



TECHNIQUES
DE L'INGÉNIEUR

Réf. : **J4020 V2**

Date de publication :
10 décembre 1993

Réacteurs chimiques - Technologie

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

par **Pierre TRAMBOUZE**

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

Réacteurs chimiques

Technologie

par **Pierre TRAMBOUZE**
*Ingénieur ENSCP (École Nationale Supérieure de Chimie de Paris)
Docteur ès Sciences Physiques
Directeur du Centre d'Études et de Développement Industriels
de l'Institut Français du Pétrole (IFP-Solaize)*

1. Généralités.....	J 4 020 - 2
1.1 Description	— 2
1.2 Principales caractéristiques d'une transformation chimique	— 2
1.3 Classification des réacteurs	— 2
1.4 Mode de description des divers types de réacteurs	— 6
2. Réacteurs monophasiques	— 6
2.1 Réacteur discontinu	— 6
2.2 Réacteur continu tubulaire.....	— 9
2.3 Réacteur continu parfaitement agité.....	— 9
2.4 Comparaison des divers types de réacteurs	— 10
3. Réacteurs à deux phases fluides	— 11
3.1 Transfert de matière avec réaction chimique.....	— 11
3.2 Réacteurs gaz-liquide	— 12
3.3 Réacteurs liquide-liquide	— 17
4. Réacteurs catalytiques. Mise en œuvre des catalyseurs	— 19
4.1 Principes directeurs	— 19
4.2 Techniques de mise en œuvre.....	— 19
4.3 Conception et dimensionnement	— 24
4.4 Comparaison des diverses techniques de mise en œuvre	— 26
5. Réacteurs pour la mise en œuvre des solides	— 28
6. Critères de choix	— 30
6.1 Fiabilité du fonctionnement.....	— 30
6.2 Souplesse de fonctionnement.....	— 30
6.3 Extrapolation.....	— 30
6.4 Conclusion.....	— 31
Pour en savoir plus.....	Doc. J 4 020

On appelle **réacteur** tout appareillage permettant de réaliser une réaction chimique ou biochimique, c'est-à-dire de transformer des espèces moléculaires en d'autres espèces moléculaires. Néanmoins, cette appellation est limitée aux cas où la transformation (ou conversion) est effectuée dans le but de **produire une ou plusieurs espèces chimiques** déterminées ou d'éliminer d'un mélange un ou plusieurs composés. Par contre, cette définition exclut les systèmes qui réalisent une réaction chimique à d'autres fins, par exemple la production d'énergie.

Parution : décembre 1993 - Ce document a été délivré pour le compte de 7200048087 - école normale supérieure de lyon // 140.77.2.118

Notations et Symboles		
Symbole	Unité	Définition
$\mathcal{A}$	m^{-1}	aire interfaciale
A_i		composé intervenant dans une réaction chimique
C_i	$\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$	concentration de l'espèce A_i
C_p	$\text{J} \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	capacité thermique molaire à pression constante
d, D	m	diamètre
$\mathcal{D}_{i, I}$	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	diffusivité moléculaire de l'espèce A_i dans la phase I
F_i	$\text{kmol} \cdot \text{s}^{-1}$	débit molaire de l'espèce A_i
g	m/s^2	accélération due à la pesanteur
G	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$	vitesse massique superficielle
ΔH_R	$\text{J} \cdot \text{kmol}^{-1}$	enthalpie de réaction
h	$\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$	coefficient local de transfert de chaleur
k	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	coefficient de transfert de matière
L	m	longueur de réacteur ou épaisseur de couche de catalyseur
$\mathcal{N}$	$\text{tr} \cdot \text{s}^{-1}$	vitesse de rotation d'agitateur
n_i	kmol	nombre de moles de l'espèce A_i
P_A	W	puissance d'agitation
P_T	W	puissance totale
Q, q	$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	débit-volume
t	s	temps
T	$^{\circ}\text{C}$ ou K	température
$u, \bar{u}$	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	vitesse linéaire (locale, moyenne)
U	$\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$	coefficient global de transfert de chaleur
V	m^3	volume
ε		fraction de volume occupée par une phase ou rétention
θ	s	temps de séjour moyen
λ	$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	conductivité thermique
μ	$\text{Pa} \cdot \text{s}$	viscosité dynamique
ν_i		coefficient stœchiométrique relatif au composé A_i
ξ	kmol ou $\text{kmol} \cdot \text{s}^{-1}$	avancement molaire d'une réaction
ρ	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	masse volumique
Φ_A	m	diamètre de l'agitateur
Φ_T	m	diamètre du tube
Ω	m^2	surface d'échange thermique

Liste des Indices	
B	relatif au lit catalytique ou au garnissage
C	relatif à la phase continue
D	relatif à la phase discontinue
E	dans les conditions d'engorgement
G	relatif à la phase gazeuse
L	relatif à la phase liquide
m	valeur moyenne
M	relatif au mélange
p	relatif à une particule (grain de catalyseur) ou à la paroi
s	superficielle (vitesse)
S	relatif au solide

1. Généralités

1.1 Description

Le réacteur constitue le cœur des unités de fabrications chimiques, rencontrées aussi bien dans les raffineries ou les complexes métallurgiques que dans les usines chimiques ou parachimiques. Dans de telles unités industrielles, le réacteur est généralement entouré d'appareillages, placés en amont et en aval, permettant les traitements physiques des matières premières et des produits de la réaction. Par ailleurs, on trouve également des réacteurs dans les installations de lutte contre la pollution pour épurer, par voie chimique, un certain nombre d'effluents (gaz de combustion, eaux résiduelles).

Si, visitant diverses usines réalisant des fabrications chimiques variées, on s'attache à repérer les appareillages dans lesquels s'opèrent précisément les transformations chimiques, on peut être surpris par la variété des formes et des dimensions de ces derniers. En effet, on rencontre ainsi des fours, des chaudières, des bacs, des colonnes, des ballons, des mélangeurs, des fours tournants, des hauts-fourneaux ou de simples tubes. Aussi, à première vue, pourrait-on être tenté de considérer toute tentative de classification des réacteurs chimiques comme illusoire et de penser que chaque appareillage rencontré en pratique constitue un cas particulier.

Tous ces appareils ont cependant en commun le fait que leur fonction est de réaliser une transformation chimique. Donc, en se référant aux caractéristiques principales d'une réaction chimique, on devrait être capable de définir un certain nombre de critères qui serviront de base à une classification. En effet, toute analyse systématique du fonctionnement de ces appareils ne pourra être faite qu'après les avoir classés en un certain nombre de types bien caractérisés et auxquels les appareillages industriels pourront être identifiés.

1.2 Principales caractéristiques d'une transformation chimique

Sans entrer dans le détail, pour une transformation chimique, les principales caractéristiques à retenir sont :

- les espèces chimiques mises en jeu, les relations stœchiométriques et le **chemin réactionnel**. Pour chacun, la thermodynamique est en mesure de nous préciser les limites au-delà desquelles la transformation n'est pas possible (notion d'équilibre), ainsi que l'effet thermique qui est associé à la transformation (chaleur de réaction) ;
- la **nature des phases** en présence durant la transformation chimique, avec indication de la *localisation* des réactions ;
- le **mode d'activation** des réactions (le plus souvent thermique, catalytique ou par radiation). Dans le cas d'utilisation d'un catalyseur hétérogène, ce dernier aura déjà dû être pris en compte lors de l'examen de la caractéristique précédente (phases en présence). Dans ce qui suit, nous ne considérerons que les cas correspondant à une activation soit thermique, soit catalytique, l'activation par radiation (photochimique) n'étant pas prise en compte ;
- la **cinétique formelle** associée au chemin réactionnel défini précédemment ; il s'agit d'expressions mathématiques traduisant les lois de vitesse des diverses réactions.

1.3 Classification des réacteurs

■ Parmi toutes ces caractéristiques, nous retiendrons en priorité, pour servir de base à notre classification, celle qui est la plus apparente à l'échelle macroscopique, à savoir la nature des phases en présence. De ce fait, on fera une première distinction entre divers cas.

● **Systèmes monophasiques** : le milieu réactionnel est alors constitué par une phase gazeuse ou une phase liquide.

● **Systèmes polyphasiques** ou hétérogènes : on peut ainsi rencontrer les combinaisons suivantes :

- gaz + liquide ;
- liquide + liquide ;
- gaz + solide ;
- liquide + solide ;
- gaz + liquide + solide ;
- fluides + solides.

À ce stade, on sera amené à faire la distinction entre les cas où le solide mis en jeu sert de *catalyseur* et ne prend donc pas part à la réaction, et ceux où les solides présents prennent part à la transformation et sont de ce fait soit des *réactifs*, soit des *produits* de la transformation.

■ Un second critère pour notre classification sera en quelque sorte fixé par les exigences pratiques de l'exploitation du processus chimique. Ainsi, on a le choix entre un mode de fonctionnement **discontinu** et une opération réalisée en **continu**.

Travailler *en discontinu* (figure 1) signifie charger le ou les réactifs dans le réacteur adéquat et laisser la transformation chimique se dérouler dans le temps. On qualifie parfois ces appareils de *systèmes fermés*, car durant le laps de temps pendant lequel la réaction se déroule il n'y a pas de flux de matière entrant ou sortant du système.

Par opposition, les appareillages fonctionnant *en continu*, qualifiés de *systèmes ouverts*, sont dotés d'une ou plusieurs entrées pour introduire les réactifs, et d'une ou plusieurs sorties par lesquelles les produits de la transformation sont évacués.

Une variante du système discontinu est réalisée lorsqu'une partie des réactifs est introduite tout au long de l'opération, le déchargement des produits se faisant, là encore, à la fin de l'opération. On qualifie ce mode d'opération de **semi-continu** (figure 2).

On trouve également des cas où les réactifs étant chargés au début de l'opération, certains produits de la réaction sont progressivement éliminés, tandis que la transformation se déroule.

D'une manière plus générale, on peut caractériser les deux modes d'opération définis ci-dessus par le fait que le système discontinu opère d'une manière *non stationnaire*, alors que le système continu est généralement conçu pour travailler en régime *stationnaire*.

Dans le cas de systèmes polyphasiques, il n'est pas exclu d'avoir une phase prisonnière à l'intérieur du réacteur (donc mise en œuvre en discontinu), alors qu'une autre phase alimente le réacteur et en est éliminée en continu. Le processus est alors qualifié de continu ou discontinu en se référant à la phase contenant le réactif principal. Ainsi, une hydrogénation en phase liquide, pour laquelle le liquide contenant l'espèce à hydrogéner reste dans le réacteur durant toute l'opération alors qu'une alimentation continue d'hydrogène est assurée, est qualifiée de *discontinue* (exemple : hydrogénation des huiles végétales). De la même manière, un réacteur catalytique à lit fixe sera classé dans la catégorie des appareils continus, quoique le catalyseur reste prisonnier dans le réacteur.

■ Dès l'instant où l'on considère une opération continue, on a à l'intérieur du réacteur un cheminement des diverses phases, de leurs points d'entrée à leurs points de sortie. Cet écoulement interne peut revêtir diverses formes qui dépendent évidemment de la structure de l'appareillage. On est ainsi amené à définir des types d'écoulement bien caractérisés, auxquels les cas rencontrés en pratique sont ensuite comparés et parfois identifiés. Ces écoulements types, qui peuvent être qualifiés de *modèles idéaux*, sont de deux sortes (figure 3) :

- l'écoulement de type **piston**, tel que celui qui est réalisé lorsque l'on fait circuler à grande vitesse un fluide peu visqueux dans un tube ;
- l'écoulement à travers un récipient **parfaitement agité**.

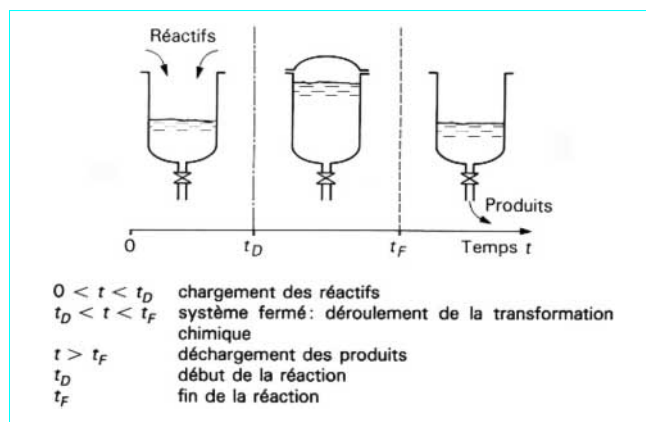


Figure 1 – Opération discontinue : différentes phases.

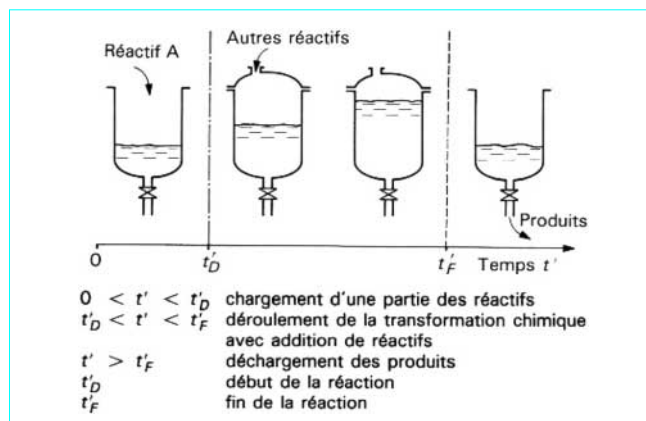


Figure 2 – Opération semi-continue : différentes phases

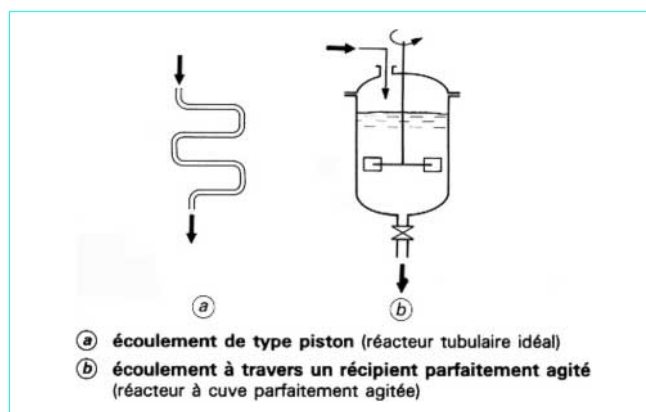


Figure 3 – Opération continue : modèles idéaux d'écoulement d'une phase à travers un appareillage

Ces deux modèles d'écoulement, très dissemblables au niveau de la structure, influent de manières notablement différentes sur le déroulement d'une transformation chimique à l'intérieur de l'appareillage. On peut en effet imaginer l'évolution d'une espèce chimique entrant dans chacun de ces réacteurs modèles de la façon suivante.

- Dans le cas du **réacteur tubulaire**, l'espèce chimique progresse en même temps que son environnement tout au long du tube en se transformant progressivement. On conçoit donc que s'établisse un profil, continu et décroissant, de concentration du réactif considéré entre l'entrée et la sortie du réacteur. C'est ainsi que ce type de réacteur est parfois qualifié de réacteur à *gradient de concentrations*.

- Dans le cas d'une **cuve parfaitement agitée**, au contraire, le réactif entrant dans le réacteur se trouve brusquement plongé dans un environnement (milieu réactionnel) qui a une composition identique à celle du flux sortant du réacteur. Au niveau de l'entrée du réacteur, on a donc une discontinuité des concentrations dans le flux entrant, alors que, dans l'ensemble du milieu réactionnel contenu dans le réacteur, les concentrations des diverses espèces chimiques sont *uniformes*.

- Un cas intermédiaire entre ces deux modèles idéaux est ce que l'on appelle le **réacteur étagé**, constitué par une série de zones parfaitement agitées. Au lieu d'avoir une brusque discontinuité des concentrations à l'entrée du réacteur, on a une série de discontinuités moindres à l'entrée de chacune des zones parfaitement agitées.

On retiendra donc, pour notre classification, les modèles définis précédemment :

- **discontinu** (avec la variante semi-continue) ;
- **continus** :
 - tubulaire,
 - parfaitement agité,
 - étagé.

La différenciation au niveau de l'évolution des concentrations dans ces divers types de réacteurs est schématisée sur la figure 4, en se référant à un système monophasique, pour une réaction $A_1 + A_2 \rightarrow A_3$.

En pratique, il est certain que les appareillages rencontrés n'ont pas toutes les caractéristiques de ces modèles idéaux mais, dans la mesure où ils s'en rapprochent suffisamment, l'analyse de leur fonctionnement est faite sur la base du modèle idéal, en apportant des termes correctifs si nécessaire. On parle donc de réacteurs du type *tubulaire*, ou du type *parfaitement agité*, suivant le modèle idéal retenu comme première approximation.

Dès l'instant où l'on a plusieurs phases qui circulent dans un réacteur, on doit assurer un contact adéquat entre ces phases. En effet, cette mise en contact des phases permet le transfert des espèces chimiques, sans lequel la réaction ne saurait avoir lieu. Ainsi, le ou les réactifs doivent parvenir dans la phase réactionnelle et, de la même façon, certains produits de la réaction doivent souvent être éliminés de cette même phase réactionnelle. On retrouve donc, lorsque l'on analyse le fonctionnement de tels réacteurs, des notions utilisées lors de l'étude des appareillages effectuant des séparations physiques par transfert de matière entre phases, à savoir l'*aire interfaciale* entre deux phases et le *coefficient de transfert de matière* associé à cette interface.

De la même façon que pour les appareils de séparation, on a le choix entre divers modes de circulation des phases : à *courants parallèles* (ou *cocourant*), à *courants croisés* ou à *contre-courant*. Si ce dernier mode de circulation est souvent celui qui est retenu, les autres solutions ne sont pas à exclure *a priori*. En effet le rôle primordial joué par la transformation chimique fait que l'arrangement à contre-courant n'est plus forcément optimal comme dans le cas d'un processus purement physique. C'est pour cette raison aussi que la **rétenion de chaque phase** (fraction de volume occupée), en particulier celle de la phase réactionnelle, se révèle être un paramètre important lors de l'étude d'un réacteur polyphasique.

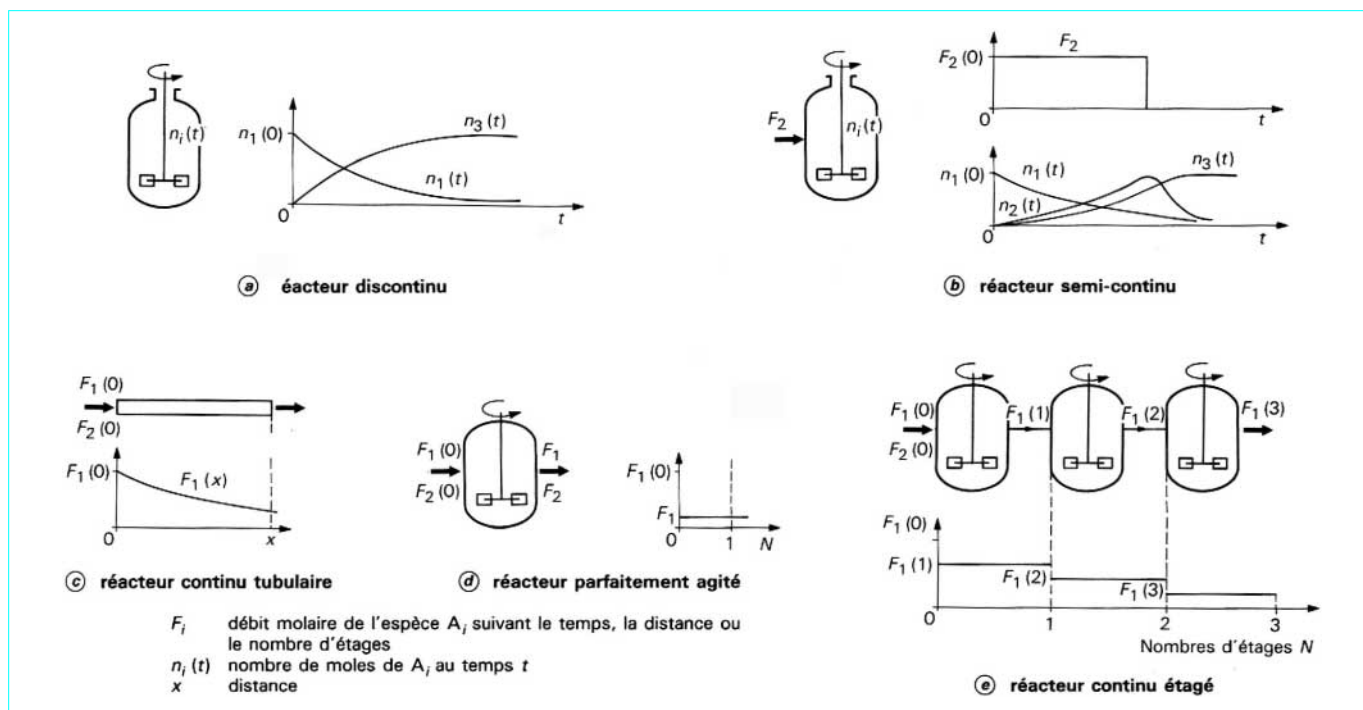


Figure 4 – Différents types de réacteurs : évolution des concentrations

Il faut enfin remarquer que, pour les systèmes polyphasiques, le type d'écoulement associé à chacune des phases n'est pas forcément le même pour toutes. On peut ainsi imaginer un système gaz-liquide, pour lequel la phase liquide serait parfaitement agitée alors que la phase gazeuse aurait un écoulement de type tubulaire (cas d'un fermenteur par exemple).

■ Une autre caractéristique de la réaction a souvent une influence décisive sur la structure du réacteur et sur son aspect extérieur : l'effet thermique inévitablement lié à toute transformation chimique. Nombre de réactions pratiquées industriellement ont des chaleurs de réaction considérables, que ce soient des réactions *exothermiques* ou *endothermiques*. Pour ces cas, le réacteur doit être doté de **surfaces d'échange thermique** capables de transférer la chaleur correspondante dans le sens convenable.

On distingue souvent les deux cas particuliers suivants :

- celui du réacteur **isotherme** ;
- celui du réacteur **adiabatique**.

Le premier cas est réalisé *ipso facto* si l'on utilise un réacteur continu parfaitement agité en régime stationnaire, alors que c'est un cas limite idéal dès lors que l'on considère un réacteur du type tubulaire. Là encore, l'assimilation d'un cas pratique à un réacteur tubulaire idéal et isotherme peut parfois constituer une approximation acceptable.

Le réacteur adiabatique, souvent rencontré industriellement, constitue par contre simplement un cas particulier du cas général correspondant à une surface d'échange nulle. On peut noter que des différenciations d'apparence, que nous avons signalées au début de ce paragraphe, ont assez souvent pour origine la *localisation de la surface d'échange thermique*. En effet, on peut réaliser l'échange thermique :

- à l'intérieur du réacteur ;
- à travers les parois du réacteur ;
- à l'extérieur du réacteur.

Si, de plus, on prend en compte le niveau de température auquel cet échange a lieu, on aboutit à des appareillages très variés, dans lesquels l'échange peut se faire, par exemple, par radiation d'une flamme vers le tube réactionnel, par circulation d'un fluide caloporteur dans un échangeur interne ou par circulation du milieu réactionnel dans un échangeur externe dont la taille peut largement excéder celle du réacteur proprement dit. C'est ainsi que l'on aboutit à des réacteurs ayant l'apparence de fours, de ballons-tampons ou d'échangeurs thermiques.

À partir des critères que l'on vient d'évoquer, il est possible de dresser une classification des divers réacteurs rencontrés en pratique (tableau 1). Les deux caractéristiques principales qui ont été retenues sont donc :

- la **nature des phases en présence** ;
- le **mode d'opération du réacteur**.

Lors de la description détaillée de ces divers types de réacteurs, nous introduirons, bien sûr, des différenciations complémentaires qui seront liées, par exemple, aux sens relatifs d'écoulement des phases ou aux phénomènes de transfert de matière et de chaleur. Néanmoins, pour chacun des critères de classement retenus, nous retrouverons des notions générales s'appliquant respectivement à tous les cas d'une ligne du tableau 1 ou à tous ceux d'une colonne.

Nous avons, par ailleurs, indiqué dans ce tableau quelques cas pratiques particulièrement représentatifs des divers types de réacteurs, de manière à donner, dès maintenant, une première idée du caractère concret de cette classification.

Il est certain qu'en présence d'un appareillage industriel particulier on peut hésiter pour trouver sa place exacte dans le tableau 1. On a déjà signalé des cas où le réacteur peut être du type tubulaire pour une phase et parfaitement agité pour une autre phase. Face à de telles situations, le caractère dominant est cependant souvent facile à déceler en se référant à la phase réactionnelle ou à celle contenant les réactifs et/ou les produits principaux.

Tableau 1 – Classification des réacteurs avec indication de la fréquence d'utilisation et exemples d'applications

Phases en présence		Mode d'opération			
		Discontinu	Continu		
			Tubulaire	Étagé	Parfaitement agité
Une seule phase fluide	Gaz	(1)	(3) Vapocraquage	(1)	(1)
	Liquide	(3) Polymérisation	(2) Production d'urée	(2) Polymérisation	(3) Estérification
Deux phases fluides	Gaz + liquide	(3) Fermentation	(3) Absorption de polluants	(2) Oxydations d'hydrocarbures	(3) Traitement biologique d'eaux
	Liquide + liquide	(2) Sulfonation d'aromatiques	(2) Hydrolyse d'esters	(2) Polymérisation en émulsion	(2) Nitration d'aromatiques
Fluides + solide catalyseur		(3) Hydrogénations	(3) Lit fixe (1) Lit mobile Reformage	(1) Lit fluide à étages	(3) Lit fluide Cracking catalytique
Fluides + solides		(2) Régénération de catalyseurs	(2) Lit mobile Haut fourneau	(2) Lit fluide Grillage de minerais	(2) Combustion en lit fluidisé

Fréquence d'utilisation :
(1) plus rarement rencontré ;
(2) souvent rencontré ;
(3) réalisation préférée.

Il existe néanmoins quelques réacteurs avec des caractéristiques particulières, non assimilables aux critères retenus pour la classification. Nous voulons évoquer ici, plus spécialement, le cas de systèmes dans lesquels les réactions réalisées sont si rapides qu'elles se déroulent complètement pendant la phase initiale de mélange des réactifs. À titre d'exemple, on peut citer certains processus de combustion en phase gazeuse. Dans la description faite des systèmes tubulaires, il est implicitement supposé que les réactifs d'une phase sont mélangés avant l'entrée dans le réacteur. Par contre, dans un réacteur parfaitement agité, le mélange des réactifs est supposé se faire avec l'ensemble du milieu réactionnel contenu dans le réacteur. Pour une réaction très rapide, on tendrait donc vers un appareillage très réduit en volume, correspondant à un mélangeur en ligne dans la version tubulaire et à un volume agité très réduit dans la version parfaitement agitée. On voit que, dans ce cas particulier, les deux technologies tendent à se confondre en un cas limite, qui devra être traité à part.

1.4 Mode de description des divers types de réacteurs

Nous allons décrire les principaux réacteurs utilisés industriellement en les considérant dans l'ordre indiqué dans le tableau 1 (ligne par ligne). Notre présentation tendra à être pratique, en soulignant les principes aussi bien que les détails importants, soit pour concevoir un réacteur à construire, soit pour exploiter au mieux un appareillage existant.

Nous ne reviendrons cependant pas ici sur des principes généraux présentés dans l'article *Réacteurs chimiques. Principes* [J 4 010]. En particulier, nous supposerons connues les données relatives à la transformation chimique à réaliser ; de plus, le calcul du volume de l'appareillage, basé sur l'exploitation des équations traduisant les cinétiques chimiques et physiques, ne sera pas repris ici. Par contre, chaque fois que cela sera possible, nous donnerons des indications précises utiles pour déterminer les dimensions géométriques du réacteur.

2. Réacteurs monophasiques

Conformément à notre classification (§ 1.3), nous distinguerons les trois types de réacteurs : discontinu, continu tubulaire et continu parfaitement agité (le réacteur étagé étant constitué d'une succession d'étages parfaitement agités).

2.1 Réacteur discontinu

■ C'est l'appareillage le plus simple que l'on puisse envisager pour réaliser une transformation chimique. Il consiste en un récipient dans lequel les réactifs sont introduits au début de l'opération ; après mise en conditions de température et de pression, la transformation se déroule jusqu'à l'obtention du taux de conversion désiré.

On peut donc schématiser cet appareillage (figure 5a), les éléments essentiels étant :

- un récipient capable de contenir un volume V de fluide réactionnel ;
- une surface utilisable pour l'échange thermique ;
- un système d'agitation pour mélanger, si nécessaire, les réactifs au début de l'opération et faciliter le transfert thermique avec la surface d'échange.

Ainsi décrit, cet appareil apparaît bien adapté pour réaliser une réaction en phase liquide, mais difficilement applicable au cas d'une phase gazeuse.

■ D'une manière générale, le fonctionnement d'un réacteur discontinu peut être divisé en **cinq phases successives** plus ou moins distinctes :

1. chargement des réactifs dans le réacteur (jusqu'au temps t_1) ;
2. mise en conditions de température et de pression (de t_1 à t_2) ;
3. phase de réaction proprement dite (de t_2 à t_3) ;
4. retour aux conditions normales de température et de pression (de t_3 à t_4) ;
5. vidange du réacteur (de t_4 à t_5).

La **durée totale** de ces opérations est donc la somme des temps nécessaires pour réaliser chacune de ces étapes. Les étapes 1 et 5 sont bien identifiées et distinctes ; leurs durées sont déterminées compte tenu des dispositifs mis en œuvre pour faire écouler le milieu réactionnel vers le réacteur ou à partir du réacteur ; on peut, pour cela, mettre en œuvre des pompes, des dispositifs d'écoulement par gravité ou tout autre système capable de véhiculer des fluides.

En première approximation, on peut dire que les temps de remplissage t_1 et de vidange t_5 seront proportionnels au volume V de phase réactionnelle dans le réacteur :

$$t_1 = V/q_c \text{ et } t_5 = V/q_v$$

avec q_c et q_v débits-volumes moyens réalisés lors du chargement et de la vidange du réacteur

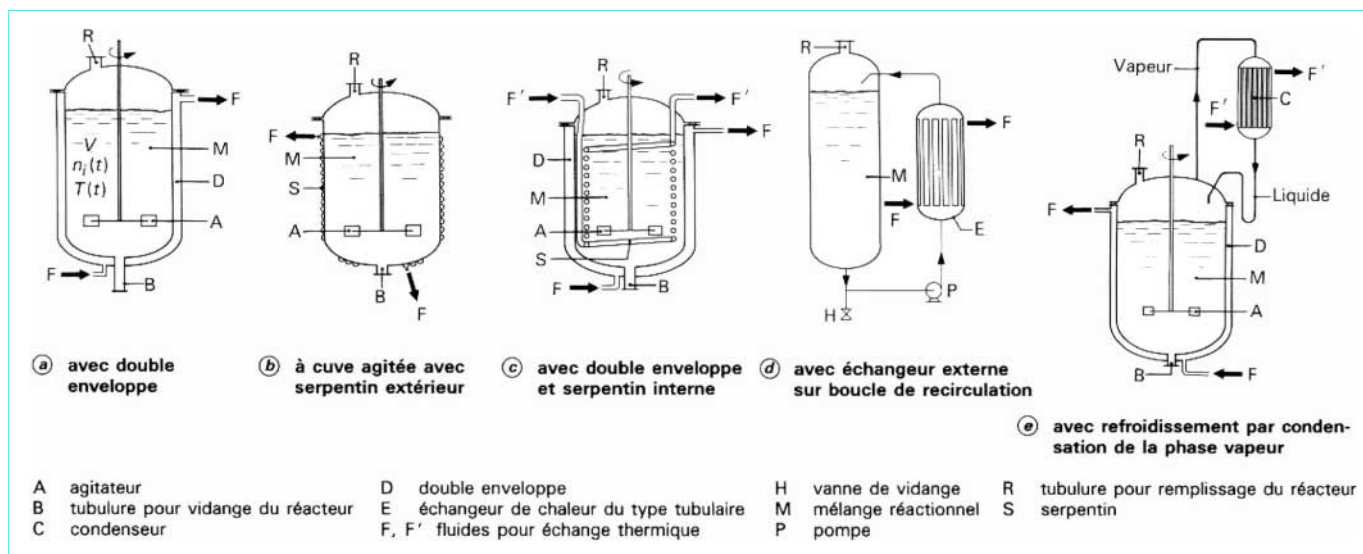


Figure 5 - Réacteurs monophasiques continus

Par contre, les étapes 2, 3 et 4 ne sont généralement pas distinctes, mais, au contraire, s'opèrent avec un chevauchement plus ou moins important. Pour les décrire, il faudra utiliser les équations traduisant les bilans molaires des réactifs et le bilan énergétique global.

Dans certains cas (polymérisation, par exemple), il faut ajouter aux cinq phases citées ci-dessus une sixième étape réservée au nettoyage du réacteur (durée t_6).

■ Comme nous l'avons dit, l'appareillage nécessaire pour réaliser une réaction en discontinu est relativement simple ; il doit cependant comporter les divers éléments ci-après.

— **Un récipient** capable de contenir le volume V de fluide à traiter et, ce, aux conditions de température et de pression correspondant aux exigences de la réaction.

Le volume utile V du réacteur est calculé (en m^3) sur la base de la production à assurer et du nombre d'opérations N qu'il est possible de réaliser par jour :

$$\text{production journalière du composé } A_i \text{ (en kg/j)} = N C_{if} M_i V$$

avec C_{if} (kmol/ m^3) concentration du composé A_i à la fin de l'opération,
 M_i (kg/kmol) masse molaire du composé A_i .

— **Une surface d'échange de chaleur** suffisante pour apporter ou évacuer la chaleur absorbée ou générée par la réaction. Cette surface d'échange peut être localisée à l'intérieur du réacteur (serpentin, plaques), à l'extérieur (échangeur classique sur la phase liquide ou condenseur sur la phase vapeur) ou constituer la paroi du réacteur (double enveloppe, en anglais : *jacket*). Ces divers systèmes peuvent parfois être utilisés simultanément.

La surface d'échange de chaleur (Ω) est choisie de telle sorte que l'apport ou l'élimination de chaleur puisse être réalisé à tout instant. La *capacité d'échange* W (en watts) peut être calculée au moyen d'une formule classique :

$$W = U \Omega (T_{mf} - T)$$

($W > 0$ si de la chaleur est fournie au système) ;

avec T température du milieu réactionnel,
 T_{mf} température moyenne du fluide pour échange thermique,
 U (en $W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$) coefficient global d'échange thermique.

— **Un système d'agitation** servant à la fois à mélanger les réactifs au début de l'opération et ensuite à promouvoir l'échange de chaleur. On peut ainsi utiliser soit un *agitateur rotatif* lorsque la surface d'échange de chaleur est intégrée au réacteur, soit une *pompe de circulation externe* dans les cas où l'échange de chaleur se fait à l'extérieur du réacteur. Dans quelques cas particuliers, les deux systèmes peuvent être mis en œuvre simultanément.

Quelques-uns des systèmes le plus souvent rencontrés en pratique sont schématisés sur la figure 5.

■ En ce qui concerne le réacteur lui-même, il a souvent une forme cylindrique verticale avec fond elliptique. Sa construction est telle qu'il pourra résister au vide et/ou à une certaine pression interne. Le matériau retenu pour le réaliser est souvent sélectionné en vue d'utilisations variées ; à ce titre, l'acier vitrifié constitue une solution particulièrement intéressante du fait de sa résistance à la corrosion

et de sa facilité de nettoyage. Le tableau 2 indique les caractéristiques principales de quelques réacteurs standards vendus dans le commerce [Doc. J 4 020].

■ En ce qui concerne l'échange de chaleur, si la double enveloppe (figure 5a) est relativement simple à réaliser, elle est cependant limitée en surface d'échange (de $2,5 m^2$ par m^3 pour des petits réacteurs, à $1,5 m^2$ par m^3 pour des réacteurs de $35 m^3$). Par ailleurs, le coefficient global de transfert de chaleur obtenu avec une double enveloppe est relativement faible (de 60 à $350 W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$). Pour cette raison, on remplace souvent la double enveloppe par un serpentin constitué par un demi-tube enroulé à spires jointives à l'extérieur et soudé sur la paroi du réacteur (figure 5b).

Un serpentin ou des plaques à l'intérieur du réacteur permettent aussi d'obtenir de relativement bons coefficients de transfert de chaleur (700 à $800 W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$), mais leur surface d'échange est limitée et leur présence peut gêner l'action de l'agitateur (figure 5c).

L'échangeur externe, qu'il soit inclus dans une boucle de recirculation du liquide (figure 5d) ou qu'il opère en tant que condenseur sur la phase vapeur (figure 5e), est le seul système permettant d'avoir une surface d'échange élevée comme le nécessitent les réactions fortement exothermiques (polymérisations par exemple).

On trouve dans les références [1] [2] de la fiche documentaire [Doc. J 4 020] des corrélations qui permettent de calculer les coefficients d'échange de chaleur qui sont à attendre pour les systèmes rencontrés le plus fréquemment en pratique.

Il faut cependant se souvenir que le coefficient global d'échange U prend en compte trois composantes qui correspondent respectivement aux trois résistances au transfert thermique localisées à l'intérieur du réacteur ($1/h_{int}$), à travers la paroi ($1/h_p$) et du côté du fluide caloporteur ($1/h_{ext}$) :

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_{int}} + \frac{1}{h_p} + \frac{1}{h_{ext}}$$

h_{int} dépend de la nature du fluide réactionnel (en particulier de sa viscosité) et de la turbulence au voisinage de la paroi ; une vitesse linéaire élevée, telle que celle qu'il est possible de provoquer dans les systèmes à recirculation externe (figure 5d), permet de réduire cette résistance au transfert thermique.

h_p dépend de l'épaisseur de la paroi (e) et de sa nature (conductivité thermique λ_p) :

$$h_p = \lambda_p / e$$

La présence de revêtements de protection contre la corrosion (verre, plastique) tend à diminuer h_p .

h_{ext} et h_{int} dépendent de l'écoulement du fluide au voisinage de la paroi. Il faut se souvenir que, si le transfert se fait avec changement d'état (condensation d'une vapeur par exemple), le coefficient de film ($1/h_{ext}$ ou $1/h_{int}$) peut être notablement plus important que dans le cas où l'on a simplement circulation du fluide sans changement d'état. C'est pourquoi, très souvent, le chauffage d'un réacteur se fera par condensation d'une vapeur dans la double enveloppe ou dans un serpentin. C'est ce qui explique aussi que l'agencement indiqué sur la figure 5e conduise à des capacités d'échange très intéressantes.

Nota : le lecteur pourra se reporter utilement dans ce traité, à l'article *Transferts de chaleur* [J 1 080] et à ceux de la rubrique *Agitation et mélange de phases*.

Tableau 2 – Caractéristiques de réacteurs standards en acier vitrifié

Capacité.....(m^3)	1	4	6,3	8	10	16	20	25	32	40
Diamètre.....(m)	1,2	1,8	2,0	2,2	2,4	2,6	2,8	3,0	3,4	3,4
Hauteur utile.....(m)	1,2	2,0	2,5	3,0	3,18	4,08	4,38	4,75	4,87	5,79
Surface d'échange.....(m^2)	4,6	11,7	15,6	18	20,7	29,5	34	39,5	45,4	55,2
Pression de service : 0 à 0,7 MPa.										
Température de service : - 20 à 250 °C.										

Pour le chauffage et le refroidissement du réacteur, on peut utiliser de l'eau, de la vapeur ou un fluide caloporteur adapté au domaine de température envisagé.

■ Il faut noter que, dans le temps total nécessaire pour réaliser une opération en discontinu, les temps t_2 et t_4 correspondant au chauffage et au refroidissement du mélange réactionnel sont souvent considérables (plusieurs heures chacun). Ces temps peuvent d'ailleurs être calculés en première approximation au moyen des formules suivantes :

$$t_2 = \frac{\sum n_{i0} C_{pi} + m c}{U_c \Omega} \ln \left(\frac{T_{Fc} - T_0}{T_{Fc} - T_R} \right)$$

$$t_4 = \frac{\sum n_{i0} C_{pi} + m c}{U_r \Omega} \ln \left(\frac{T_R - T_{Fr}}{T_R - T_{Fr}} \right)$$

avec C_{pi}	capacité thermique molaire, à pression constante de l'espèce A_i ,
c	capacité thermique massique moyenne se rapportant à m ,
m	masse de la partie du réacteur et de ses accessoires soumise au chauffage,
n_{i0}	nombre initial de moles de l'espèce A_i ,
T_{Fc}	température moyenne du fluide utilisé pour le chauffage,
T_{Fr}	température moyenne du fluide utilisé pour le refroidissement,
T_R	température à laquelle on désire réaliser la réaction,
T_0 et T_f	températures du milieu réactionnel en début et en fin d'opération,
U_c et U_r	coefficients globaux d'échange thermique pris en valeurs moyennes durant les phases d'échauffement et de refroidissement.

Dans une cuve agitée (telle que celle de la figure 5a), Ω/V est voisin de $2 \text{ m}^2/\text{m}^3$ alors que U peut être de l'ordre de $350 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$; dans ce cas, t_2 et t_4 sont donc de l'ordre de 1 à 3 h, soit au total 2 à 6 h utilisées uniquement pour les transferts thermiques.

Le calcul de U nécessite en particulier de connaître le coefficient de transfert dans le film sur la surface interne de la cuve (h_{int}). On trouve dans la littérature des corrélations pour estimer h_{int} [1], par exemple :

$$\left(\frac{h_{\text{int}} D}{\lambda} \right) \left(\frac{\mu_s}{\mu} \right)^{0,14} = a \left(\frac{\Phi_A^2 N \rho}{\mu} \right)^b \left(\frac{C_p \mu}{\lambda} \right)^{0,33}$$

avec μ (en $\text{Pa} \cdot \text{s}$)	viscosité dynamique du fluide,
μ_s (en $\text{Pa} \cdot \text{s}$)	viscosité du fluide au contact de la surface de la cuve,
D (en m)	diamètre intérieur de la cuve,
Φ_A (en m)	diamètre de l'agitateur,
N (en $\text{tr} \cdot \text{s}^{-1}$)	vitesse de rotation de l'agitateur,
ρ (en kg/m^3)	masse volumique du fluide.

Pour une cuve munie de baffles et agitée au moyen d'une turbine à six pales planes, les coefficients a et b ont les valeurs ci-après selon la valeur du nombre de Reynolds :

- $a = 0,54$ pour $Re < 400$ et $a = 0,74$ pour $Re > 400$,
- $b = 0,67$.

Dans le cas de cuves en acier vitrifié, il ne faut pas oublier de tenir compte de l'épaisseur de verre, qui peut réduire notablement le coefficient global de transfert.

Si l'on veut réduire ces attentes non productives, il faut à la fois augmenter U et Ω . La seule possibilité qui s'offre alors est d'utiliser un système avec boucle de recirculation et échangeur externe (figure 5d). Dans ce cas, on pourra en effet facilement atteindre les valeurs suivantes : $U = 1\,000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ et $\Omega/V = 10 \text{ m}^2/\text{m}^3$, ce qui divise t_2 et t_4 par un facteur 15. Cette réduction des temps nécessaires aux échanges thermiques peut d'ailleurs être poussée plus loin, puisque Ω/V peut facilement être supérieur à 10 (jusqu'à 50 par exemple), alors que U peut dépasser 1 000 et atteindre dans certains cas 2 000 à $3\,500 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$.

Durant la phase de réaction, on est amené à poursuivre l'échange thermique pour maintenir la température du milieu réactionnel aussi proche que possible de la valeur choisie T_R . Dans le cas de réactions fortement exothermiques, le choix de $\Delta T = T_R - T_{Fr}$, associé à $U \Omega$ afin de réaliser l'échange thermique nécessaire, est limité par une valeur maximale, au-delà de laquelle le système devient instable.

Tous les appareillages que nous venons de décrire peuvent être utilisés pour réaliser des **opérations semi-continues**.

Ce type de fonctionnement est particulièrement intéressant dans les cas suivants :

- réaction *fortement exothermique* que l'on désire réaliser dans un appareillage dont la surface d'échange thermique est insuffisante. En réglant l'injection de l'un des réactifs, on peut ainsi facilement contrôler la température, sans risquer un emballement de la réaction. C'est le cas par exemple de réactions exothermiques très rapides (neutralisation d'un acide par une base) ;
- réaction dont la *sélectivité décroît rapidement* lorsque la concentration d'un réactif est trop forte (fabrication des heptènes à partir de propylène et de butènes) ;
- *copolymérisation* lorsque les réactivités des comonomères sont différentes et/ou pour ajuster la composition du copolymère.

Il est d'autres cas où, au contraire, il peut être avantageux d'éliminer un réactif au cours de la réaction ; on pourra ainsi réduire l'effet limitatif de l'équilibre thermodynamique dans le cas d'une réaction équilibrée ou diminuer l'effet inhibiteur d'un produit. À titre d'exemple, on peut citer les réactions d'estérification pour lesquelles l'élimination de l'eau formée peut se faire par distillation. Il faut cependant noter que la séparation d'un des produits de la réaction ne pourra se faire que par création d'une autre phase et que nous sortons ainsi du cadre strict de ce paragraphe (distillation réactive, § 4.2.1).

Finalement, nous voudrions attirer l'attention sur deux caractéristiques des réacteurs discontinus, souvent déterminantes en pratique :

- la **polyvalence** de ces appareillages qui permet d'utiliser un seul réacteur pour réaliser successivement diverses fabrications. Cette qualité est particulièrement appréciée lorsqu'un grand nombre de produits différents sont à fabriquer en quantités relativement faibles (cas de l'industrie pharmaceutique, par exemple) ;
- le **facteur d'utilisation** relativement faible de ces appareils. Par facteur d'utilisation, on entend le rapport entre le temps pendant lequel se déroule effectivement la réaction (t_3) et le temps total nécessaire pour réaliser une opération ($t_1 + t_2 + t_3 + t_4 + t_5 + t_6$).

Par ailleurs, il faut noter que la récupération de chaleur par échange thermique entre la charge et l'effluent est difficilement réalisable du fait du décalage dans le temps des opérations de chargement et de déchargement.

Tout cela explique que les réacteurs discontinus soient surtout réservés à des fabrications de **faibles tonnages**, sauf si d'autres facteurs influant fortement sur l'économie du processus viennent dicter un autre choix. Nous effectuerons au paragraphe 2.4 une comparaison entre les systèmes discontinus que nous venons de décrire et les réacteurs continus qui sont présentés dans les deux paragraphes suivants.

2.2 Réacteur continu tubulaire

Comme son nom l'indique, ce réacteur est constitué d'un tube, à l'intérieur duquel circule le milieu réactionnel. L'échange de chaleur nécessaire soit pour apporter de l'énergie thermique au système, soit pour en éliminer, se fait à travers la paroi du tube.

Suivant la température à laquelle se déroule la réaction, on aura donc des technologies assez distinctes :

— à **température modérée** ($< 500\text{ }^{\circ}\text{C}$), on utilise un système de tubes concentriques avec circulation entre les deux tubes d'un fluide caloporteur (eau, vapeur, fluide organique, sel fondu), tel que schématisé sur la figure 6 ;

— à **température élevée** ($> 500\text{ }^{\circ}\text{C}$), le tube est placé dans un four, chauffé au moyen de brûleurs à gaz ou à fuel. Dans ce cas, le tube est situé dans la zone de convection et/ou de radiation (figure 7). Il forme des épingles avec des longueurs droites comprises généralement entre 6 et 12 m.

On peut citer comme exemples typiques de ces deux technologies, respectivement la polymérisation de l'éthylène et le vapo-craquage de coupes pétrolières pour obtention d'éthylène.

Il est évidemment envisageable de faire travailler un tel réacteur de manière adiabatique, en isolant extérieurement le tube.

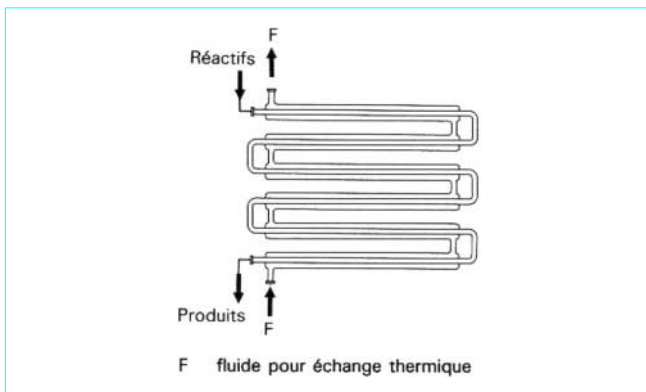


Figure 6 – Réacteur tubulaire formé de tubes concentriques

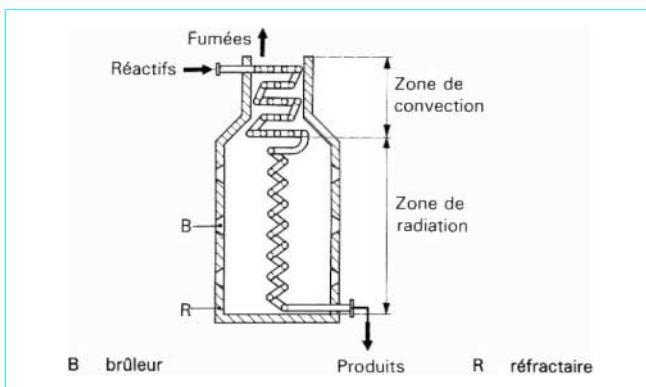


Figure 7 – Four tubulaire pour réaction à haute température

Le volume du réacteur sera, là encore, obtenu à partir des bilans molaires et du bilan énergétique. Pour calculer le diamètre et la longueur, on devra traduire l'hypothèse d'écoulement *piston* en termes de contraintes. On aura ainsi :

$$Re = G \Phi_T / \mu \geq 10^4 \quad \text{et} \quad L / \Phi_T \geq 100$$

avec G (en $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) vitesse massique superficielle, c'est-à-dire débit-masse total divisé par la section du tube,

L (en m) longueur totale du réacteur,

μ (en $\text{Pa} \cdot \text{s}$) viscosité dynamique du milieu réactionnel,

Φ_T (en m) diamètre intérieur du tube.

Nota : à titre indicatif, dans un **four de vapo-craquage** dont le tube a un diamètre voisin de 8 cm, le nombre de Reynolds est supérieur à 10^6 , alors que le temps de séjour $\theta = V/q$ est inférieur à la seconde, avec q débit-volume et V volume du réacteur.

On conçoit que le réacteur tubulaire soit bien adapté pour réaliser les **réactions rapides**, spécialement **en phase gazeuse**.

Si on prend les contraintes énoncées ci-dessus comme des égalités, on peut écrire :

$$\text{vitesse linéaire moyenne} = \bar{u} = \frac{L}{\theta} = \frac{100 \Phi_T}{\theta}$$

$$\text{et} \quad Re = \frac{\Phi_T \rho \bar{u}}{\mu} = 10^4$$

soit par substitution :

$$\Phi_T^2 = 10^2 \frac{\mu}{\rho} \theta$$

On voit que, pour un liquide, dès que θ approche une heure, le diamètre du tube et sa longueur devenant considérables, une autre solution devra souvent être recherchée. Il peut, par exemple, être alors intéressant de prendre un tube de diamètre plus important, mais en le remplissant avec un garnissage de manière à conserver un écoulement de type piston [3].

Lors de la conception d'un réacteur tubulaire, en plus de la notion de *temps de séjour* liée à la vitesse de réaction et à la conversion désirée, on doit considérer le transfert thermique à la paroi du tube, dont découle le profil de température tout le long du tube.

Les coefficients de transfert entre le fluide en écoulement à l'intérieur du tube et la paroi se calculent de manière classique. À l'extérieur du tube, on devra tenir compte de la manière dont se fait l'échange :

— transfert **par convection forcée** dans le cas des tubes concentriques ;

— transfert **par radiation** dans le cas du four ; on pourra, ainsi, obtenir des flux de chaleur considérables ($3 \text{ à } 6 \times 10^4 \text{ W/m}^2$ dans un four de vapo-craquage).

En phase gazeuse, le calcul de la perte de charge est le plus souvent nécessaire ; il sera réalisé de manière classique à partir de l'équation de Fanning.

2.3 Réacteur continu parfaitement agité

Dans ce cas, on suppose que, dans l'ensemble du volume du réacteur, on a des concentrations identiques et une température uniforme (mélange parfait). Le réacteur travaille cependant en continu, c'est-à-dire qu'il est alimenté par la charge fraîche et que les produits de la réaction sont soutirés de manière constante.

Du point de vue appareillage, on peut donc imaginer d'utiliser les appareillages décrits au paragraphe 2.1, dès l'instant où l'on ajoute les lignes d'alimentation et de soutirage. Néanmoins si, dans le cas des systèmes discontinus, la qualité de l'agitation n'était pas primordiale, elle le devient pour les réacteurs que nous envisageons maintenant. Cela implique que ce type de réacteur soit, lui aussi, particulièrement adapté pour réaliser des transformations en phase liquide.

Si donc on envisage d'utiliser une cuve agitée telle que celles schématisées sur la figure 5, le choix de l'agitateur, et des conditions de son fonctionnement, sera très important. On peut rappeler que, pour agiter des liquides peu visqueux ($\mu < 10 \text{ Pa} \cdot \text{s}$), la turbine à pales plates ou l'hélice marine peuvent être utilisées efficacement. Par contre, pour des fluides visqueux ou non newtoniens, la mise en œuvre de mobiles d'agitation tels que des ancres ou vis d'Archimède sera nécessaire [2].

Nota : le lecteur pourra se reporter aux articles *Agitation-Mélange* [J 3 800] [J 3 802] [J 3 803] [A 5 901] dans ce traité.

Pour que l'hypothèse du mélange parfait soit satisfaite, il sera nécessaire d'avoir un temps de mélange t_M résultant de l'agitation au moins dix fois inférieur au temps de séjour moyen θ nécessaire pour réaliser la transformation. Pour des récipients de grand volume, t_M est difficilement inférieur à la minute ; cela limite donc la stricte réalisation de l'hypothèse du mélange parfait au cas de systèmes réactionnels nécessitant des temps de séjour supérieurs à 10 min.

En pratique, on peut considérer l'agitation comme forte si la puissance mécanique dissipée par l'agitation à l'intérieur de la cuve est supérieure à 1 ch/m^3 ($1 \text{ ch} \approx 735 \text{ W}$). On se réfère parfois également à la vitesse linéaire en bout de pales : pour une turbine standard à 6 pales plates [2], l'agitation forte serait réalisée à partir d'une vitesse de 4 m/s. Pour cette même turbine à pales plates, la puissance dissipée se calcule comme suit :

$$P_A = 6 \rho N^3 \Phi_A^5 \quad \text{pour} \quad Re = \frac{\rho N \Phi_A^2}{\mu} > 10^4$$

avec N ($\text{tr} \cdot \text{s}^{-1}$) vitesse de rotation de la turbine,
 Φ_A (m) diamètre de la turbine.

Le **temps de mélange** (t_M) peut être évalué approximativement pour ce type d'agitateur (6 pales plates) par la relation $t_M = 50/N$.

Dans le cas où l'on veut utiliser un réacteur avec recirculation externe (figure 5d), le mélange parfait est réalisé en ayant un débit de recirculation égal à au moins dix fois le débit d'alimentation q . Ce débit de recirculation sera, le plus souvent, bien supérieur à 10 q pour maintenir un ΔT faible (20 à 30 °C) entre l'entrée et la sortie de l'échangeur.

Il faut bien noter que, si le réacteur parfaitement agité a le plus souvent une efficacité réactionnelle volumique moindre que celle du réacteur tubulaire, il présente, par contre, l'avantage de faciliter beaucoup les transferts thermiques ; cela est particulièrement vrai pour le système avec boucle de circulation externe. De plus, on peut injecter la charge à la température à laquelle elle est disponible, sans la préchauffer ; en effet le meilleur échange thermique réalisable est obtenu par mélange de fluides, en l'occurrence la charge fraîche et le milieu réactionnel contenu dans le réacteur.

Dans le cas de réactions exothermiques, on peut parfois travailler en système adiabatique, qualifié d'*autothermique*, la chaleur produite par la réaction servant à porter la charge fraîche à la température de réaction. On devra, dans ce cas, vérifier la relation de bilan thermique qui, pour une réaction simple $\sum v_i A_i = 0$, avec v_i coefficient stœchiométrique relatif au composé A_i , s'écrit :

$$(\sum F_{i0} C_{pi}) (T - T_e) = (-\Delta H_R) \xi$$

avec F_{i0} débit molaire d'entrée du composé A_i , en incluant les composés inertes,
 ΔH_R enthalpie de réaction,

T température de fonctionnement du réacteur,
 T_e température d'entrée de la charge,
 ξ avancement molaire de la réaction à la sortie du réacteur.

Le réacteur parfaitement agité peut donc permettre d'économiser notablement en surface d'échange de chaleur.

Si, en principe, il n'y a pas de limitation au volume du réacteur agité, en particulier dans sa version avec boucle de circulation, on peut avoir avantage, pour réduire le coût global du système, à mettre plusieurs réacteurs identiques *en série* (réacteur étagé). Cette solution est cependant à rejeter si l'on désire tirer le maximum de profit du fonctionnement autothermique ou si la réaction est du type autocatalytique. Dans ces deux cas, on a alors avantage à mettre des réacteurs *en parallèle*, si le volume réactionnel requis est trop important pour être obtenu économiquement au moyen d'un seul appareillage.

2.4 Comparaison des divers types de réacteurs

Après avoir décrit les trois types de réacteurs utilisables pour les systèmes monophasiques, il est intéressant de les comparer sous divers aspects.

■ Phase réactionnelle

Pour traiter une phase gazeuse, seul le réacteur tubulaire est bien adapté.

Dans le cas où l'on a une phase liquide, tous les types de réacteurs peuvent convenir.

■ Capacité de production

Si l'on se réfère à la quantité de charge traitée par jour, on peut dire que les systèmes continus l'emportent pour les fortes capacités ($> 10\,000 \text{ t/an}$). Pour des capacités très faibles, s'il s'agit de réactions en phase liquide, le système discontinu s'impose.

Dans le domaine des capacités intermédiaires, le choix résulte de comparaisons économiques, tenant compte en particulier du fait qu'un système continu nécessite du personnel posté (5 équipes), alors que le travail en discontinu peut être réalisé de jour (5 jours par semaine).

■ Temps de séjour θ

Sur ce plan, le réacteur discontinu offre une grande souplesse permettant, sans inconvénient, d'avoir un temps de séjour pouvant atteindre 10 ou 20 h. Si l'on se réfère au paragraphe 2.2, le réacteur tubulaire lui est beaucoup plus limité ($\theta < 1 \text{ h}$).

Le réacteur parfaitement agité permet d'atteindre des temps de séjour de 5 à 6 h, sans grosses difficultés. Il faut cependant se souvenir que le temps de séjour θ n'a pas la même signification pour les trois types de réacteurs (article *Réacteurs chimiques. Principes* [J 4 010]).

La figure 8 donne les domaines d'utilisation des divers réacteurs en se basant sur la capacité de production et le temps de séjour.

■ Conversion et sélectivité

Sauf cas particulier, les réacteurs discontinu et tubulaire permettent d'obtenir plus facilement des conversions élevées. Le réacteur parfaitement agité est donc défavorisé de ce point de vue ; le réacteur étagé permet, cependant, de se rapprocher de l'efficacité volumique du réacteur tubulaire, lorsque cela est nécessaire (θ élevé et/ou forte chaleur de réaction).

En ce qui concerne la sélectivité, le système optimal dépend du schéma réactionnel. Dans un certain nombre de cas, c'est ce critère de sélectivité qui décide du choix entre les deux types de réacteurs continus.

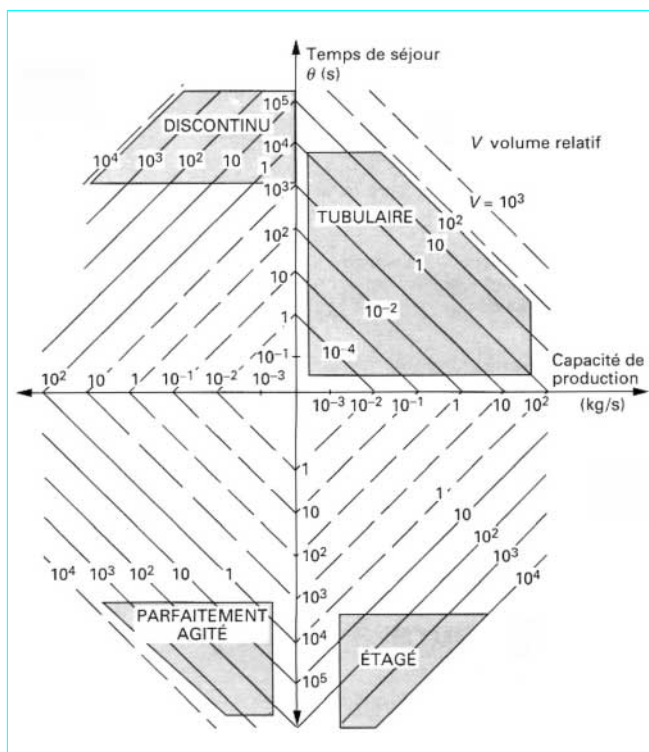


Figure 8 – Domaines d'utilisation des quatre principaux types de réacteurs

■ Problèmes thermiques

De ce point de vue, le réacteur parfaitement agité présente beaucoup d'avantages (grande surface d'échange, fonctionnement autothermique).

Le réacteur discontinu peut résoudre également tous les problèmes rencontrés, mais en n'offrant pas ou peu de possibilités pour récupérer le contenu calorifique du milieu réactionnel en fin d'opération.

Le réacteur tubulaire est, par contre, limité en possibilités d'échange de chaleur et c'est souvent ce facteur qui fixe la capacité maximale de tels réacteurs.

3. Réacteurs à deux phases fluides

Sous cette appellation, nous englobons les réacteurs dans lesquels sont présentes soit une phase gazeuse et une phase liquide, soit deux phases liquides non miscibles.

■ À la première catégorie correspondent de nombreuses applications industrielles, telles que des oxydations et hydrogénations en phase liquide ou des absorptions d'un gaz par un liquide avec réaction chimique. On peut citer ainsi :

- le traitement aux amines du gaz naturel, en vue d'éliminer H_2S et CO_2 ;
- l'élimination du CO_2 de l'hydrogène de synthèse par lavage à la soude ou aux amines ;
- l'absorption des vapeurs nitreuses lors de la fabrication de l'acide nitrique.

■ Les **systèmes liquide-liquide avec réaction** sont, sans doute, moins fréquents industriellement. Néanmoins, on peut citer les sulfonations ou nitrations d'aromatiques comme exemples typiques de tels systèmes.

La présence de deux phases fluides est également liée au fait que l'un des réactifs présent dans une phase doit être transféré dans l'autre phase où a lieu la réaction. La phase réactionnelle est le plus souvent unique et liquide. Ainsi, le cas le plus fréquemment rencontré correspond au schéma suivant :

- réactif A_1 présent dans la phase I ;
- transfert de A_1 dans la phase II ;
- réaction de A_1 dans la phase II.

Néanmoins, il existe des cas où des réactions peuvent se dérouler simultanément dans les deux phases fluides, avec transferts en direction de chacune des phases (par exemple, absorption des vapeurs nitreuses). On trouve aussi des situations où l'élimination d'un produit de la réaction se fait par transfert à partir de la phase réactionnelle.

Avant de décrire les appareillages qui peuvent être utilisés respectivement dans le cas des systèmes gaz-liquide ou liquide-liquide, nous rappellerons quelques notions théoriques relatives au phénomène de transfert de matière accompagné de réaction chimique : ces notions, qui sont en effet valables quelles que soient les phases fluides en présence, nous serviront ensuite comme guides lors du choix d'un appareillage en vue de résoudre un problème pratique.

3.1 Transfert de matière avec réaction chimique

Ce problème a été traité par de nombreux auteurs [4] et nous ne rappellerons ici que quelques conclusions sur lesquelles nous nous appuyerons plus loin.

On distingue différents régimes, qui peuvent être caractérisés en se référant à la valeur du **nombre de Hatta**. Pour une réaction d'ordre 2, se déroulant dans la phase II et mettant en œuvre un réactif A_1 en provenance de la phase I (par transfert) et un réactif A_2 présent dans la phase II, le nombre de Hatta s'exprime de la manière suivante :

$$Ha = \frac{\sqrt{k C_{2II}}}{k_{II}} \mathcal{D}_{1II}$$

avec C_{2II} ($\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$)	concentration de A_2 au sein de la phase II,
$\mathcal{D}_{1II}$ ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	coefficient de diffusion (ou diffusivité) de A_1 dans la phase II,
k ($\text{m}^2 \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	constante de cinétique chimique d'ordre 2,
k_{II} ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)	coefficient de transfert du composé A_1 côté phase II.

En fonction de la valeur du nombre de Hatta, on distingue les régimes suivants :

• $Ha \leq 0,3$: **réaction lente** ; la réaction a lieu dans l'ensemble de la phase II et le transfert de matière n'est pas influencé par la réaction ;

• $0,3 < Ha \leq 5$: **réaction à vitesse modérée** ; la réaction a lieu dans l'ensemble de la phase II, mais le transfert de matière est accéléré. Le coefficient de transfert de matière est multiplié par un facteur d'accélération E dont la valeur maximale est égale à Ha/th .

Nota : th : tangente hyperbolique.

• $Ha > 5$: **réaction rapide** ; la réaction a lieu uniquement dans la fraction de phase II proche de l'interface (film). Le facteur d'accélération E du transfert de matière peut atteindre une valeur égale à Ha ;

• **réaction très rapide** (valeur de k_{II} très grande mais non connue) ; on peut avoir un régime qualifié de *réaction instantanée* pour lequel la réaction se déroule dans une fraction du film proche de l'interface.

Si l'on se réfère à la théorie des deux films, ces divers régimes peuvent être schématisés par les profils de concentrations des composés A_1 et A_2 dans la phase II, au voisinage de l'interface (figure 9).

Si les valeurs du nombre de Hatta données comme caractéristiques des divers régimes ne sont, en toute rigueur, valables que pour une réaction du pseudo-premier ordre (réactif A_2 en large excès), on peut cependant en tirer des conclusions générales utilisables en pratique.

Pour un système mettant en œuvre une réaction lente, la réaction se déroule dans toute la phase réactionnelle II ; on a donc intérêt à avoir une rétention en phase II maximale. Par ailleurs, le transfert de matière doit assurer une quasi-saturation de la phase II en composé A_1 ; il est alors inutile d'essayer d'augmenter le transfert de matière en consommant plus d'énergie mécanique que celle qui assure cette quasi-saturation.

Si, par contre, la réaction est très rapide, elle a lieu dans le film et il ne servira à rien d'avoir une forte rétention en phase II. On cherchera, dans ce cas, à augmenter au maximum l'aire interfaciale de contact entre les deux phases.

Nous allons maintenant décrire les divers appareillages utilisables pour réaliser des réactions nécessitant deux phases fluides, en considérant successivement le cas des systèmes gaz-liquide et celui des systèmes liquide-liquide.

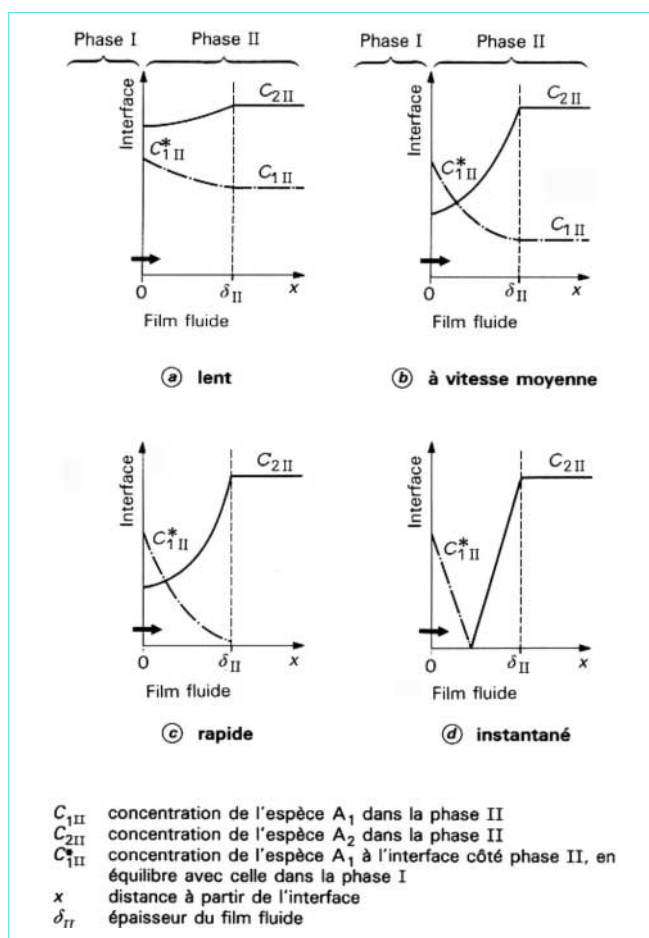


Figure 9 – Transfert de masse entre deux phases accompagné d'une réaction chimique dans la phase II : différents régimes

3.2 Réacteurs gaz-liquide

Compte tenu de ce que nous venons de dire en ce qui concerne les critères de choix d'appareillages, il semble assez logique d'adopter un classement fondé sur la **rétention de la phase liquide**. On trouvera ainsi :

- les appareils à **forte rétention**, telle les colonnes à bulles et les cuves agitées ;
- les appareils à **rétention moyenne**, parmi lesquels on peut classer les colonnes à contre-courant (à plateaux ou à garnissage) et les réacteurs tubulaires à cocourant (tube vide ou garni) ;
- les appareils à **faible rétention** : ces appareils peuvent être très variés (laveurs de gaz appelés *scrubbers*), mais nous ne retiendrons ici que trois types : la colonne à pulvérisation, l'éjecteur et la colonne à film tombant.

3.2.1 Colonnes à bulles

Comme son nom l'indique, il s'agit d'une colonne cylindrique verticale, remplie de liquide et munie à la base d'un dispositif pour disperser le gaz. Ce dernier forme donc des bulles, qui montent à travers la phase liquide ; la fraction du gaz qui n'a pas été absorbée par le liquide s'échappe au sommet de la colonne (figure 10a).

Le rapport hauteur/diamètre est généralement compris entre 3 et 10. L'injection de gaz est effectuée au moyen de tubes ou plaques perforés, plus rarement en utilisant des matériaux frittés (plaques ou bougies).

Le dimensionnement de ces appareils se fait généralement sur la base de la **vitesse superficielle v de la phase gazeuse** [$v = (q_G/S)$ avec q_G débit de gaz et S section de la colonne] ; celle-ci est le plus souvent choisie inférieure à 30 cm/s. On doit tenir compte des propriétés du liquide (viscosité et tension interfaciale), qui ont une grande influence sur la taille des bulles. En particulier, si le liquide a tendance à mousser, la vitesse superficielle du gaz doit être réduite en conséquence.

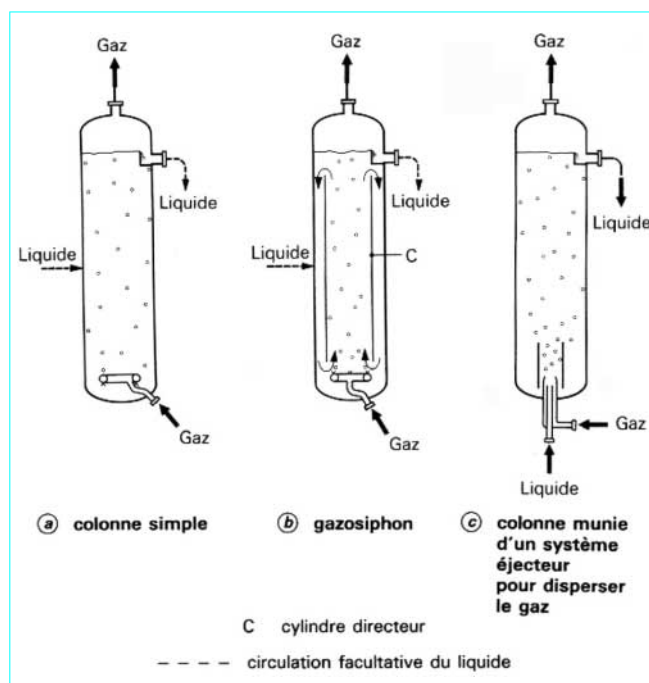


Figure 10 – Colonnes à bulles

Le problème de l'entraînement éventuel des gouttelettes de phase liquide ne doit pas être oublié ; dans certains cas, un *dévésiculateur* devra être disposé au sommet de la colonne.

À partir de l'appareil de base décrit ci-dessus, on peut réaliser plusieurs variantes.

— En disposant un **cylindre directeur** pour canaliser les bulles de gaz (à l'intérieur ou à l'extérieur), on obtient un **gazosiphon** (*air lift*). On réalise ainsi une circulation méthodique du liquide conduisant à une meilleure homogénéité de cette phase (figure 10b).

Le cylindre directeur peut, parfois, être muni d'une circulation de fluide caloporteur (serpentin soudé ou double enveloppe) de manière à assurer l'échange de chaleur.

— On peut disposer des **grilles** ou **plateaux perforés** dans la colonne simple à bulles ou à l'intérieur du cylindre directeur, de manière à briser les bulles et ainsi redisperser le gaz. On améliore ainsi le transfert gaz-liquide et l'on réduit le rétro-mélange de chacune des phases.

— On peut adjoindre, à la colonne à bulles, une **circulation externe** du liquide dans le but, en particulier, d'effectuer un transfert thermique. À l'intérieur de la colonne, on a alors un contre-courant gaz-liquide.

— Les injections de gaz et de liquide peuvent être réalisées simultanément à la base de la colonne par l'intermédiaire d'un **éjecteur** (figure 10c). Le mélange des deux phases débouche alors, à relativement grande vitesse, à l'intérieur d'un cylindre directeur assez court ; cela a pour effet d'induire un courant de recirculation liquide qui brasse l'ensemble du réacteur ou, du moins, la partie basse du réacteur.

Tous ces appareils ont en commun les caractéristiques suivantes.

■ **Taux de rétention de phase liquide important**, généralement supérieur à 70 %.

On observe deux régimes distincts d'écoulement des bulles :

- un écoulement *hétérogène*, formé de bulles assez grosses et irrégulières ;
- un écoulement *homogène*, formé de petites bulles, qui permet d'atteindre des taux de rétention de gaz plus importants (jusqu'à 20 %).

La rétention en gaz ε_G est liée à la vitesse superficielle du gaz u_G par une relation de la forme :

$$\varepsilon_G \approx u_G^n$$

Pour un écoulement homogène, n est compris entre 0,7 et 1, proche de 1 si le liquide est un hydrocarbure ou une solution d'électrolytes. Pour un écoulement hétérogène, n est compris entre 0,4 et 0,7, souvent proche de 0,6.

L'écoulement homogène est obtenu avec des systèmes gaz-liquide pour lesquels la coalescence des bulles est très faible, comme dans des solutions aqueuses d'électrolytes.

Pour les liquides peu visqueux, le premier type d'écoulement est le seul possible au-delà d'une vitesse superficielle du gaz de 0,1 m/s. Avec des liquides visqueux, le régime homogène est plus souvent obtenu, surtout si le gaz est injecté au moyen d'un matériau fritté.

■ **Aire interfaciale gaz/liquide volumique assez faible** : 100 à 500 m⁻¹ (c'est-à-dire m² de surface d'interface par m³ d'appareillage).

On peut estimer l'aire interfaciale $\mathcal{A}$ à partir de la *puissance* $\mathcal{P}$ injectée sous forme de débit gazeux :

$$\mathcal{A} = K(\mathcal{P}/V)^n$$

n étant sensiblement compris entre 0,65 et 0,7 et K voisin de 3.

$\mathcal{P}$ (en W) s'exprime à partir du débit-volume de gaz Q_G (en m³ · s⁻¹) et de la perte de charge ΔP (en Pa) par la relation :

$$\mathcal{P} = Q_G \Delta P$$

■ **Rétromélange** (*backmixing*) important pour la phase liquide et non négligeable pour la phase gazeuse.

Le rétro-mélange est d'autant plus important que le diamètre de la colonne est plus grand. Pour la phase liquide, on peut l'exprimer en se référant au **nombre de Bodenstein** Bo_L :

$$Bo_L = \frac{u_G d_R}{E_L}$$

E_L étant le coefficient de diffusion turbulente axiale pour la phase liquide, d_R le diamètre de la colonne.

Bo_L peut être corrélé au **nombre de Froude** (Fr) au moyen de l'expression suivante :

$$Bo_L = \frac{Fr^{0,5}}{0,06 + 0,55 Fr^{0,35}}$$

et

$$Fr = \frac{u_G^2}{g d_R}$$

avec $g = 9,81 \text{ m/s}^2$ accélération due à la pesanteur.

Compte tenu de ce fort rétro-mélange, une colonne à bulles est souvent **équivalente à plusieurs réacteurs agités en série**.

■ **Perte de charge relativement importante** pour l'écoulement de la phase gazeuse, en première approximation égale à la hauteur de la colonne de liquide.

Les colonnes à bulles peuvent être utilisées en tant que réacteurs semi-continus (phase liquide captive) ou continus (du type parfaitement agité ou étagé). Elles sont bien adaptées pour réaliser des opérations pour lesquelles la réaction chimique en phase liquide est relativement lente. En pratique, on trouve des colonnes à bulles pour effectuer, par exemple, des oxydations (cumène, éthylène, toluène, cyclohexane...), des chlorations et des fermentations.

3.2.2 Cuves agitées mécaniquement

Ces appareils ne diffèrent guère des réacteurs décrits au paragraphe 2.1, si ce n'est par l'injection de gaz, cette dernière étant généralement réalisée au moyen d'un tube perforé (couronne) placé au-dessous de la turbine d'agitation (figure 11).

Le choix du mobile d'agitation doit être fait en vue de réaliser un bon transfert gaz-liquide ; les systèmes du type turbine à pales plates (figure 11) sont souvent retenus, car ils engendrent un fort cisaillement permettant de disperser la phase gazeuse en fines bulles.

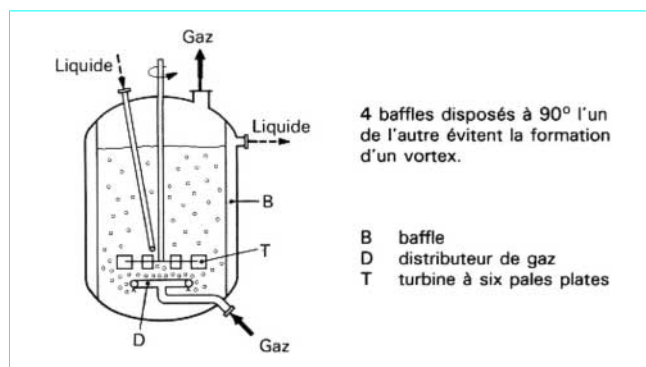


Figure 11 – Réacteur gaz-liquide du type cuve agitée

Le rapport hauteur/diamètre de la cuve peut être supérieur à 1 (4 ou 5 par exemple) ; dans ce cas, on disposera plusieurs turbines sur le même arbre.

La **vitesse superficielle du gaz** est inférieure à celle qui peut être admise pour les colonnes à bulles et généralement inférieure à 10 cm/s. L'aire interfaciale $\mathcal{A}$ varie en fonction de la puissance totale (agitateur + gaz) P_T dissipée par unité de volume de phase liquide ; on admet généralement une loi du type :

$$\mathcal{A} \approx (P_T)^{0,4}$$

P_T est de l'ordre de 1 à 5 kW · m⁻³ ; dans ces conditions, $\mathcal{A}$ est compris entre 200 et 2 000 m⁻¹, alors que la rétention en phase gazeuse varie de 5 à 20 %.

Un tel appareillage pourra être utilisé, comme une colonne à bulles, en tant que réacteur semi-continu ou continu (parfaitement agité ou étagé).

3.2.3 Colonnes à plateaux

Nota : le lecteur pourra se reporter aux articles *Distillation. Absorption* [J 2 622] [J 2 623], dans ce traité, consacrés aux colonnes à plateaux.

Ce type d'appareillage est universellement utilisé pour réaliser des distillations ; il peut également être retenu en tant que **réacteur gaz-liquide**, chaque plateau pouvant être considéré comme un étage de contact et de réaction, les phases liquide et gazeuse circulant à contre-courant (figure 12).

Tous les types de plateaux utilisés en distillation peuvent être retenus pour réaliser des réactions ; néanmoins les **plateaux munis de déversoirs** sont plus particulièrement adaptés. En effet, on peut avoir intérêt à augmenter la hauteur du liquide sur chaque plateau, de manière à accroître sa rétention dans la colonne. Sur un plateau, on peut obtenir des rétentions de liquide de l'ordre de 70 à 80 %.

L'aire interfaciale par unité de volume de phase liquide sur un plateau peut varier de 100 à 500 m⁻¹. Chaque plateau peut être muni d'un **serpentin pour échange thermique**, ce qui permet de réaliser des réactions à caractère thermique marqué (par exemple, absorption des vapeurs nitreuses).

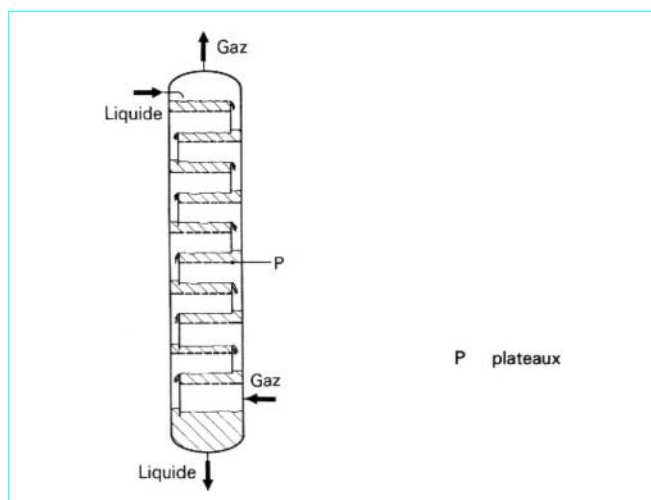


Figure 12 – Réacteur gaz-liquide du type colonne à plateaux

3.2.4 Colonnes à garnissage à contre-courant

Nota : le lecteur pourra se reporter à l'article *Distillation. Absorption : colonnes garnies* [J 2 626] dans ce traité.

Il s'agit là encore d'appareils de **contact gaz-liquide à contre-courant**, souvent utilisés en distillation (figure 13a).

Les divers **types de garnissage**, disponibles dans le commerce, le plus souvent utilisés sont :

- les anneaux Raschig, de Lessing et de Pall ;
- les selles de Berl et Intalox (*Novalox, Torus*) [Doc. J 2 626].

Ces divers éléments de garnissage peuvent être réalisés, suivant les types, en acier, en céramique, en porcelaine et/ou en plastique. La taille nominale de chaque élément varie généralement entre 0,6 cm (1/4 in) et 10 cm (4 in).

Le **diamètre de la colonne** est calculé en fonction des débits de gaz et de liquide à traiter ; généralement, on essaie de fonctionner avec une vitesse superficielle du gaz comprise entre 60 et 80 % de celle provoquant l'engorgement. Dans ces conditions, l'aire interfaciale $\mathcal{A}$ peut varier entre 50 et 80 % de la surface volumique totale du garnissage $\mathcal{A}_p$. La rétention de phase liquide est généralement faible, de 5 à 15 %.

On voit donc que la colonne à garnissage est bien adaptée pour réaliser des **réactions rapides**, ne nécessitant que **peu de phase liquide**.

Le tableau 3 donne à titre d'exemple les caractéristiques d'un garnissage, à la fois simple et efficace, pour réaliser une colonne d'absorption.

Les chiffres de ce tableau montrent qu'un optimum est à trouver pour avoir une aire interfaciale gaz/liquide maximale (avec un garnissage de faible dimension), tout en évitant les phénomènes d'engorgement liés à une trop faible dimension. Le choix final doit par ailleurs tenir compte également du coût du garnissage. Un bon compromis conduit souvent à retenir un garnissage de taille voisine de 3/4 ou 1 in.

Pour mouiller convenablement le garnissage, il est recommandé de choisir un débit minimal d'arrosage, défini à partir de la vitesse superficielle du liquide u_{sL} (en m/s) par la relation :

$$u_{sL} \geq 2,22 \times 10^{-5} \mathcal{A}_p$$

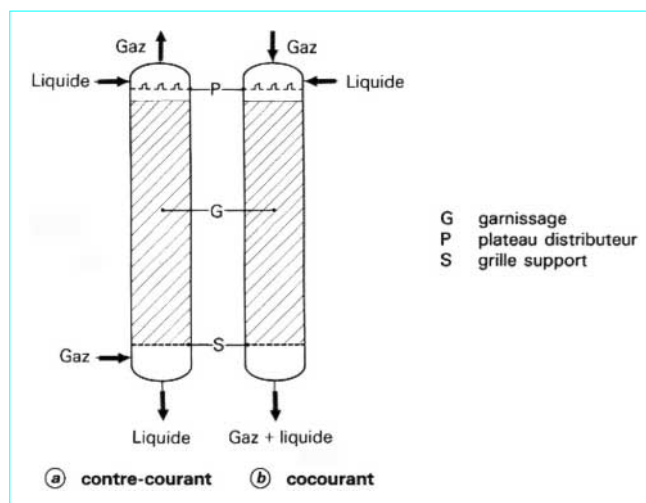


Figure 13 – Réacteurs gaz-liquide du type colonne à garnissage

Tableau 3 – Exemple de caractéristiques d'un garnissage : selles de Berl en céramique

Dimension nominale		Surface volumique	Fraction de vide volumique
(inch)	(mm)	$\mathcal{A}_p \text{ (m}^{-1}\text{)}$	$1 - \varepsilon_p$
1/4	6,3	1 000	0,62
1/2	13	480	0,65
3/4	19	300	0,67
1	25	250	0,70
1 1/2	38	150	0,75
2	51	110	0,77

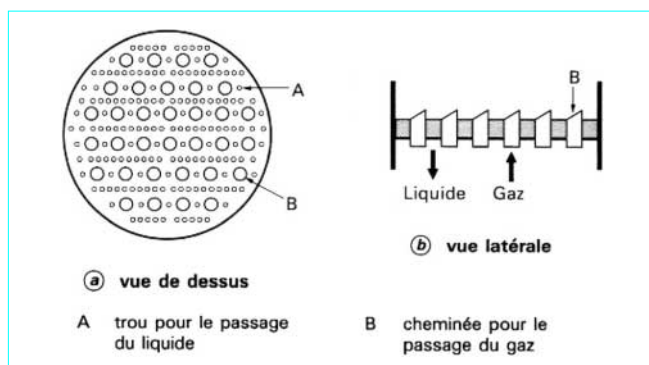
La **distribution du liquide** au sommet de la colonne doit être très soignée, pour éviter des chemins préférentiels qui réduiraient considérablement l'efficacité globale de la colonne. Le principe généralement retenu est celui du **plateau de distribution** avec de nombreux trous pour l'écoulement du liquide et des cheminées pour le passage du gaz (figure 14). L'horizontalité de tels plateaux est essentielle pour obtenir un arrosage uniforme du garnissage.

Compte tenu du **faible rétro-mélange** pour les deux phases (spécialement pour la phase gazeuse), la colonne à garnissage, comme la colonne à plateaux, permet d'avoir des conversions relativement importantes, surtout si le ou les réactifs sont véhiculés par la phase gazeuse. Cette propriété est particulièrement recherchée lors du lavage d'un gaz pour éliminer des impuretés (par exemple, élimination de CO_2 et/ou d' H_2S d'un gaz par lavage avec une solution alcaline).

3.2.5 Réacteurs tubulaires à cocourant

On trouve, dans cette catégorie, divers appareillages mettant en œuvre les phases gazeuse et liquide à cocourant et fonctionnant avec un gradient de concentrations entre l'entrée et la sortie. On peut citer les dispositifs suivants :

- tube vide relativement long ;
- mélangeur en ligne du type plaque à orifices, séries de tôles croisées ou éléments hélicoïdaux alternés ;
- tube ou colonne (figure 13b), rempli d'un garnissage du type de ceux rencontrés dans les colonnes à contre-courant.


Figure 14 – Exemple de plateau distributeur de liquide au sommet d'une colonne à garnissage

Si le cocourant n'est pas aussi efficace que le contre-courant pour réaliser un transfert de matière entre phases, il a l'avantage de ne pas poser de problèmes d'engorgement. Aussi, dans la mesure où l'on consent à dépenser l'énergie nécessaire pour vaincre la perte de charge liée à l'écoulement diphasique, l'aire interfaciale réalisée pourra être très importante (10^3 à 10^4 m^{-1}). On pourra, en effet, réduire la taille des éléments du garnissage et obtenir des aires interfaciales supérieures à la surface géométrique du garnissage.

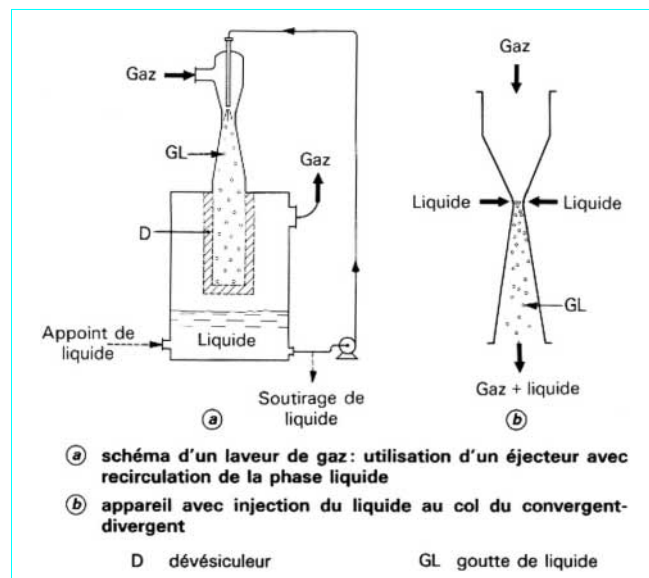
3.2.6 Appareils à faible taux de rétention de liquide

On trouve, dans cette catégorie d'appareillages, une grande variété de dispositifs qui ont en commun le fait que la **phase gazeuse est continue et largement majoritaire**. La phase liquide est, le plus souvent, dispersée ou à l'état de film. La colonne à garnissage aurait pu être assimilée à cette catégorie d'appareils, la phase gazeuse étant en effet continue et le liquide ruisselant sur le garnissage : nous l'avons néanmoins traitée à part du fait de son utilisation très fréquente.

Les appareils que nous voulons évoquer maintenant sont, par exemple :

- du type **convergent-divergent** (figure 15), le fluide moteur pouvant être soit le liquide, soit le gaz ;
- du type **colonne à pulvérisation de liquide** (figure 16) ; on peut ainsi disposer dans la même colonne plusieurs rampes de pulvérisation ;
- du type **colonne à film tombant**.

Les deux premiers types d'appareillages sont souvent utilisés pour **laver et dépolluer des quantités importantes de gaz** auxquels on ne peut faire subir qu'une perte de charge minimale (gaz destinés à être rejetés à l'atmosphère, par exemple). La phase liquide est alors souvent recyclée et, dans le cas d'un éjecteur avec liquide moteur, on peut même aspirer la phase gazeuse à traiter. Ce type d'appareil représenté sur la figure 15a peut servir à traiter des effluents gazeux issus de diverses fabrications chimiques et contenant des composés toxiques ou corrosifs, tels que SO_2 , HCl , Cl_2 , NH_3 , etc., qui peuvent être absorbés par des solutions aqueuses basiques ou acides (*colonnes d'abattage*).


Figure 15 – Réacteurs gaz-liquide du type convergent-divergent

Dans le cas où le débit de gaz à traiter est très important, le système convergent-divergent (*Venturi*) prend la forme d'un canal à section rectangulaire, le liquide étant finement dispersé dans la partie convergente (figure 15b).

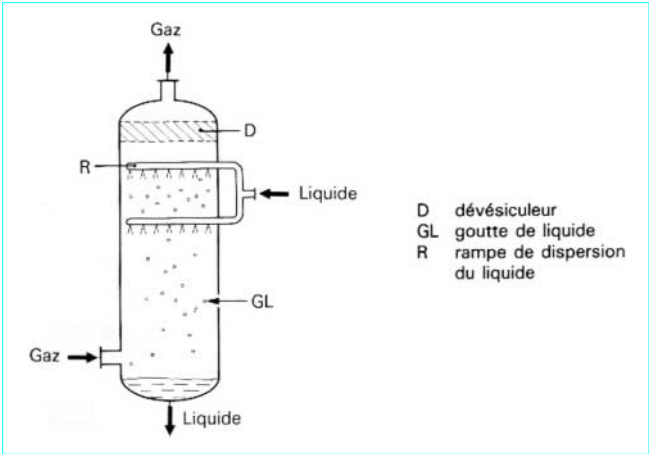


Figure 16 – Colonne de lavage de gaz par pulvérisation de liquide

Du fait de leur faible rétention en phase liquide, ces appareils conviennent d'une manière générale pour réaliser des **réactions très rapides**.

Ces appareils seront généralement munis de **dévésiculeurs** destinés à arrêter les très fines gouttelettes formées lors de la pulvérisation du liquide.

3.2.7 Comparaison des divers réacteurs gaz-liquide

Nous avons rassemblé dans le tableau 4 un certain nombre de caractéristiques concernant les appareillages que nous venons de décrire. Les chiffres indiqués sont des ordres de grandeur, des indications plus précises pouvant être trouvées dans les références [4] [5] [6] de la fiche documentaire [Doc. J 4 020]. En ce qui concerne les coefficients de transfert de matière, les valeurs données pour k_G et k_L semblent peu dépendre du type d'appareillage ; ainsi, k_G est voisin de 2×10^{-2} m/s, alors que k_L est sensiblement 100 fois plus faible.

Dans le tableau 4, nous avons aussi indiqué quels types de réacteurs étaient réalisables à partir des diverses technologies ainsi que le domaine d'application à retenir, avec mention d'un exemple typique.

Tableau 4 – Réacteurs gaz-liquide : caractéristiques principales et utilisations

Appareillages	Caractéristiques (1)			Types de réacteurs réalisables (2)				Domaines d'utilisation (3)			Exemple pratique typique
	Phase continue	% de phase dispersée	Aire interfaciale (m ⁻¹)	Semi-continu	Tubulaire	Étagé	Parfaitement agité	R _L	Q _G	ΔP	
Colonne à bulles.....	liquide	2 à 30	100 à 500	X		X	X	1	1 à 2	3 à 4	Oxydations
Cuve agitée	liquide	2 à 35	200 à 2 000	X		X	X	1	1 à 2	3 à 4	Fermentations
Colonne à plateaux	liquide	10 à 40	200 à 500			Cc		2 à 3	2 à 4	3 à 4	Production de HNO ₃
Colonne à garnissage à contre-courant	gaz	5 à 15	50 à 250	X	Cc			3 à 4	2 à 4	1	Absorption de SO ₃
Réacteur tubulaire à cocourant	gaz ou liquide	variable	1 000 à 10 000	X	Co			2 à 4	1 à 3	3 à 4	Lavage de gaz
Éjecteur <i>Venturi</i>	gaz	2 à 10	100 à 2 000	X	Co			4	1 à 4	1	Lavage de fumées
Colonne à pulvérisation de liquide	gaz	2 à 10	10 à 100	X	Co, Cc	X		4	3 à 4	1	
Colonne à film tombant...	gaz		faible	X	Co, Cc			4	1 à 2	1	Sulfonation par SO ₃

(1) Ces caractéristiques sont données par rapport au volume du réacteur, sauf pour la colonne à plateaux où elles sont comptées par rapport au volume de phase liquide.
(2) X possible ; Cc contre-courant ; Co cocourant.
(3) 1 faible ; 2 moyen ; 3 grand ; 4 très grand.
R_L vitesse de réaction en phase liquide
Q_G débit-volume de gaz traité
ΔP perte de charge
} valeurs relatives.

3.3 Réacteurs liquide-liquide

Si, pour les appareillages gaz-liquide que nous venons de voir au paragraphe 3.2, le problème de séparation des phases après leur mise en contact n'est généralement pas celui qui conditionne leur conception, il n'en est pas de même pour ceux mettant en œuvre deux phases liquides [12]. C'est une des difficultés de l'opération d'**extraction liquide-liquide**. En effet, pour ce type d'appareillage, on tente d'atteindre deux objectifs contradictoires :

- *dispenser* le plus finement possible une phase dans l'autre, de manière à promouvoir le transfert ;
- *séparer* rapidement les deux phases par décantation.

On doit donc rechercher un compromis qui dépend énormément du comportement physique des deux phases, en particulier de la facilité avec laquelle on peut réaliser une **dispersion** sans créer une émulsion et surtout de la rapidité avec laquelle la **décantation** s'opère.

En tant que réacteurs liquide-liquide, on retrouve les appareils utilisés comme **extracteurs**, qui peuvent être classés en diverses catégories, suivant que de l'énergie extérieure est apportée ou non, et que ce soit pour créer de dispersion ou pour accélérer la décantation (tableau 5).

Tableau 5 – Réacteurs liquide-liquide

Appareillages	Dispersion des phases	Décantation des phases
Colonne à pulvérisation Colonne à plateaux Tour à chicanes Colonne à garnissage	par différence des densités	par différence des densités
Mélangeur-décanteur Colonne à compartiments agités Colonne pulsée	avec apport d'énergie extérieure	avec apport d'énergie extérieure
Extracteur centrifuge		

3.3.1 Appareils sans apport d'énergie extérieure

On retrouve dans cette catégorie des appareils assez semblables à ceux que nous avons rencontrés pour les systèmes gaz-liquide (§ 3.2). Cependant, dans le cas présent, les deux phases, ayant des propriétés physiques assez semblables, peuvent en général jouer à volonté le rôle de phase dispersée. Il suffit, pour cela, d'effectuer le contrôle de la position de l'interface en position haute ou basse, suivant que l'on désire disperser la phase légère ou la phase lourde.

Ces appareils ont une efficacité assez faible en tant qu'extracteurs, mais ils ont le mérite de la **simplicité**. Ils peuvent être utilisés avantageusement pour réaliser des **réactions lentes** ; il suffit de choisir comme phase continue celle dans laquelle se déroule la réaction.

Les **colonnes à garnissage** sont souvent préférées du fait de leur simplicité. On a intérêt dans ce cas à choisir un matériau qui est mouillé préférentiellement par la phase continue. La taille du garnissage est du même ordre de grandeur que pour les systèmes gaz-liquide (entre 1/2 in et 1 in 1/2). La distribution de la phase dispersée demande le même soin que celui requis pour les colonnes gaz-liquide. La vitesse d'introduction de la phase dispersée à la sortie des orifices du distributeur doit être inférieure à 40 cm/s.

Les vitesses superficielles des phases à l'intérieur de la colonne sont choisies pour rester entre 30 et 50 % des vitesses d'engor-

gement. Ces dernières sont par ailleurs difficiles à prévoir avec exactitude ; la formule suivante peut cependant être proposée :

$$\left[1 + 0,835 \left(\frac{u_{sD}}{u_{sC}} \right)^{0,5} \left(\frac{\rho_D}{\rho_C} \right)^{0,25} \right] \left[\frac{(u_{sC})^2}{g(1-\varepsilon_B)^3 \Delta \rho} \right]^{0,25} = C \left[\frac{\mathcal{A}_p (1-\varepsilon_B) \sigma}{\rho_C (u_{sC})^2} \right]^n$$

l'indice E indiquant qu'il s'agit des conditions d'engorgement, les indices C et D se rapportant respectivement aux phases continue et dispersée ;

avec σ tension interfaciale,
 $\Delta \rho$ différence de masse volumique entre les deux phases,
 ε_B fraction de volume de la colonne occupée par le garnissage.

l'indice E indiquant qu'il s'agit des conditions d'engorgement, les indices C et D se rapportant respectivement aux phases continue et dispersée.

Les constantes C et n dépendent du type de garnissage :

	C	n
Anneaux Raschig	0,894	- 0,078
Selles de Berl.....	0,882	- 0,052
Anneaux de Lessing	0,853	- 0,046

Les rétentions de chacune des phases (ε_C et ε_D) peuvent être estimées au moyen de la relation suivante :

$$u_g \left[\frac{\varepsilon_C}{1-\varepsilon_B} \right] = \frac{u_{sD}}{\varepsilon_D} + \frac{u_{sC}}{\varepsilon_C}$$

dans laquelle la **vitesse caractéristique** u_g (en m/s) est calculée comme suit :

$$u_g = 0,683 \left[\frac{\mathcal{A}_p \rho_C}{(1-\varepsilon_B) g \Delta \rho} \right]^{-0,5}$$

L'aire interfaciale $\mathcal{A}$ est plus difficile à calculer ; par contre le produit $k \mathcal{A}$ dans chaque phase peut être estimé au moyen de la corrélation suivante :

$$k_j \mathcal{A} = 0,06 \varepsilon_D \varepsilon_C \left[\frac{\mathcal{A}_p \rho_C (1-\varepsilon_B)}{g \Delta \rho} \right]^{-0,5} \left(\frac{\mu}{\rho \mathcal{D}} \right)_j^{-0,5} \left(\frac{\sigma}{\Delta \rho g} \right)^{-0,5}$$

avec k_j coefficient de transfert, l'indice j étant respectivement D ou C suivant que la phase considérée est dispersée ou continue,

$\mathcal{D}$ diffusivité moléculaire.

3.3.2 Appareils avec apport d'énergie extérieure

Le plus simple de ces types d'appareils est le **mélangeur-décanteur**, qui est constitué d'une cuve agitée et d'un récipient pour la décantation (figure 17). L'appareillage peut être réduit à la **cuve agitée** si l'on travaille en discontinu ; les opérations de réaction et de décantation sont alors réalisées successivement dans le réacteur avec agitation, puis sans agitation. En tant que réacteur continu, le mélangeur-décanteur est souvent utilisé comme élément d'une cascade d'étages travaillant à contre-courant.

Le gros avantage du mélangeur-décanteur est de dissocier les deux fonctions *dispersion* et *décantation des phases* ; chaque partie de l'appareil peut donc être adaptée au problème à traiter. L'agencement en cascade à contre-courant conduit cependant à des systèmes parfois assez complexes avec pompes intermédiaires et contrôles des interfaces. C'est la raison pour laquelle un certain nombre de **colonnes d'extraction avec compartiments agités** ont été imaginées (figure 18).

Dans ces colonnes, on tente de réaliser dans chaque compartiment le compromis dont nous avons parlé : agiter suffisamment pour disperser une phase dans l'autre, mais pas trop pour pouvoir réaliser en même temps la décantation indispensable à l'établissement du contre-courant. Le paramètre opératoire, permettant d'adapter le fonctionnement au cas à traiter, est la *vitesse de rotation de l'agitateur*.

Un autre type de colonne à contre-courant avec apport d'énergie peut être signalé : la **colonne pulsée** (figure 19). La dispersion alternée de chacune des phases est provoquée par un mouvement pulsé de l'ensemble du contenu de la colonne à travers des plateaux perforés.

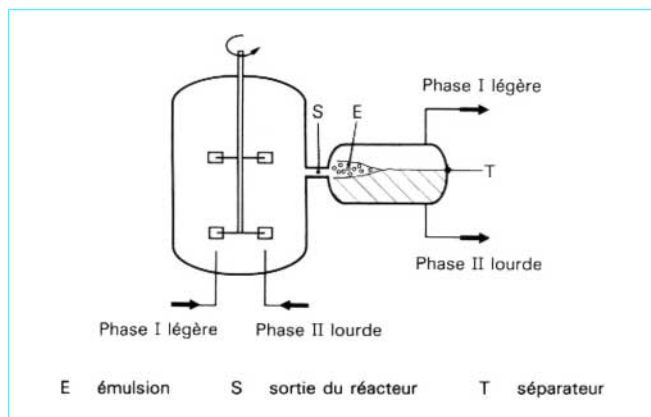


Figure 17 – Réacteur liquide-liquide du type mélangeur-décanteur

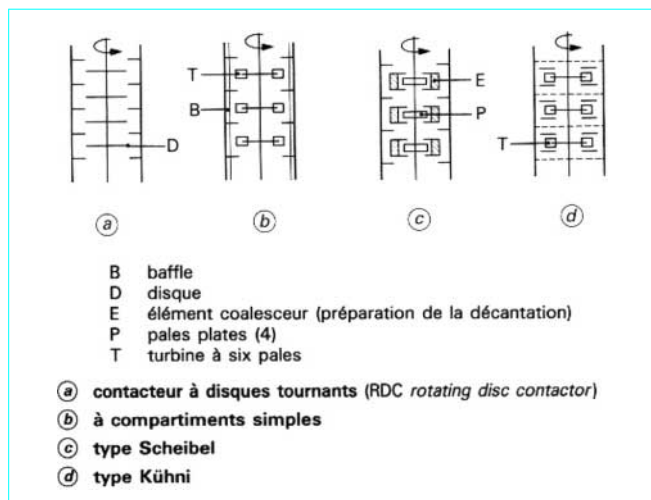


Figure 18 – Colonnes à compartiments agités

Dans le tableau 5, nous avons également mentionné l'**extracteur centrifuge**, pour lequel l'apport d'énergie extérieure sert à la dispersion des phases ainsi qu'à leur séparation. Il s'agit d'appareils spéciaux, conçus avant tout pour réaliser des opérations d'extraction, mais qui, pour des cas particuliers, peuvent être utilisés en tant que réacteurs (industrie pharmaceutique).

3.3.3 Mise en œuvre de ces appareillages

Dans le cas où l'on doit réaliser une réaction en même temps qu'une extraction, le choix de la phase dispersée devra tenir compte avant tout des caractéristiques de la réaction. Si cette dernière est lente, la phase dispersée est celle dans laquelle la vitesse de la réaction est la plus lente ou nulle. Par contre, si la réaction est rapide dans une phase, cette dernière peut être soit dispersée, soit continue ; le choix se fera alors en tenant compte d'autres critères liés aux phénomènes physiques : efficacité de l'appareil en tant qu'extracteur, facilité de décantation.

Dans le cas des colonnes à contre-courant, nous avons déjà signalé (§ 3.3.1) que le choix de la phase continue peut être fait par le **réglage du niveau de l'interface** dans la colonne. Il faut cependant se souvenir que l'efficacité d'un appareil en tant qu'extracteur peut être fortement influencée par le choix de la phase continue.

Pour le mélangeur-décanteur, le choix de la phase continue n'est pas possible *a priori*. En effet, la phase continue est généralement celle qui est majoritaire dans la cuve agitée. Or le rapport du volume des phases dans un système parfaitement agité est égal au rapport des débits-volumes des deux phases ($V_I/V_{II} = q_I/q_{II}$, avec V_I et V_{II} volumes des phases I et II, q_I , q_{II} débits-volumes des phases I et II). Si l'on désire avoir une des phases comme phase continue et majoritaire, on pourra l'obtenir en recyclant cette phase à partir du décanteur. Pour un système réactionnel, il y a un rapport des phases optimal, qu'il faut chercher à obtenir.

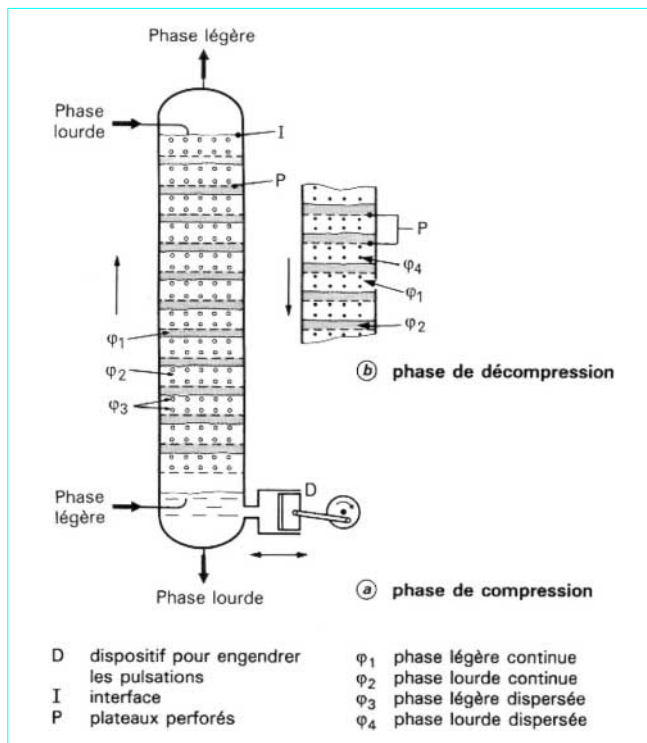


Figure 19 – Colonne pulsée pour la mise en contact de deux phases liquides

Les connaissances relatives aux appareillages que nous venons de décrire étant assez limitées, il faut généralement procéder à des **essais avec le système liquide-liquide à traiter**. Il convient d'être particulièrement prudent lors de l'extrapolation, en particulier si l'on a choisi d'utiliser une colonne à compartiments agités. De ce point de vue, le mélangeur-décanteur est sans doute le plus simple et le plus sûr à mettre en œuvre. C'est ce qui explique sans doute qu'il ait été le plus souvent retenu pour des réalisations industrielles telles que nitrations d'aromatiques et alkylation sulfurique de l'isobutane.

On doit également tenir compte des problèmes thermiques pour sélectionner l'appareillage à utiliser. Les diverses colonnes décrites peuvent être munies de systèmes d'échange de chaleur (serpentins, double enveloppe, par exemple), mais l'efficacité du transfert thermique sera cependant limitée. Là encore, l'appareil qui offre le plus de possibilités est certainement le mélangeur-décanteur. En effet, on peut réaliser le mélange en utilisant une boucle de recirculation avec échangeur externe, comme nous l'avons vu pour les systèmes monophasiques (figure 5d p. 6). C'est ainsi que les unités récentes de nitration d'aromatiques fonctionnent. On peut aussi procéder par vaporisation partielle du mélange réactionnel (figure 5e), comme dans le procédé Kellogg d'alkylation sulfurique.

4. Réacteurs catalytiques. Mise en œuvre des catalyseurs

Dans ce paragraphe, nous examinerons les divers appareillages dans lesquels peut être réalisée une réaction chimique catalysée par un solide, les réactifs pouvant être présents dans une ou deux phases fluides.

Nota : le lecteur pourra se reporter à l'article *Catalyse hétérogène* [J 1 250] dans ce traité.

4.1 Principes directeurs

Un **catalyseur solide** a pour but d'accélérer une réaction chimique déterminée et, de ce fait, lors de la mise en œuvre, on doit considérer l'ensemble catalyseur, réaction chimique et conditions opératoires appropriées. Par ailleurs, lors de l'application industrielle, on veillera à préserver, dans toute la mesure du possible, les caractéristiques essentielles du catalyseur, à savoir :

- son *activité* ;
- sa *sélectivité* ;
- sa *stabilité*.

Des considérations d'ordre fondamental permettent de définir les impératifs d'une mise en œuvre idéale. Il faut, avant tout, éviter que des phénomènes diffusionnels ne viennent altérer les qualités intrinsèques de la surface catalytique ; ces phénomènes diffusionnels peuvent intervenir à l'intérieur ou à l'extérieur du grain de catalyseur [7] :

■ en ce qui concerne l'*intérieur des grains*, il faut faciliter autant que possible l'accès des réactifs aux sites actifs, répartis sur la surface des pores de la particule catalytique. Les moyens les plus efficaces pour tendre vers cet objectif sont une **diminution du diamètre des grains** de catalyseur et une **augmentation de leur porosité** ;

■ pour ce qui est de l'*extérieur des grains*, il faut minimiser les différences de concentrations résultant du transfert de matière entre la phase fluide et la surface externe du grain de catalyseur. La création de bonnes conditions de transfert exige, outre une turbulence de la phase fluide, des surfaces d'échange importantes, ce qui plaide à nouveau en faveur de petites particules.

Ces considérations au niveau du grain de catalyseur, quoique primordiales, ne suffisent cependant pas, à elles seules, pour dicter le choix de la mise en œuvre d'un catalyseur. Des éléments complémentaires seront trouvés dans les caractéristiques de la réaction, à savoir le schéma réactionnel, la cinétique et la thermicité.

En ce qui concerne la **cinétique**, on observe généralement que la vitesse de la réaction diminue avec l'épuisement des réactifs. Si l'on veut donc utiliser au mieux l'activité du catalyseur, la théorie élémentaire des réacteurs chimiques nous indique que le choix doit se porter soit sur un réacteur discontinu, soit sur un réacteur continu du type tubulaire (figure 4c p. 4). Le critère de sélectivité est souvent au moins aussi important que celui d'activité et le choix sera, de ce fait, moins facile car il faudra alors comparer les performances globales des divers types de réacteurs possibles.

La **thermicité** de la réaction, lorsqu'elle n'est pas négligeable, peut avoir une influence décisive sur le choix du type de réacteur, en considérant aussi bien la thermodynamique et la cinétique de la réaction que la stabilité du catalyseur.

La technologie retenue devra être telle que le contrôle de la température soit possible, en veillant à ce que les transferts de chaleur soient suffisants aussi bien entre le ou les fluides et les particules de catalyseur, qu'entre le mélange réactionnel et l'extérieur du réacteur. Ce dernier type de transfert thermique peut cependant, dans un certain nombre de cas, être supprimé pour aboutir à un réacteur adiabatique, qui a l'avantage de la simplicité.

Finalement, la mise en œuvre d'un catalyseur pourra se définir en se référant à trois caractéristiques :

- le *mode d'opération* (discontinu ou continu) ;
- la possibilité d'*échanges thermiques* ;
- les grains de catalyseur *immobiles* (lit fixe) ou *en mouvement* (lit mobile, lit fluide ou catalyseur en suspension).

De plus, certaines particularités du réacteur seront fixées par le fait que les réactifs et les produits formeront une seule phase (gazeuse ou liquide) ou, au contraire, deux phases (gaz + liquide).

En mariant ces diverses caractéristiques, on arrive à un certain nombre de possibilités pratiques, que nous allons rapidement décrire, de manière à faire apparaître leurs avantages et inconvénients respectifs.

4.2 Techniques de mise en œuvre

4.2.1 Lit fixe

Le lit fixe est constitué d'un empilement compact et immobile de grains de catalyseur à l'intérieur d'un tube. Les grains de catalyseur ont un diamètre équivalent généralement compris entre 1 et 5 mm.

Dans le cas où l'empilement de catalyseur est contenu dans un seul tube qui constitue l'enveloppe du réacteur, on a affaire à un **lit fixe adiabatique**, tel que représenté sur les figures 20 et 21. La figure 20 correspond au cas où une seule phase fluide s'écoule à travers le lit catalytique, alors que la figure 21 schématise un réacteur dans lequel on a un écoulement biphasique (gaz + liquide).

Dans le cas où la phase fluide est unique et gazeuse, il peut être intéressant de réduire la perte de charge liée à l'écoulement à travers le lit catalytique ; en effet, cette perte de charge entraîne des frais de compression du gaz, qui peuvent être non négligeables. Pour ce faire, on utilise un réacteur à *écoulement radial*, tel que celui schématisé sur la figure 22. On réduit ainsi notablement l'épaisseur de la couche catalytique traversée par le fluide.

Dans le cas où deux phases fluides (gaz et liquide) doivent être mises en œuvre, l'écoulement à travers le lit catalytique fixe peut se faire de diverses manières :

- à *cocourant descendant* (cas représenté sur la figure 21) ;
- à *cocourant ascendant* ;
- à *contre-courant*.

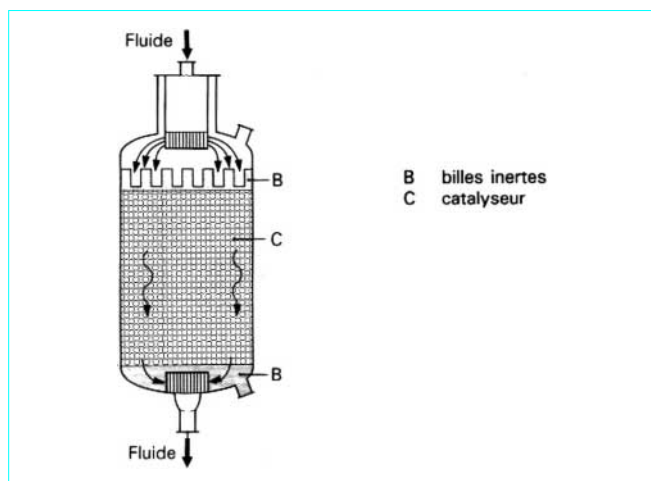


Figure 20 – Réacteur à lit fixe adiabatique avec écoulement monophasique

Le **cocourant descendant** est la technologie la plus souvent utilisée, car la plus facile à mettre en œuvre.

De manière analogue à ce que nous avons signalé pour les colonnes à garnissage (§ 3.2.4), l'efficacité des lits fixes avec écoulement biphasique à cocourant descendant dépend essentiellement de la distribution de la phase liquide au sommet du lit de catalyseur. On utilise pour cela des plateaux de distribution à trous et cheminées (figure 14).

Le **cocourant ascendant** permet d'éviter les problèmes de distribution de la phase liquide dans le lit catalytique, en assurant un bon mouillage des grains de catalyseur par la phase liquide dans l'ensemble du lit. Ce mode de circulation des fluides est en particulier recommandé pour des opérations à faible capacité (unité pilote, par exemple).

Le **contre-courant** a récemment trouvé des applications intéressantes sous l'appellation « distillation réactive », utilisée en particulier pour la synthèse du méthyl tertiobutyl éther (MTBE). Le catalyseur (résines échangeuses d'ions sous forme de billes de 1 mm de diamètre) doit alors être mis en œuvre de manière particulière pour permettre de réaliser le contre-courant. L'avantage d'un tel dispositif (figure 23) est d'effectuer en même temps la réaction (isobutène + méthanol) et la séparation du produit formé (MTBE). Une telle technologie est applicable à d'autres réactions, pour lesquelles la séparation du produit de la réaction permet de déplacer l'équilibre thermodynamique.

L'adiabaticité du réacteur est facilement obtenue en dotant la paroi du réacteur d'une couche de calorifuge pouvant être soit à l'extérieur, soit à l'intérieur. Le calorifuge interne, à base de ciment réfractaire, peut être avantageux pour des réacteurs travaillant sous pression car la température de la paroi devant résister à la pression se trouve abaissée.

Dans le cas où l'on est amené à effectuer des échanges thermiques en même temps que la réaction se déroule, on doit insérer à l'intérieur du lit catalytique des surfaces d'échange. La technologie qui est alors le plus souvent retenue est dénommée *multitubulaire* (figure 24). Le catalyseur est, dans ce cas, contenu dans de nombreux tubes placés en parallèle et baignant dans un fluide assurant l'échange thermique. On peut bien sûr, là encore, avoir à l'intérieur des tubes soit un écoulement monophasique, soit un écoulement biphasique (cas schématisé sur la figure 24).

Dans le cas où la température opératoire est élevée, les tubes sont placés dans un four et sont donc chauffés directement au moyen de brûleurs. Un exemple typique d'utilisation d'une telle technologie est l'opération de reformage des hydrocarbures à la

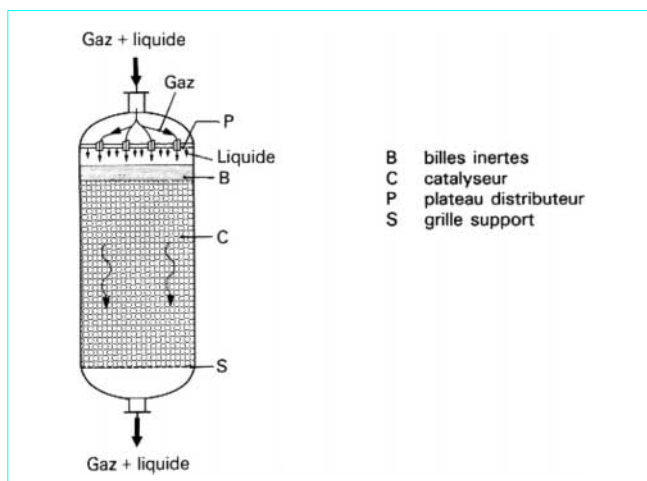


Figure 21 – Réacteur à lit fixe adiabatique avec écoulement biphasique

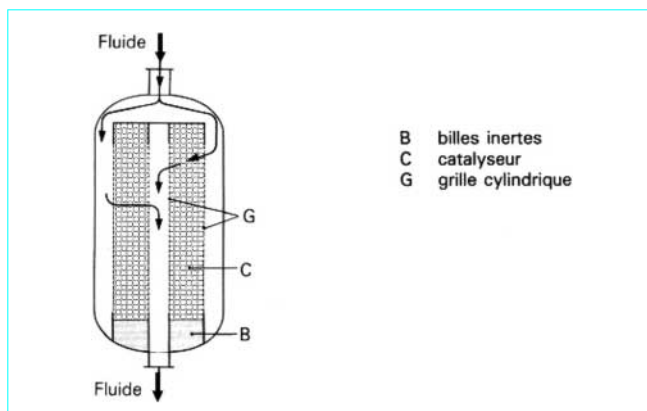


Figure 22 – Réacteur à lit fixe du type radial

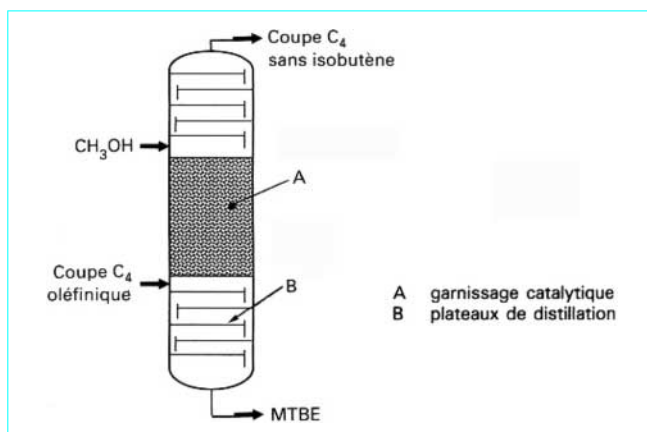


Figure 23 – Appareil de distillation réactive, utilisée pour la synthèse du MTBE

vapeur d'eau. Les tubes, d'un diamètre compris entre 8 et 15 cm, ont une longueur d'environ 10 m ; ils sont placés verticalement en parallèle à l'intérieur de la zone de radiation d'un four. Le catalyseur travaille à des températures comprises entre 600 et 850 °C, le chauffage externe étant réalisé avec un flux de l'ordre de $5,8 \times 10^4 \text{ W/m}^2$.

Il faut cependant noter que la technologie la plus souvent rencontrée dans l'industrie est celle du lit fixe adiabatique (figures 20 et 21), du fait de sa grande simplicité. La technique adiabatique est même utilisée dans le cas de réactions dont la thermicité n'est pas négligeable. Le lit catalytique est alors divisé en plusieurs sections entre lesquelles on réajuste la température du ou des fluides réactionnels.

À l'intérieur d'un lit catalytique *adiabatique*, la température T évolue, en effet, en même temps que l'avancement de la réaction ξ ; cette évolution peut être traduite sous forme de graphique $\xi = f(T)$ (*adiabatique de conversion*), ce qui donne sensiblement un segment de droite (AB ou PQ) (figure 25a).

Pour maintenir la température du catalyseur dans des limites fixées par la cinétique et/ou la thermodynamique, on est amené à **fractionner le lit catalytique** en plusieurs portions, avec un réajustement de la température du fluide entre les sections catalytiques, soit par échange thermique (figure 25b), soit en injectant un fluide plus froid (figure 25c). Nous avons schématisé ces deux possibilités sur la figure 25, en supposant la réaction exothermique. Dans un tel cas, la transformation chimique pourrait être limitée par l'équilibre thermodynamique ; aussi le contrôle thermique vise à ramener les températures des diverses sections du lit catalytique dans une zone où la vitesse de réaction n'est pas trop freinée par la thermodynamique. De tels dispositifs sont tout à fait classiques pour la synthèse de l'ammoniac ou la fabrication de SO_3 .

L'**injection de fluide froid** peut mettre en œuvre soit un gaz, soit un liquide ; on choisit de préférence un des réactifs participant à la réaction. Ainsi dans le cas des traitements à l'hydrogène de coupes pétrolières (hydrocraquage, hydrosulfuration), la température à l'intérieur du réacteur est maintenue dans des limites acceptables en injectant entre les lits catalytiques de l'hydrogène de recyclage. Par contre, dans l'étape de conversion du CO lors de la fabrication de l'hydrogène, c'est de l'eau liquide qui est injectée entre les lits catalytiques.

Pour des réactions exothermiques, le fonctionnement autothermique peut être obtenu en disposant à la sortie du réacteur un échangeur de chaleur entre charge fraîche et produit de la réaction. Plus récemment, il a été proposé d'obtenir le même résultat sans échangeur, mais en inversant périodiquement le sens d'écoulement des fluides à l'intérieur du lit catalytique (figure 26) ; le lit catalytique joue alors le double rôle d'échangeur de chaleur et de catalyseur.

Dans le cas de réactions endothermiques, on doit réchauffer la phase fluide entre les lits catalytiques ; suivant le niveau de la température opératoire, on utilisera des échangeurs ou des fours. À titre d'exemple, dans le procédé de reformage catalytique, on dispose 3 ou 4 réacteurs en série, chacun d'eux étant précédé d'un four de chauffage ou de réchauffage.

Tels que nous venons de les décrire, les lits fixes sont le plus souvent utilisés en tant que réacteurs continus tubulaires. Il n'est cependant pas impossible d'imaginer l'utilisation d'un lit fixe en tant que réacteur discontinu ou réacteur continu parfaitement agité ou étagé. Il suffit, pour cela, d'insérer le lit fixe dans une boucle de recirculation du ou des fluides réactionnels.

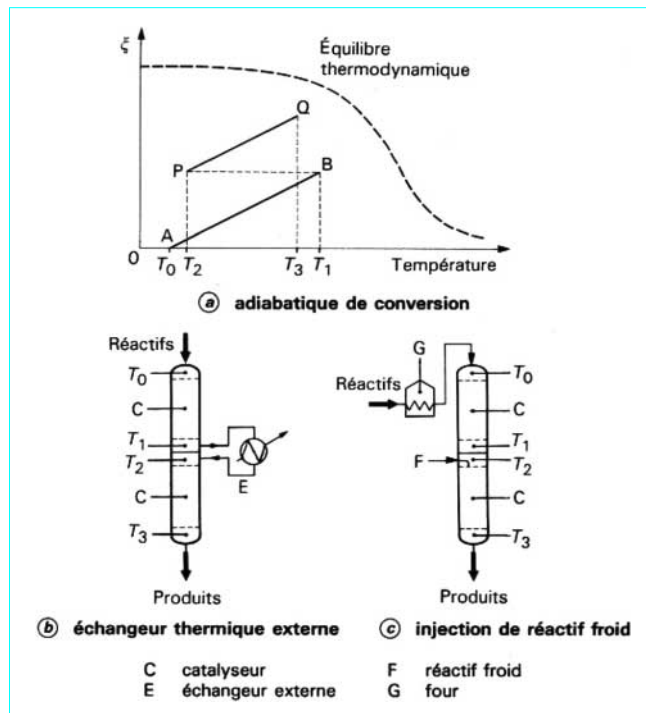


Figure 25 - Contrôle de la température dans un réacteur à lit fixe

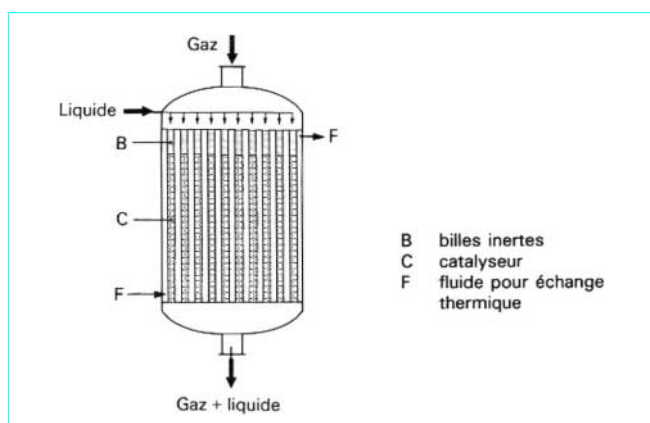


Figure 24 - Réacteur à lit fixe multitubulaire avec écoulement biphasique

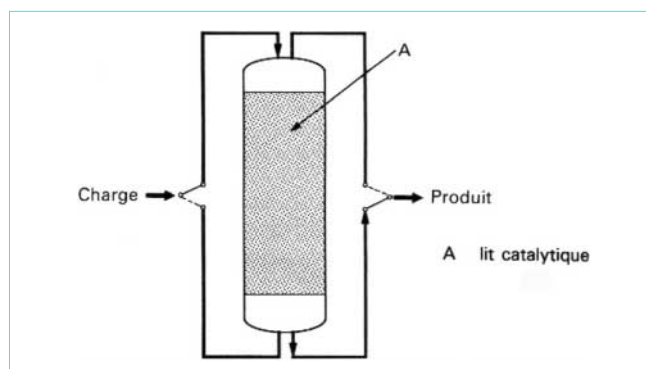


Figure 26 - Lit catalytique avec écoulement des fluides périodiquement alterné

4.2.2 Lit mobile

Le lit mobile est encore constitué d'un empilement de grains de catalyseur à l'intérieur d'un tube. Dans ce cas cependant, le catalyseur est animé d'un mouvement de translation de haut en bas sous l'effet des forces de gravité (figure 27). Quoique les autres possibilités ne soient pas exclues, cette mise en œuvre est surtout utilisée lorsqu'une seule phase fluide (gazeuse) circule à travers le lit catalytique.

On a le choix entre trois possibilités pour le sens d'écoulement de la phase fluide :

- du haut vers le bas (*cocourant*, figure 27) ;
- du bas vers le haut (*contre-courant*) ;
- horizontalement (*courants, croisés*, figure 28).

Les complications apportées au système par la circulation du catalyseur ne sont compensées que par la possibilité de régénérer le catalyseur en continu. En conséquence, les applications pratiques de cette technologie sont relativement limitées (tableau 7).

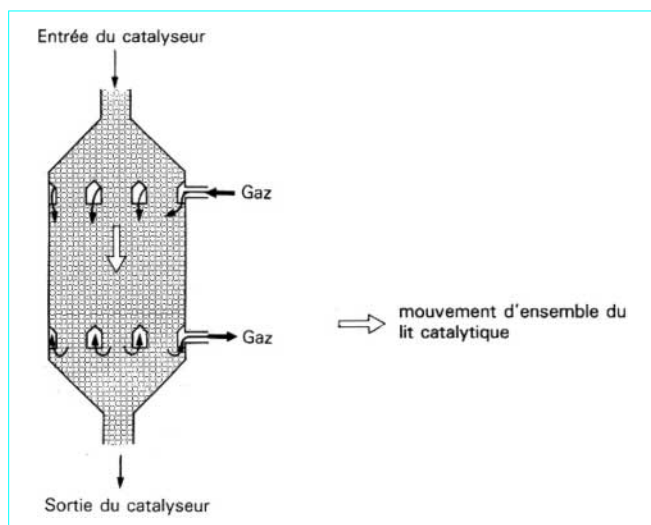


Figure 27 – Réacteur à lit mobile à cocourant

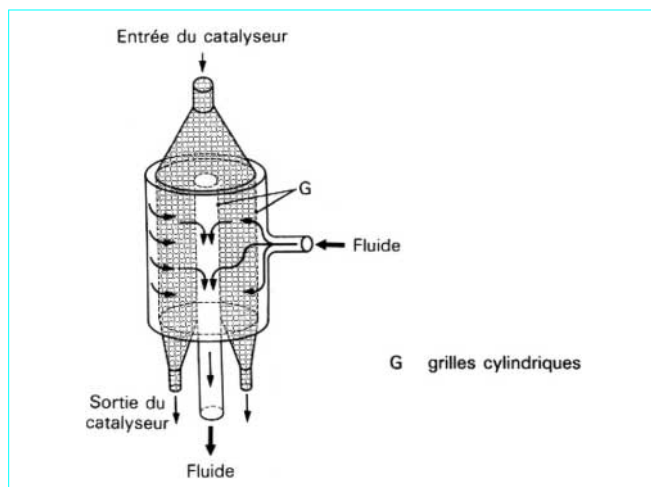


Figure 28 – Réacteur à lit mobile à courants croisés

4.2.3 Réacteurs avec catalyseur en suspension

Dans ce cas, le catalyseur est constitué de particules relativement petites ($D_p = 50 \mu\text{m}$ à 1 mm) qui sont maintenues en suspension à l'intérieur du ou des fluides réactionnels. Cette mise en suspension peut être obtenue de diverses manières, qui se rattachent à trois techniques :

- agitation mécanique ;
- fluidisation ;
- transport pneumatique.

4.2.3.1 Agitation mécanique

C'est la technique la plus simple à imaginer. On utilise, par exemple, une **cuve munie d'un agitateur rotatif** et remplie d'un liquide constituant la phase réactionnelle. Le catalyseur en poudre est alors versé dans la cuve et maintenu en suspension dans le liquide par effet de l'agitateur. Ce cas simple peut être schématisé comme indiqué sur la figure 29.

S'il y a nécessité d'avoir, en plus, une phase gazeuse pour amener une partie des réactifs, il suffit de faire barboter le gaz dans le liquide. Cette technologie simple peut être utilisée soit en tant que réacteur discontinu, soit en tant que réacteur continu parfaitement agité ou étagé. Dans le cas d'un fonctionnement continu, la difficulté réside dans la séparation du catalyseur de l'effluent du réacteur et dans son recyclage vers le réacteur.

L'agitateur rotatif n'est cependant pas le seul moyen de réaliser une agitation suffisante pour maintenir le catalyseur en suspension. Une technologie, par exemple rencontrée dans l'industrie, utilise une pompe assurant la circulation *en boucle fermée* de la phase liquide et, de ce fait, le maintien en suspension du catalyseur (figure 30). Son intérêt réside dans la possibilité d'insérer dans la boucle de recirculation un **échangeur de chaleur**. C'est ainsi que ce type de réacteur a été retenu pour l'hydrogénation du benzène en phase liquide. Dans ce cas précis, on évite la difficulté de séparation du catalyseur au sein de l'effluent, en vaporisant le produit de la réaction (cyclohexane) à l'intérieur même du réacteur.

Il est certain que l'agitation mécanique ne sera retenue industriellement que si la phase fluide ou une des phases fluides est **liquide**, l'agitation mécanique d'une phase gazeuse étant peu commode. On trouve cependant en laboratoire des réacteurs catalytiques parfaitement agités et mettant en œuvre une phase gazeuse [8].

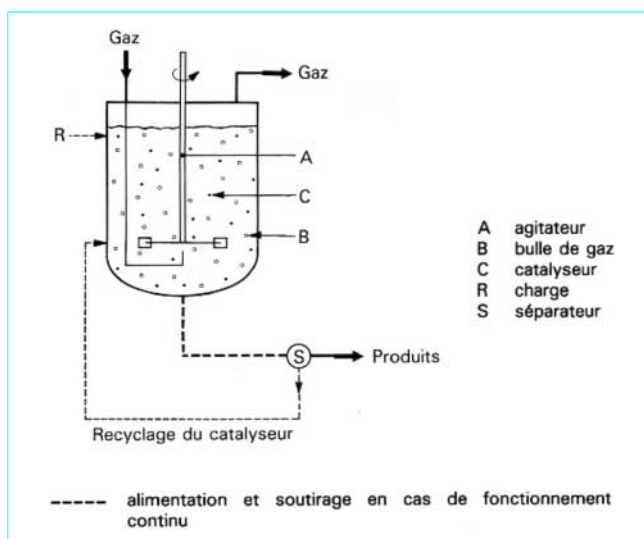


Figure 29 – Réacteur discontinu avec catalyseur en suspension et agitation mécanique

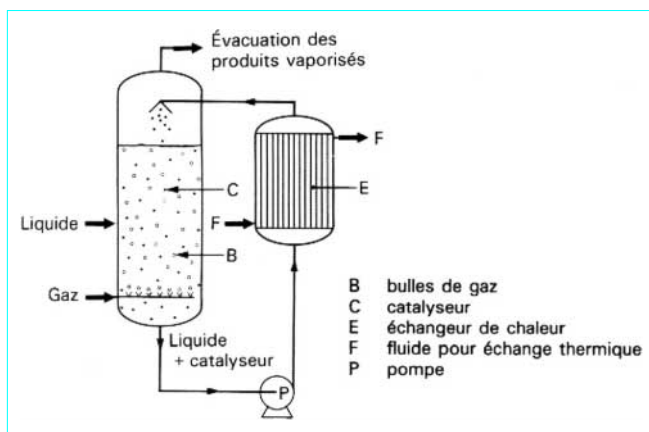


Figure 30 – Réacteur discontinu avec catalyseur en suspension et boucle de recirculation

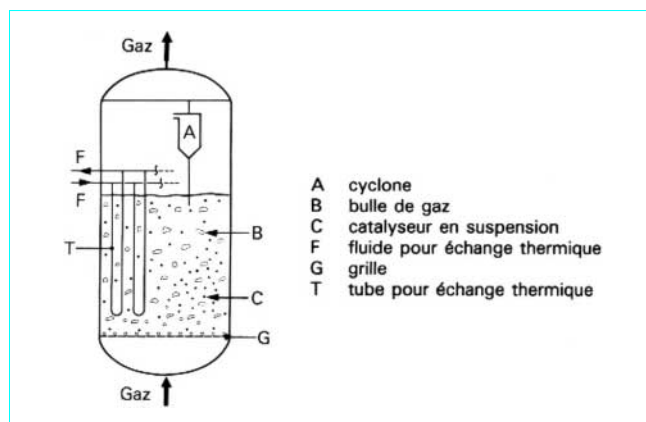


Figure 31 – Lit fluidisé par un gaz

4.2.3.2 Lit fluidisé

Les particules de catalyseur sont, dans ce cas, placées dans un tube constituant l'enveloppe du réacteur. Une grille placée à la partie basse interdit aux particules de s'écouler vers le bas, alors que le ou les fluides réactionnels sont injectés au-dessous de cette même grille. Par suite de l'écoulement des fluides vers le haut, les particules de catalyseur sont amenées dans un état dit de *fluidisation*, caractérisé par des mouvements aléatoires de toutes les particules. L'ensemble fluide + particules se comporte alors sous certains aspects à la manière d'un liquide (article *Techniques de mise en contact entre phases solides et gazeuses* [A 5 850] dans ce traité).

Lorsque la fluidisation est provoquée par un gaz, le lit fluide est loin d'être homogène ; il est, en fait, constitué de zones riches en particules (phase dense) et de zones pauvres en particules (phase diluée). Cette situation est schématisée sur la figure 31.

Dans le cas d'une fluidisation par un liquide, le lit fluide est beaucoup plus homogène et on atteint ce que l'on appelle la **fluidisation particulaire**. De la même façon, une fluidisation assez homogène peut être obtenue en injectant deux phases fluides (gaz + liquide) au bas du réacteur ; on obtient ce qu'on appelle un **lit en ébullition** (figure 32).

La technique du lit fluide, de mise en œuvre beaucoup plus difficile que celle du lit fixe ou même du lit mobile, présente cependant des avantages indéniables et décisifs dans les deux cas suivants :

- lorsque l'opération requiert une élimination ou un apport important de chaleur, selon que la réaction est exothermique ou endothermique ;
- lorsqu'il est nécessaire de régénérer fréquemment le catalyseur ; la technique du lit fluidisé, de même que celle du lit mobile, se prête alors particulièrement bien aux soutirages de catalyseur usé et aux injections de catalyseur frais ou régénéré.

Une des applications les plus spectaculaires du lit fluide est certainement son utilisation pour le craquage catalytique. On le retrouve aussi dans un certain nombre de procédés d'oxydation, pour lesquels le contrôle de la température pose un problème sérieux et difficile à résoudre.

4.2.3.3 Transport pneumatique ou lit circulant

Le réacteur est constitué d'un ou plusieurs longs tubes dans lesquels les particules sont entraînées par le fluide réactionnel ; ce type de réacteur peut convenir lorsque, pour différentes raisons (régénérations fréquentes, limitations diffusionnelles, nécessité d'échange thermique), on a été contraint de choisir des particules de taille très petite ($D_p < 0,5 \text{ mm}$) ou des vitesses de circulation très

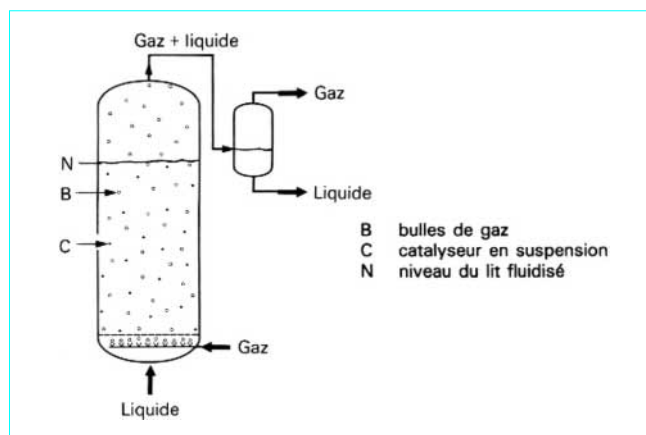


Figure 32 – Lit fluidisé par deux phases fluides (lit en ébullition)

élevées ($> 5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$). La densité du solide dans ces réacteurs est bien plus faible (d'environ un facteur 10) que dans le cas du lit fixe ou du lit fluide et beaucoup moins de données expérimentales sont disponibles.

Le réacteur de ce type comprend donc trois zones :

- zone d'injection du catalyseur dans le courant du fluide ;
- tube dans lequel circule le mélange fluide + solide ;
- zone de séparation du catalyseur (généralement recyclé).

L'ensemble ainsi constitué, appelé **lit circulant**, est schématisé sur la figure 33.

Si l'on se réfère à ce qui a été dit au paragraphe 4.1, on voit que cette technique avec catalyseur entraîné présente, dans son principe, la plupart des caractéristiques recherchées pour une mise en œuvre idéale d'un catalyseur, à savoir :

- fines particules de catalyseur ;
- forte turbulence du fluide autour de la particule ;
- possibilité d'échanger de la chaleur assez facilement ;
- possibilité de régénérer le catalyseur en continu.

Malgré tous ces avantages potentiels, la technique avec catalyseur entraîné n'a encore trouvé que peu d'applications. Il faut signaler cependant qu'actuellement les catalyseurs zéolithiques de craquage catalytique sont mis en œuvre selon cette technique. En fait, les procédés de craquage catalytiques en lit fluide (*fluid catalytic cracking* FCC) ont peu à peu évolué vers une technologie réalisant le craquage dans le tube de remontée du catalyseur (en anglais : *riser*), la régénération étant toujours opérée en lit fluide.

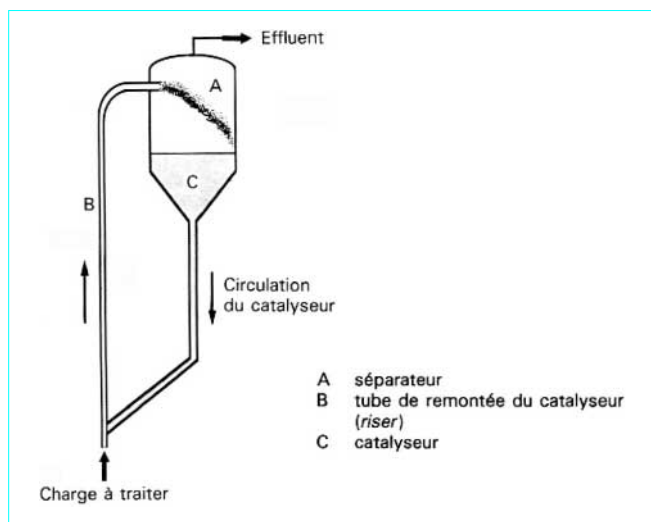


Figure 33 - Réacteur avec catalyseur entraîné ou lit circulant

4.3 Conception et dimensionnement

Nous ne rentrerons pas ici dans le détail des procédures de conception des réacteurs catalytiques, mais nous indiquerons seulement quelques grandes lignes directrices en évoquant certains détails importants en pratique.

4.3.1 Lit fixe adiabatique

La conception d'un réacteur en lit fixe est généralement faite sur la base de la **vitesse spatiale**, déterminée au cours d'expériences faites au laboratoire ou en unité pilote, ou calculée à partir d'un modèle cinétique de la réaction. Cette vitesse spatiale indique la quantité de charge fraîche pouvant être traitée par unité de volume ou de masse de catalyseur et par unité de temps ; on l'exprime, le plus souvent, par **VVH** (volume par volume et par heure).

Cette donnée de base permet donc de connaître **le volume ou la masse de catalyseur à mettre en œuvre**.

À partir de là, les dimensions du réacteur seront calculées différemment selon qu'une ou deux phases fluides traversent le lit catalytique.

■ Pour **une seule phase fluide** (généralement gazeuse), la section du lit sera calculée en vue d'avoir une géométrie convenable pour la construction et en tenant compte de la contrainte suivante :

$$\frac{L}{d_p} \geq \frac{8}{K} Re^{-\alpha} n \ln(1-X)^{-1}$$

- avec X conversion du réactif principal,
 $Re = G d_p / \mu$ nombre de Reynolds ($Re > 200$ pour un écoulement turbulent),
 G vitesse massique superficielle du fluide,
 L épaisseur du lit catalytique,
 μ viscosité dynamique du fluide,
 d_p diamètre équivalent des grains de catalyseur,
 n ordre apparent de la réaction ;
 — pour une phase gazeuse : $K = 0,087$ et $\alpha = 0,23$;
 — pour une phase liquide : $K = 0,034$ et $\alpha = 0,53$.

La perte de charge due à l'écoulement à travers le lit catalytique est calculée par la **formule de Ergun** donnée dans l'article *Techniques de mises en contact entre phases solides et gazeuses* [A 5 850] de ce traité.

Dans le cas de réactions très rapides, on peut s'assurer que le transfert de masse externe aux grains de catalyseur ne ralentit pas la transformation, en appliquant le critère suivant :

$$\frac{L}{d_p} \geq 3,2 Re^{-0,36} Sc^{-0,67} \ln(1-X)^{-1}$$

$Sc = \mu / (\rho D)$ étant le **nombre de Schmidt**.

Compte tenu des valeurs du nombre de Schmidt, ce critère conduit à :

$$L/d_p > 100 \text{ pour une phase gazeuse}$$

et $L/d_p > 10^4 \text{ à } 10^5$ pour une phase liquide

■ Lorsque l'on doit réaliser un **écoulement biphasique** à travers le lit catalytique, le calcul de la section se fait en prenant une vitesse superficielle pour la phase liquide égale à environ 1 cm/s. De plus, un soin particulier doit être apporté à la distribution des phases au sommet du lit catalytique, en utilisant des plateaux tels que celui schématisé sur la figure 14.

On ne peut généralement pas éviter une **désactivation**, même lente, **du catalyseur**, dès l'instant où on le fait travailler. Pour maintenir le taux de transformation sensiblement constant, on doit progressivement corriger les conditions opératoires : généralement, on augmente la température à l'entrée du lit catalytique. Ces corrections de conditions opératoires ont cependant des limites. Ainsi, lorsque l'on atteint, par exemple, la température maximale que peut supporter un catalyseur, on doit arrêter le réacteur pour procéder soit à la régénération, soit au changement du catalyseur.

La **régénération in situ** est possible si la désactivation est réversible et si, par un traitement simple, le catalyseur peut retrouver son activité. C'est ainsi que des **lavages** permettent d'éliminer des dépôts à la surface du catalyseur. Un autre mode de régénération souvent pratiqué consiste en la **combustion du carbone** déposé dans les pores ; on utilise pour cela de l'air appauvri en oxygène (en ajoutant un gaz inerte ou de la vapeur d'eau) ; la teneur en oxygène du gaz utilisé pour la régénération permet de contrôler la température atteinte par le catalyseur durant la combustion du carbone.

Lorsque la désactivation est irréversible ou la régénération trop complexe, on doit procéder au **déchargement du catalyseur**. Cela implique que le réacteur soit doté de tubulures permettant facilement le chargement et le déchargement du ou des lits catalytiques.

La technologie en lit fixe adiabatique permet de réaliser des réacteurs capables de traiter de très forts tonnages. La limitation en taille provient le plus souvent des contraintes liées à la construction. Ainsi, pour les réacteurs travaillant sous forte pression (10 à 35 MPa), les parois sont, le plus souvent, du type multicouche. La fabrication de tels récipients ne pouvant se faire que dans des ateliers spécialement équipés, la limitation en taille est due aux problèmes posés par le transport de ces réacteurs dont la masse peut excéder 400 t. Le plus souvent, le diamètre extérieur est ainsi limité à 3,6 m.

4.3.2 Lit fixe multitubulaire

Ce type de réacteur est conçu à partir de résultats expérimentaux obtenus en pilote avec un seul tube. L'extrapolation est donc conduite en multipliant simplement les tubes disposés en parallèle. On trouve ainsi, dans l'industrie, des réacteurs comportant plus de 10 000 tubes, pour réaliser des oxydations catalytiques en phase gazeuse par exemple.

Dans le cas de transformations *exothermiques*, beaucoup de soin est apporté aux problèmes d'échange thermique afin d'éviter l'apparition de points chauds. Le fluide caloporteur souvent utilisé consiste en un mélange de sels fondus. Les tubes ont un diamètre faible, de l'ordre de 8 cm.

Dans le cas de transformations *endothermiques* (nécessitant souvent des températures élevées), les tubes seront placés à l'intérieur de la zone de radiation d'un four chauffé directement par des brûleurs. La figure 34 représente la coupe d'un four de reformage à la vapeur de gaz naturel ou de naphta, pour produire du gaz de synthèse ou de l'hydrogène.

Il est possible de s'assurer que la *différence de température* entre le centre du tube et la paroi n'est pas excessive en appliquant le critère suivant :

$$\frac{|\Delta H| R_v R_T^2}{\lambda_B T_w} \leq 0,2 \quad \frac{R T_w}{E}$$

avec R_T rayon du tube,
 R_v vitesse de réaction par unité de volume de grain,
 T_w température de la paroi du tube,
 λ_B conductivité thermique radiale du lit catalytique,
 ΔH enthalpie de la réaction,
 E énergie d'activation de la réaction,
 R constante molaire des gaz ($\approx 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

La conductivité radiale du lit peut être évaluée à 20 % près au moyen de la relation suivante :

$$\lambda_B / \lambda_F = 0,7 Re^n Pr^{0,33} \varepsilon_B / (1 - \varepsilon_B)$$

avec λ_F conductivité thermique du fluide,
 $n = 0,79$ pour des particules sphériques,
 $n = 0,93$ pour des particules cylindriques,
 $Pr = C_p \mu / \lambda_F$ (nombre de Prandtl),
 ε_B fraction de volume occupée par le lit catalytique.

Si, d'une manière générale, le chargement du catalyseur dans un réacteur en lit fixe doit être fait avec soin, cela est d'autant plus important s'il s'agit d'un système multitubulaire. En effet, la perte de charge doit être rigoureusement la même pour chaque tube ; ce résultat est obtenu en pesant le catalyseur introduit dans chaque tube.

4.3.3 Lit mobile

La conception d'un réacteur en lit mobile se fait également sur la base d'une vitesse spatiale. Néanmoins, d'autres informations sont indispensables pour fixer géométrie du réacteur et les conditions de son fonctionnement. Ainsi, la vitesse de désactivation du catalyseur devra être connue pour choisir le débit de circulation du catalyseur. Par ailleurs, les propriétés rhéologiques du solide granulaire devront être mesurées afin de dessiner toutes les tubulures d'amenée et d'évacuation du catalyseur. Le plus souvent, des essais sur maquette de grandes dimensions seront nécessaires [9].

On peut calculer le débit de catalyseur dans un tube (*jambe de descente*) en utilisant la formule suivante :

$$Q = 1,73 (D_T - n)^{7/3}$$

avec Q (en m^3/s) débit de catalyseur non tassé ,
 n constante expérimentale voisine de 10^{-2} m ,
 D_T (en m) diamètre du tube.

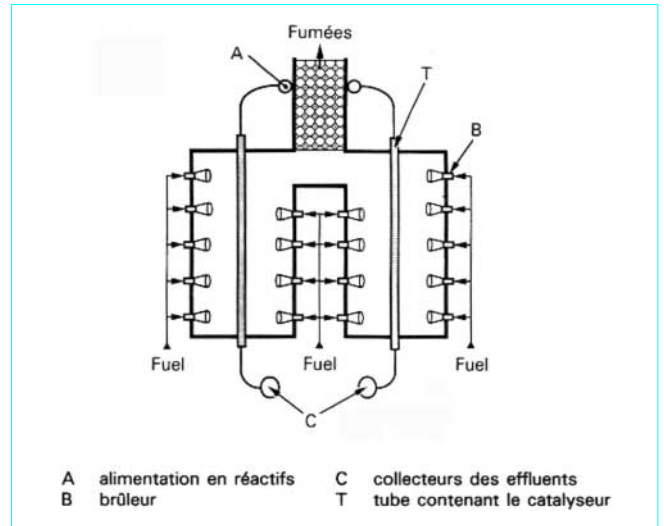


Figure 34 – Coupe schématique d'un four de réformage à la vapeur (steam reforming) de méthane ou de naphta pour l'obtention de gaz de synthèse

Afin d'éviter que le fluide réactionnel ne sorte du réacteur à travers les tubes d'amenée et d'évacuation du catalyseur, on injecte dans ces mêmes tubes un fluide inerte ou sans action néfaste sur l'activité catalytique ; le réglage des pressions est fait de telle sorte qu'un peu de ce fluide pénètre dans le réacteur, réalisant de ce fait le confinement du milieu réactionnel. On utilise, ainsi, de la vapeur d'eau dans le cas du craquage catalytique et de l'hydrogène pour le procédé de reformage régénératif.

4.3.4 Catalyseur maintenu en suspension

Les exemples pratiques d'utilisation de cette technique concernent essentiellement des hydrogénations en phase liquide ; il s'agit donc de **systèmes à trois phases**. La conception de ce type de réacteurs se fait en s'inspirant de ce qui a été dit au sujet des systèmes correspondants gaz-liquide. On retrouve ainsi des **cuves agitées** et des **colonnes à bulles**. On devra seulement prendre des précautions particulières en vue d'éviter la **décantation du catalyseur** au fond du réacteur.

Il est important de pouvoir estimer la vitesse de rotation minimale pour mettre le catalyseur solide en suspension à peu près uniforme dans l'ensemble de la cuve. On peut, par exemple, calculer le **nombre de Froude critique** à partir de la relation suivante :

$$(Fr)_c = \left[\frac{N^2 \Phi_A}{g} \right]_c = \beta \varphi^{0,5} \left[\frac{\rho_p - \rho_L}{\rho_L} \right]$$

avec φ fraction massique de solide en suspension, généralement inférieure à 0,3,
 $\beta = 1,21$ pour une turbine à six pales.

Par ailleurs, il est recommandé d'utiliser une cuve avec un fond elliptique et d'adopter les rapports des dimensions suivants :

$$\Phi_T / \Phi_A = 3,0 \text{ à } 3,5$$

$$Z / \Phi_A = 0,3 \text{ à } 0,5$$

Z étant la distance de l'agitateur par rapport au fond de la cuve et Φ_T et Φ_A les diamètres respectifs de la cuve et de la turbine.

Pour le calcul de la puissance, on utilisera la formule donnée au paragraphe 2.3, en adoptant des valeurs de densité ρ_M et de viscosité μ_M tenant compte de la présence du solide :

$$\rho_M = \rho_p \varepsilon_S + \rho_L \varepsilon_L$$

$$\mu_M = \frac{\mu_L}{\left(\frac{1 - \varepsilon_S}{\varepsilon'_S}\right)^{1,8}}$$

ε'_S étant la fraction volumique de solide, obtenue en laissant sédimenter la suspension, et les indices M et S se rapportant respectivement au mélange et au solide.

En présence de gaz, il est nécessaire d'augmenter la vitesse de rotation de l'agitateur pour conserver une suspension complète du solide ; on peut évaluer cette nouvelle vitesse N' à partir de celle (N) calculée en l'absence de gaz :

$$N' - N > 2 \times 10^2 (Q_G / \Phi_A^3)$$

Cette technologie est souvent utilisée dans le domaine de la chimie fine pour réaliser des hydrogénations variées [13].

4.3.5 Lit fluidisé par une phase fluide

Nota : le lecteur pourra se reporter à l'article *Calcul des réacteurs à lits fluidisés* [J 4 100].

La conception d'un réacteur en lit fluidisé requiert des travaux souvent importants. En effet, on doit d'abord disposer d'un catalyseur actif de granulométrie convenable (entre 30 et 200 μ m) et présentant des propriétés mécaniques excellentes surtout en ce qui concerne la résistance à l'abrasion.

Par ailleurs, le réacteur comporte les éléments suivants :

- un *distributeur* de fluide ;
- le *lit fluidisé* proprement dit ;
- une hauteur de *désengagement* ;
- un dispositif pour séparer les fines entraînées (*cyclone* par exemple) ;
- un système d'*alimentation* et de *soutirage* de catalyseur ;
- éventuellement des *surfaces d'échange thermique* immergées dans le lit fluidisé.

La section du lit fluidisé est calculée de manière à avoir une vitesse superficielle comprise entre la vitesse minimale de fluidisation et la vitesse d'entraînement des particules. La hauteur du lit fluidisé, qui dépasse rarement 10 m, détermine la quantité de catalyseur mise en œuvre, compte tenu de la fraction de vide résultant de la fluidisation. La relation conversion/vitesse spatiale n'est pas aussi

simplement accessible que dans le cas du lit fixe. En effet, dans le lit fluide, deux phénomènes physiques importants doivent être pris en considération :

- l'existence d'un **rétromélange** (*backmixing*) important qui rapproche le lit fluide d'un réacteur parfaitement agité ;
- de plus, lorsque la fluidisation est opérée par une phase gazeuse, la formation de **bulles de gaz**, qui traversent le lit fluidisé sans subir une conversion élevée.

Des informations au sujet de ces deux phénomènes ne pourront être obtenues qu'en faisant des expériences spéciales avec des maquettes de diamètre important (1 m ou plus). L'utilisation de modèles simples rendant compte du comportement physique du lit fluide permettra alors d'utiliser les données de cinétique chimique pour prévoir les performances du réacteur.

Pour des systèmes fluidisés par un liquide, l'homogénéité du lit est beaucoup plus facile à obtenir. Des applications intéressantes de ces technologies ont été faites, par exemple, avec les résines échangeuses d'ions pour le traitement des eaux ou la synthèse du MTBE, de l'ETBE ou du TAME.

Nota :

MTBE : méthyl tertiobutyl éther ;
ETBE : éthyl tertiobutyl éther ;
TAME : tertioamyl méthyl éther.

4.4 Comparaison des diverses techniques de mise en œuvre

Après cette brève description des techniques utilisables lors de la mise en œuvre d'un catalyseur, on peut essayer de les comparer entre elles en utilisant un certain nombre de critères de qualité, tels que ceux indiqués dans le tableau 6.

Cette comparaison, basée sur des critères objectifs qui interviennent lors du choix d'une technologie pour une réalisation industrielle, peut être rapprochée des constatations que l'on peut faire lorsque l'on recense des divers procédés industriels utilisant l'une quelconque de ces technologies. Ainsi, dans les tableaux 7, 8 et 9, nous donnons des exemples de procédés utilisant les techniques avec catalyseur en suspension, à lit fixe ou à lit mobile.

De tout cela, il ressort que le **lit fixe adiabatique**, avec une ou deux phases fluides, est certainement le système le plus répandu dans la pratique industrielle. La raison en est essentiellement sa simplicité et son aptitude aux très grosses capacités de traitement (2 Mt/an).

Tableau 6 – Comparaison des diverses technologies envisageables pour la mise en œuvre d'un catalyseur solide

Performances			Mise en œuvre du catalyseur (1)									
			Lit fixe				Lit mobile	Catalyseur en suspension				
								AM D	AM C	LF		LE
Échanges thermiques			adiabatique		multitubulaire			*	*	*	*	*
Phases fluides.....			G	G + L	G	G + L	G	G + L	G + L	G	G + L	G
CRITÈRES DE CHOIX	CATALYSEUR	Activité	+	o	+	o	+	++	++	++	+	++
		Sélectivité.....	+	o	+	o	+	++	++	++	+	++
		Stabilité	+	o	+	o	o	+	+	+	+	+
		Régénérabilité.....	+	+	o	o	++	o	–	++	++	++
		Coût en catalyseur.....	++	++	++	++	–	–	o	–	–	–
	TECHNOLOGIE	Gradient de concentration.....	++	+	++	+	++	++	–	–	–	++
		Contrôle de la température	–	–	o	o	–	++	++	+	++	+
		Capacité.....	++	++	+	+	+	–	o	+	+	+
		Flexibilité	+	o	o	–	o	++	+	–	–	–
		Simplicité	++	++	–	–	–	++	+	o	o	o
		Séparation catalyseur-produits.....	++	++	++	++	+	o	–	o	o	–
		Remplacement du catalyseur.....	–	–	–	–	+	++	o	+	+	+
		Perte de charge.....	+	o	+	o	+	o	o	+	o	+
		Fiabilité.....	++	++	+	o	o	++	++	+	o	o
(1) Symboles : * échange thermique possible ; LF lit fluide ; LE lit entraîné ; AM agitation mécanique ; D fonctionnement discontinu ; C fonctionnement continu ; ++ très bon ; + bon ; o moyen ; – mauvais ; G gaz ; L liquide.												

Tableau 7 – Procédés utilisant un catalyseur en suspension

Détail de la mise en œuvre			Procédés
Mise en suspension	Mode de fonctionnement	Phases en présence	
Agitation mécanique	Discontinu	Deux phases fluides	Hydrogénations diverses en phase liquide : — huiles végétales ; — nitriles gras ; — adiponitrile ; — dérivés nitrés.
	Continu	Deux phases fluides	Hydrogénation du benzène
Lit fluidisé	Continu	Une phase gazeuse	Craquage catalytique Oxychloration de l'éthylène Synthèse de l'anhydride maléique Synthèse de l'aniline Synthèse de l'acrylonitrile
		Deux phases fluides	Hydrodésulfuration et déméthallisation de résidus
Transport pneumatique	Continu	Une phase gazeuse	Craquage catalytique

Tableau 8 – Procédés réalisés en lit fixe

Détail de la mise en œuvre		Procédés
Échange thermique	Phases en présence	
Adiabatique	Une seule phase fluide	Oxydation de SO ₂ Synthèse du méthanol Fabrication du styrène Reformage catalytique Déshydrogénations Isomérisations Conversion de CO (Shift conversion) Hydrogénation sélective de C ₂ H ₂
	Deux phases fluides	Hydrodésulfurations de gazole et de résidus Hydrocraquage Hydrosolubilisation d'huiles Hydrogénations sélectives de C ₃ , C ₄ et d'essences
Multitubulaire	Une seule phase fluide	Reformage à la vapeur de CH ₄ ou de naphta Synthèse de NH ₃ Oxydations pour obtention : — d'anhydride phtalique ; — d'anhydride maléique ; — d'acroléine ; — d'acrylonitrile ; — d'oxyde d'éthylène ; — de formaldéhyde.
	Deux phases fluides	Hydrogénations sélectives (Bayer)

Tableau 9 – Procédés réalisés en lit mobile

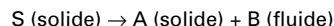
Une seule phase fluide	Craquage catalytique (Thermoform catalytic cracking : TCC) Reformage régénératif
Deux phases fluides	Hydrodémétallisation des résidus (Shell-Bunker Flow Reactor et procédé ASVAHL en lit mobile à contre-courant)

5. Réacteurs pour la mise en œuvre des solides

Les réactions entre un fluide (principalement un gaz) et un solide jouent un rôle majeur dans la technologie de **production des matériaux** : métallurgie, ciments, combustion, réfractaires, etc. Des exemples typiques sont la réduction des oxydes de fer, le grillage des pyrites, la combustion du charbon.

Quoique ces diverses applications présentent une grande diversité de cas, un certain nombre de points communs peuvent être dégagés pour servir de base au choix et à la conception de réacteurs adaptés aux problèmes à traiter [10] [11].

La réaction chimique peut être représentée par différents schémas, tels que :



Dans tous les cas, le solide est sous la forme de *particules* dont la dimension peut varier énormément (quelques μm à plus de 10 cm).

Chaque particule se comporte comme un petit réacteur élémentaire qui évolue en fonction des conditions opératoires auxquelles il est soumis. Suivant que les particules de solide ont ou non une texture poreuse, la réaction se déroule dans l'ensemble du grain ou, au contraire, se propage à partir de la surface externe pour atteindre progressivement la partie centrale du grain. Cette dernière situation, souvent rencontrée en pratique, est schématisée sur la figure 35. Le solide A peut, suivant les cas, exister ou non.

On désire généralement obtenir une transformation complète du solide donc, dans certains cas, sa disparition ; pour des conditions opératoires fixées, cela implique un temps d'achèvement de la transformation qui sera sensiblement le même pour des particules de tailles identiques. On voit donc se dégager deux contraintes pour la transformation de solides :

- les **particules de solide** à traiter doivent être, autant que possible, de **tailles assez similaires** ;
- les **temps de séjour des particules** dans le réacteur doivent être **sensiblement identiques**.

Cette dernière condition peut être réalisée en choisissant soit des **réacteurs discontinus**, soit des **réacteurs continus tubulaires** en se référant, dans ce cas, à la phase solide, comme nous l'avons dit lors de l'établissement de la classification des réacteurs (1,3).

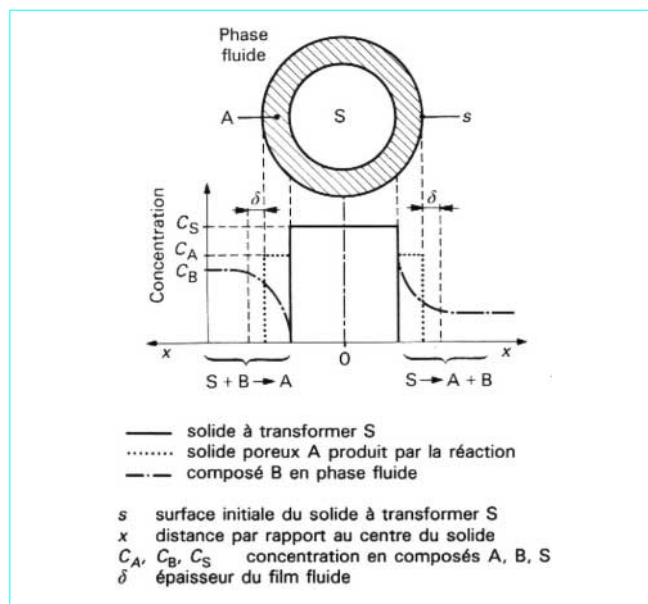


Figure 35 – Processus de transformation d'un solide au contact d'un réactif contenu dans la phase fluide

On peut donc envisager d'utiliser divers appareillages tels que ceux schématisés sur la figure 36 et possédant une des caractéristiques suivantes :

■ **réacteurs discontinus :**

- en lit fixe (figure 36a),
- en lit fluidisé (figure 36g) ;

■ **réacteurs continus de type tubulaire :**

- en lit mobile vertical à cocourant (figure 36b) ou à contre-courant (figure 36c),
- en lit mobile horizontal à courants croisés (figure 36d),
- à four tournant (équivalent d'un lit mobile à contre-courant) (figure 36e),
- à four à soles multiples et bras tournants faisant progresser le solide du haut vers le bas (figure 36f),
- à transport pneumatique (figure 36h).

Le lit fluidisé ne peut être utilisé en tant que réacteur continu que si l'on accepte un temps de séjour moyen des particules nettement supérieur au temps de réaction ou bien si l'on dispose plusieurs étages fluidisés en cascade.

Les temps de séjour du solide qui sont réalisables dans ces divers appareils peuvent varier énormément : de la seconde dans un système à entraînement pneumatique à plusieurs jours dans un lit mobile.

Dans le tableau 10 sont donnés quelques exemples de processus traitant des solides.

Tableau 10 – Processus mettant en œuvre des solides. Technologies utilisées

Processus	Technologies
Régénération d'un catalyseur par combustion	Lit fixe, lit mobile ou lit fluide
Haut-fourneau	Lit mobile à contre-courant
Fabrication du ciment	Four tournant
Grillage de minerais	Lit mobile horizontal
Grillage de pyrite	Four à soles multiples ou lit fluide étagé
Réduction du sulfate de baryum	Four tournant
Combustion du charbon	Lit fixe ou lit fluide
Brûleur à charbon pulvérisé	Entraînement pneumatique (lit circulant)
Gazéification du charbon	Lit fixe ou lit fluide
Réduction de minerais de fer par H_2	Lit fluide

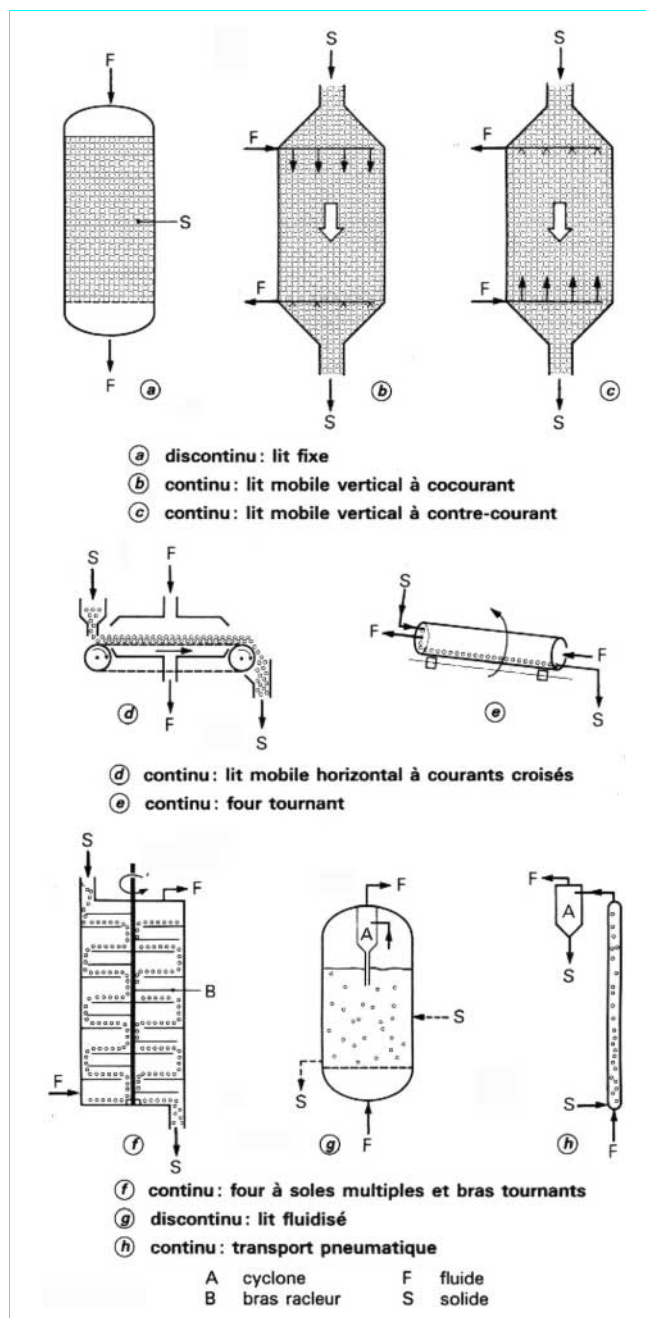


Figure 36 – Principaux types de réacteurs pour la mise en œuvre des solides

6. Critères de choix

Dans les paragraphes précédents, nous avons indiqué un certain nombre de critères de choix relatifs à chaque type de réacteurs : il s'agissait de critères techniques. Très souvent, le choix définitif ne peut pas se faire à partir d'éléments purement techniques, mais doit tenir compte de **l'économie globale du procédé exploité industriellement**. Pour cette étude d'ensemble, le réacteur ne pourra pas être isolé de son environnement constitué par les autres parties de l'unité de production et qui, suivant les cas, seront des sections de préparation de la charge, des appareils pour la séparation des produits de la réaction, et/ou des dispositifs permettant le recyclage de certains réactifs.

Le réacteur, élément central d'un procédé chimique, influe notablement, par ses performances, sur la conception et la complexité du reste de l'unité. Ainsi, le *taux de conversion* d'un réactif intervient directement sur la section de séparation et de recyclage éventuel du composé non converti. La *sélectivité*, de la même façon, est déterminante pour toute la section de fractionnement et de séparation des produits de la réaction.

On comprend ainsi que l'on ait généralement intérêt à obtenir un taux de conversion élevé et une sélectivité maximale, même si l'investissement concernant le réacteur et/ou le coût opératoire de ce dernier ne sont pas les plus faibles qui puissent être obtenus.

En ce qui concerne le **calcul des investissements** et du **coût opératoire relatif à un réacteur**, il sera fait de manière classique, en se référant à des ouvrages spécialisés, tels que celui donné en référence [14].

Si donc les calculs économiques concernant l'ensemble de l'unité peuvent conduire au choix du réacteur à adopter, il n'en reste pas moins que des éléments, difficiles à apprécier en temps de données économiques chiffrées mais importants pour parvenir à une exploitation rentable, doivent être pris en considération. Nous voulons évoquer ici des problèmes de fiabilité et de souplesse de fonctionnement.

6.1 Fiabilité du fonctionnement

Un équipement présente une bonne fiabilité s'il est capable de fonctionner pendant de longues périodes sans que ses performances se détériorent.

Si l'on considère le cas d'un réacteur, le manque de fiabilité peut provenir de deux causes principales : l'**encrassement** de certaines parties et les **pannes d'organes mécaniques en mouvement**.

■ L'**encrassement** peut se produire en divers points : sur les parois, sur les surfaces d'échange thermique, sur un garnissage, sur la surface d'un catalyseur ou au niveau de dispositifs de dispersion d'une phase fluide. Cet encrassement peut provenir de la formation de produits secondaires de la réaction (polymères, solides), d'impuretés contenues dans la charge ou de phénomènes liés à l'érosion et/ou à la corrosion des parois du réacteur.

Ainsi, même si le coût initial est plus important, il peut être avantageux :

- de construire le réacteur en matériaux plus nobles de manière à éviter toute corrosion ou érosion : l'utilisation de revêtements protecteurs (acier vitrifié, plastique) ou de plaquage (acier spécial, titane) peut être particulièrement intéressante ;
- de prévoir des échangeurs de chaleur externes *doublés* en parallèle, dans le cas où des dépôts peuvent apparaître sur les surfaces d'échange.

Nota : le cas du **cokage interne des fours de craquage** est plus difficile : la seule parade consiste à prévoir des moyens annexes, efficaces et rapides pour le décokage des tubes (système hydraulique par exemple) ;

— d'avoir deux réacteurs catalytiques *en parallèle*, dans le cas où la désactivation du catalyseur est trop rapide pour conduire à un facteur d'utilisation de l'unité acceptable ;

— d'éviter tout orifice pour la dispersion d'une phase fluide, dont le diamètre trop petit (< 0,5 cm) entraînerait un risque de bouchage ;

— de prévoir des *filtres, coalesceurs ou séparateurs* de toutes sortes, avant les réacteurs, dès l'instant où un risque de colmatage, de moussage ou d'émulsification peut être redouté.

■ En ce qui concerne les *organes mécaniques*, on peut craindre des défauts au niveau des agitateurs mécaniques, des compresseurs ou des pompes, d'ordre précédent étant généralement celui correspondant à la fiabilité croissante. Ainsi retient-on une circulation de liquide plutôt qu'une agitation mécanique ou une circulation de gaz. Par ailleurs, le *doublage* des éléments mécaniques est souvent souhaitable ; cela est une raison supplémentaire pour mettre en œuvre une *circulation liquide avec pompe* plutôt qu'une agitation mécanique.

La **simplicité** de l'équipement sera recherchée au maximum : ainsi, chaque fois que cela est possible, toutes les parties internes sont bannies ou du moins réduites au strict minimum. Au niveau de l'instrumentation, il y a lieu de veiller à ce qu'un capteur non indispensable ne vienne pas perturber le fonctionnement du réacteur en créant localement une *zone morte*, un *point froid* ou simplement la non-uniformité d'un écoulement. Ainsi, à l'intérieur d'un lit catalytique fixe avec écoulement biphasique, un thermocouple mal disposé peut provoquer un chemin préférentiel pour le liquide ou au contraire engendrer l'existence d'une zone catalytique non mouillée par la phase liquide : dans un tel cas, il vaut mieux supprimer le thermocouple.

6.2 Souplesse de fonctionnement

La souplesse de fonctionnement d'une unité permet d'adapter sa production à la demande du marché. Cette adaptabilité de l'appareillage doit pouvoir se faire tout en respectant les coûts de production et la qualité du produit. De ce point de vue, des solutions peuvent, là encore, être meilleures que d'autres. On peut citer les quelques exemples suivants :

- les systèmes discontinus sont généralement beaucoup plus souples que les systèmes continus ;
- en tant que réacteur gaz-liquide, une colonne à plateaux peut être beaucoup plus souple qu'une colonne à garnissage ;
- deux appareils identiques en parallèle permettent dans certains cas d'obtenir, pour un surcoût modéré, la souplesse indispensable ;
- pour certaines opérations, la présence d'un recyclage variable peut apporter l'élément de souplesse recherché.

6.3 Extrapolation

Souvent on est amené à réaliser le dimensionnement d'un réacteur par extrapolation d'un appareil pilote ou de laboratoire. Dans tous les cas, il est important de bien déterminer par des expériences à petite échelle **quel mécanisme contrôle la vitesse globale de transformation et où est localisée la réaction**.

■ Le cas le plus simple correspond aux systèmes *monophasiques* homogènes. La vitesse globale de transformation est alors proportionnelle au volume de phase réactionnelle. L'extrapolation est donc faite sur la base du *volume de phase réactionnelle*, ou de réacteur, à condition de conserver les températures identiques lors de l'extrapolation (mêmes profils thermiques dans le temps ou dans l'espace).

■ Pour des systèmes *polyphasiques*, l'extrapolation est souvent plus difficile, du fait de l'intervention fréquente des processus de transfert dans le mécanisme global. Il faut donc déterminer quel est le phénomène prépondérant dans l'ensemble du processus. Si l'on a une réaction chimique lente, ce sera à nouveau le volume de phase réactionnelle qui devra être pris en considération pour extrapoler le réacteur. Par contre, si le processus limitant est le transfert de matière d'un réactif vers la phase réactionnelle, l'aire interfaciale sera alors le paramètre servant de base à l'extrapolation.

Par exemple, pour des opérations de lavage de gaz au moyen de solutions alcalines, pour éliminer des composés tels que CO_2 ou H_2S , la réaction chimique de neutralisation étant très rapide, on devra accroître l'aire interfaciale dans le même rapport que les capacités de traitement, en passant du laveur pilote à la colonne industrielle.

■ Pour des réactions *catalytiques*, le catalyseur restant le même quand on effectue l'extrapolation, le volume catalytique doit être multiplié par le même facteur que la production. Cependant là encore, pour des réactions rapides, des limitations diffusionnelles peuvent exister ; il faut donc veiller lors de l'extrapolation à les

maintenir inchangées ou même à les réduire. Par ailleurs, le maintien des *profils thermiques* le long des lits catalytiques peut poser des problèmes difficiles, compte tenu des faibles conductivités thermiques des lits catalytiques. Cet aspect de l'extrapolation est à considérer avec beaucoup d'attention, en particulier pour les réactions exothermiques pour lesquelles des instabilités de fonctionnement (*emballement*) peuvent apparaître.

6.4 Conclusion

En conclusion, nous voulons insister sur le fait que si la conception d'un réacteur est basée avant tout sur des données techniques (thermodynamique, cinétique, transferts de chaleur et de matière), le choix final se fera à partir d'éléments économiques (investissement, coût opératoire) relatifs à l'ensemble de l'unité, sans oublier de prendre en compte des observations faites par des exploitants utilisant des systèmes similaires depuis de nombreuses années.

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

**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