



HAL
open science

Modélisation du couplage thermo-chimique dans un échangeur réacteur intensifié

Benjamin Boniface, Olivier Dalverny, Serge Caperaa, Marc Ferrato, Sébastien Elgue

► **To cite this version:**

Benjamin Boniface, Olivier Dalverny, Serge Caperaa, Marc Ferrato, Sébastien Elgue. Modélisation du couplage thermo-chimique dans un échangeur réacteur intensifié. 9e Colloque national en calcul des structures, CSMA, May 2009, Giens, France. hal-01413785

HAL Id: hal-01413785

<https://hal.science/hal-01413785>

Submitted on 11 Dec 2016

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.



Distributed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License

Modélisation du couplage thermo-chimique dans un échangeur réacteur intensifié

B. Boniface^{1,2,*}, O. Dalverny¹, S. Caperaa¹, M. Ferrato², S. Elgue³

¹ Université de Toulouse – INP/ENIT – LGP
47, avenue d’Azereix – F-65013 Tarbes, France
*benjamin.boniface@enit.fr

² Boostec SA
Zone Industrielle – 65460 Bazet

³ Laboratoire de Génie Chimique
5 rue Paulin Talabot BP1301 – 31106 Toulouse cedex 1

Résumé — Le travail présenté apporte une solution au calcul d’un couplage thermo-chimique au sein d’un échangeur réacteur intensifié en carbure de silicium. Le code développé permet de donner des informations sur l’évolution des propriétés du fluide chimie le long du canal, mais aussi une cartographie de la température de la structure du réacteur. Ces résultats permettront de réaliser une étude de fiabilité thermo-mécanique sur la structure complète.

Mots clés — échangeur réacteur, intensification, modélisation thermo-chimique, carbure de silicium

1 Introduction

Les échangeurs réacteurs intensifiés (ERI) sont développés par le secteur de la chimie dans le but de faire évoluer les procédés classiques « batch » ou « semi-batch » vers des procédés continus et intensifiés grâce à des réactifs plus concentrés. Ces procédés représentent un gain important en terme de rentabilité du fait même de leur caractère continu, et surtout en raison de la limitation des étapes habituelles de séparation produits/diluants souvent longues et coûteuses. Au final, cette évolution technologique amène une diminution des coûts, une augmentation de la sécurité, une meilleure qualité des produits et une diminution de l’impact environnemental [1]. En revanche, ces procédés imposent un contrôle total de la température du fluide chimique à l’intérieur du réacteur pour éviter un emballement de l’exothermie de la réaction due aux fortes concentrations.

Dans le cadre du projet INPAC¹ qui s’intéresse à la production industrielle d’anti-cancéreux, une nouvelle génération de réacteur en carbure de silicium (SiC) a été développé par l’entreprise Boostec. Cette céramique technique est intéressante pour cette application en raison de sa conductivité thermique élevée, sa forte inertie chimique et la stabilité de ses propriétés mécaniques à hautes températures. Pour prédire et contrôler le comportement thermo-mécanique de ce réacteur, il est indispensable, dans un premier temps, de pouvoir modéliser son comportement thermo-chimique. Dans cet objectif, il existe une méthode de modélisation permettant de prédire

¹INPAC - Intensification de Production d’Anti-Cancéreux - Pôle compétitivité Cancer Bio Santé de Toulouse.
Financement : conseil général Hautes-Pyrénées, région Midi-Pyrénées, État français.

le comportement du fluide chimie, mais qui nécessite des données expérimentales sur les propriétés thermiques du réacteur [2]. Cela implique donc que l'ERI soit déjà produit. De plus, ce calcul ne donne aucune information sur le comportement thermique de la structure même. Par ailleurs, un autre code de calcul permet de modéliser le comportement thermique complet d'un échangeur de chaleur à plaques mais ne prend pas en compte les réactions chimiques [3].

C'est pourquoi une nouvelle méthode a été développée pour prédire précisément à la fois le comportement thermique de la structure et thermo-chimique du fluide chimie. Pour cela, une modélisation thermique par éléments finis de la structure sous ABAQUS est le moyen choisi pour prendre en compte précisément les interactions thermiques entre canaux, conséquence de leur proximité. Ce modèle a été couplé à un calcul par différences finies permettant de prédire le comportement thermo-chimique du fluide procédé le long du canal. Les résultats permettront d'optimiser l'ERI d'un point de vue thermo-chimique, mais aussi d'étudier son comportement thermo-mécanique et de réaliser une étude de fiabilité.

2 Description de l'échangeur réacteur intensifié

Dans le cadre du projet d'industrialisation des nouveaux procédés de fabrication intensifiés, un nouvel échangeur réacteur à plaques a été conçu. Comme montré sur la figure 1, le fluide procédé circule dans un mono-canal formé entre deux plaques de carbure de silicium brasées. Ce fluide est ainsi confiné et sécurisé, évitant par là même tout problème de fuite par défaut de serrage. Deux plaques métalliques montées serrées de part et d'autre de la plaque SiC assurent la circulation et le contact direct du fluide caloporteur sur cette dernière, dont la température est ainsi contrôlé par échanges convectifs. L'empilement alterné de plaques procédés en SiC et de plaques caloporteurs en métal constitue un ensemble modulable permettant l'intensification et le contrôle d'une ou plusieurs réactions chimiques.



Figure 1 – Cellule de base composée d'une plaque utilité et d'une plaque procédé.

La modélisation de cet ERI doit donc prendre en compte tous les phénomènes de transferts thermiques entre les différents fluides et plaques tout en les couplant aux phénomènes thermo-chimiques des réactions se produisant au sein du fluide procédé.

3 Code de calcul

3.1 Principe de la modélisation

Partant du constat qu'aucun code éléments finis ne permet de réaliser le couplage thermo-chimique nécessaire à la modélisation de cet ERI, un code spécifique a été développé. Son principe de calcul réside dans la discrétisation et l'intégration par différences finies des phénomènes thermo-chimiques le long du canal d'une part, et la réalisation d'un calcul thermique par éléments finis sur la structure de l'échangeur d'autre part. L'alternance de ces calculs permet de converger

vers la fonction $F_{(s)}$ qui est la densité de flux thermique échangée entre le fluide et les parois du canal le long de ce dernier.

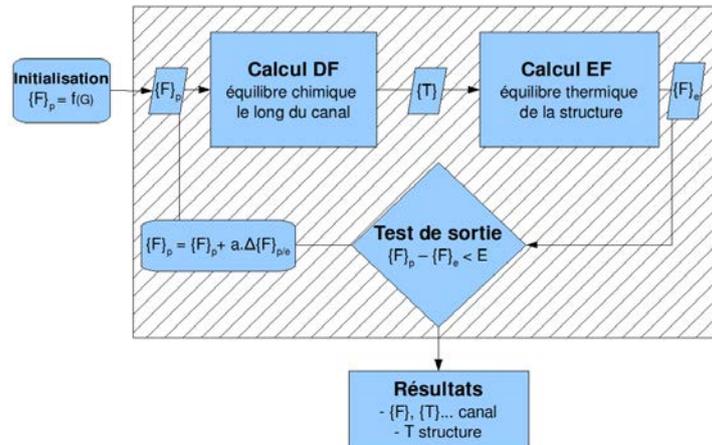


Figure 2 – Algorithme de calcul

Le déroulement d'un calcul, schématisé sur la figure 2, est entièrement pris en charge par un programme développé en Python. À chaque itération on réalise un calcul thermo-chimique par différences finies, avec pour condition limite le vecteur des densités de flux proposées $\{F_p\}$ le long du canal, calculées à l'itération précédente. De cette intégration résultent les températures du fluide chimie $\{T\}$ le long du canal qui sont utilisées comme conditions limites au calcul thermique par élément finis sur la structure. Les densités de flux à l'équilibre le long du canal $\{F_e\}$ sont extraites des résultats et comparées à $\{F_p\}$. La variation entre $\{F_p\}$ et $\{F_e\}$ calculée point à point est ensuite comparée au critère de convergence E . Si ce dernier n'est pas atteint, le nouveau vecteur densités de flux $\{F_p\} = \{F_p\} + a.\Delta\{F\}_{e-p}$ est calculé pour la nouvelle itération. Le facteur a compris entre 0 et 1 permet de maîtriser la convergence du calcul.

3.2 Calcul thermo-chimique par différences finies

Du point de vue du fluide chimique, l'équilibre thermique met en jeu la cinétique de la réaction et la quantité de chaleur perdue dans l'échangeur. Si on se place sur un point d'abscisse curviligne s le long du canal avec s variant dans le sens d'écoulement, on exprime l'enthalpie de réaction ΔH via la loi d'Arrhénius :

$$\Delta H_{(s)} = \Delta H_r \cdot k_0 \cdot \exp\left(-\frac{Ea}{R \cdot T_{(s)}}\right) \cdot \prod_{j=1}^n C_{(s)_j}^{\alpha_j} \cdot A \cdot ds$$

Avec,

- $\Delta H_{(s)}$: l'enthalpie au point d'abscisse s en $J.s^{-1}$
- $T_{(s)}$: la température du fluide au point d'abscisse s en $^{\circ}K$
- $C_{(s)_j}$: la concentration de l'élément j d'ordre partiel α_j au point d'abscisse s
- ΔH_r : l'enthalpie de réaction en $J.mol^{-1}$
- k_0 : le facteur pré-exponentiel en $L.mol^{-1}.s^{-1}$
- Ea : l'énergie d'activation en $J.mol^{-1}$
- R : la constante universelle des gaz parfaits en $J.mol^{-1}.K^{-1}$

A : la section du canal en dm^2

D'autre part on exprime l'équilibre thermique fluide/structure au point d'abscisse s par :

$$\Delta H_{(s)} = d_v \cdot C_{p_v} \cdot dT_{(s)} + F_{(s)} \cdot p \cdot ds$$

Avec,

$F_{(s)}$: la densité de flux échangée avec la structure au point d'abscisse s en $J \cdot dm^{-2} \cdot s^{-1}$

d_v : le débit volumique en $L \cdot s^{-1}$

C_{p_v} : la capacité calorifique thermique volumique du fluide en $J \cdot L^{-1} \cdot K^{-1}$

p : le périmètre de la section du canal en dm

À partir de ces deux équations, il est possible d'effectuer un calcul numérique le long du canal en appliquant la méthode des différences finies. Ainsi, si on discrétise le canal en m parties égales, on obtient l'algorithme de propagation suivant :

$$\begin{cases} r_i = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{Ea}{R \cdot T_i}\right) \cdot \prod_{j=1}^n C_{j_i}^{\alpha_j} \\ T_{i+1} = T_i + \frac{(r_i \cdot \Delta H_r \cdot A - p \cdot F_{i+\frac{1}{2}}) \cdot \Delta s}{d_v \cdot C_{p_v}} \\ C_{j_{i+1}} = C_{j_i} + \frac{St_j \cdot A \cdot r_i \cdot \Delta s}{d_v} \end{cases} \quad \forall j$$

pour i allant de 0 à $m - 1$, avec comme conditions initiales T_0 et C_{j_0} respectivement la température d'entrée du fluide procédé et les concentrations initiales de ses composants, et $\{F\}$ comme condition limite.

3.3 Modèle thermique EF de l'échangeur

Au vue de la géométrie d'une plaque et du contact direct du fluide caloporteur sur celle-ci, il a été choisi de ne modéliser que la plaque procédé. De plus, si on considère que la température du fluide caloporteur est la même de part et d'autre de la plaque, cette dernière comporte une symétrie dans le sens de l'épaisseur. Ainsi, le modèle éléments finis de la plaque procédé est représenté par une surface d'éléments coques thermiques de mêmes dimensions et de demie épaisseur, avec d'un côté le dessin de la surface du canal et de l'autre la surface de contact fluide caloporteur. La longueur totale du canal est de $2370mm$. La température du fluide caloporteur est estimée constante au vue de son débit et du volume de la plaque utilité. Les coefficients de convection du fluide chimique et du caloporteur sont eux aussi considérés constants le long du canal et sur toute la surface d'échange de la plaque.

Pour distribuer les conditions limites de convection $\{T_c\}$ sur le canal, une routine FORTRAN comportant un algorithme de conversion $s \mapsto x, y, z$ est associée au modèle. À la fin du calcul, un autre algorithme permet de faire la conversion inverse et d'extraire le vecteur densités de flux $\{F_e\}$ nécessaire au code de calcul principal.

4 Exemple de calcul

4.1 Conditions opératoires

Pour le cas de calcul considéré, la réaction choisie est l'oxydation du thiosulfate de sodium par le peroxyde d'hydrogène dont voici le schéma réactionnel :



Les propriétés cinétiques de cette réaction sont $Ea = 7,62.10^4 J.mol^{-1}$, $k_0 = 6,85.10^{11} L.mol^{-1}.s^{-1}$ et $\Delta H_r = 5,962.10^5 J.mol^{-1}$. Cette réaction est fortement exothermique.

Les conditions initiales sont $C_{0Na_2S_2O_3} = 0,675 mol.L^{-1}$, $C_{0H_2O_2} = 1,350 mol.L^{-1}$, $T_{0chimie} = 50^\circ C$, $T_{0caloporteur} = 20^\circ C$ et $d_v = 4,16 L.h^{-1}$ et le critère de convergence $E = 1,0 mW.mm^{-2}$.

Lors de la première itération, le premier vecteur densité de flux proposé $\{F_p\}$ est généré à partir d'une estimation de la conductance équivalente G_0 entre les fluides chimique et caloporteur. Dans notre cas, $G_0 = 1260 W.m^{-2}.K^{-1}$ a été calculé à partir d'un modèle 2D éléments finis de la coupe locale de la structure entre le canal et le fluide caloporteur, donc sans prise en compte des interactions.

4.2 Présentation des résultats

Avec ces conditions opératoires initiales, le code de calcul converge en 25 itérations. Les propriétés calculées du fluide chimique en sortie de canal sont les suivantes :

$C_{finNa_2S_2O_3} = 0,128 mol.L^{-1}$, $C_{finH_2O_2} = 0,256 mol.L^{-1}$, $C_{finNa_2S_3O_6} = 0,274 mol.L^{-1}$, $C_{finNa_2SO_4} = 0,274 mol.L^{-1}$, $T_{finchimie} = 30,1^\circ C$. Le rendement de la réaction est donc estimée à 81.0 %.

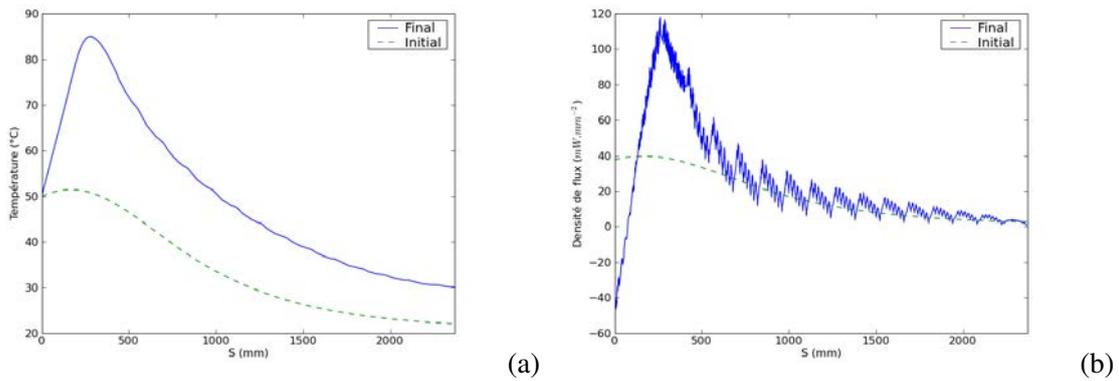


Figure 3 – Évolution de la température du fluide chimie (a) et de la densité de flux (b) le long du canal.

La figure 3 permet de comparer la température du fluide lors de la première itération (« Initial »), sans prise en compte des interactions, et en fin de calcul (« Final »). La géométrie du canal dans la structure de l'échangeur favorise les interactions et provoque un pic de température de $85,0^\circ C$ à $S = 276 mm$. Passé ce point, la part de refroidissement devient prépondérante par rapport à l'exothermie de la réaction et la température diminue. En observant l'évolution de la densité de flux, on s'aperçoit qu'en début de canal, le fluide reçoit de la chaleur (densité de flux négative). Cela s'explique par la proximité de la zone chaude et l'importance des interactions par rapport au transfert de chaleur vers le caloporteur. D'autre part, en fin de canal où la réaction chimique est quasi nulle (figure 4), les interactions sont faibles et la densité de flux calculée est proche de celle estimée initialement.

Comme le montre la figure 4, la réaction est active en tout début de canal, avec un pic de la vitesse de réaction de $r = 0,536 mol.L^{-1}.s^{-1}$ à $S = 198 mm$, puis rapidement étouffée. Le rendement final est quasiment atteint à $S = 500 mm$ avec 74,2 %.

En plus des résultats sur le fluide chimique, le calcul permet de donner la cartographie de la température dans toute la structure du réacteur. Cette cartographie sera utilisée pour un calcul thermo-mécanique ultérieur.

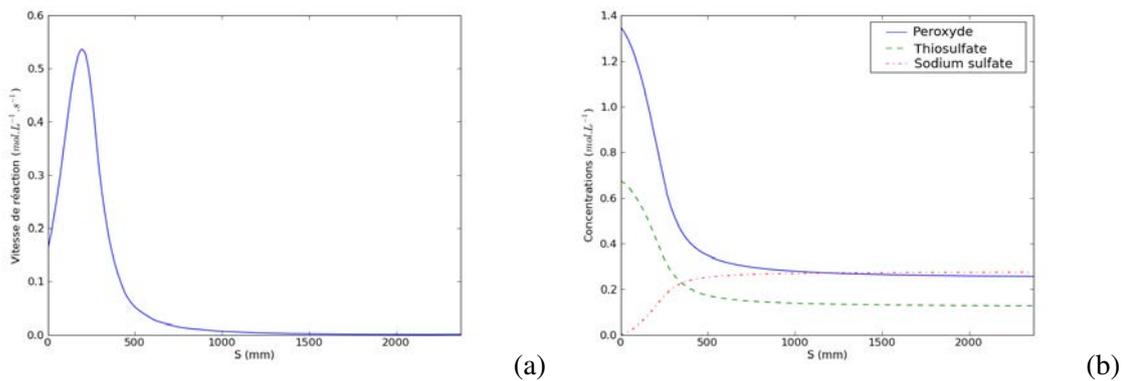


Figure 4 – Évolution de la vitesse de réaction (a) et des concentrations (b) le long du canal.

5 Conclusion et perspectives

Cet article présente un code de calcul proposant une méthode de calcul fonctionnelle permettant de modéliser un échangeur réacteur intensifié avec prise en compte de la géométrie de la structure et des interactions thermiques induites. Cet outil permettra aux chimistes d’optimiser, pour un réacteur donné, les conditions opératoires d’une réaction dans le but améliorer son rendement tout en contrôlant l’exothermie. De plus, grâce à la cartographie de température sur la structure qu’il donne, il permettra de réaliser des calculs thermo-mécanique sur le réacteur et ainsi d’optimiser sa conception.

Très prochainement, la validation de la modélisation de l’ERI Boostec sera menée par comparaison aux résultats expérimentaux obtenus au laboratoire de génie chimique de Toulouse.

Dans le but de répondre aux besoins des chimistes, le développement du code s’oriente vers la prise en charge d’un fluide multi-réactionnel (plusieurs réactions en concurrence) et de plusieurs points d’injections le long du canal. Enfin, il serait intéressant d’étudier la convergence des calculs dans le but de réduire le nombre d’itérations.

Références

- [1] Z. Anxionnaz, M. Cabassud, C. Gourdon, and P. Tochon. Heat exchanger/reactors (hex reactors) : Concepts, technologies : State-of-the-art. *Chemical Engineering and Processing : Process Intensification*, 47(12) :2029 – 2050, 2008.
- [2] S. Elgue, A. Devatine, L. Prat, P. Cognet, M. Cabassud, C. Gourdon, and F. Chopard. Dynamic simulation of a novel intensified reactor. In *ESCAPE14*, 2004.
- [3] D. Averous, K. Hammadi, H. Pingaud, X. Joulia, and P. Guittard. Dynamic simulation of brazed plate-fin heat exchangers. *Computers and Chemical Engineering Science*, 23 :447–450, 1999.