

Considérations générales sur les contacteurs gaz-liquide

Problèmes fondamentaux et appliqués de métrologie qui se posent. Place de nos recherches.

*General considerations on gas/liquid contactors.
Basic and practical metrology problems. Author's research*

Jean-Claude Charpentier *

Maitre de Recherche C.N.R.S.

Directeur-Adjoint du Centre de Perfectionnement des Industries Chimiques

Directeur de Recherche à l'Institut National Polytechnique de Lorraine

Les réacteurs et absorbeurs gaz-liquide se rencontrent couramment dans les procédés industriels très divers

- lavages des gaz : gaz de synthèse, gaz naturel, fumées, lutte contre la pollution de l'air,
- synthèses pétrochimiques : hydrogénations, oxydations, nitrations, chlorations de composés organiques en phase liquide, hydrogénations d'hydrocarbures sur lit catalytique. . . ,
- préparation des produits purs par absorption d'un gaz : production des acides sulfurique, nitrique, chlorhydrique, phosphorique et des engrais (nitrates, phosphates . . .),

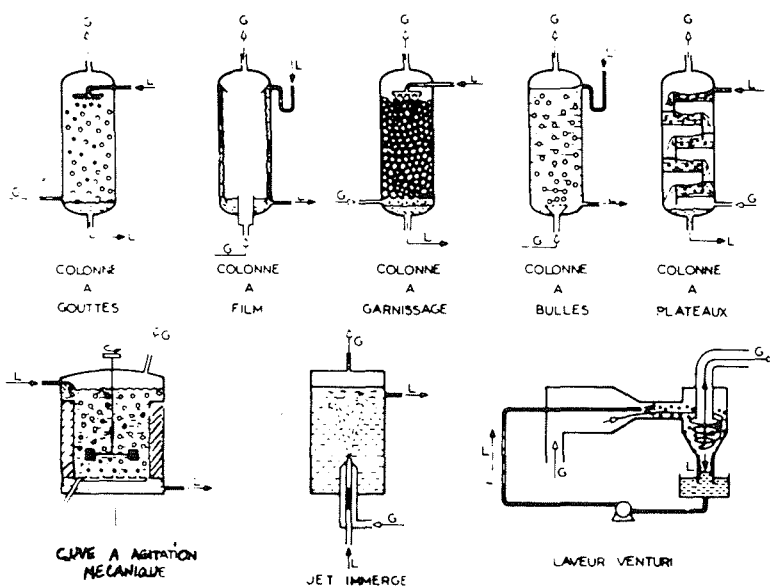
- biologie : fermentation, oxydation des boues, lutte contre la pollution de l'eau, fabrication de protéines à partir du pétrole . . .

- Ecoulements en absence de tout transfert de matières (tubes . . .)

Suivant leur spécificité, ces équipements se présentent sous des formes très diverses telles que les colonnes tubulaires à plateaux, à garnissage, à gouttes, à bulles ou les réacteurs à cuve agitée mécaniquement ou les réacteurs de type jets ou venturis.

Leur conception, leur réalisation et leur fonctionnement optimal nécessite la démarche suivante :

- choix du type : c'est un problème de "simulation" de ces contacteurs par de petits appareils de laboratoire (égalité des temps de contact gaz-liquide).
- dimensionnement en diamètre des contacteurs de type tubulaire : *hydrodynamique* (régimes d'écoulement gaz-liquide, engorgement, problèmes de moussage . . .)



Principaux types de contacteurs gaz-liquide pour absorption-réaction.

(*) Laboratoire des Sciences du Génie Chimique - CNRS-ENSIC 1, Rue Grandville - 54042 NANCY-CEDEX

- dimensionnement en longueur des contacteurs de type tubulaire : compétition entre la dispersion axiale, le *transfert de matière* et la *réaction chimique*
- dimensionnement en volume des contacteurs de type réacteur à cuve agitée mécaniquement : *transfert de matière* et *réaction chimique* (aire interfaciale par unité de volume, agitation, temps de contact)
- *extrapolation* à l'échelle industrielle des résultats obtenus à l'échelle du laboratoire

C'est la raison pour laquelle toute recherche sur les contacteurs gaz-liquide, tant spéculative qu'adaptative, doit porter sur les termes "clés" soulignés et notamment sur la métrologie des écoulements diphasiques rencontrés dans ces appareils. (Principalement les aires interfaciales "*a*" et les coefficients de transfert de matière " $k_L a$ " et " $k_G a$ ").

Dans le laboratoire des Sciences du Génie Chimique, le département des réacteurs gaz-liquide et polyphasés a déterminé les aires interfaciales et les coefficients de transfert de matière par la méthode chimique.

Le principe de la méthode est d'effectuer une absorption gaz-liquide accompagnée d'une réaction chimique du gaz dissous dans la phase liquide. Il existe alors une compétition entre le transfert de matière et la réaction chimique et suivant que c'est l'un ou l'autre de ces phénomènes qui est le plus lent, on peut avoir accès soit au coefficient de transfert de matière, soit à l'aire interfaciale. Plus précisément, les " $k_L a$ " sont eux obtenus quand le procédé d'absorption s'effectue en régime de réaction lente et les aires interfaciales "*a*" quand ce procédé s'effectue en régime de réaction rapide de pseudo m^e ordre par rapport au soluté gazeux, c'est à dire indépendamment des conditions de fonctionnement hydrodynamiques. Quant aux coefficients globaux de transfert de matière en phase gazeuse " $k_G a$ ", ils s'obtiennent quand le procédé d'absorption est suivi d'une réaction irréversible instantanée et à l'interface gaz-liquide [1].

La technique consiste donc à mettre en oeuvre un système réactif gaz-liquide de propriétés physico-chimiques parfaitement déterminées pour se placer dans l'une ou l'autre des situations précédentes plus connues sous le nom de régime diffusionnel ou régime chimique. L'avantage apparent de cette méthode *chimique* est de fournir des valeurs *globales* des paramètres physiques *a*, $k_L a$ et $k_G a$ par rapport aux valeurs *locales* obtenues par les méthodes purement *physiques* de réflexion ou d'absorption de la lumière ou photographiques. En réalité ces deux méthodes sont *complémentaires* et devront être utilisées conjointement toutes les fois que ce sera possible.

Dans cette nouvelle voie, quatre travaux de recherche ont été entrepris dans notre département, d'abord sur une colonne à garnissage (en 1971) puis sur un réacteur à cuve agitée mécaniquement (en 1973), sur des réacteurs de type venturi (1974) et maintenant dans des contacteurs tubulaires.

- Les premiers essais ont été effectués sur un pilote (*colonne à garnissage*) de diamètre 30 cm, garni sur une hauteur de 1,80 m par des anneaux RASCHIG en verre de 20 mm. Les résultats obtenus avec deux systèmes

aqueux (absorption de O_2 dans une solution de Na_2SO_3 en présence de Co^{++} comme catalyseur et absorption de CO_2 dans une solution de K_2CO_3 , $KHCO_3$ en présence de ClO^- comme catalyseur) ont conduit à des valeurs de *a* et $k_L a$ en parfait accord d'une part entre elles (à 10 % près) et d'autre part avec les plus récentes relations de la littérature [2]. Les résultats d'absorption de SO_2 par une solution de soude fournissaient les valeurs de $k_G a$.

- Dans deux réacteurs standards à *cuve agitée mécaniquement* de volume 5 et 10 litres, une étude hydrodynamique complète a porté en milieu liquide aqueux et organique sur les variations du taux de rétention du gaz en fonction de l'énergie fournie au réacteur et sur la détermination du meilleur régime opérationnel, à savoir la plage de variation des vitesses d'agitation du liquide qui fournit la meilleure dispersion intime du gaz dans ce liquide. Dans cette plage, les aires interfaciales et les coefficients de transfert de matière en phase liquide ont été ensuite déterminés à l'aide de deux systèmes chimiques (à nouveau l'oxydation des sulfites et absorption de O_2 dans une solution acide de $CuCl$). Les résultats obtenus ont permis de trouver une relation entre l'aire interfaciale et l'énergie totale fournie au contacteur, à la fois par l'agitateur et par la distribution de gaz, relation fondamentale pour l'extrapolation à géométrie constante de ce type d'appareil (relation d'extrapolation qui s'est avérée par la suite applicable entre des réacteurs de quelques litres et de $10 m^3$ de volume) [3].

La méthode chimique précédente nécessite la connaissance des diffusivités des réactifs en présence, la solubilité du gaz dissous et la constante cinétique de la réaction pour pouvoir contrôler la nature du régime chimique mis en oeuvre.

Ces grandeurs sont déterminées dans des appareils à aire interfaciale connue et dans lesquels le mouvement du liquide est soigneusement contrôlé pour qu'il puisse être regardé comme stagnant pendant son passage à travers la phase gazeuse. Toutefois, ces expériences sont menées avec des méthodes dynamiques : la surface connue d'un jet, d'un film ou d'un réacteur agité est exposée au gaz pendant un certain temps lui même connu. (C'est le temps de contact qui varie de 10^{-3} secondes à quelques secondes dans ces contacteurs).

L'intérêt de ces appareils est donc double : d'une part il donne accès à la cinétique de la réaction mise en oeuvre dans le réacteur expérimental, d'autre part, si on se place dans la même gamme des temps de contact que dans le réacteur expérimental, on peut prévoir (quant au rendement de l'opération) les performances du réacteur expérimental par des mesures du flux d'absorption de soluté dans le petit appareil de laboratoire : c'est ce qu'on appelle la *simulation* par de petits modèles de laboratoire [4], *l'appareil de laboratoire et le réacteur industriel pouvant avoir des formes géométriques tout à fait différentes*. Ainsi, dans cette optique, les ordres partiels des réactions utilisées pour la mesure des aires interfaciales et des coefficients de transfert de matière ont été et sont obtenus à l'aide de *quatre types d'appareils (ou modèles de laboratoire)*

TYPE	JET LAMINAIRE	FILM TOMBANT CYLINDRIQUE	FILM TOMBANT CÔNIQUE	FILM TOMBANT SPHÉRIQUE	COLONNE A DISQUES	REACTEUR AGITE	CONTACTEUR GAZ-LIQUIDE A BULLES	TAMBOUR ROTATIF
SCHEMA								
TEMPS DE CONTACT	$10^{-3} - 10^{-1}$ s	$10^{-1} - 2$ s	$0,2 - 1$ s	$0,1 - 1$ s	$10^{-1} - 2$ s	$15 - 10$ s	$5 \cdot 10^{-2} - 2$ s	$2 \cdot 10^{-4} - 10^{-1}$ s
AIRE INTERFACIALE	$0,3 - 10$ cm ² très précis	$10 - 100$ cm ² très précis	80 cm ² très précis	$10 - 40$ cm ² très précis	30 à 360 cm ² peu précis	80 cm ² précis	2 à 20 cm ² cm ³ de réacteur approximatif	Diamètre 10 cm Longueur 12 cm très précis

Principaux appareils de laboratoire

le film tombant cylindrique, le film tombant cône, le réacteur agité mécaniquement dans les deux phases et la colonne de sphères (ces quatre appareils offrant une gamme de temps de contact gaz-liquide nécessaire à la réaction chimique). Il a été alors possible de déterminer les conditions expérimentales de pression partielle, de température, de pH et de concentration pour lesquels ces systèmes réactionnels se comportent globalement comme des réactions de pseudo m^e ordre, c'est à dire les conditions expérimentales d'emploi de ces réactions pour mesurer les aires interfaciales dans les contacteurs industriels que nous étudions. Par exemple, on a établi clairement dans le cas des sulfites que la vitesse d'oxydation est proportionnelle à la puissance 1,5 de la pression partielle en O_2 ce qui veut dire que compte tenu de son expression, l'ordre partiel, observé entre 0,2 et 1 atmosphère, est 2 par rapport à la pression d'oxygène. De la même façon nous avons déterminé que l'ordre était nul par rapport au sulfite et 1 par rapport au cobalt. De même pour l'oxydation de $CuCl$, la réaction est de pseudo

3^e ordre en O_2 . On connaît donc bien les domaines d'emploi de ces réactions pour déterminer les aires interfaciales dans une colonne à garnissage, dans un laveur jet venturi ou dans un réacteur à cuve agitée et dans un contacteur tubulaire. De la même façon un film tombant cylindrique nous a permis de déterminer la cinétique chimique d'une des réactions organiques qui seront utilisées pour mesurer les aires interfaciales en milieu organique dans ces principaux types de contacteurs.

Bibliographie

- [1] LAURENT A., PROST C., CHARPENTIER J.C. – *Journal de Chimie Physique*, 1975, 72, 236
- [2] CHARPENTIER J.C. – *The Chem. Engng. Jl.*, 1976, 11, 161
- [3] LOISEAU B., MIDOUX N., CHARPENTIER J.C. – *A.I. Ch.E. Jl*, 1977, 23, 931
- [4] LAURENT A., CHARPENTIER J.C. – *Journal de Chimie Physique*, 1977, 74, 1001