

Fine Chemical Processes: Diagnosis and Performance Optimisation

J. Breyse¹ and C. Mathieu¹

¹ Rhodia Recherches, Centre de recherches de Lyon, 85, avenue des Frères-Perret, BP 62, 69192 Saint-Fons Cedex - France

Résumé — Procédés de chimie fine : diagnostic et optimisation des performances — Les procédés de chimie fine mettent en jeu des types de réaction très différents, avec une mise en œuvre qui peut être continue ou discontinue, dans des réacteurs de volume pouvant aller de quelques centaines de litres jusqu'à plusieurs dizaines de m³. Les choix technologiques peuvent en outre être imposés par des contraintes de choix de matériau (liées à la corrosion).

Dans ce contexte, le diagnostic nécessaire à la détermination des conditions opératoires optimales fait appel à des domaines de compétence très variés, rendant nécessaire l'utilisation de méthodes et outils spécifiques. Plusieurs exemples sont évoqués ici ; ils sont classés selon le paramètre procédé clé sur lequel a porté le diagnostic.

Impact du transfert de matière gaz/liquide dans un procédé d'oxydation catalytique en milieu slurry gaz-liquide-solide

Au stade du développement du procédé, il est apparu que, pour garantir de bonnes performances de sélectivité, il était nécessaire d'avoir une concentration en oxygène dissous la plus faible possible, sous peine de dégrader les sites catalytiques, alors qu'une teneur élevée en oxygène favorise la productivité. L'obtention du couple optimal productivité-consommation du catalyseur a nécessité une modélisation fine du couplage entre la cinétique chimique (intégrant la désactivation du catalyseur) et le transfert de matière. Le procédé est ainsi défini par l'association de plusieurs réacteurs en série, chacun d'eux étant caractérisé par une capacité de transfert gaz/liquide décroissante de l'amont (forte vitesse de réaction pour les faibles conversions) vers l'aval (vitesse de réaction plus faible pour les fortes conversions).

Effet de l'hydrodynamique couplée au transfert thermique

Un procédé industriel de fermentation en milieu gaz-liquide

Une analyse détaillée du procédé industriel a mis en évidence des insuffisances hydrodynamiques (capacité de transfert gaz/liquide-faible teneur en O₂ dissous, et transfert thermique). Une optimisation de ces paramètres a été effectuée en maquette : une modification du système et des conditions d'agitation, dans le respect des contraintes de puissance dissipée imposées par l'unité, a été préconisée. Le choix a été basé sur des mesures de coefficient de transfert gaz/liquide (méthode dite du *gassing-out*), de temps de mélange, de puissance dissipée, avec une validation de la technologie choisie sur une fermentation type. Une augmentation de productivité a ainsi pu être obtenue (du fait de performances améliorées en transferts gaz/liquide et thermique), pour une qualité de produit maintenue.

Un procédé industriel de polymérisation en émulsion

L'atelier était « goulotté » par la capacité de transfert thermique pendant la phase finale d'alimentation des monomères. Afin de proposer des solutions applicables sur réacteur industriel, l'approche de diagnostic et d'optimisation a été la suivante :

- approche hydrodynamique du mélange dans les réacteurs de polymérisation, prenant en compte des données de base quant à la rhéologie du milieu réactionnel et à son évolution pendant la réaction ; prédimensionnement de mobiles ;
- approche par simulation numérique (CFD) pour, d'une part, valider les conclusions de la première approche et, d'autre part, déterminer la géométrie optimale de l'agitation à prendre en compte ;
- validation expérimentale aux stades laboratoire et industriel.

Un gain de 30 % sur le coefficient d'échange thermique a pu être ainsi atteint (se traduisant par un gain de productivité).

Procédés dont la chimie relève d'une cinétique « particulière »

Optimisation des profils de température et d'alimentation d'un réactif (procédé semi-batch), selon que l'on dispose ou non d'un modèle cinétique de la réaction chimique

Lorsqu'une étude cinétique en réacteur de laboratoire et/ou en réacteur calorimétrique a pu être effectuée au cours du développement du procédé, l'optimisation des conditions opératoires au stade industriel peut être envisagée par une démarche traditionnelle. Un logiciel spécifique, permettant le couplage hydrodynamique/cinétique/transfert de matière et de chaleur, est ainsi utilisé.

En revanche, lorsque le schéma réactionnel est complexe, et que les contraintes de développement du procédé ne permettent pas d'étude paramétrique exhaustive, l'utilisation d'un modèle type « boîte grise » est particulièrement intéressante. À partir des quelques données disponibles, le modèle génère un schéma réactionnel hypothétique, qu'il utilise ensuite pour proposer un set de conditions opératoires optimales, ainsi que l'expérience complémentaire à effectuer pour valider le modèle. Ce type d'approche constitue une avancée très importante dans le développement des procédés de chimie fine pour lesquels les temps de développement sont de plus en plus courts.

Optimisation de la technologie de réacteur lorsque la chimie est sensible aux surconcentrations locales (micromélange)

Pour certains types de réactions chimiques, par exemple une réaction « compétitive-consécutives », le mode d'alimentation du réactif sensible doit être déterminé avec soin. Un exemple en est présenté : la modification du type d'injection du brome dans une bromation sélective a permis d'augmenter la sélectivité de plusieurs points.

Au travers des exemples présentés, l'objectif est de montrer comment adapter la démarche d'approche face à un diagnostic, et de présenter les outils indispensables à la résolution des questions posées, dans le domaine des procédés de chimie fine : caractéristiques des réactions complexes, aux cinétiques réactionnelles complexes, et maîtrise du mélange et des transferts de matière et de chaleur.

Abstract — Fine Chemical Processes: Diagnosis and Performance Optimisation — *Fine chemical processes involve very different types of reactions. They are run in a continuous or batch way, in reactors which volume can range from hundreds of liters to several dozens of m³. Technological choices are also linked to corrosion constraints.*

In such a context, the various fields of competence necessary to diagnose how to optimise operating conditions need the help of specific methods and tools. A classification of these processes of problem resolution are proposed. They are presented below.

Influence of gas/liquid mass transfer in a process of slurry catalytic gas-liquid-solid oxidation

During the development of the process, it appeared that it was necessary to minimise the dissolved oxygen in order to reach good performance in terms of selectivity, avoiding the damage of the catalytic sites. On the contrary, an important value of dissolved oxygen concentration promotes the productivity. The optimum compromise between productivity and catalyst consumption could be reached with fine

modelling between the reaction kinetics (taking deactivation into account) and mass transfer. The designed process consists of an association of several reactors in series, with a gas/liquid transfer coefficient decreasing from low conversions (with high reaction rates) towards high conversions (with low conversion rates).

Coupling between hydrodynamics and heat transfer

An industrial gas-liquid process of fermentation

A detailed analysis of the industrial process showed that heat and mass transfer coefficients were insufficient, leading to an improvable productivity. These parameters were optimised on a mock-up, a modification of the agitation system and conditions could be recommended in accordance with the process constraints. The choice was based on gas/liquid mass transfer coefficients (so-called "gassing-out" method), dissipated power, mixing times measurements. The technology was validated on a typical fermentation. That is how an improvement of the productivity could be obtained, for an identical quality of product.

An industrial process of emulsion polymerisation

The plant was bottlenecked by the heat transfer performance during the final step of monomer feeding. In order to propose industrial improvements of the technology, the approach of diagnosing and optimisation was followed:

- hydrodynamic approach of mixing in the reactors, taking into account the rheological properties of the reacting medium and its evolution with time; design of agitators;
- numerical (CFD) approach in order to validate the previous conclusions and optimise the configuration of the agitation;
- experimental validation at the laboratory and industrial scales.

The heat transfer coefficient could be improved by 30%, leading to a benefit in productivity.

Processes characterised by specific reaction kinetics

Optimisation of the temperature and feeding profiles of a reactant (for a semibatch process), depending on whether we know or not the reaction kinetics

When a kinetic study could be achieved in a laboratory and/or a calorimetric reactor during the development of the process, the optimisation of the operating conditions can be reached by a traditional approach. A specific software, allowing the coupling between hydrodynamics, kinetics, heat and mass transfers, has to be used for a performing optimisation.

On the opposite, when the reactional scheme is complex, and when the development of the process does not allow any complete parametric study, the use of a "grey box" model is particularly dedicated. With a limited set of data, the software generates a hypothetical reactional scheme which is used afterwards to determine another experiment that has to be done to validate the model and so the optimal operating conditions. This type of approach is of much interest for fine chemical processes development, where times to market get more and more reduced.

Optimisation of the technology of the reactor when the chemistry is sensitive to local overconcentrations (micromixing)

For certain types of chemical reactions, for instance "competitive-consecutive" reactions, the feeding mode of the sensitive reactant has to be chosen with precautions. An example is given, where the modification of bromine alimentation in a bromination reactor led to an improvement of the selectivity by several points.

The aim of this presentation is to show how we adapt our approach and tools facing a diagnosis, and to present the indispensable tools for solving the specific questions related to fine chemical processes reactors: complex reaction schemes and kinetics; control of the coupling of mixing and transfers.