

Projet ANR RAPIC

Réacteurs A Plaques Intensifié à Coût réduit



Zoé Minvielle -Anxionnaz

- Synthèses chimiques = $f(T)$
- Transferts thermiques limités dans les réacteurs discontinus



1999

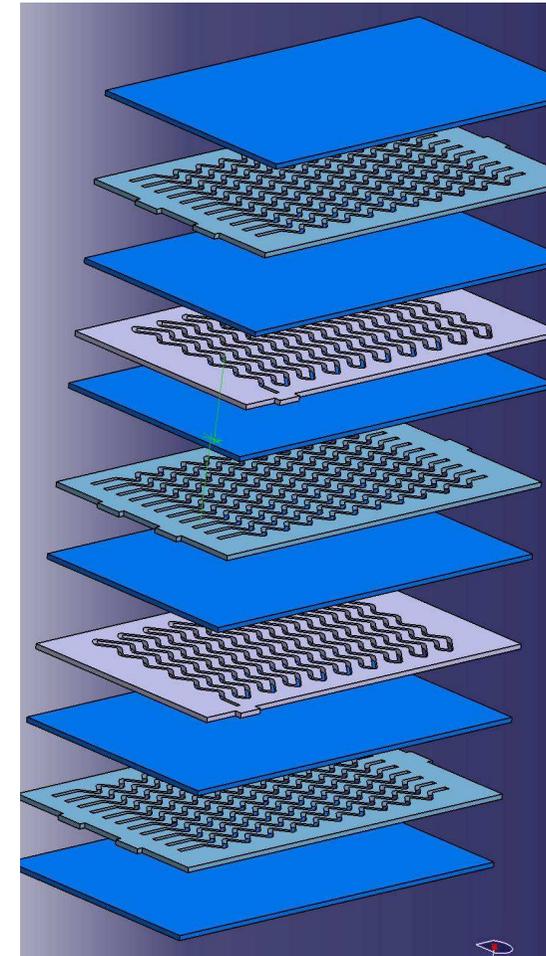
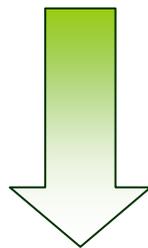


20??

Transposition de ces réactions dans des **réacteurs continus** de type piston avec **intensification** des transferts :

- production en continu
- amélioration de la qualité
- procédés plus sûrs
- impact environnemental réduit

- Echangeur/réacteur à plaques
 - Technologie échangeurs à plaques éprouvée industriellement
 - Technologie compacte
- Corning, Alfa Laval, Heatric, Chart, ...
 - Intérêt gamme 10 kg/h
 - Technologies **coûteuses**



Projet RAPIC = Optimisation du couple performance/coût

- Enjeux scientifiques :

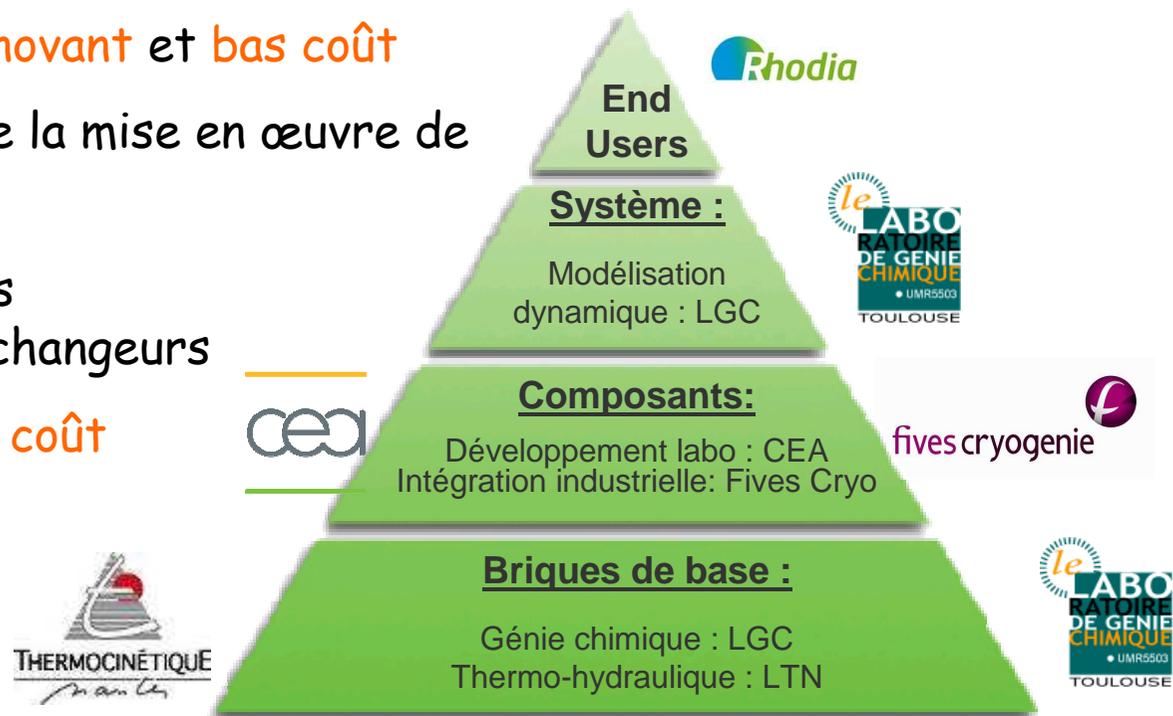
- Compacité vs. Temps de séjour ?
- Développement à l'échelle locale vs. besoin final x10 voire x100 ?

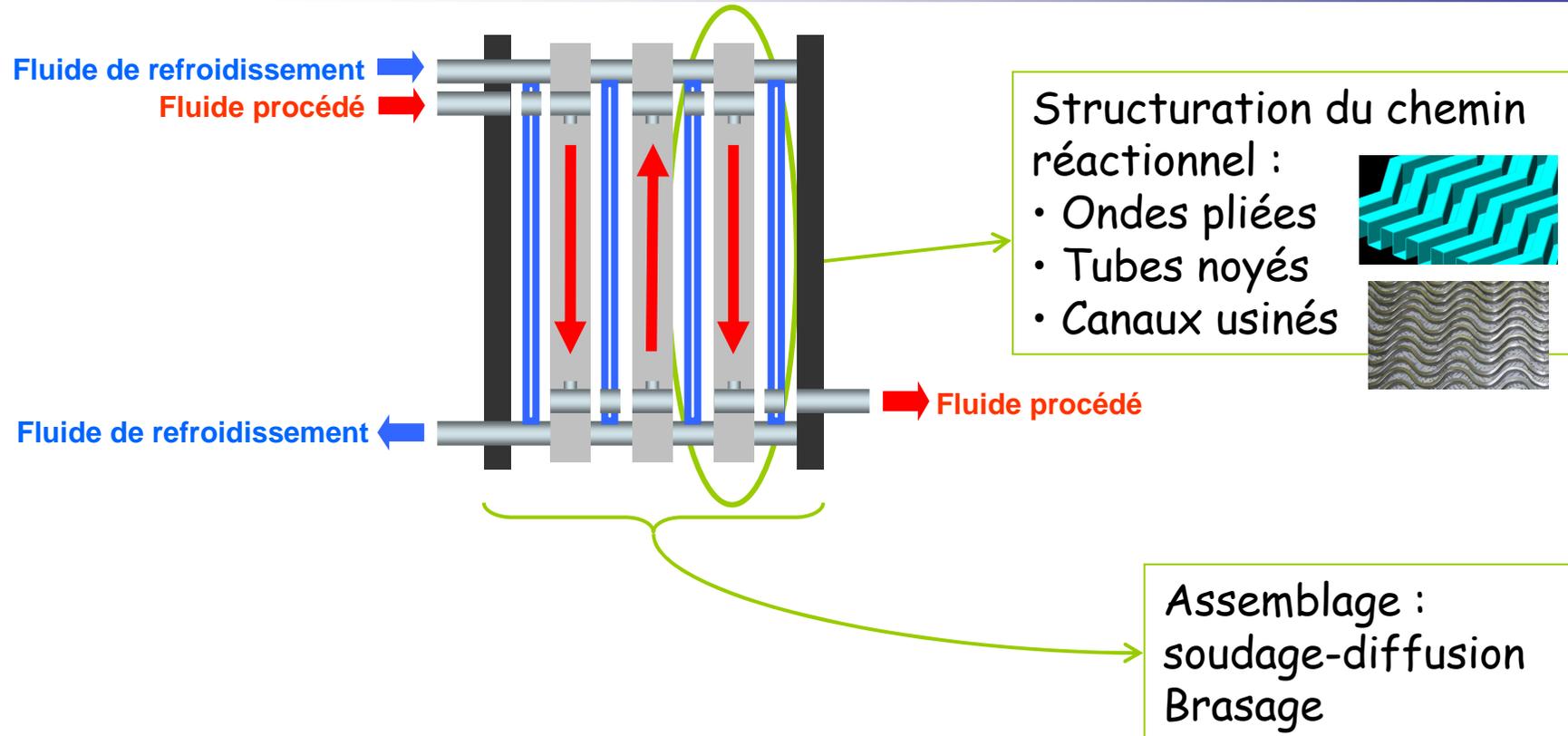
- Enjeux techniques :

- Mise au point technologie bas coût
- Usinage et CIC
- Brasage plaques et ondes

- ANR CP2D (AAP 2007)
- Consortium : , Rhodia, Fives Cryo, LGC, LTN et CEA LITEN
- Budget : 1,9 M€ / (3+1) ans
- **Objectifs:**

- Développer un composant **innovant** et **bas coût**
- Répondre aux contraintes de la mise en œuvre de **réactions exothermiques**
- S'approcher au maximum des technologies industrielles d'échangeurs
- Respecter les impératifs de **coût** imposés par le marché





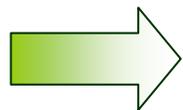
1. Cahier des charges industriel
2. Concept échangeur/réacteur simplifié
3. Optimisation (chemin réactionnel et technique de fabrication)
4. Caractérisation pilotes à l'échelle laboratoire

Cahier des charges RHODIA :

- Cible réaction
 - Réaction homogène en phase liquide
 - Réaction exothermique ($\Delta T_{ad}=200^{\circ}\text{C}$)
 - Temps de séjour = 2-3 min
 - Réacteur isotherme : augmentation maximale de température = 10°C
 - $\frac{U \cdot A}{V_{\text{fluide}}} = 580 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$
- Cible production
 - Echelle laboratoire : 10 L/h (gestion des quantités)
 - Echelle industrielle : 100 L/h à 4000 L/h

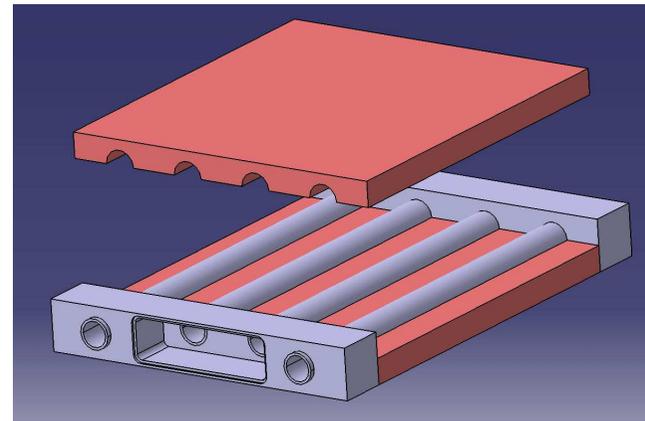
- Cible économique
 - Coût **investissement identique** (iso-productivité)
 - Coûts proportionnels (pas de gain lié au continu) :
 - Gains dus à l'intensification intégrés dans la réduction des volumes (investissement)
 - Pas de gain de sélectivité (procédé batch optimisé)
 - Coûts fixes (pas de gain lié au continu) :
 - Main d'œuvre identique
 - Maintenance proportionnelle à l'investissement
 - Périmètre de l'évaluation économique : introduction à extraction des produits (y compris bâtiment)

Cible de coût RAPIC 4 kT/y



Diminution des volumes des pompes, des bacs de préparation, bacs tampon, des trains de condensation et du bâtiment, **suppression** des pots doseurs.

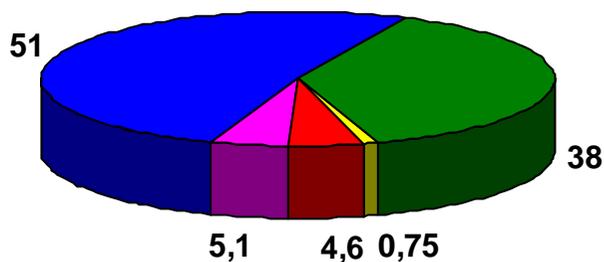
- Plaques « procédé »
 - Tubes inox droits (8/10mm)
 - Inserts twistés
 - Matrice de cuivre
 - 2x25 plaques (1,25 x 0,8 x 0,02 m³) et 60 tubes/plaque
- Plaques « utilité »
 - Ailettes droites perforées (h=4mm, e=0,5mm)
 - 51 plaques
- Caractéristiques réacteur
 - 580 kW.m⁻³.K⁻¹
 - $V_{\text{reactor}} = 1,44 \text{ m}^3$
 - $\Delta P = 7 \text{ bars}$



Concept simplifié

~60% cible Rhodia

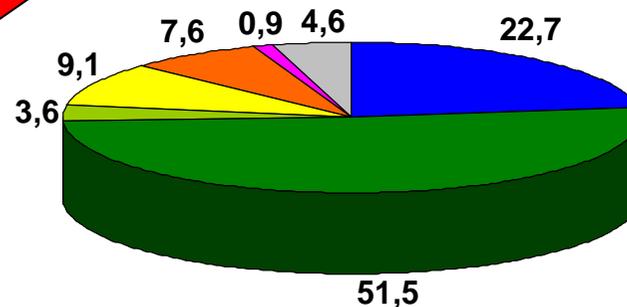
Coûts CIC « procédé »



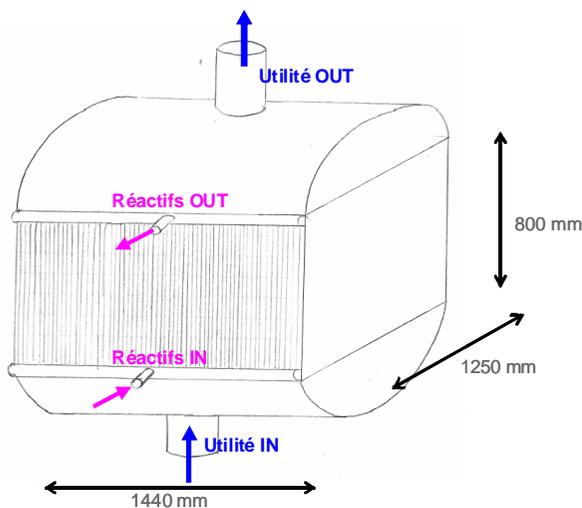
- Matière et Usinage
- Montage
- Outillage de CIC
- CIC
- Usinage

~20% cible Rhodia

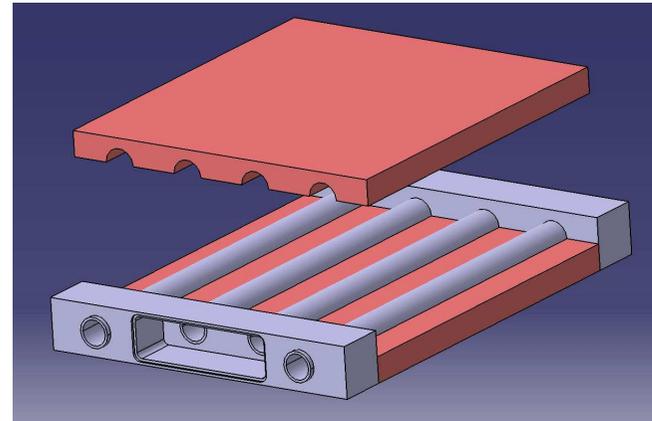
Coûts ailettes « utilité »



- Matière
- Montage
- Sous-traitance
- Brasage
- Contrôle et tests
- Emballage
- Frais généraux



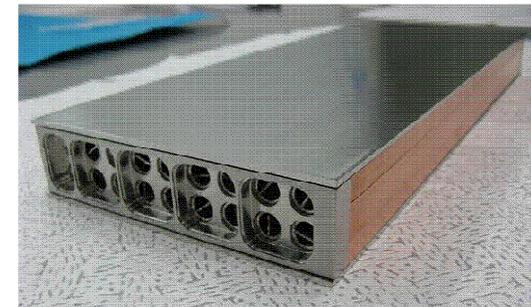
- Cible réaction ✓
 $UA/V_{\text{fluide}} = 580 \text{ kW.m}^{-3}.\text{K}^{-1}$
- Cible production ✓
 $Q = 4000 \text{ L/h}$
- Cible économique ✓
 $\sim 80\%$ de la cible Rhodia



Solution technologique viable et a priori réalisable facilement

Du concept simplifié à l'intensification

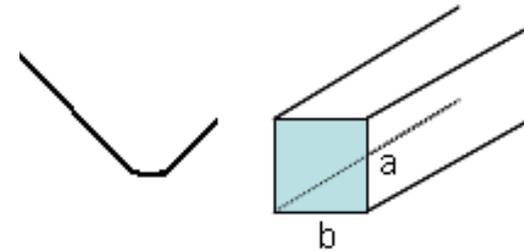
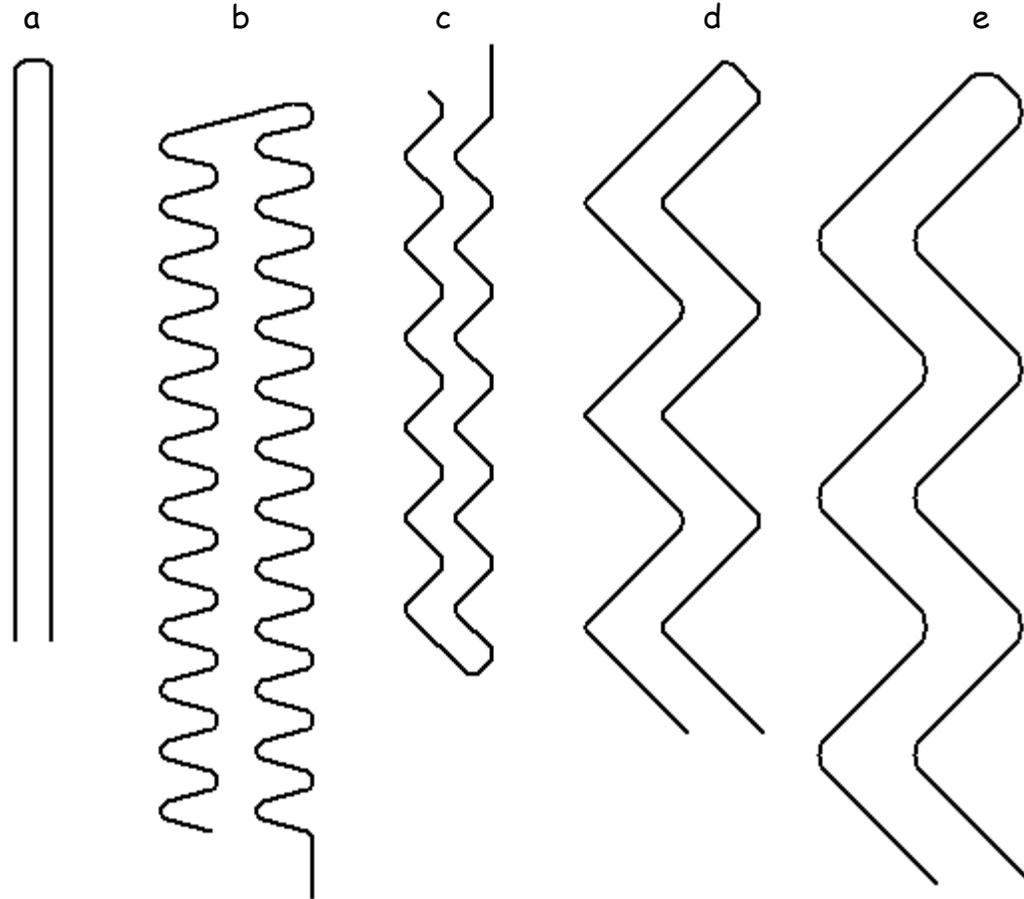
- Fabrication maquette élémentaire :
 - Pour valider les corrélations de dimensionnement
 - Pour valider le principe de fabrication
 - Groupage tubes/canaux par plaques



- Ensuite, **optimisation** coût/performances et compacité :
 - Section de passage des canaux
 - Structuration des canaux (2D)

- Objectifs :
 - Qualification des procédés de fabrication
 - Usinage, pliage d'ondes
 - Brasage, compaction isostatique à chaud
 - Caractérisation des performances thermo-hydrauliques
 - Écoulement : pertes de charge, DTS
 - Transferts : thermique et massique
- Dimensions caractéristiques :
 - $\sim 320 \times 130 \times 20 \text{ mm}^3$
 - Matériaux : 316L, cuivre, PMMA
 - Milli-canal réactionnel

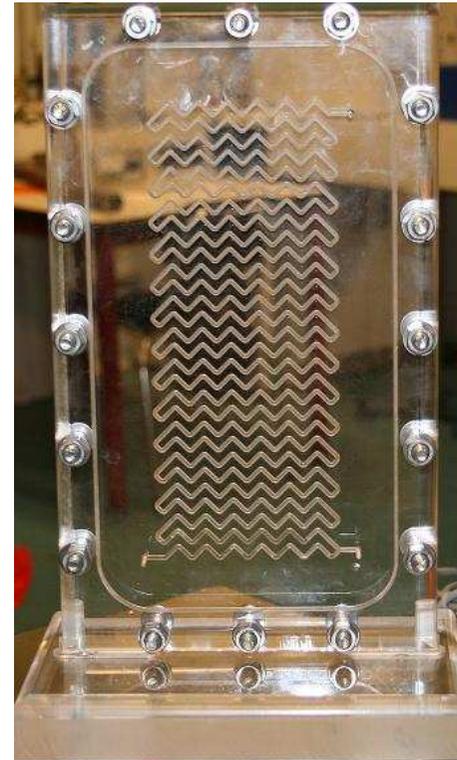
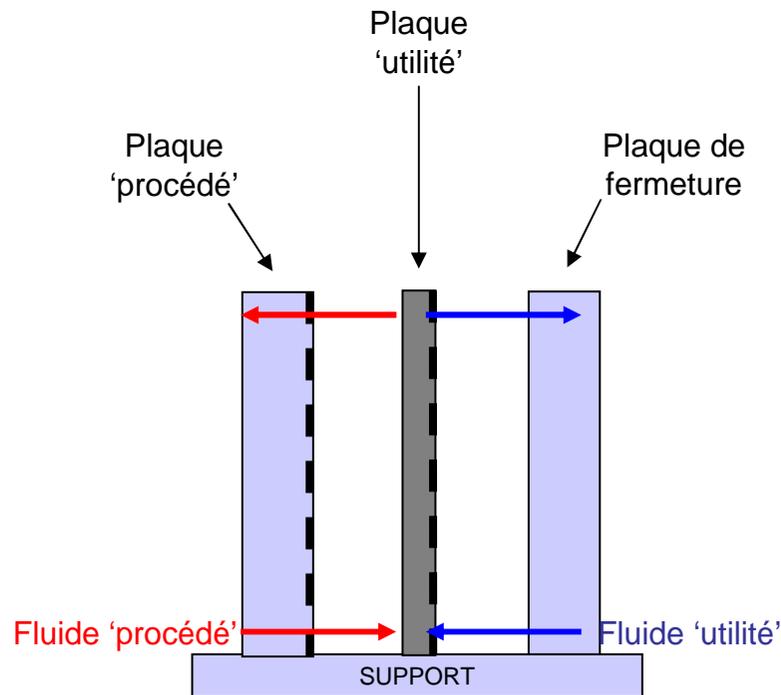
Conception canal 2D



Maquette	R_c (mm)	L_d (mm)	θ	b/a
a	-	90	-	2/2
b	1,5	6,94	75°	2/2
c	1,5	6,94	45°	2/2
d	1,5	20,28	45°	2/2
e	4	20,28	45°	2/2

Maquettes élémentaires

Conception canal 2D

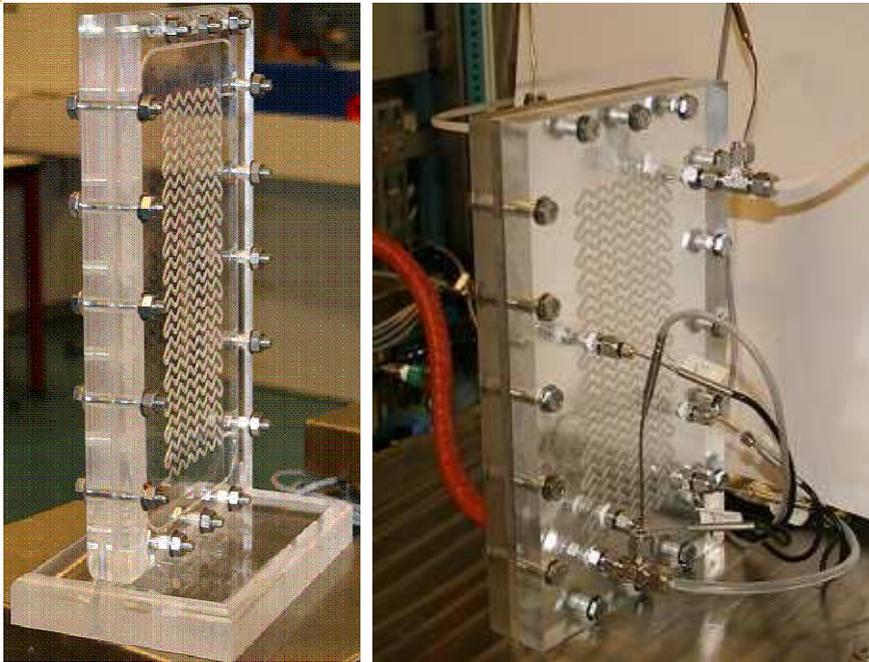


Canal procédé



Canal utilité

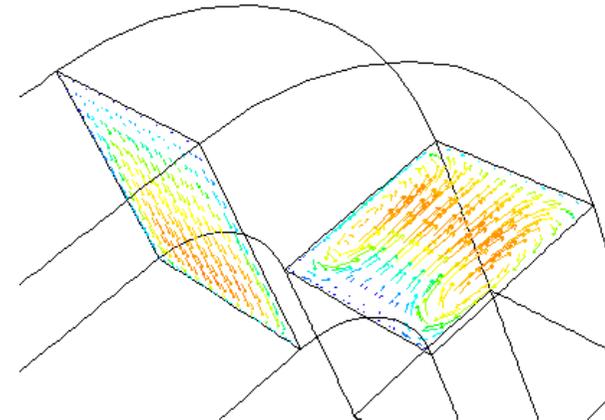
Conception canal 2D



Maquette en plexiglas pour la caractérisation de l'écoulement dans des canaux 2D

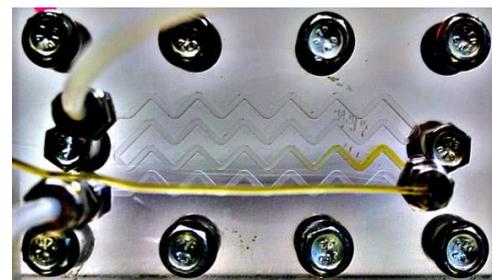
Hydrodynamique de l'écoulement

- Distribution des temps de séjour
- Pertes de charge



Performances thermo-hydrauliques

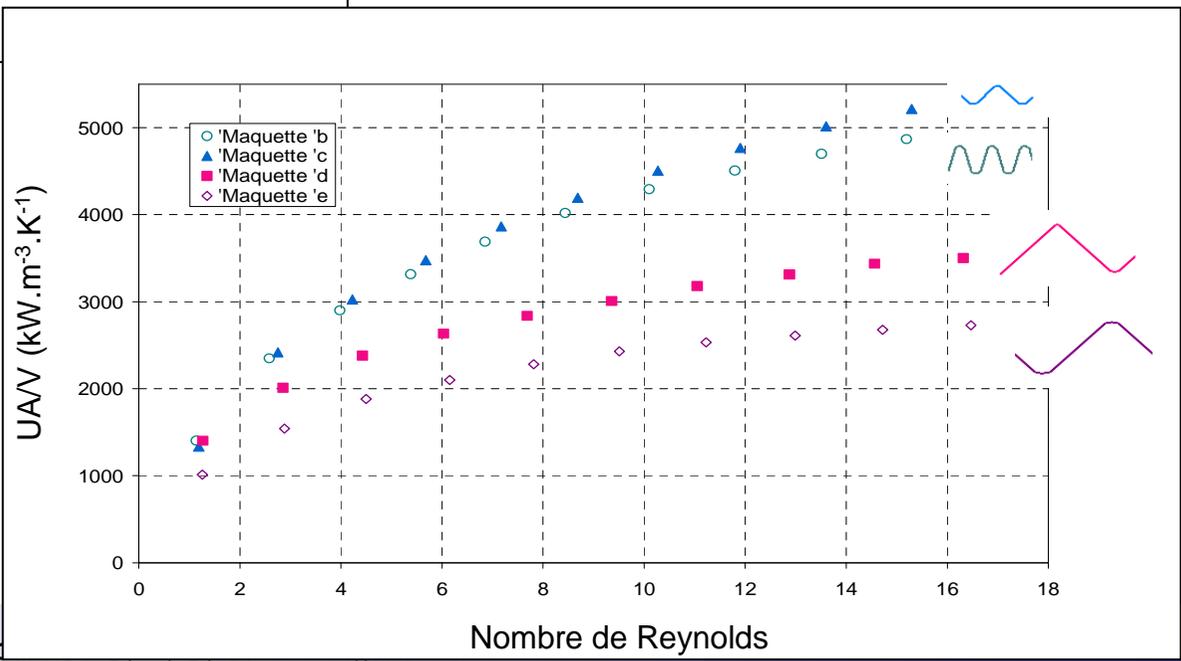
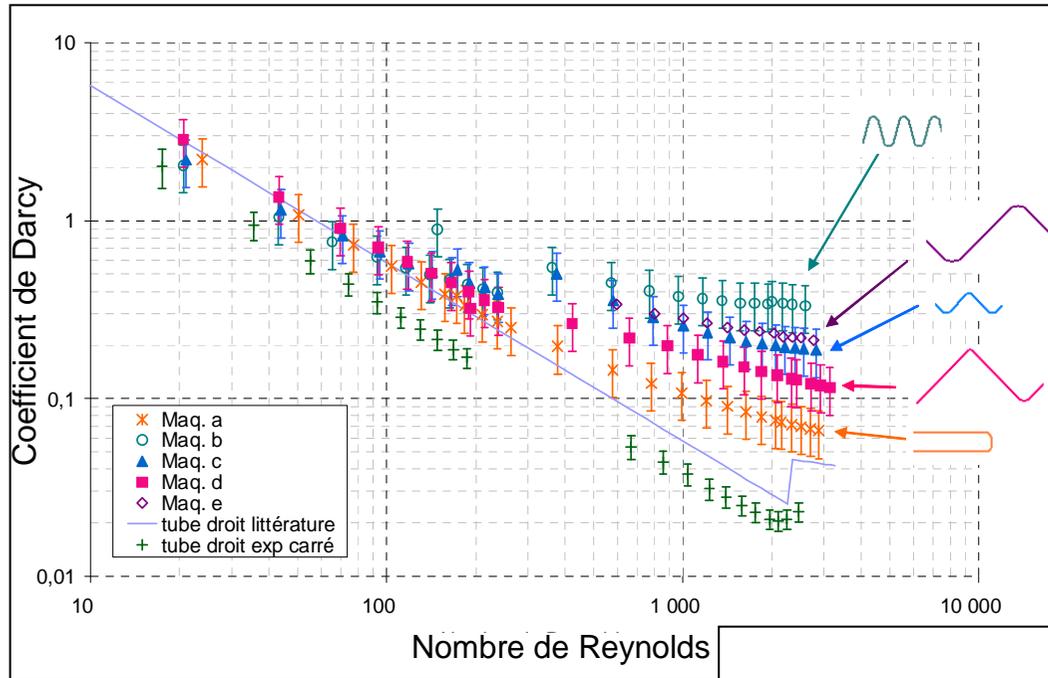
- Mélange global
- Performances thermiques



Thèse
LGC/CEA

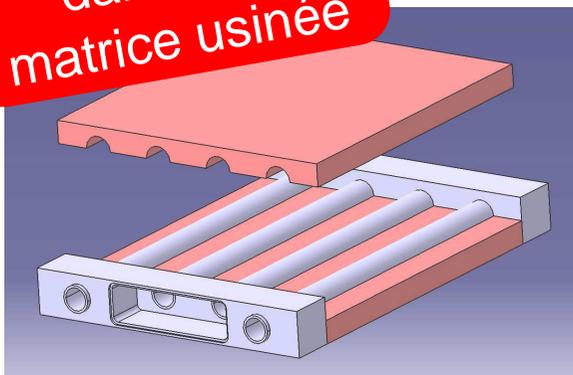
Maquettes élémentaires

Conception canal 2D



Fabrication

Tubes insérés dans une matrice usinée

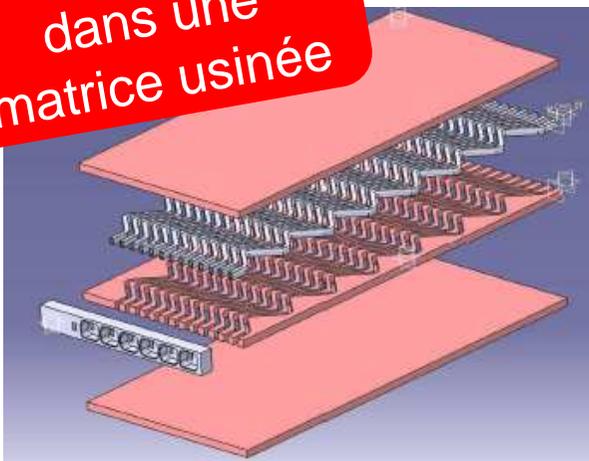


$$d = 8 \text{ mm}$$

$$V_{\text{fluide}} = 301 \text{ mL}$$

$$L_{\text{dev}} = 2,88 \text{ m}$$

Tubes cintrés dans une matrice usinée



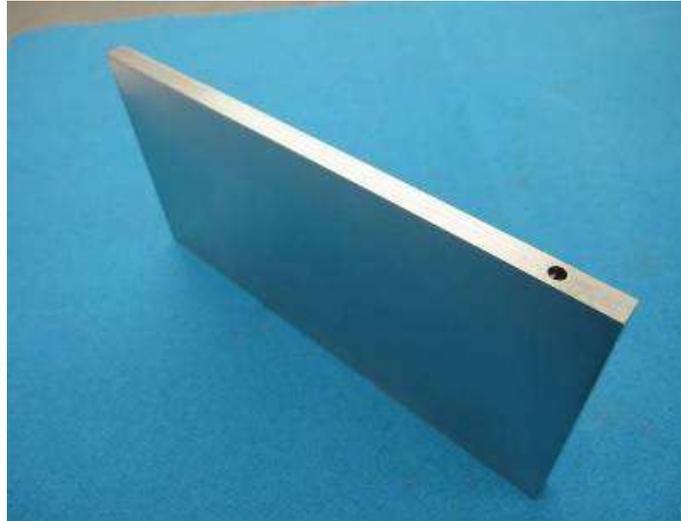
$$2 \times 4 \text{ mm}^2$$

$$V_{\text{fluide}} = 34 \text{ mL}$$

$$L_{\text{dev}} = 4,67 \text{ m}$$

Maquettes élémentaires

Canal usiné (traversant) et plaques soudées



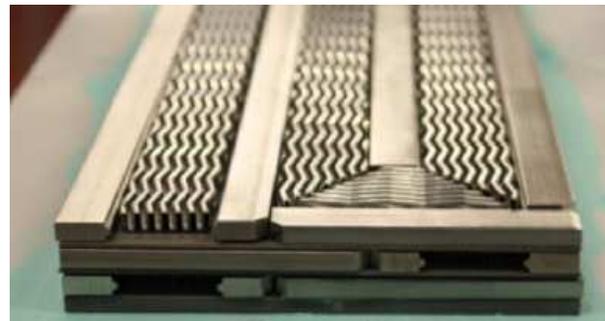
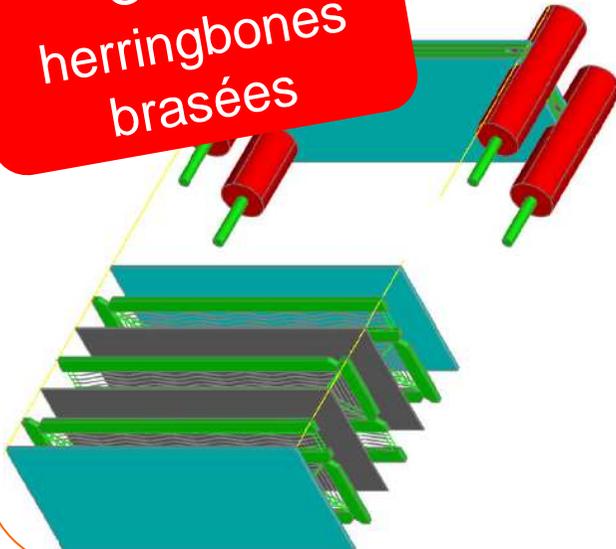
Fabrication

$$2 \times 4 \text{ mm}^2$$

$$V_{\text{fluide}} = 23 \text{ mL}$$

$$L_{\text{dev}} = 2,21 \text{ m}$$

Ondes herringbones brasées



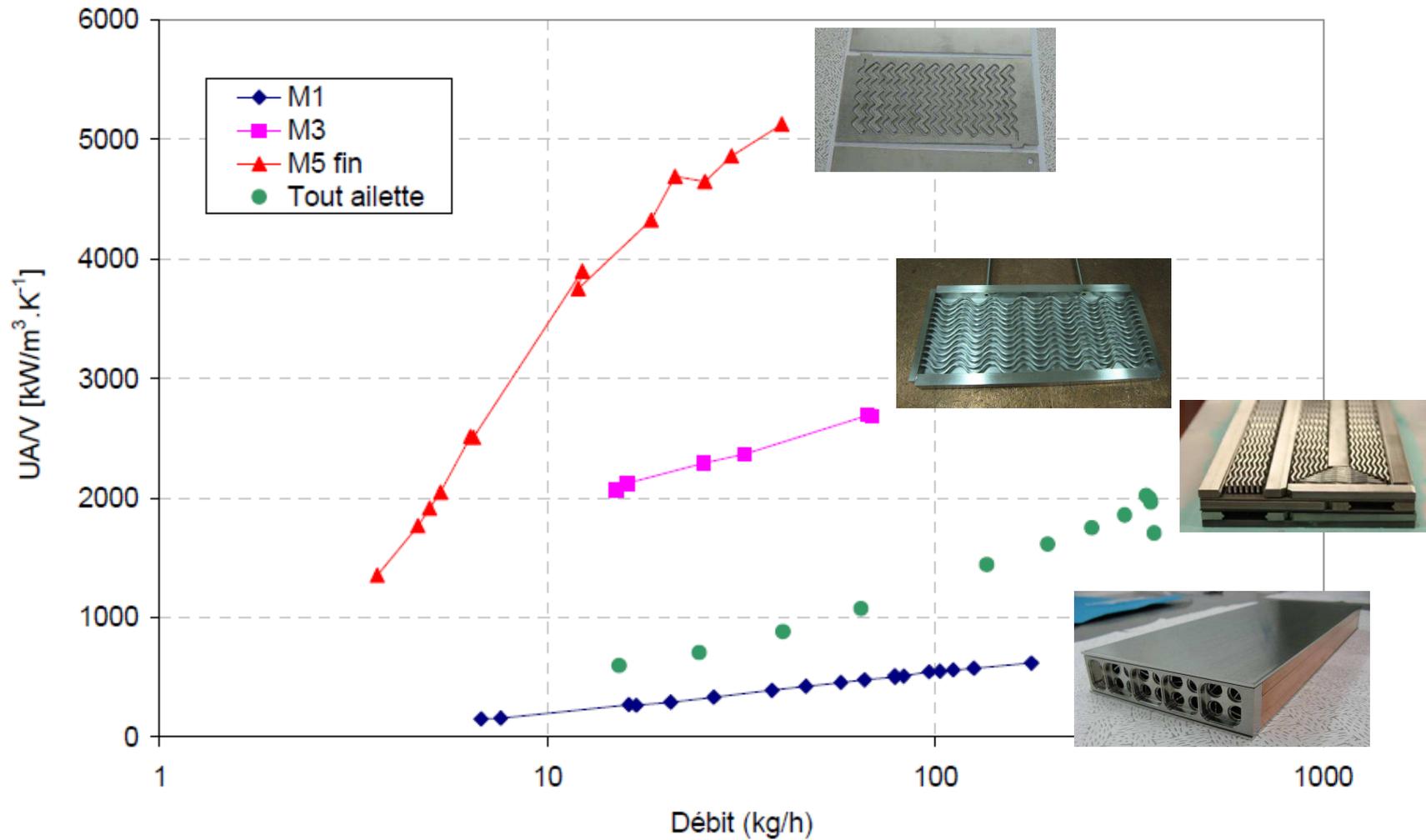
$$h_{\text{onde}} = 5,1 \text{ mm}$$

$$L_{\text{onde}} = 1,54 \text{ mm}$$

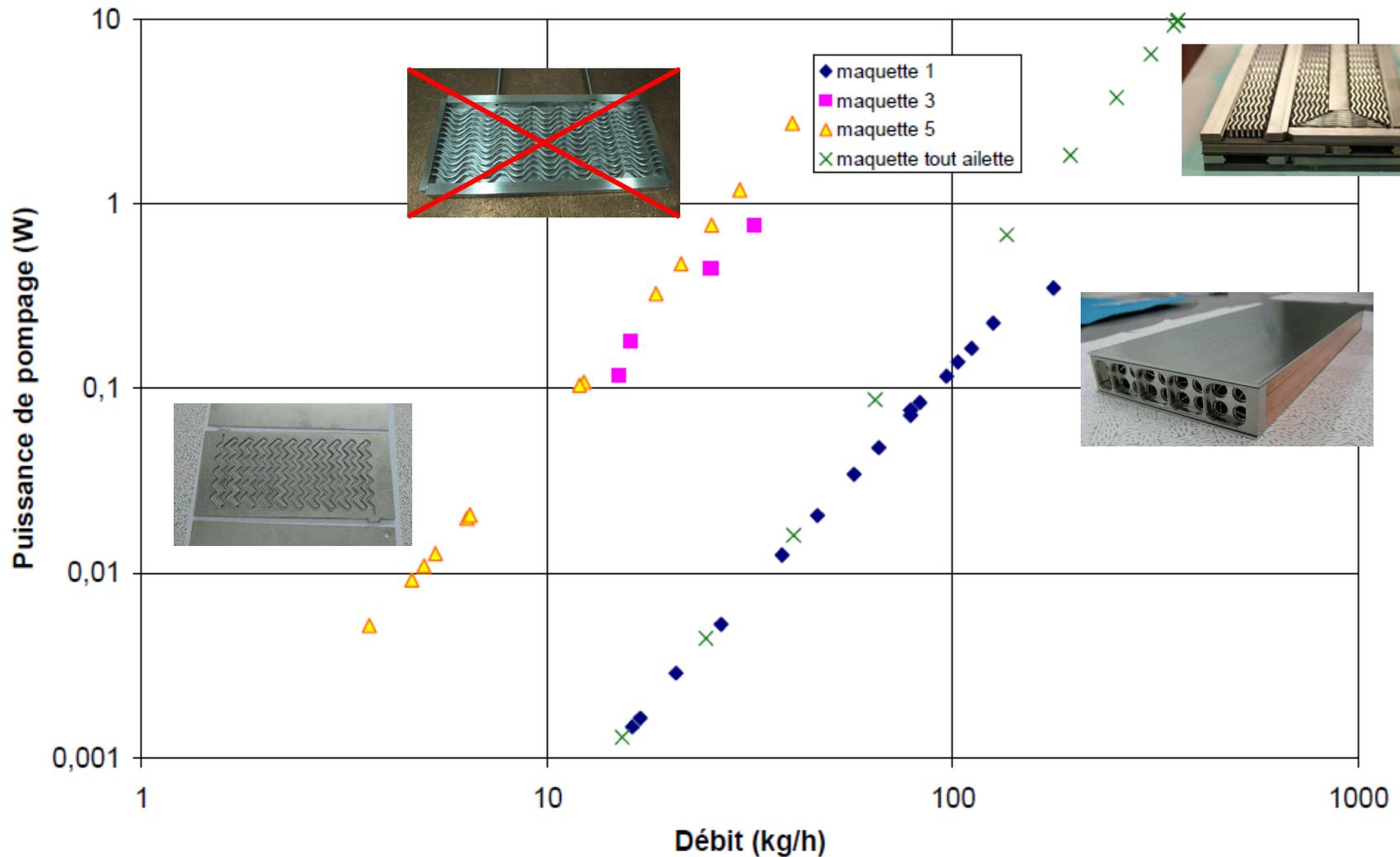
$$V_{\text{fluide}} = 102 \text{ mL}$$

$$L_{\text{dev}} = 0,9 \text{ m}$$

Caractérisations - Thermique

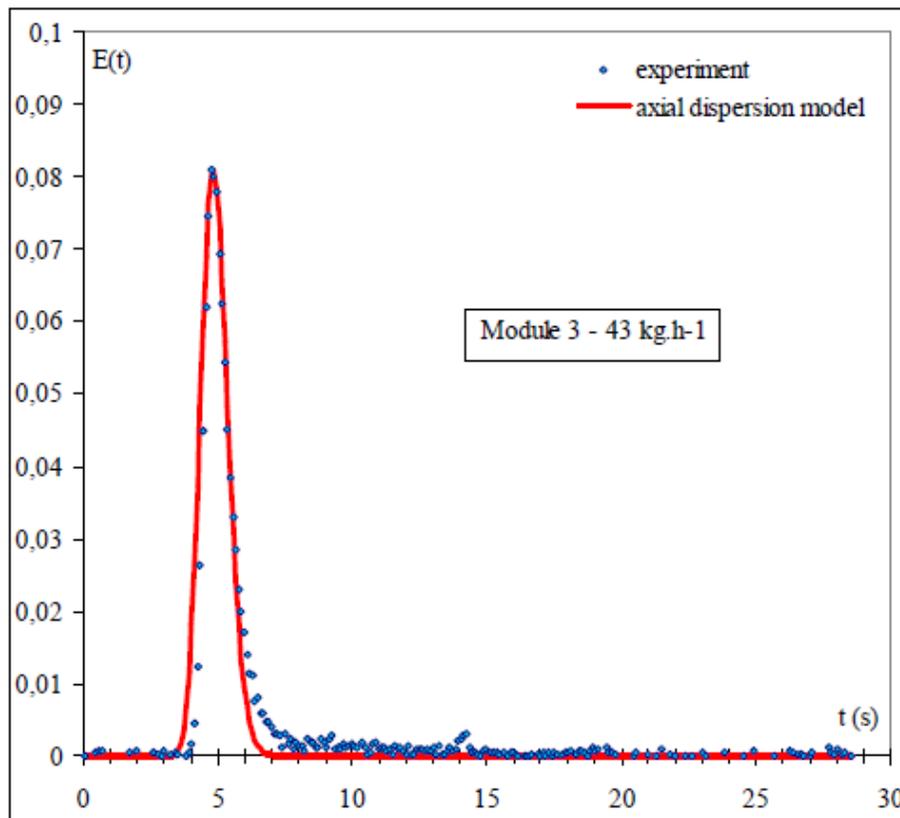


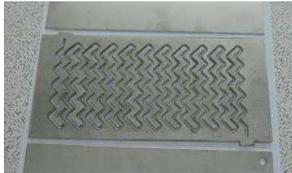
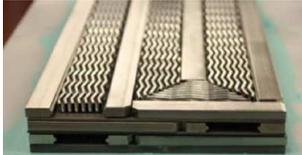
Caractérisations - Pertes de charge



Maquettes élémentaires

Caractérisations - DTS



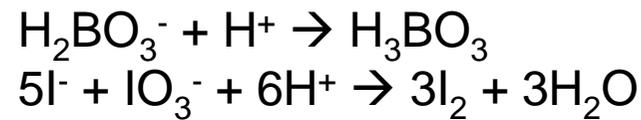
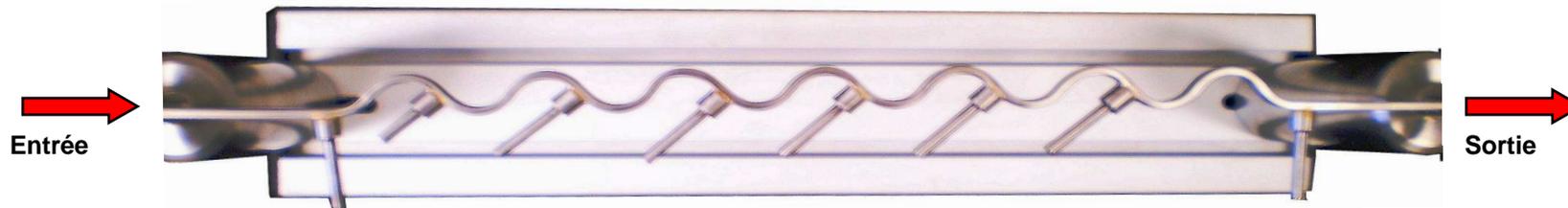
	9 à 44kg/h	Pe=45 à 102
	18 à 43kg/h	Pe=93 à 146
	20 à 207kg/h	Pe=108 à 426
	15 à 100 kg/h	Pe=40 à 150

Maquettes élémentaires

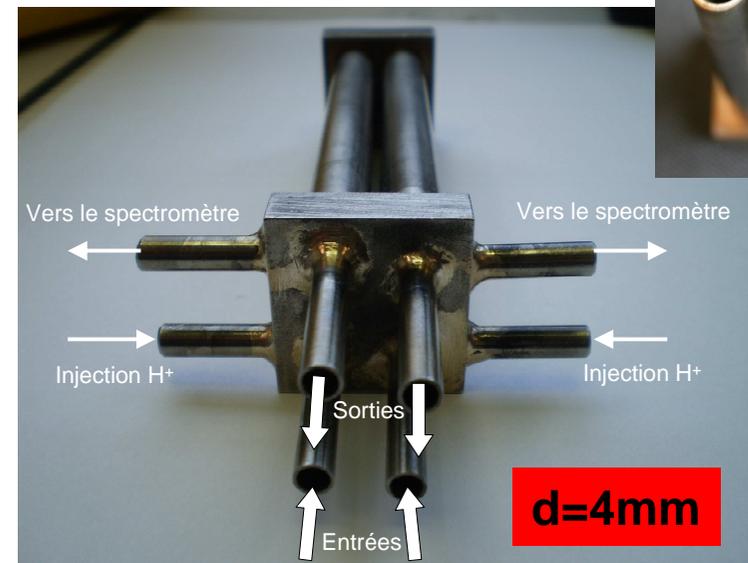
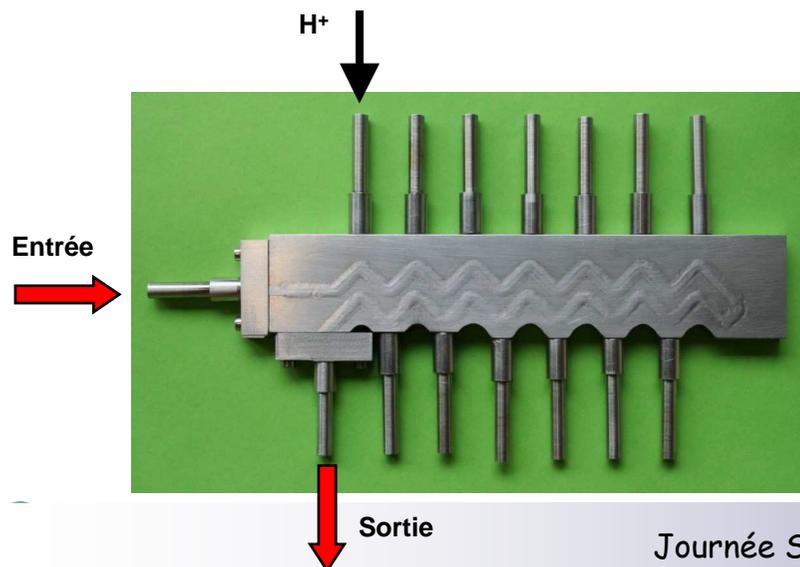
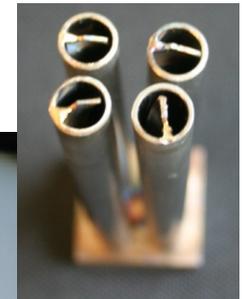
Caractérisations - Mélange

Méthode adaptative de la sonde chimique

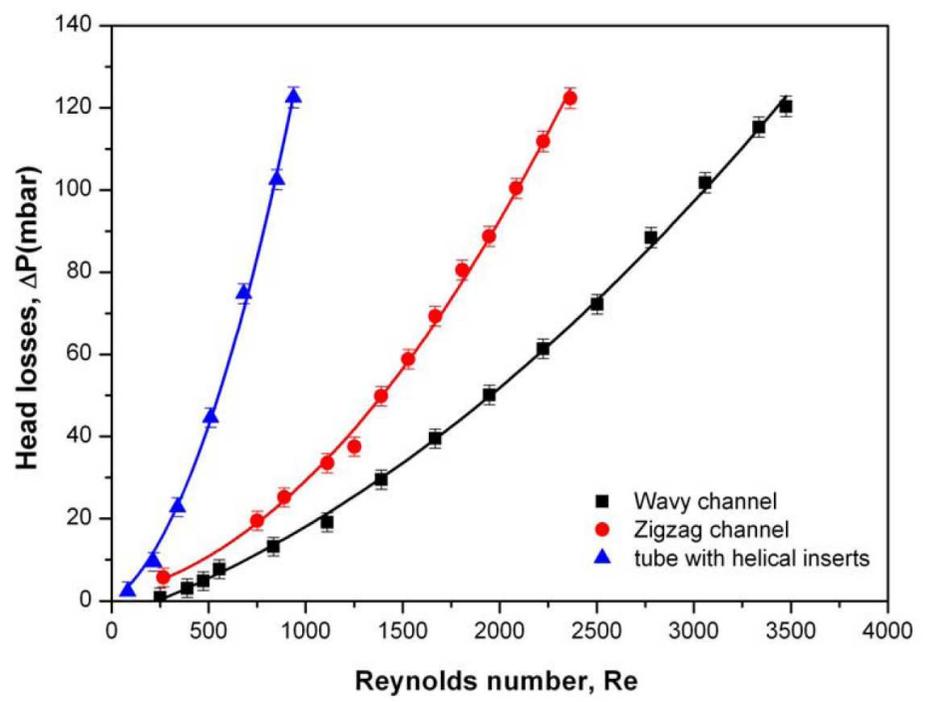
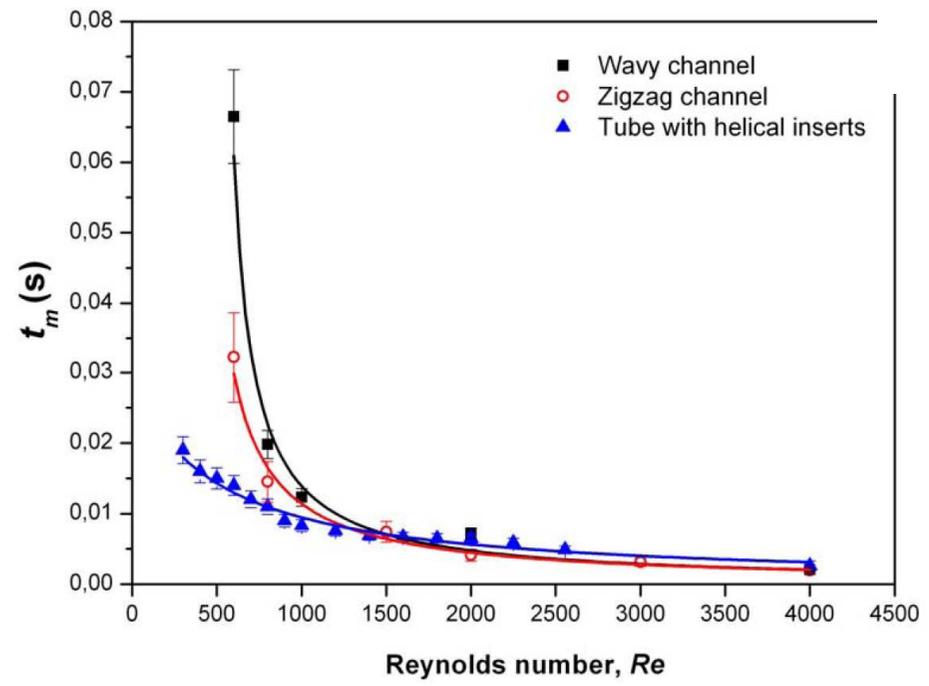
Habchi C., Della Valle D., Lemenand T., Z. Anxionnaz, P. Tochon, Cabassud M., Gourdon C., Peerhossaini H. A new adaptive procedure for using chemical probes to characterize mixing. *Chemical Engineering Science*, 66, 3540-3550, 2011



Instantanée
Rapide



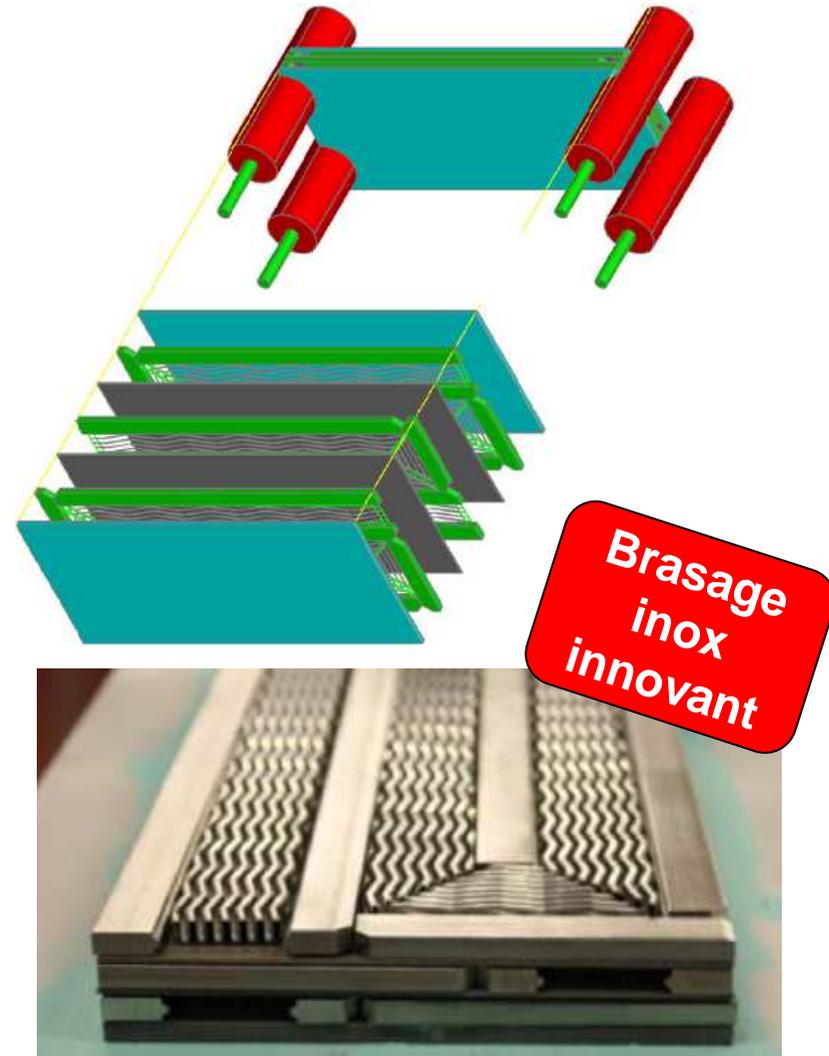
Caractérisations - Mélange



Des maquettes aux pilotes

- Intégration refroidissement
- 2 technologies de fabrication
- Application 10 kg/h
- Réactions exothermiques

- Plaque procédé (x1):
 - Ondes herringbones
 - Inox
 - Techno brasage
- Plaque utilité (x2):
 - Ondes herringbones
 - Inox
 - Techno brasage
- Dimensions : 319 x 129 x 30 mm³
- Volume fluide = 102 mL



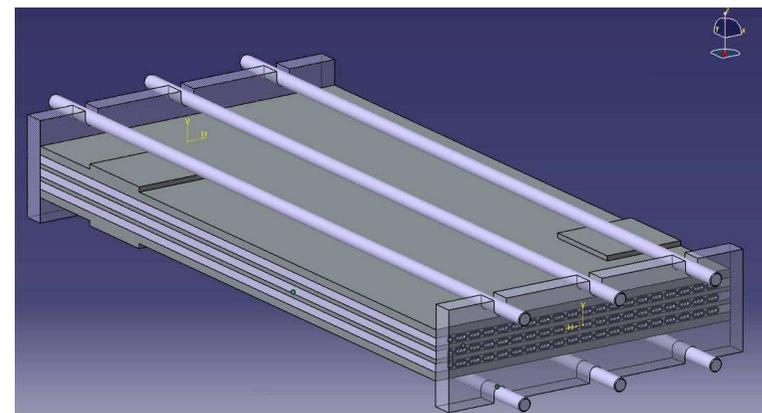
Des maquettes aux pilotes

- Intégration refroidissement
- 2 technologies de fabrication
- Application 10 kg/h
- Réactions exothermiques

- Plaque procédé (x3):
 - Tubes avec inserts twistés
 - Matrice de cuivre
 - Techno CIC
- Plaque utilité (x4):
 - Ondes herringbones inox
 - Techno brasage
- Dimensions : 800 x 400 x 70 mm³
- Volume fluide = 1,17 L



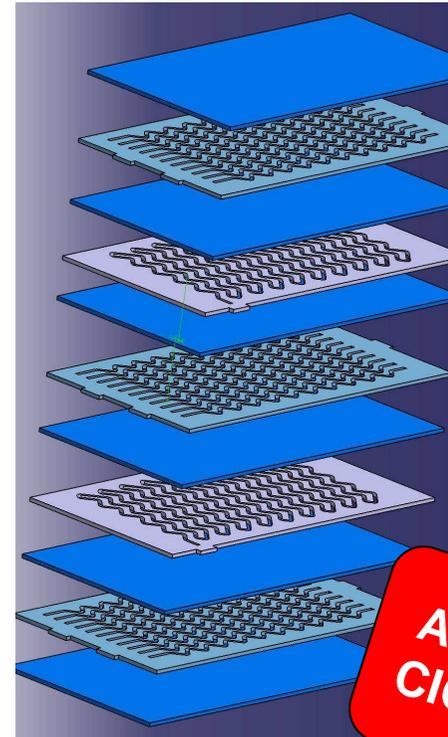
Brasage Cu+inox
 +
Assemblage CIC



Des maquettes aux pilotes

- Intégration refroidissement
- 2 technologies de fabrication
- Application 10 kg/h
- Réactions exothermiques

- Plaque procédé (x3):
 - Canal zigzag
 - Inox
 - Techno CIC
- Plaque utilité (x4):
 - canaux ondulés parallèles
 - Inox
 - Techno CIC
- Dimensions : 320 x 140 x 33 mm³
- Volume fluide = 30 mL



**Assemblage
CIC innovant**

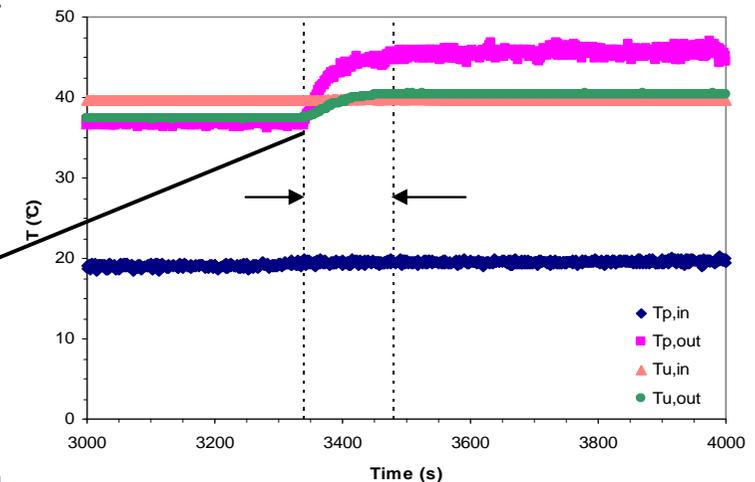
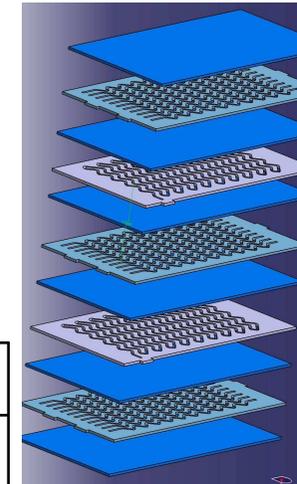


Réaction d'oxydation :



$$\Delta H_r = -586.2 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Q _p (L.h ⁻¹)	Fluide procédé		Fluide refroidissement		Conversion
	Re	t _r (s)	T _{u,in} (°C)	T _{u,out} (°C)	Réacteur (%)
14.0	2500	6.9	39.7	39.9	60
7.0	1300	13.8	39.7	41.1	88
7.0	1500	13.8	59.4	60.1	95

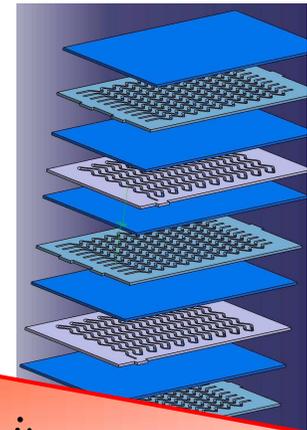


Introduction réactifs

Comparaison réacteur batch

Chaleur générée par la réaction ($T_u=49^\circ\text{C}$) : $Q/V=14.10^3 \text{ kW.m}^{-3}$

Capacité d'évacuation de la chaleur d'un réacteur batch
 ($1\text{L} < V < 1\text{m}^3 - \Delta T = 45^\circ\text{C} - U_{\text{max}} = 500 \text{ W.m}^2.\text{K}^{-1}$)

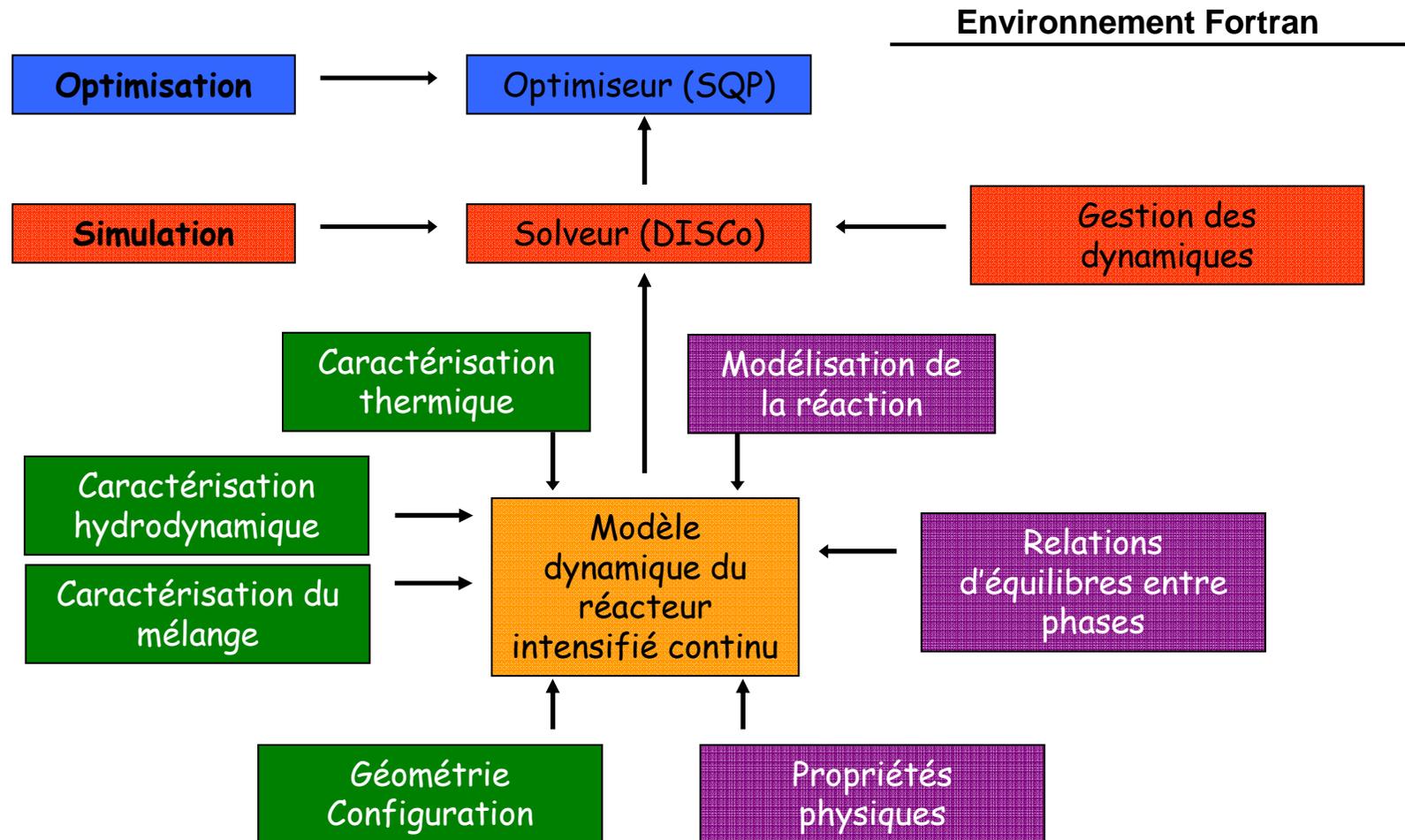


Réaction impossible à mettre en œuvre sans coulée !

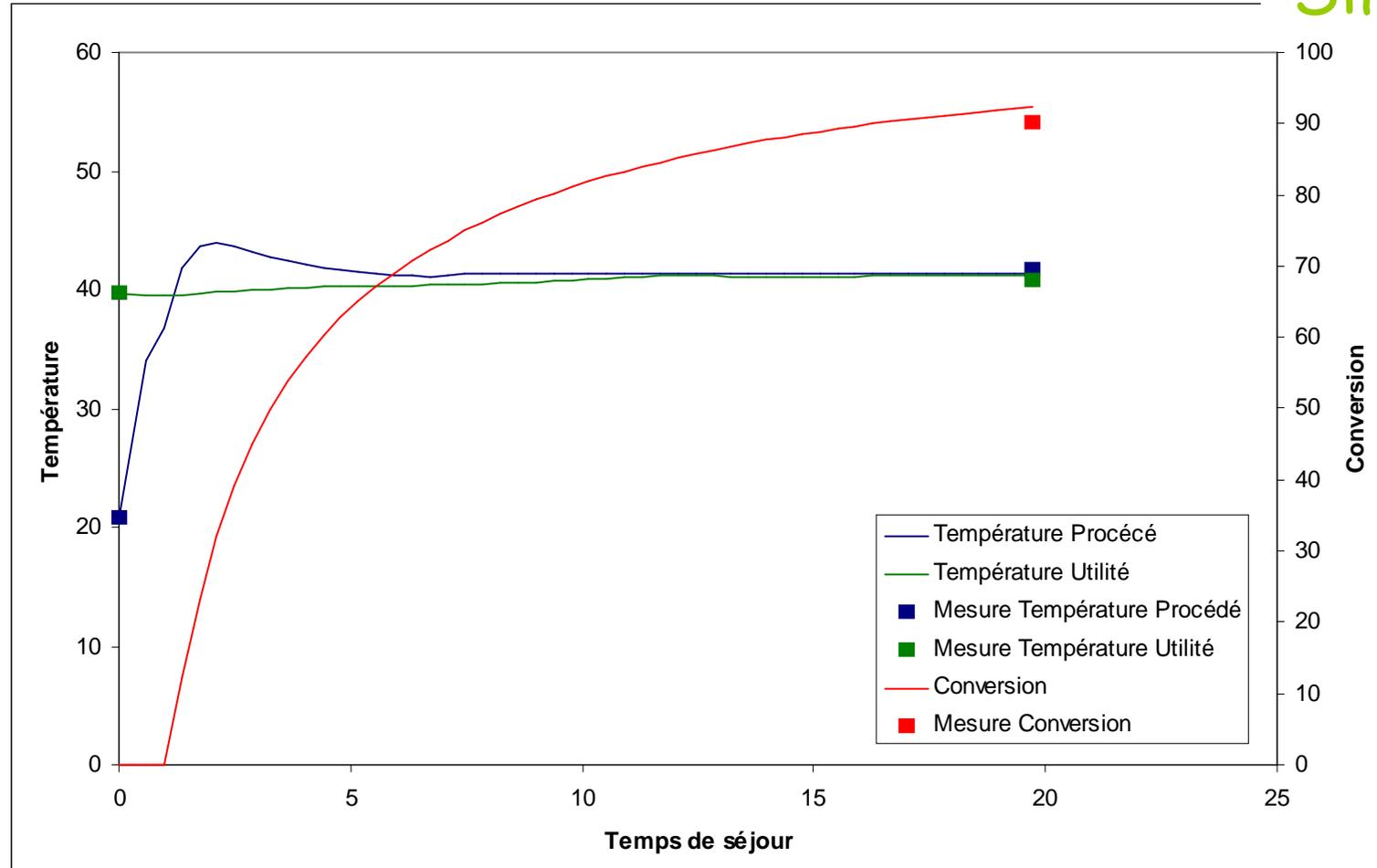
Volume (m ³)	1.10 ⁻³	1.10 ⁻²	0,1	1
Diameter (m)	0,08	0,2	0,4	0,9
Height (m)	0,2	0,3	0,8	1,4
A (m ²)	0,055	0,22	1,13	4,6
Q_{max}/V (kW.m ³)	1200	500	250	100
$t_{\text{coulée}}$ (s)	170	430	830	2030

Simulations

- Aide à la conception
- Optimisation des conditions opératoires
- Mise en œuvre des réactions en sécurité



Simulations

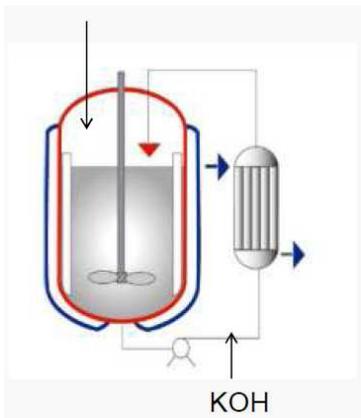


Validation modèle
 Profils internes de température et de conversion

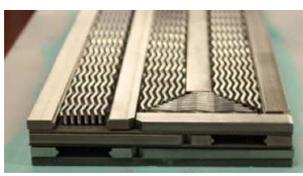
Echangeur/réacteur pilotes



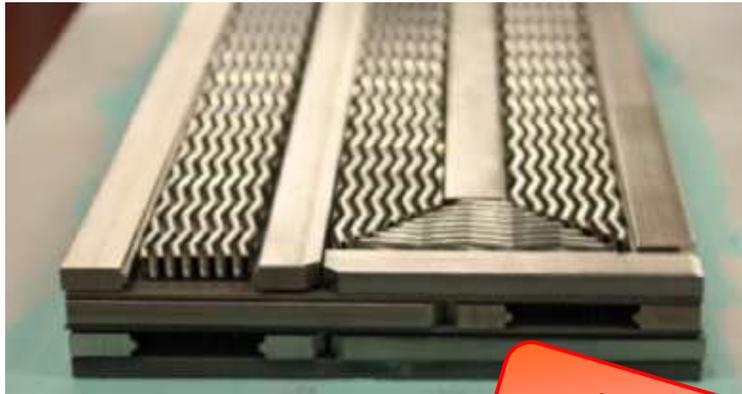
Produits 2ndaires



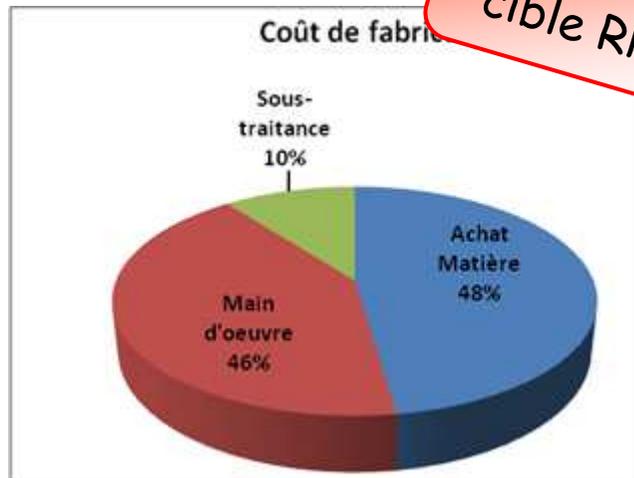
Procédé discontinu
 Temps d'opération >3h
 pour maintenir $T > 40^{\circ}\text{C}$
 Prod. 2ndaire = 0,2%

		
Débit (kg/h)	5	9
Tps de séjour (s)	73	480
% Prod. 2 nd aire	1,3 ($T_{\text{entrée}}=60^{\circ}\text{C}$ $T_{\text{sortie}}=32^{\circ}\text{C}$)	0

- Evaluation des coûts



40 à 60%
cible Rhodia

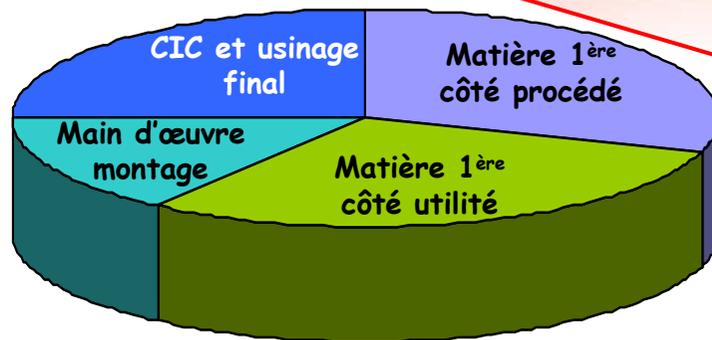


Echangeur/réacteur pilotes

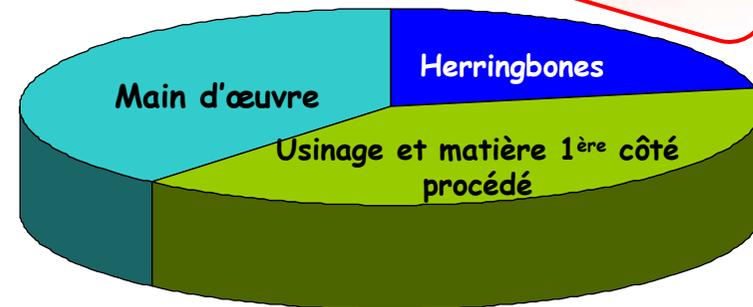
- Evaluation des coûts



~ 50% cible coût Rhodia



~ cible de coût Rhodia



- De l'échelle locale au pilote
- **Structuration 2D** du chemin réactionnel (tps de séjour vs. intensification) - 1 thèse
- Méthode de caractérisation des niveaux de **mélange** - 2 articles
- Technique de fabrication par **soudage-diffusion** (bas coût et géométries complexes) - 1 brevet
- Technique de **brasage** d'ondes (cuivre + inox)
- Réalisation de **pilotes** et tests en conditions réactives - congrès international + 1 article
- Développement d'un outil de **simulation**

- Transfert de technologie
- Diversification équipementier
- Alternative d'équipements continus et performants : perspectives d'applications (chimies exothermiques)

- Extrapolation x100 voire x1000
- Applications multiphasiques (gaz/liquide, liquide/liquide)
- Conduite en sécurité



energie atomique • energies alternatives



Merci !

