

Documentation Fluitec n° 11-30013 Rév. 1

Calorimétrie à réaction :

Mili-Calorimètre à réaction en continu de Fluitec

Le Mili-Calorimètre à réaction de Fluitec est particulièrement adapté pour déterminer les paramètres thermodynamiques pour une mise à l'échelle d'un processus en continu dans un réacteur tubulaire. En effet, la chaleur dégagée peut être fortement dépendante du contrôle de la réaction, en particulier dans les réactions non sélectives. Avec le Mili-Calorimètre à réaction de Fluitec, un profil de température axial le long du réacteur tubulaire peut être enregistré et la chaleur de réaction spécifique peut être déterminée au moyen de bilans thermiques et de paramètres dynamiques segmentaires. Le système se compose d'un réacteur tubulaire isolé à double enveloppe, de systèmes de dosage, d'un préchauffeur, de capteurs de température et d'un débitmètre. Les réacteurs tubulaires ContiplantLAB PFR existants peuvent être convertis en calorimètre.

contiplantLAB by fluitec

Les données thermodynamiques, telles que la chaleur de réaction spécifique (Q_r), sont nécessaires à la conception d'un processus chimique et sont une condition préalable à une qualité de produit élevée et à un haut niveau de sécurité des installations. Selon P. Filippini/B. Guélat *et al.* [1], il a été démontré que la chaleur de réaction déterminée dans un calorimètre à flux thermique discontinu (WFK) peut être très différente de la chaleur de réaction réelle dans un réacteur tubulaire. Pour cette raison, il est logique de déterminer la chaleur de réaction spécifique directement dans le système à réaction choisi, à une échelle plus petite et contrôlée.

Mili-Calorimètre à réaction en continu

Le Mili-Calorimètre à réaction en continu de Fluitec permet d'étudier la réaction dans un réacteur tubulaire à écoulement piston (PFR) à échelle variable (Fig. 1). Le calorimètre se compose d'un réacteur tubulaire isolé à double enveloppe et de mélangeurs statiques. À l'intérieur du réacteur, il y a un capteur de température axial avec lequel on peut déterminer un profil de température le long du réacteur. Les deux flux sont propulsés dans le PFR par une pompe sans pulsation à débit contrôlé en passant par un préchauffeur. Du côté du fluide caloporteur (HTM), on trouve également des capteurs de température à l'entrée et à la sortie du réacteur. En outre, le débit du HTM est enregistré par un débitmètre de Coriolis. Grâce à un bilan thermique et au profil de température obtenu, il est possible de déterminer le transfert de chaleur et, à l'aide de paramètres dynamiques segmentaires, de déduire la chaleur de réaction produite localement. Le profil de température



Fig. 1 : Mili-Calorimètre à réaction en continu.

peut également être utilisé directement pour une conception à l'échelle dans le mélangeur échangeur thermique.

Effet du contrôle de la réaction sur Q_r

Dans les calorimètres à flux thermique typiques, semblables à un semi-batch, un réactif est ajouté en continu en petites quantités pour obtenir une conversion complète de la réaction. Contrairement au réacteur tubulaire, cela entraîne des temps de séjour plus longs, des concentrations de matières différentes et des profils de température plus plats. Ainsi, la sélectivité peut être influencée par des réactions qui ne sont pas clairement définies et peut conduire à la formation de sous-produits ou de produits secondaires qui modifient le flux de chaleur, au fur et à mesure que d'autres liaisons sont formées. La proportion de sous-produits ou de produits secondaires peut être déterminée en calculant le rendement du produit souhaité.

Différence Q_r dans RC1 et PFR

Si la chaleur de réaction mesurée dans les calorimètres WFK et PFR diffèrent, cela est généralement dû à des réactions secondaires, qui sont causées, par exemple, par des températures et des temps de séjour différents. L'ensemble de la valeur Q_r est composé partiellement d'enthalpies de réactions (ΔH_r) superposées de réactions principales et secondaires, en fonction de leur degré de la conversion (U). Dans l'exemple suivant, l'influence d'une réaction exothermique consécutive sur la chaleur de réaction totale mesurée doit être représentée selon schéma 1.

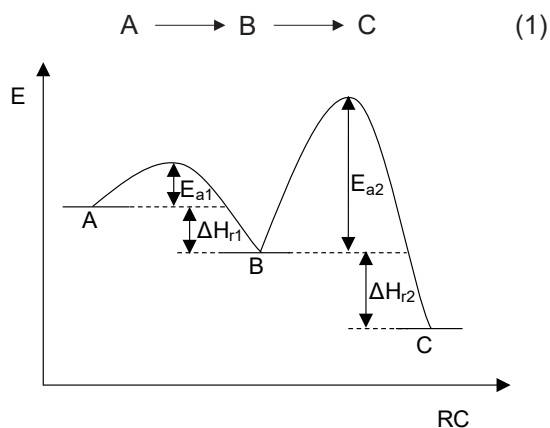


Schéma 1: : Diagramme énergétique. La réaction qui s'ensuit augmente la chaleur de réaction.

À une température suffisamment élevée à laquelle l'énergie d'activation E_{a2} peut être surmontée, la réaction subséquente de B à C est amorcée et une chaleur de réaction (Q) plus élevée est mesurée que pour la conversion sélective de A à B.

$$Q = n_{A,0} \Delta H_{r1} U_A + n_{A,0} U_A \Delta H_{r2} U_B \quad (2)$$

La chaleur de réaction spécifique (Q_r) est obtenue en divisant la chaleur de réaction par la masse du mélange réactionnel par le temps de rétention (m_{RM}).

$$Q_r = \frac{Q}{m_{RM}} \quad (3)$$

La figure 2 montre $Q_{r(PFR)}$ en fonction de $Q_{r(WFK)}$. Si un point (= réaction) se trouve sur la diagonale $Q_{r(PFR)} = Q_{r(WFK)}$, alors la réaction est sélective.

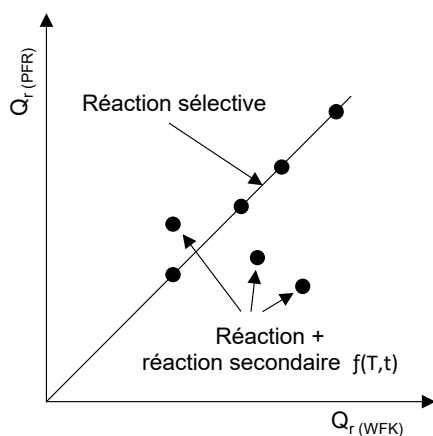


Fig. 2: $Q_{r(PFR)}$ en relation avec $Q_{r(WFK)}$. Les réactions sélectives se situent sur la diagonale.

Si $Q_{r(PFR)} > Q_{r(WFK)}$ ou $Q_{r(PFR)} < Q_{r(WFK)}$, alors il s'agit probablement d'une réaction non sélective dans laquelle le comportement du temps de séjour ou le profil de température influence la formation de sous-produits. Dans ce cas, une analyse chimique du flux de produits, de préférence avec une analyse en ligne, fournit des informations sur les produits effectivement formés. Conclusion: le développement de processus continus doit également se faire dans un calorimètre en continu.

Contiplant comme calorimètre de réaction

Le ContiplantLAB PFR Ø 12,3 convient non seulement au développement de procédés conventionnels, dans lesquels la température, le temps de séjour et les concentrations de matière sont optimisés, mais aussi à la conversion vers un Mili-Calorimètre à réaction en continu (Fig. 3). Ainsi, avec le 12.3 Contiplant évolutif, il est possible d'obtenir une conception encore plus précise de la mise à l'échelle. Cela conduit lors d'une production à l'échelle a:

- des produits de haute qualité
- une sécurité élevée des installations

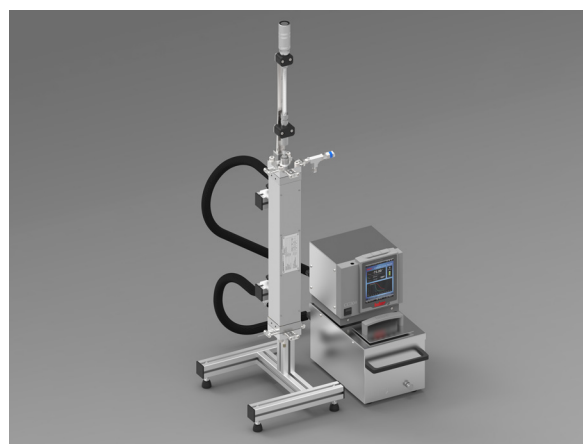


Fig. 3: ContiplantLAB PFR.

Répertoire des symboles

ΔH_r	Enthalpie de réaction [J mol ⁻¹]
E_a	Énergie d'activation [J mol ⁻¹]
m_{RM}	Masse du mélange réact. par temps rét. [kg]
$n_{A,0}$	Quantité de subst. A ajoutée par temps rét. [mol]
Q	Chaleur de réaction [J]
Q_r	Chaleur de réaction spécifique [J kg ⁻¹]
t	Temps de rétention ou temps du lot [s]
T	Température [K]
U	Conversion [-]

Liste des abréviations

E	Énergie (enthalpie libre)
HTM	Médium caloporteur
PFR	Plug Flow Réacteur tubulaire
RC	Coordonnées de réaction
WFK	Calorimètre à flux thermique discontinu

Littérature

[1] Mortzfeld, F., Polenk, J., Guélat, B., Venturoni, F., Schenkel, B., Filipponi, P., *Org. Process Res. Dev.* **2020**, DOI: 10.1021/acs.oprd.0c00117.