



Réacteurs Micro/milli structurés  
Jean-Luc DUBOIS

Jean-Luc DUBOIS - Arkema - 14 Mars 2007

## Avertissement

---

- Les avantages des Réacteurs micro/milli structurés sont largement diffusés par les producteurs de ces technologies et leurs avocats dans le monde académique et industriel.
- Par contre, on parle bien moins de leurs inconvénients. La présentation qui suit, bien loin de représenter le point de vue d'Arkema a pour objectif de mettre en lumière certains problèmes rencontrés dans le cadre de projets et d'attirer l'attention sur des points qu'il ne faut pas négliger.

## Inconvénients et problèmes des réacteurs micro/milli structurés

---

- Chaque fabricant de réacteur a sa propre technologie (métallurgie, soudure...)
  - → à chaque technologie son problème de corrosion
- Des dimensions à l'échelle micrométrique ne sont pas toujours justifiées
  - → Distances de Quench sont de l'ordre du millimètre.
- Réacteurs sont intrinsèquement sûrs
  - → Réacteurs en métal confinés dans des doubles enceintes !
- Réacteurs plus compacts
  - → Réacteurs pas nécessairement moins chers. L'économie est faite ailleurs.

Les réacteurs micro-milli structurés ne présentent pas que des avantages, mais les inconvénients et problèmes liés à ces nouvelles technologies sont bien souvent passés sous silence dans les communications sur le sujet.

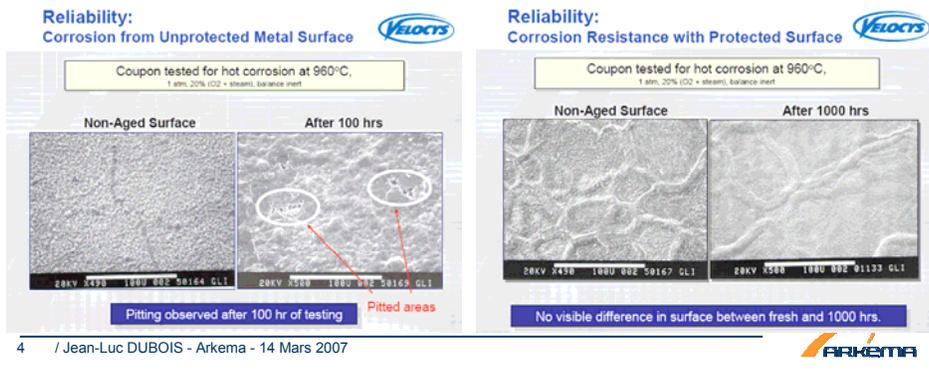
L'objet de cette publication est de mettre en lumière certaines des difficultés rencontrées dans la mise au point de procédés utilisant ces technologies.

# Corrosion

- Corrosions observées et potentielles

- Piqûres et crevasses sous joint
- Accélération probable par précipitation et/ou phénomène de diffusion aux joints de grains (liés à la mise en oeuvre du brasage)
- Corrosion par crevasse dans l'espace confiné à proximité de la brasure
- Corrosion galvanique de la brasure

- Mais à chaque problème sa solution, exemple :



Les problèmes de corrosion dépendent de la technologie mise en œuvre. Celle-ci détermine les métallurgies utilisables et les technologies de soudure/brasure applicables. Les problèmes rencontrés dépendent donc du fabricant de réacteur.



Différentes technologies de réacteurs

Jean-Luc DUBOIS - Arkema - 14 Mars 2007

Quelques exemples d'application de réacteurs micro-milli structurés, pour illustrer les différents types de technologies. L'augmentation de surface facilite les échanges thermiques mais selon les métallurgies les surfaces ne sont pas inertes et peuvent réagir et corroder.

# DSM

## DSM Fine Chemicals at Standort Linz, Austria

- Microreactor of the Karlsruhe Research Center, Germany of 60 liter replaces 10 m<sup>3</sup> stirred tank

### **Integrated in DSM's production plant**

- Throughput between 1700 kg/h
- Highly exothermic reaction between viscous, toxic and corrosive liquids to produce an intermediate for acrylic paints
- Ran for several months in two production campaigns
- 600 tons of product were obtained
- Yield was improved by 20% in a much safer operation



*"Investigations of Phenylacetonitrile alkylation under Phase Transfer Conditions in a modular microreactor unit" - poster by Mammitzsch et al.*

10

Visiblement les plaques ne sont pas soudées mais maintenues étanches par pression. La structure reste démontable peut être nettoyées et réusinée si nécessaire.

# Velocys

## Atom Economy – Equipment



### Microchannel Reformer

- Same capacity
- 90% size reduction
- 33% capital cost reduction



Third-Scale Commercial Device

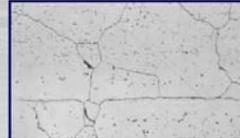
7 / Jean-Luc DUBOIS - Arkema - 14 Mars 2007



Technologie de « Fusion Bonding », les plaques sont poçonnées, puis empilées et fusionnées par chauffage haute température en les maintenant sous pression.

# Technologie Velocys

Diffusion bonded metals (stainless or high nickel alloys)

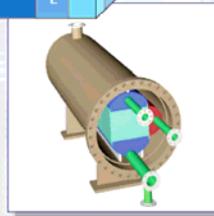
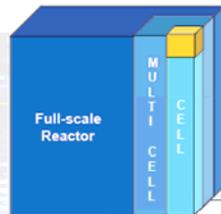


## Global Model

Intermediate model represents critical channel geometry tested in cell and multicell scale reactors

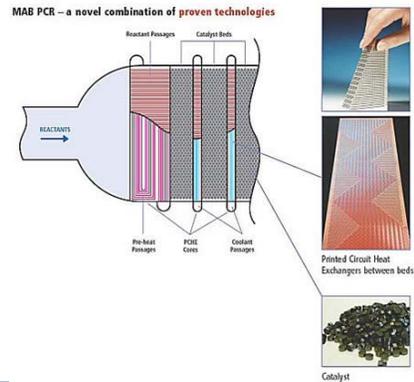
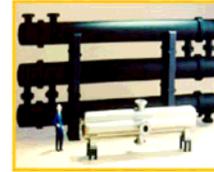
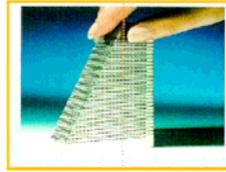
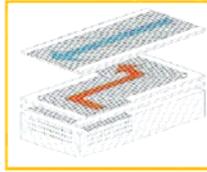
Global model: integrate scale-up models with intermediate model

- Flow distribution
- Start up
- Assembly integration
- Others



Les réacteurs sont placés dans des enceintes confinées.

# Technologie Heatric



9 / Jean-Luc DUBOIS - Arkema - 14 Mars 2007

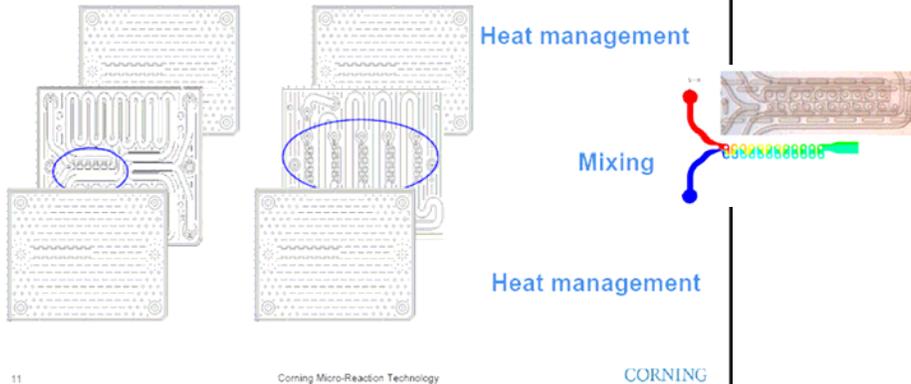


Technologies de réacteurs échangeurs, alternant des puits de catalyseurs et des échangeurs. Les échangeurs sont produits par la technologies de « Fusion Bonding », Cette technologie présente l'avantage de pouvoir utiliser des catalyseurs disponibles aujourd'hui dans leur forme commerciale. L'ensemble réacteur-échangeur est enfermé dans une enceinte métallique.

# Technologie Corning

Mixing and heat transfer are combined

Reactor  
fundamentale



11

Corning Micro-Reaction Technology

CORNING

10 / Jean-Luc DUBOIS - Arkema - 14 Mars 2007



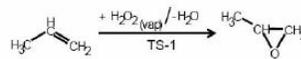
Technologie de réacteurs en verre. Les plaques de verre sont apparentes.

## Technologie DEMIS – Degussa / Uhde



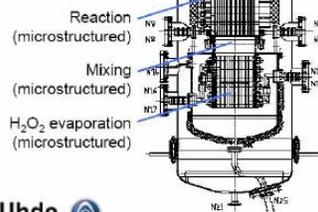
Degussa Demis: microstructured epoxidation reactor

Model synthesis:



Features:

- Modular (unit operations, capacity)
- Multi-purpose (catalyst and reaction)
- Reaction under pressure possible
- Reactions in the explosive regime feasible



Uhde  
ThyssenKrupp

New developments

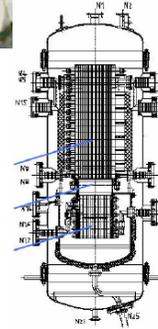
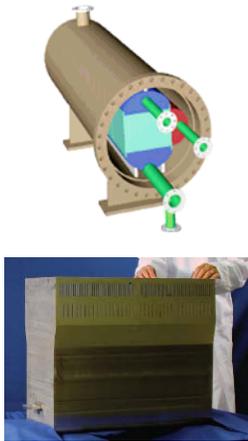
degussa  
6U

11 / Jean-Luc DUBOIS - Arkema - 14 Mars 2007



Technologie du réacteur Demis, plaques de métal recouvertes de catalyseur, l'ensemble est enfermé dans une enceinte en métal.

## Réacteur en métal confiné ou en verre ?



12 / Jean-Luc DUBOIS - Arkema - 14 Mars 2007



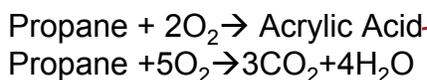
De manière surprenante, certains producteurs de réacteur en métal, y compris utilisant la technologie de « fusion bonding » placent le réacteur dans une enceinte en métal (autoclave), alors que d'autres producteurs de réacteurs en verre laissent les plaques apparentes (à l'air libre). Quelle est la raison qui les pousse à agir ainsi ? Pour maîtriser les risques de fuites ? Quelle est la confiance accordée par chaque producteur à sa propre technologie ?

# Propane Flammability in Microstructures

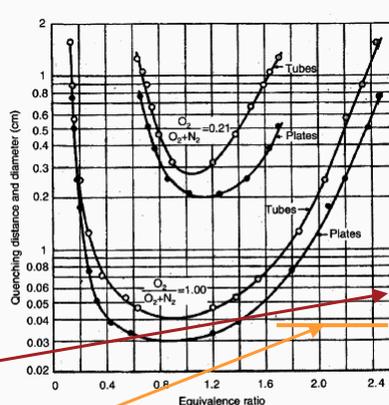
- Quenching distance

**Table 13.36** Comparison of quenching distances measured by various authors for stoichiometric hydrogen/air and propane/air mixtures and corresponding to ambient initial conditions.

Ref.	Quenching distance (mm)		
	[199]	[145]	[290]
Hydrogen	0.450	0.495	0.585
Propane	1.80	1.84	1.73



If 1/3 < Propane/oxygen < 1/2



**Figure 13.52** Quenching distances and diameters for propane/air mixtures and propane/oxygen mixtures with respect to the equivalence ratio of the mixture for ambient initial conditions.

L'un des avantages souvent cité pour les microréacteurs est la possibilité de pouvoir travailler dans la zone d'inflammabilité en toute sécurité. La sécurité intrinsèque est assurée par les faibles dimensions des canaux qui permettent de piéger la propagation d'une explosion. Pour cela les dimensions des canaux doivent être en dessous des distances de quench. Dans bien des cas, en dehors des réactions de combustion, des dimensions millimétriques sont bien suffisantes. Il n'est donc pas nécessaire de rechercher des canaux à l'échelle micrométrique (ou de la centaine de micron).

## Quenching distance: Air vs O<sub>2</sub>

**Table 13.38** Comparison of quenching distance and maximum safety gap for stoichiometric mixtures of various fuels and air in ambient initial conditions.

Fuel	Quenching distance (cm)	MESG (cm)	Ref.
Hydrogen	0.0585	0.028	[290]
Methane	0.203	0.114	[209]
Ethane	0.150	0.091	[209]
Propane	0.173	0.0965	[290]
<i>n</i> -Butane	0.216	0.107	[290]
<i>n</i> -Pentane	0.20	0.099	[290]
<i>n</i> -Hexane	0.150	0.098	[209]
Acetylene	0.064	0.037	[209]
Ethylene	0.122	0.065	[209]
Butadiene	0.122	0.084	[290]
Cyclohexane	0.295	0.094	[290]
Benzene	0.190	0.099	[290]
Carbon sulfide	0.053	0.020	[290]
Methanol	0.150	0.092	[209]
Ethylene oxide	0.117	0.066	[290]
Propylene oxide	0.130	0.070	[209]
Ethyl ether	0.183	0.084	[209]

**Table 13.37** Comparison of quenching distances for stoichiometric mixtures of various fuels in air and in oxygen, in ambient initial conditions.

Fuel	Quenching distance (cm)	
	Air	Oxygen
Hydrogen	0.064	0.025
Methane	0.203	0.030
<i>n</i> -Butane	0.240	0.015
<i>n</i> -Hexane	0.150	0.020
Acetylene	0.064	0.018
Ethylene	0.122	0.023

Figures et tableaux extraits de l'ouvrage de P. Arpentinier, F Cavani et F Trifiro.