



A.54-179 EX.1

1

Pierre TRAMBOUZE

Directeur Technique
Directeur Adjoint du Centre

Hugo VAN LANDEGHEM †

Ingénieur Principal

Jean-Pierre WAUQUIER

Adjoint au Directeur Technique
Direction Développement

Centre d'Etudes et de Développement Industriels
de l'Institut Français du Pétrole



LES RÉACTEURS CHIMIQUES

conception/calcul/mise en œuvre

Préface de

J. LIMIDO

Directeur de l'Ecole Nationale
Supérieure du Pétrole et des Moteurs
Institut Français du Pétrole

1984

ÉDITIONS TECHNIP 27 RUE GINOUX 75737 PARIS CEDEX 15

technip

table des matières

<i>Préface</i>	V
<i>Avant-propos</i>	VII

Nomenclature générale	1
------------------------------------	---

Chapitre 1

RAPPEL DE NOTIONS FONDAMENTALES ET DE DÉFINITIONS

1.1. Définition des grandeurs associées à la stœchiométrie	9
1.1.1. Les relations stœchiométriques	9
1.1.2. La notion d'« avancement »	10
1.1.3. Définition de la conversion, de la sélectivité et du rendement	11
1.1.4. La notion d'avancement, de conversion, de sélectivité, de rendement, pour les systèmes ouverts	13
1.1.5. Sélectivité et rendement massiques	14
1.1.6. Exemple d'application	14
1.1.7. Conclusions	19
1.2. Thermodynamique chimique	19
1.2.1. Le bilan énergétique de la transformation chimique	19
1.2.2. Les équilibres chimiques	25
1.3. La cinétique chimique	32
1.3.1. Introduction	32
1.3.2. Cinétique chimique formelle	34
Annexe : Le comportement cinétique global des « groupements » de composés	
A.1. Ordre global apparent	49
A.2. Énergie d'activation « globale »	52
A.3. Conclusions d'ordre pratique	54
Nomenclature	55
Bibliographie	56

Chapitre 2

CLASSIFICATION DES RÉACTEURS

2.1. Principales caractéristiques d'un réacteur	60
2.2. Classification des réacteurs	66
2.3. Formulation générale des bilans massiques et enthalpiques	66
2.4. Application des expressions générales de bilans aux différents types de réacteurs idéalisés	69
2.4.1. Réacteur discontinu monophasique	69
2.4.2. Réacteur semi-continu monophasique	70
2.4.3. Réacteur tubulaire à écoulement piston	71
2.4.4. Réacteur continu parfaitement agité	72
2.5. Notion de distribution des temps de séjour	73
2.5.1. Fonctions de distribution caractéristiques de l'écoulement d'un fluide ...	73
2.5.2. Détermination expérimentale des fonctions de distribution	77
2.5.3. Fonctions de distribution des divers types d'écoulement	79
2.6. Micromélange	83
2.6.1. Précocité du mélange	83
2.6.2. Ségrégation au sein d'un fluide	84
Nomenclature	88
Bibliographie	89

Chapitre 3

RÉACTEURS DISCONTINUS MONOPHASIQUES

3.1. Bilans massiques et énergétiques	92
3.2. Exemples de solutions dans quelques cas simples	94
3.2.1. Réaction réversible d'ordre 2	94
3.2.2. Réactions jumelles d'ordre 1	96
3.2.3. Réactions consécutives d'ordre 1	97
3.2.4. Calcul des sélectivités et des rendements	98
3.3. Cas général et implications pratiques	101
3.4. Diverses technologies utilisables	106
3.5. Phénomène d'instabilité thermique	111
3.6. Réacteurs avec injection progressive d'une partie des réactifs ou élimination progressive d'un produit	117

3.7. Conclusion	119
Nomenclature	120
Bibliographie	120

Chapitre 4

RÉACTEURS CONTINUS TUBULAIRES

4.1. Écriture des bilans massiques et énergétiques	121
4.2. Exemples de solutions dans quelques cas simples	124
4.3. Influence du rétromélange	126
4.4. Diverses technologies utilisables	132
4.5. Conclusion	138
Nomenclature	138
Bibliographie	139

Chapitre 5

RÉACTEURS CONTINUS PARFAITEMENT AGITÉS

5.1. Écriture des bilans massiques et énergétiques	142
5.2. Exemples de solutions dans quelques cas simples	144
5.2.1. Réaction $\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 = 0$ d'ordre 1	144
5.2.2. Réactions jumelles d'ordre 1	145
5.2.3. Réactions consécutives d'ordre 1	146
5.2.4. Calcul des sélectivités	147
5.3. Fonctionnement autothermique	148
5.3.1. Réaction simple	148
5.3.2. Réaction réversible $A_1 \rightleftharpoons A_2$	150
5.3.3. Réaction consécutive $A_1 \rightarrow A_2 \rightarrow A_3$	150
5.4. Le réacteur étagé	153
5.5. Diverses technologies utilisables	155
5.5.1. Cuve agitée mécaniquement	155
5.5.2. Cuve munie d'une circulation externe	157
5.5.3. Exemples d'applications	159

5.6. Conclusion	162
Nomenclature	163
Bibliographie	163

Chapitre 6

COMPARAISON DES DIVERS TYPES DE RÉACTEURS

6.1. Conditions opératoires et capacité de production	165
6.1.1. Mode d'opération et capacité de production	165
6.1.2. Variables intensives (T et P)	166
6.1.3. Temps de séjour moyen θ et distribution des temps de séjour	166
6.2. Conversion	170
6.2.1. Réacteur étagé	174
6.2.2. Réacteur tubulaire avec recyclage	176
6.2.3. Réactions autocatalytiques	178
6.3. Sélectivité	180
6.3.1. Exemples	183
6.3.2. Détermination de la sélectivité instantanée	187
6.4. Conclusions	192
Nomenclature	196
Bibliographie	196

Chapitre 7

CARACTÈRES GÉNÉRAUX DES RÉACTEURS À DEUX PHASES FLUIDES

7.1. Rappel de la théorie des deux films	197
7.2. Transfert de masse accompagné de réaction chimique	201
7.2.1. Réaction irréversible et isotherme dans une seule phase et transfert en direction de la phase réactionnelle	201
7.2.2. Calcul du flux local de composé transféré de phase I en phase II	217
7.2.3. La notion d'« efficacité » dans un système réactionnel à deux phases fluides (réaction d'ordre 1)	219
7.2.4. Extension de l'étude des phénomènes de transfert avec réaction chimique au cas d'expressions cinétiques complexes	222
7.2.5. Comparaison des diverses théories rendant compte du transfert de masse accompagné de réaction chimique	225

7.3. Confrontation de la théorie avec l'expérience	227
7.3.1. Absorption du CO_2 dans des solutions alcalines	227
7.3.2. Absorption du CO_2 dans des solutions d'amines	229
7.3.3. Comparaison des procédés pour l'absorption du CO_2	230
7.4. Influence du transfert de masse sur la transformation chimique	233
7.4.1. Ordre apparent de réaction	233
7.4.2. Énergie apparente d'activation	237
7.4.3. Influence du transfert de masse sur la sélectivité	239
7.5. Calcul d'un réacteur à deux phases fluides	250
7.5.1. Réacteur discontinu à deux phases fluides	250
7.5.2. Réacteur semi-continu gaz-liquide	254
7.5.3. Réacteur tubulaire à deux phases fluides	258
7.5.4. Réacteur parfaitement agité à deux phases fluides	261
7.5.5. Conclusion sur le calcul des réacteurs à deux phases fluides	264
Nomenclature	265
Bibliographie	266

Chapitre 8

DONNÉES EXPÉRIMENTALES ET CORRÉLATIONS POUR LES RÉACTEURS GAZ-LIQUIDE

8.1. Colonnes à bulles	271
8.1.1. Généralités	271
8.1.2. Corrélations	273
8.1.3. Considérations hydrodynamiques	279
8.1.4. Quelques développements plus récents	280
8.2. Appareils à agitation mécanique	284
8.2.1. Généralités	284
8.2.2. Corrélations	285
8.2.3. Détails de construction	290
8.3. Colonnes à plateaux	291
8.3.1. Généralités	291
8.3.2. Corrélations	292
8.3.3. Réalisation typique. Hydrodynamique	294
8.4. Colonnes à garnissage	298
8.4.1. Estimation de k_G , k_L , et $\mathcal{A}$	301
8.4.2. Caractéristiques hydrodynamiques	302

8.4.3. Réalisations non classiques de colonnes à garnissage	304
8.4.4. Quelques critères de choix et détails de construction	306
8.4.5. Comparaison colonne à plateaux-colonne à garnissage	309
8.5. Laveurs de gaz	309
8.5.1. Venturi scrubbers	310
8.5.2. Atomiseurs	312
8.5.3. Réalisations pratiques	312
8.6. Conclusion	313
Nomenclature	316
Bibliographie	317

Chapitre 9

DONNÉES EXPÉRIMENTALES ET CORRÉLATIONS POUR LES RÉACTEURS LIQUIDE-LIQUIDE

9.1. Introduction	321
9.1.1. Comportement hydrodynamique	324
9.1.2. Coefficients de transfert de matière	326
9.2. Colonnes à pulvérisation	328
9.2.1. Hydrodynamique	329
9.2.2. Coefficients de transfert	332
9.2.3. Technologie	333
9.3. Colonnes à plateaux perforés	333
9.3.1. Hydrodynamique	333
9.3.2. Coefficients de transfert	336
9.3.3. Considérations technologiques	337
9.4. Colonnes à garnissage	337
9.4.1. Hydrodynamique	338
9.4.2. Coefficients de transfert de masse	340
9.4.3. Détails technologiques	340
9.5. Colonnes à agitateur rotatif	341
9.5.1. Hydrodynamique	342
9.5.2. Coefficients de transfert	346
9.5.3. Quelques remarques technologiques et appareils dérivés	347
9.6. Mélangeurs-décanteurs	349
9.6.1. Hydrodynamique	349

9.6.2. Coefficients de transfert	350
9.6.3. Remarques technologiques	351
9.7. Conclusion	352
Nomenclature	353
Bibliographie	355

Chapitre 10

CARACTÈRES GÉNÉRAUX DES RÉACTEURS METTANT EN JEU DES CATALYSEURS SOLIDES

Introduction	357
10.1. Le grain de catalyseur	358
10.1.1. Le solide	358
10.1.2. Le grain	358
10.1.3. L'ensemble des grains	363
10.2. La diffusion intraparticulaire	365
10.3. Extension des notions de module de Thiele et d'efficacité	369
10.3.1. Formes géométriques autres que la sphère	370
10.3.2. Cas des réactions où l'ordre est différent de 1	370
10.3.3. Cas des réactions non isochores	372
10.3.4. Cas des réactions non isothermes	373
10.4. Similarité entre nombre de Hatta et module de Thiele	376
10.5. Influence des phénomènes de diffusion intraparticulaire sur la sélectivité des réactions chimiques catalytiques	380
10.5.1. Cas des réactions parallèles indépendantes d'ordre 1	380
10.5.2. Cas des réactions jumelles d'ordre 1	381
10.5.3. Cas des réactions consécutives	382
10.6. Estimation du coefficient de diffusion $\mathcal{D}_e$	385
10.7. Influence du transfert de masse externe. Notion d'efficacité globale	387
10.7.1. Coefficient de transfert global	387
10.7.2. Notion d'efficacité globale du grain	388
✦ 10.8. Les gradients de température et de concentrations	389
✦ 10.9. Énergie d'activation apparente des réactions catalytiques hétérogènes	390
10.10. La désactivation des catalyseurs	392
10.10.1. Les causes de la désactivation des catalyseurs	392
10.10.2. Les remèdes contre les différentes formes de désactivation	392

10.10.3.	Les expressions de cinétique de la désactivation	393
10.10.4.	Désactivation accompagnée de limitation diffusionnelle intraparticulaire	394
10.10.5.	Conclusion sur le phénomène de désactivation	395
10.11.	La mise en œuvre des catalyseurs hétérogènes	396
10.11.1.	Rappel des conditions à remplir pour une utilisation optimale d'un catalyseur	396
10.11.2.	Le lit fixe	397
10.11.3.	Le lit mobile	399
10.11.4.	Les réacteurs avec catalyseur en suspension	400
10.11.5.	Comparaison des diverses techniques de mise en œuvre des catalyseurs	404
Nomenclature		409
Bibliographie		411

Chapitre 11

LES RÉACTEURS METTANT EN JEU UNE PHASE FLUIDE ET UNE PHASE SOLIDE CATALYTIQUE : LIT FIXE, LIT MOBILE, LIT FLUIDISÉ

Introduction	413
11.1. Réacteurs catalytiques à lit fixe mettant en jeu une seule phase fluide	414
11.1.1. Écriture des bilans massiques	414
11.1.2. Dimensionnement du lit catalytique	417
11.1.3. Discussion sur la validité des critères retenus	419
11.1.4. Influence de l'ensemble des paramètres d'action sur une réaction d'ordre 1, isotherme et isochore (résolution graphique)	420
11.1.5. Calcul des pertes de charge dans un réacteur catalytique à lit fixe ...	423
11.1.6. Influence du transfert extragranulaire dans les réacteurs catalytiques à lit fixe	424
11.1.7. Critère pour déceler l'influence éventuelle du transfert de masse extragranulaire	428
11.1.8. Transfert de chaleur à la paroi du réacteur	429
11.1.9. Stabilité thermique des réacteurs catalytiques à lit fixe	432
11.1.10. Considérations pratiques	433
11.1.11. Conclusion	437
11.2. Les réacteurs catalytiques à lit mobile	437
11.2.1. Généralités	437
11.2.2. Conception du réacteur à lit mobile	438
11.2.3. Disposition d'ensemble	443
11.2.4. Applications du lit mobile	443

11.3. Réacteurs à lit fluidisé à une seule phase fluide	446
11.3.1. Généralités sur les réacteurs à lit fluidisé	446
11.3.2. Hydrodynamique des lits fluidisés	447
11.3.3. Vitesse superficielle minimale de fluidisation ($V_{SF})_m$	449
11.3.4. Vitesse terminale de chute des particules. Vitesse d'entraînement	452
11.3.5. Expansion dans un lit fluidisé	453
11.3.6. Modèles de réacteurs en lit fluidisé et corrélations	455
11.3.7. Transfert de masse et de chaleur entre gaz et solide au sein de la phase dense	458
11.3.8. Le transfert de chaleur paroi-lit fluidisé	460
11.3.9. L'introduction des réactifs et la sortie des produits	461
11.3.10. Réalisations technologiques à l'échelle industrielle	463
Nomenclature	467
Bibliographie	469

Chapitre 12

RÉACTEURS À TROIS PHASES : GAZ, LIQUIDE ET SOLIDE CATALYTIQUE

Introduction	471
12.1. Réaction au niveau d'une particule de catalyseur isolée	473
12.2. Caractéristiques des divers types de réacteurs triphasiques	477
12.2.1. Les colonnes à bulles	478
12.2.2. Les cuves agitées mécaniquement	482
12.2.3. Les lits fixes avec écoulement diphasique	483
12.2.4. Les lits fluidisés à trois phases	498
12.3. Domaines d'application et comparaison des divers types de réacteurs triphasiques	506
Nomenclature	509
Bibliographie	510

Chapitre 13

LES RÉACTEURS METTANT EN JEU UN RÉACTIF SOLIDE

13.1. Introduction	513
13.2. La particule en tant que microréacteur discontinu	515
13.2.1. Cas des particules initialement non poreuses	515

13.2.2.	Cas des particules initialement poreuses	524
13.2.3.	Conclusion sur le comportement de la particule.....	529
13.3.	Le comportement des ensembles de particules	529
13.3.1.	Transformation discontinue d'un ensemble de particules de même taille ou de tailles différentes, dans un même environnement de coréactif A_1	530
13.3.2.	Transformation continue d'un ensemble de particules de même taille ou de tailles différentes, dans un même environnement de coréactif A_1 ..	531
13.4.	Les réacteurs utilisables pour effectuer les réactions fluide-solide	533
13.4.1.	Les réacteurs en lit fixe (réacteurs semi-continus)	533
13.4.2.	Les réacteurs en lit mobile (réacteurs continus tubulaires)	534
13.4.3.	Les réacteurs à lit fluidisé	537
13.4.4.	Les réacteurs à lits fluidisés multiples	539
13.5.	Les réalisations technologiques	539
	Nomenclature	545
	Bibliographie	546

Chapitre 14

L'EXTRAPOLATION DES RÉACTEURS CHIMIQUES

14.1.	Introduction : l'extrapolation des réacteurs chimiques, partie intégrante de l'étape du développement des procédés	547
14.1.1.	Sélection du type de réacteur	548
14.1.2.	L'expérimentation complémentaire	548
14.1.3.	Les modèles mathématiques	549
14.2.	Les différents types de réacteurs vus sous l'angle de l'extrapolation	552
14.2.1.	Réacteurs à une seule phase fluide	552
14.2.2.	Réacteurs à deux phases fluides (gaz + liquide)	556
14.2.3.	Réacteurs mettant en œuvre un catalyseur solide	561
14.3.	Conclusion	572
	Bibliographie	575

ANNEXES

ANNEXE 1 : TECHNIQUES D'AGITATION ET DE MÉLANGE

A1.1.	Agitateurs rotatifs	577
A1.2.	Mélangeurs en ligne	599
	Nomenclature	603
	Bibliographie	604

ANNEXE 2 : LES FLUIDES DE TRANSFERT THERMIQUE

A2.1. Les fluides haute température (100 à 500 °C)	607
A2.2. Les fluides basse température (≤ 100 °C)	607

ANNEXE 3 : LES APPAREILS À COUCHE MINCE EN TANT QUE RÉACTEURS CHIMIQUES

A3.1. Caractéristiques des appareils à film mince	612
A3.2. Domaines d'application des appareils à couche mince en tant que réacteurs ...	619
A3.3. Conclusion	625
Nomenclature	626
Bibliographie	627

ANNEXE 4 : MATÉRIAUX ET TECHNIQUES DE CONSTRUCTION DES RÉACTEURS CHIMIQUES

A4.1. Matériaux de construction des réacteurs chimiques	629
A4.2. Techniques de construction des réacteurs chimiques	634
Bibliographie	639

INDEX	641
--------------------	-----