

Mots clés : Intensification · CSTR · PFR · Réacteur tubulaire · Réacteur continu · Dimensionnement · Génie chimique · Ingénierie · Optimisation · Chimie fine

Introduction

Toute industrie et entreprise est en continuelle recherche d'amélioration de ses processus ; avec pour objectifs notables l'assurance qualité, la sécurité (du personnel et des installations), le développement durable ou la rentabilité. Dans le cas particulier de la chimie fine, l'intensification des procédés est un concept de génie chimique pour la conception d'unités opérationnelles ; soit par la combinaison de multiples opérations unitaires sur une seule installation, ou par la conception d'équipements spéciaux pour l'optimisation des paramètres critiques.

SP Groups, avec de multiples expériences en génie des procédés continus, vous propose dans cet article une revue des avantages des réacteurs continus et présente les méthodes de dimensionnement.

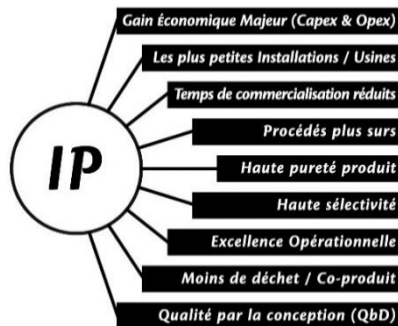


Figure 1 : Avantages de l'Intensification des Procédés (PI)

La recherche dans le domaine de la chimie fine se mène bien souvent par la synthèse de composé en mode batch ; c'est-à-dire que les réactifs sont mélangés dans un contenant et agités pendant un temps donné de sorte à obtenir du produit. Le rendement et la reproductibilité du procédé n'entrent alors pas en compte dans les critères de sélection des

produits à développer en vue d'une production à grande échelle.

Lors de la phase de développement, les investigations sur le procédé et le scale-up s'opère traditionnellement également en mode batch, puisqu'il « suffit » d'augmenter les quantités introduites à petite échelle. C'est ainsi qu'aujourd'hui encore de nombreuses synthèses s'opèrent en mode batch.

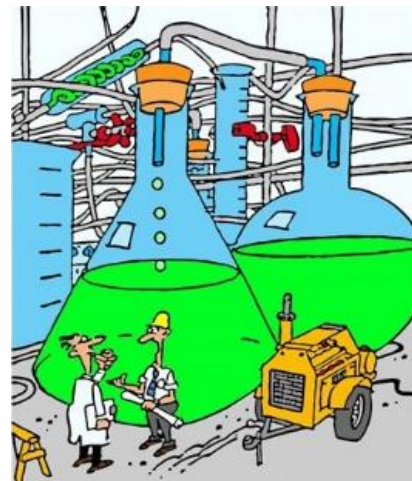


Figure 2 : Représentation caricaturale du scale-up de procédé batch [1]

Dans le but d'augmenter la productivité, optimiser le rendement ou réduire le volume des installations de production – entre autres, l'intensification des procédés apporte plusieurs outils dont la production en continue dans des réacteurs agités (dits CSTR – de l'anglais « Continuous Stirred Tank Reactor ») ou des réacteurs tubulaires (dits PFR – de l'anglais « Plug Flow Reactor »).

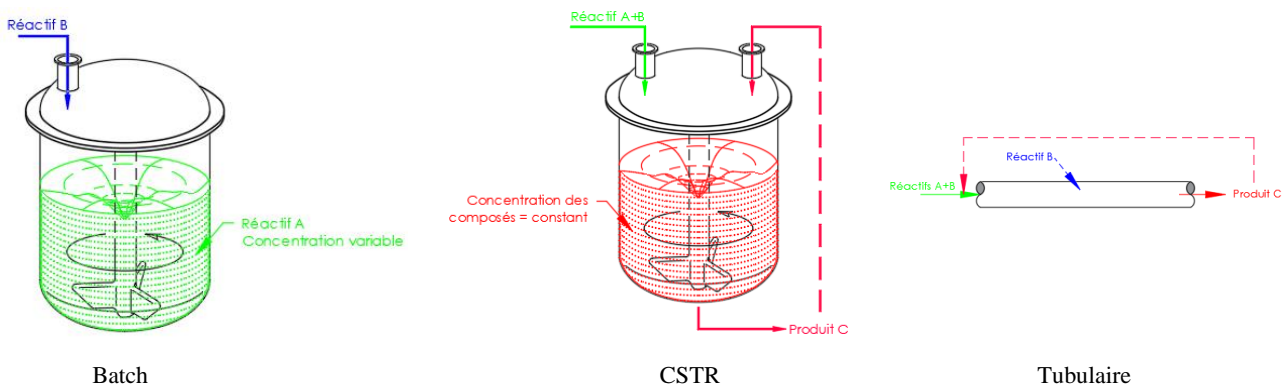


Figure 3 : Comparaison schématique des réacteurs batch, CSTR et PFR

Développement de procédés continus

Selon la cinétique chimique - qui est l'étude de la vitesse des réactions, la réaction chimique en phase liquide dans laquelle les réactifs A et B réagissent pour former le produit C peut être considérée :



Dans le cas simple d'une réaction d'ordre premier, la vitesse de réaction (r) est décrite par l'équation

$$r = k \times c_A \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \times \text{s} \right] \quad (2)$$

dans laquelle k est la constante de vitesse (propre à chaque réaction) et c_A la concentration en réactif A dans le milieu.

Lors de l'utilisation de réacteur batch, la concentration en réactif A diminue au fil du temps ; et la vitesse de réaction réduit en conséquence. Ainsi l'obtention de hauts taux de conversion peut être chronophage. Une méthode d'optimisation du temps de réaction - et donc du taux de conversion - appelée « pinch graph » est proposée dans la littérature, permettant de trouver analytiquement le temps optimal (t_{opt}) auquel la réaction devrait être stoppée.

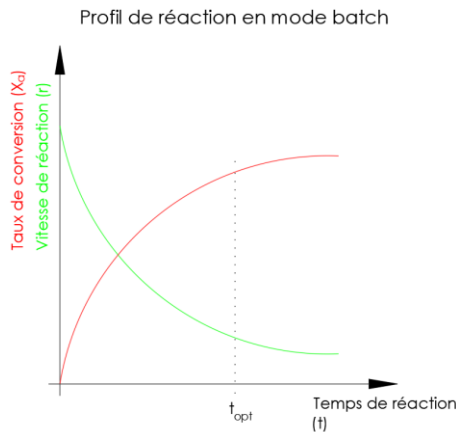


Figure 4 : Graphique du taux de conversion (rouge) et de la vitesse de réaction (vert) en fonction du temps de réaction

Le facteur principal pris en compte lors du dimensionnement d'un réacteur batch (dans le cas de réactions en phase liquide) est la production annuelle (e.g. tonnes/an) souhaitée. Cette caractéristique rend les réacteurs batch relativement facile à concevoir et polyvalents : différentes réactions peuvent être menées dans une même installation sans avoir à optimiser beaucoup de paramètres. Les réactions en mode batch sont aisées à mettre en œuvre du fait du faible nombre de paramètres à contrôler.

La productivité est limitée en comparaison à d'autres principes de réactions ; une maintenance importante est généralement requise (du fait des grands volumes impliqués) et une variabilité de la qualité du produit est observable entre les différents lots.

A volume équivalent, un CSTR permet une productivité supérieure au mode batch. L'investissement dans de plus petites installations permet notamment de se dispenser du

besoin d'équipements pilotes - le développement de s'opère directement sur l'installation de production à grande échelle - et requière une emprise moindre au sein des bâtiments. Ceci réduit ainsi considérablement les dépenses d'investissement (CAPEX).

La production continue permet également de réduire la variabilité de la qualité du produit - une fois l'état stationnaire atteint. Ce dernier se décrit comme la phase pendant laquelle la composition du mélange au sein et en sortie du réacteur reste stable tant que les paramètres de réaction (débit, mélange, composition du flux entrant notamment) sont inchangés. A contrario, les phases de démarrage et d'arrêt ne sont pas considérées comme des états stationnaires et impliquent des variations sur la qualité du produit ; c'est l'inconvénient majeur des procédés continus puisque ces deux phases peuvent s'avérer chronophages. Il convient ainsi de maintenir le stade stationnaire le plus longtemps possible afin de minimiser l'impact du démarrage ou de l'arrêt sur les quantités et la qualité du produit.

La définition d'un lot sur les modes continus, CSTR aussi bien que PFR, représente un enjeu majeur lors de l'évaluation des risques business : une variation de la qualité du produit pourrait rendre invendables de grandes quantités. La surveillance continue des paramètres clés doit pouvoir déclencher un changement de numéro de lot pour minimiser les masses inconformes en termes de qualité.

Dans un CSTR idéal, l'agitation est considérée optimale de sorte que la concentration de chaque composé du mélange soit constante dans le temps et égale en chaque point du volume ; chaque molécule aurait donc un temps de séjour théorique (t_{th}) égal. Dans la réalité, le brassage crée des chemins préférentiels et des zones mortes. En conséquence, une disparité du temps de résidence est observée. Une recirculation du flux sortant peut être envisagé - et calculée - afin de mitiger la disparité des temps de résidence et atteindre de plus hauts taux de conversion. Cette recirculation est représentée sur la Figure 3 par des traits tillés.

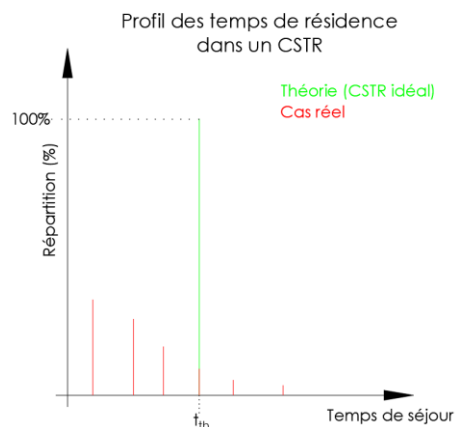


Figure 5 : Graphique de la répartition des molécules en fonction de leur temps de séjour respectif

Lors de l'étude de réacteurs continus, le graphique de Levenspiel permet le dimensionnement en définissant la fonction

$$\frac{F_{A,o}}{-r_A} = f(X_A) \quad (3)$$

La formule permettant de calculer le volume (V) d'un CSTR peut en être algébriquement déduite. Il est observé que ce calcul représente un rectangle (base x hauteur)

$$V = X_A \times \frac{F_{A,o}}{-r_A} \quad (4)$$

où $F_{A,o}$ est le flux entrant de réactif A (constant), r_A la vitesse de réaction en A (variable négative puisque la concentration en A diminue) et X_A le taux de conversion en A.

Selon la forme de la courbe, un volume et un taux de conversion optimaux peuvent être d'identifiés analytiquement en résolvant l'équation différentielle

$$\frac{d \frac{F_{A,o}}{-r_A}}{dX_A} = 0 \quad (5)$$

La Figure 6 présente le diagramme de Levenspiel d'un cas fictif (d'une réaction qui n'est pas d'ordre premier) sur lequel le volume optimal est représenté. Le taux de conversion optimal ($X_{a, opt}$) sera toujours au point où la fonction est à son minimum.

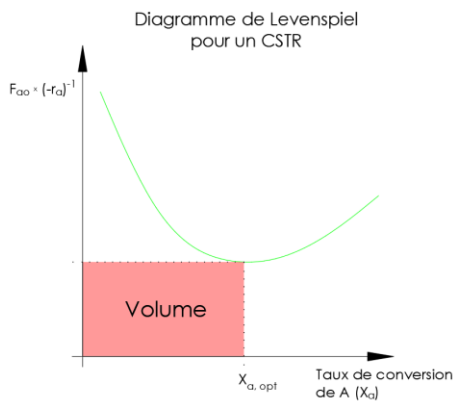


Figure 6 : Diagramme de Levenspiel pour un CSTR de volume optimal

Les réacteurs tubulaires sont un autre genre d'installation continue ; l'utilisation d'un tube au lieu d'une cuve permet d'éliminer la variabilité du temps de résidence des réactifs, pour autant que le flux soit turbulent. Le PFR est particulièrement applicable aux réactions rapides pour lesquels une longueur de tube reste modérée. La thermodynamique des réactions rapides peut également impliquer de grands dégagements thermiques, l'ajout de réactifs peut ainsi se faire à plusieurs positions le long du réacteur afin de limiter l'échauffement excessif en début de tubulure. La surface spécifique d'un tube étant supérieure à celui d'une cuve, l'utilisation de tubes à double enveloppe ou de bain-marie permet également un contrôle plus serein de l'exothermie de la réaction dans un PFR.

Le déplacement du front du liquide au sein d'un tube dépend du flux : s'il est turbulent, le profil est linéaire sur tout le diamètre tandis qu'un flux laminaire donne lieu à un profil de vitesse hétérogène, le fluide se déplace plus lentement sur l'extérieur à cause du frottement contre les parois.

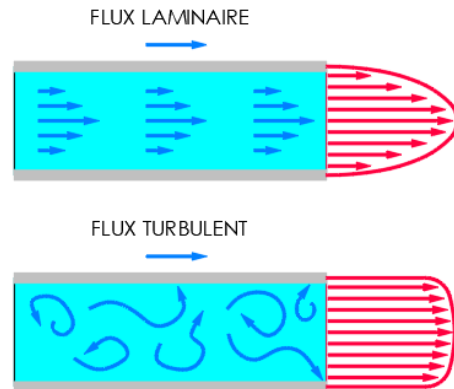


Figure 7 : Représentation graphique des profils de vitesse du fluide dans un tube lors d'un flux laminaire (haut) ou un flux turbulent (bas)

Un flux turbulent assure ainsi un profil de vitesse et donc un temps de résidence homogènes. Plusieurs facteurs entrent en considération lors du design d'un PFR, dont les deux principaux sont le débit et le diamètre du tube.

L'intégration de chicanes permet de travailler sur des plages de débit plus petits tout en maintenant les turbulences requises à un front linéaire. Dès lors, la littérature parle d'OFR (de l'anglais « Oscillatory flow reactor »). De multiples types de chicanes peuvent être étudiées telles que proposées dans la littérature.

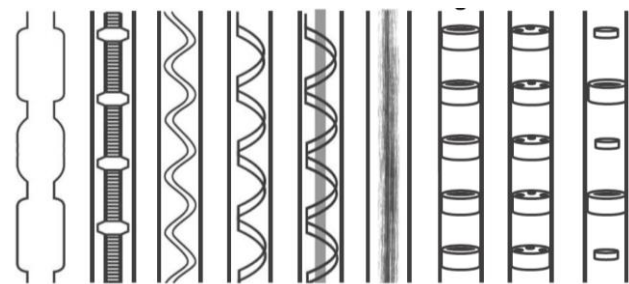


Figure 8 : Différents type de chicanes pour OFR, présentés dans la littérature [2]

Lors du dimensionnement, contrairement au réacteur CSTR, le volume optimal d'un PFR se calcule par intégral de la fonction, soit l'aire sous la courbe.

$$V = \int \frac{F_{A,o}}{-r_A} dX_A \quad (6)$$

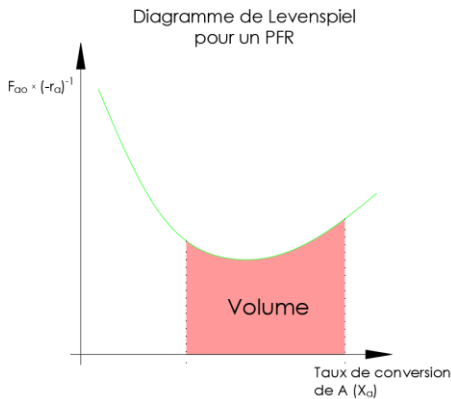


Figure 9 : Diagramme de Levenspiel pour un PFR

Les réacteurs tubulaires ont cependant des limitations techniques à ce jour : l'introduction de suspension comprend des risques de bouchage, particulièrement lors de l'usage de chicanes. La purification de poudre reste compliquée ; la filtration, la cristallisation ou le séchage requièrent généralement des installations batch.

Puisque l'optimisation du volume d'un réacteur continu se fait pour une réaction particulière, le réacteur lui est spécifique. La polyvalence de ce type d'installation en est réduite, ou plus difficile à exploiter puisque le paramètre de temps de résidence (donc le débit et le volume) doit être étudié. Des systèmes « plug and play » peuvent être élaborés sur les réacteurs tubulaires pour plus de flexibilité sur lesquels les équipements et l'instrumentation du skid sont fixes et communs à plusieurs procédés, seule la tubulure de réaction est changée pour s'adapter à différentes réactions.

En considérant les propriétés et avantages de chacun des types de réacteur, l'intensification d'un procédé propose plusieurs réacteurs en série de petit volume plutôt que de n'utiliser qu'un seul réacteur de volume supérieur.

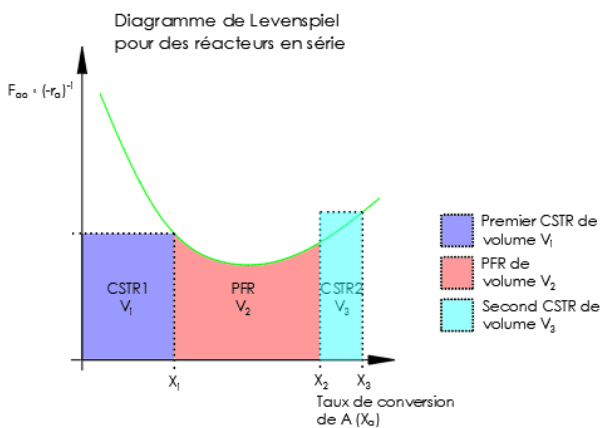


Figure 10 : Diagramme de Levenspiel pour des réacteurs en série

Etat du marché et de la pratique

Les installations industrielles pour la production dans des réacteurs tubulaires se démocratisent chez les fabricants. Outre le développement de solutions sur mesure, de plus en plus de systèmes modulaires apparaissent dans le catalogue des fournisseurs. Sur une base standardisée (électricité, automate, structure, etc.) les lignes de procédé peuvent aisément être adaptées au procédé sujet en concevant par exemple les longueurs de tubes, le besoin d'échange de chaleur ou en sélectionnant l'instrumentation nécessaires.



Figure 11 : Exemples de systèmes de réacteurs tubulaires modulaires. Haut : Flowid [3] - Bas : Microinnova [4]

Tel que déjà mentionné plus haut, l'application de réacteur tubulaire se dispense d'installation pilote, mais dans le but d'accélérer la mise sur le marché du produit, des systèmes tubulaires à l'échelle de laboratoire ont été développés. L'industrie parle alors de « micro-réacteur » ou « réacteur à plaques ». Pour ces équipements également, les fabricants démocratisent des solutions modulaires et polyvalente pour le développement de différentes synthèses sur un unique appareil.

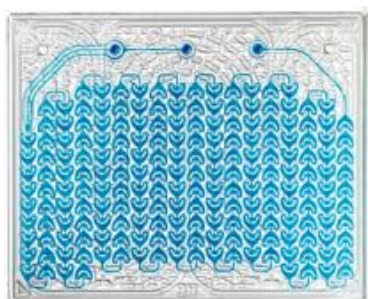


Figure 12 : Exemple de système de réacteur tubulaire pour laboratoire, par Corning [5]

Etudes SP Groups

SP Groups vous accompagne dans chacune des phases de votre projet.

Faisabilité : investigation sur la réaction chimique, proposition de technologie de réacteurs, évaluation des

coûts (CAPEX / OPEX) et rendement financier, suggestion de tests pour l'étude successive

Etude de génie chimique : dimensionnement du-des réacteur-s, étude du mélange et des échanges thermiques, spécification du matériel (instrumentation, pompes), automatisation, surveillance et contrôle des paramètres critiques

Exécution : comparaison de propositions technico-financières de fabricants, planification et gestion des travaux, validation, qualification

Contact

SP Groups SA
Rue du Châble-Bet 41
1920 Martigny

info@spgroups.ch
+41 27 722 70 00

Références

1. Article LinkedIn "What is Crystallisation by Design?", publiée le 22 mars 2016
2. Bianchi, P., Williams, J. & Kappe, C.O. Oscillatory flow reactors for synthetic chemistry applications. *J Flow Chem* 10, 475–490 (2020).
3. Site internet de Flowid BV, consulté le 06.05.2022
4. Site internet de Microinnova Eng., consulté le 06.05.2022
5. Site internet de Corning Inc., consulté le 06.05.2022