

Etude du comportement dynamique d'un réacteur/échangeur continu lors d'une dérive de fonctionnement

BENAISSA Wassila^a, GABAS Nadine^{b*}, CABASSUD Michel^b, DEMISSY Michel^a, CARSON Douglas^a

^a INERIS (Institut National pour l'Environnement Industriel et les Risques) Parc Technologique ALATA, BP 2, 60550 Verneuil-en-Halatte

^b Laboratoire de Génie Chimique, UMR 5503 CNRS-INPT-UPS BP 1301, 5 Rue Paulin Talabot, 31106 Toulouse Cedex 1, France

Résumé

Les technologies intensifiées offrent de nouvelles perspectives pour la mise en oeuvre de synthèses chimiques dangereuses dans des conditions plus sûres : l'idée consiste à réduire le volume réactionnel en augmentant les performances thermiques et en préférant le mode continu au mode discontinu. En particulier, le « réacteur/échangeur » de type Open Plate Reactor (OPR), comprenant une structure modulaire par blocs, répond parfaitement à ces caractéristiques. L'objectif de cet article est d'étudier le comportement de l'OPR en marche dégradée, c'est-à-dire après un arrêt de la circulation du fluide de refroidissement. Pour cela, une expérience est réalisée en prenant comme réaction d'étude l'oxydation du thiosulfate de sodium par le peroxyde d'hydrogène. Les résultats obtenus, notamment en ce qui concerne l'évolution en fonction du temps des profils de température du milieu réactionnel le long de l'appareil, sont comparés aux résultats prédits par un simulateur dynamique de l'OPR. Pour cela, le coefficient moyen de transfert thermique côté fluide « utilité » est estimé en modes conductif et de convection naturelle puis intégré dans le simulateur. La conclusion de cette étude est que, pendant le dysfonctionnement, un transfert de chaleur par convection naturelle s'ajouterait à la conduction ce qui contribue au caractère intrinsèquement plus sûr de l'appareil.

Mots-clés : oxydation, réacteur/échangeur, simulation dynamique, sécurité, mode dégradé

1. Introduction

L'outil principal pour la mise en oeuvre de synthèses chimiques dans le domaine de la chimie fine et pharmaceutique reste le réacteur discontinu. Toutefois, ce réacteur, même s'il offre les caractéristiques de flexibilité et de polyvalence requises, présente un certain nombre de limitations technologiques. En particulier, les mauvaises conditions d'évacuation de la chaleur dégagée par les réactions chimiques posent un grave problème de sécurité (Stoessel, 1993). Une alternative se dessine du fait de l'évolution récente des micro/mini technologies. L'idée consiste à transposer les réactions dans des réacteurs de type piston continu avec une intensification du procédé de synthèse chimique. Le premier intérêt provient d'une meilleure maîtrise des échanges thermiques qui permet, d'une part de concentrer les réactifs et donc de limiter les quantités de solvant à traiter et, d'autre part de mettre les réactifs en contact de façon optimale de façon à obtenir un meilleur rendement et une plus grande sélectivité. De plus, ce type de production permet la fabrication en ligne des produits de la réaction, ce qui limite le stockage et évite l'utilisation de capacités de grands volumes. Quelques appareils répondant à ces caractéristiques ont vu le jour. Du fait de leur caractère innovant, la mise en service de ces réacteurs nécessite le développement d'outils spécifiques dans les domaines du contrôle, de la simulation, mais également de la sécurité. En effet, même si ces nouvelles technologies sont, de par leur conception, intrinsèquement plus sûres, des études sont nécessaires pour évaluer cette propriété.

Dans cet article, nous nous intéressons au « réacteur/échangeur » continu intensifié de type Open Plate Reactor (OPR) comprenant une structure modulaire par blocs. Plusieurs travaux réalisés au Laboratoire

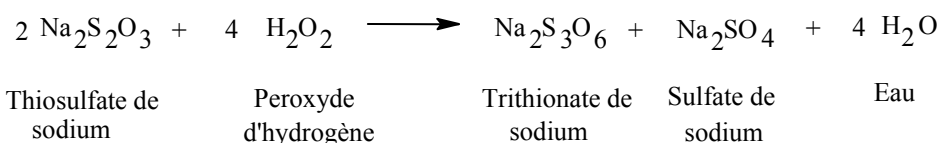
* Auteur à qui la correspondance devrait être adressée : nadine.gabas@ensiacet.fr

de Génie Chimique (LGC) ont porté sur les performances de l'OPR à travers la mise en œuvre de plusieurs réactions chimiques : (Benaïssa et al., 2005 et 2006 ; Benaïssa, 2006 ; Prat et al., 2005).

Nous avons choisi une réaction d'étude de cinétique rapide et fortement exothermique : l'oxydation du thiosulfate de sodium par le peroxyde d'hydrogène. L'objectif du travail est d'étudier le comportement de l'OPR en marche dégradée, c'est-à-dire après un arrêt de circulation du fluide de refroidissement. Pour cela, nous allons comparer les prédictions d'un simulateur dynamique à des données expérimentales afin de qualifier le comportement thermique de l'appareil.

2. Cas d'étude : oxydation du thiosulfate de sodium par le peroxyde d'hydrogène

La réaction d'oxydation du thiosulfate de sodium par le peroxyde d'hydrogène conduit à la formation de trithionate et de sulfate de sodium, selon le schéma réactionnel suivant :



Cette réaction est généralement mise en œuvre en milieu homogène liquide et en mode discontinu. La température opératoire n'excède habituellement pas 40°C. Elle est irréversible, très rapide et fortement exothermique. L'enthalpie de la réaction est égale à - 586,2 kJ.mol⁻¹ de Na₂S₂O₃ (Lo et al., 1972). Elle peut poser des problèmes de sécurité liés à l'évacuation de la chaleur dégagée par la réaction. Elle est donc particulièrement intéressante parce qu'elle constitue un système réactionnel rapide qui peut être mis en œuvre dans un réacteur continu présentant de faibles temps de séjour. D'autre part, son caractère fortement énergétique en fait un cas d'étude particulièrement adapté pour des études de sécurité. De plus, elle a fait l'objet de mesures calorimétriques (Lin et al., 1981) et cinétiques (Cohen et al., 1962).

3. Réacteur/échangeur OPR

3.1 Dispositif expérimental

Le réacteur/échangeur OPR (Open Plate Reactor) a été développé par la société Alfa Laval Vicarb. Cet appareil est conçu selon une structure modulaire par blocs de type échangeur à plaques (Figure 1). Chaque bloc est constitué d'une plaque en PEEK (polyétheréthercétone), de dimensions 60 cm x 30 cm x 1,5 cm, permettant l'écoulement du milieu réactionnel (encore appelé fluide « procédé ») (PR) comprise entre deux plaques en acier contenant le fluide « utilité » (FU). Des plaques « sandwich » en acier (PS1 et PS2) sont situées de part et d'autre de PR et FU. En outre, des plaques de transition (PT) permettent d'isoler thermiquement chacun des blocs. Les réactifs sont mis en contact à l'entrée de la plaque PR. Cette technique innovante de « réacteur/échangeur » permet d'obtenir une grande surface d'échange et une meilleure maîtrise des échanges thermiques. Le pilote OPR est composé de trois blocs d'une capacité totale de 1,5 L. Des études hydrodynamiques préliminaires ont montré que pour un débit total de réactifs de 50 L.h⁻¹ environ, le réacteur présente un comportement parfaitement piston.

3.2 Outil de simulation

Un outil de simulation dynamique de l'OPR a été développé afin de prédire le comportement du réacteur/échangeur en fonction des conditions opératoires (Elgue et al., 2004 et 2005). Il intègre une description précise de la géométrie de l'OPR et modélise les phénomènes hydrodynamiques, réactionnels et de transfert thermique au sein de l'appareil ce qui permet de tenir compte de l'inertie thermique engendrée par les différentes plaques décrites précédemment.

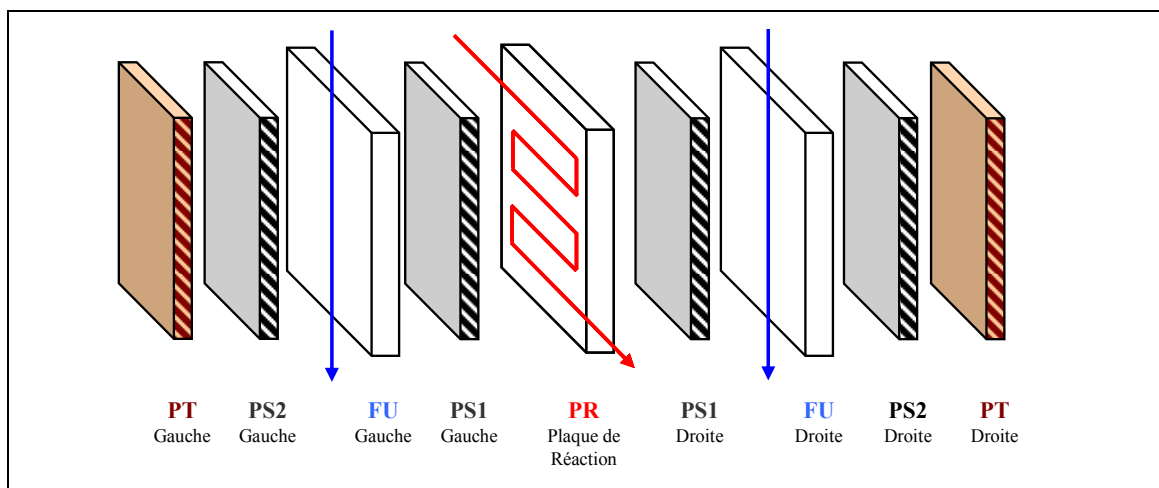


Figure 1. Représentation schématique d'un bloc de l'OPR

En fonctionnement normal, la modélisation des écoulements et des échanges thermiques suppose un découpage spatial des canaux, dans lesquels circulent les fluides « procédé » et « utilité », en cellules de modélisation. Elles constituent une succession de bacs parfaitement agités où l'entrée d'un bac correspond à la sortie du bac précédent. Les équations de bilan thermique en convection forcée sont appliquées au niveau de chaque cellule. Le nombre de cellules de modélisation a été déterminé à partir de mesures de distribution de temps de séjour. Au final, une cellule correspond à une rangée réelle d'écoulement.

Il est possible d'adapter le simulateur afin de prédire le comportement dynamique de l'OPR suite à une dérive de procédé, comme par exemple la variation d'une condition opératoire à un instant défini par l'utilisateur. Ainsi lorsque le débit du fluide « utilité » devient nul, on considère qu'il n'y a pas d'échange de matière entre cellules côté fluide « utilité » et qu'il faut modifier les coefficients d'échange de chaleur car le mode de transfert thermique n'est plus lié à la convection forcée.

4. Application : oxydation du thiosulfate de sodium par le peroxyde d'hydrogène

4.1 Fonctionnement normal

En fonctionnement normal, les conditions opératoires d'une expérience type d'oxydation dans l'OPR sont décrites dans le Tableau 1. On dispose de l'enregistrement des thermocouples B, C, D, E, F et G situés le long de la ligne réactionnelle dans le premier bloc. La Figure 2 représente les résultats expérimentaux et simulés : profils de température des fluides « utilité » et « procédé » et taux de conversion molaire (X) par rapport à $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ le long du réacteur (exprimé en volume réactionnel équivalent). On remarque que la température du fluide utilité augmente faiblement le long du réacteur alors que la température du fluide « procédé » passe par un maximum (environ 30°C) au milieu du premier bloc pour se stabiliser ensuite dans le troisième bloc. On note également qu'en sortie du réacteur la conversion n'est pas totale (elle est égale à 72,7%). Par ailleurs, en ce qui concerne le fluide « procédé », cette figure montre un bon accord entre les points de mesure effectués à l'aide de thermocouples plongeant dans le fluide réactionnel et la simulation.

Table 1. Conditions opératoires de la réaction d'oxydation du thiosulfate dans l'OPR.

Fluide utilité (eau glycolée)		Alimentation 1 : thiosulfate de sodium + eau			Alimentation 2 : peroxyde d'hydrogène + eau		
Débit ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)	T ($^\circ\text{C}$)	Débit ($\text{L} \cdot \text{h}^{-1}$)	T ($^\circ\text{C}$)	% massique de thiosulfate	Débit ($\text{L} \cdot \text{h}^{-1}$)	T ($^\circ\text{C}$)	% massique de peroxyde
1,55	14,9	40,3	20	11,0	10,4	20	20,0

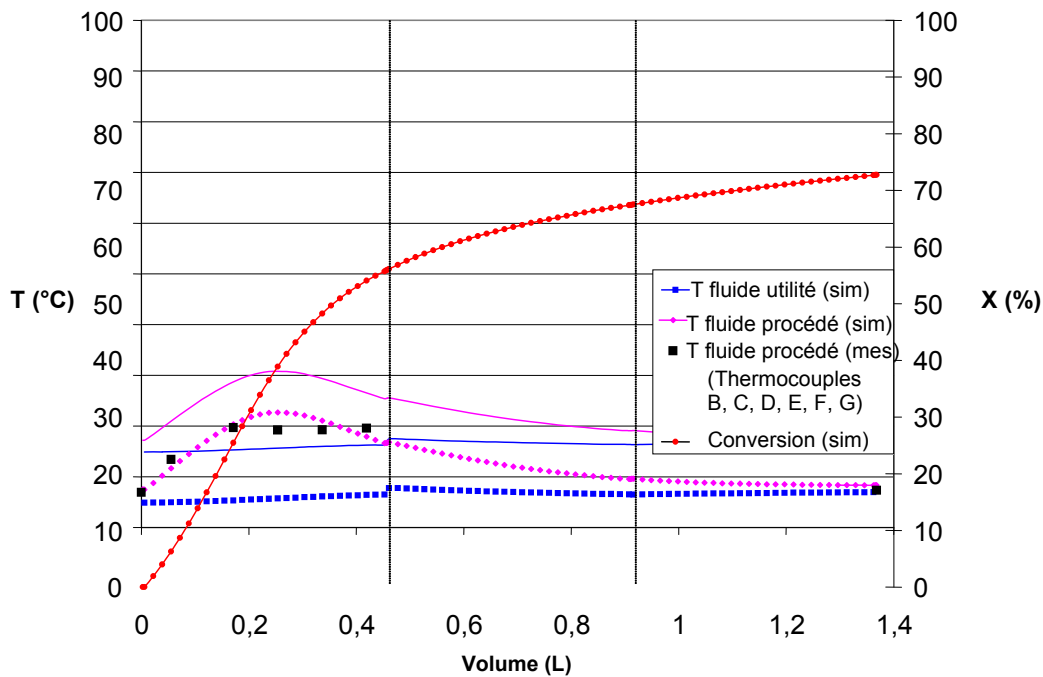


Figure 2. Profils de températures et de taux de conversion (X) de la réaction d'oxydation dans l'OPR en fonctionnement normal.

4.2 Fonctionnement dégradé : résultats expérimentaux

Après l'établissement du régime permanent en marche normale, une panne de refroidissement est provoquée en annulant le débit du fluide « utilité ».

La Figure 3 représente les évolutions au cours du temps des températures du fluide procédé (thermocouples B à G) et du débit du fluide « utilité ». On note trois phases importantes :

- Phase 1 (4100 s à 4235 s) : la température du milieu est stable. Un régime permanent est établi.
- Phase 2 (4235 s à 4320 s) : le débit du fluide utilité est nul. On observe alors une augmentation de la température du milieu réactionnel due à l'absence de refroidissement nécessaire à l'évacuation du flux de chaleur dégagé par la réaction.
- Phase 3 (à partir de 4320 s) : le débit de fluide utilité est rétabli à sa valeur initiale. La température du milieu diminue de nouveau pour retrouver un régime stable.

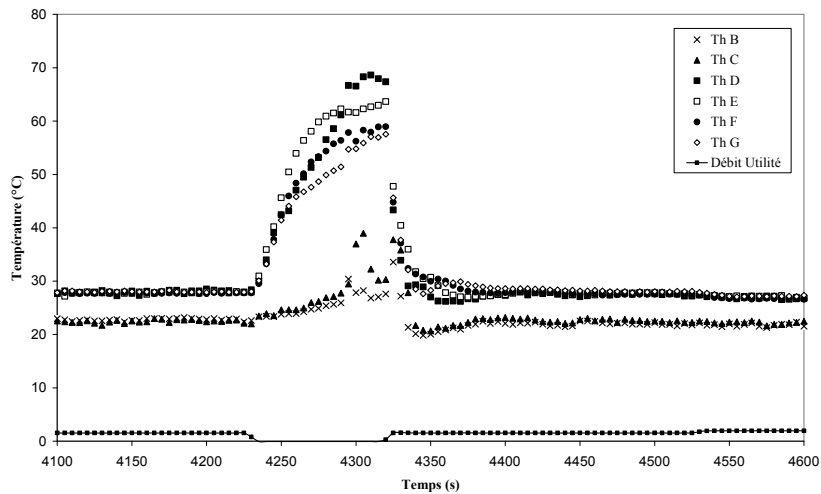


Figure 3. Profils expérimentaux de température du milieu réactionnel et de débit du fluide « utilité » au cours du temps dans l'OPR.

4.3 Fonctionnement dégradé : estimation du mode de transfert thermique

Appelons h_{fu} le coefficient moyen de transfert de chaleur entre le fluide « utilité » et les plaques « sandwich » qui délimite la zone d'écoulement. La valeur de ce coefficient dépend du mode de transfert thermique.

Dans un premier temps, on considère que le transfert de chaleur se fait uniquement par conduction. On peut alors estimer h_{fu} à l'aide de la relation suivante :

$$h_{fu} = \frac{2 \cdot \lambda_u}{e_{fu}} = 200 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1} \quad (1)$$

où e_{fu} est l'épaisseur de la zone d'écoulement du fluide « utilité » et λ_u la conductivité thermique de ce fluide (eau glycolée).

La Figure 4 fournit une comparaison entre les profils de températures du milieu réactionnel mesurés et simulés lorsque le coefficient h_{fu} passe d'une valeur de $36000 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ (valeur de h_{fu} en convection forcée pour un débit de $1,55 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) à la valeur de $200 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$. On constate que les profils sont en bon accord dans les premiers instants qui suivent l'arrêt du fluide « utilité ». Par la suite, les températures obtenues par simulation sont largement supérieures (30°C environ) aux valeurs mesurées. Ces écarts laissent penser que le transfert de chaleur est plus important que la seule conduction. Il est donc probable que du transfert de chaleur par convection naturelle se superpose à la conduction.

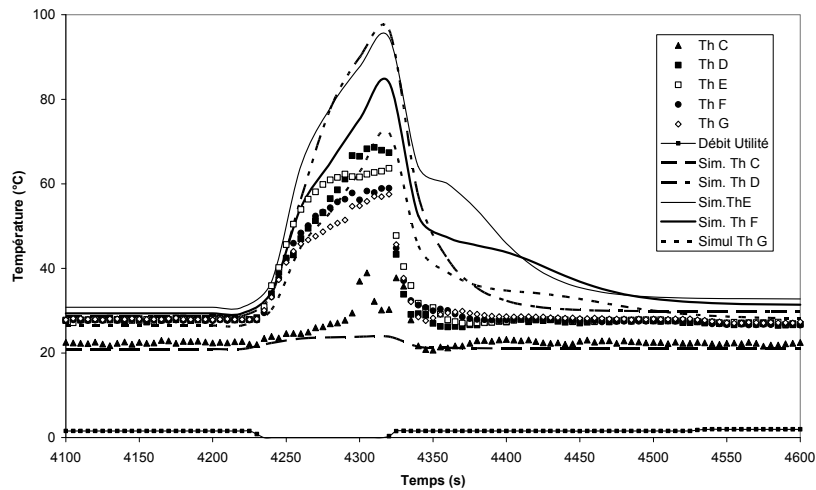


Figure 4. Profils de températures du milieu réactionnel mesurés et simulés au cours du temps dans l'OPR : hypothèse du mode de transfert de chaleur conductif lors de l'arrêt du fluide « utilité » : $h_{fu} = 200 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$.

On se propose donc d'estimer l'ordre de grandeur de h_{fu} lorsque le mode de transfert thermique relève de la convection naturelle pure. En assimilant chaque cellule de modélisation de la plaque « utilité » à une cavité rectangulaire fermée d'épaisseur δ (3,3 mm) et de hauteur H (18 mm) limitée par les plans verticaux des deux plaques « sandwich », on peut alors considérer que la convection libre naturelle se produit dans une veine de liquide de dimensions identiques. D'après (Incropera et al., 1981), le coefficient moyen de transfert de chaleur h_{fu} par convection libre naturelle régnant au sein d'un fluide dans une cavité fermée verticale rectangulaire en régime laminaire peut être estimé par la relation suivante :

$$Nu_{\delta} = 0,42 (Gr Pr)^{0,25} Pr^{0,012} \left(\frac{H}{\delta} \right)^{-0,3} = \frac{h_{fu} \delta}{\lambda_u} \quad (2)$$

avec $10 < H / \delta < 40$; $1 < Pr < 2 \cdot 10^4$; $10^4 < Gr.Pr < 10^7$

Compte tenu des données expérimentales correspondant à l'expérience, nous obtenons :

$$h_{fu} = 1200 \text{ W.m}^{-2}\text{.K}^{-1}$$

La Figure 5 fournit une comparaison entre les profils de températures du milieu réactionnel mesurés et simulés lorsque le coefficient h_{fu} est égal à $200 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ pendant les 20 premières secondes (temps compatible avec le transfert thermique dans le matériau PEEK) puis à $1200 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ jusqu'à la remise en route du fluide utilité. On constate alors une meilleure représentation des données expérimentales ce qui semble confirmer l'hypothèse retenue précédemment.

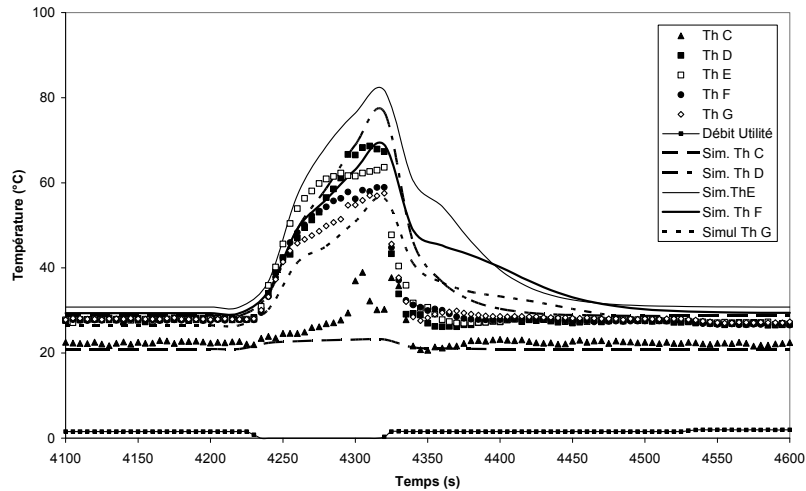


Figure 5. Profils de températures du milieu réactionnel mesurés et simulés au cours du temps dans l'OPR : mode de transfert de chaleur par conduction ($h_{fu} = 200 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$) puis par convection naturelle ($h_{fu} = 1200 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$).

5. Conclusion

Ce travail s'inscrit dans une étude plus générale portant sur la sécurité des réacteurs continus intensifiés. Nous nous sommes intéressés à l'étude du comportement dynamique d'un réacteur/échangeur continu lors d'une dérive de fonctionnement correspondant à un arrêt du fluide « utilité », identifiée lors d'une analyse HAZOP de l'OPR (Benaïssa et al., 2006) comme un scénario accidentel majorant. L'utilisation d'un simulateur représentant le comportement dynamique de l'appareil a permis d'estimer que pendant le dysfonctionnement un transfert de chaleur par convection naturelle s'ajouterait à la conduction.

Ainsi, en cas d'arrêt du fluide de refroidissement, une partie importante de la chaleur dégagée par la réaction sera dissipée dans les plaques constituant le réacteur/échangeur. La température maximale atteinte par le milieu réactionnel sera alors inférieure à celle estimée en prenant en compte l'accroissement adiabatique de température, hypothèse communément retenue pour la description des scénarios d'emballage thermique dans les réacteurs discontinus (Stoessel, 1993). Ce comportement thermique confère au réacteur/échangeur une caractéristique supplémentaire qui participe à sa propriété d'appareil intrinsèquement plus sûr.

Références

- Benaïssa, W., Elgue, S., Gabas, N., Cabassud, M. and Carson, D., 2005. Transposition of an exothermic reaction to a continuous intensified reactor. Sustainable (Bio)Chemical Process Technology, Jansens/Stankiewicz/Green, 69-77.
- Benaïssa, W., Elgue, S., Gabas, N., Cabassud, M., and Carson, D., 2006. Hazard identification and risk assessment in an intensified "heat exchanger/reactor". CISAP-2, Chemical Engineering Transactions 9, 133-138
- Benaïssa, W., 2006. Développement d'une méthodologie pour la conduite en sécurité d'un réacteur continu intensifié. Thèse de Doctorat de l'Institut National Polytechnique de Toulouse
- Cohen, W.C. et J.L. Spencer, 1962. Determination of chemical kinetics by calorimetry. Chemical Engineering Progress 58(12), 40-41.
- Elgue, S, A. Devatine, L. Prat, P. Cognet, M. Cabassud, C. Gourdon, F. Chopard, 2004. Dynamic simulation of a novel intensified reactor. ESCAPE 14, LISBONNE (Portugal)

- Elgue, S., F. Chopard, M. Cabassud, P. Cognet, L. Prat, C. Gourdon, 2005. (dépôt du 24 janvier) Optimisation d'une réaction chimique dans un réacteur ouvert du type à plaque. Brevet FR 0500424.
- Incropera, F.P. et D.P. Dewitt, 1981. Fundamentals of heat transfer. John Wiley and Sons, New York
- Lin, K.F. et J.L. Wu, 1981. Performance of an adiabatic controlled cycled stirred tank reactor. Chemical Engineering Science 36, 435-444.
- Lo, S.N. et A. Cholette, 1972. Experimental study on the optimum performance of an adiabatic MT reactor. The Canadian Journal of Chemical Engineering 50, 71-80.
- Prat, L., A. Devatine, P. Cognet, M. Cabassud, C. Gourdon, S. Elgue and F. Chopard, 2005. Performance Evaluation of a Novel Concept "Open Plate Reactor" Applied to Highly Exothermic Reaction. Chemical Engineering Technology 28(9), 1028-1034.
- Stoessel, F., 1993. What is your thermal risk? Chemical Engineering Progress 68-75