de conversion industriels, ce rapport devra être au moins égal à 0,5. Il est généralement maintenu industriellement entre 1,1 et 1,3.

En pratique, on peut dire qu'il est nécessaire que la teneur résiduelle en oxygène du gaz soit au moins égale à 3 % après élimination du SO₃ formé, et même si possible 4 %.

La **courbe d'équilibre** est calculée par points à partir des formules suivantes :

$$T = \frac{4956}{\lg K_p + 4,678}$$

$$K_p = \frac{x}{1-x} \sqrt{\frac{P_0}{P_{O_2}}}$$

$$P_{O_2} = \frac{2b-ax}{200-ax} P_t$$

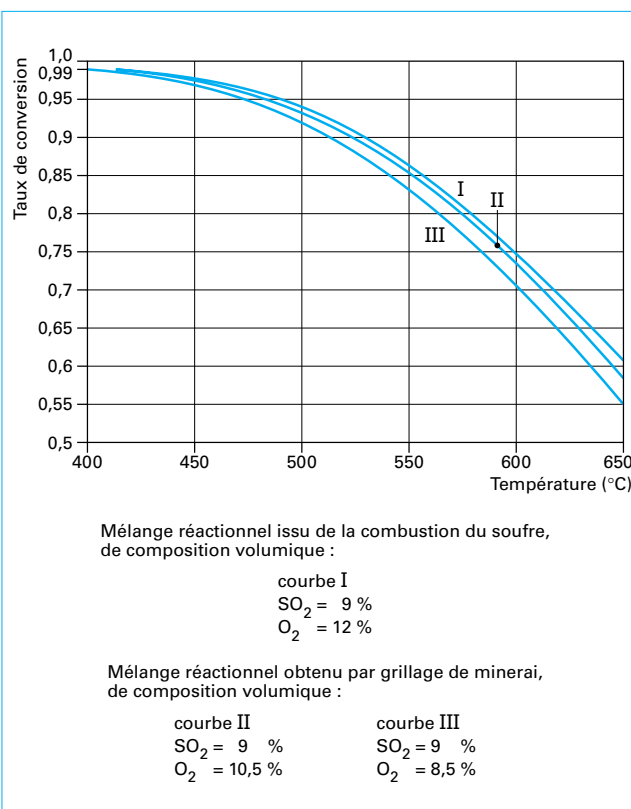


Figure 3 – Courbes d'équilibre pour différentes concentrations en O₂, à concentration en SO₂ constante

Ces formules sont établies à partir des hypothèses suivantes :

- **gaz parfaits** : l'activité est assimilable aux pressions partielles et le pourcentage molaire est voisin du pourcentage volumique des constituants dans le gaz ;
- l'enthalpie et l'entropie des constituants varient peu avec la température ;
- la pression totale P_t est égale à la pression standard P_0 à deux exceptions près. En effet, **les réacteurs industriels fonctionnent à une pression généralement proche de la pression atmosphérique** :
 - 1^{er} lit : $P_t = 1,2$ à $1,4$ atm
 - 4^e lit : $P_t = 1,03$ atm.

Par conséquent :

- a est le pourcentage volumique de SO₂ dans le gaz ;
- b est le pourcentage volumique de O₂ dans le gaz ;
- K_p est la constante d'équilibre (sans dimension) ;
- x est le taux de conversion ;
- T est la température en kelvins (K).

Les pourcentages volumiques de SO₂ et O₂ dans le gaz à l'entrée du réacteur sont connus. On fixe les valeurs de x et l'on calcule les valeurs de T correspondantes. On trace la courbe d'équilibre dans le plan x, T .

Exemple de calcul de courbe d'équilibre

Soit $a = 9$ % et $b = 12$ %.

x est le taux de conversion de SO₂ en SO₃.

On dresse le tableau de valeurs ci-après.

x	K_p	$T(^{\circ}\text{C})$
0,1	0,326	909
0,2	0,747	816
0,3	1,304	761
0,4	2,07	719,4
0,5	3,17	684
0,6	4,85	651
0,7	7,72	617
0,8	13,5	580
0,9	31,3	529,7
0,95	66,9	489
0,99	452,4	412,9

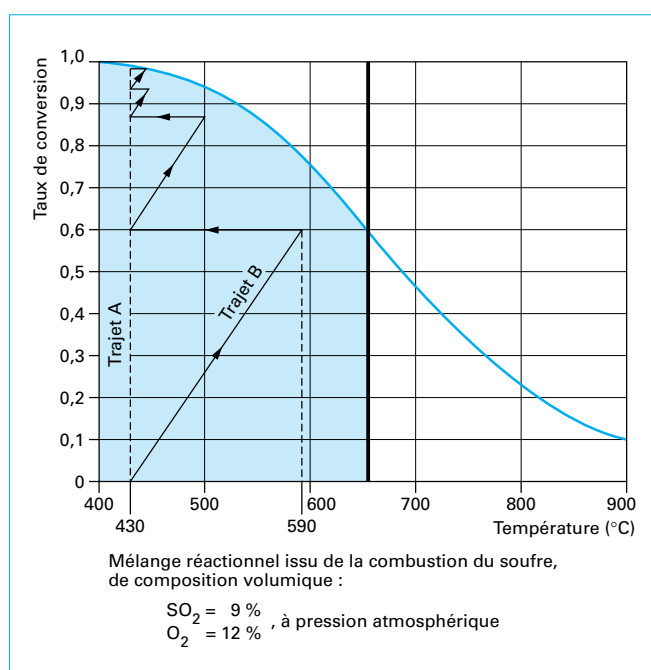


Figure 4 – Exemple de délimitation du domaine de travail et représentation des trajets de fonctionnement dans le réacteur ou le lit de catalyseur

La figure 4 représente la **courbe d'équilibre** et la zone colorée le **domaine de travail**.

1.2 Caractéristiques des catalyseurs

Les catalyseurs utilisés industriellement pour l'oxydation de SO_2 en SO_3 sont des systèmes hétérogènes, composés d'un support et de centres actifs.

■ **Les supports** sont choisis de préférence parmi les matériaux présentant une importante surface par unité de volume et une grande porosité tels que :

- silice naturelle (Kieselghur) contenant 67 à 95 % de SiO_2 sous forme de calcite, dolomie ;
- cristoballite, quartz ;
- gels de silice ;
- ponce : silicate complexé de K, Na, Ca, Fe et Mg.

Il est couramment admis que :

- plus un catalyseur est poreux, plus son activité est grande ;
- l'activité d'un catalyseur est fonction de la structure et de la grandeur des pores ainsi que de la proportion des macropores.

On considère que les macropores de diamètre inférieur à 10^{-4} mm se remplissent rapidement de sels alcalins (*promoteurs*) et deviennent inaccessibles au gaz.

■ **La phase active** des catalyseurs actuels est constituée par du **pentaoxyde de divanadium** (V_2O_5). On ajoute au catalyseur des quantités plus ou moins importantes d'autres corps appelés **promoteurs**, qui sont des corps structuraux modifiant la composition et la structure de la phase active et créant des centres actifs nouveaux. Ils permettent d'augmenter soit l'activité du catalyseur soit sa longévité.

Les promoteurs utilisés sont des **sulfates ou oxydes alcalins**. Industriellement, on utilise les **sels de potassium** (K).

Ainsi le composé actif serait V_2O_5 , $n\text{K}_2\text{O}$, $m\text{SO}_3$

avec $2 < n < 4$ et $n < m < 2n$

n étant le rapport molaire K/V.

Lorsqu'on chauffe un catalyseur, on observe la formation d'une phase liquide formée de composés vanadiés dissous dans un mélange pyrosulfate ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$) - sulfate alcalin.

La température de fusion (plus couramment appelée **température d'amorçage ou d'accrochage**) de la phase active est fonction de sa composition (rapport molaire K/V et métal alcalin utilisé) et de la concentration en O_2 et SO_2 dans le gaz.

Les composés vanadiés présents dans la phase active liquide sont d'autant plus stables que la masse atomique du métal alcalin utilisé augmente (Na, K, Rb, Cs). Ainsi les évolutions les plus récentes concernent l'utilisation du **césium** en remplacement partiel ou total du potassium. Il permet de réduire la température d'amorçage et d'avoir une activité plus importante à basse température.

L'effet de la concentration en V_2O_5 dans un catalyseur (entre 3,7 et 9,5 % masse) ne conduit pas à des variations excessives du rendement et de l'activité.

Par contre, le rapport molaire K/V a plus d'influence que la teneur en V_2O_5 .

Plus le rapport K/V est grand (4 à 6), plus l'activité du catalyseur à basse température est élevée. Un catalyseur actif à basse température (400-450 °C) perd ses qualités s'il est porté à haute température (500 °C).

Lorsque le rapport K/V est compris entre 2 à 4, c'est un catalyseur résistant aux températures élevées qui a une surface spécifique insuffisante pour une bonne réactivité à basse température.

■ **Le mécanisme catalytique** est le suivant. La réaction catalytique peut se scinder en plusieurs phases.

1. Diffusion de SO_2 et O_2 à la surface du catalyseur : c'est un phénomène de diffusion en phase gazeuse purement physique.
2. Cheminement des molécules dans les macropores du catalyseur : c'est aussi un phénomène physique de diffusion à travers les pores.
3. Adsorption des molécules gazeuses sur les centres actifs, phénomène de chimisorption, les gaz adsorbés acquièrent une énergie d'activation.
4. Réaction chimique proprement dite entre une molécule de SO_2 adsorbée et une demi-molécule d'oxygène adsorbée ou en phase gazeuse.
5. Désorption des produits de la réaction : phénomène chimique.

6. Cheminement en sens inverse à travers les pores des produits de la réaction : phénomène physique de diffusion.

7. Diffusion des produits de la réaction dans le flux gazeux : phénomène de diffusion en phase gazeuse.

● 1^{re} et 7^e phases : diffusion en phase gazeuse

La vitesse linéaire du gaz n'a que peu d'influence sur le rendement de conversion, ce qui signifie que la diffusion des molécules en phase gazeuse est plus rapide que la réaction chimique elle-même.

● 2^e et 6^e phases : diffusion physique à travers les macropores

Le cheminement des molécules à l'intérieur des macropores est d'autant plus rapide pour parvenir au cœur du cylindre (pour un catalyseur conditionné en petits cylindres) que le diamètre est petit.

Les dimensions des grains sont le résultat d'un compromis entre le faible prix d'un catalyseur de calibre réduit et le prix de la force motrice correspondant à l'augmentation de perte de charge.

Retenons qu'il existe, pour un débit spécifique donné, un calibre optimal donnant, pour une perte de charge fixée, le rendement maximal.

● 3^e et 5^e phases : adsorption-désorption

L'adsorption et la désorption agissent à la fois sur la quantité de molécules fixées sur le catalyseur et sur la vitesse à laquelle celles-ci se fixent sur lui et l'abandonnent.

Rappelons simplement que le coefficient d'adsorption s'écrit :

$$b = \frac{\sigma}{(1 - \sigma)P_t}$$

avec σ proportion de surface recouverte

et P_t pression totale.

● 4^e phase : réaction catalytique

Pour qu'une réaction catalytique se produise, il est nécessaire que l'un au moins des constituants soit adsorbé.

Aujourd'hui, on n'a pas pu déterminer de façon certaine si la réaction s'effectue entre SO_2 et O_2 adsorbés, ou entre SO_2 adsorbé et O_2 non adsorbé. Le type de mécanisme serait fonction de la température.

■ Conditionnement du catalyseur

Le catalyseur de couleur jaune est utilisé soit sous **forme extrudée** (bâtonnets de 6 à 8 mm de diamètre pour 10 mm de longueur), soit en **anneaux** de 10 mm de diamètre extérieur, 5 mm de diamètre intérieur et 15 mm de longueur, pour une perte de charge plus faible du circuit gazeux.

Tous les fabricants proposent des produits à caractéristiques voisines, les différences portant sur la composition (V_2O_5 : 6 à 8 % en masse, K_2O : 9 à 10 % en masse), la nature de la silice, la distribution de la porosité et la surface spécifique offerte.

Un point commun à tous ces catalyseurs est la fourchette de température à l'intérieur de laquelle ils accélèrent la réaction d'une manière significative. Celle-ci va :

- de 370 à 500 °C pour les catalyseurs au césium ;
- de 400 à 650 °C pour les catalyseurs au potassium.

1.3 Conséquences sur la conception des réacteurs

1.3.1 Caractéristiques physico-chimiques des catalyseurs

Les caractéristiques physico-chimiques des catalyseurs (produits extrudés donc fragiles, domaine d'activité compris entre 400 et 650 °C) ont les conséquences suivantes :

- le catalyseur doit être disposé en lit fixe ;
- le domaine de travail disponible dans le plan (taux de conversion, température) est limité puisque l'on doit, en outre, se situer à gauche de la courbe d'équilibre ;
- compte tenu des courbes d'équilibre des gaz industriels, un taux de conversion voisin de 100 % ne peut être atteint. L'expérience industrielle montre en effet que, pour avoir des dotations en catalyseur acceptables (volume de catalyseur nécessaire pour la production d'une tonne d'acide par jour), il ne faut pas, pour un taux de conversion donné, travailler à moins de 10 °C, et si possible 20 °C, au-dessous de la température d'équilibre.

La figure 4 délimite la zone du plan (taux de conversion, température) utilisable pour un réacteur travaillant à pression atmosphérique, alimenté avec un gaz issu de la combustion du soufre ($P_{\text{O}_2} + P_{\text{SO}_2} = \text{constante}$). Elle montre qu'il n'est pas possible d'obtenir industriellement un taux de conversion supérieur à 98,5 % sans avoir recours à des dispositions autres.

A l'intérieur de ce secteur, il est théoriquement possible de choisir le cheminement qui permettra de joindre le point de départ et le point d'arrivée.

Le point de départ est, en principe, sur la ligne $x = 0$, la température étant le paramètre libre. Le point d'arrivée est défini par la valeur x à atteindre, ainsi que par la température maximale acceptable, en fonction de la position de la courbe d'équilibre.

1.3.2 Réacteurs isothermes

Le trajet A (figure 4), suivant une ligne sensiblement isotherme, paraît a priori le plus intéressant. Techniquement, il l'est moins, en raison du caractère très exothermique de la réaction qui pose un difficile problème d'évacuation de l'énergie thermique dégagée, compte tenu de la taille des unités industrielles. On verra en outre qu'il conduit à des dotations en catalyseur importantes.

1.3.3 Réacteurs adiabatiques

Industriellement, tous les réacteurs utilisent le trajet B suivant une adiabatique. La position de la courbe d'équilibre et la nécessité d'avoir des quantités limitées de catalyseurs imposent alors plusieurs lits de catalyseur entre lesquels sera évacuée l'énergie thermique dégagée par la réaction soit dans des échangeurs ou des chaudières de récupération de vapeur (vaporiseur ou surchauffeur), soit par injection d'air froid, en fonction de la quantité à évacuer, des besoins du site et du moindre coût économique. Dans le cas d'injection, il se pose le problème de l'obtention d'un mélange parfait à partir du courant principal de gaz et du courant injecté de refroidissement.

1.3.4 Réacteurs à taux de conversion élevé

On a vu qu'il n'est guère possible d'obtenir des taux de conversion supérieurs à 98,5 % pour une courbe d'équilibre donnée.

Les conditions économiques et l'augmentation des contraintes antipollution imposent maintenant dans tous les pays industrialisés des taux de conversion allant de 99,5 % à 99,7 % ou plus. Il n'y a pas d'autres solutions que de faire jouer les lois d'équilibre, c'est-à-dire :

- soit d'augmenter la pression ;
- soit d'extraire SO_3 formé et de faire passer le gaz restant sur un nouveau réacteur correspondant à une nouvelle courbe d'équilibre. Il suffira ainsi d'avoir un taux de conversion de 90 % sur le premier réacteur et de 95 % sur le second pour avoir au total 99,5 %. C'est ce que l'on appelle la **double catalyse** ou procédé **avec double absorption** (cf. article J 6 095 *Acide sulfurique*) ;
- soit d'installer un catalyseur à base de césium sur les deux derniers lits : on obtient, dans ce cas, un taux de conversion voisin de 99,1 % ;
- soit de combiner les trois actions ci-dessus.

2. Principe du calcul des réacteurs industriels

2.1 Définition de l'objectif

Le calcul d'un réacteur de conversion de dioxyde de soufre (ou *anhydride sulfureux*) a pour but de définir le trajet adiabatique optimal permettant de minimiser la quantité de catalyseur à mettre en œuvre pour un gaz industriel de composition initiale donnée et pour un taux de conversion visé également donné.

Tout gain sur la quantité de catalyseur se traduit par un gain sur le montant des investissements et (ou) sur la consommation d'énergie.

Inversement, une augmentation limitée de la quantité de catalyseur, sans augmenter le nombre de lits, peut permettre un gain appréciable sur le taux de conversion de SO_2 .

Pour fixer les ordres de grandeur, précisons que :

- 1 % du taux de conversion correspond à 3,3 kg de soufre par tonne d'acide ;
- la dotation du catalyseur se situe entre 180 et 250 L par tonne d' H_2SO_4 produite par jour ; les capacités installées varient de 500 à 1 500 t/j et plus pour les unités modernes ;
- le prix du catalyseur début 1996 est d'environ 13 F le litre et 3 fois plus cher pour un catalyseur au césium (à noter que ce prix dépend des frais de transport et de la quantité commandée) ;
- que ce soit en simple ou en double absorption, les réacteurs modernes n'ont qu'exceptionnellement plus de quatre lits de catalyseur.

2.2 Équation de base

Les réacteurs industriels d'oxydation de SO_2 sont considérés comme des **réacteurs en écoulement piston** en régime permanent avec réaction simple et dont le mode de calcul est décrit dans l'article J 4 010 *Réacteurs chimiques : principes*, du présent traité.

L'équation de base de définition de ces réacteurs est :

$$r \, dW = F \, dx$$

avec r (mol SO_2/s) vitesse de réaction,
 W (g) masse de catalyseur,
 F (mol SO_2/s) débit molaire d'alimentation du réacteur,
 x taux de conversion.

d'où l'on déduit :

$$W = F \int_{x_e}^{x_s} \left(\frac{1}{r} \right) dx$$

avec x_e taux de conversion à l'entrée du réacteur

et x_s taux de conversion à la sortie du réacteur.

Cette intégrale peut être résolue, soit d'une manière graphique, soit par le calcul, dès lors que l'on connaît la fonction $1/r$, c'est-à-dire la variation de l'inverse de la vitesse de réaction le long du trajet représentatif du fonctionnement dans le réacteur ou le lit.

2.3 Équations de vitesse de réaction

De nombreux auteurs ont tenté de mettre la vitesse de réaction sous forme d'équations empiriques [1]. Parmi les plus connues et les plus utilisées, citons :

— l'équation de **Calderbank** :

$$r = K_1 \frac{p_{\text{SO}_2} p_{\text{O}_2}}{\sqrt{p_{\text{SO}_2}}} - K_2 \frac{p_{\text{SO}_3} \sqrt{p_{\text{O}_2}}}{\sqrt{p_{\text{SO}_2}}}$$

avec p (atm) pression partielle molaire

K_1 et K_2 (mol $^{-1}$) constantes cinétiques définies par :

$$\ln K_1 = -\frac{130\,000}{RT} + 12,07$$

$$\ln K_2 = -\frac{220\,000}{RT} + 22,75$$

avec $R = 8,31$ J.mol $^{-1}$.K $^{-1}$ (constante molaire des gaz),

T température en K,

r vitesse de réaction en mol.s $^{-1}$.g $^{-1}$ de catalyseur ;

— l'équation d'**Eklund** :

$$r = k \sqrt{\frac{p_{\text{SO}_2}}{p_{\text{SO}_3}}} \left[p_{\text{O}_2} - \left(\frac{p_{\text{SO}_3}}{K_p p_{\text{SO}_2}} \right)^2 \right]$$

— sachant que :

$$\begin{cases} p_{\text{O}_2} = \frac{2b - ax}{200 - ax} P_t \\ p_{\text{SO}_2} = \frac{a(1-x)}{200 - ax} P_t \\ p_{\text{SO}_3} = \frac{ax}{200 - ax} P_t \end{cases}$$

avec a pourcentage volumique de SO_2 dans le gaz,

b pourcentage volumique de O_2 dans le gaz,

P_t pression totale dans le réacteur ($P_t = 1$ atm).

Et, en remplaçant dans l'équation d'Eklund, il vient :

$$r = k \sqrt{\frac{1-x}{x}} \left[p_{\text{O}_2} - \left(\frac{x}{(1-x)K_p} \right)^2 \right]$$

avec r vitesse de réaction, en mol SO_2 .s $^{-1}$.g $^{-1}$ de catalyseur,

p_{O_2} pression partielle de O_2 en atm,

k constante cinétique définie ci-après en mol SO_2 .s $^{-1}$.atm $^{-1}$.g $^{-1}$;

K_p constante thermodynamique d'équilibre calculée au paragraphe 1.1 (sans dimension).

Toutes ces équations ont une base expérimentale. Elles ont donc, en général, un domaine de validité limité soit à une fourchette de composition de gaz, soit à un domaine de température, soit à une fourchette de variation du taux de conversion. Aucune d'entre elles ne couvre l'ensemble des conditions que l'on rencontre industriellement.

En outre, la **vitesse de réaction dépend du catalyseur utilisé**. Celui-ci intervient par la constante cinétique k dans l'équation d'Eklund, k elle-même fonction de la température.

Exemple d'un catalyseur en granules cylindriques de 8 mm ou 6 mm de diamètre et de 10 ou 8 mm de longueur respective. On pourra prendre les valeurs suivantes de k exprimées en mol SO_2 .s $^{-1}$.atm $^{-1}$.g $^{-1}$:

T (°C)	420	440	460	480	500
8 mm	2,0	5,1	10,3	18,0	27
6 mm	2,2	6,6	10,4	23	29

T (°C)	520	540	560	580	600
8 mm	37,5	48	59	69	77
6 mm	47,5	60	70	79	86

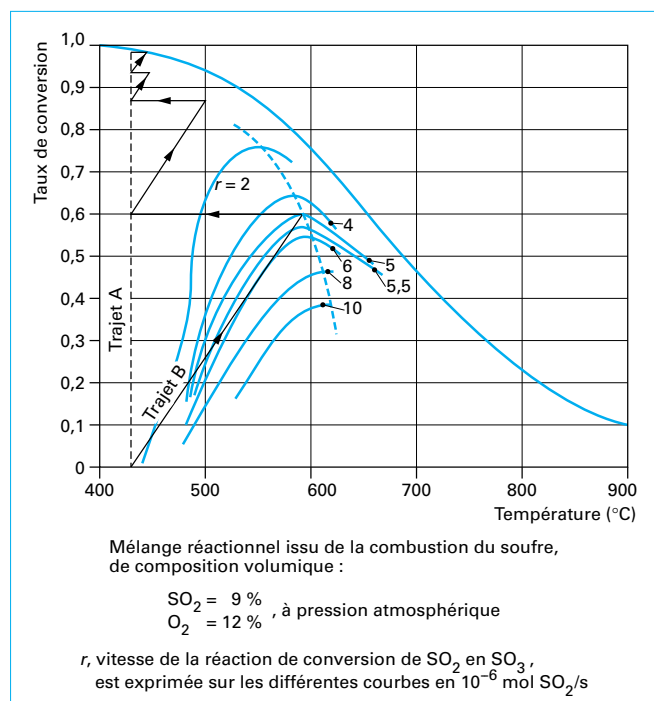


Figure 5 – Courbes d'isovitesse

Cette valeur de k doit donc être déterminée pour chaque type de catalyseur. Cela, joint au fait que les équations de vitesses sont nombreuses et d'un domaine d'emploi plus ou moins vaste ou défini, montre les limites d'une approche purement théorique du calcul d'un réacteur d'oxydation de SO_2 en SO_3 .

2.4 Réacteur idéal

La connaissance de l'équation de vitesse de réaction, par exemple celle d'Eklund, ainsi que celle de la constante cinétique, permettent de calculer la valeur de la vitesse de réaction en chaque point du plan (taux de conversion-température) et, plus précisément, de tracer un faisceau de courbes correspondant à différentes valeurs de cette vitesse de réaction. La figure 5 illustre l'évolution de ces courbes dites **courbes d'isovitesse** calculées à l'aide de l'équation d'Eklund pour un gaz industriel issu de la combustion du soufre. Toutes ces courbes présentent un maximum et la ligne de cheminement idéal pour un réacteur, du seul point de vue dotation en catalyseur, est le lieu des maximums des courbes d'isovitesse.

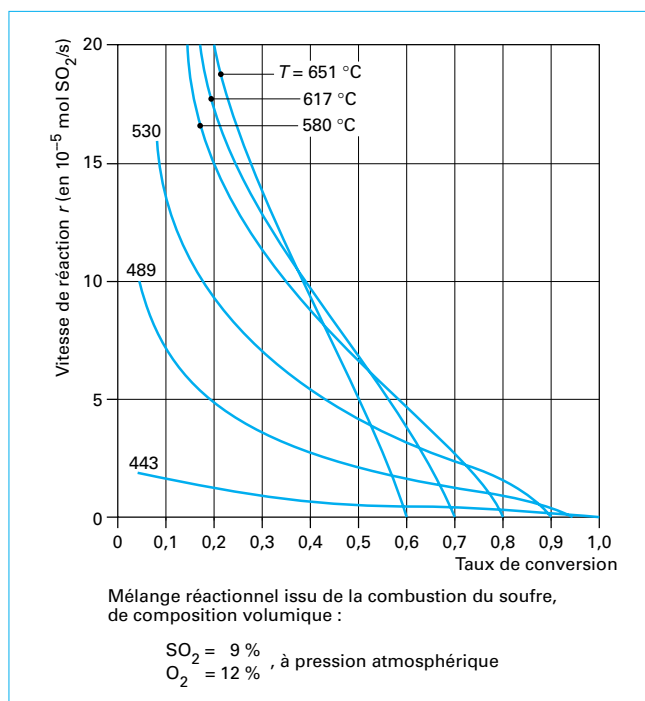
On conçoit aisément qu'industriellement, il est pratiquement impossible de réaliser un tel cheminement.

2.5 Réacteurs industriels

Les réacteurs chimiques industriels pour réactions exothermiques sont soit à fonctionnement isotherme, soit à fonctionnement adiabatique (trajets A et B de la figure 4 reportés sur la figure 5).

Une unité de 1 000 t de H_2SO_4 par jour représente :

— un débit gazeux moyen de l'ordre de $110\,000 \text{ m}^3/\text{h}$ soit $30,55 \text{ m}^3/\text{s}$ (rapporté aux conditions normales de pression et de température),

Figure 6 – Courbes de variation de la vitesse de réaction en fonction du taux de conversion, pour différentes températures T

— une énergie thermique à évacuer de l'ordre de 7 800 kW.h, dont l'importance rend difficile la réalisation d'un réacteur isotherme.

Par ailleurs, le trajet A de la figure 5 transcrit en vitesse de réaction isotherme sur la figure 6, montre qu'un réacteur isotherme à r petit donc à $1/r$ grand donc à une dotation de catalyseur importante.

La figure 5 montre que le trajet B, adiabatique, traverse des courbes d'isovitesse correspondant à des vitesses élevées. Il est, en outre, plus facile d'évacuer l'enthalpie de réaction entre deux lits fixes de catalyseur utilisant des techniques à haut rendement, chaudière de récupération par exemple.

3. Méthodes de calcul d'un réacteur

3.1 Choix de la composition du gaz et des moyens de refroidissement

Le gaz industriel disponible est issu, dans la presque-totalité des cas, de la combustion du soufre ou d'un minerai métallique sulfuré ou de la décomposition d'acide sulfurique.

Les techniques de grillage et les contraintes qui leur sont liées font que, quelle que soit la nature de la matière première, on peut dire que la teneur en SO_2 du gaz varie entre 7 et 12 % en volume à la sortie de la section de combustion.

Par contre, la teneur en oxygène varie de 9 à 11 % dans le cas de la combustion du soufre à 3 ou 4 % dans le cas de celle de la pyrite.

Pour les gaz *ex-pyrite* ou *ex-blende*, la teneur en oxygène est insuffisante pour permettre, même du seul point de vue théorique, la transformation totale de SO₂ en SO₃. Il faut donc apporter de l'**oxygène complémentaire**, cela par dilution du gaz de grillage par de l'air.

Au-delà de l'apport d'oxygène stoechiométriquement nécessaire, toute augmentation du taux de dilution repousse la courbe d'équilibre vers la droite du plan (x, T). Dès lors que ce n'est plus la température limite d'utilisation du catalyseur qui conditionne la progression du cheminement adiabatique, mais au contraire la position de la courbe d'équilibre, tout déplacement de celle-ci par dilution augmente le taux de conversion qu'il est possible d'obtenir sur un lit donné, et par conséquent peut conduire à diminuer le nombre total de lits pour un taux de conversion final donné.

Il a été vu au paragraphe 1.34 que les réacteurs dits à *double catalyse* permettraient de limiter les taux de conversion de chacun des réacteurs à des valeurs inférieures à 95 %. Il ne devient plus nécessaire de ce fait de repousser les courbes d'équilibre correspondantes aussi loin vers la droite dans le domaine de travail soit par augmentation de la pression, soit par dilution par de l'air.

Les réacteurs dits à *double catalyse* permettent donc de travailler avec des gaz plus concentrés en SO₂, que les réacteurs dits à *simple catalyse*.

Des considérations de bilan thermique de l'ensemble du réacteur et de ses annexes imposent par ailleurs de travailler avec des gaz contenant environ 9 % de SO₂ en volume, pour les réacteurs à double catalyse traitant des gaz de grillage de pyrite. La teneur en oxygène correspondante est d'environ 8,5 % en volume.

Pour des réacteurs à simple catalyse, les considérations de bilan thermique autorisent une teneur en SO₂ de l'ordre de 4,5 % en volume.

Dans l'un et l'autre cas, le refroidissement entre lits se fait par des **échangeurs gaz-gaz**, l'enthalpie de la réaction d'oxydation étant utilisée pour porter le gaz procédé à la température de travail du catalyseur.

Dans le cas de gaz provenant de la combustion du soufre, suivant que l'on est en simple ou en double catalyse, tout ou partie de l'énergie thermique dégagée par la réaction d'oxydation de SO₂ doit être évacuée. Pour des considérations de coût d'investissement, les moyens de refroidissement les plus employés sont :

- la **production ou la surchauffe de vapeur**, lorsque la quantité d'énergie à évacuer est importante ;
- la **dilution par de l'air froid et sec**, lorsque cette quantité est plus faible.

Le rapport molaire O₂/SO₂ est alors choisi dans le gaz dilué de façon à avoir une courbe d'équilibre favorable et l'on en déduit le rapport molaire dans le gaz avant dilution, traité sur le ou les premiers lits du réacteur, pour lesquels les contraintes viennent de la température limite d'utilisation du catalyseur et non de la courbe d'équilibre.

Dans tous les cas, la dilution par de l'air froid et sec modifie non seulement la position de la courbe d'équilibre mais aussi tout le réseau des courbes d'isovitesse qu'il devient nécessaire de recalculer.

3.2 Méthodes utilisant les équations de vitesse

3.2.1 Cheminement adiabatique

Une fois connu le réseau de courbes d'isovitesse, on trace le trajet représentatif du fonctionnement adiabatique du lit considéré à partir de la valeur de l'enthalpie de réaction, de la composition molaire du gaz et des équations des capacités thermiques molaires (à pression constante) (C_p) des différents constituants, calculées en J.mol⁻¹.K⁻¹ à partir des **équations de Kelley** [3] :

- pour SO₂ $C_p = 32,23 + 33,18.10^{-3} T - 34,74.10^{-7} T^2$
- pour SO₃ $C_p = 25,435 + 98,514.10^{-3} T - 405,45.10^{-7} T^2$
- pour O₂ $C_p = 34,61 + 1,080.10^{-3} T - 7,856.10^{-5} T^{-2}$
- pour N₂ $C_p = 27,20 + 4,18.10^{-3} T$.

T étant la température en kelvins.

Kelley donne également la formule suivante pour l'enthalpie de réaction exprimée en J/mol SO₃ :

$$\Delta H = 100\,858 - 1,09T + 7,07.10^{-3} + 6,3.10^{-5}T^{-1}$$

Dans la zone des températures de fonctionnement des réacteurs, les *adiabatiques de fonctionnement* sont assimilables à des droites.

Nous décrivons ci-après une **méthode rapide et approchée de détermination des adiabatiques de conversion**.

Connaissant a (% volumique de SO₂), b (% volumique de O₂) et x taux de conversion, on procède de la façon suivante :

- on trace la courbe d'équilibre dans le plan (taux de conversion - température) comme indiqué au paragraphe 1.1 ;
- on calcule la masse volumique du gaz à partir de la relation ;

$$\rho \text{ (en kg/Nm}^3\text{)} = 1,287 + \frac{1,493a}{100}$$

Nota : un normomètre cube (Nm³) correspond à un mètre cube de gaz mesuré dans les conditions normales de température (0 °C) et de pression (1,013 x 10⁵ Pa).

— pour un gaz de masse volumique ρ , l'oxydation de 1 % de SO₂ (soit un rendement de conversion de $\gamma = 0,01a$), l'échauffement est donné par l'équation :

$$\Delta T = \frac{\Delta H_{298} \cdot (\% \text{ SO}_2 \text{ oxydé})}{V_m \cdot C_p \cdot 100\rho} = \frac{94,65 \times (\% \text{ SO}_2 \text{ oxydé})}{22,4 \times 10^{-3} \times 1,045 \times 100\rho}$$

$$= \frac{40,4 \times (\% \text{ SO}_2 \text{ oxydé})}{\rho}$$

en supposant la capacité thermique massique C_p du gaz constante et égale à 1,045 kJ.K⁻¹.kg⁻¹ et le volume molaire V_m égal à 22,4 L/mol. Ainsi le tableau 1 donne pour différentes concentrations en SO₂, la masse volumique du gaz et l'échauffement pour 1 % de SO₂ oxydé ;

— pour obtenir l'*adiabatique de conversion*, il suffit de tracer la droite correspondante à l'équation :

$$T = \left(\frac{a\gamma}{100} \Delta T \right) + T_1$$

avec T et T₁ température d'entrée sur le lit du catalyseur.

Il est possible, à partir de ces données, de tracer pour une installation définie, les courbes caractéristiques de fonctionnement du convertisseur et, à partir de ces courbes, d'essayer d'optimiser les réglages.

Tableau 1 – Valeurs de l'échauffement du gaz pour différents pourcentages volumiques de SO₂ oxydé

a % SO ₂	ρ kg/Nm ³	ΔT °C par % SO ₂ oxydé
5	1,361	29,6
6	1,376	29,3
7	1,391	29,0
8	1,408	28,7
9	1,421	28,4
10	1,436	28,1
11	1,451	27,8
12	1,466	27,5

Exemple de calcul des droites adiabatiques

Nous reprendrons les données de l'exemple du paragraphe 1.1.

La courbe d'équilibre a été déterminée. Elle est représentée sur la figure 4, la température des gaz entrant sur chaque lit catalytique (T_1) étant de 430 °C.

1^{er} lit : $a = 9 \%$ d'où $\rho = 1,421 \text{ kg/Nm}^3$ et $\Delta T = 28,4 \text{ °C}$ par % SO_2 oxydé (tableau 2)

2^e lit : $a = 9 - \left(9 \times \frac{60}{100}\right) = 3,6 \%$ d'où $\rho = 1,34 \text{ kg/Nm}^3$

et $\Delta T = 30,1 \text{ °C}$ par % SO_2 oxydé (tableau 3)

Tableau 2 – Valeurs permettant de tracer la droite adiabatique du 1^{er} lit

Taux de conversion (x)	Rendement de conversion (y)	$\frac{ay\Delta T}{100}$	T (°C)
0,1	10	25,5	455
0,2	20	51,1	481
0,3	30	76,7	507
0,4	40	102	532
0,5	50	127,8	558
0,6	60	153	583

Tableau 3 – Valeurs permettant de tracer la droite adiabatique du 2^e lit

Taux de conversion (x)	Rendement de conversion (y)	$\frac{ay\Delta T}{100}$	T (°C)
0,64	10	10,1	441
0,68	20	21,7	451
0,72	30	32,5	462,5
0,76	40	43,3	473
0,80	50	54	484
0,84	60	65	495
0,88	70	76	505

Les calculs sont menés de manière identique pour les 3^e et 4^e lits.

Ces droites adiabatiques sont représentées par le trajet B de la figure 4.

L'adiabatique correspondant à une température d'entrée donnée coupe les différentes courbes d'isovitesse et il est possible de tracer la courbe de variation de $1/r$ en fonction du taux de conversion le long d'un cheminement adiabatique (figure 7).

La quantité de catalyseur est représentée par la surface colorée située entre les axes et la courbe.

La courbe a une asymptote verticale pour une valeur du taux de conversion correspondant à l'intersection de l'adiabatique et de la courbe d'équilibre ($r = 0$).

La forme de la courbe $1/r$ varie avec la température d'entrée dans le lit de catalyseur. Pour une composition de gaz donnée à l'entrée du lit, on peut tracer une famille de courbes d'isoconversion donnant le volume de catalyseur en fonction du taux de conversion obtenu et de la température d'entrée. La figure 8 suppose fixé le

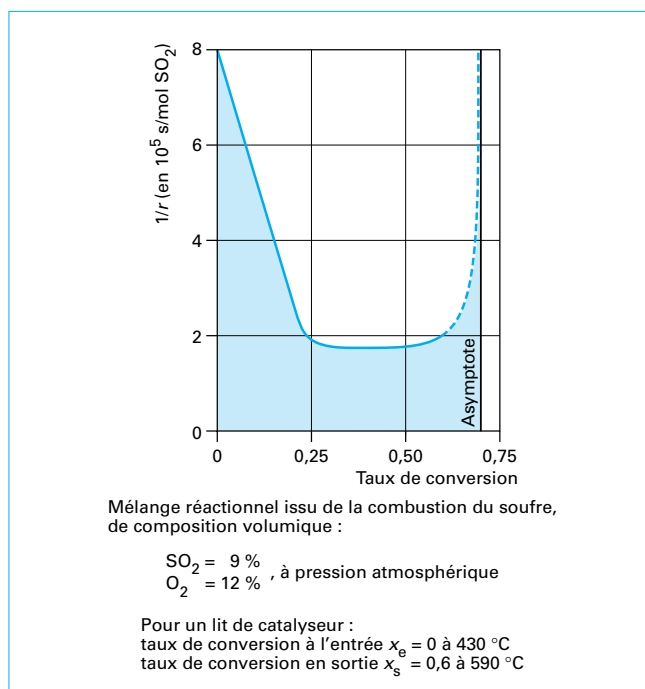


Figure 7 – Exemple de variation de l'inverse de la vitesse de réaction $1/r$ le long d'un cheminement adiabatique

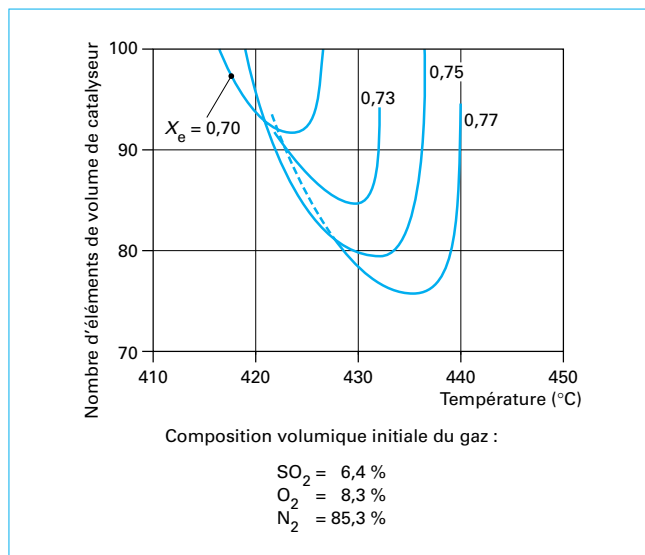


Figure 8 – Courbes d'isoconversion : détermination du volume de catalyseur en fonction de la température pour un taux donné de conversion en sortie ($x_s = 95 \%$) et différents taux de conversion x_e à l'entrée

taux de conversion en sortie du lit et prend comme variable le taux de conversion à l'entrée (deuxième lit d'un réacteur alimenté avec un gaz peu riche en oxygène). Le tracé de ces courbes d'isoconversion pour les différents lits permet d'optimiser les dotations de catalyseur de chaque lit, mais également de l'ensemble du réacteur.

3.2.2 Optimisation de Horn

Certains auteurs ont cherché à faire une approche scientifique de cette optimisation. F. Horn [4] suppose que le refroidissement entre lits se fait par échangeurs ; par conséquent, sa méthode :

- n'est pas valable dans le cas du refroidissement par injection d'air ;
- ne s'applique pas à l'ensemble d'un réacteur dit **de double catalyse**, mais successivement aux deux réacteurs qui le constituent.

Le seul paramètre variable est la température d'entrée sur le premier lit.

Horn définit alors complètement le réacteur avec les deux équations :

$$\int_{x_0}^{x_s} \left(\frac{\partial r}{\partial T} \right)_x \frac{dx}{r^2} = 0 \quad \text{et} \quad r_{si} = r_{e(i+1)}$$

La seconde équation précise que la vitesse de réaction à la sortie du lit i est égale à la vitesse de réaction à l'entrée du lit $(i+1)$.

3.3 Méthode expérimentale : courbes isovolumes

Les formules d'équations de vitesse n'étant pas universelles et les cas industriels à traiter étant en fait peu nombreux, la méthode expérimentale consiste à mesurer en laboratoire, pour le gaz à traiter, les vitesses de réaction dans un réacteur différentiel isotherme [5].

On mesure ainsi une **variation du taux de conversion isotherme** Δx_i .

En considérant que l'adiabatique de fonctionnement est une droite d'équation $\Delta T = ka \Delta x$

avec a concentration molaire en SO_2 du gaz

et k coefficient calculé au paragraphe 2.3, on calcule :

$$\Delta T = ka \Delta x_i$$

et l'on écrit que :

$$T_i + \frac{ka}{2} \Delta x_i = \Delta x_A$$

Δx_A étant le taux de conversion obtenu en régime adiabatique avec la température d'entrée T_i .

On détermine ainsi la famille de courbes donnant x en fonction de T_i , et ce pour différentes valeurs de x_i , permettant de couvrir l'ensemble du plan (taux de transformation-température).

Cette famille de courbes permet ensuite de tracer la famille de **courbes isovolumes** (figure 9) traduite en volume de catalyseur par tonne de H_2SO_4 produit par jour, permettant de définir et d'optimiser la quantité de catalyseur à employer. Pour faciliter l'utilisation de ces courbes, le fonctionnement adiabatique du réacteur est réalisé suivant une verticale. Ces courbes isovolumes permettent naturellement de tracer les courbes d'isoconversion de la figure 8.

Cette méthode expérimentale plus longue a l'avantage de supprimer les incertitudes liées au facteur caractéristique du catalyseur et au domaine de validité d'une formule de vitesse de réaction.

Cette méthode, comme celles établies à partir de formules d'équations de vitesse, suppose que le réacteur est un réacteur *piston parfait*. Dans la réalisation, il y aura donc lieu d'étudier avec le plus grand soin la répartition du gaz et son homogénéité à l'entrée de chaque lit.

3.4 Optimisation des conditions de fonctionnement

Les courbes isovolumes permettent d'optimiser la définition du réacteur (volume du catalyseur, température de travail et taux de conversion) tout comme son fonctionnement, une fois celui-ci défini.

Les **courbes d'isoconversion**, qu'il convient de tracer pour la définition du réacteur, permettent de définir la sensibilité du réacteur au régime optimal. La figure 8 montre par exemple que, pour un taux de conversion à l'entrée de 0,77, une quantité de 76 unités de volume de catalyseur autorise un écart de température de 1°C par rapport à la température optimale. Cet écart de température est bien inférieur à la précision des pyromètres industriels. Il y aura donc avantage à prévoir 78 ou 80 unités de volume de catalyseur.

Au cours de l'exploitation, les courbes isovolumes permettent à chaque instant de définir le sens dans lequel il faut modifier le réglage des différents lits du réacteur en fonction des résultats effectivement obtenus.

Récemment, certains auteurs ont étudié la dynamique de ces réacteurs lors d'une marche instable du procédé amont [6], ainsi que lors des phases de démarrage d'une unité sulfurique [7].

4. Technologie et exploitation des réacteurs industriels

4.1 Hydrodynamique

A mesure que la vitesse du gaz *en fût vide* augmente (à composition de gaz constante), la quantité de SO_2 qui se présente au catalyseur par unité de temps augmente et par conséquent le pourcentage de conversion diminue.

En pratique, la vitesse du gaz dans les réacteurs industriels est comprise entre 0,3 et $0,5 \text{ Nm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ [8]. La figure 10 montre la variation de la perte de charge d'un catalyseur sous forme d'extrudés ou d'anneaux en fonction de la vitesse linéaire.

La **perte de charge à travers le lit catalytique** est le facteur limitant pour des débits de gaz élevés. Pour limiter la perte de charge, le rapport hauteur du lit catalytique sur diamètre des grains du catalyseur doit être inférieur à 60. Au-delà de cette valeur, des phénomènes de dispersion axiales peuvent apparaître. Ils sont d'autant plus gênants que les gradients de concentration et de température sont grands.

De plus, le rapport hauteur du lit sur diamètre du réacteur doit être de l'ordre de 0,1. Cette valeur conduit à un dimensionnement permettant :

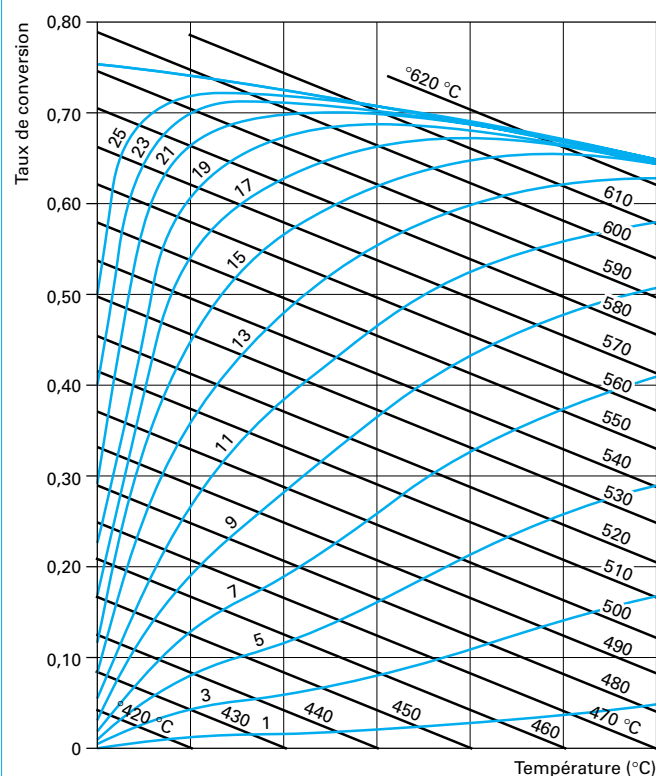
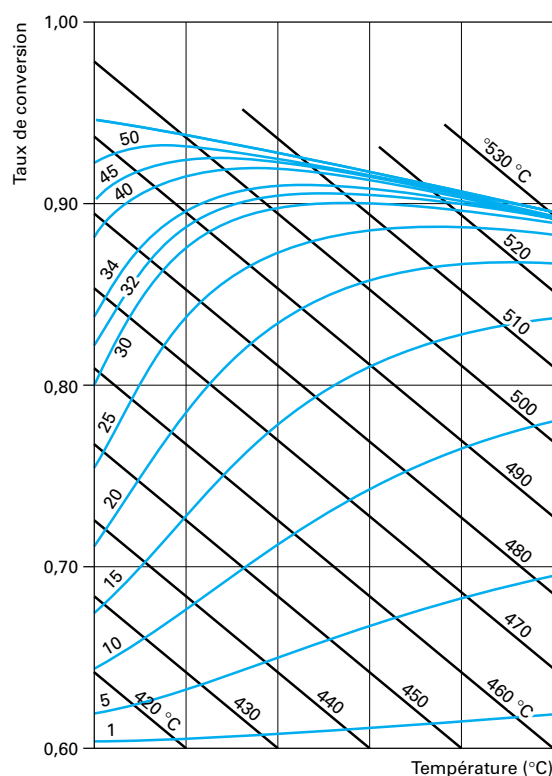
- de passer des débits importants ;
- d'éviter l'existence de points chauds qui accélèrent le vieillissement du catalyseur.

4.2 Matériaux

Les installations récentes ont un seul réacteur composé de quatre lits catalytiques superposés et indépendants dans le cas de la double absorption.

■ **L'enveloppe cylindrique** (ou virole) peut être réalisée :

- en acier ;
- en acier réfractaire ;
- en acier inoxydable réfractaire ;
- en acier inoxydable.


 a) premier lit de catalyseur : $x < 0,8$

 b) deuxième ou troisième lit de catalyseur : $0,6 < x < 1$

Mélange réactionnel de composition volumique :

 $\text{SO}_2 = 9\%$
 $\text{O}_2 = 12\%$, à pression atmosphérique

Les adiabatiques de fonctionnement à l'intérieur du réacteur sont figurées par les lignes verticales. Les isothermes de fonctionnement sont représentées par les lignes obliques.

Sur chaque courbe isovolume est indiqué le nombre d'éléments de volume de catalyseur mentionné figure 8

Figure 9 – Courbes isovolumes

 La zone du 1^{er} lit (voir même du 2^e) est revêtue de briques réfractaires (zone de température élevée) dans le cas où la virole est en acier ou en acier inoxydable.

■ Les fonds de séparation des différents lits sont :

- en acier inoxydable réfractaire entre les lits 1 et 2 ;
- en acier inoxydable ou acier entre les lits 2 et 3 et entre 3 et 4.

■ Le couvercle (ou dôme) est :

- soit en acier aluminisé ;
- soit en acier inoxydable.

■ Les barreaux du support et les tôles supportant le catalyseur sont en général :

- en acier réfractaire ou en acier inoxydable réfractaire pour le 1^{er} lit (voire le 2^e) ;
- en acier ou en acier inoxydable pour les autres lits.

■ Des anneaux, ou des billes, ou des selles en grès de 25 x 25 mm constituent les couches de base et de couverture du catalyseur. Il ont remplacé la quartzite ou la chamotte.

■ La section de passage des tôles supportant le catalyseur et permettant le passage du gaz est de l'ordre de 50 %.

4.3 Paramètres de contrôle d'un réacteur

 La perte de charge, les températures d'entrée et de sortie de chaque lit ainsi que la mesure de la concentration en SO_2 d'entrée et de sortie de chaque lit, permettent aux exploitants de suivre la performance dans le temps d'un catalyseur à base d'acide sulfurique.

 ■ La mesure des concentrations en SO_2 d'entrée et de sortie de chaque lit (méthode de Reich) permet de suivre la diminution d'activité du catalyseur. Cette dernière peut être due :

- à une modification de la structure et de la texture du support par une température trop élevée ;
- à la présence d'eau ou de brouillard d'acide sulfurique ;
- à la volatilité du pentaoxyde de vanadium dans le temps ;
- à la présence de sulfate de fer, d'halogènes (Cl-F) et d'arsenic.

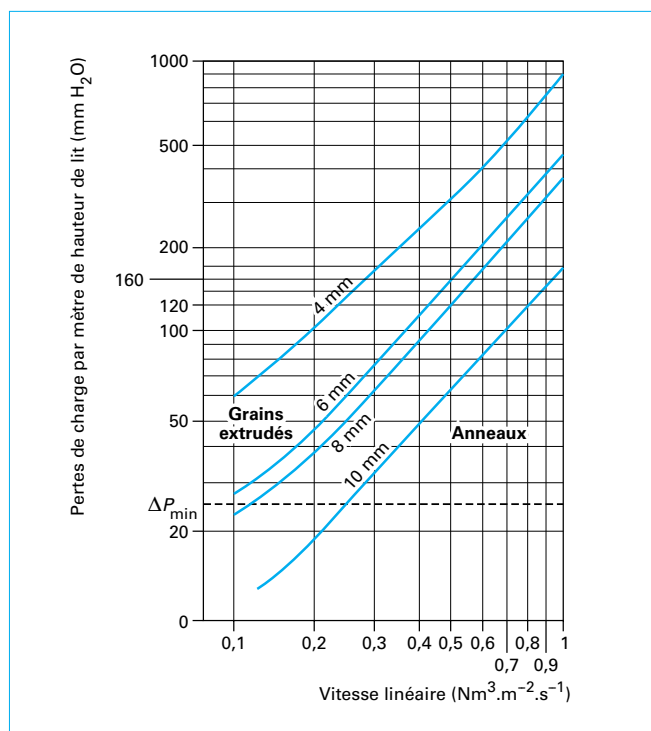


Figure 10 – Pertes de charge dans le lit de catalyseur en fonction de la vitesse des gaz en fût vide pour différents diamètres et formes de catalyseur

■ Les **températures d'entrée et de sortie de chaque lit** sont un bon indicateur de l'activité des lits. Elles permettent aux exploitants d'optimiser chaque masse. Les sondes de température sont généralement placées dans le flux gazeux mais elles peuvent être installées dans les lits. On mesure alors un gradient de température et l'on évite une éventuelle surchauffe du catalyseur.

■ La **perte de charge** est le paramètre de contrôle le plus important d'un réacteur catalytique.

Les principales causes d'augmentation de la perte de charge, pour une unité de combustion du soufre, sont les suivantes :

- une augmentation de la teneur en cendres du soufre liquide ;
- la présence de fer provenant de la corrosion du bac de stockage de soufre, due à l'acidité du soufre ;
- la qualité de l'installation en amont du réacteur (sulfate de fer, briquetage, entraînement vésiculaire d'acide) ;
- les nombres d'arrêts de l'unité et d'incidents sur les chaudières ;
- la qualité de combustion du soufre ;
- la qualité de l'air.

■ Pour remettre en état un catalyseur colmaté, il faut l'extraire, le passer au crible pour le dépoussiérer.

Cette intervention est très délicate tant sur le plan technique (conditions hydrodynamiques et procédure d'intervention) que sur le plan des conditions d'hygiène et de sécurité. Toutes ces conditions et procédures sont généralement données par le fournisseur de catalyseur.

Les pertes de catalyseur, lors de cette opération, sont, en moyenne, de 20 % en volume.

4.4 Exploitation d'un réacteur catalytique

Dans le cas où les sondes de température sont placées dans la veine gazeuse en entrée et en sortie de chaque masse et sans apport d'air de refroidissement, l'optimisation de fonctionnement de chacune d'elles se fait en recherchant le ΔT maximal (entrée-sortie de gaz) lorsque l'on diminue la température d'entrée du gaz sans dépasser la température d'amorçage du catalyseur.

Dans le cas d'un apport d'air sec de refroidissement entre masses, l'optimisation est plus difficile car il y a risque de mauvaise homogénéité du gaz à l'entrée de chaque lit.

La température du gaz n'est pas représentative du milieu. Si l'on dispose de sondes de température au sein de la masse, on peut alors rechercher le ΔT maximal lors d'une diminution de température des gaz entrant.

4.5 Risques liés à la manipulation du catalyseur

Nous avons vu précédemment que l'on pouvait être amené à manipuler les masses catalytiques dans les convertisseurs lors de leur mise en place, de leur réparation ou de leur changement.

■ Équipement

Les composés du vanadium sont toxiques. Il importe de protéger le personnel contre les poussières ou les vapeurs par le port des équipements suivants :

- masque ou cagoule à adduction d'air pur ;
- combinaison avec cagoule en tissu caoutchouté ou en polyamide imperméable aux poussières de vanadium ;
- bottes de caoutchouc ;
- gants de cuir avec manchettes.

L'équipement complet doit pouvoir être **lavé au jet**, avant même d'être enlevé.

■ Valeurs limites de concentration

La concentration maximale admissible (8 h par jour) est, pour V_2O_5 sous forme de fumées et de poussières, de 0,05 mg/m³ (exprimé en V).

La pénétration des poussières ou des vapeurs d'oxyde de vanadium dans l'organisme se fait essentiellement par **voie respiratoire** et par **voie digestive**, beaucoup plus rarement par voie cutanée dans le cas de lésions antérieures de la peau.

■ Troubles provoqués par le vanadium

Dans l'immédiat et à l'état aigu, ces troubles se manifestent par une irritation des muqueuses :

- conjonctivite aiguë ;
- inflammation des voies rhino-pharyngiennes et respiratoires, entraînant un essoufflement rapide, une toux sèche et quinteuse accompagnée de douleurs thoraciques fréquentes ;
- anomalies stomacales et intestinales.

À l'état chronique on constate chez le sujet une déficience de l'état général (perte d'appétit, amaigrissement, fatigue).

■ Prévention

Les mesures à prendre sont les suivantes :

- équipements de protection individuelle ;
- mesures hygiéniques individuelles (douche, changement de vêtement après le travail, interdiction de manger, boire ou fumer pendant l'intervention) ;
- traitement des plaies même minimes.

Le vanadium fait partie des métaux durs pour lesquels une **surveillance médicale spéciale** est obligatoire et les travaux sont inter-

dits aux travailleurs temporaires. Le médecin du travail doit être informé.

Il est fortement conseillé de prendre contact avec les **fabri-cants de catalyseurs** qui disposent des **fiches de sécurité**.
 Les principaux fournisseurs de catalyseurs sont : BASF, Monsanto, Topsoe.

5. Exemple de calcul d'un réacteur industriel

Nous allons dimensionner un réacteur catalytique à partir de la méthode utilisant les équations de vitesse.

5.1 Données du problème

Type d'unité : double absorption (2 + 2). Combustion du soufre avec refroidissement par injection d'air entre le 3^e et le 4^e lit.

$a = 12$ % volumique de SO_2 dans le gaz.

$b = 9$ % volumique de O_2 dans le gaz.

x (%) est le taux de conversion.

Production : 300 t/j d'acide sulfurique à 100 %.

Rendement global : 99,3 %.

La composition des gaz à l'entrée du convertisseur est la suivante :

- SO_2 2 877 Nm^3/h (soit 12 % en volume) ;
- O_2 2 158 Nm^3/h (soit 9 % en volume) ;
- N_2 18 943 Nm^3/h (soit 79 % en volume).

Débit total de gaz : 23 978 Nm^3/h .

Pour le 1^{er} lit, on fixe la température d'entrée du gaz à 430 °C et le rendement cumulé à 53 %.

Pour le 2^e lit, on fixe la température d'entrée du gaz à 440 °C et le rendement à 81 %.

La température des gaz entrant dans les 3^e et 4^e lits est de 425 °C. Les rendements cumulés des 3^e et 4^e lits sont respectivement de 91,65 % et 99,3 %.

5.2 Bilans matières et thermique

Les bilans matières et thermique déterminent respectivement la composition du gaz et la température du gaz à la sortie de chaque lit. Le tableau 4 regroupe toutes les valeurs. Les pertes calorifiques pour dresser le bilan thermique ont été estimées à 1 %.

5.3 Quantité de catalyseur réparti en 4 lits

5.3.1 Rappel de la méthode

Il convient, tout d'abord, de calculer la **courbe d'équilibre**. Cette courbe permet de connaître le taux de conversion à l'équilibre à une température donnée.

Il faut définir la pression partielle en O_2 :

$$P_{\text{O}_2} = \left[\frac{b - ax/(2)}{100 - ax/(2)} \right] P_t$$

soit avec les données du problème :

$$P_{\text{O}_2} = \frac{9 - 6x}{100 - 6x} P_t$$

et $P_t = P_0 = 1$ atm

Ainsi peut-on définir la **constante d'équilibre** :

$$K_p = \frac{x}{1-x} \cdot \sqrt{\frac{P_0}{P_{\text{O}_2}}}$$

Or on a :

$$\lg K_p = \frac{4956}{T} - 4,678$$

avec T en kelvins.

On en déduit :

$$T = \frac{4956}{\lg K_p + 4,678}$$

Tableau 4 – Données relatives aux bilans matières et thermique

	Chaleur à l'entrée (kJ/s)	Chaleur à la sortie (kJ/s)	Chaleur à évacuer (kJ/s)	SO_2 en sortie (% vol.)	O_2 en sortie (% vol.)	N_2 en sortie (% vol.)	SO_3 en sortie (% en sortie)	T d'entrée (°C)	T de sortie (°C)	Rendement (%)	Débit de gaz en sortie (Nm^3/s)
1 ^{er} lit	4 286	6 014	1 567 (entre 1 ^{er} et 2 ^e lit)	5,8	6	81,6	6,6	430	603	53	6,449
2 ^e lit	4 447	5 338	1 931 (entre 2 ^e et 3 ^e lit)	2,4	4,35	83,05	10,2	440	528	81	6,337
3 ^e lit	3 406	3 729	311 (entre 3 ^e et 4 ^e lit)	1,2	4,1	93,2	1,5	425	465	91,65	5,622
4 ^e lit	3 417	3 629	Avec injection d'air de 0,547 Nm^3/s	0,091	5,14	92,9	2,37	425	453	99,3	6,163

Pour les 3 premières masses, on peut en déduire les valeurs données dans le tableau 5 (la courbe d'équilibre change pour la 4^e masse, car il y a dilution entre le 3^e et le 4^e lit).

On peut ensuite tracer le **réseau des isovitesses**. La vitesse r est définie par la relation suivante :

$$r = k \sqrt{\frac{1-x}{x}} \left[P_{O_2} - \left(\frac{x}{(1-x)K_p} \right)^2 \right]$$

c'est la relation d'Eklund, k étant le coefficient d'Eklund.

Tableau 5 – Données thermodynamiques calculées pour les 3 premiers lits

x	P_{O_2} (atm)	K_p	$\lg K_p$	T (°C)
0,1	0,085	0,38	- 0,420	891
0,2	0,079	0,89	- 0,05	798
0,3	0,073	1,58	+ 0,20	743
0,4	0,067	2,56	+ 0,41	701
0,5	0,062	4,02	+ 0,604	665
0,6	0,056	6,33	+ 0,802	631
0,7	0,050	10,43	+ 1,018	597
0,8	0,044	19,04	+ 1,28	559
0,9	0,038	46,14	+ 1,664	508,5
0,95	0,035	101,56	+ 2,007	468
0,995	0,032	1112	+ 3,046	363

■ Variation de k en fonction de T

Nous choisissons dans cet exemple un **catalyseur cylindrique de diamètre 6 mm**. Les variations de k en fonction de la température pour ce catalyseur sont indiquées dans le paragraphe 2.3.

Lorsque l'on a tracé le réseau des isovitesses, on peut en déduire, en prenant les points d'intersection de ce réseau avec la droite adiabatique correspondant à la masse étudiée, la courbe $1/r$ en fonction de x . Par intégration de la courbe, et connaissant le débit de dioxyde de soufre on peut en déduire le nombre de mètres cubes de catalyseur par unité de masse.

5.3.2 Calcul du volume de catalyseur pour les 1^{er}, 2^e et 3^e lits

5.3.2.1 Premier lit

On peut tracer le réseau des isovitesses à partir des données rassemblées dans le tableau 6.

La droite adiabatique passe par les points :

$$x = 0 \quad T = 430 \text{ °C}$$

$$x = 0,53 \quad T = 603 \text{ °C}$$

On trace le réseau d'isovitesses et la droite adiabatique (figure 12).

On peut en déduire les valeurs donnant $1/r$ en fonction de x (tableau 7).

La figure 11 représente la courbe $1/r$ en fonction de x . Dans le cadre d'une étude préliminaire, on peut calculer l'ordonnée moyenne qui vaut $0,376 \cdot 10^{-6}$.

L'aire de la courbe est donc : $0,53 \times 376 \cdot 10^{-3} = 199 \cdot 10^{-3} \text{ g cata.s.mol}^{-1} \text{ SO}_2$.

Le débit de SO_2 est de $2\,877,35 \text{ Nm}^3/\text{h}$ soit $35,7 \text{ mol/s}$.

La masse de catalyseur est donc : $199 \cdot 10^{-3} \times 35,7 \cdot 10^{-3} = 7\,114 \text{ kg}$.

Or, la masse volumique du catalyseur est de 600 kg/m^3 , d'où l'on déduit le volume : $7\,114/600 = 11,8 \text{ m}^3$ soit **39,3 L/t H_2SO_4 par jour**.

Tableau 6 – Valeurs permettant de tracer le réseau d'isovitesses du 1^{er} lit

$T = 631 \text{ °C}$ $P_{O_2} = 0,056 \text{ atm}$ $K_p = 6,33$ $k = 95 \cdot 10^{-6} (*)$		$T = 597 \text{ °C}$ $P_{O_2} = 0,050 \text{ atm}$ $K_p = 10,43$ $k = 86 \cdot 10^{-6} (*)$		$T = 559 \text{ °C}$ $P_{O_2} = 0,044 \text{ atm}$ $K_p = 19,04$ $k = 70 \cdot 10^{-6} (*)$	
x	$r \cdot 10^6 (*)$	x	$r \cdot 10^6 (*)$	x	$r \cdot 10^6 (*)$
0,1	15,90	0,1	12,87	0,1	9,23
0,2	10,34	0,2	7,81	0,2	6,13
0,3	7,45	0,3	6,34	0,3	4,65
0,4	5,23	0,4	4,84	0,4	3,67
0,5	2,95	0,5	3,51	0,5	2,88
		0,6	2,06	0,6	2,16
				0,7	1,33

$T = 508,5 \text{ °C}$ $P_{O_2} = 0,038 \text{ atm}$ $K_p = 46,14$ $k = 40 \cdot 10^{-6} (*)$		$T = 468 \text{ °C}$ $P_{O_2} = 0,035 \text{ atm}$ $K_p = 1101,56$ $k = 16 \cdot 10^{-6} (*)$		$T = 665 \text{ °C}$ $P_{O_2} = 0,062 \text{ atm}$ $K_p = 4,02$ $k = 104 \cdot 10^{-6} (*)$	
x	$r \cdot 10^6 (*)$	x	$r \cdot 10^6 (*)$	x	$r \cdot 10^6 (*)$
0,1	4,56	0,1	1,68	0,1	19,12
0,2	3,03	0,2	1,12	0,2	12,09
0,3	2,31	0,3	0,86	0,3	8,04
0,4	1,85	0,4	0,68	0,4	4,39
0,5	1,50	0,5	0,56		
0,6	1,21	0,6	0,45		
0,7	0,93	0,7	0,36		
0,8	0,61	0,8	0,26		
		0,9	0,14		

(*) k en $\text{mol SO}_2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ de catalyseur
 r en $\text{mol SO}_2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ de catalyseur

Tableau 7 – Valeurs de $1/r$ en fonction du taux de conversion en sortie du 1^{er} lit

x	r	$1/r$
0	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{+6}$
0,1	$2 \cdot 10^{-6}$	$0,5 \cdot 10^{+6}$
0,2	$2,6 \cdot 10^{-6}$	$0,38 \cdot 10^{+6}$
0,3	$3,3 \cdot 10^{-6}$	$0,30 \cdot 10^{+6}$
0,4	$3,9 \cdot 10^{-6}$	$0,26 \cdot 10^{+6}$
0,43	$4 \cdot 10^{-6}$	$0,25 \cdot 10^{+6}$
0,46	$4,1 \cdot 10^{-6}$	$0,24 \cdot 10^{+6}$
0,47	$4 \cdot 10^{-6}$	$0,25 \cdot 10^{+6}$
0,50	$3,51 \cdot 10^{-6}$	$0,28 \cdot 10^{+6}$
0,53	$3,30 \cdot 10^{-6}$	$0,30 \cdot 10^{+6}$

r en $\text{mol SO}_2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ de catalyseur.

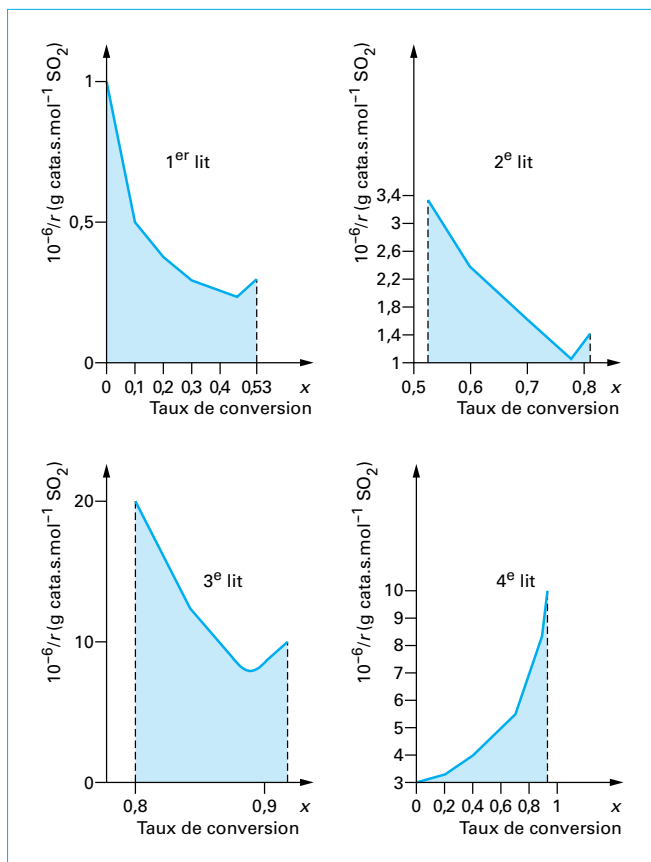
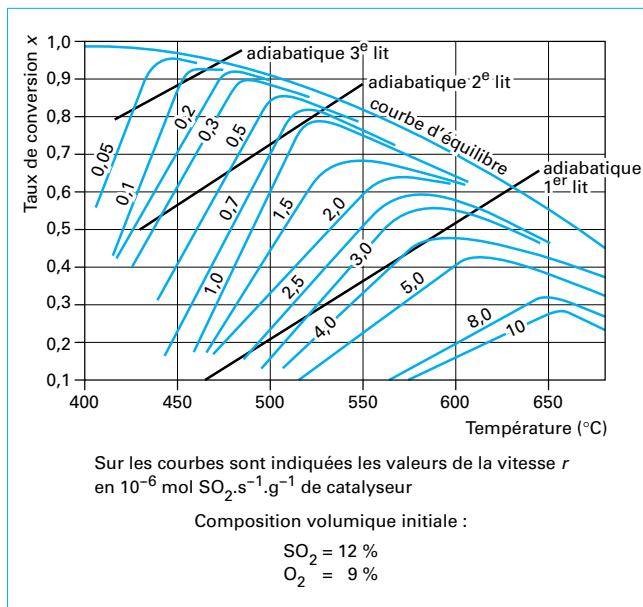
5.3.2.2 Deuxième lit

On trace l'adiabatique (figure 12) qui passe par les points :

$$x = 0,53 \quad T = 440 \text{ °C}$$

$$x = 0,81 \quad T = 528 \text{ °C}$$

Comme précédemment, on déduit de la figure 12 les valeurs données dans le tableau 8 et l'allure de la courbe $1/r$ en fonction de x (figure 11).


 Figure 11 – Allure des variations de $1/r$ en fonction de x

 Figure 12 – Courbes d'isovitesse et droites adiabatiques (1^{er}, 2^e et 3^e lits) dans le plan x, T

L'ordonnée moyenne vaut $1,89 \cdot 10^6$.

L'aire de la courbe est :

$$0,28 \times 1,89 \cdot 10^6 = 529,2 \cdot 10^3 \text{ g. cata.s.mol}^{-1} \text{ SO}_2$$

Le débit de SO_2 est de $1\,352,4 \text{ Nm}^3/\text{h}$ soit $16,77 \text{ mol/s}$.

 Tableau 8 – Valeurs de $1/r$ en fonction du taux de conversion en sortie du 2^e lit

x	r	$1/r$
0,53	$0,3 \cdot 10^{-6}$	$3,33 \cdot 10^6$
0,6	$0,41 \cdot 10^{-6}$	$2,44 \cdot 10^6$
0,7	$0,62 \cdot 10^{-6}$	$1,61 \cdot 10^6$
0,74	$0,7 \cdot 10^{-6}$	$1,43 \cdot 10^6$
0,775	$0,9 \cdot 10^{-6}$	$1,11 \cdot 10^6$
0,81	$0,7 \cdot 10^{-6}$	$1,43 \cdot 10^6$

r en $\text{mol SO}_2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ de catalyseur.

D'où la masse de catalyseur :

$$16,77 \times 529,2 = 8\,875 \text{ kg soit } 14,8 \text{ m}^3$$

c'est-à-dire **49,3 L/t H_2SO_4 par jour**.

5.3.2.3 Troisième lit

On trace l'adiabatique (figure 12) qui passe par les points :

$$x = 0,81 \quad T = 425^\circ\text{C}$$

$$x = 0,9165 \quad T = 465^\circ\text{C}$$

Le tableau 9 regroupe les valeurs de $1/r$ en fonction du taux de conversion.

On trace la courbe de $1/r$ en fonction de x (figure 11).

L'ordonnée moyenne vaut : $12,10 \cdot 10^6$.

L'aire de la courbe est :

$$0,1065 \times 12,10 \cdot 10^6 = 1\,288,65 \cdot 10^3 \text{ g cata.s.mol}^{-1} \text{ SO}_2$$

Le débit de SO_2 est de $546,7 \text{ Nm}^3/\text{h}$ soit $6,78 \text{ mol/s}$.

D'où la masse de catalyseur :

$$1\,288,65 \times 6,78 = 8\,736 \text{ kg soit } 14,6 \text{ m}^3$$

c'est-à-dire **48,6 L/t H_2SO_4 par jour**.

 Tableau 9 – Valeurs de $1/r$ en fonction du taux de conversion en sortie du 3^e lit

x	r	$1/r$
0,81	$0,05 \cdot 10^{-6}$	$20 \cdot 10^6$
0,85	$0,08 \cdot 10^{-6}$	$12,5 \cdot 10^6$
0,88	$0,1 \cdot 10^{-6}$	$10 \cdot 10^6$
0,89	$0,125 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^6$
0,9165	$0,1 \cdot 10^{-6}$	$10 \cdot 10^6$

r en $\text{mol SO}_2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ de catalyseur.

5.3.3 Volume de catalyseur pour le 4^e lit

Puisqu'il y a dilution entre le 3^e et le 4^e lit, il faut recalculer une nouvelle courbe d'équilibre (tableau 10) pour $a = 1,08 \%$ et $b = 5,6 \%$.

Il faut tracer le réseau des isovitesses. Les valeurs sont regroupées dans le tableau 11.

Tableau 10 – Température d'équilibre en fonction du taux de conversion pour un gaz de composition suivante : SO₂ : 1,08 % en volume et O₂ : 5,6 % en volume

x	T (°C)
0,5	659
0,8	563
0,9	516
0,95	477
0,96	466
0,97	452
0,98	433
0,993	390

Tableau 11 – Valeurs permettant de tracer le réseau des isovitesse pour le 4^e lit

T = 466 °C P _{O₂} = 0,05 atm K _p = 106,96 k = 14.10 ⁻⁶ (*)		T = 452 °C P _{O₂} = 0,05 atm K _p = 144 k = 8.10 ⁻⁶ (*)		T = 433 °C P _{O₂} = 0,05 atm K _p = 218,5 k = 3,2.10 ⁻⁶ (*)	
x	r.10 ⁶	x	r.10 ⁶	x	r.10 ⁶
0,1	2,10	0,1	1,20	0,1	0,48
0,2	1,40	0,2	0,80	0,2	0,32
0,3	1,07	0,3	0,60	0,3	0,24
0,4	0,86	0,4	0,49	0,4	0,20
0,5	0,70	0,5	0,40	0,5	0,16
0,6	0,57	0,6	0,33	0,6	0,13
0,7	0,46	0,7	0,26	0,7	0,105
0,8	0,38	0,8	0,20	0,8	0,08
0,9	0,25	0,9	0,12	0,9	0,05
0,95	0,03	0,95	0,06	0,95	0,03

(*) k en mol SO₂.s⁻¹.atm⁻¹.g⁻¹ de catalyseur.
r en mol SO₂.s⁻¹.g⁻¹ de catalyseur

Le rendement du 4^e lit est de 91,7 %. Le calcul du rendement est fait suivant la formule :

$$x = \frac{200(S-s)}{S(200-3s)}$$

où S est le pourcentage volumique de SO₂ à l'entrée du 4^e lit (ici S = 1,08 % et s celui de SO₂ à la sortie du 4^e lit (ici s = 0,091 %).

La droite adiabatique passe ainsi, par les points :

$$x = 0 \quad T = 425 \text{ °C}$$

$$x = 0,197 \quad T = 453 \text{ °C}$$

Les valeurs de 1/r en fonction de x sont regroupées dans le tableau 12.

On trace la courbe 1/r en fonction de x (figure 11).

L'ordonnée moyenne : 5,20.10⁺⁶.

Tableau 12 – Valeurs de 1/r en fonction du taux de conversion en sortie du 4^e lit

x	r	1/r
0	0,34.10 ⁻⁶	2,9.10 ⁺⁶
0,1	0,32.10 ⁻⁶	3,125.10 ⁺⁶
0,2	0,30.10 ⁻⁶	3,33.10 ⁺⁶
0,3	0,26.10 ⁻⁶	3,85.10 ⁺⁶
0,4	0,25.10 ⁻⁶	4.10 ⁺⁶
0,5	0,225.10 ⁻⁶	5,44.10 ⁺⁶
0,6	0,20.10 ⁻⁶	5.10 ⁺⁶
0,7	0,18.10 ⁻⁶	5,55.10 ⁺⁶
0,9	0,12.10 ⁻⁶	8,33.10 ⁺⁶
0,9165	0,10.10 ⁻⁶	10.10 ⁺⁶

r en mol.s⁻¹.g⁻¹ de catalyseur.

Le débit de SO₂ est de 240,3 Nm³/h soit 2,98 mol/s.

L'aire de la courbe est donc :

$$5,20.10^{+6} \times 0,9165 = 4\,765,8.10^{+3} \text{ g cata.s.mol}^{-1} \text{ SO}_2.$$

La masse de catalyseur est donc :

$$4\,765,8 \times 2,98 = 14\,202 \text{ kg soit } 23,7 \text{ m}^3$$

c'est-à-dire **79,3 L/t H₂SO₄ par jour**.

La quantité totale de catalyseur à installer est de **216,5 L/t H₂SO₄ par jour**.

5.4 Dimensionnement du réacteur

En prenant une vitesse de gaz en fût vide égale à 0,3 Nm³.m⁻².s⁻¹ (soit 1 080 Nm³.m⁻².h⁻¹), la section du réacteur est de :

$$23\,978/1\,080 = 22,2 \text{ m}^2.$$

Tous les convertisseurs sont cylindriques, le diamètre de l'appareil vaut :

$$D = \left(\frac{4 \times 22,2}{\pi} \right)^{1/2} = 5,3 \text{ m}$$

On peut ainsi déduire la hauteur de la masse catalytique ainsi que les pertes de charge (cf. figure 10) de chaque lit (tableau 13).

Tableau 13 – Hauteur des lits catalytiques et pertes de charge dans un réacteur produisant 300 t de H₂SO₄ par jour

	1 ^{er} lit	2 ^e lit	3 ^e lit	4 ^e lit
Volume du catalyseur (m ³)	11,8	14,8	14,6	23,7
Hauteur de masse..... (mm)	531	666	657	1 067
Pertes de charge (mm CE) (*)	40	40	48,6	79

(*) CE : colonne d'eau : 1 mm H₂O = 9,81 Pa

Calcul des réacteurs catalytiques

Production de trioxyde de soufre

Références bibliographiques

- [1] WEYCHERT (S.) et URBANEK (A.). – *Kinetic equations for the catalytic oxidation of sulfur dioxide*. Inter. Chem. Engng (USA) 9, n° 3, 1969, p. 396.
- [2] PACQUIEZ (P.). – *Évolution de la fabrication de l'acide sulfurique pendant les trente dernières années*. Industrie Chim. (F) mars 1960, août 1961, mars 1962, janv. 1963, fév. 1963, juil. 1963, nov. 1963.
- [3] KELLEY (K.K.). – US Bureau of Mines Bulletin. p. 477, 1948.
- [4] HORN (F.). – *Calcul des réacteurs adiabatiques à plusieurs compartiments*. Z. Elektrochem (D) 65, n° 3, mai 1961, p. 295-303.
- [5] PAYNTER (J.D.), DRANOFF (J.S.) et BANKOFF (S.G.). – *Suboptimal design of an SO₂ oxidation catalytic reactor*. Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop. vol. 10, n° 2, 1971.
- [6] MATROS (YU. SH.). – *Unsteady - state oxydation of sulphur dioxide for sulphuric acid production*. Sulphur n° 183, Mars-avril 1986.
- [7] MANN (R.), GARDNER (I.J.) et MORRIS (C.). – *Reactor dynamics and strategics for minimising SO₂ emissions during start-up of contact sulphuric acid plant*. Chem. Engng. Science, vol. 35, p. 185-192, 1980.
- [8] DUEKER (W.W.) et WEST (J.R.). – *The manufacture of sulfuric acid*. 1959, Robert E. Krieger Publishing.

Constructeurs. Fournisseurs

(liste non exhaustive)

Constructeurs d'unités de H₂SO₄ clés en main

Chemetics
<http://www.dow.com/hampshire/evans>
 Lurgi <http://www.lurgi.com>

Dimensionnement des réacteurs

BASF <http://www.basf.fr>
 Haldor Topsoe <http://www.haldortopsoe.com>

Producteurs de H₂SO₄

BASF <http://www.basf.fr>
 Elf Atochem (Atofina) <http://www.elf-atochem.com>
 Hydro-Agri
 Metal Europe
 Rhône-Poulenc <http://www.rhone-poulenc.com>
 Société chimique de la grande paroisse
 Vieille-Montagne

GAGNEZ DU TEMPS ET SÉCURISEZ VOS PROJETS EN UTILISANT UNE SOURCE ACTUALISÉE ET FIABLE

Techniques de l'Ingénieur propose la plus importante collection documentaire technique et scientifique en français !

Grâce à vos droits d'accès, retrouvez l'ensemble des **articles et fiches pratiques de votre offre**, **leurs compléments et mises à jour**, et bénéficiez des **services inclus**.



RÉDIGÉE ET VALIDÉE
PAR DES EXPERTS



MISE À JOUR
PERMANENTE



100 % COMPATIBLE
SUR TOUS SUPPORTS
NUMÉRIQUES



SERVICES INCLUS
DANS CHAQUE OFFRE

- + de 350 000 utilisateurs
- + de 10 000 articles de référence
- + de 80 offres
- 15 domaines d'expertise

- | | |
|---|---|
| ☐ Automatique - Robotique | ☐ Innovation |
| ☐ Biomédical - Pharma | ☐ Matériaux |
| ☐ Construction et travaux publics | ☐ Mécanique |
| ☐ Électronique - Photonique | ☐ Mesures - Analyses |
| ☐ Énergies | ☐ Procédés chimie - Bio - Agro |
| ☐ Environnement - Sécurité | ☐ Sciences fondamentales |
| ☐ Génie industriel | ☐ Technologies de l'information |
| ☐ Ingénierie des transports | |

**Pour des offres toujours plus adaptées à votre métier,
découvrez les offres dédiées à votre secteur d'activité**

Depuis plus de 70 ans, Techniques de l'Ingénieur est la source d'informations de référence des bureaux d'études, de la R&D et de l'innovation.

www.techniques-ingenieur.fr

CONTACT : Tél. : + 33 (0)1 53 35 20 20 - Fax : +33 (0)1 53 26 79 18 - E-mail : infos.clients@teching.com

LES AVANTAGES ET SERVICES compris dans les offres Techniques de l'Ingénieur

ACCÈS



Accès illimité aux articles en HTML

Enrichis et mis à jour pendant toute la durée de la souscription



Téléchargement des articles au format PDF

Pour un usage en toute liberté



Consultation sur tous les supports numériques

Des contenus optimisés pour ordinateurs, tablettes et mobiles

SERVICES ET OUTILS PRATIQUES



Questions aux experts*

Les meilleurs experts techniques et scientifiques vous répondent



Articles Découverte

La possibilité de consulter des articles en dehors de votre offre



Dictionnaire technique multilingue

45 000 termes en français, anglais, espagnol et allemand



Archives

Technologies anciennes et versions antérieures des articles



Impression à la demande

Commandez les éditions papier de vos ressources documentaires



Alertes actualisations

Recevez par email toutes les nouveautés de vos ressources documentaires

*Questions aux experts est un service réservé aux entreprises, non proposé dans les offres écoles, universités ou pour tout autre organisme de formation.

ILS NOUS FONT CONFIANCE



www.techniques-ingenieur.fr

CONTACT : Tél. : + 33 (0)1 53 35 20 20 - Fax : +33 (0)1 53 26 79 18 - E-mail : infos.clients@teching.com