



**HAL**  
open science

## Développement d'une méthodologie pour la conduite en sécurité d'un réacteur continu et intensifié

Wassila Benaissa, Douglas Carson, Michel Demissy

► **To cite this version:**

Wassila Benaissa, Douglas Carson, Michel Demissy. Développement d'une méthodologie pour la conduite en sécurité d'un réacteur continu et intensifié. Rapport Scientifique INERIS, 2008, 2007-2008, pp.93-97. ineris-01869207

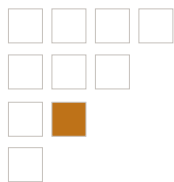
**HAL Id: ineris-01869207**

**<https://ineris.hal.science/ineris-01869207>**

Submitted on 6 Sep 2018

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



## PROCÉDÉS ET NOUVELLES TECHNOLOGIES

# Développement d'une méthodologie pour la conduite en sécurité d'un réacteur continu et intensifié

> WASSILA BENAÏSSA, DOUGLAS CARSON, MICHEL DEMISSY

De nombreux accidents industriels ont été provoqués par des réactions dont la mise en œuvre n'a pas été contrôlée : emballement thermique, réaction secondaire non contrôlée... Les conséquences de tels accidents sont souvent importantes dans la mesure où une réaction chimique non désirée ou non contrôlée est susceptible, suivant les réactifs mis en œuvre, de donner matière à la fois à une explosion et à l'émission de produits toxiques ou inflammables dans l'environnement. Parmi les causes identifiées d'accident, la plupart sont imputables à un défaut de conception ou de fonctionnement des installations et des procédés de fabrication.

L'outil principal pour la mise en œuvre de synthèses chimiques dans le domaine de la chimie fine ou pharmaceutique reste aujourd'hui encore le réacteur discontinu. Ces réacteurs, même s'ils offrent les caractéristiques de flexibilité et de polyvalence requises, présentent 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.

Une alternative à l'utilisation de ces réacteurs discontinus commence à se dessiner du fait de l'évolution récente des mini/micro technologies. L'idée consiste à transposer les réactions dans des réacteurs de type piston continu avec une intensification du procédé de synthèse chimique afin d'obtenir, par exemple, une meilleure maîtrise des échanges thermiques. 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,

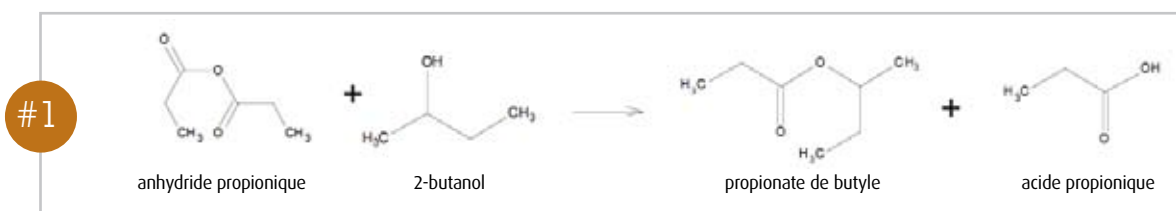
de la simulation, mais également de la sécurité. En effet, même si ces nouvelles technologies sont, par leur conception, intrinsèquement plus sûres, il n'existe pas de méthode pour évaluer cette propriété.

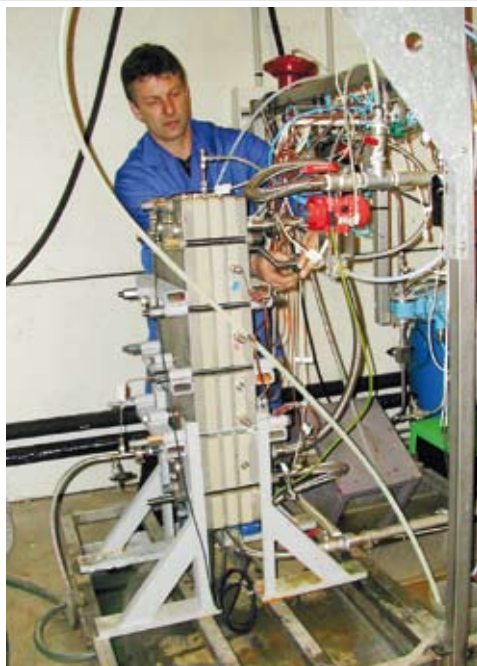
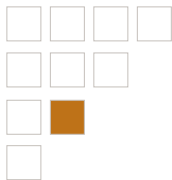
Les travaux menés en étroite collaboration avec le Laboratoire de Génie des Procédés de Toulouse et le CNRS ont eu pour objectif de développer une méthodologie d'étude de sécurité pour la mise en œuvre et la conduite de réactions exothermiques susceptibles de provoquer un emballement dans un réacteur de type continu intensifié. Les partenaires se sont également attachés à proposer des outils permettant de qualifier un éventuel caractère intrinsèquement plus sûr de ces appareils comparativement à des réacteurs discontinus. Pour ce faire, une réaction d'étude et un pilote de « réacteur/échangeur » ont été choisis comme cas d'étude et de démonstration. La démarche s'articule alors autour de trois points clés : la caractérisation de la réaction chimique, la transposition de cette synthèse dans le réacteur continu intensifié en fonctionnement normal et, enfin, l'étude du fonctionnement du réacteur en mode dégradé.

### RÉACTION D'ÉTUDE : ESTÉRIFICATION DE L'ANHYDRIDE PROPIONIQUE PAR LE 2-BUTANOL

La réaction de l'anhydride propionique par le 2-butanol conduit à la formation de propionate de butyle et d'acide propionique (figure 1).

La réaction d'estérification de l'anhydride propionique par le 2-butanol est largement citée dans la littérature spécialisée dans les études de sécurité.





> OPR Alfa Laval Vicarb (LGC, 2005).

#2

tionique par le 2-butanol constitue un système thermo-cinétique particulièrement adapté dans le cadre de l'application de la démarche d'évaluation et de prédiction du risque d'emballement thermique. Elle permet, en outre, de disposer d'un certain nombre de références pour faire un parallèle entre les résultats issus des études menées en mode batch et ceux obtenus en mode continu. De plus, son protocole opératoire est relativement simple et rapidement transposable pour une conduite en réacteur continu.

**PILOTE D'ÉTUDE : L'OPEN PLATE REACTOR (OPR)**

**STRUCTURE GÉNÉRALE**

L'Open Plate Reactor (OPR) est un nouveau concept de réacteur intensifié, à la fois multifonctionnel, continu et de taille réduite. En effet, il cumule les fonctionnalités d'un échangeur de chaleur et celles d'un réacteur de synthèse chimique, présente un volume réactionnel réduit de l'ordre du litre et permet une circulation en continu des fluides en son sein. Sur la photo 2, on peut observer le « réacteur/échangeur » placé sur son socle ainsi qu'une partie du dispositif expérimental associé. L'OPR s'apparente à un parallélépipède de 80 cm de longueur, 40 cm de largeur et 15 cm d'épaisseur.

L'OPR est conçu selon une structure modulaire par blocs de type échangeur à plaques. Chaque bloc est constitué d'une plaque permettant l'écoulement des réactifs, catalyseurs et produits (zone de réaction) comprise entre deux plaques contenant le fluide utilité (zone de refroidissement ou de chauffage). La figure 3 décrit le principe de fonctionnement de l'appareil pour un pilote constitué d'un seul bloc.

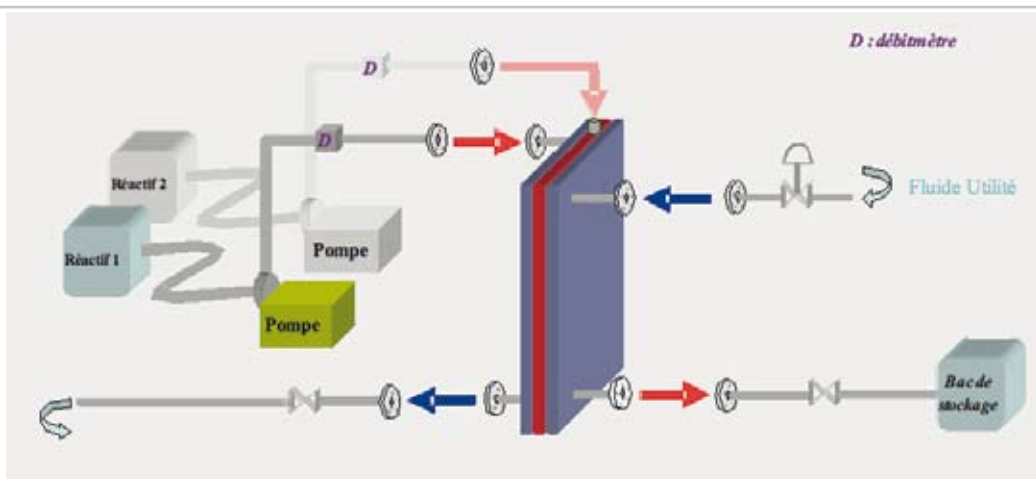
Elle possède un certain nombre d'avantages qui en font un cas d'étude particulièrement intéressant :

- La réaction s'effectue en milieu homogène<sup>[1]</sup>.
- Elle est fortement exothermique ( $\Delta H_r = -8.104 \text{ kJ.kmol}^{-1}$ )<sup>[2]</sup>.
- Il existe un modèle cinétique<sup>[3]</sup>.
- Il s'agit d'une réaction relativement simple, dont certaines données thermodynamiques sont accessibles<sup>[1]</sup>.
- Le système réactionnel met en jeu des réactifs et des produits dont les propriétés physico-chimiques sont disponibles<sup>[1]</sup>.
- La vitesse de réaction est du second ordre en l'absence d'acide fort (premier ordre vis-à-vis de chaque réactif) et de type autocatalysée en présence d'acide sulfurique<sup>[2]</sup>.

La réaction d'estérification de l'anhydride pro-

#3

> Principe de fonctionnement d'un « réacteur/échangeur » OPR constitué d'un bloc.



## MODÉLISATION

En complément de la campagne de recherche visant à caractériser expérimentalement le comportement de l'OPR, un outil de simulation a été développé afin de pouvoir tester les potentialités offertes par l'appareil. Cet outil, appelé « Data Processing Tool » (DPT) a pour objectif de prédire le comportement d'un réacteur OPR uniquement en fonction des conditions opératoires. Il intervient donc à la fois dans les études préliminaires à la mise en œuvre d'une nouvelle réaction dans le « réacteur/échangeur » mais également dans la phase de post-traitement : en effet, après validation du modèle pour une réaction donnée, ce programme permet de simuler un nombre important de conditions opératoires. Ceci peut s'avérer confortable dans le cas où l'on envisage d'étudier la réponse du système à des situations potentiellement dangereuses ou des déviations par rapport à une conduite normale du procédé.

Afin d'atteindre ces objectifs, la description mathématique du « réacteur/échangeur », intervenant dans la modélisation, a été conçue pour être aussi proche que possible de la réalité. Elle intègre non seulement une description précise de sa géométrie mais tient également compte de l'inertie thermique engendrée par les éléments de la structure comme les inserts en PEEK ou les plaques de transition et de fermeture. En outre, le programme fait appel à de nombreux modèles permettant d'intégrer les phénomènes hydrodynamiques, de

réaction, de transfert thermique et de pertes de charge au sein de l'OPR.

## MISE EN ŒUVRE EXPÉRIMENTALE

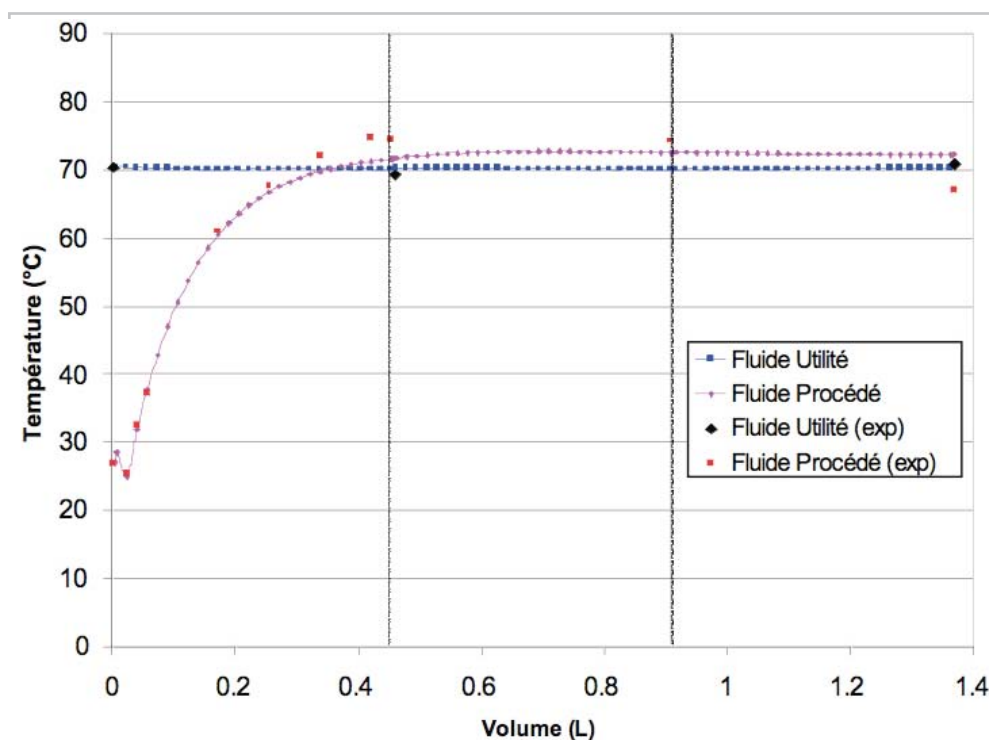
À l'issue d'une longue phase préparatoire, la réaction d'étude a été mise en œuvre dans l'OPR. La figure 4 présente le résultat d'une expérience réalisée à 70 °C, pour une concentration de catalyseur de 0,4 % et un débit total de réactifs de 50 L.h<sup>-1</sup>. Un certain nombre de thermocouples disposés sur l'OPR permettent d'enregistrer les niveaux de température côtés procédé et utilité. Les profils expérimentaux sont alors comparés aux résultats de simulation. Cette étape de l'étude a permis de proposer et de formaliser un certain nombre d'étapes à suivre pour la mise en œuvre d'une réaction dans un réacteur continu intensifié. La faisabilité de l'appareil a pu être démontrée et le simulateur validé.

## ÉVALUATION DU CARACTÈRE INTRINSÈQUEMENT PLUS SÛR DE L'OPR

Bien que la faisabilité du « réacteur/échangeur » OPR en fonctionnement normal ait été démontrée, il reste des questions primordiales : il est certes possible de connaître le fonctionnement normal mais qu'advierait-il en cas de dérive du procédé ? L'inertie thermique du réacteur réussirait-elle à dissiper l'énergie dégagée par la réaction ? Si oui, en quelles proportions ? Quel

## [ RÉFÉRENCES

- [1] Benuzzi A., Zaldivar J.M., 1991. *Safety of chemical batch reactors and storage tanks*. Ed. Kluwer Academic Publishers.
- [2] Felio J.A., Iban G., Alos M.A, et Macias-Hernandez JJ, December 2003. *Match your process constraints using dynamic simulation*. Chemical Engineering Progress, 42-48.
- [3] Ubrich O., Srinivasan B., Lerena P, Bonvin D., Stoessel F., 1999. *Optimal feed profile for a second order reaction in a semi-batch reactor under safety constraints: Experimental studies*. Journal of Loss Prevention Process Ind., 12, 485-493.

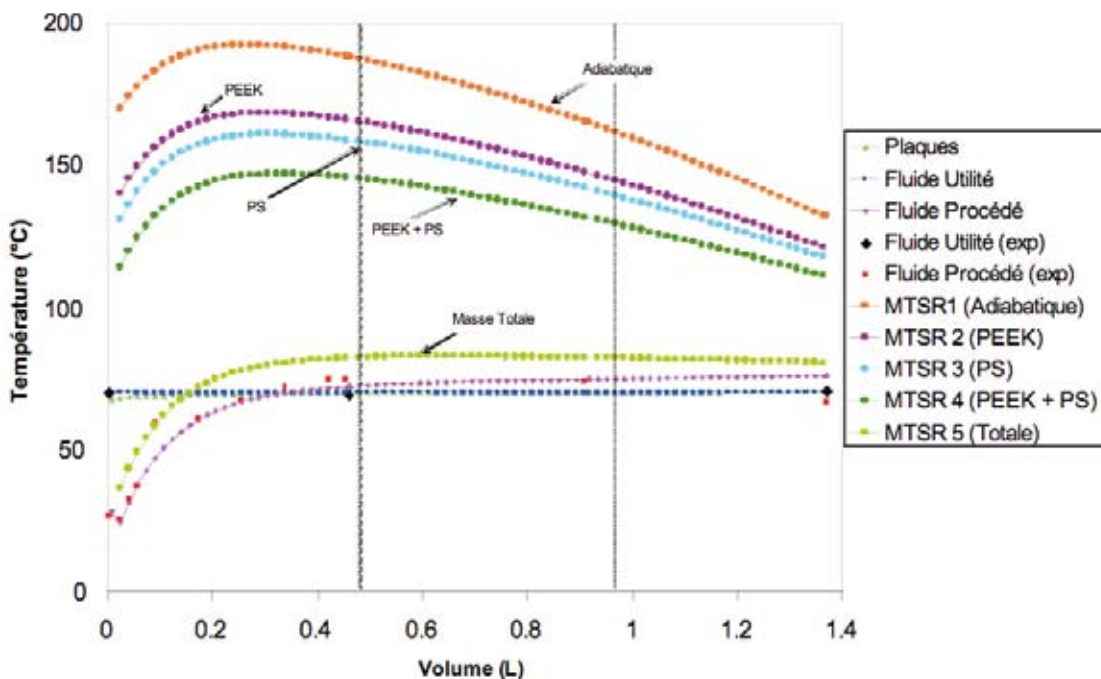


> Profils de température dans l'OPR pour la réaction d'estérification : Expérience n°1 (50 L.h<sup>-1</sup> ; 70 °C ; 0,4 %).

#4

#5

> Calcul de l'élévation de température dans le fluide procédé en prenant en compte l'inertie thermique de l'OPR.



serait alors le temps d'action avant d'observer un emballement thermique dans l'appareil ? Pour répondre à ces questions, il convient, dans un premier temps, de lister les dérives d'un tel dispositif. Les conclusions antérieures d'une analyse HAZOP ont déjà mis en lumière des scénarios à risque. Parmi eux, il ressort un cas particulier de dysfonctionnement pour lequel les éventuelles conséquences n'ont pas été clairement identifiées : l'arrêt simultané de circulation des deux fluides utilité et procédé. Afin de déterminer les conséquences d'une telle dérive, une approche analytique est proposée. En fonctionnement normal, la ligne réactionnelle est modélisée par une succession de bacs parfaitement agités, assimilés à des réacteurs discontinus. En cas d'arrêt des fluides, l'élévation de température est évaluée en calculant pour chacun de ces réacteurs l'élévation de température adiabatique :

$$\Delta T_{ad} = \frac{\Delta H_r}{C_p}$$

Or, l'OPR dispose d'une caractéristique remarquable, il est constitué d'une succession de plaques de différentes natures. En effet, l'environnement thermique de chaque bac est constitué par :

- le PEEK, matériau de fabrication des plaques de réaction,
- l'acier inoxydable des plaques sandwich,
- la zone où est contenu le fluide caloporteur,
- l'acier inoxydable des plaques de transition.

Une partie de l'énergie dégagée par la réaction au sein de chaque bac peut donc être absorbée par cette masse. L'OPR dispose d'une inertie thermique beaucoup plus importante que celle d'un réacteur discontinu dans lequel la masse du milieu réactionnel est beaucoup plus importante que la masse du réacteur lui-même. Ainsi, l'élévation de température adiabatique doit être réévaluée en prenant en compte la masse des différents éléments de l'OPR :

$$\Delta T_{ad\,inertie} = \frac{\Delta H_r}{C_{p_r} \cdot M_{opr}}$$

La figure 5 présente les profils d'élévation de température obtenus selon les différentes hypothèses suivantes :

- l'énergie est dissipée dans les éléments en PEEK (hypothèse n°2),
- l'énergie est dissipée dans les plaques sandwich en acier inoxydable (hypothèse n°3),
- l'énergie est dissipée à la fois dans les éléments en PEEK et dans les plaques sandwich en acier inoxydable (hypothèse n°4),
- l'énergie est dissipée dans la masse totale du réacteur (hypothèse n°5).

La prise en compte de la masse du réacteur entraîne une diminution de la température maximale atteinte par le milieu réactionnel en cas de dérive.

L'inertie thermique du « réacteur/échangeur » confère donc à l'appareil un caractère intrinsèquement plus sûr.

# Le Projet IMPULSE

Depuis 2003, le Projet européen IMPULSE, réunissant 20 partenaires universitaires et industriels de 7 pays, constitue l'un des projets phares du secteur « chimie » du 6<sup>e</sup> PCRDT (Programme Cadre de Recherche et Développement Technologique) de l'Union Européenne. Le projet IMPULSE repose sur la mise en pratique de deux principes :

- l'intensification des procédés : réduire de manière significative la taille d'un procédé tout en conservant la même capacité de production,
- la miniaturisation : faire mieux en plus petit, plus compact, plus précis.

Pour y parvenir, le Projet IMPULSE propose d'équiper les systèmes de production chimique avec des microréacteurs, le but étant d'obtenir des équipements multiéchelles plus performants en termes de qualité, d'efficacité et de sécurité. L'intégration de ces microtechnologies dans des procédés macro plus « traditionnels » pose cependant de nouvelles problématiques. En particulier, même si ces microréacteurs sont souvent considérés comme intrinsèquement plus sûrs, car ils contribuent à réduire le volume de produit chimique mis en jeu, il n'existe actuellement aucune méthode formalisée et reconnue permettant d'évaluer le niveau de sécurité de ces nouvelles installations. En outre, des difficultés nouvelles, liées à l'hydrodynamique et aux problèmes de blocage dans les microcanaux, à l'interconnexion entre équipements macro/micro, ne sont pas couvertes par les méthodes d'analyse couramment utilisées aujourd'hui. Ainsi, un sous-groupe de travail a précisément pour mission de développer de nouvelles méthodes et outils pour l'analyse, l'évaluation et la maîtrise des risques accidentels induits par l'intensification des procédés chimiques. L'INERIS est fortement investi dans cette réflexion à laquelle il apporte son expertise dans les domaines de la sécurité des procédés et de l'analyse des risques. L'action de l'INERIS réside principalement dans la mise au point d'une méthode d'analyse de risque de type HAZOP-like applicable aux microréacteurs. Pour cela, un système d'étude générique a été défini, un tableau de type HAZOP a été construit pour donner les questionnements types associés à la démarche d'analyse de risque sur un microréacteur. Il est prévu que ce tableau soit appliqué sur des cas industriels concrets.

## □ □ ■ SUMMARY

Today, the chemical industry has to deal with new challenges. In addition to produce more and faster, safer and cleaner production must be performed. Process intensification can be considered as a method that allows to prevent and reduce risks related to major industrial accidents. Indeed significant progress has been reached in the development of new reactor technologies: today, miniaturised and continuous processes are being developed to attain better heat transfer and safer conditions compared to traditional batch or semi-batch operations. These performances authorise to modify operating conditions by employing higher concentrations and using less solvent and reaction volumes. In this field, new prototypes of "heat-exchanger/reactors" are a good illustration: built like a plate heat-exchanger, internal plates are designed in order to carry out chemical synthesis. But these new concepts of reactor design being less familiar than traditional ones, research work is necessary not only to assess their feasibility and potentialities but also to evaluate their efficiency and intrinsic characteristics. The aim of the study, sponsored by CNRS and INERIS, was therefore to develop a methodology in order to carry out safely an exothermic reaction in an intensified continuous reactor. It was established on a case study: the transposition of the esterification between propionic anhydride and 2-butanol in a new prototype of heat-exchanger/reactor, called Open Plate Reactor and developed by Alfa Laval. The approach was divided in three steps. In a first part, experimental data obtained by calorimetry allow to determine the potential hazard of the compounds as well as the reaction and a kinetic model is validated. In a second stage a dedicated software model is used to calculate optimal operating conditions for safe control. Experiments are then achieved to test these conditions. In the last step, the inherently safer behaviour of the reactor is evaluated in the case of probable malfunctions (fluids shutdown) due to the thermal inertia of the apparatus. Finally, the evolution of the temperature profiles is obtained by dynamic simulation. To complete this approach, INERIS has been involved since 2003, in the IMPULSE project, and works with several partners in order to develop a new risk analysis methodology dedicated to microreactor, intensified process and multiscale equipments.

## [ RÉFÉRENCES

Benaïssa W., Gabas N., Cabassud M., Demissy M., Carson D. *Étude d'une réaction exothermique en vue de sa mise en œuvre dans un réacteur continu et intensifié*. Société Française de Génie des Procédés. Le génie des procédés vers de nouveaux espaces : actes du 10<sup>e</sup> congrès de la SFGP, 20-22 septembre 2005, Toulouse. Paris : SFGP, 2005. (Récents progrès en génie des procédés) [CD-ROM] [2]

Benaïssa W., Elgues S., Gabas N., Carson D., Demissy M. *Transposition of an exothermic reaction to a continuous intensified reactor*. Proceedings of the 6<sup>th</sup> International conference on process intensification, 27-29 September 2005, Delft, The Netherlands, pp. 69-77.

Benaïssa W. *Développement d'une méthodologie pour la conduite en sécurité d'un réacteur continu et intensifié*. Thèse de doctorat de l'Université de Toulouse. Présentée et soutenue publiquement le 7 décembre 2006.

Benaïssa W., Elgue S., Gabas N., Cabassud M., Carson D., Demissy M. *Thermal consequences of process deviations for a continuous intensified reactor*, 1<sup>st</sup> International conference of green process Engineering, 24-26 avril 2007, Toulouse. [Communication orale].

Benaïssa W., Elgue S., Gabas N., Cabassud M., Carson D., Demissy M. *Safety methodology for the operation of a continuous intensified reactor*. Proceedings of the 12<sup>th</sup> international symposium on loss prevention and safety promotion in the process industries, 22-24 May 2007, Edinburgh, Scotland.

Benaïssa W., Gabas N., Cabassud M., Demissy M., Carson D. *Étude du comportement dynamique d'un réacteur/échangeur continu lors d'une dérive de fonctionnement*. Société Française de Génie des Procédés. Des réponses industrielles pour une société en mutation : actes du 11<sup>e</sup> congrès de la SFGP, 9-11 octobre 2007, Saint-Étienne. Paris : SFGP, 2007. (Récents progrès en génie des procédés, n° 96) [CD-ROM].

Benaïssa W., Gabas N., Cabassud M., Carson D., Elgue S., Demissy M., 2008. *Evaluation of an intensified continuous heat-exchanger reactor for inherently safer characteristics*. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 21, pp. 528- 536.