

INTRODUCTION, CLASSIFICATION ET MÉTHODES D'ÉTUDES DES SYSTÈMES RÉACTIONNELS

Qu'est ce que le "génie de la réaction chimique" ? C'est une branche du génie des procédés qui traite des méthodes de mise en œuvre rationnelle des transformations de la matière et des appareils dans lesquels sont conduites les réactions : les réacteurs.

En général, le réacteur ne représente pas la plus grosse part de l'investissement dans un procédé industriel. Et pourtant, ses caractéristiques de fonctionnement conditionnent les installations placées en amont (préparation des charges de réactif, choix de la température et de la pression) et les dispositifs placés en aval, pour la séparation des produits notamment. Une amélioration de quelques points de rendement du réacteur peut donc se traduire par un abaissement notable des coûts d'investissement et de production. En ce sens, on peut dire que le réacteur est véritablement le "cœur du procédé", qui requiert toute l'attention de l'ingénieur.

La figure 1.1 indique schématiquement les principaux facteurs gouvernant le fonctionnement d'un réacteur. Ce sont d'abord les données physicochimiques sur la nature des transformations mises en jeu : vitesse des réactions, thermicité, présence d'équilibres, influence de la pression, de la température, de l'état de dilution sur ces paramètres. Ce sont ensuite les données hydrodynamiques sur l'écoulement des phases et leur mode de mélange et de mise au contact. L'hydrodynamique est à son tour étroitement liée aux phénomènes de transfert et de transport de chaleur, de matière et de quantité de mouvement qui accompagnent les réactions. Les données de transfert à l'intérieur d'une phase, entre phases ou entre le mélange réactionnel et la paroi du réacteur, relevant de la cinétique physique, jouent un rôle aussi important que les vitesses de transformations proprement dites, qui sont du domaine de la cinétique chimique ou biologique. Bien entendu, il faut replacer l'ensemble de ces phénomènes dans une structure géométrique qui est celle du réacteur et qui imprime sa marque à l'hydrodynamique et aux transferts physiques en particulier. Tous les facteurs que nous venons d'énumérer concourent à relier l'ensemble des paramètres opératoires (nature des espèces chimiques entrant dans le réacteur, pression, température, concentrations, débits et temps de séjour des phases) à l'ensemble des résultats de l'opération (taux de conversion des réactifs, nature et distribution des produits, rendements matériels et énergétiques). Suivant le point de vue auquel on se place, ces relations sont utilisées dans des sens différents. Le chercheur qui étudie une transformation s'efforce de maîtriser les conditions opératoires, la structure du réacteur et l'hydrodynamique. Il observe le résultat de l'opération et cherche à remonter le plus simplement possible aux données de base sur la cinétique et les transferts. Réciproquement, l'ingénieur qui veut assurer une production industrielle avec des spécifications précises rassemble les données physicochimiques, hydrodynamiques et de transfert, pour concevoir un réacteur industriel et déterminer ses conditions de marche optimale. Ou encore, s'il dis-

pose d'un appareillage existant, il cherche à prévoir le résultat qu'il obtiendra à partir d'un mélange d'alimentation donné.

Dans tous les cas, il est nécessaire de connaître les relations qui existent entre tous les facteurs gouvernant le fonctionnement du réacteur (Fig. 1.1). Tel est précisément l'objet du génie de la réaction chimique.

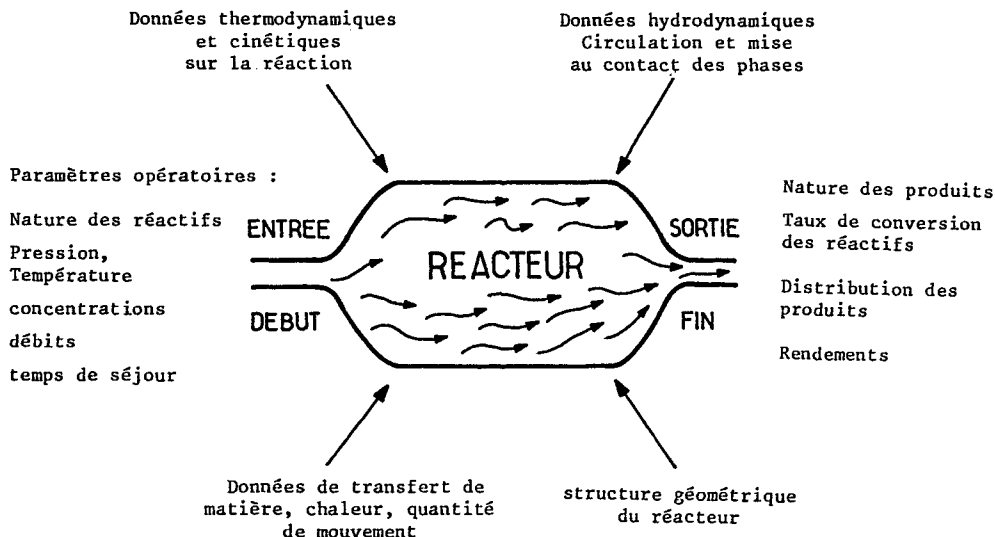


Figure 1.1 – Facteurs gouvernant le fonctionnement d'un réacteur chimique

Donnons quelques exemples de questions auxquelles cette discipline tente d'apporter des réponses.

1) Une transformation chimique en phase liquide dont le schéma stœchiométrique est $A \rightarrow R \rightarrow S$, $A \rightarrow B$ a été étudiée au laboratoire en discontinu dans un petit réacteur isotherme. On désire passer à la production industrielle de R en continu. Quel type de réacteur choisir et quelles dimensions ? Quel débit de A pourra-t-on traiter ? Quelle sera l'influence de l'écoulement du mélange réactionnel ? Comment régler la température compte-tenu de la chaleur de réaction ? Le fonctionnement du réacteur sera-t-il stable ? Pourra-t-on y installer un système de commande ? De quoi dépend l'obtention d'un rendement optimal en produit R ?

2) Un réacteur catalytique gaz-solide exothermique a été construit empiriquement. Ses performances ne donnent pas satisfaction. Peut-on l'améliorer ? La réaction est-elle limitée par la diffusion à l'intérieur des grains ? Le catalyseur a-t-il une granulométrie convenable ? Le diamètre du tube est-il bien choisi ? Comment calculer le profil de température dans le lit ? Peut-on prévoir ce qui se passe lors du démarrage ? Ne risque-t-on pas de voir se développer des points chauds et des emballements ? Peut-on réduire la vitesse de vieillissement du catalyseur ? N'y-a-t-il pas d'autres modes de contact gaz-solide à envisager que le lit fixe ? Quel type de réacteur de laboratoire faudrait-il utiliser pour mesurer les paramètres cinétiques fondamentaux de la réaction ?

3) Une réaction d'absorption avec réaction chimique d'un gaz dans un liquide fonctionne convenablement dans un réacteur pilote où un garnissage inerte est arrosé par le liquide à contre-courant du gaz. On cherche à extrapoler cette installation à grande échelle pour résoudre deux problèmes différents : obtenir un épuisement du gaz beaucoup plus poussé et/ou traiter un débit beaucoup plus important. Quelle relation y-a-t-il entre la hauteur de la colonne et le taux de conversion ? De quelles informations physicochimiques a-t-on besoin ? Comment les mesurer au laboratoire ? La colonne à

garnissage est-elle le meilleur réacteur ? Pourrait-on utiliser une colonne à bulles ou un réacteur agité ? Qu'est-ce qui limite la transformation : l'absorption ou la réaction ?

4) Une transformation complexe est menée dans un réacteur industriel conçu empiriquement. A côté du produit principal, on fabrique quelques p.p.m. de sous-produits indésirables toxiques difficiles à séparer. Peut-on redessiner le réacteur et conduire l'opération autrement pour minimiser la quantité de sous-produits ?

5) On a mis au point au laboratoire la fabrication d'un nouveau copolymère. La réaction est très exothermique et la viscosité du produit très élevée. Quel type de réacteur industriel choisir et comment conduire la réaction et l'ajout des co-monomères pour éviter l'emballement et la prise en masse ?

6) On désire éliminer des déchets organiques par pyrolyse à haute température. Quelles sont les conditions opératoires les plus appropriées pour transformer ces molécules en composés minéralisables et acceptables pour l'environnement ? Quelle est la technique la mieux adaptée ? Dans quel réacteur ? Quelles données cinétiques et thermodynamiques doit-on acquérir ?

Ces exemples montrent suffisamment que le génie de la réaction chimique est avant tout une méthodologie adaptée à l'étude de sujets variés tels que :

- interactions entre la réaction et le milieu qui la supporte,
- compétitions entre processus physiques et chimiques,
- lois de comportement des réacteurs,
- conception de nouveaux réacteurs,
- extrapolation, passage discontinu/continu,
- diagnostic et amélioration de réacteurs existants,
- conduite optimale des transformations chimiques.

Cette liste n'est évidemment pas limitative. Dans chaque cas se posent les questions : de quelles données a-t-on besoin ? Quelles expériences de laboratoire, quels essais industriels faut-il faire ? Comment établir un modèle mathématique simple permettant d'atteindre l'objectif visé ? Le présent ouvrage se propose de passer en revue les principes de base qui président au fonctionnement et à la modélisation des réacteurs et des systèmes réactionnels.

Toute étude rationnelle commençant par une classification, voyons d'abord celle des transformations chimiques. Le tableau 1.I résume les principaux critères de classement. Parmi ceux-ci, c'est celui qui domine qui imprime sa marque à la conception et au fonctionnement du réacteur. Par exemple, dans une réaction gaz-solide, des facteurs déterminants sont les transferts de matière et de chaleur entre phases ; dans une réaction à stœchiométrie unique, on s'efforce d'obtenir le taux de conversion maximum au moindre coût dans le réacteur le plus petit possible, ou dans le plus court temps possible alors que dans une réaction composite à stœchiométrie multiple, l'obtention d'une sélectivité élevée prime sur le taux de conversion à condition que le recyclage des substances non converties ne soit pas trop coûteux ; dans une réaction exothermique équilibrée, c'est le réglage de la température qui est capital, ... Mais il peut aussi arriver que l'efficacité de la transformation repose entièrement sur le choix d'un bon catalyseur. Dans ce cas, les problèmes de génie du réacteur passent au second plan derrière ceux de la catalyse et de la chimie.

Voyons maintenant comment classer les réacteurs, que nous définissons ici d'une manière très large comme toute portion de l'espace où peut se dérouler une transformation chimique. Les quatre critères principaux sont la circulation du mélange réactionnel, l'évolution dans le temps, le degré de mélange des substances en réaction et le mode de mise au contact des phases. On pourrait y ajouter le caractère monophasique ou polyphasique du milieu réactionnel, mais ce critère relève en fait de la classification des réactions dont nous venons de parler. Le tableau 1.II présente une classification selon ces critères. Le lecteur se convaincra sans peine que tous les réacteurs industriels ou de laboratoire, voire les réacteurs naturels trouvent leur place dans la double classification des tableaux 1.I et 1.II.

Tableau 1.1 – Classification des transformations chimiques (d'après R. Jottrand [72])

Critères	Types de réaction	Exemples industriels
Phases en présence	Homogènes (1 phase) Hétérogènes (2 phases) (3 phases) (4 phases)	Chloration de l'éthylène-vapocraquage Absorption de CO ₂ dans les éthanolamines (G/L) Nitration des aromatiques (L/L) Grillage des pyrites (G/S) Synthèse de NH ₃ (G/S cata) Hydrodésulfuration d'une coupe pétrolière (G/L/S cata) Biosynthèse de protéines ex pétrole (G/L1/L2/S)
Stoechiométrie	A stœchiométrie simple A stœchiométrie multiples (existence de réactions secondaires)	Synthèse de SO ₃ , de NH ₃ Chloration du benzène
Equilibre	Irréversibles (dans les conditions opératoires) Équilibrées (dans les conditions opératoires)	Polymérisation du styrène Synthèse du méthanol, de l'urée
Thermicité	Athermiques ($\Delta H \approx 0$) Endothermiques ($\Delta H > 0$) Exothermiques ($\Delta H < 0$)	Estérification de l'éthanol Déshydrogénation de l'éthylbenzène en styrène Oxydation de l'orthoxyène en anhydride phtalique
Sensibilité aux conditions physiques	Facteurs chimiques déterminants (microcinétique) Facteurs physiques déterminants : transferts de matière et de chaleur intra et inter-phases (macrocinétique), réglage de la pression et de la température	Alkylation du benzène en éthylbenzène Oxydation de l'orthoxyène en anhydride phtalique Synthèse de NH ₃ , SO ₃

Nous connaissons donc mieux maintenant l'objet de notre étude et l'ensemble des facteurs ou des critères que nous avons dégagés sur la figure 1.1 ou dans les tableaux va fournir le fil directeur de cet ouvrage.

Il faut d'abord définir un langage et une grammaire, tâche un peu austère, mais nécessaire. C'est l'objet du chapitre 2 où l'on apprend à décrire l'évolution d'un mélange réactionnel. En possession de cet outil, on passe aux premiers exercices de style en établissant, au chapitre 3, les bilans de matière dans des configurations simples où l'écoulement, le mélange, les conditions physiques sont idéalisés, ce qui ne veut pas dire irréalistes, car une proportion non négligeable de réacteurs rencontrés en pratique sont justiciables de ces hypothèses simples. Comment exploiter ces bilans de matière ? Au chapitre 4, on montre comment jouer sur les conditions expérimentales, ou comment combiner différents réacteurs idéaux pour obtenir une conversion optimale dans le cas d'une réaction simple où l'on cherche un taux de transformation maximal au meilleur compte. Au chapitre 5, les choses se compliquent avec la prise en compte des systèmes de réactions composites où, nous l'avons vu, le problème-clé devient le rendement optimal en produits recherchés et la minimisation des sous-produits. Il faut d'abord compléter la grammaire en apprenant à mesurer l'efficacité de la transformation en produits recherchés. Puis sont établies les conditions de marche les plus favorables à l'obtention de rendements élevés. La notion de réacteur idéal est-elle suffisante ? Pas entièrement. Le chapitre 6 présente un nouveau langage propre à décrire les écoulements complexes dans les systèmes réels. Il indique comment, à partir de ces informations, bâtir un modèle d'écoulement à l'aide des motifs idéaux et

comment en déduire les performances chimiques du réacteur. Les notions de macro- et de micromélange exposées dans ce chapitre dépassent largement le champ des réacteurs chimiques pour s'appliquer à tous les systèmes, artificiels ou naturels, où s'écoule de la matière. Il est temps, à ce point de l'étude, de se tourner vers les paramètres physiques : pression, état de dilution et surtout température, que l'on a supposés connus dans tout ce qui précède. Le chapitre 7 étudie donc l'influence de ces paramètres physiques, en particulier le réglage de la température. On y établit ensuite le deuxième pilier du calcul d'un réacteur : le bilan énergétique, qui règle en particulier les échanges de chaleur entre le milieu extérieur et le mélange réactionnel. La suite de cet important chapitre est consacrée aux conséquences du couplage entre le bilan thermique et le bilan de matière du réacteur, avec notamment l'étude de la marche adiabatique et de la stabilité des réacteurs exothermiques. L'ouvrage pourrait s'arrêter là si tous les mélanges réactionnels se comportaient comme des milieux pseudo-homogènes. Malheureusement, il n'en est rien et les réactions hétérogènes en milieu polyphasique posent des problèmes particuliers qui font l'objet des deux derniers chapitres : description des réactions fluide-solide catalytique, fluide-solide consommable et fluide-fluide au chapitre 8, l'objectif étant d'obtenir une loi de transformation chimique de type pseudo-homogène. Incorporation de cette description dans des modèles de réacteurs polyphasiques s'appuyant sur les bilans des réacteurs idéaux, au chapitre 9.

Tableau 1.II – Classification des réacteurs chimiques (d'après R. Jottrand [72])

Critères	Types de réaction industriels	Exemples
Circulation du mélange réactionnel	Réacteur fermé (pas d'échange de matière avec l'extérieur) Réacteur semi-fermé (une partie de la charge est ajoutée ou extraite en cours d'opération) Réacteur ouvert (la charge circule dans le réacteur)	Polymérisation en discontinu, chimie fine Chlorations organiques de "petits produits" Synthèse et traitement des intermédiaires pétrochimiques de gros tonnage
Evolution dans le temps	Fonctionnement en régime transitoire Fonctionnement en régime permanent	Opérations discontinues. Démarrage des réacteurs ouverts Marche continue des réacteurs ouverts
Degré de mélange des substances en réaction (cas extrêmes)	Réacteur parfaitement agité (composition uniforme – mélange parfait) Réacteur en écoulement piston (progression de la charge en bloc sans mélange entre tranches successives) Co-courant Contre-courant Courants croisés	Sulfonations, nitrations, polymérisations Réacteurs catalytiques tubulaires à lit fixe Réacteurs tubulaires homogènes en régime turbulent Hydrodésulfuration catalytique Absorption réactive d'un gaz dans un réacteur à ruissellement Combustion du charbon sur sole à bande transporteuse

Il aurait fallu y ajouter un chapitre 10 consacré à des applications particulières du génie de la réaction chimique : réacteurs électrochimiques où s'ajoute le bilan des charges électriques, réacteurs photochimiques où se superpose celui du rayonnement lumineux, réacteurs de polymérisation où la rhéologie et la complexité des cinétiques macromoléculaires sont déterminantes, réacteurs biochi-

miques et biologiques, avec les contraintes liées aux cinétiques enzymatiques et à la croissance des micro-organismes... de nouveaux domaines en plein développement. Nous avons dû y renoncer pour conserver à cet ouvrage une taille raisonnable.

L'ensemble des neuf chapitres tels qu'ils sont, fournit un panorama d'ensemble des méthodes et des problèmes du génie de la réaction chimique qui, s'il ne prétend pas être exhaustif, donnera néanmoins au lecteur les concepts nécessaires pour aborder d'une manière rationnelle l'étude de la plupart des réacteurs et des systèmes réactionnels rencontrés en pratique, ou pour consulter avec profit des ouvrages plus spécialisés.