



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

**MEMOIRE DE THESE**EN VUE DE L'OBTENTION DU TITRE DE  
**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LORRAINE**  
SPECIALITE  
**GENIE DES PROCÉDES ET DES PRODUITS**PRÉPARE AU  
**LABORATOIRE DE REACTIONS ET DE GENIE DES PROCÉDES**PRÉSENTE PAR  
**MARIE-CLAIRE CHEVREL**

---

**INTENSIFICATION DES PROCÉDES DE  
POLYMERISATION : PASSAGE DU BATCH AU CONTINU**

---

*SOUTENUE PUBLIQUEMENT LE 22 AVRIL 2014 DEVANT LE JURY COMPOSÉ DE :*

<b>M. CHRISTOPHE SERRA</b>	PROFESSEUR, ICPEES (STRASBOURG)	RAPPORTEUR
<b>MME NIDA SHEIBAT-OTHMAN</b>	CHARGÉE DE RECHERCHE, LAGEP (LYON)	RAPPORTEUR
<b>M. EMMANUEL MIGNARD</b>	CHARGE DE RECHERCHE, LOF (BORDEAUX)	EXAMINATEUR
<b>M. MATHIAS DESTARAC</b>	PROFESSEUR, LHFA (TOULOUSE)	EXAMINATEUR
<b>M. PATRICK FERLIN</b>	MANAGER R&D, SOLVAY (AUBERVILLIERS)	EXAMINATEUR
<b>M. PATRICE BOURSON</b>	PROFESSEUR, LMOPS (METZ)	INVITE
<b>M. DAVID CHAPRON</b>	MAITRE DE CONFÉRENCES, LMOPS(METZ)	INVITE
<b>M. ALAIN DURAND</b>	PROFESSEUR, LCPM (NANCY)	CO-DIRECTEUR
<b>MME SANDRINE HOPPE</b>	CHARGÉE DE RECHERCHE, LRGP (NANCY)	CO-DIRECTEUR
<b>M. LAURENT FALK</b>	DIRECTEUR DE RECHERCHE, LRGP (NANCY)	DIRECTEUR







***« Pour croire avec  
certitude, il faut  
commencer par douter. »***

***Stanislas Leszczinski***



# Remerciements

Je tiens à exprimer mes plus vifs remerciements à mes directeurs et directrice de thèse qui m'ont proposé ce sujet de thèse et qui ont su chacun à leur manière m'épauler tout au long de la thèse. Ainsi, je voudrais remercier Laurent Falk qui a permis notre participation au projet F3Factory et qui m'a fait découvrir toutes les possibilités ouvertes par l'intensification des procédés. Mes remerciements vont aussi à Sandrine Hoppe, pour sa précieuse expérience en procédés de polymérisation qu'elle a su partager tout autant que son aide pour les problèmes logistiques ou administratifs que j'ai rencontré au cours de la thèse. Enfin un grand merci à Alain Durand qui a su se rendre disponible, et m'a poussé à développer ma thèse sur différentes directions grâce à sa perspicacité scientifique. Je voudrais remercier Dimitrios Meimaroglou, pour notre collaboration enrichissante sur la modélisation des procédés de polymérisation.

Je voudrais ensuite remercier les différentes équipes techniques du laboratoire grâce à qui il a été possible de mettre au point le pilote sur lequel j'ai travaillé : ECCMA, l'atelier mécanique et SIEL. Un merci particulier à Emilien Girot, Christian Blanchard, Marie-Christine Grassiot et Maggy Aulon qui se sont particulièrement investis dans ce projet.

Je tiens à remercier Patrice Bourson, David Chapron et Nadège Brun, membres du laboratoire LMOPS de Metz, pour nous avoir 'convertis' au Raman. Ce fut une fructueuse collaboration autant sur le plan scientifique que humain.

Je voudrais aussi remercier tous les membres du projet F3Factory, cette expérience européenne a été très enrichissante. Merci à l'entreprise Solvay, Jean-Pierre Brunelle, Patrick Ferlin, qui ont établi une collaboration rapprochée avec le LRGP et financé le pilote de démonstration. Un merci à leurs collaborateurs, à James Wilson, Fadila Benachich et Jean-Raoul Gomez pour leur aide notamment au cours des semaines denses de la démonstration. Mes remerciements s'adressent aussi à Daniel Kohlmann, qui a mené un travail de thèse en parallèle à l'université de TU Dortmund. Son support a été fort apprécié. De même, je remercie tous nos collaborateurs allemands, leurs remarques toujours constructives ont été très utiles : Sebastian Engell de TU Dortmund, Wolfgang Loth et Christian Schwede de BASF. Toujours dans le cadre du projet F3Factory, je voudrais remercier les équipes de Invite et Bayer qui nous ont proposés leurs locaux et leur support technique pour nous permettre de réaliser la démonstration du procédé développé. Et finalement, un merci à la commission européenne qui a financé ce projet à travers le programme FP7.

J'exprime tous mes remerciements à l'ensemble des membres de mon jury : Nida Sheibat-Ottman, Christophe Serra, Matthias Destarac, et Emmanuel Mignard. Je leur suis reconnaissante pour l'intérêt qu'ils ont manifesté à ce travail de recherche.



Je terminerai par remercier toutes les personnes que j'ai pu rencontrer au laboratoire : j'ai pu bénéficier d'un environnement stimulant d'un point de vue scientifique mais aussi de l'ambiance sympathique. Je ne les citerai pas toutes mais mon attention va particulièrement aux équipes PRISM, EMMAD, GP2 et GREENER.





# Sommaire

REMERCIEMENTS .....	7
SOMMAIRE .....	11
NOMENCLATURE.....	16
INTRODUCTION.....	19
<b>CHAPITRE 1. INTENSIFICATION ET PROCÉDÉS DE POLYMÉRISATION : ÉTAT DE L'ART .....</b>	<b>27</b>
1. 1. INTENSIFICATION DES PROCÉDÉS .....	27
1.1.1. Définitions .....	27
1.1.2. Pourquoi intensifier ?.....	28
1.1.2.1. Enjeux économiques.....	28
1.1.2.2. Enjeux environnementaux .....	28
1.1.2.3. Enjeux sociétaux.....	29
1.1.3. Comment intensifier ?.....	30
1.1.3.1. Approche technologique.....	30
1.1.3.2. Approche conceptuelle .....	32
1. 2. PROCÉDÉS DE POLYMÉRISATION .....	34
1.2.1. Spécificités des procédés de polymérisation.....	34
1.2.2. Intensification des procédés de polymérisation.....	34
1.2.2.1. Le réacteur parfaitement agité continu .....	35
1.2.2.2. Le réacteur tubulaire .....	35
1.2.2.3. Réacteur tubulaire avec mélangeurs statiques.....	37
1.2.2.4. Le réacteur à disque tournant .....	39
1.2.2.5. Le micro mélangeur et le micro/milli-réacteur.....	40
1.2.2.6. L'extrusion réactive .....	41
1. 3. POLYMÉRISATION RADICALE EN SOLUTION .....	43
1.3.1. Cas d'étude.....	43
1.3.2. Mécanismes réactionnels.....	44
1. 4. DÉMARCHE D'INTENSIFICATION .....	50
1.4.1. Choix de la technologie pour le passage au continu .....	50
1.4.2. Leviers d'intensification et verrous.....	51
1.4.2.1. Cinétique.....	51
1.4.2.2. Procédé.....	52
1.4.2.3. Limitations .....	54
1. 5. CONCLUSION .....	55
<b>CHAPITRE 2. HOMOPOLYMÉRISATION DE L'ACIDE ACRYLIQUE : ÉTUDE RHÉOCINÉTIQUE ....</b>	<b>59</b>
2. 1. INTRODUCTION .....	59
2. 2. MATÉRIEL ET MÉTHODES .....	62
2.2.1. Montage couplant rhéo-réacteur et spectromètre Raman (Annexe K).....	62
2.2.2. Rhéo-réacteur.....	63
2.2.3. Spectroscopie Raman.....	65
2.2.3.1. Effet Raman.....	65
2.2.3.2. Matériel .....	66

2.2.3.3.	Suivi de réaction de polymérisation .....	66
2.2.4.	Méthodes d'analyse ex-situ.....	67
2.2.4.1.	RMN .....	68
2.2.4.2.	Chromatographie d'exclusion stérique (SEC) .....	68
2.2.5.	Suivi de réactions en rhéo-raman .....	69
2.3.	MODÈLE RHÉOCINÉTIQUE .....	70
2.4.	RÉSULTATS À CONCENTRATION EN MONOMÈRE MODÉRÉE (5 À 15% MASSIQUE) .....	72
2.5.	RÉSULTATS À HAUTE CONCENTRATION EN MONOMÈRE (JUSQU'À 60% MASSIQUE).....	78
2.6.	CONCLUSION .....	81
<b>CHAPITRE 3. HOMOPOLYMÉRISATION DE L'ACIDE ACRYLIQUE : PASSAGE AU CONTINU.....</b>		<b>85</b>
3.1.	PILOTE EN CONTINU DE LABORATOIRE .....	85
3.1.1.	Le réacteur .....	85
3.1.2.	Pilote de polymérisation en continu.....	87
3.2.	MODÈLE DU RÉACTEUR .....	91
3.2.1.	Thermique .....	91
3.2.2.	Bilans .....	92
3.3.	RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX.....	95
3.3.1.	Thermique .....	95
3.3.2.	Distribution des temps de séjour .....	96
3.3.3.	Homopolymérisation en continu .....	99
3.3.4.	Suivi en ligne par spectroscopie Raman .....	103
3.4.	FENÊTRE OPÉRATOIRE .....	107
3.4.1.	Prédictions du modèle.....	107
3.4.2.	Limitations expérimentales .....	110
3.4.2.1.	Nature du dépôt (ANNEXE H).....	110
3.4.2.2.	Hypothèses formulées.....	110
3.4.2.3.	Améliorations proposées et gamme opératoire.....	112
3.5.	CONCLUSION ET PERSPECTIVES .....	114
<b>CHAPITRE 4. POLYMERISATION EN CONTINU : APPLICATION À UN CAS INDUSTRIEL.....</b>		<b>117</b>
4.1.	MOTIVATION.....	117
4.2.	MATÉRIEL ET MÉTHODES .....	119
4.2.1.	Cas d'étude.....	119
4.2.2.	Procédé en continu .....	119
4.2.3.	Méthodes analytiques.....	120
4.2.3.1.	Raman .....	120
4.2.3.2.	RMN .....	122
4.2.3.3.	Chromatographie d'exclusion stérique (SEC) .....	122
4.3.	COPOLYMERISATION EN CONTINU .....	123
4.3.1.	Expérimentation .....	123
4.3.2.	Modélisation .....	128
4.3.3.	Comparaison au procédé batch.....	131
4.4.	DÉMONSTRATION .....	133
4.4.1.	Le module de production en continu.....	134
4.4.2.	Résultats pour la copolymérisation.....	134
	CONCLUSION .....	138

CONCLUSION GÉNÉRALE .....	142
ANNEXE A MODÈLE CINÉTIQUE D'HOMOPOLYMÉRISATION.....	146
ANNEXE B MODÈLE CINÉTIQUE DE COPOLYMÉRISATION .....	148
ANNEXE C ANALYSE RMN POUR L'HOMOPOLYMÉRISATION D'ACIDE ACRYLIQUE.....	152
ANNEXE D ETUDE RHÉOCINÉTIQUE-FIGURES COMPLÉMENTAIRES .....	154
ANNEXE E MODE OPÉRATOIRE.....	156
ANNEXE F CONSTANTES THERMODYNAMIQUES.....	158
ANNEXE G HOMOPOLYMÉRISATION EN CONTINU - FIGURES COMPLÉMENTAIRES .....	160
ANNEXE H ANALYSE DES DÉPÔTS .....	162
ANNEXE I COPOLYMÉRISATION EN CONTINU – FIGURES COMPLÉMENTAIRES .....	164
ANNEXE J MODULE DE POLYMÉRISATION EN CONTINU .....	168
ANNEXE K SPECTROSCOPIE RAMAN KAISER.....	170
ANNEXE L SPECTROSCOPIE RAMAN OCEAN OPTICS.....	172
BIBLIOGRAPHIE .....	174







# Nomenclature

## Lettres latines

$A_x$	Facteur pré-exponentiel	$(\text{m}^3/\text{mol})^{\text{ordre réaction}-1} \cdot \text{s}^{-1}$
$C_p$	Capacité thermique massique	$(\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
$dp$	Perte de charge	(Pa)
$D$	Diamètre	(m)
$D_n$	Chaîne polymère 'morte' composée de $n$ unités monomère	(-)
$E_x$	Energie d'activation	$(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$
$f$	Constante d'efficacité de la réaction de décomposition	(-)
$h$	Coefficient de transfert thermique	$(\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1})$
$h_{\text{glob}}$	Coefficient de transfert thermique global	$(\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1})$
$I$	Amorceur	(-)
$k_x$	Constante de vitesse de la réaction $x$	$(\text{m}^3/\text{mol})^{\text{ordre réaction}-1} \cdot \text{s}^{-1}$
$L$	Longueur caractéristique, diamètre	(m)
$\dot{m}$	Débit massique	$(\text{kg} \cdot \text{s}^{-1})$
$M$	Monomère	(-)
$MM$	Masse molaire de l'unité monomère	$(\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$
$M_n$	Masse molaire moyenne en nombre	$(\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$
$M_w$	Masse molaire moyenne en masse	$(\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$
$n$	Nombre d'unités monomères dans un polymère	(-)
$Nu$	Nombre de Nusselt	(-)
$PDI$	Indice de polymolécularité	(-)
$P_n$	Chaîne polymère 'vivante' composée de $n$ unités monomère	(-)
$Pe$	Nombre de Péclet	(-)
$Pr$	Nombre de Prandtl	(-)
$\dot{q}$	Débit volumique	$(\text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1})$
$Q$	Quantité de chaleur	(W)
$R$	Radical	(-)
$r_x$	Vitesse de réaction de l'espèce $x$	$(\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1})$
$r_1, r_2$	Rapports de réactivité	(-)
$R$	Constante des gaz parfaits	$(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
$Re$	Nombre de Reynolds	(-)
$T$	Température	(°C)

---

$t$	Temps	(s)
$u$	Vitesse d'écoulement	(m. s <sup>-1</sup> )
[X]	Concentration de l'espèce X	(mol. L <sup>-1</sup> )

## Lettres grecques

$\alpha$	Longueur de chaîne cinétique	(-)
$\Delta_r H$	Enthalpie de réaction	(kJ. mol <sup>-1</sup> )
$\dot{\gamma}$	Vitesse de cisaillement	(s <sup>-1</sup> )
$\lambda$	Conductivité thermique	(W. m <sup>-1</sup> . K <sup>-1</sup> )
$\lambda_k$	Moment sur les chaînes 'vivantes' d'ordre k	(-)
$\mu_k$	Moment sur les chaînes 'vivantes' d'ordre k	(-)
$\eta$	Viscosité dynamique	(Pa. s)
$\rho$	Masse volumique	(kg. m <sup>-3</sup> )
$\tau$	Contrainte	(Pa)
$\tau$	Temps de passage	(s)

## Indices

$i$	se réfère au fluide réactif situé dans le tube intérieur
$ex$	se réfère au fluide caloporteur situé dans le tube extérieur
$d$	se réfère à la réaction de décomposition de l'amorceur
$i$	se réfère à la première étape de propagation
$p$	se réfère à l'étape de propagation
$d$	se réfère à la réaction de décomposition de l'amorceur
$f$	se réfère à une réaction de transfert



# Introduction

L'industrie chimique cherche à améliorer continuellement ses procédés que ce soit pour réduire les coûts, élaborer de nouveaux produits ou améliorer leur qualité. Des avancées significatives sur tous ces aspects sont souhaitables dans un monde concurrentiel. De plus, des contraintes extérieures obligent cette industrie à reconsidérer son impact sur la planète (efficacité énergétique, retraitement des déchets) et à rendre les usines de plus en plus sûres et intégrées dans leur environnement. L'intensification des procédés qui se développe depuis les années 80 apparaît comme une nouvelle voie d'amélioration des procédés afin de répondre à la fois aux contraintes économiques et aux demandes sociétales.

L'intensification des procédés consiste non seulement à optimiser les procédés, par exemple en trouvant des conditions opératoires plus favorables, mais également à les améliorer de façon drastique en ayant souvent recours à des technologies innovantes. Avec des performances accrues en terme de mélange et de transferts de matière et de chaleur, de nouveaux réacteurs ou séparateurs sont maintenant disponibles ou en cours de développement.

Les procédés de polymérisation occupent une place spécifique dans les procédés chimiques car les polymères sont dits « produits par le procédé ». Autrement dit, leurs propriétés finales vont être déterminées par le chemin suivi au cours de la production. Le polymère contient l'historique du procédé effectué et il n'existe pas de procédé de séparation ou purification, qui pourrait rectifier les éventuels écarts aux spécifications produits au cours de l'étape de réaction, dans des conditions compatibles avec une production à l'échelle industrielle.

Il existe peu d'exemples d'intensification de procédés de polymérisation. Certains ont été très optimisés et sont opérés de façon continue pour des polymères produits en grandes quantités (polystyrène, poly(chlorure de vinyle), polyéthylène...). À l'opposé, de nombreux polymères sont produits en faible quantité ; leurs procédés de fabrication sont discontinus et peu optimisés.

Plusieurs freins à l'intensification des procédés de polymérisation existent tel que les temps de réaction nécessaires, souvent de l'ordre de la dizaine de minutes à plusieurs heures, et la viscosité importante des milieux réactionnels. D'autres arguments sont plus favorables à une démarche d'intensification. Ce sont des procédés très sensibles aux gradients de température et concentrations et la gestion de l'exothermie de certaines réactions de polymérisation peut être déterminante. L'amélioration des transferts et du mélange devrait permettre d'obtenir des polymères de meilleure qualité et d'augmenter la productivité de ces procédés.

## *Projet F3Factory*

Ce travail de thèse s'est déroulé dans le cadre du projet européen F3Factory signifiant Flexible Fast Future Factory (F3Factory Consortium, 2013). L'objectif a été de développer un concept d'usine modulaire intensifiée pour la production en continu de

petits et moyens volumes. Au-delà, il s'agit d'améliorer la compétitivité des industries européennes en développant de nouvelles technologies et de nouvelles façons de produire.

L'analyse de départ est la suivante : les procédés chimiques existants peuvent être divisés en deux grandes catégories. D'une part, les procédés produisant de grands volumes qui sont très bien optimisés mais font appel à des installations dédiées et sont donc non modulables. D'autre part, les autres procédés pour de plus petits volumes de production sont eux peu optimisés et souvent mettent en œuvre une cuve agitée dans des ateliers multi-produit. L'usine F3Factory pourrait être une alternative à ce paradigme. Elle offrirait l'efficacité à des ateliers multi-produit pour des productions de petits volumes avec la mise en place des technologies intensifiées mais adaptables à différents procédés. Pour les grands volumes, il serait possible de leur apporter de la flexibilité en remplaçant une usine de production mondiale par plusieurs modules localisés sur les lieux de consommations.

Le projet F3Factory rassemble 25 partenaires issus de 9 pays de l'Union Européenne et provenant du monde industriel et académique. Il a été financé à hauteur de 30 millions d'euros par l'U.E. et les différents partenaires. Sept cas industriels (sous-projets) ont été étudiés pour développer de nouveaux procédés adaptés au concept F3F. Ces cas étaient variés en termes de volume de production et couvraient différents domaines de la chimie allant de l'intermédiaire pharmaceutique (BAYER) au shampoing (P&G).

Dans le concept F3Factory, un atelier (Figure 0.1) s'articule autour d'une colonne vertébrale centrale fournissant les utilités sur laquelle viennent se connecter des modules intensifiés. Une ligne de production est composée de plusieurs modules en série et plusieurs lignes de production peuvent être opérées parallèlement.

Les procédés sont donc inclus dans un ou plusieurs modules, de la taille de containers standards. Ils sont donc déplaçables par des transports conventionnels et rendent le procédé facilement délocalisable/relocalisable, soit sur le lieu de production des matières premières, soit sur le lieu de vente du produit.

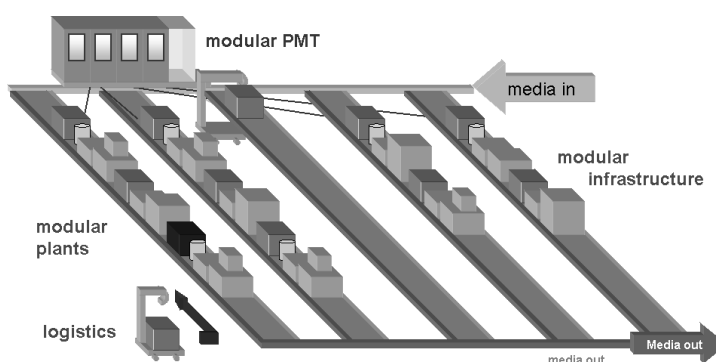


Figure 0.1 Concept d'usine modulaire développée dans le projet F3F

Le projet s'est déroulé sur plusieurs axes : développement de procédés intensifiés, définitions et standardisation de l'usine F3Factory, démonstration du concept F3F, évaluation économique.

Le développement de procédés intensifiés a été réalisé sur les sept cas industriels (sous-projets) dont un concerne les polymères solubles dans l'eau et qui fait l'objet de notre étude. Selon les spécificités des procédés étudiés, des technologies intensifiées

variées ont été utilisées et la faisabilité de chaque procédé a été évaluée. Le procédé devant tenir dans un container, la réduction en termes de taille était un facteur important.

Un deuxième axe de travail du projet a été la standardisation des équipements et la définition de normes pour l'usine F3Factory. La modularité et la flexibilité des procédés étant des éléments clés du concept, de nouvelles références ont été mises en place notamment à destination des équipementiers afin que les technologies intensifiées puissent se combiner ou s'interchanger. Les dimensions des containers ont été définies et celui-ci a été découpé en mailles élémentaires sur lesquelles viennent se placer les différents équipements du module. La standardisation des connectiques entre le module intensifié et le dock de la colonne vertébrale de l'atelier a été établie (Figure 0.2). La commande de procédé a été aussi largement abordée car la conduite de ces modules en parallèle de façon sûre nécessite d'avoir des normes communes. Le projet s'est conclu par la démonstration de 5 cas industriels parmi les 7 étudiés, déclinés en modules intensifiés. Le pilotage de ces différents procédés s'est déroulé au printemps 2013 dans la halle pilote Invite, construite en suivant le schéma de l'usine F3Factory.

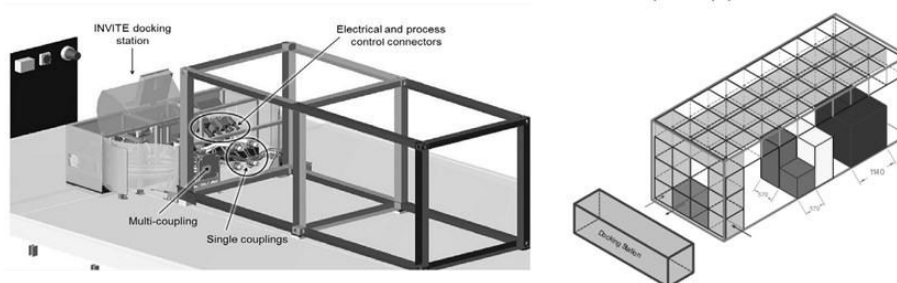


Figure 0.2 Standardisation d'un container. Projet F3F

Le troisième axe a porté sur l'évaluation économique de ce concept. La localisation de la production sur le lieu de vente pour économiser le prix du transport, le fractionnement de l'investissement en plusieurs petites usines, la possibilité de moduler la production selon la demande du marché par exemple pour un nouveau produit sont des pistes qui ont démontré l'intérêt économique du concept.

#### *Sous-projet Europoly : production en continu de polymères solubles dans l'eau*

Nous avons travaillé sur la production de polymères solubles dans l'eau en collaboration avec l'université de Dortmund (TUDO), et les sociétés Solvay et BASF. Pour mettre en œuvre l'aspect multi-produit du module de production que nous devons développer, plusieurs cas d'étude ont été abordés. Le premier était une copolymérisation d'acide acrylique donnant un polymère à hautes masses molaires. Il a été proposé par la société Solvay et a été l'objet de notre travail. Les enjeux majeurs pour la mise en œuvre du procédé ont été la viscosité du milieu réactionnel et l'exothermie de la réaction. Le deuxième scénario était un procédé semi-batch proposé par BASF et étudié au laboratoire de l'université de Dortmund (TUDO). Il s'agissait également d'une copolymérisation d'acide acrylique dont la problématique principale était la différence de réactivité entre les deux monomères, nécessitant l'emploi d'injections secondaires dans le réacteur en continu. Les deux procédés sont des polymérisations radicalaires en solution dans l'eau.

Des études en parallèle dans les deux laboratoires ont été menées en utilisant la même technologie de réacteur. Un module intensifié a pu être mis au point et la démonstration des deux cas industriels de Europoly a été effectuée en mai 2013.

#### Démarche adoptée et plan du mémoire

Pour effectuer l'intensification du procédé de copolymérisation et réaliser son passage au continu, notre travail s'est déroulé en trois phases principales à des échelles différentes.

- CHIMIE. Dans la première phase, nous nous sommes concentrés sur la réaction de polymérisation sans tenir compte de possibles limitations technologiques. Une étude préliminaire à petite échelle a été mise en place pour acquérir des données nécessaires au passage au continu. Une première évaluation du potentiel d'intensification a été obtenue.
- TECHNOLOGIE. Dans un deuxième temps, le réacteur choisi pour le passage au continu a été caractérisé selon ses performances. Une fenêtre opératoire a été déterminée en fonction des limitations technologiques. La conduite de la réaction dans le réacteur a été finalement réalisée et les résultats ont été comparés aux prédictions. La faisabilité technique a été discutée.
- PROCÉDÉ. Enfin, un module intensifié pour la production de polymères en continu a été mis au point. Le procédé a été considéré dans son ensemble. Nous apportons quelques arguments en faveur de ce type de procédés.

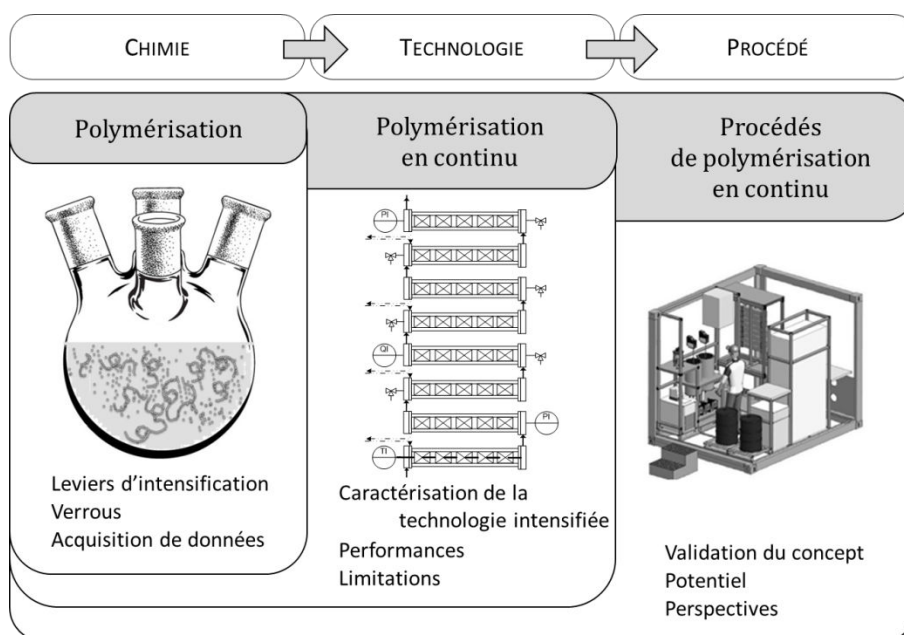


Figure 0.3 Démarche suivie au cours de ce travail pour le passage de batch à continu, de l'échelle laboratoire à l'échelle pilote

Concernant notre cas d'étude, nous avons choisi de dérouler notre démarche en partie avec une réaction modèle, l'homopolymérisation d'acide acrylique non ionisé. En effet, cela nous a permis de confronter nos résultats à ceux déjà publiés dans la littérature notamment en termes de cinétique.

Notre mémoire comprend quatre chapitres. Dans le premier chapitre, un état de l'art sur l'intensification et les procédés de polymérisation est proposé. En fin de chapitre, le choix technologique et les leviers d'intensifications possibles sont discutés. Dans le deuxième chapitre, l'étude préliminaire a été conçue pour acquérir des données pour le développement du procédé intensifié, ici l'homopolymérisation d'acide acrylique. Dans notre cas, la cinétique mais aussi l'évolution de la viscosité sont apparues comme des données clés. À cet effet, un montage original a été conçu couplant rhéomètre et spectroscopie Raman. Dans le troisième chapitre, la réaction étudiée dans le chapitre deux est transposée en continu avec également un changement d'échelle. Le pilote de laboratoire y est décrit ainsi que sa caractérisation. Les limitations et les performances du réacteur en continu sont discutées. Enfin dans un quatrième chapitre, l'étude de la copolymérisation en continu est présentée. La démonstration de ce procédé dans un module intensifiée est détaillée. Le potentiel du concept F3Factory pour la production de polymères en solution est discuté dans la conclusion générale.









# Chapitre 1.

## Intensification et procédés de polymérisation : état de l'art

Dans ce premier chapitre, nous proposons un état de l'art de l'intensification des procédés en termes de technologie et de concept. Puis nous nous intéresserons plus spécifiquement aux procédés de polymérisation. Nous discuterons le fait que peu de procédés intensifiés ont été développés pour la production de polymères. Finalement, les cas d'étude seront présentés, les mécanismes réactionnels et les cinétiques de réaction détaillés afin de dégager les principaux leviers d'intensification disponibles.

### 1. 1. Intensification des procédés

#### 1.1.1. Définitions

L'intensification des procédés peut être définie comme « le développement de procédés plus compacts, plus propres, plus efficaces sur le plan énergétique » (Stankiewicz et Moulijn, 2000). Il s'agit de « développer de nouveaux appareils, techniques et concepts qui offrent des améliorations drastiques par rapport aux procédés conventionnels en réduisant la taille des équipements par rapport à leurs capacités de production, en réduisant la quantité d'énergie consommée ou la quantité de déchets produits, et finalement en développant des procédés plus intéressants économiquement ». D'autres bénéfices sont attribués aux procédés intensifiés comme le fait qu'ils soient intrinsèquement sûrs et qu'ils permettent de synthétiser des produits de meilleure qualité. L'intensification revêt des aspects différents selon l'utilisateur. Luo (Luo, 2012) en dénombre 5 souvent interdépendants. L'intensification peut être réalisée en termes :

- **de productivité** avec l'augmentation de la quantité produite par unité de temps et de taille sur un équipement donné
- **de taille** avec la réduction du volume des équipements et de l'espace occupé par un procédé
- **d'énergie consommée** avec la rationalisation de l'énergie par des procédés plus sobres (récupération de chaleur, procédés basse pression, ...)

- **de temps** avec la réduction du temps de réaction et du cycle de production dans son ensemble (catalyse, amélioration des transferts de chaleur et de matière pour les réactions exothermiques...)
- **de fonctionnalité** avec l'intégration de plusieurs étapes en une seule, la réduction du nombre d'équipements

## 1.1.2. Pourquoi intensifier ?

Dans un contexte industriel très concurrentiel mais où les attentes sociétales et environnementales sont de plus en plus présentes, l'intensification peut s'avérer un outil efficace pour améliorer les performances des procédés chimiques tout en s'inscrivant dans une démarche de développement durable. Cette démarche d'intensification comprend donc différents enjeux économiques, environnementaux et sociétaux (Falk et al., 2010)

### 1.1.2.1. Enjeux économiques

L'enjeu premier de l'intensification des procédés est de réduire les coûts d'investissements en diminuant la taille des équipements et la place occupée par les ateliers de production (Ramshaw, 1999). D'autres améliorations attendues sont la réduction des coûts de production, obtenus par l'augmentation de la productivité et de l'efficacité énergétique. Le procédé intensifié sera plus sobre en consommation de matières premières et en énergie et limitera la quantité de déchets à traiter (Stankiewicz and Moulijn, 2004).

Dans un marché mondialisé, une avance technologique peut apporter un avantage concurrentiel non négligeable (Boodhoo and Harvey, 2013). L'utilisation d'équipements intensifiés offre la possibilité d'un meilleur contrôle des conditions réactionnelles ce qui permet d'améliorer soit la qualité des produits soit les conditions opératoires de la synthèse lorsque celles-ci sont difficilement réalisables dans des équipements conventionnels. La qualité du produit final peut être améliorée avec une augmentation de la sélectivité d'un procédé (Bayer et al., 2000; Krummradt et al., 2000; Schütz, 1988). Le procédé intensifié peut aussi aboutir à de nouvelles qualités de produits (Jachuck, 2002; Stankiewicz and Moulijn, 2004; Oxley et al., 2000; Rosenfeld et al., 2008; Iwasaki and Yoshida, 2005).

Par ailleurs, elle permet d'accélérer la phase de développement d'un nouveau procédé. En effet, la taille des réacteurs intensifiés à l'échelle pilote est très proche de la taille de production ; l'hydrodynamique et les rapports surface sur volume sont ainsi conservés pendant la phase d'extrapolation. L'extrapolation du procédé pour une production industrielle, le temps nécessaire à la mise sur le marché d'un nouveau produit sont réduits ce qui est particulièrement important pour les industries pharmaceutiques (Krummradt et al., 2000; Roberge et al., 2008; Mascia et al., 2013; Stankiewicz and Moulijn, 2002)

### 1.1.2.2. Enjeux environnementaux

Du point de vue environnemental, l'intensification permet de développer des procédés plus respectueux de l'environnement. Ils peuvent être plus sobres en matières

premières et en énergie (Tableau 1.1) car plus petits, plus efficaces en termes d'échange de chaleur et de masse (Benson and Ponton, 1993; Reay, 2008; Reay and Harvey, 2008). Le contrôle précis des conditions réactionnelles peut limiter la formation d'impuretés et ainsi diminuer les étapes de séparations / purification. Par exemple, dans les domaines des polymères, de nouvelles technologies de type mélangeur malaxeur réalisent des polymérisations dans des milieux de très haute viscosité sans solvant. Cela évite les étapes de dévolatilisation très coûteuses en énergie et l'utilisation d'un solvant. De même, l'intégration énergétique possible grâce à l'intensification réduit la consommation d'énergie.

Tableau 1.1 Évaluation du gain d'énergie potentiel grâce à une démarche d'intensification pour le Royaume-Uni (Reay, 2008)

Secteur chimique	Énergie potentiellement économisée (1015J / annum )
Échangeurs thermiques compacts	16
Séparateurs	6,5
Réacteurs	11
Intensification globale	40
Traitement des effluents	1

### 1.1.2.3. Enjeux sociétaux

Du point de vue sociétal, l'intensification peut améliorer l'acceptabilité des industries chimiques. En effet, elles sont perçues comme une des industries les plus dangereuses et les accidents graves ont marqué les esprits tels que Bhopal en 1994 et Toulouse en 2001. D'une part, des procédés intensifiés sont intrinsèquement plus sûrs car plus petits (Hendershot, 2000; Kletz, 1996; Khan and Amyotte, 2003; Machefer et al., 2013; Janicke, 2000). Même en cas d'incident grave, la taille du réacteur et donc de la quantité de réactifs mise en jeu étant limitée, les dommages potentiels sont nettement réduits que ce soit pour les travailleurs de l'usine ou les populations alentours.

D'autre part, la diminution de la taille des équipements permet de minimiser l'empreinte au sol occupée par les ateliers et d'intégrer l'usine plus facilement dans son environnement (Figure 1.1). La présence d'industries chimiques est alors mieux acceptée.

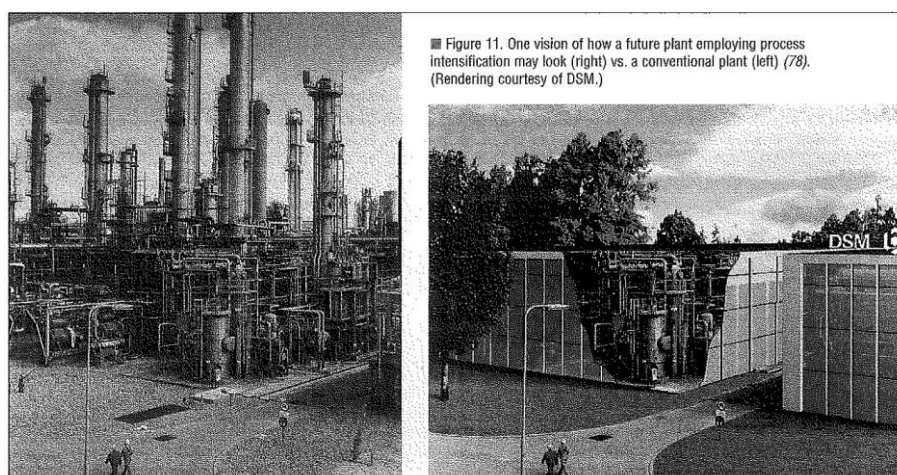


Figure 1.1 Vue d'artiste de l'usine du futur d'après DSM (Stankiewicz et Moulijn, 2000)

### 1.1.3. Comment intensifier ?

D'après Stankievitch, on distingue deux types d'approche dans l'intensification des procédés (Stankiewicz and Moulijn, 2000, 2002): le développement de nouvelles technologies et le développement de nouveaux concepts.

Dans cette partie nous nous sommes limités aux outils d'intensification rencontrés lors de notre travail. Dans l'approche technologique, ce sont le mélange et le transfert de chaleur qui nous sont apparus comme les principaux paramètres à améliorer. Dans l'approche conceptuelle, les intérêts d'un passage à une production en continu et le recours à des modules intensifiés et mobiles sont abordés.

#### 1.1.3.1. Approche technologique

Un des leviers d'action de l'intensification est de chercher à supprimer les facteurs limitants du procédé tel que l'hydrodynamique, le transfert de chaleur et le transfert de masse, laissant la réaction chimique seule comme étape limitante. Un changement de procédé incluant une technologie intensifiée permet d'accéder à de nouvelles conditions opératoires optimisées. Il s'agit d'adapter la technologie aux exigences du procédé et non l'inverse. De nouvelles technologies intensifiées se sont développées depuis les années 70 pour offrir des caractéristiques de mélange, de transferts de chaleur et de matière améliorées.

En ce qui concerne les procédés de polymérisation radicalaire, deux aspects du procédé ont une influence importante sur la réaction et peuvent être intensifiés.

- le mélange : il influe sur la qualité du polymère, sur la conversion du procédé, la distribution des masses molaires (Zhang and Ray, 1997; Nauman, 2002; Stankiewicz and Moulijn, 2004; Oxley et al., 2000; Bayer et al., 2000; Rosenfeld et al., 2008; Liu et al., 2013; Fourcade et al., 2001)
- le transfert de chaleur : les polymérisations radicalaires étant généralement très exothermiques, le transfert de chaleur peut être limitant et le contrôle de la température est nécessaire pour atteindre la stabilité du procédé et obtenir la qualité du polymère requise (Nauman, 2002; Biesenberger, 1983; Thoenes, 1994; Marini and Georgakis, 1984; Iwasaki and Yoshida, 2005)

##### 1.1.3.1.i Mélange

Le processus de mélange permet de juxtaposer intimement des espèces préliminairement ségréguées et ainsi d'homogénéiser le milieu réactionnel que ce soit en termes de concentration, de température ou de viscosité. Des gradients de concentration ou de température dans un procédé pourront mener à une grande variabilité dans la qualité du produit. Le design des technologies intensifiées peut permettre de diminuer le temps de mélange et ainsi de mieux contrôler la variabilité du produit.

Les technologies intensifiées peuvent offrir des caractéristiques de mélange améliorées par différentes actions. Les micromélangeurs ont été spécifiquement conçus pour cette action : de taille micrométrique ou millimétrique, ils réduisent l'échelle d'action et favorisent le régime diffusionnel et la convection forcée (Falk and Commenge, 2010; Fournier et al., 1996). Plusieurs dispositifs sont utilisés et trois sont

présentés Figure 1.2. Le premier est de forme T met en contact deux liquides à petite échelle. Le second fonctionne sur le principe de la multi-lamination pour former des couches très fines des réactifs à mélanger. Le dernier met en contact deux flux en régime turbulent : on parle de jet d'impact (Hessel et al., 2005; Nguyen and Wu, 2005; Wong et al., 2004).

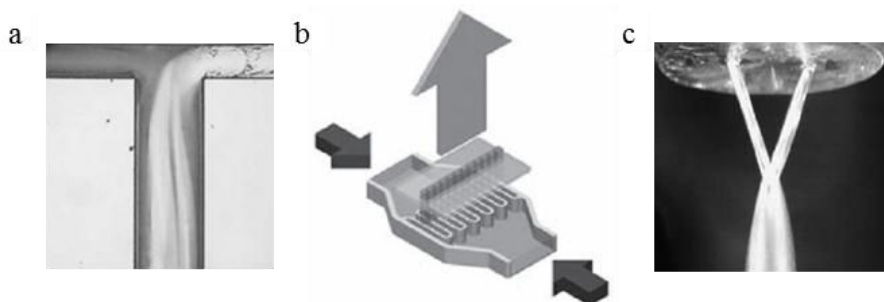


Figure 1.2 Différents micromélangeurs a : en forme de T (Wong et al., 2004) b : multi-lamination (IMM ©), c : à jet d'impact (IMM©)

À une échelle supérieure, on trouve les mélangeurs statiques qui ont un fonctionnement par division/ recombinaison. Leur géométrie cisaille le flux en le divisant avant de le recombinaison pour former un flux de moins en moins ségrégué (Figure 1.3). La qualité du mélange peut varier selon la géométrie du mélangeur statique, le nombre de Reynolds, l'emplacement du point d'injection (Meijer et al., 2012; Meyer et al., 1988; Schneider, 1995; Zalc et al., 2003).

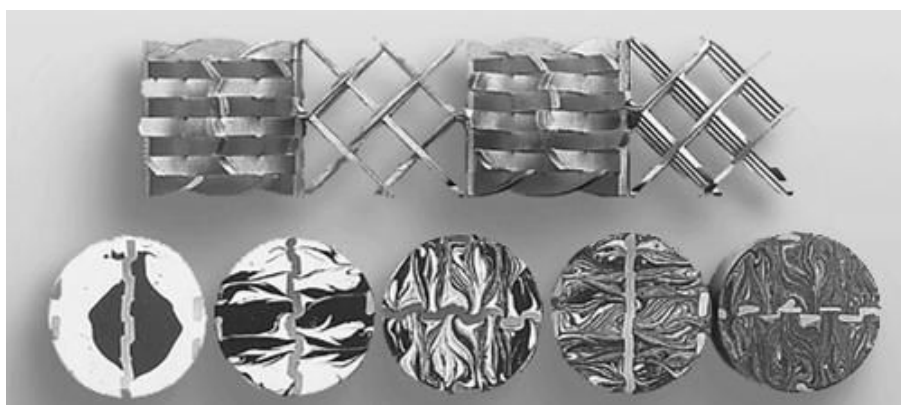


Figure 1.3 Mélange laminaire de deux fluides dans un mélangeur statique SMX, Sulzer© (Paul et al., 2004)

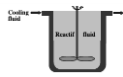
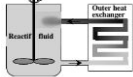


#### 1.1.3.1.ii Transfert de chaleur

Les transferts de chaleur, qui sont souvent limitants dans les procédés conventionnels, peuvent être améliorés grâce aux technologies intensifiées. Deux leviers d'action principaux sont utilisés. Il s'agit d'une part de promouvoir la turbulence car le transfert de chaleur dépend du nombre de Reynolds ; d'autre part, d'augmenter le rapport surface sur volume ce qui améliore le transfert de chaleur par unité de volume et de temps. Le premier mécanisme repose la présence d'obstacles dans l'équipement (mélangeurs statiques, ailettes) ou de surfaces microstructurées. Les réacteurs échangeurs compact sont une classe de réacteurs intensifiés qui a été spécifiquement développée à cet effet. Le deuxième levier est la réduction de taille des équipements. L'amélioration des performances en terme de transfert de chaleur (Tableau 1.2) peut être très importante selon la technologie choisie (Bergles, 1997; Ferrouillat et al., 2006).



Des réactions exothermiques intensifiées peuvent alors être conduites de façon sûre et contrôlée que ce soit dans des réacteurs tubulaires avec mélangeurs statiques (Nauman, 1979; Schütz, 1988; Craig, 1987), dans des réacteurs-échangeurs compacts (Enache et al., 2007; Ismagilov et al., 2001; Prat et al., 2005; Anxionnaz et al., 2010), ou dans des micro-réacteurs (Cao and Gavriilidis, 2005; Ming Hsing et al., 2000).

Tableau 1.2 Transferts de chaleur réalisés dans différentes technologies (Ferrouillat et al., 2006)

Réacteur	Cuve agitée	Cuve agitée avec échangeur externe	Réacteur tubulaire	Échangeur compact à ailettes
				
$S/V$ ( $m^2 \cdot m^{-3}$ )	2,5	10	400	800
$hglob$ ( $W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$ )	400	1000	500	5000
$hglob \cdot S/V$ ( $kW \cdot m^{-3} \cdot K^{-1}$ )	1	10	200	4000

### 1.1.3.2. Approche conceptuelle

#### 1.1.3.2.i Procédés discontinus versus procédés continus (Boodhoo and Harvey, 2013)

L'intensification d'un procédé implique souvent un passage d'un procédé discontinu vers un procédé continu. Généralement, une diminution de la taille de l'équipement est recherchée. Tout d'abord, un réacteur batch occupe beaucoup d'espace et les étapes de remplissage/ vidange, chauffage/ refroidissement, nettoyage nécessitent une durée importante pendant lesquels il n'y a pas de production. De plus, un réacteur continu est plus efficace simplement grâce à un changement d'échelle qui diminue les temps caractéristiques de mélange et transfert. Une intensification est plus facilement réalisable dans ce cas avec un meilleur contrôle des conditions expérimentales et une phase d'extrapolation facilitée.

En général, les procédés continus permettent d'atteindre de meilleures qualités de produits en offrant des conditions expérimentales mieux contrôlées mais aussi d'avoir un procédé plus sûr avec un volume réduit de milieu réactionnel et une meilleure opérabilité du procédé. L'équipement étant plus petit, on peut espérer une diminution des coûts d'investissement même si cela n'est pas pertinent dans tous les cas et une diminution des coûts d'opération avec l'automatisation du procédé.

Cependant, les procédés discontinus restent une référence en particulier pour les petits volumes de production. La flexibilité du réacteur batch est un atout majeur dans les ateliers multi-produit et encore plus pour les produits à haute valeur ajoutée où le coût du procédé n'est pas central. Dans les procédés pharmaceutiques, le suivi qualité est formalisé autour de chaque lot et un passage au continu serait plus compliqué à mettre en place.

Finalement, plus le volume de production est important, plus les procédés sont optimisés avec la plupart du temps un passage au continu. Mais cette démarche est peu appliquée pour les petits volumes car moins attrayante.

Tableau 1.3 Principales caractéristiques et avantages de procédés discontinus et continus

Procédés discontinus	Procédés continus
Flexibilité	Meilleur contrôle, opérabilité
Petits volumes	Meilleure qualité
Produits à haute valeur ajoutée	Diminution du risque chimique
Processus de qualité (pharmaceutique)	Diminution des coûts d'investissement
	Diminution des coûts d'opération

#### 1.1.3.2.ii Procédés modulaires et mobiles

Le développement de procédés compacts et modulaires est un des aspects de l'intensification des procédés. La diminution de la taille des équipements permet d'envisager de réduire le volume occupé par un procédé à celui d'un container et de pouvoir le déplacer facilement. Cela permet de produire différemment en relocalisant par exemple un procédé sur le lieu de fabrication des matières premières ou sur le lieu d'utilisation du produit final. Plusieurs applications industrielles sont déjà développées dans ce sens principalement pour la production de produits hautement toxiques. Il devient possible de les produire sur place en continu, en supprimant le transport et en limitant le stock. Harold (Harold and Ogunnaike, 2000) cite Kvaerner Inc© qui a développé un procédé modulaire pour la production de phosgène et Dupont pour la production de cyanure d'hydrogène. L'aspect sécurité est un argument fort dans ces cas. Dans un autre domaine d'application, un module de pyrolyse du bois a été développé par une société canadienne Agritherm© qui permet de transformer sur place des déchets agricole ou de coupe de bois en bio-huile (Berruti et al., 2013). Cela évite le transport de la matière première très volumineuse.

## 1.2. Procédés de polymérisation

### 1.2.1. Spécificités des procédés de polymérisation

Un polymère est une molécule de grande taille formée d'unités de répétition, issues de monomères. Alors que la masse molaire d'un monomère est typiquement de l'ordre de  $100 \text{ g.mol}^{-1}$ , la réaction de polymérisation permet au polymère résultant d'atteindre des masses molaires beaucoup plus grandes. Les polymères courants ont une masse molaire moyenne entre 10000 et plusieurs millions de grammes par mole. Les propriétés finales des polymères sont déterminées non seulement par leurs compositions chimiques mais aussi par leurs masses molaires et la distribution de leurs masses molaires. Ces propriétés dépendent :

- **Du mécanisme de polymérisation** dont les deux principaux sont la polymérisation par étape et la polymérisation en chaîne.
- **Du milieu réactionnel**, la polymérisation peut être réalisée en masse en absence de solvant, en solution en diluant les réactifs dans un solvant, ou en milieu dispersé (suspension, émulsion).
- **Du procédé**, les propriétés du polymère sont en partie déterminées par le procédé utilisé (réacteur tubulaire, parfaitement agité, batch...)

On parle des polymères comme de « produits du procédé » car leurs propriétés sont le résultat de l'historique du procédé de polymérisation.

Plusieurs caractéristiques sont communes aux procédés de polymérisation radicalaires. Ce sont des réactions exothermiques (enthalpie de réaction autour de  $100 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) ce qui se traduit par une attention particulière aux transferts de chaleur. Par ailleurs, dans le cas des polymérisations en milieu homogène, du fait de la taille importante des chaînes de polymères, les milieux réactionnels sont visqueux la plupart du temps ; cela rend la conduite de procédé peu aisée.

Intensifier un procédé de polymérisation implique d'intégrer ces problématiques tout en étudiant l'impact d'un changement de procédé sur les propriétés finales du polymère. Une présentation de plusieurs procédés de polymérisation est proposée. Elle se limite aux réactions de polymérisation radicalaire en solution et en masse car, elles sont très similaires en termes de mécanismes et de problématiques à nos cas d'étude.

### 1.2.2. Intensification des procédés de polymérisation

Les procédés de polymérisation recourent pour la plupart des cas à des technologies conventionnelles tel que le réacteur batch ou semi-batch, le réacteur parfaitement agité continu et le réacteur tubulaire. De façon générale, les procédés discontinus sont les plus répandus mais au regard du tonnage ce sont les procédés continus permettant de produire des gros volumes qui dominent (polyoléfines et polyesters). (Schork et al., 1993)

Le réacteur batch reste la référence grâce à sa capacité à s'adapter à différentes synthèses. Cependant, une variabilité d'un batch à l'autre est souvent observée ce qui a pour conséquence une qualité variable du polymère.

Le passage au continu assure une plus grande stabilité et reproductibilité au cours de la production. Au sujet des polymérisation radicalaires, la littérature est abondante en exemples concernant la production de polystyrène (PS), de poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA), de polyéthylène (PE).

### 1.2.2.1. Le réacteur parfaitement agité continu

Les procédés de polymérisation en continu se sont développés rapidement avec le développement de la production de polymères. Afin de produire de gros volumes, des procédés continus avec des réacteurs parfaitement agités en cascade sont mis en place (Figure 1.4). Le polystyrène et ses dérivés sont produits ainsi (Ku, 1988). Les réacteurs successifs peuvent être de température croissante pour pouvoir atteindre une conversion importante. Il est possible d'intensifier ce type de procédé en optimisant le profil de température et la stratégie d'opération d'un condenseur (de Toledo et al., 2005). La présence de celui-ci augmente la capacité d'évacuation de la chaleur de la cuve agitée et permet de conduire des réactions très exothermiques.

**FIGURE 1**  
Flow diagram of continuous bulk polymerization of PS, SAN, HIPS, ABS, etc.:  
(1) monomer feed tanks; (2) line mixer; (3) rubber grinder; (4) rubber dissolver; (5) additive vessel; (6) cartridge filters; (7) preheating exchangers; (8) prepolymerizer; (9), (10), (11) reactors nos. 1, 2, 3; (12) preheater; (13) devolatilizer; (14) cooling trough; (15) pelletizer; (16) storage; (17) refrigeration; (18) condenser; (19) monomer-diluent storage.

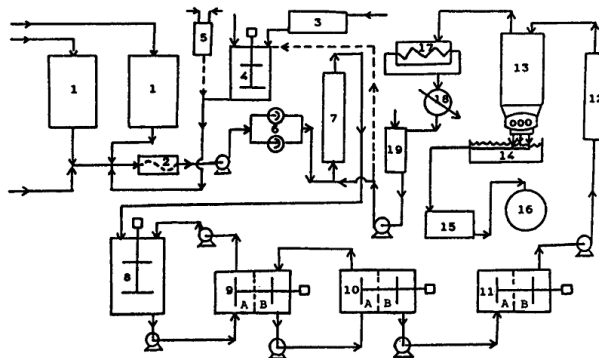


Figure 1.4 Schéma de procédé en continu de la polymérisation en masse du polystyrène et de certains de ses dérivés (Ku, 1988)

### 1.2.2.2. Le réacteur tubulaire

Le réacteur tubulaire devient rapidement une alternative. La polymérisation en réacteur tubulaire est attractive car peu coûteuse et permettant de produire de grandes quantités. Les procédés industriels utilisent des réacteurs tubulaires mesurant jusqu'à plusieurs kilomètres de longueur pour quelques centimètres de diamètre (Chen and Nauman, 1989; Hamer and Ray, 1986).

Dès 1975, Wallis (Wallis et al., 1975) étudie la polymérisation du styrène en réacteur tubulaire. Il obtient une conversion jusqu'à 30% pour des temps de séjour de quelques heures due à la cinétique lente du styrène. L'exothermie de la réaction crée un gradient de température radial non négligeable, fonction de la concentration en amorceur et du diamètre du réacteur. Pour obtenir un polymère d'une qualité suffisante en terme de polymolécularité, un diamètre petit (3 cm) est nécessaire pour limiter les gradients dans le réacteur.

L'écoulement dans les tubes est laminaire avec un profil de vitesse axiale notamment sensible à la viscosité du milieu réactionnel. Cela entraîne des gradients importants de conversion et de température de façon radiale ; ils sont accentués par les variations de viscosité. Hamer et Ray (Hamer and Ray, 1986) ont modélisé un réacteur tubulaire pour la polymérisation radicalaire de l'acétate de vinyle (1 km de long, 5h de temps de séjour). Les variations radiales et axiales de la conversion, vitesse axiale et température sont représentées Figure 1.5. Plus le diamètre est petit, mieux la température est contrôlable, ce qui permet de réduire la quantité de solvant, de travailler à plus haute température et d'augmenter la productivité, la limitation étant la perte de charge.

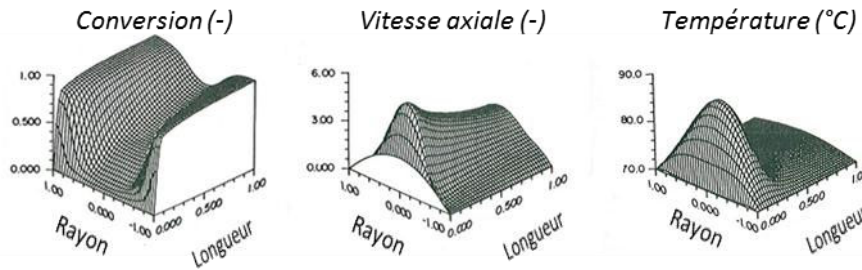


Figure 1.5 Gradient de conversion, de vitesse axiale et de température dans un réacteur tubulaire. (Hamer and Ray, 1986)

De nombreuses études ont été menées pour pouvoir modéliser ces gradients de composition et de température afin d'optimiser la conversion et les masses molaires en fonction des conditions opératoires, mais aussi, de définir les zones de stabilité.

Ainsi, Chen et Nauman (Chen and Nauman, 1989) qui ont fait le même type d'étude sur la polymérisation en masse du styrène soulignent l'impact de la viscosité sur l'écoulement dans un réacteur tubulaire. Même pour des conversions assez faibles (<40%), la viscosité du milieu réactionnel augmente rapidement. À la paroi du tube, les vitesses deviennent plus faibles, ce qui augmente la conversion et en conséquence la viscosité. Cela favorise la formation d'une couche à la paroi, limitant les transferts de chaleur. Ceci peut entraîner une certaine instabilité du procédé, et selon les scénarios, l'emballement thermique ou au contraire une chute de la conversion peuvent se produire. Agarwal (Agarwal et Kleinstreuer, 1986) fait le même genre d'observation pour un procédé de fabrication du polystyrène et propose de limiter le diamètre à 2 cm pour éviter tout emballement thermique ou un bouchage.

Les réacteurs se découpent souvent en plusieurs sections avec différentes températures (Figure 1.6) et injections secondaires d'amorceur et de monomères. Il est possible d'optimiser ces réacteurs en maximisant la conversion pour une qualité de polymère visée (distribution de masse molaire) (Costa et al., 2003; Kiparissides et al., 2005).

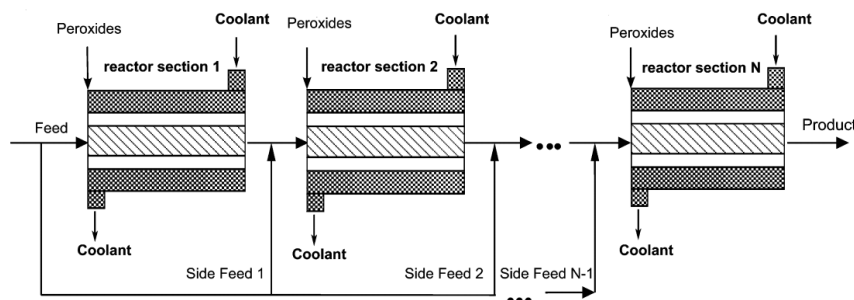


Figure 1.6 Réacteur tubulaire multi-zone (Kiparissides et al., 2005)

### 1.2.2.3. Réacteur tubulaire avec mélangeurs statiques

Pour pallier à ces inhomogénéités dans les réacteurs tubulaires, plusieurs garnissages ont été proposés pour le réacteur tubulaire. Un brevet (Goretta, n.d.) propose un procédé en continu de copolymérisation d'acide acrylique dans un réacteur tubulaire rempli de billes de verre. La production de polymères de masses molaires compris entre 500 et 300 000 grammes par mole est possible en évitant la formation de chaînes trop longues et de dépôts. Un autre brevet (Shiraki and Nakano, 1983) place un mobile en rotation en forme de spire dans le réacteur continu tubulaire pour assurer un bon mélange et transfert de chaleur (Figure 1.7.a). D'autres types d'inserts peuvent promouvoir le transfert de chaleur et limiter les dépôts comme ceux proposée par Hitran© Figure 1.7.b (Ritchie et al., 2009). Finalement, le mélangeur statique (Figure 1.7.c et d) comme insert dans un réacteur tubulaire est le plus utilisé car réalise un bon compromis entre le cisaillement du fluide recherché et la perte de charge qui lui est imputable (Thakur et al., 2003). Sa géométrie lui permet de créer un écoulement quasi-piston même en régime laminaire. De plus, il améliore le transfert de matière et de masse.

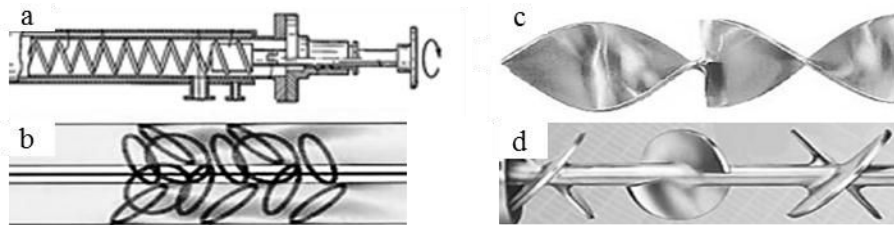


Figure 1.7 Différents types d'inserts dans les réacteurs tubulaires a. Spire en rotation b. Hitran®, c. Kenics KM®, d. Ross® LPD

Pour un procédé de polymérisation, celui-ci peut être combiné avec un réacteur parfaitement agité continu. Une prépolymérisation est effectuée dans un réacteur parfaitement agité continu jusqu'à une conversion de 50 à 70%. Puis le milieu réactionnel est alimenté en continu dans des réacteurs avec mélangeurs statiques. Ici les mélangeurs statiques sont utilisés principalement pour leurs propriétés de mélange des milieux visqueux. Certains grades de polystyrène (Chen, 1994, 2000) et de PMMA sont produits de cette manière.

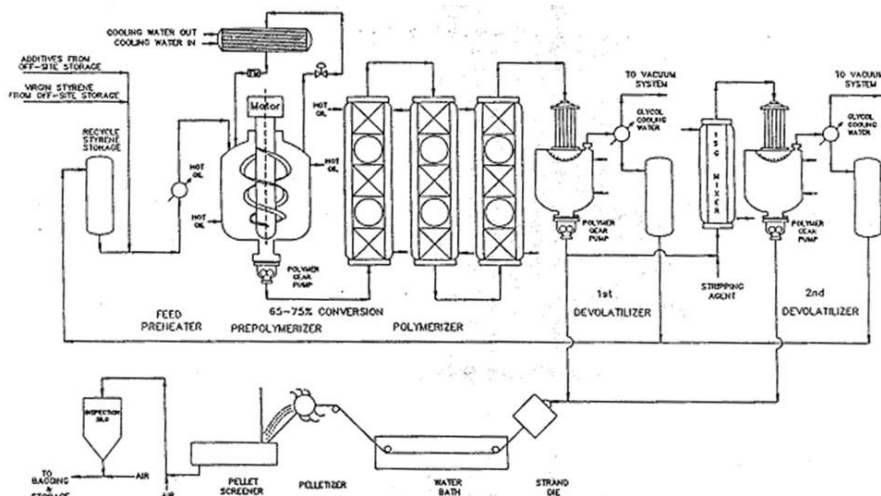


Figure 1.8 Procédé de polymérisation du styrène en masse : Réacteur parfaitement agité continu et réacteurs tubulaires avec mélangeurs statiques en série. (Chen, 1994)

Plusieurs procédés ne recourent qu'aux mélangeurs statiques comme Tien pour le polystyrène (Tien et al., 1985). Il développe un réacteur tubulaire avec mélangeurs statiques Sulzer de type SMX avec deux parties distinctes : la première consiste en une boucle de recyclage où la conversion atteint environ 50% puis une partie droite divisée en plusieurs sections avec une température plus élevée permettant d'approcher la conversion totale. Une boucle de recyclage est nécessaire pour obtenir des temps de séjour suffisamment longs en particulier pour la polymérisation du styrène plutôt lente. Selon le taux de recyclage, la boucle a un comportement similaire à une cascade de réacteurs parfaitement agités. Des qualités de polystyrène équivalentes aux produits commerciaux en masse et en polymolécularité sont produites. La dispersion axiale peut être négligée à faible Reynolds et la perte de charge n'est pas trop importante. La distribution de masses molaires est bien contrôlée grâce à un écoulement quasi-piston et un transfert de chaleur efficace. Fleury (Fleury et al., 1992) a étudié la polymérisation du méthacrylate de méthyle dans le même type de réacteur notamment du point de vue thermique.

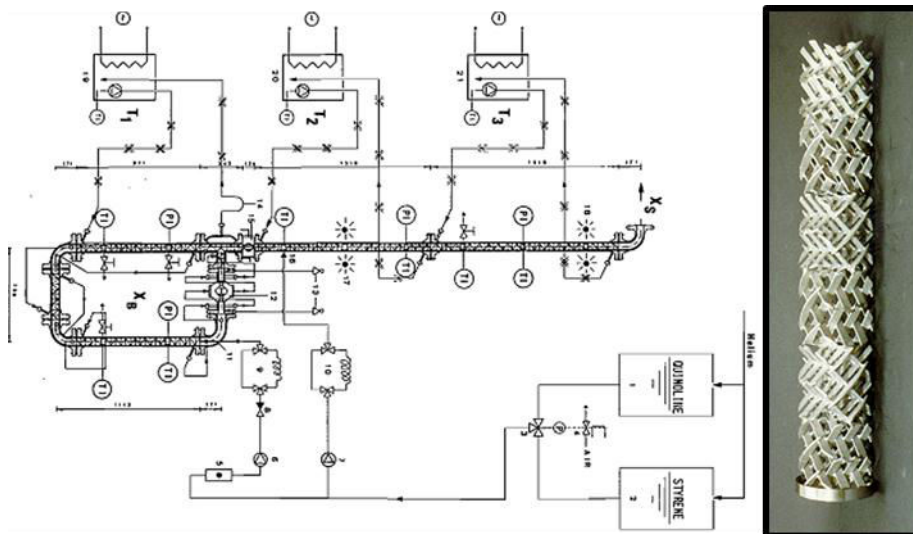


Figure 1.9 Procédé de polymérisation du styrène en réacteur tubulaire et boucle de recyclage, mélangeur statique SMX (Tien et al., 1985)

Ce procédé a une application industrielle sous le nom de procédé SDS, développé conjointement par Sulzer, Dainippon Ink & Chemicals et Sumitomo. Il s'agit d'une unité de production de 30000 tonnes par an de polystyrène choc (HIPS). La polymérisation est réalisée dans un réacteur avec boucle de recyclage garni par des mélangeurs statiques Sulzer® de type SMR (Tauscher, 1996) puis est suivie par des étapes de dévolatilisation et de mise en forme.

Pour conserver un rapport surface sur volume équivalent entre les échelles laboratoire et industrielle, les mélangeurs statiques de type SMX ont été remplacés par des mélangeurs statiques contenant des tubes où circulent le caloporteur. Ainsi, la qualité du mélange mais aussi le transfert de chaleur sont conservés malgré l'augmentation du diamètre du réacteur tubulaire.

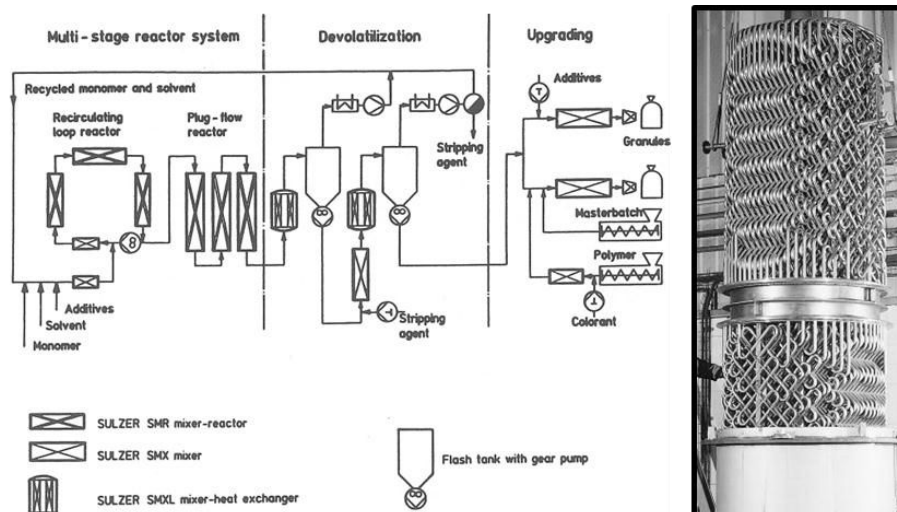


Figure 1.10 Procédé SDS pour la polymérisation du polystyrène choc, mélangeur statique SMR (Tauscher, 1996)

#### 1.2.2.4. Le réacteur à disque tournant

Le disque tournant est une technologie intensifiée récemment développée et a été appliquée à la polymérisation radicalaire du styrène. Le principe est l'écoulement des réactifs au centre d'un disque thermostaté et tournant : grâce à la force centrifuge, les réactifs sont éjectés sur les bords du disque en fine couche ce qui promeut le transfert de chaleur et de matière.

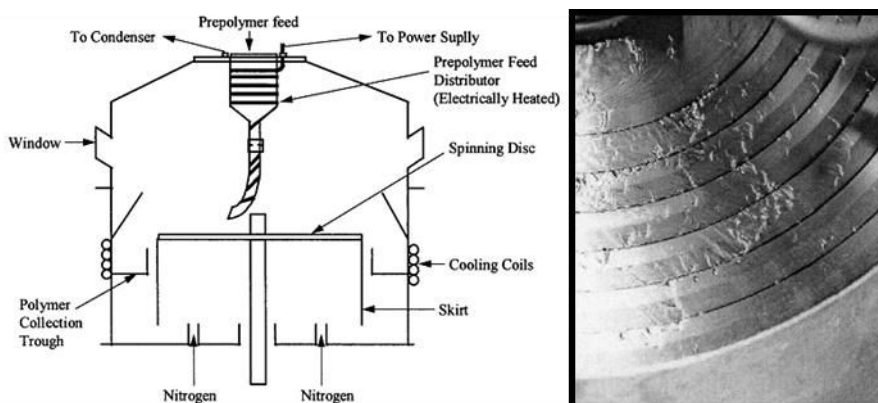


Figure 1.11 Technologie du réacteur à disque tournant, photo du film formé lors d'une réaction de polymérisation (Boodhoo and Jachuck, 2000)

Selon Boodhoo (Boodhoo and Jachuck, 2000) ce procédé peut accélérer les cinétiques de polymérisation notamment en fin de polymérisation lorsque le milieu est très visqueux. Les expériences présentées consistent à faire une prépolymérisation en batch puis de continuer la réaction dans le disque tournant. La conversion est augmentée de 5 à 16% en un passage d'environ 2 s sur le disque tournant selon le taux de conversion initial. Le haut taux de cisaillement exercé sur le milieu réactionnel permettrait de contrebalancer la diminution de l'efficacité de l'amorceur en milieu visqueux. Une autre explication avancée est l'orientation des chaînes selon le champ gravitationnel ce qui favoriserait l'incorporation des monomères aux chaînes polymères (Boodhoo et al., 2002). Dans une étude cinétique complémentaire, Vicevic (Vicevic et al., 2008) estime que les énergies d'activations sont abaissées dans le disque tournant par rapport au réacteur batch et que l'efficacité de la décomposition de l'amorceur est quasiment égal à 1 contre 0.4 pour le batch. En parallèle, une autre étude a conduit



dans les mêmes conditions la polymérisation du styrène mais cette fois en microréacteur afin de déterminer l'impact du cisaillement sans force centrifuge sur la vitesse de polymérisation. En balayant des vitesses de cisaillement équivalentes à celles formées dans le disque tournant en travaillant en micro réacteur, les cinétiques de polymérisation sont identiques à celles réalisées en batch (Leveson et al., 2004). Les mécanismes ayant lieu dans cette technologie intensifiée sont donc encore mal compris.

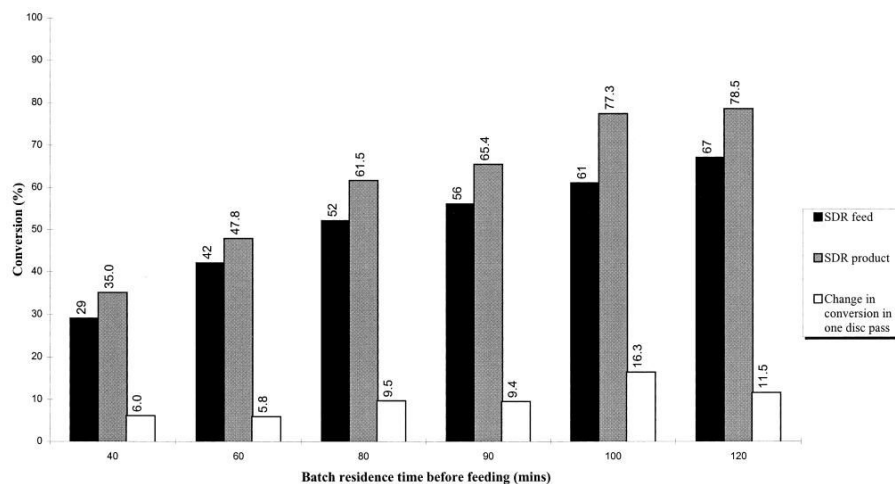


Figure 1.12 Conversion réalisée après un passage d'environ 2s dans le réacteur à disque tournant pour différents taux de conversion à l'entrée. (Boodhoo and Jachuck, 2000)

Le disque tournant pourrait être un outil d'intensification des réactions de polymérisation. Cependant, à l'heure actuelle l'extrapolation à l'échelle industrielle est incertaine. Malgré une accélération des vitesses de réaction, le temps de séjour dans un tel réacteur, quelques secondes, est insuffisant. Un procédé en cascade est donc nécessaire pour atteindre une conversion totale et la mise en œuvre de disques tournants de grandes tailles en série et/ou en parallèle avec le système de distribution correspondant n'est pas facile à concevoir.

### 1.2.2.5. Le micro mélangeur et le micro/milli-réacteur

Une des premières utilisations des micromélangeurs a été pour la polymérisation radicalaire d'acrylates. Le procédé développé place un micromélangeur avant un réacteur tubulaire avec mélangeurs statiques afin de mélanger rapidement les solutions de monomère et amorceur (Bayer et al., 2000). Sans son utilisation, une inhomogénéité dans les concentrations entre monomères et amorceur est possible et conduit à la formation de hautes masses molaires. Un dépôt est alors visiblement présent dans le réacteur. En présence du micromélangeur, la distribution de masses molaires est plus étroite, mono-distribuée et le procédé peut être opéré de façon stable (Figure 1.13).

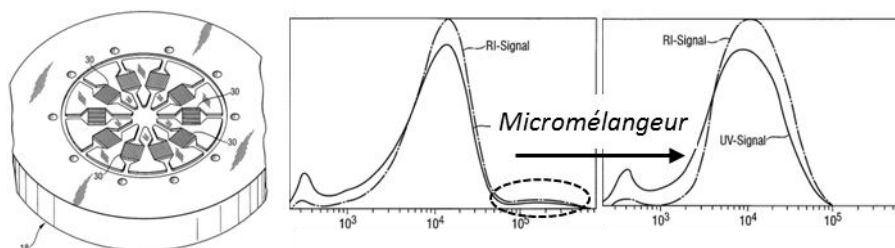


Figure 1.13 Schéma du micromélangeur et distribution des masses molaires du polymère produit par association du microréacteur et réacteur tubulaire (BAYER et al., 1999)

Le microréacteur a été aussi testé pour les réactions de polymérisation, Iwasaki (Iwasaki and Yoshida, 2005) a étudié plusieurs polymérisations radicalaires avec des vitesses plus ou moins grandes. Il est apparu que le microréacteur était intéressant pour contrôler la température dans les réactions de polymérisation qui sont très exothermiques. Cela se traduit par une masse molaire plus élevée et surtout un faible indice de polymolécularité par rapport aux expériences réalisées en batch (Figure 1.14). Cette différence n'est notable que pour les réactions les plus rapides qui bénéficient du très bon transfert de chaleur réalisé en microréacteur. L'auteur précise qu'il n'a pas observé de bouchage au cours des expériences.

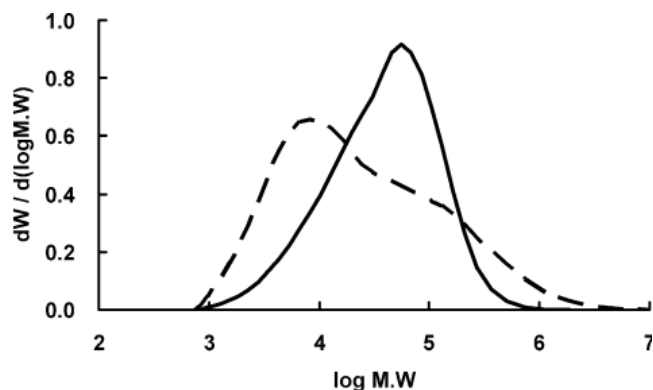


Figure 1.14 Distribution de masse molaire d'un poly-acrylate de butyle selon le procédé utilisé : batch(-- ) et microréacteur (-) (Iwasaki and Yoshida, 2005)

Une autre étude sur le même type de procédé (Iwasaki et al., 2006) présente un montage avec des microréacteurs montés en parallèle ('numbering-up') afin d'augmenter la productivité de ce type de procédé. La faisabilité est démontrée pour la polymérisation radicalaire du poly-méthacrylate de méthyle. Huit micro-tubes montés en parallèles ont été opérés pendant 6 jours en continu produisant un total de 10 l de produit. L'auteur estime qu'une production industrielle est possible.

#### 1.2.2.6. L'extrusion réactive

L'extrudeuse est un outil destiné initialement à la mise en forme des polymères. Cependant on peut s'en servir comme d'un véritable réacteur chimique en y effectuant des réactions de polymérisation, le principal intérêt résidant dans la gestion de milieux réactifs très visqueux. On parle alors d'extrusion réactive. Dans les cas de polymérisation radicalaire, en plus des effets thermomécaniques, l'extrudeuse permet de réaliser des polymérisations en masse de façon améliorée ou d'effectuer des procédés sans solvant qui dans des technologies conventionnelles seraient conduits en solution. Un exemple est la (co-)polymérisation du styrène en extrudeuse bi-vis consécutive à une étape de prépolymérisation (Figure 1.15). L'extrusion réactive sert d'une part à éliminer les monomères et d'autre part à réaliser la dévolatilisation (Berzin and Hu, 2004). C'est le caractère multifonctionnel de l'extrudeuse qui est développé.

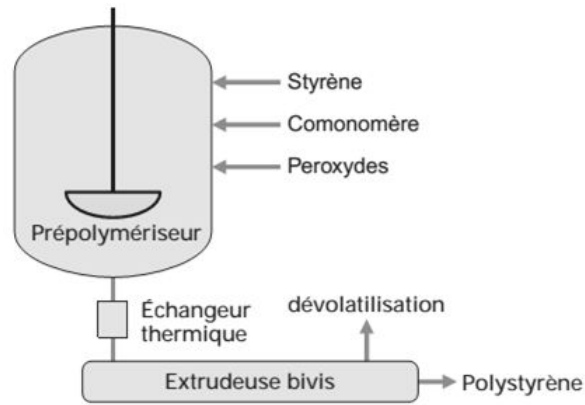


Figure 1.15 Procédé de polymérisation en masse avec étape d'extrusion-réaction (Berzin and Hu, 2004 d'après Kelley, 1993)

Troelstra a utilisé l'extrusion réactive pour la copolymérisation sans solvant de l'acrylate de butyle et du méthacrylate d'hydroxyéthyle (Troelstra et al., 1996). Il supprime l'utilisation d'un solvant et l'étape d'élimination de celui-ci.

L'extrusion réactive peut être un procédé de polymérisation rapide et intéressant du point de vue économique (Berzin and Hu, 2004). Le temps de de quelques secondes à quelques minutes peut être limitant.

## 1. 3. Polymérisation radicalaire en solution

Pour ce travail sur l'intensification des procédés de polymérisation, nous nous sommes focalisés sur la polymérisation radicalaire en solution, avec comme exemples des polymères d'acide acrylique. Les cas d'études choisis et les mécanismes réactionnels sont discutés.

### 1.3.1. Cas d'étude

Les polymères solubles dans l'eau sont utilisés dans de nombreuses applications industrielles comme l'agroalimentaire, le pharmaceutique, la détergence, les peintures. Ce sont des polymères polyélectrolytes c'est-à-dire portant des groupes ionisables ce qui les rend très solubles dans l'eau. On parle de polycation lorsque le polymère comporte des charges positives et de polyanion pour des charges négatives. Même en très faibles proportions, leur présence peut modifier de façon significative les propriétés des solutions aqueuses telles que leur viscosité, la solubilité d'espèces hydrophobes par complexation, la stabilité de dispersions et émulsions par adsorption aux interfaces et aussi les propriétés de surface pour le contrôle de la mouillabilité et pour l'inhibition des dépôts de sels (*Handbook of industrial water soluble polymers*, 2007; Mortimer, 1991).

Dans ce travail, les polymères d'acide acrylique ont été pris comme cas d'étude comprenant un procédé d'homopolymérisation et un procédé de copolymérisation (Tableau 1.4).

L'acide acrylique est soluble en toute proportion dans l'eau. Il polymérise très facilement pour former des macromolécules jusqu'à des hautes masses molaires ( $> 10^6$  g.mol<sup>-1</sup>). Selon leur masse, les polymères sont aussi solubles dans l'eau. A très hautes masses et réticulés, gardant leurs propriétés hydrophiles, ils forment des gels à la base des super-absorbants.

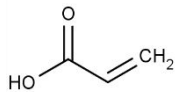
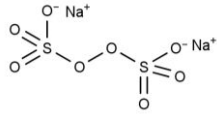
L'acide acrylique et ses dérivés sont présents dans de nombreux polymères avec un très large champ d'applications que ce soit comme précurseur d'esters acryliques, dans les polymères acryliques sous forme ionisé ou non ou dans des copolymères (Leroux, 1993).

Le premier cas est l'homopolymérisation de l'acide acrylique non ionisé choisie comme modèle pour les polymères solubles dans l'eau. Son étude nous a permis de développer notre démarche d'intensification.

Le deuxième cas est un additif obtenu par la copolymérisation d'acide acrylique avec un comonomère noté B. Le copolymère est linéaire et statistique ; il est polyamphotère avec une charge négative sur l'acide acrylique et deux charges positives sur le comonomère. Ce polymère est un cas industriel proposé par Solvay.

Les deux réactions sont des polymérisations radicalaires amorcées par le persulfate de sodium.

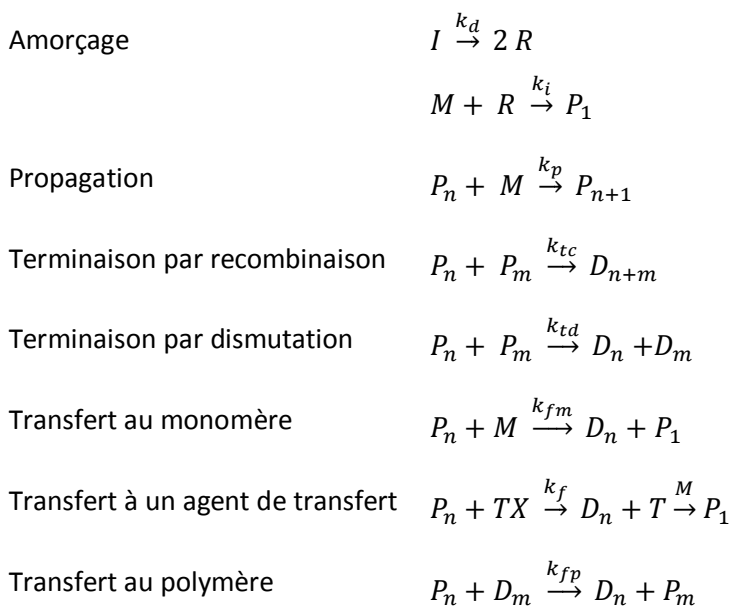
Tableau 1.4 Monomères et amorceur

	Acide acrylique	Monomère B	Persulfate de sodium
Formule chimique	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	X	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
Formule développée		X	
MM (g.mol <sup>-1</sup> )	72	X	238
pKa	4,25	X	/

### 1.3.2. Mécanismes réactionnels

#### 1.3.2.1.i Homopolymérisation

La polymérisation radicalaire fait partie des polymérisations en chaîne. Il s'agit d'additions successives de monomères insaturés par un mécanisme radicalaire. Plusieurs étapes composent ce mécanisme réactionnel, les principales sont l'amorçage, la propagation et la terminaison.



$I$  est l'amorceur,  $R$  est le radical primaire issu de la décomposition de l'amorceur,  $M$  est un monomère,  $P_n$  un macro-radical composé de  $n$  unités monomère et  $D_n$  une chaîne de polymère 'morte' sans centre actif.

Lors de l'étape d'amorçage, les radicaux sont générés par plusieurs mécanismes possibles. L'amorceur peut se décomposer de façon thermique, photochimique, ou bien via une réaction d'oxydo-réduction. Dans certains cas, notamment avec le styrène, l'auto-amorçage peut être observé. Dans les cas étudiés dans la thèse, c'est le clivage thermique d'une liaison oxygène-oxygène d'un peroxyde qui est utilisé (Figure 1.16). Cette étape est considérée comme limitante. Une fois le radical primaire formé, l'addition sur un monomère se produit par ouverture de la double liaison carbone-carbone.

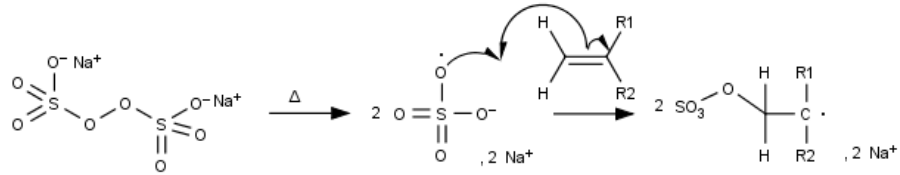


Figure 1.16 Mécanisme d'amorçage

Puis, la chaîne contenant lradical s'agrandit rapidement par addition de monomères (Figure 1.17). Le macro-radical formé a une vie de courte durée autour de 1s.

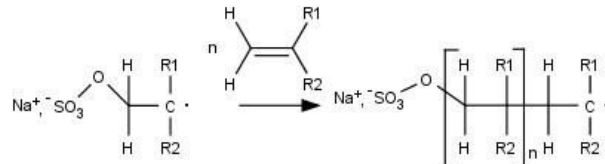


Figure 1.17 Mécanisme de propagation

La dernière étape est l'étape de terminaison. C'est la réaction radicalaire entre deux macro-radicaux pour la formation de liaisons covalentes par recombinaison soit par dismutation.

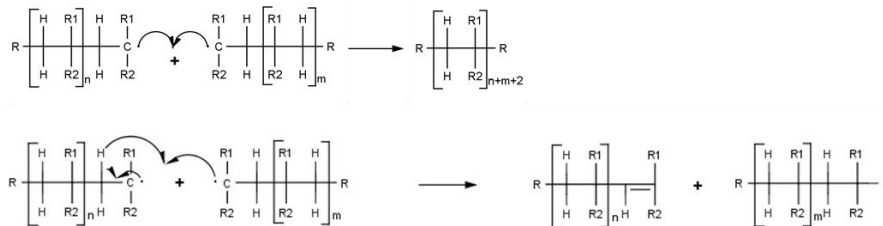


Figure 1.18 Mécanismes de terminaison par recombinaison (a) et par dismutation (b)

La masse molaire d'un polymère  $D_n$ , constitué de  $n$  unités de monomère d'une masse molaire  $MM$  est définie par :

$$M_{D_n} = n \text{ MM} \quad (\text{Eq 1.1})$$

Or, dans un milieu réactionnel existe une distribution de masses molaires. Cette distribution est caractérisée par des masses molaires moyennes en nombre  $M_n$  et en masse  $M_w$  et par l'indice de polymolécularité  $PDI$ .

$$M_n = \frac{\sum_{n=1}^{\infty} n \text{ MM} [D_n]}{\sum_{n=1}^{\infty} [D_n]} \quad (\text{Eq 1.2})$$

$$M_w = \frac{\sum_{n=1}^{\infty} n^2 \text{ MM}^2 [D_n]}{\sum_{n=1}^{\infty} n \text{ MM} [D_n]} \quad (\text{Eq 1.3})$$

$$PDI = M_w/M_n \quad (\text{Eq 1.4})$$

Le modèle cinétique formulé tel quel comprend une très grande quantité d'équations ; le nombre d'équation dépend du degré maximal de polymérisation du milieu.

Afin de le simplifier, deux hypothèses sont posées. La première est l'approximation de l'état quasi-stationnaire (AEQS) formulée sur le bilan des radicaux primaires,  $R$ . Le terme d'accumulation des radicaux au cours du temps est négligé car petit vis-à-vis des termes de création et de disparition des radicaux.

$$\frac{d[R]}{dt} \sim 0 \quad (\text{Eq 1.5})$$

$$2 f k_d [I] = k_i [M][R]$$

Une deuxième hypothèse est l'approximation des longues chaînes (ACL). On considère que les chaînes formées sont assez longues pour pouvoir négliger la consommation du monomère par des processus autres que ceux de propagation. La vitesse de consommation c'est-à-dire la vitesse de polymérisation est égale alors à :

$$r_M = -(k_p + k_{fm})[M] \sum_{m=1}^{\infty} [P_m] - k_i [M] [R] \quad (\text{Eq 1.6})$$

$$r_M \sim -k_p \cdot [M] \cdot \sum_{m=1}^{\infty} [P_m]$$

De plus, afin de diminuer drastiquement le nombre d'équations à résoudre, nous avons utilisé la méthode des moments. Elle recourt à une représentation statistique des distributions des propriétés du polymère comme formalisé par Ray (Ray 1972) afin de réduire le nombre d'équations à résoudre. On définit un moment d'ordre  $k$  sur les macro-radicaux  $\lambda_k$ , et sur les chaînes mortes  $\mu_k$  comme suivant :

$$\lambda_k = \sum_{n=1}^{\infty} n^k P_n \quad (\text{Eq 1.7})$$

$$\mu_k = \sum_{n=1}^{\infty} n^k D_n \quad (\text{Eq 1.8})$$

$\lambda_0$  correspond au nombre de macro-radicaux du milieu et  $\mu_0$  au nombre de chaînes mortes.

La résolution du système d'équation est détaillée en Annexe A pour le mécanisme correspondant au cas d'homopolymérisation étudié au Chapitre 2.

### 1.3.2.1.ii Copolymérisation

Dans une copolymérisation radicalaire, la composition du copolymère statistique dépend de l'étape de propagation. Le modèle cinétique terminal considère que la vitesse de réaction pour chaque étape dépend du monomère et de la dernière unité du macro-radical susceptible de réagir. Ainsi, pour l'étape de propagation, 4 réactions différentes sont distinguées.





On définit alors les rapports de réactivité tel que :

$$r_1 = k_{p11}/k_{p12} \quad (\text{Eq 1.13})$$

$$r_2 = k_{p22}/k_{p21} \quad (\text{Eq 1.14})$$

### 1.3.2.1.iii Température

Les réactions de polymérisation radicalaires sont exothermiques. Les chaleurs de réaction pour l'homopolymérisation et la copolymérisation ramenées à une mole de double liaison sont :

$$\Delta_r H_{\text{homo}} = 77.3 \text{ kJ. mol}^{-1} \quad (\text{Eq 1.15})$$

$$\Delta_r H_{\text{copo}} = 94.14 \text{ kJ. mol}^{-1} \quad (\text{Eq 1.16})$$

Les valeurs de l'homopolymérisation sont disponibles dans la littérature (Scott and Peppas, 1997, données expérimentales Figure 12, exceptée la valeur à 36,3°C) et celles pour la copolymérisation sont fournies par Solvay.

Toutes les vitesses de réaction sont activées par la température en suivant une loi d'Arrhénius incluant une énergie d'activation  $E_x$  et un terme préexponentiel  $A_x$  pour une espèce  $x$ .

$$k_x = A_x \exp\left(-\frac{E_x}{RT}\right) \quad (\text{Eq 1.17})$$

Des valeurs types issues de la littérature sont proposées Tableau 1.5. On peut noter que l'énergie d'activation est plus importante pour la vitesse d'amorçage. C'est donc la vitesse d'amorçage qui est la plus impactée par l'augmentation de température.

Tableau 1.5 Ordre de grandeur des constantes cinétiques pour les polymérisations radicalaires (Biesenberger, 1983)

Constantes de vitesse	Énergie d'activation
$k_d \sim 10^{-5} \text{ s}^{-1}$	$E_d \sim 120 \text{ kJ. mol}^{-1}$
$k_p \sim 10^4 \text{ l. mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$E_p \sim 20 \text{ kJ. mol}^{-1}$
$k_t \sim 10^8 \text{ l. mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$E_t \sim 10 \text{ kJ. mol}^{-1}$

### 1.3.2.1.iv Inhibition

La réaction de polymérisation est inhibée lorsque les radicaux formés réagissent avec des espèces du milieu produisant des radicaux très peu réactifs qui sont incapables de donner lieu à tout phénomène de propagation. En polymérisation en solution, l'oxygène dissous dans l'eau et les stabilisants contenus dans les monomères commerciaux tels que la méthyl-hydroquinone sont les principales sources d'inhibition car ils forment avec les radicaux primaires des radicaux stabilisés et donc inactifs. Cela se traduit par un retard au démarrage de la réaction de polymérisation.



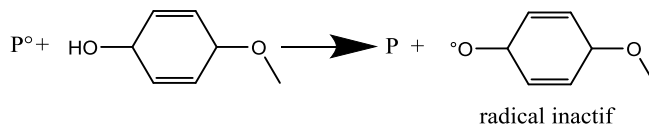


Figure 1.19 Mécanisme d'inhibition par la méthyl-hydroquinone (MeHQ)

### 1.3.2.1.v Effet de gel

L'effet de gel, aussi appelé effet Trommsdorff se caractérise par une auto accélération de la réaction de polymérisation due à une diminution de la mobilité des longues chaînes de polymère (O'neil et al., 1998). Elle se produit lors des polymérisations radicalaires pour de hautes concentrations. Lorsque le milieu réactionnel atteint une certaine viscosité, la vitesse de terminaison diminue car cette réaction fait intervenir deux macro-radicaux dont la diffusion est ralentie. Dans le même temps, la vitesse de propagation est moins impactée car la diffusion des monomères ne change pas ou beaucoup moins. La vitesse de polymérisation dépend alors de la concentration en polymère et de sa masse molaire (Achilias, 2007; Tulig and Tirrell, 1981; Chiu et al., 1983; Srinivas et al., 1996; O'Neil and Torkelson, 1999; O'neil et al., 1998; García et al., 2002). La conversion et la viscosité croissent très rapidement d'où un phénomène d'emballlement. Il a été particulièrement étudié pour le polyméthacrylate de méthyle.

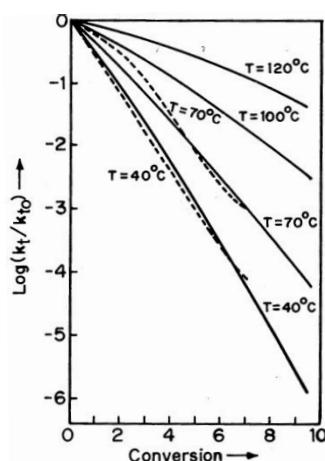


Figure 1.20 Diminution de la vitesse de terminaison en fonction de la conversion pour le polyméthacrylate de méthyle (Schork et al., 1993)

Du point de vue procédé, ce phénomène doit être bien contrôlé car il peut poser des difficultés dans la phase d'extrapolation d'échelle et peut provoquer des instabilités dans le procédé, avec des conversions et des propriétés du polymère qui peuvent osciller en réacteur continu. Dans un réacteur parfaitement agité continu, cela peut se traduire par des variations de la conversion (Figure 1.21). Dans ce procédé de polymérisation du méthacrylate de méthyle, il existe plusieurs points de fonctionnement pour un temps de séjour donné selon que l'effet de gel se produise ou non. Le procédé peut être opéré de façon stable sur un point de fonctionnement ou osciller d'un point à l'autre. Cela a un impact sur la conversion, les masses molaires et leur distribution. La conduite et le contrôle de ce type de procédés est difficile. De plus, même si l'effet de gel peut se produire en réacteur isotherme, des points chauds voire un emballement thermique ne sont pas à exclure (Cioffi et al., 2001a; Janssen, 1998; Schork et al., 1993). En extrusion réactive, cela peut se traduire par des variations de débit en sortie

d'extrudeuse avec des variations de pression et remplissage de l'extrudeuse (Janssen, 1998).

Selon le procédé considéré, les conséquences de l'effet de gel peuvent varier mais l'instabilité des procédés est un des principaux problèmes. Lorsque c'est possible, les procédés sont développés dans des fenêtres opératoires stables et sans effet de gel au dépend de leurs efficacités.

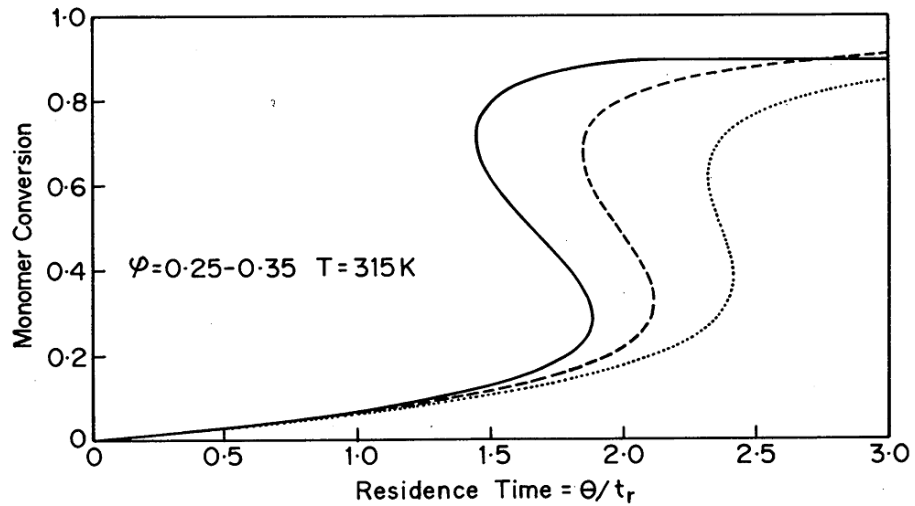


Figure 1.21 Impact de l'effet de gel sur la conversion dans un réacteur parfaitement agité en continu. Réaction de polymérisation pour différentes dilutions. (Schork et al., 1993)

## 1. 4. Démarche d'intensification

### 1.4.1. Choix de la technologie pour le passage au continu

Les procédés pour la production de polymères en solution sont majoritairement discontinus et recourent à la cuve agitée (batch ou semi-batch). La production, de petits à moyens volumes, est effectuée dans des ateliers multi-produit.

Ce mode de production flexible comprend cependant certains désavantages. Comme les réactions concernées sont exothermiques et pour certaines peuvent conduire à des milieux visqueux, les conditions opératoires sont souvent diluées (20% en masse pour le copolymère étudié). Il en résulte des cycles de production longs. De plus, des variations de qualité peuvent être observées d'un lot à l'autre, dues à des qualités différentes des réactifs mais aussi des variabilités au cours du procédé. L'injection d'amorceur en un point du réacteur peut être source de variations dans le procédé. De plus, une certaine inhomogénéité en concentrations, température est possible aux vues des dimensions des cuves ce qui se répercute sur les propriétés finales du polymère.

L'utilisation d'un réacteur intensifié permettrait d'obtenir des conditions opératoires mieux contrôlées. L'amélioration du transfert de chaleur permettrait d'augmenter la productivité du procédé tout en garantissant le contrôle de la température. Enfin, l'amélioration du mélange réalisé dans les mélangeurs statiques assurerait une homogénéité du milieu réactionnel mais aussi un bon mélange de l'amorceur avec les monomères en début de réaction. La qualité du polymère devrait alors être contrôlée.

La production de polymères en solution dans l'usine F3Factory pourrait se découper en plusieurs modules correspondant à différentes étapes du procédé. Le premier module, relié à la colonne vertébrale de l'atelier permet le préchauffage des monomères, l'injection de l'amorceur et la réaction de polymérisation. Puis la seconde étape consistant en la réduction de la quantité de monomères résiduels serait composée par un ou plusieurs modules pour effectuer des injections secondaires et augmenter le temps de séjour. Dans une troisième étape, des traitements post-réactions peuvent être faits tel que l'ajustement du pH, de la force ionique, l'ajout d'autres constituants liés aux applications en aval. Nous avons choisi de nous focaliser sur la première étape qui est celle de la réaction de polymérisation en elle-même.

Un outil commun de production a été défini selon les exigences des deux cas d'étude du sous-projet Europoly. Le réacteur devait s'adapter aux deux scénarios envisagés et avoir un caractère intensifié en termes de mélange et de transfert de chaleur. Pour pouvoir entrer en compétition avec le batch, ce procédé multi-produit devait atteindre une productivité supérieure au batch et permettre de contrôler les propriétés finales du polymère. Pour cela, un réacteur tubulaire avec mélangeurs statiques a été choisi comme principale composante du procédé en continu. Les mélangeurs statiques permettent d'obtenir un très bon mélange avec une dispersion axiale limitée ; le transfert de chaleur est aussi amélioré par rapport au batch. De plus, la gamme moyenne de temps de séjour dans ce type de réacteur est d'une dizaine de minutes à 1 heure ce qui correspond aux cas d'étude choisis. Des applications

industrielles ont été déjà développées pour d'autres types de polymérisation et effectuer cela sur des réactions visqueuses paraît faisable contrairement aux microréacteurs.

## 1.4.2. Leviers d'intensification et verrous

### 1.4.2.1. Cinétique

Notre démarche d'intensification passe par l'augmentation de la productivité du procédé. En d'autres termes, nous voulons accélérer la vitesse de polymérisation (vitesse de propagation) tout en gardant le contrôle des masses molaires moyennes et de la polymolécularité (répondant à des propriétés d'usage).

Plusieurs leviers sont à notre disposition et trois ont été étudiés particulièrement : les concentrations en monomère(s), amorceurs et la température. La vitesse de polymérisation peut être augmentée avec l'augmentation de la concentration en monomère. Cela se traduit par une augmentation de la longueur de chaîne instantanée et donc des masses molaires moyennes. L'augmentation de la concentration en amorceur augmente la vitesse de réaction tout en réduisant les masses molaires. Quant à la température, elle permet d'augmenter toutes les constantes de vitesses suivant une relation d'Arrhénius avec énergie d'activation correspondante. Celle de la vitesse de décomposition de l'amorceur,  $k_d$  étant la plus grande, l'élévation de température augmente la vitesse de polymérisation et fait diminuer les masses molaires moyennes.

Pour souligner l'impact des concentrations en amorceurs et monomère(s), un schéma cinétique simplifié est proposé. Le bilan sur les macro-radicaux peut s'écrire :

$$\frac{d(\sum_{n=1}^{\infty} [P_n])}{dt} = 2 f k_d [I] - 2 (k_{tc} + k_{td}) \sum_{n=1}^{\infty} [P_n]^2 \quad (\text{Eq 1.18})$$

En formulant l'AEQS sur les macro-radicaux, on obtient :

$$\sum_{n=1}^{\infty} [P_n] = \sqrt{\frac{f k_d [I]}{k_{tc} + k_{td}}} \quad (\text{Eq 1.19})$$

En négligeant la réaction de transfert, la vitesse de propagation devient :

$$r_p = k_p [M] \sqrt{\frac{f k_d [I]}{k_{tc} + k_{td}}} \quad (\text{Eq 1.20})$$

La longueur de chaîne cinétique instantanée  $\alpha$  est définie comme le rapport entre vitesse de propagation et vitesse de formation de nouveaux radicaux (via l'amorçage et les éventuelles réactions de transfert). Dans notre cas, elle s'écrit :

$$\alpha = \frac{0,5 k_p [M]}{\sqrt{f \cdot k_d \cdot k_t \cdot [I]}} \quad (\text{Eq 1.21})$$

La masse molaire instantanée est  $M_{n_i} = \alpha MM$  ou  $M_{n_i} = 2 \alpha MM$  selon le type de terminaison, dismutation ou recombinaison.

On en déduit l'influence des concentrations sur la vitesse de propagation et sur la masse molaire instantanée :

$$r_p \propto [M], \sqrt{[I]} \quad (\text{Eq 1.22})$$

$$M_{ni} \propto [M], \frac{1}{\sqrt{[I]}} \quad (\text{Eq 1.23})$$

Nous avons donc plusieurs façons d'impacter la vitesse de réaction soit par la concentration en monomères soit par l'augmentation du nombre de radicaux dans le milieu ; celle-ci est obtenue en jouant sur la concentration en amorceur ou sur la température. Mais cela doit être modulé en fonction des masses molaires moyennes.

Dans notre projet, l'augmentation de la concentration en monomères paraît incontournable pour pouvoir conserver des hautes masses molaires. La modélisation est un outil utile pour trouver un point optimum entre les conditions expérimentales et les spécifications du polymère.

### 1.4.2.2. Procédé

La réaction de polymérisation dépend non seulement de la cinétique mais aussi des conditions opératoires du procédé.

Ainsi, la distribution du temps de séjour, la qualité du mélange, et l'évolution de la température ont une influence sur la productivité du réacteur et sur les propriétés du polymère (Biesenberger, 1983; Thoenes, 1994).

La distribution des temps de séjour et le mélange résultant du choix de la technologie peuvent avoir une influence importante sur l'indice de polymolécularité. Si l'on travaille dans un réacteur agité continu parfaitement agité (m-CSTR), où les concentrations de chaque espèce sont uniformes, l'indice de polymolécularité reste constant en régime stable et est égal à 2 dans le cas d'une terminaison purement de type dismutation et à 1,5 pour une terminaison par combinaison (Figure 1.22). Si les deux types de terminaison ont lieu alors sa valeur est située entre 1.5 et 2. Si le réacteur est de type batch ou piston parfait (PFR), l'indice de polymolécularité augmente avec la conversion car le rapport propagation/initiation varie avec la consommation du monomère et de l'amorceur.

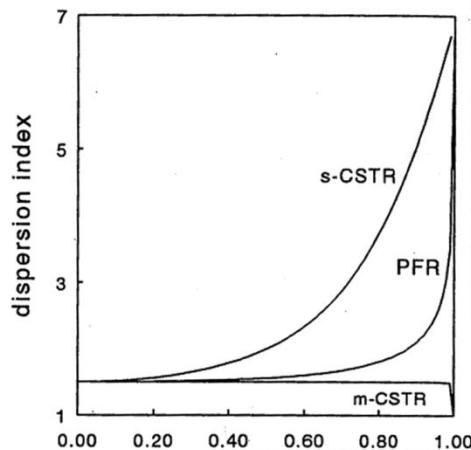


Figure 1.22 Evolution de l'indice de polymolécularité en fonction de la conversion pour 3 réacteurs : réacteur continu parfaitement agité ( m-CSTR), réacteur piston (PFR) et réacteur continu parfaitement ségrégué (s-CSTR) (Thoenes, 1994)

Cela induit la production de chaînes différentes avec l'avancement de la réaction. La polymolécularité sera donc toujours plus élevée qu'en réacteur parfaitement agité (Biesenberger, 1983; Thoenes, 1994).

Si maintenant le mélange est imparfait dans le réacteur agité en continu, cas du réacteur ségrégué (s-CSTR), la polymolécularité augmente. Plus le mélange est dégradé, plus la polymolécularité augmente et est d'autant plus importante que le temps de séjour est long. Dans un réacteur en continu pour la polymérisation en solution du styrène, il a été ainsi démontré que plus l'agitation est rapide, plus le mélange est bon, plus l'indice de polymolécularité diminue (Figure 1.23) (Villiermaux, 1991; Zhang and Ray, 1997). Il en est de même pour le réacteur piston. Si celui-ci a un comportement s'éloignant de l'idéalité, avec par exemple une dispersion axiale importante, la polymolécularité sera plus importante.

Le micro-mélange joue aussi un rôle important dans les réactions de polymérisation lorsque les temps de mélange et de réaction sont du même ordre de grandeur. Le mélange entre monomères et amorceur doit être fait de façon intime afin d'éviter la formation de gradient de concentrations dans le réacteur. Un mauvais mélange conduirait aussi à l'élargissement de la distribution des masses molaires. L'efficacité de l'amorceur est aussi relié au micro-mélange car une concentration en amorceur plus grande que désirée en certaines zones du réacteur entraîne la formation de nombreux radicaux qui se combinent entre eux (Blavier and Villiermaux, 1984; Thoenes, 1994). Le micro-mélange est aussi important lorsque les réactions sont limitées par la diffusion. Lorsque la viscosité augmente au cours de la polymérisation, les phénomènes de diffusion peuvent devenir de plus en plus importants si le mélange n'est pas suffisant. Le cas extrême est l'effet de gel où la diffusion contrôle la réaction. Améliorer le mélange peut limiter l'effet de gel ou tout du moins le retarder.

La température, en augmentant la vitesse de réaction, agrandit le risque de dérive des différentes propriétés du polymère. La formation d'un point chaud augmente la polymolécularité tout en diminuant le degré de polymérisation moyen par rapport à un profil isotherme. Dans une copolymérisation, les rapports de réactivité peuvent changer avec la température et être à l'origine d'une dérive de la composition du polymère (Biesenberger, 1983). La température, en accélérant toutes les cinétiques, accentue les effets d'un potentiel mauvais mélange

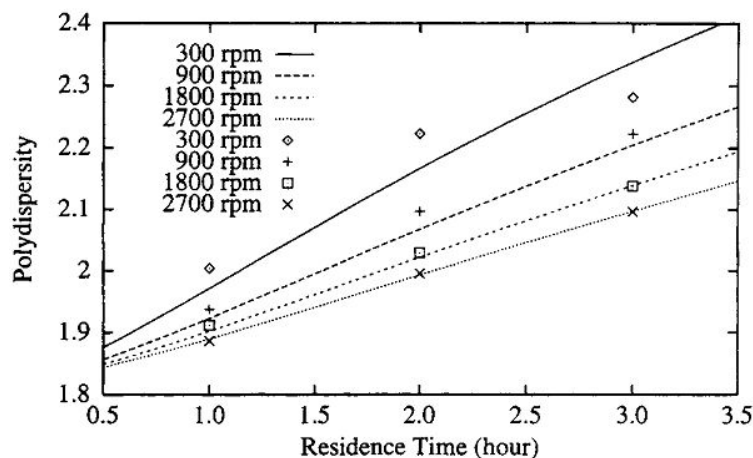


Figure 1.23 Impact du mélange sur l'indice de polymolécularité dans une réaction de polymérisation du styrène en réacteur agité continu imparfaitement mélangé (Zhang and Ray, 1997)

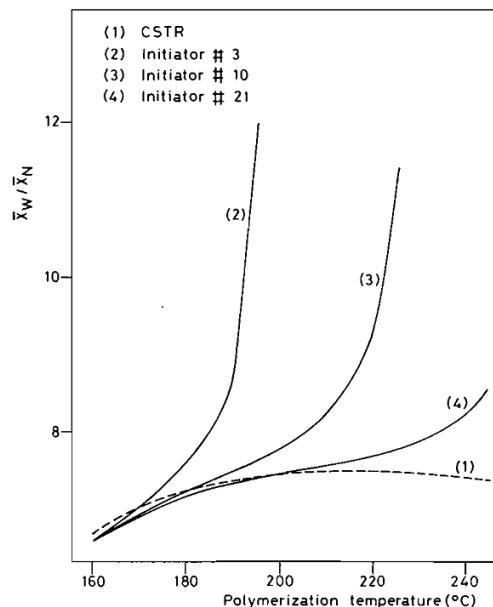


Figure 1.24 Polymolécularité en fonction de la température pour différents amorceurs comparé à un réacteur parfaitement (Marini and Georgakis, 1984)

Marini (Marini and Georgakis, 1984) a montré que dans un réacteur agité continu mais non idéal, l'augmentation de la température impacte beaucoup la polymolécularité mais seulement à haute température. Ceci dépend du type d'amorceur et donc de son énergie d'activation. La décomposition rapide de l'amorceur implique une accélération de la réaction de polymérisation et l'élargissement de la distribution des masses molaires.

### 1.4.2.3. Limitations

Des limitations sont à considérer par rapport à ces leviers d'intensification. D'abord, l'accélération de la cinétique signifie une agumentation de la puissance thermique à évacuer, les réactions de polymérisation étant exothermique. Un transfert de chaleur important doit être réalisé pour éviter la formation de points chauds, risquant de dégrader la qualité du polymère et de créer des instabilités dans le procédé. Le transfert thermique doit être d'autant plus efficace que le milieu réactionnel est visqueux. Cette intensification peut se faire en fonction des possibilités d'échange thermique du réacteur choisi.

Une deuxième limitation à prévoir est l'augmentation de la viscosité accompagnant l'augmentation de la concentration en monomère et l'augmentation des masses molaires moyennes. La perte de charge résultante sera limitée par les caractéristiques techniques du réacteur continu.

La troisième limitation potentielle est l'apparition d'un effet de gel en milieu concentré. Cela pourrait créer des instabilités voire être à l'origine d'un emballement thermique ou du bouchage du réacteur continu.

Les limitations à considérer a priori sont soit liées à des limites technologiques (transfert de chaleur, perte de charge) soit à des fenêtres opératoires où le procédé est stable et sûr, notamment du point de vue thermique.

## 1. 5. Conclusion

L'intensification des procédés est une démarche applicable aux procédés de polymérisation. En effet, l'amélioration du mélange et des transferts de chaleurs par les technologies intensifiées permettent de mieux maîtriser la conduite de ces procédés. Les risques d'emballement thermique sont plus limités et le contrôle global de la température est mieux assuré. De même, un bon mélange et un temps de séjour défini permettent d'obtenir une meilleure homogénéité dans le milieu réactionnel. *In fine*, la qualité du polymère et sa distribution de masse molaire peuvent être contrôlées de façon plus fine.

Cependant, plusieurs freins semblent subsister. Le dépôt de polymère pouvant entraîner le bouchage du réacteur semble être une problématique que l'on retrouve quelle que soit la technologie utilisée. De plus, peu de procédés ont finalement été intensifiés car le réacteur batch reste encore la référence notamment grâce à sa flexibilité.

Plusieurs technologies intensifiées ont été décrites : le réacteur tubulaire avec mélangeurs statiques nous est apparu comme la meilleure option dans le cadre du projet F3Factory. Ce réacteur devait être flexible pour pouvoir s'adapter à différents procédés de polymérisation, il devait aussi être opéré pour des milieux visqueux et présenter des temps de séjour de plusieurs dizaines de minutes étant donné les cinétiques des réactions choisies.

Les mécanismes réactionnels de la polymérisation radicalaire ont été développées ce qui nous a permis d'établir les leviers d'intensification et les limitations du procédé à priori. La cinétique mais aussi l'évolution de la viscosité nous sont apparues comme des données clés pour le développement du procédé intensifié. C'est pourquoi l'étude préliminaire s'est attachée à étudier ces points de façon détaillée. À cet effet, un montage original et à petite échelle a été conçu pour l'acquisition de telles données et les résultats de cette étude sont présentés dans le Chapitre 2.









# Chapitre 2.

## Homopolymérisation de l'acide acrylique : étude rhéocinétique

Ce chapitre présente les résultats publiés dans deux articles :

*A Promising Technique for In Situ Monitoring of Polymerization Reactions in Solution.* Chevrel, M.-C., Hoppe, S., Falk, L., Brun, N., Chapron, D., Bourson, P., Durand, A., 2012. *Rheo-Raman*. Ind. Eng. Chem. Res. 51, 16151–16156

*In situ monitoring of acrylic acid polymerization in aqueous solution using rheo-Raman technique. Experimental investigation and theoretical modelling.* Chevrel, M.-C., Brun, N., Hoppe, S., Meimaroglou, D., Falk, L., Chapron, D., Bourson, P., Durand, A., 2014. *Chem. Eng. Sci.* 106, 242–252.

La modélisation cinétique présentée dans ce chapitre a été principalement développée par Dimitrios Meimaroglou, Maître de Conférence de l'équipe GP2 au LRGP.

L'implantation de la spectroscopie Raman est issue d'une collaboration avec M. Bourson, Professeur et M. Chapron, Maître de Conférence du laboratoire LMOPS de Metz.

### 2. 1. Introduction

Le chapitre 1 nous a permis de dégager les principaux leviers d'intensification qui sont à notre disposition ainsi que les limitations potentielles.

Dans ce chapitre, nous nous sommes appliqués à faire de l'acquisition, à petite échelle, des données nécessaires à notre démarche d'intensification et au passage à un procédé continu. L'homopolymérisation de l'acide acrylique non ionisé a été notre cas d'étude pour ce chapitre.

La cinétique de consommation du monomère et la relation entre, quantité et caractéristiques du polymère produit, et viscosité sont apparues comme les données clés dans le cas d'étude choisi c'est-à-dire la polymérisation radicalaire en solution aqueuse conduisant à des macromolécules de hautes masses molaires

L'objectif ultime de cette étude est d'évaluer le potentiel d'intensification du procédé ainsi que l'impact sur les propriétés du polymère. Elle devra aussi indiquer les

possibles limitations du procédé en continu notamment en perte de charge et risque d'effet de gel.

Pour cela, un montage couplant rhéologie et spectroscopie Raman a été mis au point. Il permet d'acquérir *in-situ* l'évolution de la viscosité et de la conversion au cours d'une réaction de polymérisation dans une cuve mélangée assurant l'homogénéité du milieu réactionnel. Ce montage est novateur car peu de précédents ont été publiés. La cinétique de polymérisation a été relativement bien décrite dans la littérature de même que la rhéologie des solutions de polymères. Par contre, l'acquisition simultanée *in-situ* des deux informations a été peu rapportée.

Actuellement, plusieurs types de montages expérimentaux permettent d'acquérir en ligne la cinétique de polymérisation. Dans la littérature, la cinétique de polymérisation d'acide acrylique a été étudiée par DSC (Scott and Peppas, 1997), par RMN (Cutié et al., 1997), par PLP-SEC (Barth et al., 2012; Buback et al., 2007; Kuchta et al., 2000; Lacík et al., 2004; Lacik et al., 2003) par spectroscopie Raman (Lorber et al., 2010), par méthode ACOMP (Catalgil-Giz et al., 2004).

De toutes ces techniques, la PLP-SEC permet d'acquérir de façon la plus précise les cinétiques et mécanismes de polymérisation mais à une température relativement limitée (<40°C). Les premières méthodes citées sont effectuées sur des échantillons de taille modeste et non agitées alors que la méthode ACOMP (Automatic Continuous Online Monitoring of Polymerization reactions) et son pendant en réacteur millifluidique continu (Rosenfeld C. et al., 2007) s'efforcent de reproduire des conditions opératoires proches du procédé étudié.

Dans la littérature pour ce qui est des réactions de polymérisation, beaucoup moins d'articles concernent la viscosité et la rhéocinétique, l'étude couplée rhéologie et cinétique. L'intérêt est pourtant là et des modèles rhéocinétiques ont été développés à cet effet (Cioffi et al., 2004, 2002, 2001a, 2001b; Kulichikhin et al., 1997). Dans ce type d'étude, seule l'évolution des propriétés rhéologiques est mesurée alors que la cinétique en est déduite.

Finalement, deux publications seulement présentent une mesure couplée cinétique et rhéologie. Une étude de 2004 propose un suivi de réticulation sous UV par couplage proche infra-rouge et DMA (dynamic mechanical analysis) (Botella et al., 2004). Plus ancien, la polymérisation du méthacrylate de n-lauryle a été suivie par mesure de viscosité dans un rhéomètre avec une géométrie cône-plan complétée par un suivi cinétique recourant à la mesure de l'indice de réfraction (Kale and O'Driscoll, 1982).

Le montage expérimental couplant rhéologie et Raman est composé d'une géométrie de réacteur avec un agitateur en double-ruban et placé dans un rhéomètre assurant le chauffage du milieu réactionnel, son mélange et la mesure de viscosité. Les parois transparentes du réacteur permettent l'introduction d'un suivi par spectroscopie Raman bien adaptée au suivi de la consommation des doubles liaisons de l'acide acrylique. Nous avons nommé ce montage un rhéo-raman.

Ainsi, l'acquisition *in-situ* de la conversion et de la viscosité est réalisée. La géométrie choisie assure un écoulement similaire à des conditions industrielles avec un mélange effectif du milieu réactionnel. La conception du montage en fait un outil facile d'utilisation dans lequel plusieurs réactions peuvent être réalisées en une seule journée.

Ce chapitre présente le montage et sa calibration puis le suivi de réaction dans diverses conditions expérimentales. En parallèle, un modèle rhéocinétique décrivant les résultats des mesures expérimentales est proposé à faible concentration en acide acrylique (jusqu'à 15% massique). Un dernier paragraphe présente des expériences à plus fortes concentrations initiales en monomère où l'effet de gel se manifeste.

## 2. 2. Matériel et méthodes

### 2.2.1. Montage couplant rhéo-réacteur et spectromètre Raman (Annexe K)

Le montage est composé d'un réacteur de petit volume (15 ml) dans lequel la réaction de polymérisation est réalisée. Cette géométrie est placée dans un rhéomètre où une analyse en ligne Raman est mise en place.

Le rhéomètre à vitesse imposée est un Ares G2 de TA Instruments. La géométrie a été développée en interne au laboratoire et consiste en une cuve avec des parois en quartz et un mobile d'agitation en double-hélice. On parle de rhéo-réacteur (Choplin et al., 2010). La rotation de la cuve à une vitesse imposée assure la contrainte mécanique et le mélange du milieu réactionnel tandis que la mesure du couple est effectuée sur le mobile d'agitation fixe. La température du réacteur est contrôlée par le four convectif du rhéomètre alimenté en continu en azote. La température du réacteur est mesurée par une sonde de type Pt100 localisée sur le fond de la cuve et est assimilée à la température du milieu réactionnel. Celle-ci est considérée comme homogène que ce soit en termes de température ou de concentration. Cette hypothèse est justifiée par le faible volume de réaction, l'efficacité du mélange et du chauffage de la cuve.

Une sonde Raman non-contact équipée d'un système optique avec focale (4 cm) a été utilisée pour réaliser la mesure spectroscopique à distance à travers la fenêtre du four et la paroi du réacteur. Le spectromètre Raman est un RXN1 de Kaiser Optical avec fibre optique et résolution spectrale de  $1,5 \text{ cm}^{-1}$ . La longueur d'onde excitatrice était de 532 nm pour une puissance laser de 100 mW.

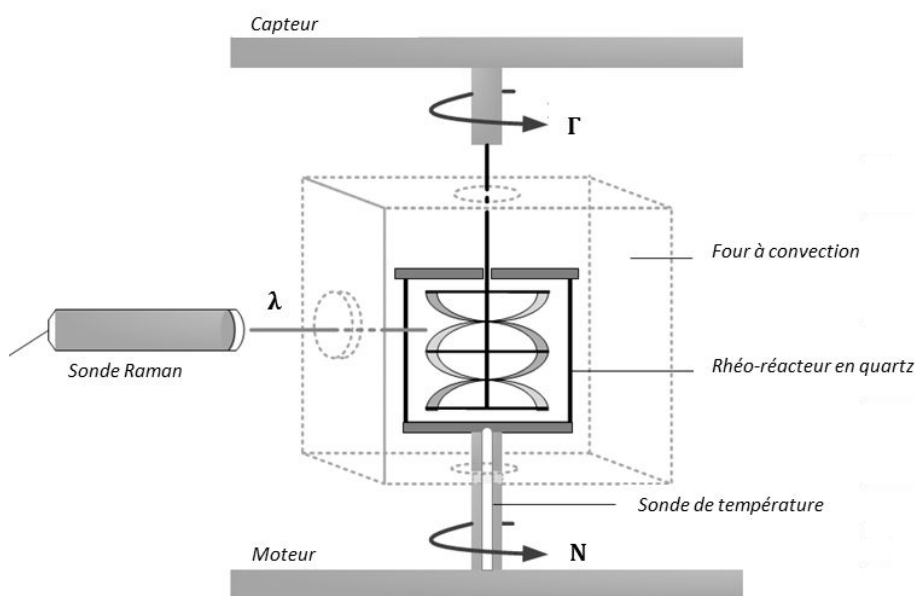


Figure 2.1 Schéma du montage couplant rhéologie et spectroscopie Raman

### 2.2.2. Rhéo-réacteur

La plupart des solutions de polymères sont rhéo-fluidifiantes voire non-newtoniennes. Leur viscosité dépend largement du régime de concentration dans lesquelles elles se trouvent. Pour des concentrations faibles, les solutions de polymères sont généralement newtoniennes. Dans des milieux plus concentrés, la viscosité change en fonction de la contrainte appliquée, les chaînes se désenchevêtrent : c'est à l'origine du phénomène de rhéofluidification.

Le rhéomètre permet d'accéder à la viscosité dynamique. Il s'agit de la viscosité qui caractérise la résistance à l'écoulement d'un fluide soumis à une contrainte. Elle est définie par la loi de Newton :

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (\text{Eq 2.1})$$

$\tau$ , contrainte appliquée en Pa

$\dot{\gamma}$ , gradient de déformation ou vitesse de cisaillement en  $s^{-1}$

$\eta$ , viscosité dynamique en Pa.s

Le rhéo-réacteur composé d'une cuve cylindrique et d'un mobile d'agitation en double-ruban a été calibré en recourant à l'analogie de Couette (Aït-Kadi A. et al., 2002; Choplin et al., 2010). La contrainte réalisée par le mobile et le couple résultant est équivalent à une géométrie de Couette avec un diamètre interne virtuel (Figure 2.2). Une calibration de la géométrie est alors possible en utilisant les équations relatives à la géométrie de Couette à partir de mesures sur des fluides Newtoniens de viscosité connue.

Dans une géométrie de Couette en régime laminaire, pour tout point ayant un rayon  $r$  situé dans l'entrefer ( $R_i < r < R_e$ ) le gradient de déformation est égal à :

$$\dot{\gamma}(r) = \frac{-4 \pi N \left(\frac{R_i}{r}\right)^{2/n}}{1 - \left(\frac{R_i}{R_e}\right)^{2/n}} \quad (\text{Eq 2.2})$$

avec  $N$  la vitesse angulaire de rotation du cylindre intérieur,  $n$  l'indice d'écoulement La contrainte est égale à :

$$\tau(r) = \frac{\Gamma}{2 \pi L r^2} \quad (\text{Eq 2.3})$$

avec  $\Gamma$ , le couple mesuré (N.m),  $L$ , la hauteur de la géométrie.

Dans un rhéo-réacteur, le rayon extérieur et la hauteur de la géométrie restent inchangées tandis que le rayon intérieur  $R_i$  équivalent doit être estimé. Pour cela, un étalonnage à partir d'un fluide Newtonien est nécessaire. On peut déduire la valeur de  $R_i$  de la relation suivante (pour  $n=1$ ) :

$$R_i = \frac{R_e}{1 + \frac{8 \pi^2 N \eta L R_e^2}{\Gamma}} \quad (\text{Eq 2.4})$$



L'équation 2.2 met en avant la dépendance de la déformation vis-à-vis de l'indice d'écoulement. Pour contourner cette difficulté, on fait intervenir un rayon intermédiaire  $r^*$  pour lequel la variation de  $n$  devient négligeable et sur lequel notre mesure de viscosité sera faite. Une fourchette de valeur d'indice d'écoulement est d'abord proposée ( $n_1 < n < n_2$ ). Puis  $r^*$  peut être estimé à partir de  $R_i$ .

$$r^* = \left( \frac{n_1 \left( \frac{R_e}{R_i} \right)^{\frac{2}{n}} - 1}{n_2 \left( \frac{R_e}{R_i} \right)^{\frac{2}{n}} - 1} R_e^{\frac{n_1}{n_2}} \right)^{\frac{1}{2/n_1 - 2/n_2}} \quad (\text{Eq 2.5})$$

Dans cette position  $r^*$ , la contrainte et la vitesse de cisaillement peuvent être alors reliés par des relations linéaires respectivement au couple mesuré  $\Gamma$  et à la vitesse de rotation imposée  $N$ .

$$K_{\tau(r^*)} = \frac{1}{2 \pi L r^{*2}} \quad (\text{Eq 2.6})$$

$$\tau(r^*) = K_{\tau(r^*)} \Gamma \quad (\text{Eq 2.7})$$

$$K_{\dot{\gamma}(r^*)} = \frac{4}{2 \pi L r^{*2}} \frac{\frac{4 \pi}{n} \left( \frac{R_e}{R_i} \right)^{2/n}}{\left( \frac{R_e}{R_i} \right)^{2/n} - 1} \quad (\text{Eq 2.8})$$

$$\dot{\gamma}(r^*) = K_{\dot{\gamma}(r^*)} N \quad (\text{Eq 2.9})$$

L'étalonnage a été effectué avec une solution de glycérine à différentes vitesse de cisaillement. La Figure 2.2 montre la bonne correspondance des valeurs mesurées entre les mesures effectuées en géométrie plan-plan et en géométrie rhéo-réacteur, une fois celle-ci étalonnée. On peut noter des mesures à cisaillement plus faible pour la seconde géométrie grâce à sa plus grande surface de mesure. La gamme de vitesse de cisaillement disponible est de 0,1 à 100  $s^{-1}$ .

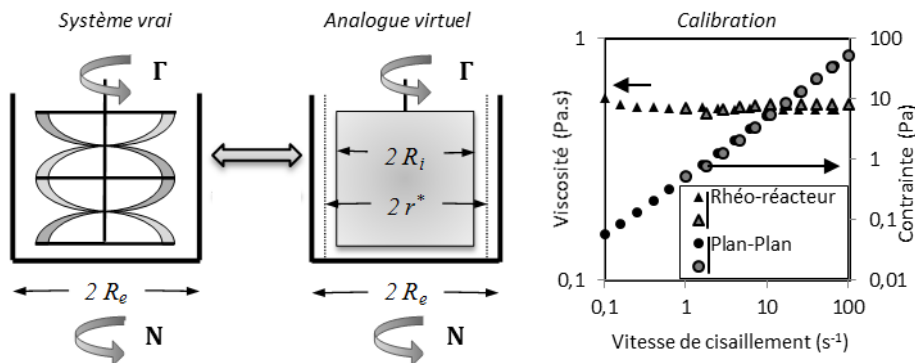


Figure 2.2 Analogie de Couette (Choplin et al., 2010) et rhéogrammes de la glycérine à 30°C selon la géométrie

### 2.2.3. Spectroscopie Raman

Dans notre étude, la spectroscopie Raman est utilisée pour le suivi de la conversion du monomère. Son utilisation est pertinente car les monomères et les polymères ont généralement un bon signal alors que l'eau, notre solvant a un signal faible. De plus, nous pouvons l'utiliser comme analyse hors ligne mais aussi en ligne ce qui est très intéressant dans le cas de procédés continus.

La spectroscopie Raman permet d'obtenir des informations sur la structure moléculaire et sur les propriétés d'une molécule de façon similaire à la spectroscopie infra-rouge. Elle en diffère dans le sens que l'excitation est produite à une seule longueur d'onde et que l'on analyse seulement les ondes diffusées à une longueur différente de celle de l'excitation. Seule une infime fraction des ondes réfléchies le sont à une fréquence différente de la fréquence d'excitation : c'est l'effet Raman. Cette différence permet de caractériser certaines propriétés du milieu tel que les liaisons chimiques et les conformations des molécules.

Cette technique spectroscopique connue depuis longtemps (découverte de l'effet Raman par Raman en 1928) connaît un essor depuis peu grâce à des progrès techniques. L'amélioration des filtres pour l'élimination de la diffusion Rayleigh, c'est-à-dire la fréquence d'émission a permis de réduire significativement le temps d'acquisition. Des lasers puissants et compacts, des fibres optiques pour une analyse *in-situ* et des détecteurs plus fiables sont dorénavant disponibles. Finalement la présence de fluorescence dans de nombreuses applications gênant l'analyse a pu être contournée en utilisant des lasers plus proches de l'infra-rouge à 785 et 1065  $\text{cm}^{-1}$  (Dhamelincourt et al., 1999; Fonseca et al., 2009)

La spectroscopie Raman a déjà été appliquée au suivi de polymérisation pour plusieurs monomères : styrène (Santos et al., 2004; Brun et al., 2013, 2014), acide acrylique (Dong et al., 1997; Lorber et al., 2010; Murli and Song, 2010; Tanaka et al., 1991), le méthacrylate de méthyle (Gulari et al., 1984), le chlorure de vinyle (Dorobantu Bodoc et al., 2012). Selon les cas cités, ce sont des polymérisations en solution, masse, en émulsion, ou en suspension. Souvent, la spectroscopie Raman est utilisée pour suivre la conversion avec l'ouverture de la double-liaison C=C des monomères. D'autres informations peuvent être obtenues comme la conformation des molécules avec la liaison hydrogène (Tsukida et al., 1997), la taille des particules de polymères pour les polymérisation en suspension (Santos et al., 2004).

#### 2.2.3.1. Effet Raman

Lorsque l'on soumet un échantillon à une radiation de longueur d'onde  $\lambda$ , une partie est réfléchi, une autre absorbée et une autre diffusée dans toutes les directions. La plus grande partie des photons diffusés se fait à la même fréquence  $\nu_0$ . Il s'agit du phénomène de diffusion élastique, dit diffusion de Rayleigh. Une infime fraction ( $<1 \cdot 10^{-6}$ ) est diffusée à une autre fréquence.

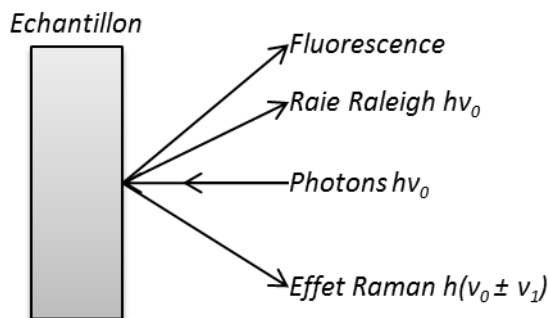


Figure 2.3 Phénomène de diffusion

La différence de longueur d'onde  $\nu_1$  est caractéristique d'une énergie vibrationnelle  $\nu_1$ . Si elle est négative, on parle de diffusion Raman-Stocks et si elle est positive, il s'agit de diffusion Raman anti-Stocks. En pratique, seule la première plus intense est utilisée. D'autre part, la grandeur de mesure est le nombre d'onde en  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\bar{\nu}_1$ .

$$\bar{\nu}_1 = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda} \quad (\text{Eq 2.10})$$

### 2.2.3.2. Matériel

Une collaboration avec le laboratoire Matériaux Optique Photonique et Systèmes de Metz, LMOPS EA 4423 nous a permis de travailler avec des appareils dédiés à l'acquisition en ligne performants en terme de définition ( $1,5 \text{ cm}^{-1}$ ) et de stabilité dans le temps. Il s'agit de la gamme RXN de Kaiser. Les longueurs d'onde utilisées sont 532 et 785nm ; différentes sondes sont disponibles en version plongeante ou équipées de lentilles pour un travail à distance. (Annexe K)



Figure 2.4 Spectromètre RXN1 Kaiser© et montage rhéo-raman

### 2.2.3.3. Suivi de réaction de polymérisation

L'homopolymérisation de l'acide acrylique peut être suivie en spectroscopie Raman. L'acide acrylique et son polymère ont des réponses fortes et distinctes en Raman (Figure 2.5). Deux parties du spectre sont riches en information à  $1600\text{-}1800 \text{ cm}^{-1}$  et  $2600\text{-}2800 \text{ cm}^{-1}$ . Pour l'acide acrylique, plusieurs pics résultent d'un mode de vibration de la double liaison C=C ( $1635, 1660 \text{ cm}^{-1}$ ).

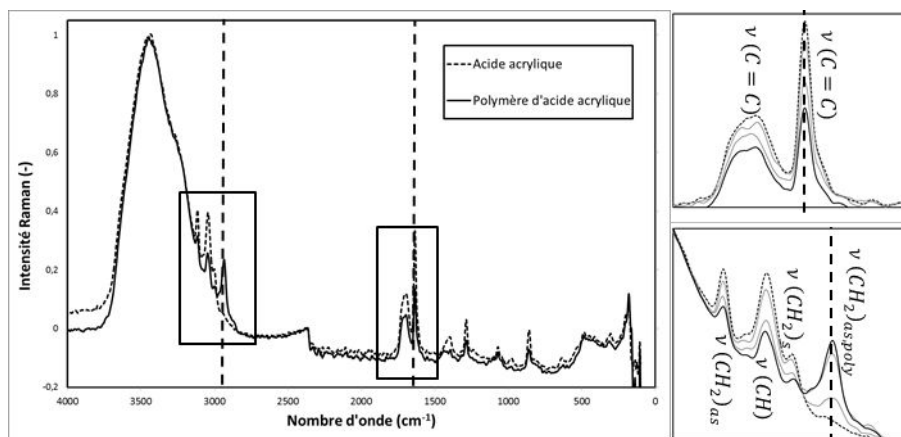


Figure 2.5 Spectre de l'acide acrylique et son polymère à 532 nm (Kaiser RXN1)

D'autres signaux correspondent à des modes de vibrations des liaisons  $\text{CH}_2$  et  $\text{CH}$  respectivement à 3112, 3041 et 2994  $\text{cm}^{-1}$  (Murli and Song, 2010). Le polymère a une vibration visible à 2935  $\text{cm}^{-1}$  qui correspond à un mode de vibration des liaisons  $\text{CH}$  (Walczak et al., 1996). Le signal du solvant eau (3000-3600  $\text{cm}^{-1}$ ) n'est pas gênant pour le suivi de réaction et est utilisé pour la normalisation du spectre.

En spectroscopie Raman, le suivi de la réaction de polymérisation se fait au travers de l'étape de propagation qui correspond à l'ouverture de la double liaison  $\text{C}=\text{C}$ . On effectue le suivi soit sur le pic à 1635  $\text{cm}^{-1}$  correspondant à un mode de vibration de la liaison  $\text{C}=\text{C}$  soit sur le pic à 2935  $\text{cm}^{-1}$  correspondant à un mode de vibration d'une liaison du polymère. Le suivi de l'un ou de l'autre donnent la même information (Figure 2.6). L'aire de ces deux pics est proportionnelle à l'avancement de la réaction. Nous avons vérifié la validité de cette affirmation par analyse RMN. La calibration Raman dans le cas de l'homopolymérisation se limite donc à une mesure d'aires de pics.

#### 2.2.4. Méthodes d'analyse ex-situ

Les résultats obtenus en rhéo-raman ont été comparés et complétés par des analyses hors ligne via des prélèvements d'échantillons. Les deux techniques employées sont la spectroscopie RMN et la chromatographie d'exclusion stérique (SEC).

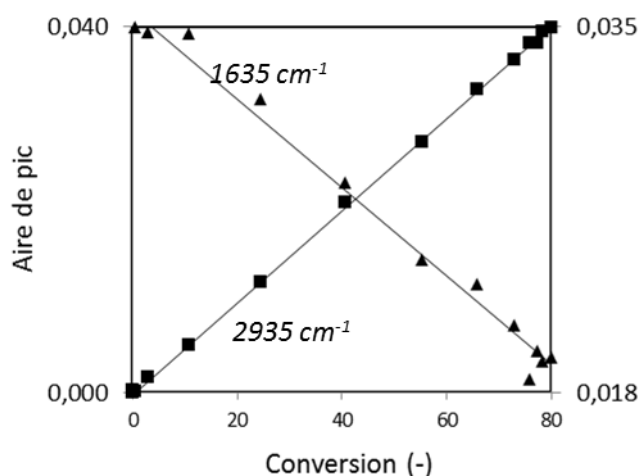


Figure 2.6 Évolution d'aires des pics à 1635 (monomère) et 2935  $\text{cm}^{-1}$  (polymère) lors d'une homopolymérisation

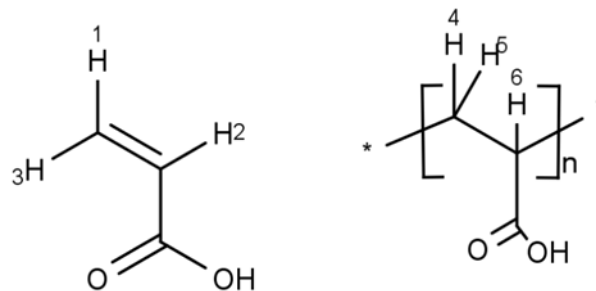


Figure 2.7 Formule développée de l'acide acrylique et de son homopolymère. Repérage des atomes visibles en RMN

### 2.2.4.1. RMN

La spectroscopie RMN permet d'obtenir le taux de conversion par comparaison des signaux des monomères et des polymères. Nous avons utilisé la RMN du proton avec un spectromètre Bruker à 300 MHz. L'échantillon de solution de polymère est dilué dans l'eau deutérée comme solvant et analysé tel quel sans plus de purification. Le signal de l'eau ne couvre pas les pics d'intérêt. Les pics du spectre RMN ont pu être attribués aux différents protons des espèces (Figure 2.7 ; ANNEXE C). Ils sont largement déblindés autour de la liaison C=C dans les monomères (6 à 6,5 ppm). Après ouverture de la double liaison, leur déblindage est bien plus faible. Leur déplacement est alors de 1,5 à 3 ppm.

L'intégration de chaque groupement de pics est réalisé ( $I_1$  : [6: 6,5] ppm et  $I_2$  : [1,5 : 3] ppm) Il est possible de calculer une concentration relative entre les différentes espèces et d'en déduire la conversion.

Dans le cas de l'homopolymérisation, on accède à la conversion par le calcul suivant :

$$X = \frac{I_2}{I_1 + I_2} \quad (\text{Eq 2.11})$$

### 2.2.4.2. Chromatographie d'exclusion stérique (SEC)

La chromatographie d'exclusion stérique permet de mesurer la distribution des masses molaires. Deux détecteurs sont utilisés afin d'obtenir directement la distribution de masses molaires, sans phase de calibration nécessaire. Il s'agit du couplage réfractomètre / diffusion de lumière. Le réfractomètre permet d'accéder à la concentration massique de l'échantillon analysé. Un seul paramètre doit être préalablement déterminé qui est l'incrément d'indice de réfraction,  $\partial n / \partial c$ . La diffusion de lumière est effectuée par un MALLS (Multi-Angle-Laser Light Scattering) qui fournit directement la masse molaire moyenne en masse des différentes fractions éluées. Avec ces données, les distributions de masse molaire et les masses molaires moyennes sont obtenues.

Pour les deux systèmes utilisés, une phase mobile avec une force ionique élevée a été utilisée en raison du caractère polyanion et polyampholyte respectivement de l'homopolymère et du copolymère. Les conditions expérimentales utilisées pour les deux systèmes sont détaillées Tableau 2.1.

Tableau 2.1 Conditions d'analyse SEC pour l'homopolymère d'acide acrylique

Phase mobile	Colonnes	Débit	Détecteurs	$\frac{\partial n}{\partial c}$ (L.g <sup>-1</sup> )
100 % eau NaNO <sub>3</sub> 0,5M 100 ppm NaN <sub>3</sub>	Shodex OHpak SB 806M HQ (3 colonnes 30 cm)	0,7 ml/min	Réfractomètre MALLS	0.134

### 2.2.5. Suivi de réactions en rhéo-raman

Le monomère est utilisé sans purification supplémentaire. L'amorceur, le persulfate de sodium, est préalablement dissous dans une solution mère. Puis les quantités nécessaires des réactifs sont mélangées dans une solution aqueuse. La solution est inertée par barbotage d'azote avant son introduction dans le rhéo-raman. Après fermeture du four et mise en place de l'acquisition Raman, la rotation de la géométrie est effectuée à vitesse constante. Le four à convection d'azote assure la régulation du milieu réactionnel à une température de consigne ; celle-ci est atteinte en moins d'une minute. Les acquisitions du rhéomètre et du spectromètre sont effectuées tout au long de la réaction. Une fois la réaction terminée, la rotation est stoppée ; le milieu réactionnel est stabilisé par ajout d'hydroquinone. Un échantillon peut être prélevé et un rhéogramme peut être acquis à température du procédé tout en garantissant la non-évolution de l'échantillon. Les échantillons prélevés ont été analysés en RMN et SEC.

La calibration Raman a été validée par les analyses RMN (Figure 2.8). De plus, il a été vérifié que la vitesse de rotation de la géométrie n'influçait en rien le signal Raman (intensité, position des pics). Finalement, des expériences de répétition ont montré que nos expériences sont reproductibles à l'exception du temps d'induction dû à la présence d'inhibiteurs dans le monomère. Il est systématiquement retiré des données présentées ci-après.

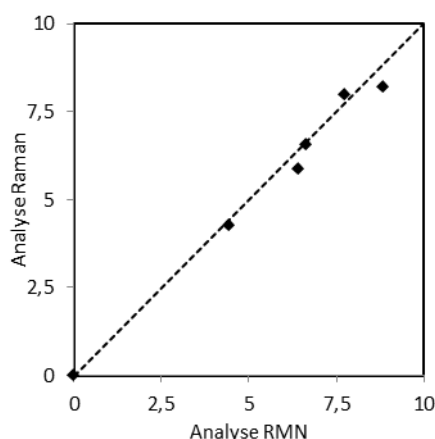
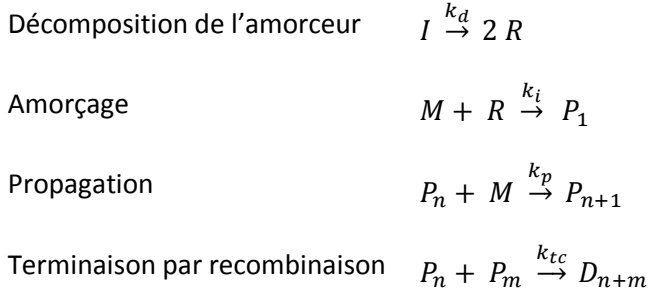


Figure 2.8 Concentration en polymère en % massique pour des échantillons issus de suivis de polymérisation. Comparaison des valeurs issues des analyses RMN et Raman.

## 2.3. Modèle rhéocinétique

Le modèle cinétique adopté est le suivant. La recombinaison est considérée comme le mécanisme principal de terminaison et le transfert au monomère est négligé (Minari et al., 2011).



Plusieurs hypothèses sont formulées telles que l'irréversibilité des réactions, l'indépendance des constantes de vitesse vis-à-vis des concentrations en réactifs et de la longueur de chaînes des polymères, le mélange parfait du réacteur batch et la densité constante. La méthode des moments a été utilisée pour résoudre ce système d'équations (ANNEXE A).

Chaque paramètre cinétique est dépendant de la température et est composé d'un facteur pré-exponentiel et d'un terme contenant une énergie d'activation.

$$k_x = k_{x0} e^{-E_x/RT} \quad (\text{Eq 2.12})$$

La dépendance de la viscosité à très faible vitesse de cisaillement,  $\eta_0$ , est décrite par une loi de puissance par rapport à la concentration en polymère,  $C_p$ , et la masse molaire moyenne en masse,  $M_w$  comme cela a été déjà présenté dans la littérature (Cioffi et al., 2004; Kulichikhin et al., 1997; Malkin, 1980). Traditionnellement, c'est la masse molaire moyenne viscosimétrique qui était choisie car la plus facilement mesurable. Nous avons préféré utiliser la masse molaire moyenne en masse accessible par analyse SEC.

$$\eta_0(C_p, M_w) = K \cdot C_p^a \cdot M_w^b \quad (\text{Eq 2.13})$$

L'influence de la température est introduite par un terme d'énergie d'activation. Le caractère rhéofluidifiant est quant à lui traité par une expression de type Cross (Cross, 1965).

$$\eta_{0T}(C_p, M_w, T) = \eta_0 \cdot \exp\left(\frac{E}{R}(1/T - 1/T_{ref})\right) \quad (\text{Eq 2.14})$$

$$\eta(C_p, M_w, T, \dot{\gamma}) = \eta_{0T} \cdot \frac{1}{1 + \left(\frac{\eta_{0T} \cdot \dot{\gamma}}{\tau^*}\right)^{1-n}} \quad (\text{Eq 2.15})$$

Plusieurs publications tendent à montrer que le schéma exact de la polymérisation radicalaire de l'acide acrylique est bien plus complexe que celui retenu dans ce travail. Plusieurs facteurs tels que le pH et le degré d'ionisation de l'acide acrylique auraient une influence importante sur la cinétique de polymérisation (Anseth

et al., 1996; CUTIÉ et al., 1997; Kuchta et al., 2000; Scott and Peppas, 1997). D'autres études suggèrent que des réactions de transfert peuvent se produire et que les constantes de vitesse de propagation pouvaient être dépendantes des longueurs de chaînes ou de la concentration en monomère. (Barth et al., 2012; Lacik et al., 2003; Minari et al., 2011). Cependant, parmi ces études, certaines proposent quand même un modèle pertinent tout en adoptant un modèle simplifié. Le transfert au monomère peut être négligé (Minari et al., 2011) tout comme la dépendance de la vitesse de propagation vis-à-vis des longueurs de chaînes.

Dans le cadre de notre étude, le degré d'ionisation du monomère et le pH n'ont pas été variés. Nous avons considéré que le modèle quoique assez simplifié, était suffisant pour décrire l'évolution de la cinétique et de la rhéologie du système réactionnel pour la gamme de conditions opératoires testées. Les valeurs des paramètres cinétiques du modèle proposé sont basées sur les études les plus récentes portant sur l'homopolymérisation de l'acide acrylique (Barth et al., 2012).

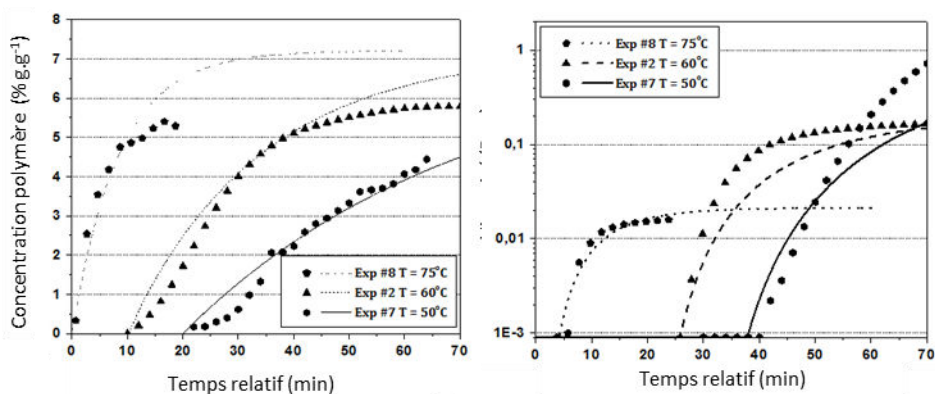


## 2. 4. Résultats à concentration en monomère modérée (5 à 15% massique)

La polymérisation radicalaire de l'acide acrylique non ionisé en solution aqueuse a été étudiée en rhéo-raman. Le suivi de la conversion et de la viscosité a été accompli dans des conditions expérimentales contrôlées (température, mélange). Les valeurs de viscosité ont été déduites des mesures de couple à une vitesse de cisaillement imposée et constante au cours de l'expérience. La conversion du monomère a été obtenue à partir de la signature du polymère en Raman (aire de pic à  $2935\text{ cm}^{-1}$ ).

Une étude expérimentale a été menée dans différentes conditions opératoires pour des concentrations en monomère modérées ; elle a été complétée par un modèle rhéocinétique. La concentration en monomère a variée entre 5 et 15 % massique, celle de l'amorceur entre 0,04 et 1% massique pour une température entre 50 et 75 °C (Tableau 2.2). À ces concentrations, aucun gradient de température ou concentration n'a pu être mis en évidence. Toutes les réactions ont été faites en appliquant une vitesse de cisaillement constante de  $10\text{ s}^{-1}$  au milieu réactionnel. Dans ces conditions l'effet rhéofluidifiant a été limité, les conditions opératoires se situant sur le plateau newtonien. De plus aucun effet de gel n'a été observé ce qui est en accord avec les seuls résultats disponibles dans la littérature (Scott and Peppas, 1997).

Les résultats expérimentaux et de modélisation sont présentés Figure 2.9, Figure



2.10 et

Figure 2.11. Dans la gamme opératoire étudiée, le modèle montre un bon accord avec les valeurs expérimentales que ce soit pour l'évolution de la concentration en polymère ou de la viscosité.

On peut noter la grande sensibilité de la viscosité à la concentration en polymère. Par exemple, si l'on compare les expériences 4 et 6, alors que la concentration initiale en monomère est multipliée par 3, la viscosité augmente de 3 décades (Figure 2.9). Cela explique aussi pourquoi la viscosité est plus difficilement modélisable que la cinétique, sa sensibilité est forte vis-à-vis des différents paramètres. Cette très forte influence de la concentration en monomère sur la viscosité du milieu réactionnel s'explique par le fait qu'elle intervient de deux façons. D'une part, toutes choses égales par ailleurs, une augmentation de la concentration en monomère conduit à la formation de macromolécules plus longues durant la polymérisation.

Tableau 2.2 Conditions expérimentales à concentrations en monomère modérées

Expérience	$[M]_0$ (% g. g <sup>-1</sup> )	$[I]_0$ (% g. g <sup>-1</sup> )	$[I]_0 / [M]_0$ (mmol. mol <sup>-1</sup> )	Température (°C)	Vitesse de cisaillement (s <sup>-1</sup> )
1	7.2	0.04	0,17	60	10
2	7.2	0.2	8,40	60	10
3	7.2	1	42,02	60	10
4	15	0.2	4,03	60	10
5	10	0.2	6,05	60	10
6	5	0.2	12,10	60	10
7	7.2	0.2	8,40	50	10
8	7.2	0.2	8,40	75	10

D'autre part, la concentration du polymère formé est aussi plus élevée. En prenant en compte ces deux effets et avec les valeurs trouvées pour les exposants  $a$  et  $b$  de l'équation 2.13, on retrouve bien le résultat de la Figure 2.9.

La vitesse de polymérisation augmente avec l'augmentation de la concentration en amorceur et en monomère, et celle de la température. Cela résulte en des viscosités plus basses. Le modèle, bien que contenant certaines simplifications, représente raisonnablement les expériences. Les constantes de vitesses sont proches des données de la littérature obtenues dans des conditions très différentes (Tableau 2.3). Notre approche expérimentale et le modèle développé à partir de celle-ci ont donnés des résultats comparables à ce qui avait déjà été publié. Le rhéo-raman est donc un outil pertinent pour l'acquisition de données cinétiques et physico-chimiques.

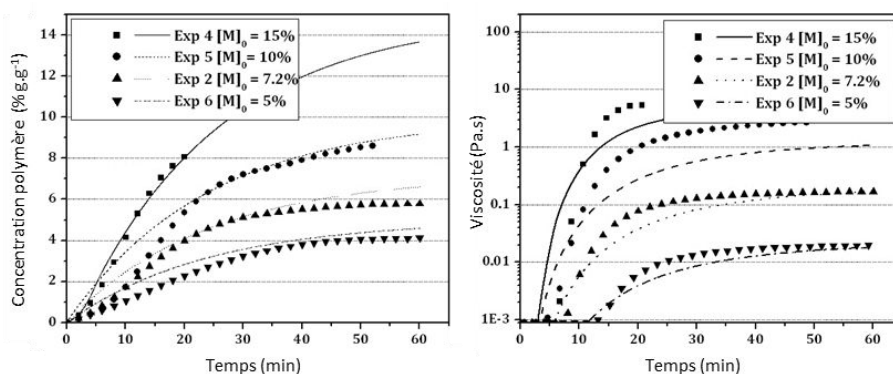


Figure 2.9 Influence de la concentration initiale en monomère. Concentration en polymère (gauche) et viscosité (droite).  $[I]_0 = 0,2\% \text{ g. g}^{-1}$ ;  $T = 60^\circ\text{C}$ ;  $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$ .

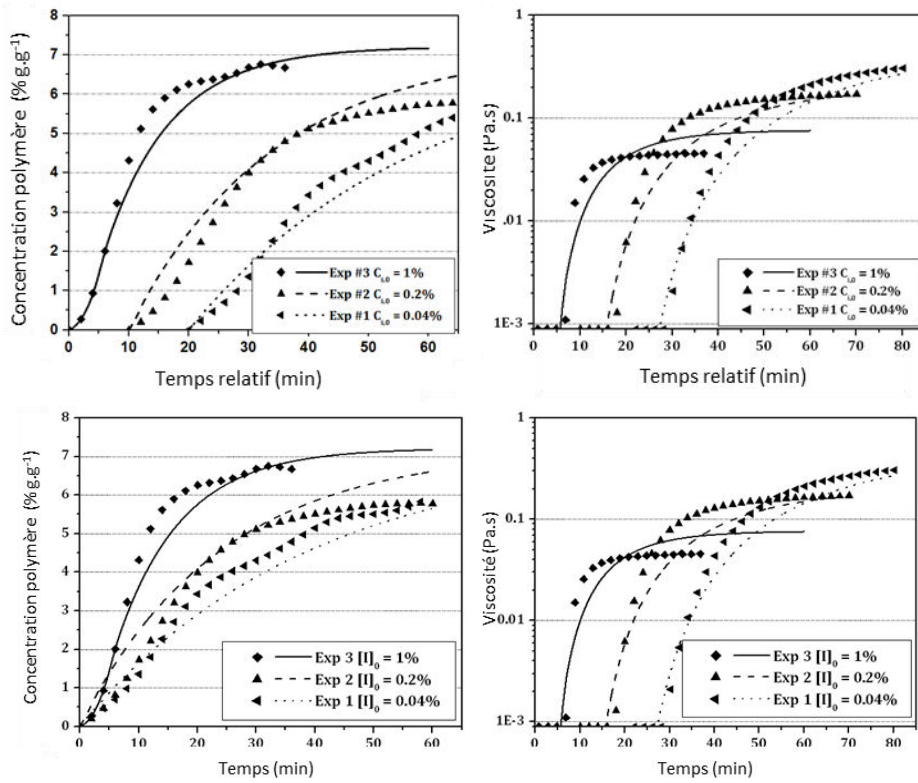


Figure 2.10 Influence de la concentration initiale en amorceur. Concentration en polymère (gauche) et viscosité (droite).  $[M]_0 = 7,2\% g.g^{-1}$ ;  $T = 60^\circ C$ ;  $\dot{\gamma} = 10 s^{-1}$ . Echelle de temps décalée de 10 et 20 min respectivement pour Exp 2 et Exp 1

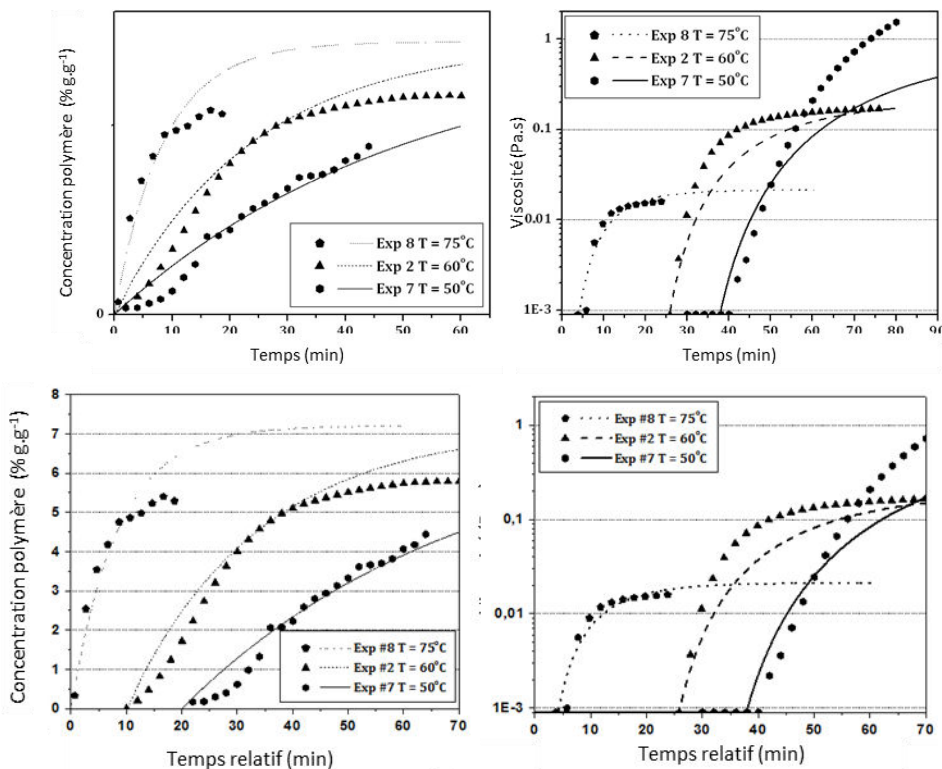


Figure 2.11 Influence de la température. Concentration en polymère (gauche) et viscosité (droite).  $[M]_0 = 7,2\% g.g^{-1}$ ;  $[I]_0 = 0,2\% g.g^{-1}$ ;  $\dot{\gamma} = 10 s^{-1}$ . Echelle de temps décalée de 10 et 20 min respectivement pour Exp 2 et Exp 7

Tableau 2.3 Paramètre cinétiques choisis pour la modélisation

Paramètre cinétique	Valeur dans ce travail	Unités	Valeur de la littérature	Source
$k_{d0}$	$4.2 \cdot 10^{15}$	$\text{min}^{-1}$	$8.6 \cdot 10^{11}$	Henton et al., 1997
$k_{p0}$	exp(17.5)	$\text{L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$	16-20	Lacik et al., 2003
$k_{tc0}$	$7.3 \cdot 10^{11}$	$\text{L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$	$3.2 \cdot 10^{11} - 1.5 \cdot 10^{12}$	Barth et al., 2012
$E_d$	120.0	$\text{kJ.mol}^{-1}$	94.5	Henton et al., 1997
$E_p/R$	1853	K	1437-2343	Lacik et al., 2003
$E_{tc}/R$	1819	K	1819-1897	Barth et al., 2012

L'évolution des masses molaires au cours de la polymérisation ont été calculées par le modèle. Des valeurs expérimentales ont été obtenues par analyse en chromatographie d'exclusion stérique d'échantillons prélevés en fin d'expériences. Une comparaison directe entre valeurs expérimentales et prédites par le modèle a été faite (Figure 2.12 ; ANNEXE D, Figure D.1.). Celles-ci sont raisonnablement en accord et confirment la validité de notre modèle, non seulement capable de prédire des propriétés macroscopiques tel que la viscosité mais aussi de décrire des caractéristiques structurales du polymère tel que la longueur de moyenne des chaînes.

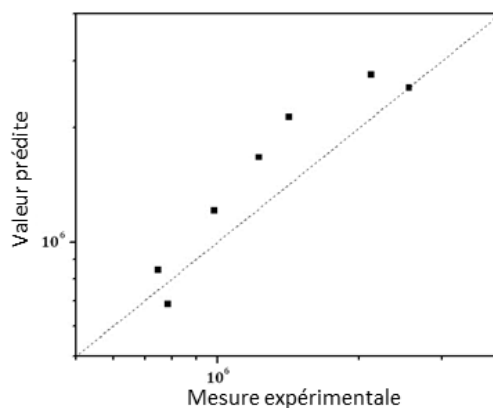
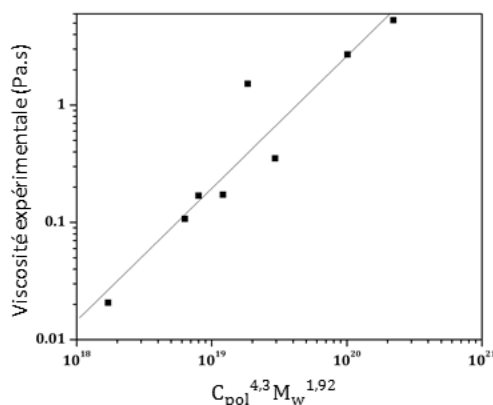
Figure 2.12 Masse molaire moyenne prédite versus expérimentale ( $\text{g.mol}^{-1}$ )

Figure 2.13 Viscosité expérimentale versus loi de puissance

Tableau 2.4 Exposants de la loi puissance  $\eta_0 = K \cdot C_p^a \cdot M_w^b$

	Polymère	a	b
Ce travail	Poly(acide acrylique)	4.3	1.9
Llyod Kelley and Brodnyan, 1962	Poly(acide acrylique)	4.5	4.2*
Kulichikhin et al., 1997	Polyacrylamide	6	3.4*

\*déterminé en utilisant la masse molaire moyenne viscosimétrique

La viscosité a été modélisée par une loi de puissance par rapport à la concentration en polymère,  $C_{pol}$ , et la masse molaire moyenne en masse,  $M_w$  (Figure 2.13). Les exposants sont respectivement  $a=4,3$  et  $b=1,9$  Tableau 2.4. Ces valeurs ont été comparées à d'autres estimations disponibles dans la littérature (Llyod Kelley and Brodnyan, 1962). L'exposant  $a$ , correspondant à  $C_{pol}$  est similaire dans les deux études. Cependant, le second exposant,  $b$ , relatif à  $M_w$  est significativement différent entre les deux études.

Plusieurs observations peuvent être formulées à ce sujet. Premièrement, les gammes de concentration en polymère dans les deux études sont similaires : de 5 à 15 % massique contre 9 à 27 % massique. Deuxièmement, la gamme de masses molaires considérée est assez différente, environ d'une décade entre les deux études. Et la masse molaire viscosimétrique utilisée dans l'étude antérieure varie peu (de  $1,5 \cdot 10^5$  à  $3,1 \cdot 10^5$  g.mol<sup>-1</sup>) alors que dans notre étude, la masse molaire moyenne en masse varie de  $5 \cdot 10^5$  à  $4 \cdot 10^6$  g.mol<sup>-1</sup>. Une remarque peut être ajoutée concernant la validité de la loi de puissance utilisée pour modéliser la viscosité. Dans le cas des polyélectrolytes en solution diluée, les viscosités varient selon  $C_p^{0,5}$ . D'après les concentrations en polymères considérés dans notre étude, la gamme de viscosité répondant à cette dernière relation doit être limitée et a été négligée. Quoiqu'il en soit, pour des procédés produisant des polymères de petites chaînes, cette hypothèse pourrait être réexaminée et la concentration critique à laquelle les chaînes de polymères commencent à se recouvrir devrait être étudiée plus en détail.

Un terme d'énergie d'activation et un terme de Cross ont été ajoutés pour tenir compte des effets de la température et du caractère rhéofluidifiant du polymère. Le terme de Cross a été ajusté sur les rhéogrammes des milieux réactionnels en fin d'expérience (Figure 2.14).

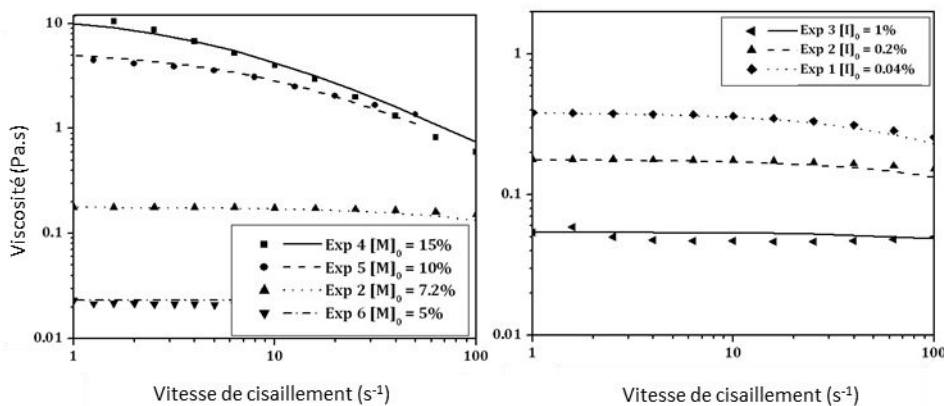
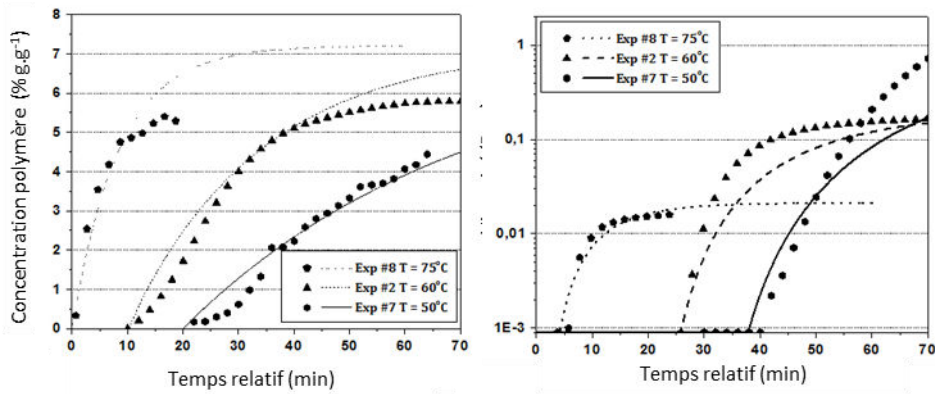


Figure 2.14 Rhéogrammes des solutions de polymère finales à 60°C

Ce modèle rhéocinétique complet assure la modélisation des variations de viscosité au cours de la polymérisation et les résultats sont aussi présentés Figure 2.9, Figure 2.10 et



Figure

2.11. Une bonne correspondance a été trouvée entre expérience et modélisation pour traduire l'influence des concentrations en monomère et amorceur. Les résultats ont été moins probants pour décrire l'influence de la température. Ceci est dû à un manque de données, peu d'expériences ont été faites sur l'influence de la température dans notre étude et peu de données sont disponibles dans la littérature (LLyod Kelley et Brodnyan, 1962). De plus, une publication récente suggère que l'énergie d'activation pour des solutions aqueuses semi-diluées serait dépendante de la concentration en polymère (Desbrieres, 2002). Un approfondissement de l'étude à différentes températures serait nécessaire pour introduire cet effet.

Pour conclure, pour toutes les conditions opératoires utilisées dans cette étude, les variations en concentration en polymère et en viscosité ont été décrites par le modèle rhéocinétique pour des concentrations relativement modérées. Afin d'étudier l'apparition potentielle d'un effet de gel, la concentration initiale en acide acrylique a été significativement augmentée jusqu'à 60 % massique.

## 2. 5. Résultats à haute concentration en monomère (jusqu'à 60% massique)

En polymérisation en solution concentrée ou en masse, l'auto-accélération de la réaction, appelée effet de gel ou effet Trommsdorff, a été observé. Ce phénomène a été attribué à la limitation de diffusion provoquée par les viscosités élevées des milieux réactionnels (O'neil et al., 1998). Une des manifestations de l'effet de gel est l'évolution non-monotone de la viscosité avec une élévation brusque et importante à un moment donné de la réaction (Cioffi et al., 2004). Cet effet de gel est la plupart du temps indésirable dans les procédés industriels car il est synonyme de dégagement de chaleur important, instabilité et perte de contrôle du procédé.

Aucune étude relative à l'effet de gel avec l'acide acrylique non ionisé en fonction des conditions opératoires telle que la vitesse de cisaillement n'a jamais été publiée. Le rhéo-raman nous a paru être un outil idéal pour étudier ce phénomène, acquérir des données expérimentales et établir une relation entre les conditions opératoires et la formation de polymère. Une série d'expérience en milieu concentré a été réalisée (Tableau 2.5).

Tableau 2.5 Conditions expérimentales à hautes concentrations en monomère

Expérience #	$[M]_0$ (% g. g <sup>-1</sup> )	$[I]_0$ (% g. g <sup>-1</sup> )	Température (°C)	Vitesse de cisaillement (s <sup>-1</sup> )
9	40	0.2	60	10
10	50	0.2	60	10
11	60	0.2	60	10
12	50	0.2	60	0.1
13	50	0.2	60	1
14	50	0.2	60	20
15	50	0.2	60	50

Les expériences de polymérisations ont été menées entre 40 et 60 % massique en acide acrylique (Figure 2.15). Pour les deux concentrations les plus élevées, une élévation brusque de la concentration en polymère est observée.

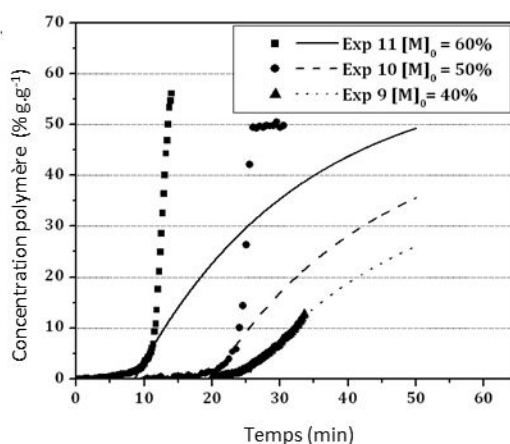


Figure 2.15 Suivi de réactions de polymérisation à plus grandes concentrations en monomère (40 à 60 % massique).  $[I]_0 = 0,2 \text{ \% g. g}^{-1}$ ;  $T = 60^\circ\text{C}$ ;  $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$

Le modèle développé à plus faible concentration a été extrapolé pour ces expériences et les résultats prédits sont aussi tracés sur la figure. L'élévation brusque de la courbe expérimentale correspond à sa forte déviation par rapport à la prédiction du modèle. Cela nous a permis de conclure sur le fait que ce changement de pente correspond bien à une auto-accélération de la réaction de polymérisation, autrement dit à l'apparition de l'effet de gel.

Une autre observation a été faite pendant les essais expérimentaux. À un certain point, un autre phénomène rhéologique indépendant se produisait qui était l'effet de Weissenberg. Il se manifestait par la rétractation et l'élévation du milieu réactionnel sur le mobile d'agitation. Cela a été attribué à un changement des propriétés viscoélastiques de la solution de polymère lorsque les composantes élastiques deviennent importantes. Cette observation a été faite dès 20 % massique de concentration en acide acrylique. Pour les expériences de 40 à 60 % massique, ce phénomène a été observé de façon simultanée avec l'effet de gel ce qui rendait les mesures de viscosité non représentatives. L'évolution de la viscosité a été donc enregistrée seulement jusqu'à l'apparition de l'effet de Weissenberg (ANNEXE D, Figure D.2). Ainsi, les données de viscosité ont été disponibles sur des temps de réactions plus courts que pour les données de concentration. Cependant, comme pour l'évolution de la concentration en polymère, on peut voir que la mesure de viscosité dévie significativement de la courbe modélisée et atteint de valeurs bien plus importantes. Ceci est une autre évidence de la présence de l'effet de gel.

Il a déjà été démontré qu'une augmentation de la vitesse de cisaillement appliquée au milieu réactionnel pouvait réduire l'effet de gel (Cioffi et al., 2001a, 2001b). En utilisant le rhéo-raman, il a été possible de suivre la réaction de polymérisation de l'acide acrylique dans une large gamme de vitesse de cisaillement ( $0,1$  à  $50 \text{ s}^{-1}$ ) (Figure 2.16). L'influence de celle-ci sur l'avancement de la réaction est visible pour une concentration initiale en acide acrylique de 50%. Cela a été aussi confirmé par le profil de température du réacteur (Figure 2.16) et dans une moindre mesure par la variation de viscosité (ANNEXE D, Figure D.3). Alors qu'à basse concentration en monomère, la température ne variait pas, le dégagement de chaleur est important, dans ces conditions concentrées, et les limites de régulation du système sont atteintes. Dans ces conditions concentrées, la température augmente d'environ  $4^\circ\text{C}$  au moment de l'auto-accélération de la réaction exothermique. Ce point chaud est clairement retardé avec l'augmentation de la vitesse de cisaillement. L'auto-accélération ne peut pas être causée par cette augmentation de température (seulement  $+ 4^\circ\text{C}$ ) mais en est bien à l'origine.

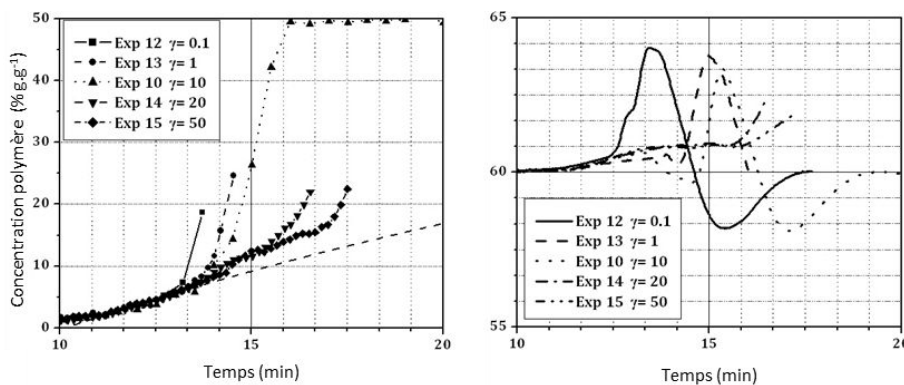


Figure 2.16 Influence de la vitesse de cisaillement sur la variation de la concentration en polymère (gauche) et la température (droite).  $[M]_0 = 50 \text{ \% g. g}^{-1}$ ;  $[I]_0 = 0,2 \text{ \% g. g}^{-1}$ ;  $T = 60^\circ\text{C}$ .



Finalement, une première cartographie de l'effet de gel a été proposée pour une température de 60°C et une concentration en amorceur constante, 0,2 % (Tableau 2.6).

À 40% de concentration en monomère, nous n'avons pas observé d'effet de gel excepté à la vitesse de cisaillement la plus faible ce qui correspond quasiment à l'absence d'agitation. À 50% de concentration en monomère, l'effet de gel a pu être retardé par l'augmentation de la vitesse de cisaillement. Finalement à 60%, l'effet de gel s'est produit rapidement sans que la vitesse de cisaillement ne puisse avoir un quelconque effet sur lui. Une seule étude signalant l'effet de gel au cours d'une réaction de polymérisation d'acide acrylique a été publiée (Scott and Peppas, 1997). Les auteurs signalent que cette polymérisation présente un effet de gel pour l'acide acrylique non-ionisé à partir de 50% massique à 67°C et une concentration en amorceur (persulfate d'ammonium) équivalente à 0,27 % massique. Ces résultats sont en cohérence avec nos données expérimentales à 50 % massique.

Notre système expérimental nous a permis d'établir une cartographie de la présence d'effet de gel en fonction de la concentration en acide acrylique et de la vitesse de cisaillement. Il pourrait être intéressant de prolonger cette étude et d'étudier l'influence de la concentration en amorceur, de la température ou bien du mobile d'agitation utilisé. Ces données pourraient servir de référence pour définir les campagnes expérimentales à mener à l'échelle pilote.

Tableau 2.6. Cartographie de l'effet de gel à 60°C et  $[I]_0 = 0,2 \% g \cdot g^{-1}$

$[M]_0 \% g \cdot g^{-1}$	40	50	60
Vitesse de cisaillement ( $s^{-1}$ )			
0.1	Effet de gel	Effet de gel retardé par augmentation de la vitesse de cisaillement	Effet de gel
1	Pas d'effet de gel détecté		
20			
50			

## 2. 6. Conclusion

La polymérisation radicalaire de l'acide acrylique en solution a été étudiée en rhéo-raman. Ce montage expérimental nous a permis de suivre *in-situ* de façon simultanée la conversion et la viscosité au cours de la réaction. Un modèle rhéocinétique à concentrations modérées en acide acrylique a été développé incluant l'influence des concentrations en amorceur et en monomère et de la température. L'effet de gel n'a pas été inclus dans ce modèle. Les données expérimentales et le modèle ont été en bonne adéquation que ce soit pour la concentration en polymère ou pour la viscosité. Les paramètres utilisés étaient comparables la plupart du temps avec les données cinétiques et rhéologiques les plus récentes.

En milieu réactionnel plus concentré (de 40 à 60 % massique en acide acrylique), l'effet de gel a été détecté. L'influence de la vitesse de cisaillement a été examinée à trois concentrations différentes. À 40%, l'effet de gel a pu être évité en appliquant un cisaillement important. À 50%, l'augmentation du cisaillement s'est traduite par un retardement de l'effet de gel sans pouvoir l'annuler. Enfin à 60%, le cisaillement pouvant être appliqué n'a pas été suffisant pour impacter l'effet de gel.

Grâce au rhéo-raman, il nous été possible de développer un modèle complet de rhéocinétique dans un système réactionnel proche des technologies industrielles. Celui-ci peut se révéler utile dans une démarche de passage au continu. Tout d'abord, il a permis de fixer des limitations à la fenêtre opératoire disponible en localisant la survenue de l'effet de gel à partir de 40% en masse d'acide acrylique. Ce phénomène serait rédhibitoire en réacteur continu car il mènerait probablement au bouchage du réacteur ou tout du moins à une grande instabilité du procédé. De plus, connaissant la rhéocinétique de la réaction, une estimation du potentiel d'intensification est devenue possible. Une estimation des pertes de charges en réacteur en continu pourra aussi être formulée à partir de ces données.

Dans le chapitre suivant, la transposition en continu s'est appuyée sur ces données. L'extrapolation du modèle développé en rhéo-raman vers l'échelle pilote est discutée.







# Chapitre 3.

## Homopolymérisation de l'acide acrylique : passage au continu

### 3. 1. Pilote en continu de laboratoire

#### 3.1.1. Le réacteur

Le réacteur utilisé dans ce travail est un réacteur tubulaire garni de mélangeurs statiques. En raison de la viscosité du milieu réactionnel et des temps de séjours à réaliser (0,5 à 1h), le régime d'écoulement établi est de type laminaire. La géométrie du réacteur tubulaire permet d'améliorer le transfert de chaleur en augmentant la surface d'échange tandis que les mélangeurs statiques améliorent le mélange en régime laminaire.

Le réacteur choisi est le Contiplant de Fluitec©. Il est constitué de 8 sections, chacune d'elles comprenant une double-enveloppe et étant isolées thermiquement. Les sections sont reliées entre elles par un système de brides et d'interconnexion (Figure 3.2).

La flexibilité du réacteur est assurée grâce à l'indépendance des sections dont le diamètre et l'agencement peuvent être facilement modifiés. De plus, les brides contiennent des ports standardisés où sont positionnés capteurs, vannes d'échantillonnage, injections secondaires.

Pour notre procédé, les sections mesurent 0,5 m chacune pour une longueur totale de 4m. Le diamètre interne est de 12,3 mm pour les 4 premières sections et de 21 mm pour les 4 dernières pour un volume total de 750 ml. Les interconnexions de 8 mm de diamètre contiennent également des mélangeurs statiques. Le dimensionnement du réacteur est le résultat d'un compromis entre performance du transfert de chaleur et temps de séjour. Dans les premières sections, un petit diamètre permet d'assurer un bon échange de chaleur là où la réaction de polymérisation est la plus rapide. Dans les dernières sections, un diamètre plus grand permet d'obtenir un temps de séjour suffisant pour atteindre les conversions souhaitées.

Les mélangeurs statiques sont des Fluitec© CSX-8, constitués de 8 barres dans chaque tronçon, montées transversalement de façon à ce qu'elles s'entrecroisent les unes dans les autres. Chaque tronçon est tourné d'un angle de 90° par rapport au précédent. Ce design est similaire à celui du mélangeur statique SMX de Sulzer© et ses

propriétés sont similaires en termes de mélange et de perte de charge. Ce sont les mélangeurs statiques parmi les plus efficaces disponibles sur le marché en régime laminaire (Paul et al., 2004). Le cisaillement radial appliqué au milieu réactionnel lors de son écoulement à travers les mélangeurs statiques permet d'atteindre un très bon mélange en régime laminaire mais aussi de limiter la dispersion axiale. L'écoulement dans le réacteur est donc proche d'un écoulement idéal piston. Cette propriété est intéressante pour maîtriser la distribution des masses molaires du polymère et donc de ses propriétés.

Le transfert de chaleur est rendu efficace dans le réacteur grâce à un grand rapport surface sur volume mais aussi grâce à l'action des mélangeurs statiques.

La conception du réacteur facilite l'extrapolation de ce procédé à de plus grands débits. Il est possible d'augmenter le diamètre et la longueur des sections. Il est aussi possible de garder un rapport surface sur volume similaire grâce à un design plus élaboré pour l'étape de scale-up. La technologie développée à cet effet, CSE-XR, consiste en des mélangeurs statiques comprenant des tubes supplémentaires dans lesquels le fluide caloporteur circule. L'efficacité du transfert de chaleur est ainsi conservée à plus grand volume. Il est ainsi possible de développer un procédé, en utilisant l'équipement à l'échelle du laboratoire, puis de mener rapidement une phase d'extrapolation avant l'industrialisation car le réacteur industriel aura des propriétés très similaires au réacteur de petite taille.

La fenêtre opératoire du réacteur est entre 0 et 60 bar en perte de charge et de [-10 - +250]°C pour la température. Les matériaux utilisés sont l'inox 316L ou 316 Ti, le Viton pour les joints toriques et le PTFE pour assurer l'étanchéité de certaines pièces. La raison du choix de ces matériaux réside dans leur résistance à la corrosion vis-à-vis de l'acide acrylique mais aussi du comonomère qui contient des ions chlorures.

Le réacteur est instrumenté via des ports standardisés localisés dans les brides (Figure 3.2). Des capteurs de pression placés à chaque extrémité permettent de mesurer la perte de charge totale. 9 thermocouples disposés le long du réacteur sont en contact direct avec le milieu réactionnel pour le suivi thermique. Un dernier thermocouple déplaçable axialement permet de mesurer le profil thermique le long d'une section. Ceci est possible car les mélangeurs statiques de la première section sont percés axialement ce qui permet l'introduction d'un capillaire dans lequel se déplace le thermocouple. La finesse du capillaire est suffisante pour avoir une mesure représentative de la température du milieu réactionnel.

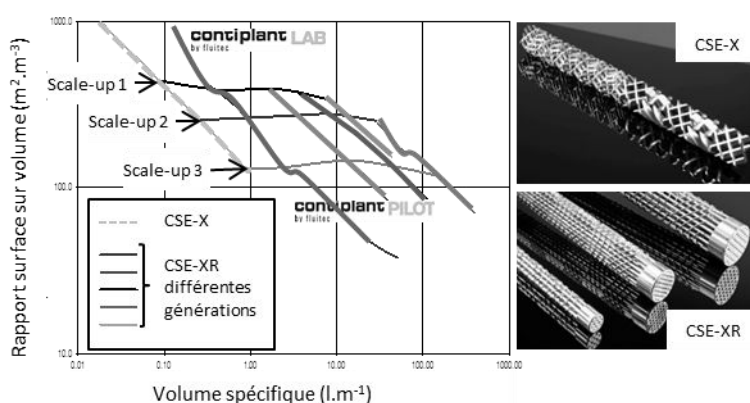


Figure 3.1 Extrapolation du réacteur Fluitec

Des vannes d'échantillonnage sont placées le long du réacteur pour le suivi de la réaction. Elles ont été construites à façon par Fluitec, permettant de travailler sous pression (60 bar) et pouvant être rincées après échantillonnage. Cette dernière opération est indispensable afin d'éviter le bouchage du canal de la vanne par du polymère.

Plusieurs spectromètres Raman ont été utilisés selon leur disponibilité. Le premier qui est un matériel de laboratoire est l'Ocean Optics QE 65 000 avec une définition de  $18 \text{ cm}^{-1}$  et un laser de 785 nm. Il permet de faire des analyses non –contact car équipé d'une sonde non plongeante. Cet appareil a été gracieusement prêté par le laboratoire CRI Aubrevilliers de Rhodia-Solvay. Le deuxième matériel est un spectromètre Kaiser utilisé lors de l'étude en rhéo-raman.

Pour le premier, une bride avec fenêtre optique a été mise au point en collaboration avec Fluitec pour l'introduction d'une sonde non-contact (spectromètre QE 65000) et pouvant fonctionner à 50 bar de pression (Figure 3.3). Pour le second spectromètre, des raccords de brides construits sur mesure ont permis d'introduire des sondes plongeantes (1/4 pouce) sur différentes sections (Figure 3.4).

Le réacteur Contiplant de Fluitec a été choisi pour ses excellentes propriétés de mélange et de transfert thermique mais aussi pour sa flexibilité. Celle-ci permet de s'adapter au procédé que nous étudions et de mettre en œuvre plusieurs types de suivi de la réaction.

### 3.1.2. Pilote de polymérisation en continu

Un pilote complet de polymérisation a été mis au point et construit au laboratoire avec le soutien de l'équipe technique.

L'alimentation en réactifs est assurée par des pompes à double-piston Smartline 100 de Knauer. La régulation des débits est assurée via une interface Labview par des débitmètres à effet Coriolis de Bronkhorst. Il y a trois alimentations correspondant aux solutions du monomère, du comonomère et de l'amorceur. Les solutions sont inertées à l'azote préalablement et la solution d'acide acrylique est thermostatée à température ambiante pour éviter un éventuel emballement. La température de la solution est suivie et enregistrée en continu. Les monomères sont mélangés puis préchauffés. L'amorceur est mélangé avec les monomères juste avant l'entrée dans le réacteur par un T 1/16<sup>ème</sup>. L'alimentation du réacteur se fait de bas en haut pour éliminer plus facilement les bulles d'air. Le milieu réactionnel une fois sorti du réacteur est récolté dans un fût collecteur où une solution d'inhibiteur permet de stopper la réaction de polymérisation.

Le chauffage du réacteur est effectué par la circulation du fluide caloporteur dans les double-enveloppes des sections. Celles-ci, alimentées deux par deux par le fluide caloporteur circulant à un débit de 10L/min, lui-même chauffé par une chaudière industrielle SISE XH. Des rotamètres mesurent la valeur du débit dans chaque ligne. Le transfert de chaleur est ainsi réalisé dans des conditions optimales malgré de fortes pertes de charge dans la double enveloppe. Le préchauffage recourt à un bain thermostaté indépendant.

L'acquisition de données est réalisée par une interface Labview (programmée par le service électronique du LRGP). Elle s'effectue toutes les 5s. Les débits d'entrée, les



températures et les pressions du réacteur sont suivis et enregistrés ainsi que les paramètres de fonctionnement des pompes d'alimentation.

Plusieurs éléments de sécurité sont présents sur l'installation. Pour éviter la montée en pression du réacteur en cas de bouchage par exemple, l'interface Labview comporte une consigne d'arrêt des pompes d'alimentation pour une pression supérieure à 20 bar. La même consigne existe sur les pompes en fonction de la perte de charge mesurée sur la tête de pompe. Une soupape de sécurité à 50 bar a été placée en amont du réacteur afin de garantir l'intégrité du réacteur dont la fenêtre opératoire est jusqu'à 60 bar.

Le mode opératoire est détaillé en ANNEXE E. En résumé, la phase de démarrage comprend le chauffage du réacteur alimenté en eau au débit nominal. La solution d'amorceur est injectée en premier suivi de la solution de monomère. Le suivi de la réaction est possible avec la température et la pression. Un échantillonnage peut être réalisé au cours de l'expérience à la sortie du réacteur. Un échantillonnage le long du réacteur est également possible et est effectué de la fin vers le début du réacteur pour limiter la perturbation du système dû au volume des échantillons prélevés. Ces derniers sont stabilisés avec une solution d'inhibiteurs (hydroquinone).

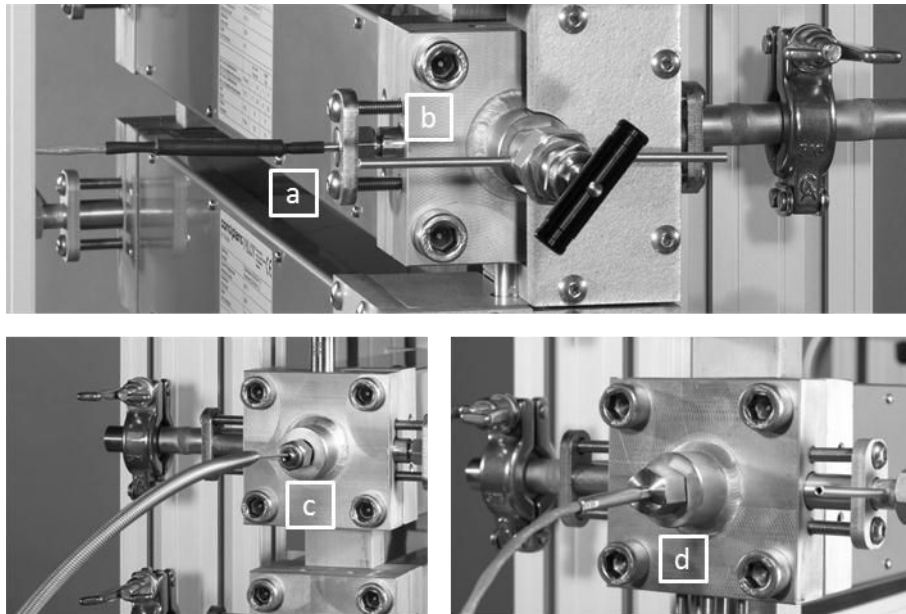


Figure 3.2 Instrumentation du réacteur a) thermocouple, b) vanne d'échantillonnage, c) capteur de pression, d) thermocouple déplaçable

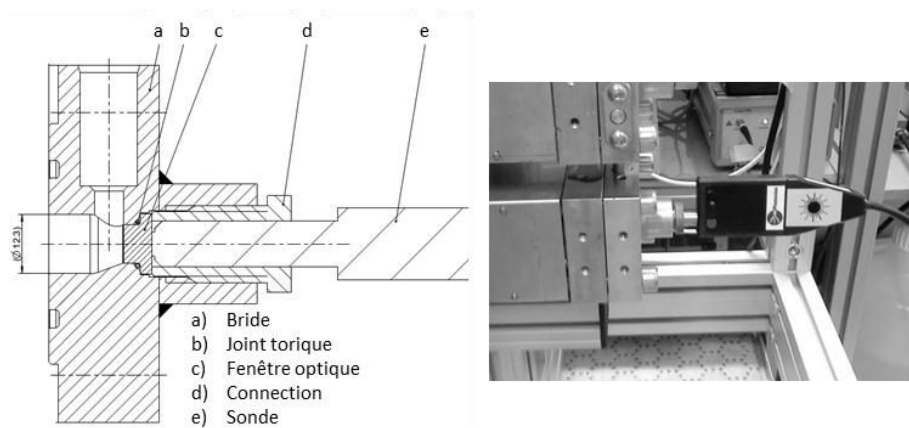


Figure 3.3 Bride pour sonde Raman non-plongeante, Raman QE 65000

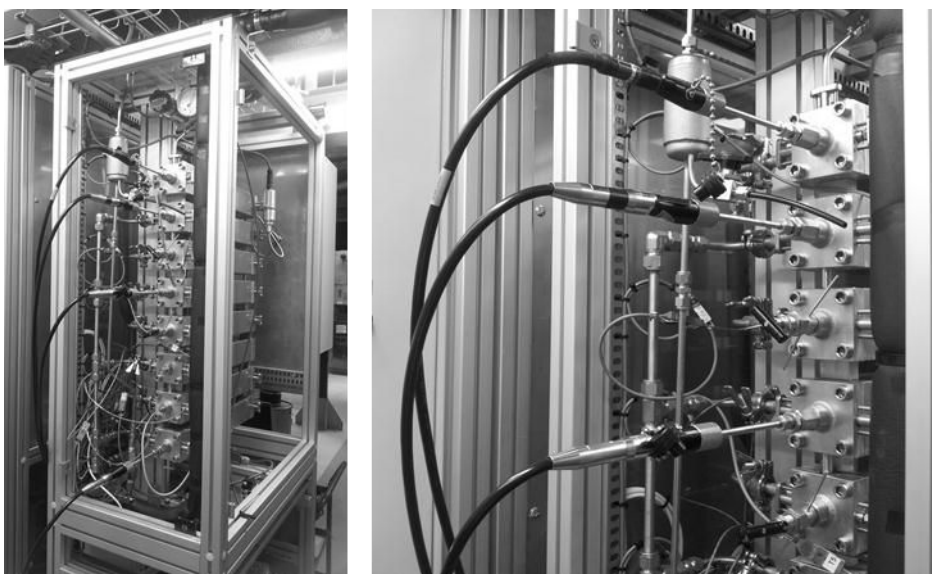


Figure 3.4 Sondes plongeantes Raman avec acquisition simultanée. Raman RXN2

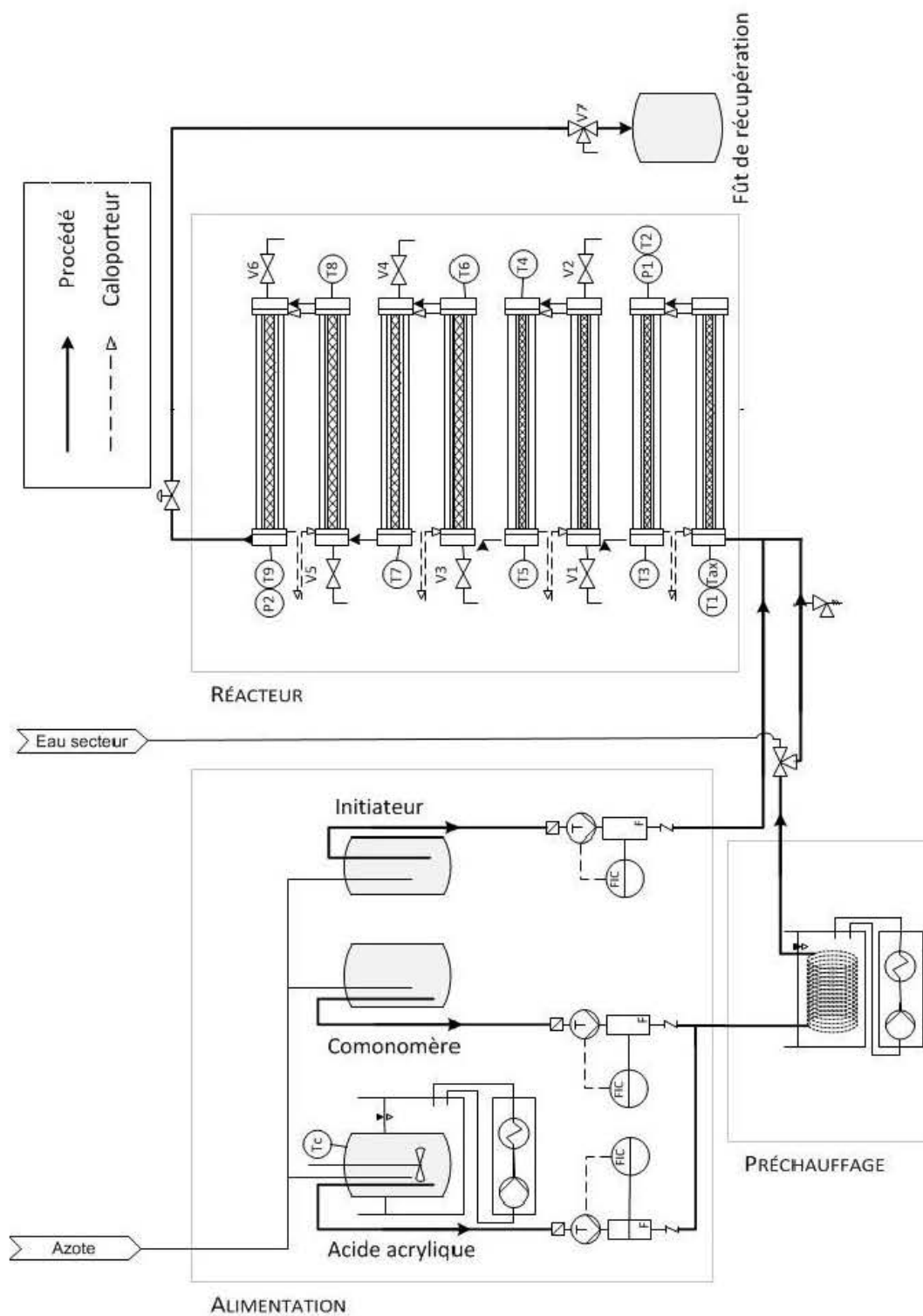


Figure 3.5 Schéma de procédé du pilote de laboratoire

## 3. 2. Modèle du réacteur

### 3.2.1. Thermique

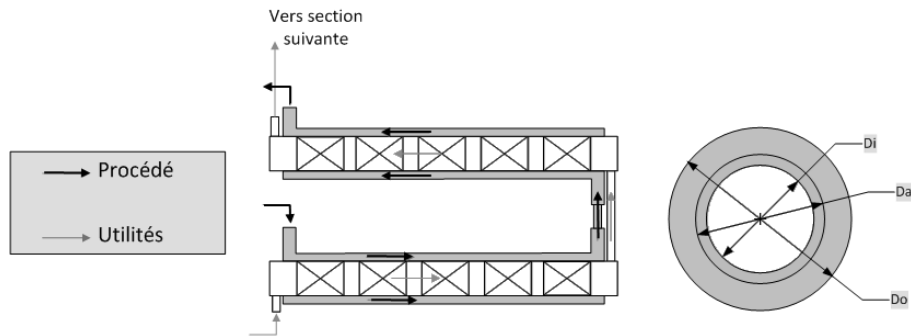


Figure 3.6 Profil de température du réacteur sur toute sa longueur

Trois zones différentes sont délimitées selon le type de transfert thermique. La principale est la section avec double-enveloppe. Le transfert est effectué par un caloporteur en écoulement co-courant et toute la section est isolée thermiquement. La seconde zone est la bride qui est isolée partiellement mais non chauffée et la troisième est l'interconnection qui n'est ni régulée ni isolée. Les trois zones sont assimilées à des sections circulaires avec un transfert thermique résultant de trois résistances : celle correspondant au transfert par convection externe (fluide caloporteur ou air), celle associée à la conduction thermique à travers la paroi et enfin celle correspondant au transfert par convection interne. Ces zones sont caractérisées par un diamètre interne  $D_i$ , un diamètre comprenant l'épaisseur de la paroi  $D_a$ , et un diamètre interne de la double enveloppe lorsqu'elle existe  $D_e$ , ainsi qu'une longueur  $L$ , et une porosité  $\epsilon$  relative à la présence des mélangeurs statiques.

Tableau 3.1 Dimensions du réacteur

	$D_i$ (m)	$D_a$ (m)	$D_e$ (m)	$L$ (m)	$\epsilon$ (-)
Section type A	0,0123	0,0172	0,02	0,5	0,76
Section type B	0,021	0,0259	0,0287	0,5	0,76
Bride type A	0,0123	0,032	/	0,01	0,76
Bride type B	0,021	0,032	/	0,01	0,76
Interconnection	0,08	0,1	/	0,08	0,76

La section de passage est :

$$A = \frac{\epsilon \pi D_i^2}{4} \quad (\text{Eq 3.1})$$

On calcule la vitesse moyenne du milieu réactionnel dans les mélangeurs statiques par le rapport du débit volumique sur la section de passage :

$$u_i = \frac{\dot{m}_i}{A \cdot \rho_i} \quad (\text{Eq 3.2})$$

On en déduit les nombres de Reynolds et de Péclet :

$$Re = \frac{u_i D_i \rho_i}{\mu_i} \quad (\text{Eq 3.3})$$

$$Pe = \frac{\rho_i u_i D_i C_{p_i}}{\lambda_i} \quad (\text{Eq 3.4})$$

La masse volumique du milieu réactionnel  $\rho_i$ , sa capacité calorifique  $C_{p_i}$ , et sa conductivité thermique  $\lambda_i$  sont considérées comme constants au cours de la réaction de polymérisation en première approximation et les valeurs retenues pour les calculs sont disponibles en ANNEXE F.

Le coefficient de transfert interne  $h_i$  résulte de la convection produite par les mélangeurs statiques. La corrélation suivante a été utilisée pour déterminer le nombre de Nusselt sur toute la longueur du réacteur. Elle est valable en régime laminaire d'après la littérature fournie par Fluitec.

$$Nu_i = a Pe^b, \quad a = 2.6, \quad b = 0.35 \quad (\text{Eq 3.5})$$

$$h_i = \lambda_i Nu_i / D_i \quad (\text{Eq 3.6})$$

Le transfert externe dans la double enveloppe,  $h_e$ , correspond à un transfert de type convection dans un tube vide en régime turbulent. Le nombre de Nusselt est déterminé à partir du nombre de Reynolds et de Prandtl par une corrélation de Dittus-Boelter.

$$Nu_{ex} = 0.023 Re_{ex}^{0.8} Pr_{ex}^{0.4} \quad (\text{Eq 3.7})$$

$$h_{ex} = \lambda_c Nu_{ex} / (D_e - D_a) \quad (\text{Eq 3.8})$$

Le transfert externe pour les zones non régulées correspond à un transfert par convection naturelle dans l'air (McCabe et al., 1993).

$$h_{ex} = 20 \text{ (en } W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}) \quad (\text{Eq 3.9})$$

Le transfert de chaleur global est alors calculé :

$$h_{glob} = \frac{1}{\frac{1}{h_i} + \frac{D_i \ln(\frac{D_a}{D_i})}{2 \lambda_p} + \frac{D_i}{D_a h_o}} \quad (\text{Eq 3.10})$$

### 3.2.2. Bilans

Le réacteur est considéré comme un réacteur piston idéal sans dispersion axiale. Le modèle du réacteur est à une dimension le long de l'axe z et la dispersion radiale est négligée. Les concentrations, les températures et la vitesse sont donc homogènes

radialement. Les bilans sont effectués sur une section du réacteur tubulaire de largeur dz.

Le bilan de matière est basé sur le modèle cinétique développé dans le Chapitre 2. On considère que les vitesses de réactions sont similaires d'une technologie à l'autre (rhéo-réacteur fermé et réacteur tubulaire continu).

$$r = \frac{dC}{dt} = \begin{bmatrix} r_I \\ r_M \\ r_{P0} \\ r_{P1} \\ r_{P2} \\ r_{D0} \\ r_{D1} \end{bmatrix} \text{ ( en mol. m}^{-3} \cdot \text{s) } \quad (\text{Eq 3.11})$$

Considérant une masse volumique constante, le bilan de matière s'écrit :

$$\frac{dC}{dz} = r / u \text{ ( en mol. m}^{-3} \cdot \text{m}^{-1} \text{) } \quad (\text{Eq 3.12})$$

Le flux thermique cédé par le milieu réactionnel à une température  $T_i$  vers le caloporteur à une température  $T_{ex}$  est :

$$\frac{dQ_{\text{transfert}}}{dz} = h_{\text{glob}} \cdot (T_i - T_{ex}) \cdot S_{\text{échange}} \text{ ( W. m}^{-1} \text{) } \quad (\text{Eq 3.13})$$

$$S_{\text{échange}} = \pi \cdot D_i \text{ ( m) } \quad (\text{Eq 3.14})$$

La chaleur de réaction s'écrit :

$$\frac{dQ_{\text{réaction}}}{dz} = \Delta_r H \cdot r_m \cdot A \text{ ( W. m}^{-1} \text{) } \quad (\text{Eq 3.15})$$

Le bilan de chaleur sur une section de largeur dz est donc :

$$\frac{dT_i}{dz} = \frac{dQ_{\text{réaction}}/dz - dQ_{\text{transfert}}/dz}{\dot{m}_i \cdot c_{p_i}} \text{ ( K. m}^{-1} \text{) } \quad (\text{Eq 3.16})$$

$$\frac{dT_e}{dz} = \frac{dQ_{\text{transfert}}/dz}{\dot{m}_{ex} \cdot c_{p_{ex}}} \text{ ( K. m}^{-1} \text{) } \quad (\text{Eq 3.17})$$

Dans les brides et les interconnexions, la température externe,  $T_e$ , est constante et est égale à 20°C.

Il est aussi possible de calculer la perte de charge sur une section de longueur dz. Le cisaillement dans les mélangeurs statiques est pris égal à celui réalisé dans les mélangeurs statiques SMX. (Paul et al., 2004)

$$\dot{\gamma} = 64 \frac{u_i}{D_i} \text{ ( s}^{-1} \text{) } \quad (\text{Eq 3.18})$$

La viscosité peut alors être calculée d'après le modèle développé dans le chapitre 3.

$$\eta = f ( C_{\text{pol}}, M_w, T_i, \dot{\gamma} ) \text{ ( s}^{-1} \text{) } \quad (\text{Eq 3.19})$$

La perte de charge dans les mélangeurs statiques,  $dp$ , peut être déduite de la perte de charge en tube vide,  $dp_{\text{vide}}$ .

$$\frac{dp_{\text{vide}}}{dz} = 32 \eta \frac{u_{\text{vide}}}{D_t^2} \quad (\text{Pa. m}^{-1}) \quad (\text{Eq 3.20})$$

$$\frac{dp}{dz} = k_m \frac{dp_{\text{vide}}}{dz} \text{ avec } k_m = [22 - 50] \quad (\text{Eq 3.21})$$

La résolution du système d'équations différentielles a été effectuée sur Matlab.

## 3. 3. Résultats expérimentaux

### 3.3.1. Thermique

La validité du modèle a d'abord été vérifiée par une série de mesures en milieu non réactif. L'évolution de la température d'une alimentation en eau à température ambiante a été mesurée pour différents débits et températures du fluide caloporteur. L'acquisition du profil de température dans la première section a été réalisée avec le thermocouple mobile et les données ont été comparées avec le modèle proposé (Figure 3.7). Les résultats sont en bonne adéquation avec le modèle pour les différents débits et températures. Le modèle thermique est donc validé une première fois et le sera à nouveau en milieu réactif. Grâce à un fort débit de fluide caloporteur, la température de celui-ci est quasiment constante et le transfert thermique est complètement limité par le transfert interne.

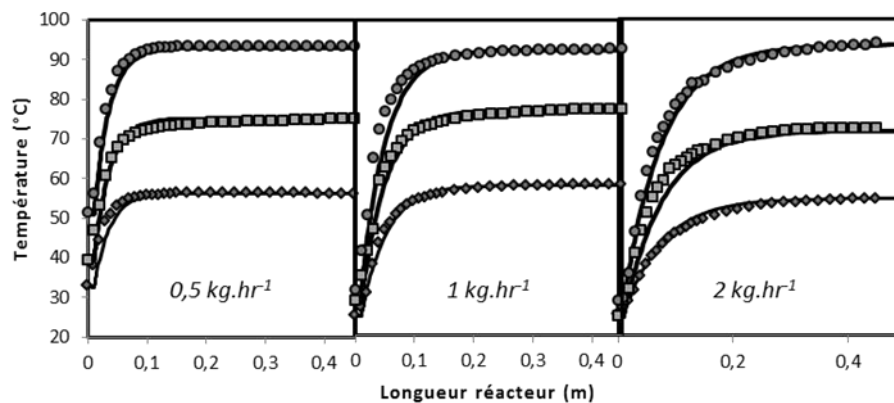


Figure 3.7 Profils de température dans la première section pour des débits et des température d'entrée variés : mesures et modélisation

La Figure 3.8.a présente le profil thermique sur toute la longueur du réacteur dans le cas où l'on y fait circuler de l'eau à un débit égal à  $2 \text{ kg.hr}^{-1}$ . La température externe  $T_e$  correspond au caloporteur dans les sections avec double-enveloppe et à la température de l'air dans les brides et interconnexions. Ceci entraîne le refroidissement du milieu réactionnel  $T_i$  de quelques degrés dans les interconnexions. Les températures mesurées proviennent du thermocouple déplaçable mais aussi des thermocouples placés dans les brides le long du réacteur. Ces derniers fournissent des valeurs du même ordre de grandeur que les prédictions du modèle. Cependant, leurs mesures semblent moins cohérentes surtout lorsqu'on les compare entre elles. Au cours de l'étude expérimentale, les thermocouples placés le long du réacteur n'ont pas toujours fournis des valeurs cohérentes entre elles. Ces variations peuvent être attribuées au fait que les brides ne sont pas des sections droites mais à angle droit. L'écoulement dans ces brides ne peut pas être assimilé à un piston, la température n'est plus homogène de façon radiale et la mesure dépend de la position du thermocouple. Selon le débit, le refroidissement est plus ou moins important comme montré Figure 3.8.b. Le refroidissement est d'environ  $2^\circ\text{C}$  à  $2 \text{ kg.hr}^{-1}$  et de  $4^\circ\text{C}$  pour un débit de  $1 \text{ kg.hr}^{-1}$ . Même si le temps de séjour est faible dans les connexions, cela suffit pour avoir un impact significatif sur la température.



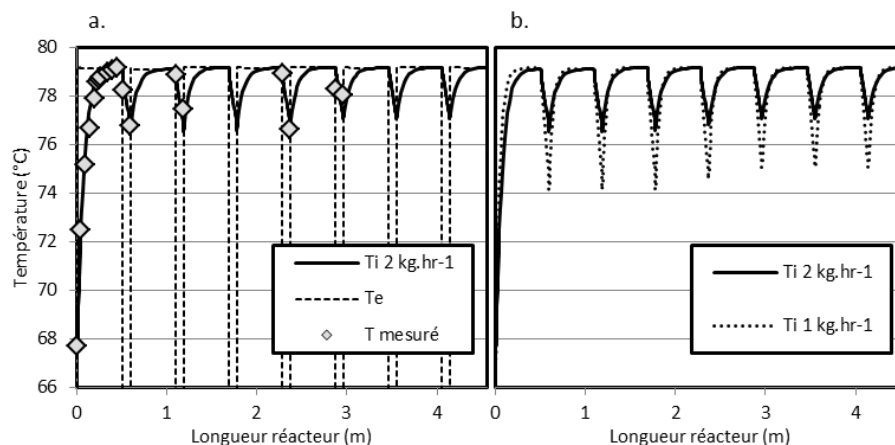


Figure 3.8 Profil de température du réacteur sur toute sa longueur

L'échange thermique dans le réacteur tubulaire en régime laminaire est comparé à celui réalisé dans un réacteur fermé parfaitement agité et dans un réacteur tubulaire sans mélangeurs statiques (Tableau 3.2). La vitesse axiale  $u$  et le nombre de Reynolds sont calculés dans le réacteur Fluitec pour un débit en eau de  $1 \text{ kg.hr}^{-1}$ . La vitesse axiale est autour de  $1 \text{ mm.s}^{-1}$ . Pour les deux diamètres utilisés, le nombre de Reynolds est petit et signale que nous travaillons en régime laminaire. Le rapport surface sur volume,  $S/V$ , le transfert d'échange global  $h_{\text{glob}}$  et le coefficient d'échange global volumique,  $h_{\text{glob}} \cdot S/V$ , sont présentés dans les conditions opératoires du pilote de laboratoire. Les mêmes calculs sont refaits pour le réacteur sans mélangeurs statiques à une même vitesse radiale (même temps de séjour). Enfin, ces valeurs sont comparées à des valeurs typiques de réacteur batch et réacteur batch avec échangeur externe (Anxionnaz et al., 2008). Le transfert thermique dans le réacteur choisi est bien supérieur à celui réalisé en batch même équipé d'un échangeur externe. Il est aussi meilleur que celui réalisé dans un réacteur tubulaire sans mélangeurs statiques. Le transfert thermique est amélioré à la fois par le grand rapport surface sur volume offert par la géométrie du réacteur tubulaire et par la présence des mélangeurs statiques.

Tableau 3.2 Transfert de chaleur dans différentes technologies

	Réacteur tubulaire, mélangeurs statiques CSE-X8		Réacteur tubulaire		Batch	Batch avec échangeur externe
Diamètre (mm)	12,3	21	12,3	21		
$u$ ( $\text{mm.s}^{-1}$ )	1,5	0,52	1,5	0,52		
$Re$	19	11	19	11		
$S/V$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ )	428	250	427	250	2,5	10
$h_{\text{glob}}$ ( $\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ )	521	290	168	102	400	1000
$h_{\text{glob}} \cdot S/V$ ( $\text{kW} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$ )	223	73	72	26	1	10

### 3.3.2. Distribution des temps de séjour

La distribution des temps de séjour dans le réacteur Fluitec a été mesurée expérimentalement par spectroscopie UV. Cette mesure a été faite pour deux fluides, l'eau ( $0,001 \text{ Pa.s}$ ) et la glycérine ( $\approx 1 \text{ Pa.s}$ ) afin d'évaluer l'influence de la viscosité sur la

distribution et observer une éventuelle dégradation du caractère piston de l'écoulement.

Expérimentalement, le signal est réalisé par une injection de fluide contenant un colorant, la nigrosine, absorbant en UV. L'absorbance en sortie de réacteur du fluide est mesurée par une cellule en ligne, l'acquisition étant réalisée par un spectromètre Avantes®. Le temps d'acquisition est fixé à 1s. L'absorbance à 300 nm varie linéairement avec la concentration en nigrosine dans l'eau jusqu'à une concentration de 0.1g.L<sup>-1</sup>. Pour la glycérine, l'absorbance à 325 nm varie linéairement avec la concentration jusqu'à 0.1g.L<sup>-1</sup> en nigrosine.

Le signal effectué en entrée est un échelon réalisé par un changement d'alimentation d'un fluide transparent à un fluide coloré par une vanne trois-voies. La concentration en entrée passe brusquement de 0 à  $c_0$ . La réponse en sortie de réacteur est :

$$F(t) = c(t)/c_0 \quad (\text{Eq 3.22})$$

La dérivée de la réponse à un signal échelon est définie comme :

$$E(t) = \frac{dF(t)}{dt} \quad (\text{Eq 3.23})$$

$$\int_0^{\infty} E(t) dt = 1 \quad (\text{Eq 3.24})$$

Le temps de passage,  $\tau$  est calculé comme le rapport du volume du réacteur,  $V$ , sur le débit  $\dot{q}$ .

$$\tau = \frac{V}{\dot{q}} \quad (\text{Eq 3.25})$$

Le temps de séjour moyen est :

$$\bar{t} = \int_0^{\infty} t E(t) dt \quad (\text{Eq 3.26})$$

On introduit un temps réduit,  $\theta$  tel que

$$\theta = t/\tau \quad (\text{Eq 3.27})$$

Les mesures expérimentales ont été comparées à un modèle constitué de réacteurs parfaitement agités en cascade (Villermaux, 1993).

La fonction de transfert dans le domaine de Laplace correspondant à  $J$  réacteurs parfaitement agités continus en cascade est :

$$G(s) = \frac{1}{\left(1 + \frac{\tau}{J}s\right)^J} \quad (\text{Eq 3.28})$$

Si  $J=1$ , il s'agit d'un réacteur parfaitement agité. Au contraire, plus  $J$  est grand, plus le réacteur se rapproche d'un réacteur piston. Si  $F_e(t)$  est le signal d'entrée, et  $F_s(t)$  le signal de sortie, les transformées dans le domaine de Laplace sont :

$$C_e(s) = \mathcal{L}(F_e(t)) = \int_0^\infty \exp(-ts) F_e(t) dt \quad (\text{Eq 3.29})$$

$$C_s(s) = \mathcal{L}(F_s(t)) = \int_0^\infty \exp(-ts) F_s(t) dt \quad (\text{Eq 3.30})$$

Dans le domaine de Laplace, on peut calculer  $C_s(s)$  en fonction de  $C_e(s)$ .

$$C_s(s) = C_e(s) \cdot G(s) \quad (\text{Eq 3.31})$$

$$F_s(t) = \mathcal{L}^{-1}(C_s(s)) \quad (\text{Eq 3.32})$$

Le modèle a été résolu avec le module Simulink de Matlab®. La distribution de temps de séjour dans une cascade de réacteur peut alors être calculée à partir du signal d'entrée.

Des mesures de DTS ont été effectuées pour l'eau et la glycérine et les mesures de sortie ont été comparées au modèle de mélangeurs en cascade pour différentes valeurs de  $J$  (Figure 3.9). Les mesures ont été faites à un même débit volumique  $1 \text{ l.hr}^{-1}$ . Les temps de séjour moyens respectifs sont 2765 s et 2707 s pour un temps de passage du réacteur de 2725 s. Ces valeurs expérimentales et théoriques sont en bonne adéquation, la différence pouvant être attribuée à l'erreur expérimentale.

Plusieurs commentaires peuvent être faits. Premièrement, les mesures expérimentales sont très proches alors que les fluides présentent des viscosités sensiblement différentes (0,001 et 1 Pa.s).

La distribution des temps de séjour reste étroite et n'est pas modifiée avec l'augmentation de viscosité. Deuxièmement, le signal est proche des courbes théoriques à grandes valeurs de  $J$  autour de 100. Notre hypothèse de piston parfait formulée dans la construction du modèle est justifiée par ces mesures expérimentales. Troisièmement, les mesures expérimentales sont légèrement dissymétriques par rapport aux courbes théoriques. Ceci traduit la non-idéalité du réacteur avec la présence d'une traîne de taille réduite en fin de mesure. Cependant ce caractère non-idéal reste limité.

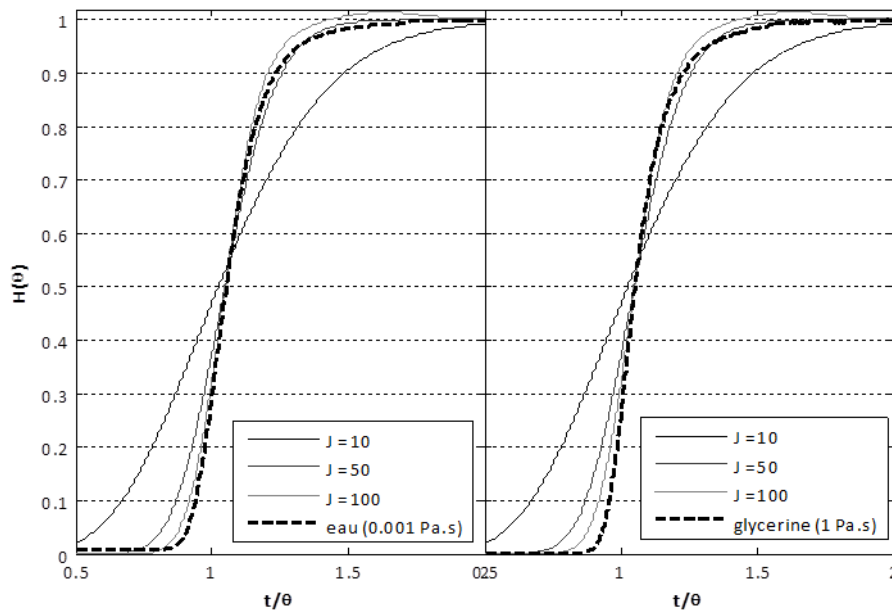


Figure 3.9 Distribution de temps de séjour : mesures expérimentales et modèle dispersif

Pour conclure, les mélangeurs statiques installés dans le réacteur permettent d'obtenir un écoulement quasi-piston dans le réacteur tubulaire. Ils conservent leurs bonnes propriétés de mélange même en milieu visqueux.

### 3.3.3. Homopolymérisation en continu

L'homopolymérisation de l'acide acrylique non ionisé a été réalisée en continu dans le pilote de laboratoire pour différentes conditions expérimentales (Tableau 3.3). Deux alimentations ont été utilisées, l'une pour la solution d'acide acrylique, l'autre la solution d'amorceur. Les solutions sont préalablement inertées pour éliminer toute trace d'oxygène. Les monomères sont préchauffés et mélangés à l'amorceur à l'entrée du réacteur. Pour éviter la présence de monomères dans le réacteur à température du procédé sans amorceur, celui-ci est injecté en premier. Un temps d'induction c'est-à-dire un temps de latence avant que la polymérisation débute est observé selon les conditions opératoires. Cela est dû à la présence d'inhibiteurs dans l'acide acrylique commercial. Les évolutions de la température et de la pression du réacteur sont suivies.

Après 4 temps de passage, le procédé est considéré en régime permanent et 7 prélèvements sont réalisés par les 6 vannes placées sur le réacteur plus un effectué en sortie de réacteur. L'échantillonnage est effectué le long du réacteur de la sortie vers l'entrée du réacteur pour minimiser l'impact du volume d'échantillonnage des premiers prélèvements sur les derniers car il y a un risque de modification de l'écoulement dans le réacteur. Ces échantillons sont dilués dans une solution d'hydroquinone puis analysés par RMN pour obtenir leur conversion. L'évolution de la concentration en polymère est présentée Figure 3.10 et est comparée à celle calculée par le modèle du réacteur développé au début du chapitre pour les 4 conditions opératoires testées. Des temps d'induction ont été utilisés et sont respectivement de 20, 0, 20 et 60s pour les expériences a, b, c, et d.

Toutes les expériences sont effectuées à 60°C. Le débit nominal est de 1kg.hr<sup>-1</sup> sauf pour l'expérience d qui est réalisée à 2 kg.hr<sup>-1</sup> car une cinétique rapide est attendue. Les expériences c, a et d sont faites à une même concentration d'amorceur et à différentes concentrations en monomère respectivement 5, 7,2 et 10 % massique. Les résultats expérimentaux suivent la tendance indiquée par le modèle. La variation de pente visible à 2,5 m de longueur du réacteur s'explique par le changement de diamètre entre les quatre premières et les quatre dernières sections (et donc de la vitesse axiale résultante Eq. 3.12).

Les expériences a et b sont effectuées à la même concentration en monomère et l'expérience b comprend une concentration en amorceur 5 fois plus grande que l'expérience a. Là aussi les résultats expérimentaux sont bien décrits par le modèle et la conversion augmente avec la concentration en amorceur.

Tableau 3.3 Conditions opératoires de l'homopolymérisation en continu

Expérience	Température (°C)	Concentration acide acrylique (%g.g <sup>-1</sup> )	Concentration amorceur (%g.g <sup>-1</sup> )	Débit total (kg.hr <sup>-1</sup> )	Temps de séjour (min)
a	60°C	7,2	0,2	1	46
b	60°C	7,2	1	1	46
c	60°C	5	0,2	1	46
d	60°C	10	0,2	2	23

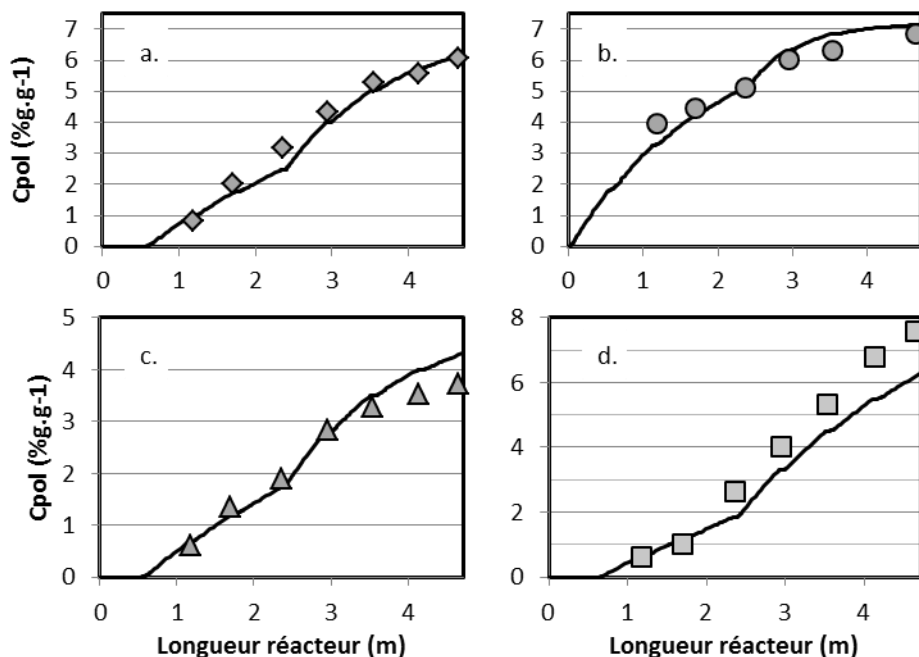


Figure 3.10 Concentration en polymère au cours de la polymérisation en continu : points expérimentaux et modélisation

Le modèle cinétique développé à petite échelle dans le rhéo-raman est donc transposable au réacteur continu. La réactivité de la polymérisation n'est pas ou peu influencée par la technologie validant une des hypothèses formulées dans la construction du modèle. Le rhéo-raman peut donc être utilisé comme un outil d'acquisition de données cinétiques pour les réactions de polymérisation.

D'autres analyses ont été effectuées. Des échantillons ont été stabilisés et l'acquisition d'un rhéogramme a été réalisé dans le rhéo-raman à température du procédé c'est-à-dire 60°C. Seuls des échantillons en fin de réacteur ont pu être analysés car cela requiert un grand volume de prélèvement.

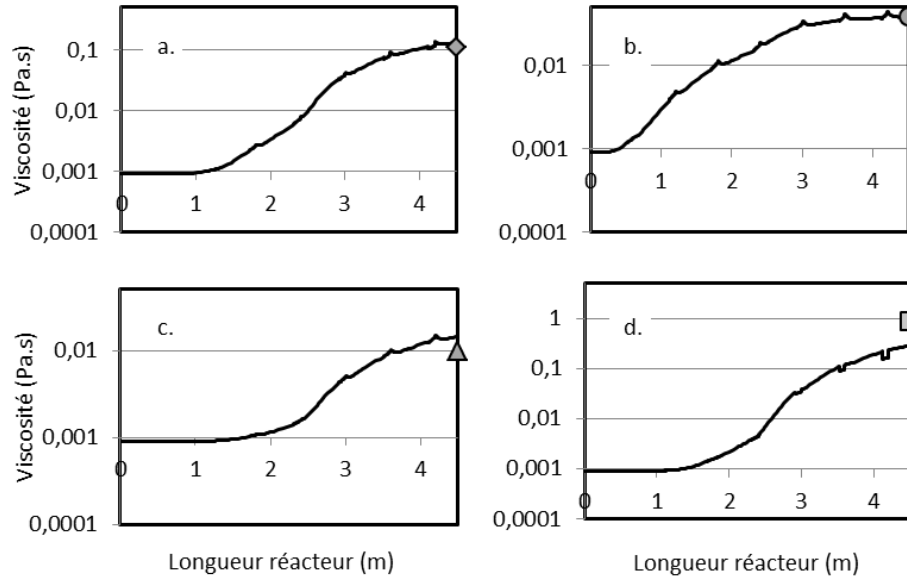


Figure 3.11 Viscosité au cours de la polymérisation en continu : points expérimentaux et modélisation

Tableau 3.4 Vitesses de cisaillement ( $s^{-1}$ ) dans le réacteur

( $s^{-1}$ ) Débit (kg.hr - 1)	Section 12,3 mm	Section 21 mm	Interconnection 8 mm
1	16	3	59
2	32	6	116

Le cisaillement dans le réacteur a été calculé à  $16 s^{-1}$  dans les sections de 12,3 mm de diamètre et de  $3 s^{-1}$  dans les sections de 21 mm de diamètre (Eq. 3.18 ; Tableau 3.4). Pour rappel, l'étude en rhéo-raman a été menée principalement à  $10 s^{-1}$ , les conditions de cisaillement sont donc proches dans ces deux montages. Les viscosités des échantillons sur le plateau Newtonien correspondant à la vitesse de cisaillement en fin de réacteur et l'évolution de la viscosité le long du réacteur selon le modèle rhéologique développé sont présentés Figure 3.11.

Dans les 4 cas testés, les résultats expérimentaux et de modélisation sont en accord. Plusieurs petites irrégularités sont notées sur le profil d'évolution de la viscosité ; elles sont dues à la présence des interconnexions. À faible viscosité ( $\leq 0,1$  Pa.s), pour les expériences a, b et c la viscosité augmente légèrement dans les interconnexions à cause d'une baisse de la température dans les interconnexions non isolées (baisse d'environ  $4^{\circ}C$  pour  $1 kg.hr^{-1}$ ). Dans la dernière expérience, le phénomène est inverse. La viscosité diminue dans les interconnexions liée cette fois à l'augmentation de la vitesse de cisaillement ( $116 s^{-1}$  à  $2 kg.hr^{-1}$ ). Le caractère rhéofluidifiant de la solution de polymère est alors visible.

Les masses molaires moyennes ont été mesurées par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) sur deux échantillons prélevés en fin de réacteur (Figure 3.12). Les résultats expérimentaux sont relativement en bon accord avec le modèle considérant la grande incertitude de l'analyse (10%).

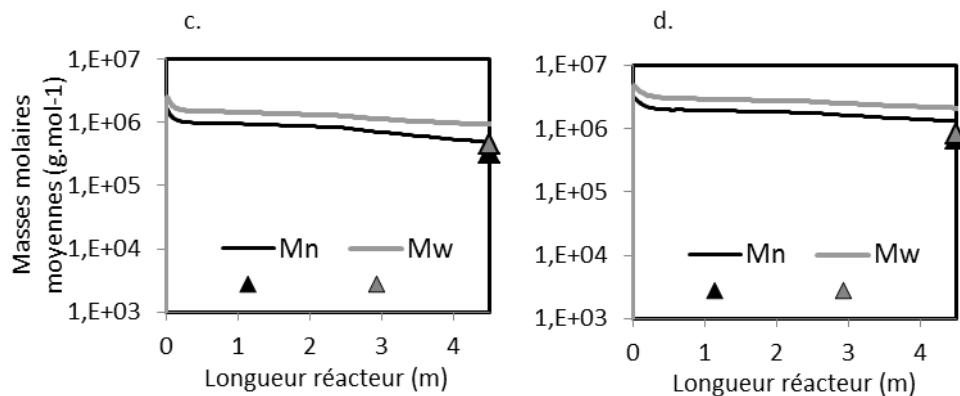


Figure 3.12 Masses molaires moyennes au cours de la polymérisation en continu : points expérimentaux et modélisation

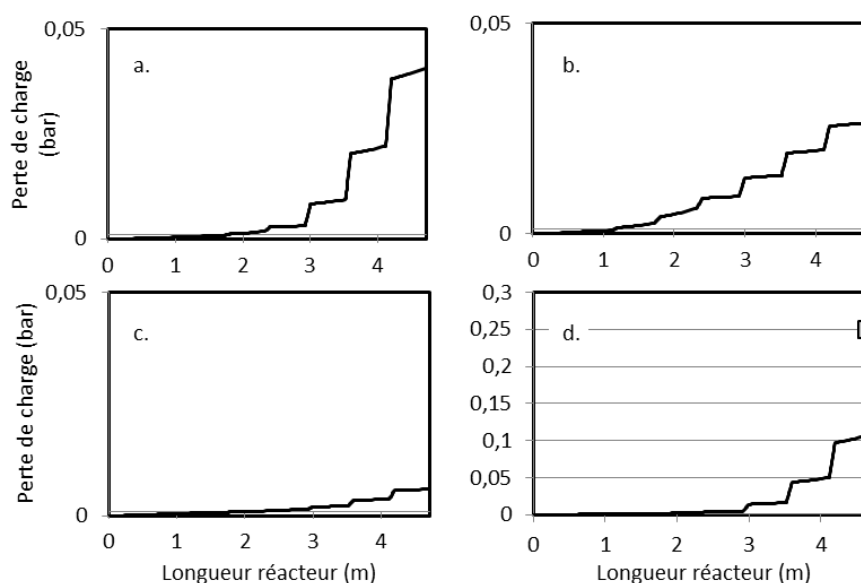


Figure 3.13 Perte de charge au cours de la polymérisation en continu : point expérimental et modélisation

Finalement la perte de charge totale dans le réacteur a pu être mesurée par deux capteurs de pressions placés à chaque extrémité. Le modèle permet de calculer les pertes de charges à partir de l'évolution de la viscosité et de la vitesse axiale (Eq. 3.20 ; Eq. 3.21). Pour les expériences a, b et c, la perte de charge n'a pas pu être mesurée de façon fiable du fait de sa faible valeur. Pour ces trois expériences, le modèle prévoit une perte de charge inférieure à 0,05 bar. Pour l'expérience d, la perte de charge mesurée est de 0,25 bar pour une perte de charge totale prédite de 0,1 bar. En sachant que les capteurs de pression ne sont pas précis à moins de 0,1 bar, les résultats expérimentaux ne sont pas en contradiction avec le modèle. Cependant, ils ne permettent pas de le valider. Des expériences avec une plus grande perte de charge seraient nécessaires pour cela. De plus, la plus grande partie de la perte de charge se trouve dans les interconnexions. Or c'est aussi ici que l'effet rhéofluidifiant est le plus important. La bonne représentation de cet effet par le modèle est essentielle pour obtenir des prédictions valides

En conclusion, le modèle rhéocinétique développé sur le montage rhéo-raman et transposé sur le pilote continu de laboratoire a été validé par cette série d'essais d'homopolymérisation en continu. Le modèle a été capable de prédire à la fois la conversion, la viscosité et les masses molaires moyennes du réacteur en continu. Une

estimation de la perte de charge a été aussi faite mais n'a pu être validée dans cette étude. Le rhéo-Raman se révèle un très bon outil pour l'acquisition de données. Il peut avantageusement être introduit dans une démarche de passage de batch à continu. Les fenêtres opératoires disponibles notamment en perte de charge pourraient être déduites à partir de la simulation présentée.

### 3.3.4. Suivi en ligne par spectroscopie Raman

Le suivi en ligne par spectroscopie Raman a été implanté sur le réacteur en continu. Plusieurs utilisations ont été envisagées. Il s'agit principalement de suivre *in-situ* la réaction de polymérisation, de pouvoir effectuer un suivi de la dynamique du réacteur, de la mise en régime, de la stabilité et des transitions du procédé (alimentation, température). (Annexe K).

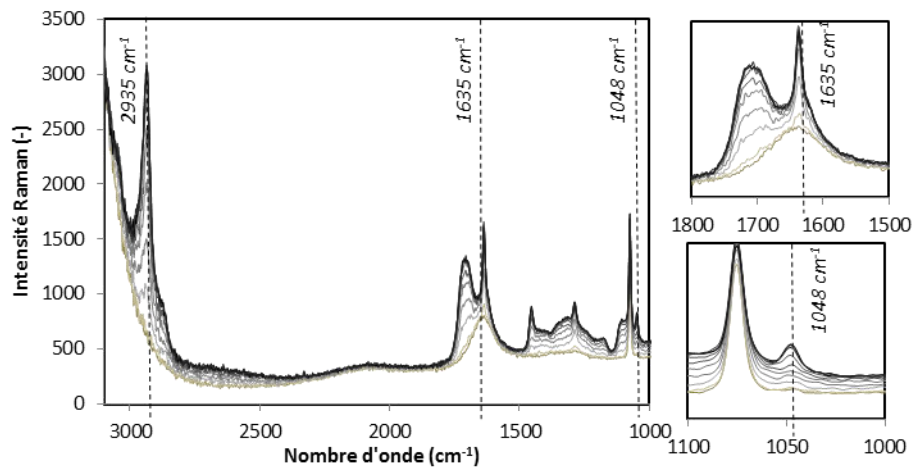


Figure 3.14 Suivi en ligne Raman

Un autre point a été envisagé qui est de se servir du Raman pour détecter les possibles défauts du réacteur notamment du point de vue hydrodynamique.

Une série d'expériences a été entreprise sur le réacteur en continu en homopolymérisation avec un suivi Raman. Un spectromètre avec 4 sondes plongeantes a été implanté sur le réacteur. Il s'agit du Kaiser RXN2 comprenant un laser de 785 nm. Les sondes plongeantes ont été placées à différents endroits du réacteur grâce à des raccords adaptables aux brides. Le suivi de la conversion *in-situ* est alors possible le long du réacteur.

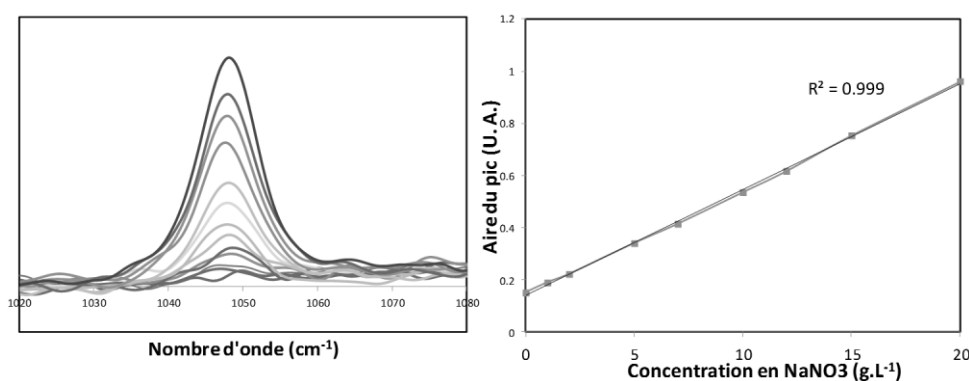
D'un point de vue technique, une des difficultés rencontrées a été de pouvoir comparer les réponses des sondes entre elles. N'étant pas tout à fait identiques, leurs signaux ne l'étaient pas non plus. Une calibration a été faite sur une mesure *in-situ* de solution d'acide acrylique sans réaction. Une autre difficulté a été le placement des sondes dans les brides. Selon la longueur plongée dans le fluide, le signal pouvait varier. La réflexion du laser sur les surfaces métalliques du réacteur sont peut être la source de variation d'intensité du signal en fonction de la position de la sonde.

Le suivi de conversion de la polymérisation est réalisé cette fois-ci sur la bande d'acide acrylique à  $1635\text{ cm}^{-1}$ . Contrairement à l'étude en rhéo-Raman effectuée à 532 nm, le laser a une longueur de 785 nm ce qui induit une gamme spectrale plus réduite



(coupure à  $3200\text{ cm}^{-1}$ ). Le suivi en conversion est alors plus précis à  $1635\text{ cm}^{-1}$  qu'à  $2935\text{ cm}^{-1}$  (Figure 3.14).

Un traceur avec une réponse en Raman a été choisi afin de mesurer en milieu non réactifs et réactifs des distributions de temps de séjour et détecter d'éventuels mauvais écoulements. Il s'agit du nitrate de sodium ( $\text{NaNO}_3$ ) dont une bande à  $1048\text{ cm}^{-1}$  est caractéristique de cette espèce et est mesurable dans un milieu réactif (Figure 3.14). La courbe d'étalonnage est présentée Figure 3.15. Une expérience supplémentaire en réacteur batch a été effectuée pour vérifier l'absence d'influence du traceur sur la réaction de polymérisation. Une réaction de polymérisation a été conduite en réacteur batch automatisé. Le suivi en ligne Raman ainsi que de la température du réacteur était assuré. Deux polymérisations ont été suivies dans ce montage, l'une contenant  $20\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  de traceur. Les profils de températures ainsi que de concentration en monomère étaient complètement superposables confirmant le caractère neutre du traceur vis-à-vis de la polymérisation (ANNEXE G, Figure G.1).



Une réaction d'homopolymérisation a été suivie par spectroscopie Raman en ligne dont les conditions opératoires sont décrites Tableau 3.5. Au cours d'une première expérience, la sonde 1 est placée à l'entrée du réacteur, les sondes 2 et 3 sont placées en fin de sections 1 et 2 et la sonde 4 à la sortie du réacteur (Figure 3.16).

L'évolution de la concentration en acide acrylique au cours de l'expérience pour les 4 sondes est présentée Figure 3.16. Le temps initial correspond à l'injection d'acide acrylique suite à l'injection d'amorceur dans le réacteur. Les sondes P1 et P2 montrent que la réaction de polymérisation n'a pas encore débuté. La conversion a débuté au niveau de la sonde P3 et en sortie de réacteur (sonde P4), la conversion est de 85%. La conversion prédite par le modèle en régime permanent est signalé par des lignes discontinues pointillées. Le temps d'induction est de 20 s. Les concentrations en P3 et P4 mettent un certain temps à se stabiliser. Cela est dû à l'alimentation de l'amorceur qui a débuté après celle du monomère, la conversion augmentant jusqu'à ce que l'alimentation en amorceur arrive à stabilité.

Les mêmes conditions expérimentales sont réalisées avec des sondes placées différemment sur le réacteur. L'évolution de la concentration en acide acrylique est présentée Figure 3.17. Les résultats expérimentaux sont en accord avec le modèle. La mise en régime, la stabilité du procédé et l'arrêt de l'expérimentation avec l'étape de rinçage sont suivies et identifiées sur les courbes de la Figure 3.17. Comme l'amorceur est alimenté préalablement à l'acide acrylique, la conversion de celui-ci est directement mesurée au cours de la mise en régime.

Des distributions de temps de séjour (DTS) ont été effectuées avec le traceur. Des injections échelon ont été réalisées dans les alimentations du réacteur.

Tableau 3.5 Conditions opératoires de l'homopolymérisation avec suivi Raman

Expérience	Température (°C)	Concentration acide acrylique (%g.g <sup>-1</sup> )	Concentration amorçeur (%g.g <sup>-1</sup> )	Débit total (kg.hr <sup>-1</sup> )
e	60°C	7,2	1	2

Les signaux résultant d'injections échelon ont été mesuré en milieu non réactif (eau) dans la configuration décrite en Figure 3.17. Cela a été fait à deux débits, 2 et 3,4 kg.hr<sup>-1</sup> (ANNEXE G, Figure G.2 ; Figure G.3). Le signal mesuré par la sonde P1 est considéré comme le signal d'entrée et le modèle décrit bien les trois signaux suivants provenant de P2, P3 et P4 pour une valeur de J autour de 100. Ceci est vrai pour les deux débits mesurés.

La même mesure a été effectuée en milieu réactif en régime permanent lors de l'expérience rapportée par la Figure 3.17. Le signal du traceur F(t) pour les différentes sondes est tracé Figure 3.18. ainsi que sa dérivée E(t). Les résultats du modèle ont été tracés en traits pointillés pour J=100 avec le signal de P1 en signal d'entrée. Les résultats expérimentaux sont en trait continu. On voit une très bonne concordance entre les deux ce qui valide le modèle en cascade. On peut voir que des différences subsistent en fin de signal mais la précision du signal Raman ne nous permet pas de mieux les caractériser.

Les distributions de temps de séjour dans ce dispositif en milieu réactif et en milieu non réactif sont très similaires. L'écoulement dans le réacteur n'est donc pas altéré dans un milieu en cours de polymérisation.

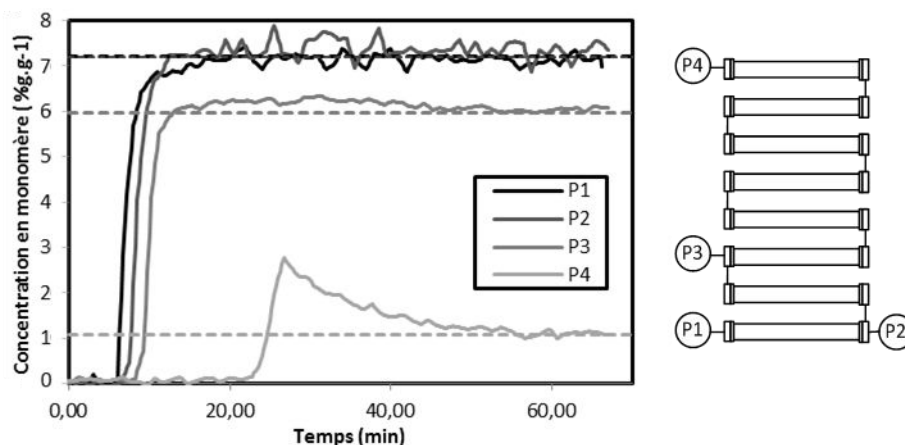


Figure 3.16 Suivi en ligne d'une réaction de polymérisation

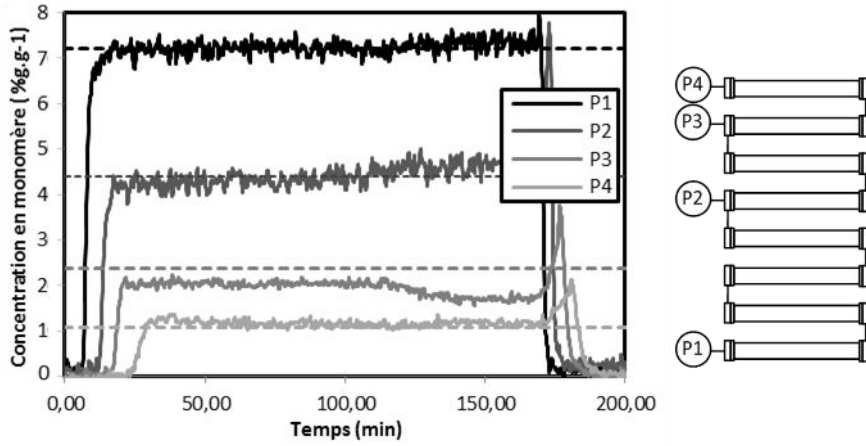


Figure 3.17 Suivi en ligne d'une réaction de polymérisation

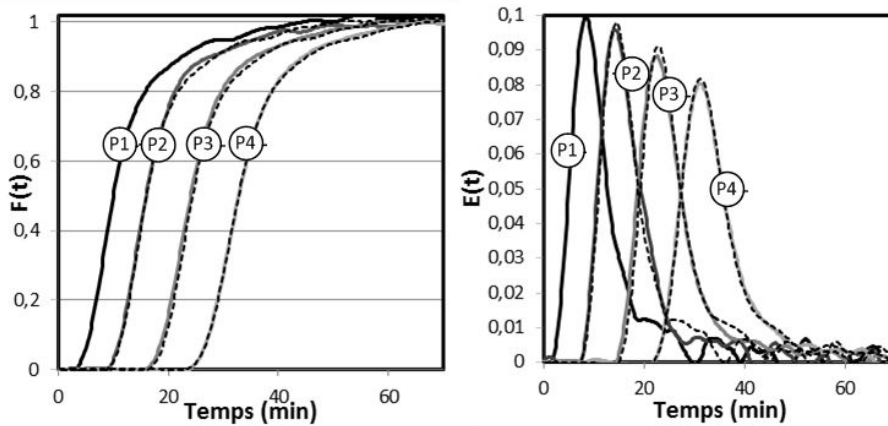


Figure 3.18. Injection échelon au cours d'une réaction d'homopolymérisation

D'autres essais de mesure de DTS ont été réalisés pour mieux caractériser l'écoulement dans les brides. Ces essais ont été infructueux car le signal Raman comportait un trop grande variabilité à faible temps d'acquisition (1s).

La mesure d'absorbance UV en ligne semble être à même de fournir de meilleurs résultats. Avec un temps d'acquisition de 1 s, elle permet d'acquérir la DTS plus précisément qu'avec le Raman.

Une dernière observation intéressante a été faite lors de mesure de DTS. La sonde Raman non-contact a été placée alternativement à la sortie de la deuxième section soit dans la bride inférieure soit dans la bride supérieure. Le signal échelon était une solution d'acide acrylique alimentée en alternance avec de l'eau pure. La Figure 3.19 a. présente la mesure de DTS à un signal échelon en acide acrylique puis à sa purge. On remarque que lorsque l'alimentation passe d'eau à la solution d'acide acrylique, le signal dans les deux brides est équivalent comme attendu. Par contre, lors du changement inverse, les deux signaux diffèrent et le temps de purge de la bride du bas est plus long. La Figure 3.19 b. présente les mesures de DTS en temps réduit dans la bride du bas pour différents débits pour l'injection échelon (eau-> AA) et pour la purge-échelon (AA-> eau). L'augmentation du débit permet de réduire le temps de purge dans la bride du bas et de se rapprocher d'un écoulement piston. Ces mesures ont mis en évidence la non-idéalité de l'écoulement dans les brides inférieures. Cette non-idéalité peut être attribuée à une différence de viscosité et de densité entre une solution d'acide acrylique et l'eau. L'eau

moins visqueuse aurait plus de difficultés à rincer une solution plus visqueuse. Une amélioration du design des brides serait nécessaire afin de diminuer ce défaut d'écoulement et d'obtenir une DTS plus étroite.

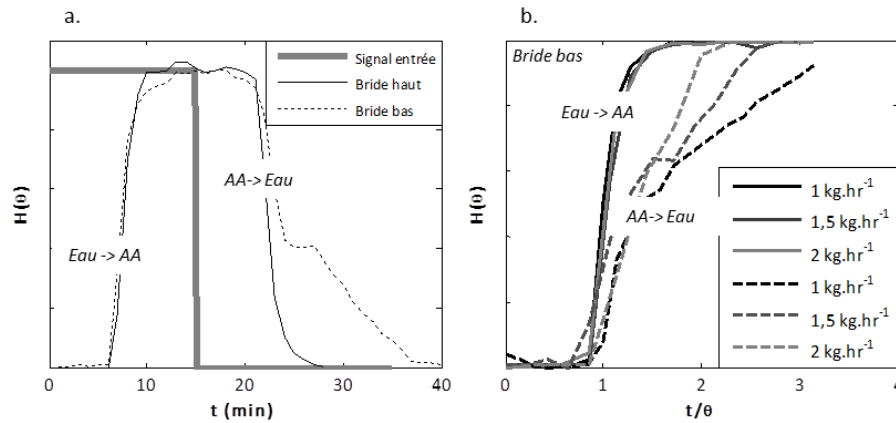


Figure 3.19 Mesure de DTS selon la position de la bride.

## 3. 4. Fenêtre opératoire

### 3.4.1. Prédiction du modèle

Grâce au modèle développé, on peut prédire la conversion du monomère, les masses molaires moyennes du polymère en sortie de réacteur et la perte de charge. Les cartographies de ces trois résultantes sont tracées Figure 3.20, Figure 3.21 et Figure 3.22 selon les concentrations initiales en monomère et amorceur. L'influence de plusieurs paramètres est présentée : différents débits : 0,5, 1 et 2  $\text{kg}\cdot\text{hr}^{-1}$  pour une température de procédé à 60°C et différentes températures : 60, 70 et 80°C pour un débit de 1  $\text{kg}\cdot\text{hr}^{-1}$ .

La conversion dépend du temps de séjour et on peut prédire débit et longueur de réacteur nécessaires pour obtenir une certaine conversion. La conversion dépend aussi de la quantité d'amorceur et de la température. L'augmentation du nombre de radicaux dans le milieu par ces deux paramètres permet d'accélérer les réactions qui consomment le monomère. Enfin la conversion ne dépend pas de la concentration initiale en monomère ce qui est dû au fait que l'on a un ordre 1 par rapport au monomère dans l'expression de la vitesse de polymérisation. Toutefois la concentration initiale en monomère permet d'augmenter la productivité du réacteur.

Les masses molaires moyennes en masses résultant de ces conditions expérimentales sont aussi prédites Figure 3.21. Celles-ci dépendent des concentrations initiales en monomère et amorceur ainsi que du débit et de la température. La température a un très fort impact sur les masses molaires. Il est donc possible d'accélérer la réaction de polymérisation sous réserve des spécifications à atteindre sur le polymère final. La simulation de la polymérisation peut nous permettre de définir les régions de conditions expérimentales possibles pour des objectifs de conversion et propriétés finales du polymère.

Enfin, la simulation permet de prédire les pertes de charges dans le réacteur tubulaire avec mélangeurs statiques. Cette perte de charge résulte de différents

paramètres, de la concentration en polymère et des masses molaires mais aussi de la vitesse du fluide dans les mélangeurs statiques avec l'effet rhéofluidifiant. Le paramètre le plus influent est la concentration initiale en monomère. Cela peut s'expliquer par le très fort impact de la concentration initiale en monomère sur la viscosité du milieu réactionnel comme cela a été mis en évidence lors des expériences de rhéo-raman. Si l'on fixe une perte de charge maximale de 10 bar, la concentration initiale en monomère ne pourra être supérieure à 0,15 ou 0,2% massique selon les conditions expérimentales. L'augmentation de la température permet de faire reculer cette limitation en diminuant les masses molaires et en diminuant la viscosité du milieu réactionnel. Cependant, l'augmentation de productivité du réacteur sera très vite limitée par la perte de charge. Dans une démarche d'extrapolation d'échelle, la suppression des interconnexions responsables de la plus grand part de la perte de charge pourrait être envisagée. Autant lors de la phase de développement pilote, la présence de brides et d'interconnexions est intéressante car elle permet d'acquérir des données cinétiques et thermiques, autant leur présence dans un réacteur industriel ne paraît pas essentiel et pourraient même être limitant notamment en terme de perte de charge.

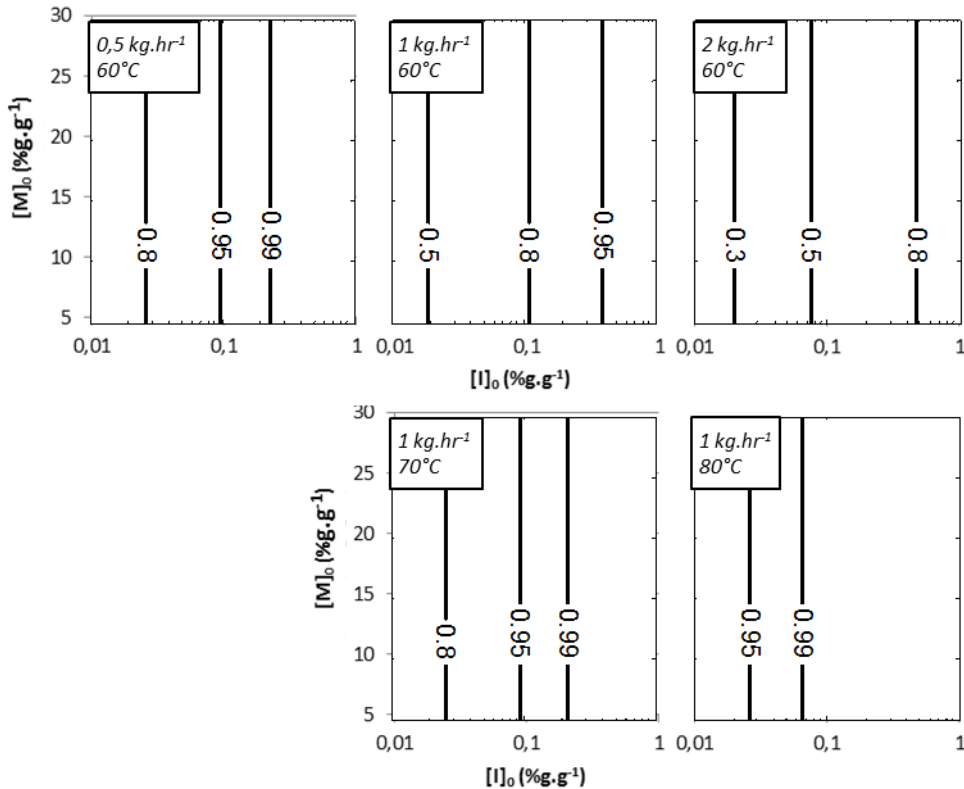


Figure 3.20 Conversion (-) en sortie de réacteur en fonction des concentrations initiales en monomère et amorceur pour différents débits et températures

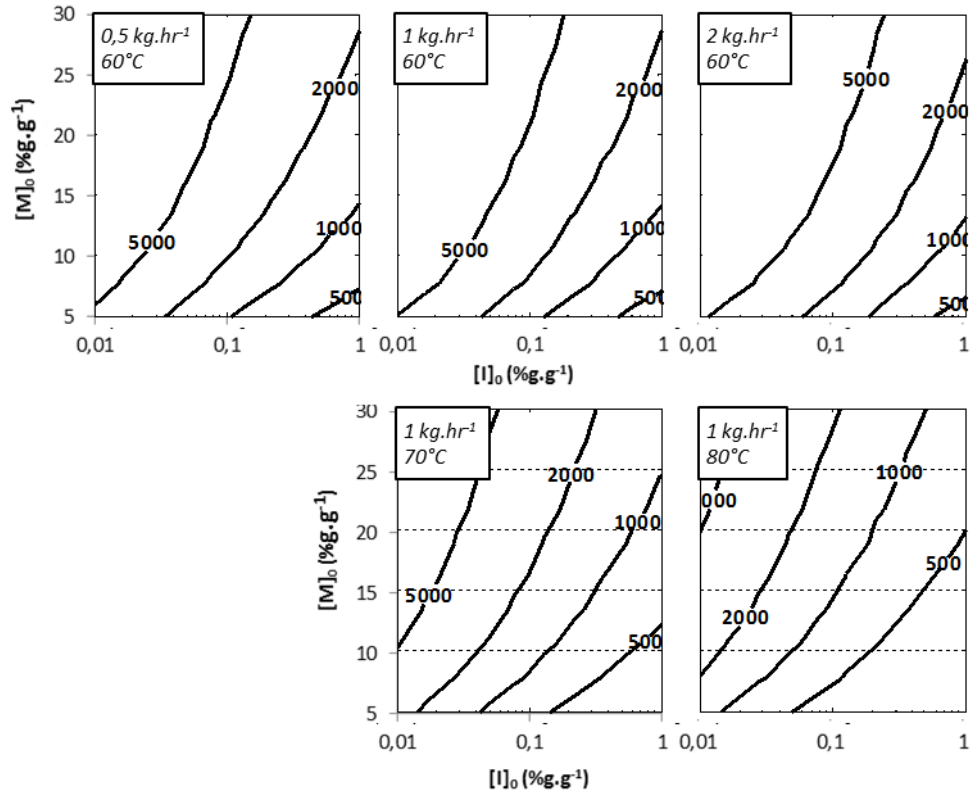


Figure 3.21 Masses molaires moyennes en masse ( $M_w$  en  $10^{-3}$  g.mol<sup>-1</sup>) en sortie de réacteur en fonction des concentrations initiales en monomère et amorceur pour différents débits et température

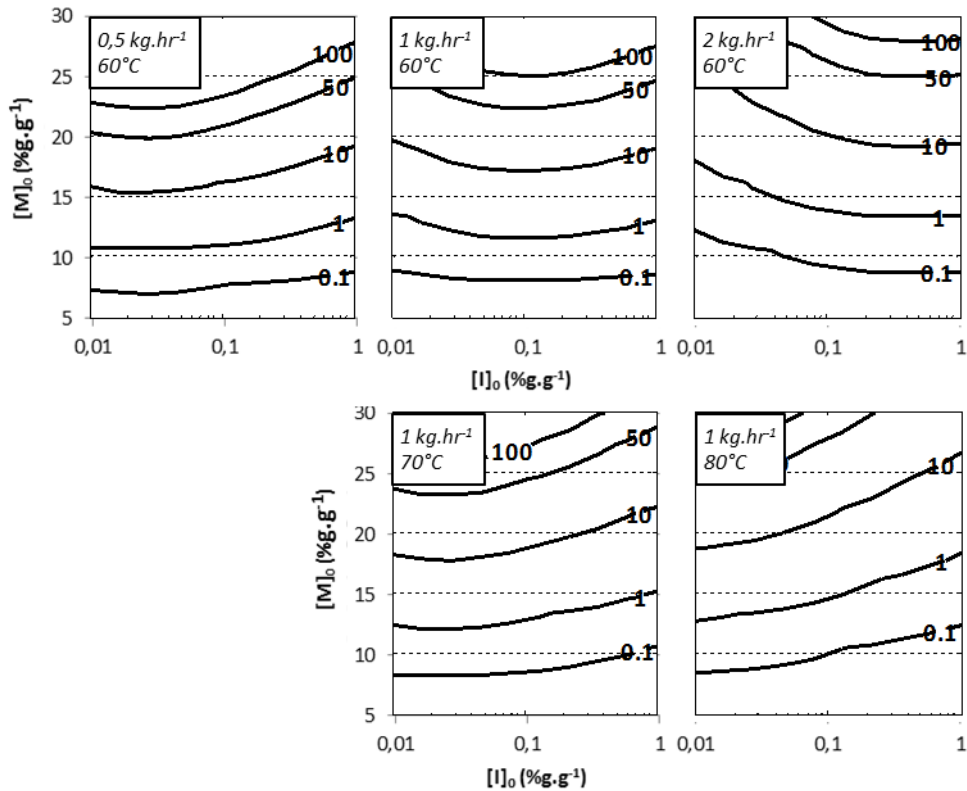


Figure 3.22 Perte de charge (bar) en sortie de réacteur en fonction des concentrations initiales en monomère et amorceur pour différents débits et températures

### 3.4.2. Limitations expérimentales

Des limitations expérimentales ont été observées, bien avant les limitations de perte de charge prédites, dues à la formation de dépôts dans le réacteur. Ces dépôts de polymère dans les mélangeurs statiques peuvent conduire à un écart du comportement du réacteur avec celui attendu entraînant une modification du temps de séjour et de l'écoulement du milieu réactionnel. Poussés à l'extrême, ces phénomènes pourraient provoquer le bouchage du réacteur.

Ce phénomène de dépôt a été observé pendant les essais d'homopolymérisation en continu mais aussi pendant ceux de copolymérisation d'acide acrylique, procédé abordé au Chapitre 4. Nous détaillons ici les analyses qui ont été faites sur les dépôts et proposons des hypothèses expliquant cette formation de dépôts et quelques solutions envisagées. Le chapitre 4 se concentre ensuite sur des conditions opératoires pour lesquelles il n'y a pas eu de dépôts.

#### 3.4.2.1. Nature du dépôt (ANNEXE H)

Les dépôts prélevés que ce soit pour l'homopolymérisation ou la copolymérisation sont transparents ou blancs (ANNEXE H, Figure H.1). Ils sont insolubles en milieu acide, certains d'entre eux ont pu être solubilisés à pH basique. Ce sont des gels contenant une forte quantité d'eau. Une fois lyophilisés puis placés dans un milieu aqueux, ils reforment un gel. Cette observation indique que le matériau est réticulé chimiquement.

Plusieurs de ces gels ont été analysés par RMN HR-MAS, un type de RMN du proton réalisable sur des gels. Les spectres RMN obtenus sont très similaires à ceux du polymère attendu. Dans le cas du copolymère, celui-ci est enrichi en acide acrylique dans certaines analyses.

La formation de ces dépôts est attribuée à la réticulation de l'acide acrylique menant à la formation de gels.

#### 3.4.2.2. Hypothèses formulées

Ce genre de dépôt n'a pas été observé dans les réacteurs batch industriels ou tout du moins cela n'a pas engendré de problème détectable. De plus, un autre type de polymérisation d'acide acrylique a été étudié dans le même réacteur par les partenaires du projet F3Factory à TU Dortmund sans qu'aucun dépôt ne soit jamais formé. Il s'agissait d'une polymérisation radicalaire en solution avec agent de transfert pour des polymères à chaînes courtes, dans un milieu peu visqueux (<100 mPa.s).

Les dépôts ne sont pas localisés et ne se forment pas de manière systématique dans le réacteur. On en retrouve dans les mélangeurs statiques, les brides et les interconnexions. La tendance générale est que plus les réactions sont lentes, plus les dépôts se situent loin du point d'entrée du réacteur jusque dans les dernières sections.

De plus, nous avons vérifié qu'il n'y avait pas de changement de pH important au cours des réactions de polymérisation entraînant une insolubilité partielle ou totale de

certaines composés. Un suivi en ligne pH pour plusieurs réactions de polymérisation a confirmé une variation de moins de 0,2 unité de pH (ANNEXE H, Figure H.2).

Les causes potentielles de cette limitation sont la présence d'une grande surface de métal dans le réacteur, l'existence de mécanisme de réticulation de l'acide acrylique en cours de polymérisation et la non-idéalité de l'hydrodynamique.

1. Le rapport surface sur volume de réactif étant beaucoup plus important dans le réacteur continu qu'en réacteur batch, des réactions secondaires à la surface peuvent être envisagées, accentuées par l'adsorption des polymères à la surface des mélangeurs statiques. Les propriétés d'adsorption des polymères aux surfaces sont connues et dépendent du caractère polaire ou chargé des chaînes de polymère (Netz et Andelman, 2003). Certains polymères d'acide acrylique sont d'ailleurs utilisés pour leur propriété d'adsorption dans des applications de traitement de l'eau ou comme additifs dans les détergents ce qui est le cas du copolymère considéré.
2. Un autre élément pouvant expliquer la formation de dépôt est la complexité du schéma réactionnel de l'acide acrylique. La présence de radicaux tertiaires au cours de la polymérisation d'acide acrylique a été démontrée (Barth et al., 2012; Buback et al., 2007; Junkers et Barner-Kowollik, 2008). Ces radicaux sont formés par des réactions de réarrangement de macro-radicaux linéaires de façon intramoléculaire ('backbitting') ou intermoléculaire. Par propagation, ils forment des polymères ramifiés et non plus linéaires.
3. La non-idéalité de l'hydrodynamique peut être aussi mise en cause. Si le mélange entre amorceur et monomères est insuffisant, des polymères de hautes masses molaires potentiellement insolubles peuvent être formés dans les zones en déficit d'amorceur. Une solution est alors d'améliorer le mélange en utilisant un micromélangeur (Bayer et al., 2000; Bayer et al., 1999). L'écoulement qui est de type piston dispersif d'un point de vue global dévie de l'idéalité notamment dans les brides tel que cela a été mis en évidence (Figure 3.19). Le temps de séjour pour certaines fractions du milieu réactionnel pourrait être largement plus long conduisant à un polymère de qualité différente.

L'hypothèse est que certains mécanismes réactionnels mineurs, négligés dans le schéma cinétique proposé, n'en sont pas moins influents sur le procédé en continu. Le grand rapport surface sur volume couplé à une hydrodynamique non idéale pourrait favoriser ces réactions secondaires.. La formation d'un petit volume de polymère insoluble pourrait entraîner alors la dérive rapide du procédé avec un phénomène d'essaiage dans tout le réacteur.



### 3.4.2.3. Améliorations proposées et gamme opératoire

Afin d'éviter ou tout du moins de limiter ces dépôts, et d'apporter des éléments de réponse sur les raisons de la formation de dépôt, plusieurs améliorations ont été proposées.

La première amélioration a été de remplacer le mélangeur en té 1/16<sup>ème</sup> (1,27 mm de diamètre interne) par un micromélangeur IMM© Caterpillar R-300 (largeur de canal de 0,3 mm). Deux expériences de polymérisation similaires ont été conduites pendant 8h avec chaque mélangeur et la présence de dépôts a été observée en fin de réaction par le démontage complet et l'inspection des mélangeurs statiques et des brides du réacteur. Qualitativement, la formation de dépôts insolubles a été notée dans les deux cas dans les mêmes proportions. L'hypothèse d'un mauvais mélange a été écartée.

Un traitement de surface du réacteur a été effectué pour passiver les parties métalliques du réacteur (solution de Citricsurf©). Aucune amélioration n'a pu être constatée.

L'augmentation du débit total a été aussi testée. L'intérêt est de diminuer les défauts d'écoulement et de diminuer les potentiels volumes morts comme cela a pu être visualisé (Figure 3.19). Deux expériences de polymérisation similaires ont été conduites pendant 8h à un débit respectif de 1 et 2 kg.hr<sup>-1</sup>. Du dépôt était présent dans les deux cas mais moins important pour le débit le plus élevé. Pour des questions de limitations expérimentales, des débits plus importants n'ont pas pu être testés. Cependant, nous travaillons dans la limite basse en termes de vitesse d'alimentation dans le réacteur Fluitec. Nous estimons qu'en travaillant à plus fort débit et plus grand Reynold, ces dépôts pourraient être maîtrisés.

En dernier point, la viscosité semble être un facteur impliqué dans la formation de dépôts car ceux-ci n'existent pas dans le procédé étudié à TU Dortmund pour lequel le milieu réactionnel conserve une viscosité beaucoup plus faible que dans nos expériences. Les différentes conditions opératoires testées au cours du projet confirment ce lien. Figure 3.23 est présentée une cartographie des conditions opératoires réalisées en homopolymérisation et copolymérisation à 1 kg.hr<sup>-1</sup> (sauf expérience d'homopolymérisation pour  $[M]_0 = 0,1 \text{ g.g}^{-1}$  réalisée à 2 kg.hr<sup>-1</sup>). La symbolique représente la présence ou non de dépôt après une expérience de longue durée (6 à 8h) de polymérisation dans ces conditions. Pour chaque expérience testée, la viscosité finale a été précisée (mesure dans le rhéomètre sur échantillon stabilisé à température du procédé). À partir de ces données expérimentales, une valeur seuil à 0,5 Pa.s peut être proposée comme limite de viscosité pour obtenir un procédé stable. Nous ne savons pas si cette limite est extrapolable ou si elle est intimement liée au type de chimie utilisé. De plus, des expériences sur des temps de production devraient être entreprises pour valider la stabilité des procédés au-delà de 8h. Cependant cette limite nous a permis de développer l'étude menée dans le chapitre 4 dans des conditions stables de fonctionnement.

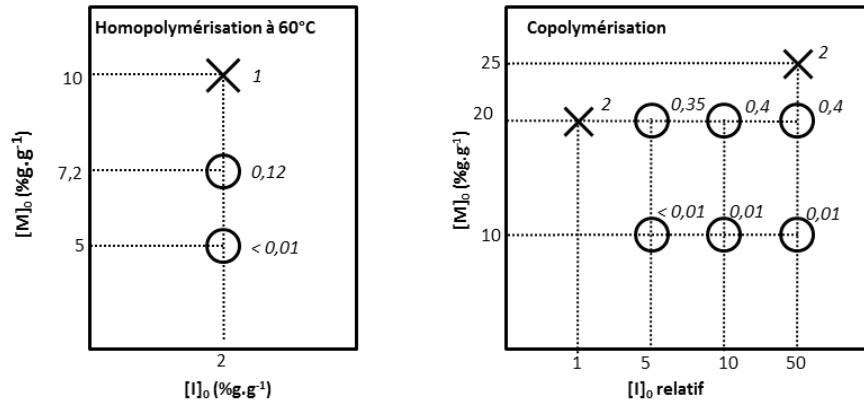


Figure 3.23 Cartographie de la présence de dépôt et des viscosités en fin de réacteur (Pa.s) en fonction des conditions initiales. O : pas de dépôts ; X : présence de dépôts

## 3. 5. Conclusion et perspectives

Dans ce chapitre, nous avons présenté le réacteur de polymérisation en continu. Celui-ci a été caractérisé en termes de distribution de temps de séjour et de transfert thermique. L'homopolymérisation en continu a été réalisée dans différentes conditions et les résultats expérimentaux ont montré une bonne corrélation avec le modèle développé. Le modèle rhéocinétique développé dans le chapitre 3 a été transposé au réacteur en continu avec succès. Ce modèle pourrait être développé pour prédire les pertes de charge dans le réacteur en continu. Au cours de ces travaux, il n'a pas été possible de valider expérimentalement cet aspect, essentiellement à cause de la précision insuffisante des mesures.

La fenêtre opératoire pour ce procédé en continu a été discutée notamment en termes de perte de charge. Expérimentalement, une fenêtre opératoire plus restreinte a été mise en évidence due à la formation de dépôts insolubles dans le réacteur. L'étude n'a pas permis de mettre au point de solution définitive mais indique qu'augmenter la vitesse axiale réduit la formation de dépôts. La relation entre viscosité et dépôt a été démontrée. Ce résultat peut paraître en contradiction avec les résultats de distribution de temps de séjour en milieu réactif et non réactif où la viscosité n'a pas d'influence. La présence de petits volumes morts et non détectés en DTS pourraient alors être responsable du vieillissement de fractions de polymères. Cela pourrait se passer dans les brides où un écoulement loin de l'idéalité a été mesuré. À partir d'une petite quantité de dépôt formé, celui-ci pourrait croître et/ou être dispersé le long du réacteur.

Cette limitation en viscosité contrecarre notre objectif initial qui était d'intensifier une réaction de copolymérisation avec des hautes masses molaires supérieures à un million de grammes par mole. En effet, la production de ce polymère dans les spécifications de masses molaires demandées nous obligerait à travailler en milieu plus dilué qu'en batch (10% en masse). Il n'est donc pas possible d'intensifier ce type de procédé dans la technologie proposée lors de ce travail.

Pour aller plus loin, d'autres technologies pourraient être plus prometteuses. Une modification du montage utilisé pourrait être d'utiliser des mélangeurs statiques recouverts de téflon. L'adsorption du polymère serait beaucoup plus limitée et ce serait peut-être suffisant pour éviter la formation de dépôts. Une autre voie serait de s'orienter vers des technologies adaptées à des viscosités très élevées comme l'extrusion réactive. La diminution du solvant pourrait alors être possible, mais la limitation serait à nouveau l'échange thermique. Intensifier la production de polymères de hautes masses molaires par polymérisation radicalaire reste un challenge.

En tenant compte des limitations détaillées dans ce chapitre, l'étude sur le cas industriel de copolymérisation s'est limitée aux conditions stables en réacteur continu (sans dépôt). Le chapitre 4 présente cette étude dans laquelle le potentiel du passage au continu et l'utilisation de ce réacteur intensifié sont développés. Le procédé a été développé cette fois-ci dans un module intensifié basé sur le pilote de laboratoire.





# Chapitre 4. Polymérisation en continu : application à un cas industriel

## 4. 1. Motivation

La famille des polymères solubles dans l'eau recouvre une large gamme de produits avec des propriétés spécifiques et contrôlées. Ils représentent des volumes de production de petit à moyen tonnage. Les procédés discontinus (batch et semi-batch) sont préférés pour leur adaptabilité à différentes recettes. Ainsi les ateliers multi-produit sont la norme pour ce type de production avec comme principale technologie le réacteur à cuve agitée.

Les procédés actuels ont été développés en ce sens. Ils peuvent se situer loin d'une productivité optimum pour travailler dans des conditions opératoires stables et réalisables en réacteur fermé. Les polymérisations sont souvent réalisées en milieu dilué pour assurer le contrôle de la température (réactions exothermiques) et limiter l'impact de l'augmentation de viscosité du milieu réactionnel. Cela se traduit par des cycles de production longs. Un autre aspect est la variation de qualité du polymère d'un lot à l'autre. Autant la conversion totale peut être atteinte de façon répétable avec des ajouts successifs d'amorceur, autant la distribution de masses molaires peut varier si les conditions opératoires ne sont pas strictement identiques. L'injection de l'amorceur se fait de parfois de façon peu contrôlée et en un seul point dans les cuves fermées. La qualité du mélange va alors influencer sur celle du polymère et sur sa répétabilité.

L'intensification de ces procédés est possible grâce à un changement de technologie. Offrant une fenêtre opératoire élargie, un réacteur intensifié permettrait d'atteindre des conditions opératoires plus favorables. Une augmentation de productivité est attendue mais aussi une amélioration de la qualité du polymère et de la constance de celle-ci grâce à des transferts de chaleur meilleurs et un mélange entre amorceur et monomères efficace. Un dernier point important est le caractère flexible que doit conserver le procédé intensifié. L'intensification d'un procédé passe souvent par une spécialisation de l'outil de production qui est alors dédié à ce procédé. Pour que l'intensification soit intéressante dans le cas des polymères solubles dans l'eau, la technologie intensifiée doit s'adapter à différents procédés et être un équipement multi-produit.

Dans le cadre du projet F3Factory et du sous-projet Europoly, nous avons développé un outil intensifié pour la production en continu de polymères en solution.

Plusieurs types de procédés ont été étudiés avec des problématiques différentes que ce soit au CNRS à Nancy ou au laboratoire DYN à TU Dortmund.

Dans ce chapitre, nous abordons le cas industriel proposé par Solvay qui est une copolymérisation radicalaire en solution. Dans un premier temps, le pilote de laboratoire présenté Chapitre 3 a été utilisé afin d'étudier la faisabilité de ce procédé et d'acquérir des données cinétiques. Puis à partir des études de laboratoire a été conçu un module correspondant aux standards F3Factory et dédié à la production de polymères en solution. Une démonstration de ce pilote semi-industriel a été réalisée et les résultats pour la copolymérisation sont présentés.

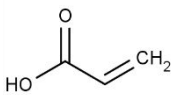
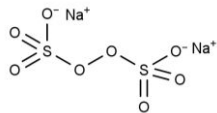
## 4. 2. Matériel et méthodes

### 4.2.1. Cas d'étude

Il s'agit de la copolymérisation d'acide acrylique, AA, avec un comonomère propriété de Solvay, que nous appellerons monomère B (Tableau 4.1). La modification des propriétés de surface est une propriété d'usage du copolymère. Le copolymère est polyamphotère avec une charge négative sur l'acide acrylique (issue de sa dissociation dans l'eau) et deux charges positives sur le comonomère.

Cette réaction est de type polymérisation radicalaire et amorcée par le persulfate de sodium. La copolymérisation donne un copolymère linéaire et statistique.

Tableau 4.1 Monomères et amorceur

	Acide acrylique	Monomère B	Persulfate de sodium
Formule chimique	$C_3H_4O_2$	X	$Na_2S_2O_8$
Formule développée		X	
MM ( $g.mol^{-1}$ )	72	X	238
pKa	4,25	X	/

Le procédé batch opère à une teneur initiale de 21,5% massique en monomères. Dans une cuve émaillée, l'eau, l'acide acrylique et le monomère B sont mélangés dans les proportions désirées. La solution de monomères est inertée pendant 1h, puis chauffée jusqu'à atteindre la température du procédé, 70°C. À température, l'injection d'une solution d'amorceur est réalisée et la réaction de polymérisation se produit pendant 2 h pour atteindre 95% de conversion. La deuxième phase du procédé commence alors dans laquelle on cherche à consommer les monomères résiduels par des injections successives de persulfate de sodium et de métabisulfite de sodium (agent réducteur, qui conduit à une réaction d'oxydoréduction avec  $Na_2S_2O_8$  produisant très rapidement des radicaux). Enfin, la solution de polymère est refroidie, le pH est ajusté à 2,5-3 et certains additifs sont ajoutés. Deux lots par jour sont réalisés. Le polymère final est de haute masse molaire.

### 4.2.2. Procédé en continu

Seule la première phase du procédé, la réaction de polymérisation a été l'objet de l'étude en continu. Les étapes de consommation des monomères résiduels, d'ajout d'additifs pourraient également être l'objet d'une étude d'intensification. Mais dans un premier temps, il nous a paru pertinent de travailler sur la réaction principale car elle conditionne les étapes suivantes et un potentiel d'intensification a été mis en évidence sur cette partie (Chapitre 1). La transposition en continu a été effectuée à partir du scénario du procédé batch. Les solutions de monomères, acide acrylique et monomère



B, et d'amorceur sont préalablement préparées aux concentrations adéquates et inertées. Les deux solutions de monomères sont mélangées par une jonction en T en sortie des débitmètres. Puis la solution résultante est préchauffée et mélangée à l'amorceur avant son entrée dans le réacteur. La collecte du produit obtenu est faite en sortie de réacteur.

Le montage expérimental est décrit Figure 3.5 et le mode opératoire est présenté ANNEXE E. L'échantillonnage le long du réacteur est réalisé à travers des vannes d'échantillonnage. Le suivi de température est fait grâce à des thermocouples placés dans les brides et il est possible de faire un profil de température dans les premières sections avec un thermocouple déplaçable au centre des mélangeurs statiques (cf. description dans le Chapitre 3).

Le principal levier d'intensification dans ce cas d'étude est la concentration en monomères (Chapitre 1). Cependant, nous avons montré (Chapitre 3) qu'il n'était pas possible d'augmenter cette concentration notamment à cause de limitations de viscosité. Intensifier ce procédé avec de hautes masses molaires n'est pas possible dans notre cas de figure. En conséquence, nous avons orienté notre étude vers des polymères de masses molaires plus modérées (d'un facteur 10). Ces caractéristiques permettent d'obtenir des conditions plus favorables et qui ont permis de souligner l'intérêt du continu dans certaines conditions expérimentales.

### 4.2.3. Méthodes analytiques

#### 4.2.3.1. Raman

Le principe de la spectroscopie Raman a été décrit paragraphe 2.2.3 (p. 65). Pour l'homopolymérisation, une calibration basée sur l'aire de pics a été mise en place. Dans cette partie de l'étude, nous avons travaillé avec un spectromètre Raman Ocean Optics prêté gracieusement par Solvay dont les caractéristiques techniques sont décrites en Annexe L.

Dans le cas de la copolymérisation, les spectres Raman contiennent plus de bandes notamment à cause des nombreuses fonctions chimiques contenues dans le comonomère (Figure 4.1 Le comonomère, comme le monomère, a un mode de vibration de sa liaison C=C fort ( $1653\text{ cm}^{-1}$ ). Il a aussi une large bande correspondant aux liaisons CH à  $2850\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ . Cependant, ces bandes se chevauchent avec celles de l'acide acrylique et du copolymère). De plus, la résolution que l'on obtient sur cet appareil est assez faible ( $18\text{ cm}^{-1}$ ) ce qui ne nous permet pas de travailler directement sur les aires de pics comme en homopolymérisation ni d'effectuer de déconvolution.

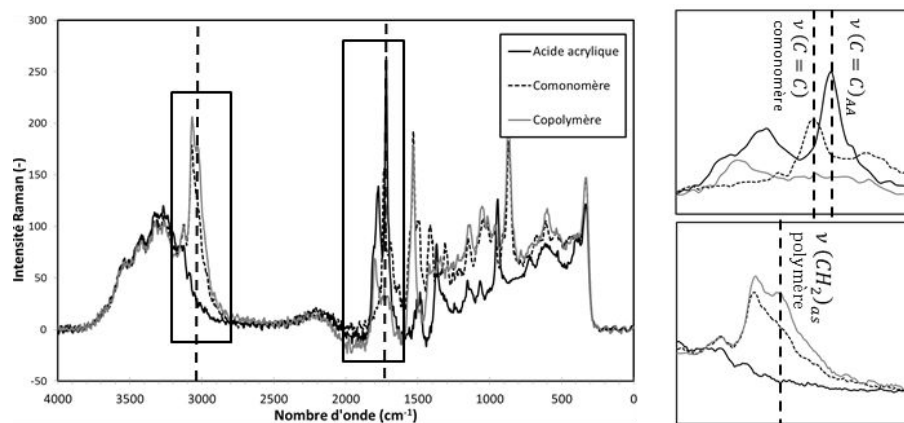


Figure 4.1 Spectres des deux monomères et copolymère à 785 nm (Ocean Optics QE 65000)

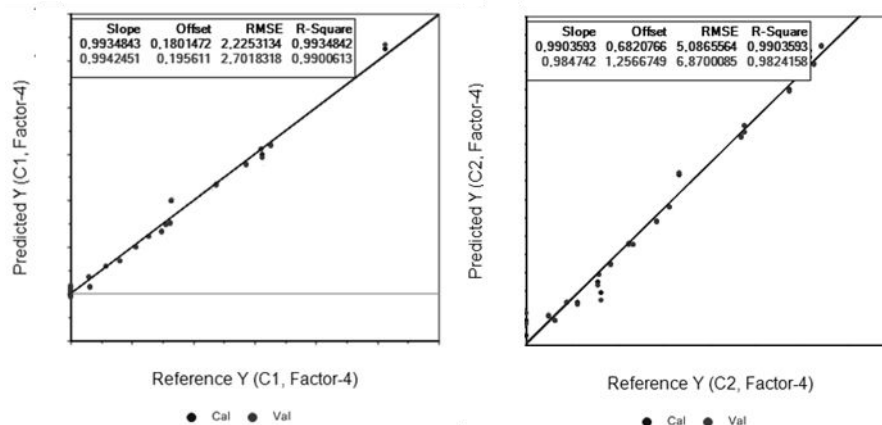


Figure 4.2 Courbe de calibration PLS de l'acide acrylique et son comonomère. (sans unités pour des raisons de confidentialité)

La calibration doit recourir à des méthodes plus élaborées. Nous avons choisi de mettre en place une calibration PLS (Partial Least Square regression) car celle-ci peut donner de façon robuste les concentrations des différentes espèces dans le milieu malgré des variations dans le spectre tel que des changements de viscosité, des variations de ligne de base et malgré une résolution faible.

22 échantillons synthétiques ont été réalisés et analysés en Raman afin de les utiliser dans la calibration PLS. La validation effectuée est une validation croisée. Les calibrations obtenues sont très satisfaisantes (Figure 4.2). L'incertitude correspond à 2 fois la valeur de RMSEC (écart-type dans le cas de la validation croisée). Pour l'acide acrylique et le monomère B, l'incertitude est de 10% par rapport à la concentration maximale.

La prédiction du modèle PLS a été effectuée sur des échantillons provenant de milieux réactionnels et analysés en parallèle par RMN. L'incertitude moyenne pour l'acide acrylique et pour le monomère B est inférieure à 10% (Figure 4.3). La calibration PLS construite est donc validée pour la copolymérisation et nous permet de suivre l'évolution des concentrations des deux monomères hors ligne. L'analyse en ligne est restée qualitative dans notre étude car une calibration en ligne et en température aurait été nécessaire.

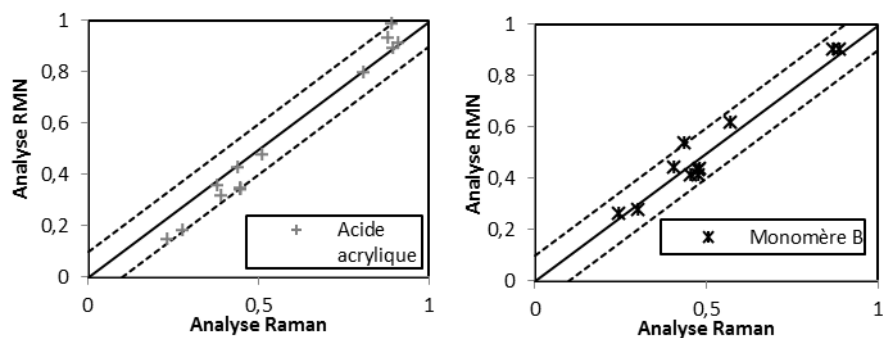


Figure 4.3 Prédiction de la calibration PLS par rapport à l'analyse RMN pour des concentrations normalisées (incertitude à 10%)

#### 4.2.3.2. RMN

L'exploitation des spectres RMN permet de calculer la conversion de chacun des monomères. Nous avons utilisé la RMN du proton avec une acquisition à 300 MHz. L'échantillon de solution de polymère est dilué dans l'eau deutérée comme solvant et soumis tel quel sans plus de purification. La présence du signal de l'eau ne couvre pas les pics d'intérêt. Les pics du spectre RMN ont pu être attribués aux différents hydrogènes des espèces et la conversion de chaque monomère peut être calculée.

#### 4.2.3.3. Chromatographie d'exclusion stérique (SEC)

Pour le système considéré, une phase mobile avec une force ionique élevée a été utilisée en raison du caractère polyampholyte du copolymère.

## 4. 3. Copolymérisation en continu

### 4.3.1. Expérimentation

La copolymérisation a été conduite dans le pilote de laboratoire dans des conditions opératoires variées. La concentration totale en monomères,  $[M]_0$ , la concentration en amorceur, la température ainsi que le débit ont été variés. Pour la concentration en amorceur, on parlera de concentration relative par rapport au cas initial,  $[I]_0 / [M]_0$ , relatif. L'influence de ces paramètres a été étudiée. Des échantillons en sortie de réacteur et le long du réacteur ont été prélevés.

La distribution de masses molaires a été obtenue par analyse CES. La conversion totale,  $X$  a été obtenue soit par Raman soit calculée à partir des conversions de chaque monomère (RMN) et de leurs concentrations initiales respectives,  $[M^1]_0, [M^2]_0$  :

$$X = \frac{[M^1]_0 \cdot X_1 + [M^2]_0 \cdot X_2}{[M^1]_0 + [M^2]_0} \quad (\text{Eq 4.1})$$

L'influence des différents paramètres sur la conversion et la distribution de masses molaires est présentée (Figure 4.4 à Figure 4.9). Les conversions de chaque monomère sont disponibles en ANNEXE I, Figure I.1.

L'augmentation de la concentration en amorceur a un très fort impact sur la conversion totale (Figure 4.4, conversion en fonction du temps de séjour). À 23 minutes (1360 s) de temps de séjour, celle-ci passe de 50% (exp A0) à 71 (A1), 83 (A2) et 97%(A3) lorsque la concentration en amorceur est multipliée respectivement par 5, 10 et 50. La tendance est la même pour les expériences à plus haute température (B2 et B3) et à  $[M]_0$  de 10%.

*L'augmentation de la concentration en amorceur se traduit aussi par une diminution dans la distribution des masses molaires (*

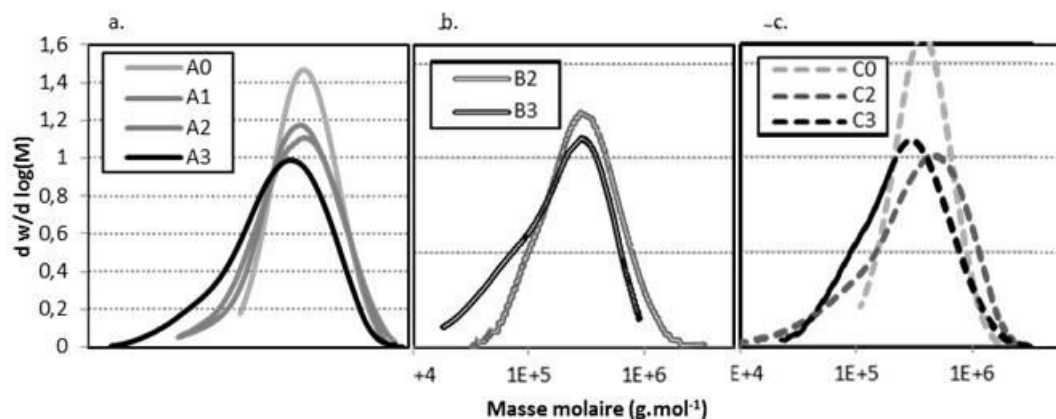


Figure 4.7 (renommée Figure 4.12). Les résultats sont présentés cette fois selon la longueur du réacteur. Cependant, la variation de la distribution des masses est plus faible qu'attendu. Alors que l'influence de la concentration en amorceur sur la consommation des monomères est en accord avec des schémas cinétiques classiques, l'impact sur les masses molaires est nettement moins marqué que ce que l'on attendait.

Tableau 4.2 Conditions expérimentales en réacteur continu

<i>Expérience</i>	$[M]_0$ (% g.g <sup>-1</sup> )	$[I]_0/[M]_0$ relatif (-)	Température (°C)	Débit (kg.hr <sup>-1</sup> )
A0	21,5	1	70°C	1
A1	21,5	5	70°C <sub>s</sub>	2
A2	21,5	10	70°C	2
A3	21,5	50	70°C	2
B2	21,5	10	80°C	2
B3	21,5	50	80°C	2
C0	10,75	1	70°C	1
C2	10,75	10	70°C	2
C3	10,75	50	70°C	2

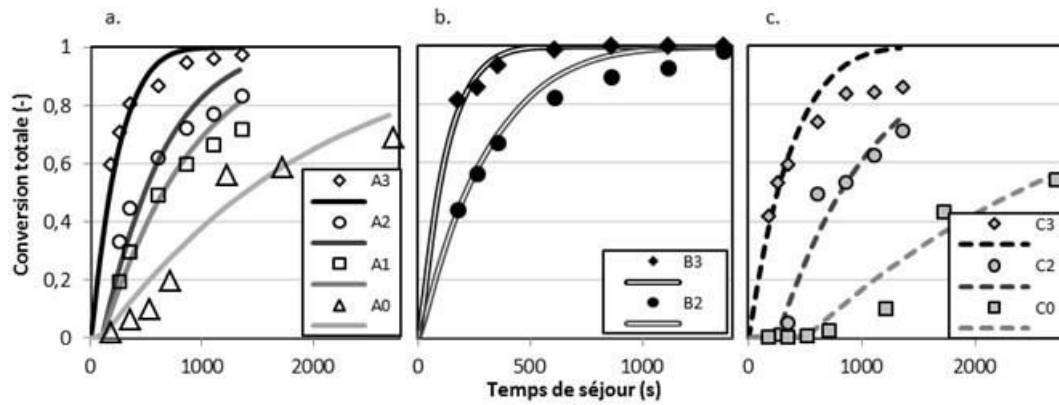


Figure 4.4. Influence de la concentration en amorceur sur la conversion  $[I]_0/[M]_0$  relatif = [ 5; 10; 50]. Valeurs expérimentales et simulation

a. :  $[M]_0 = 21,5\%$ ;  $T_{ex} = 70^\circ\text{C}$

b. :  $[M]_0 = 21,5\%$ ;  $T_{ex} = 80^\circ\text{C}$

c. :  $[M]_0 = 10,8\%$ ;  $T_{ex} = 70^\circ\text{C}$

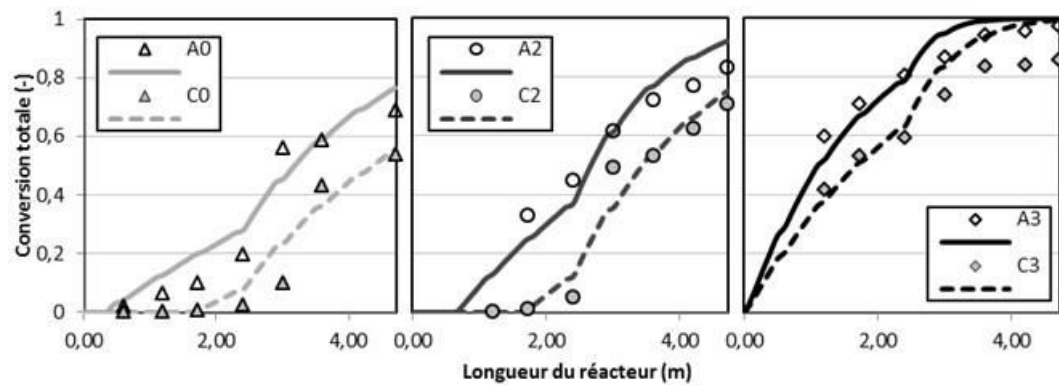


Figure 4.5 Influence de la concentration en monomères sur la conversion  $[M]_0 = [ 10,75 ; 21]$ . Valeurs expérimentales et simulation.

$T_{ex} = 70^\circ\text{C}$ .  $[I]_0/[M]_0 = 1$  (a); 10 (b); 50 (c).

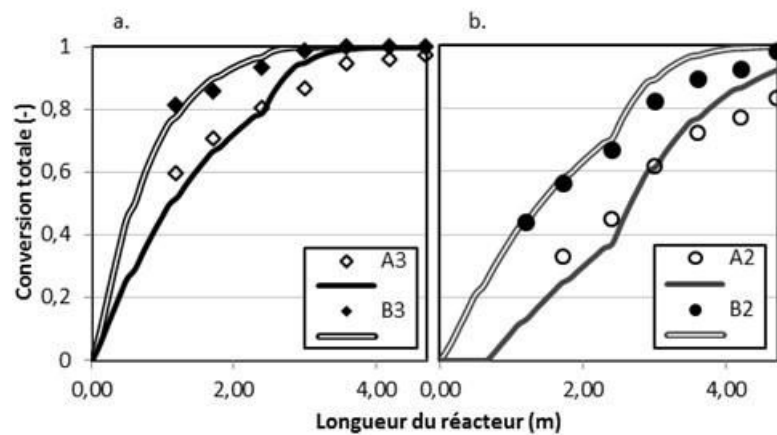


Figure 4.6 Influence de la température sur la conversion  $T_{ex} = [70^\circ\text{C}; 80^\circ\text{C}]$ . Valeurs expérimentales et simulation

$[M]_0 = 21,5\%$ .  $[I]_0/[M]_0 = 10$  (a); 50 (b).

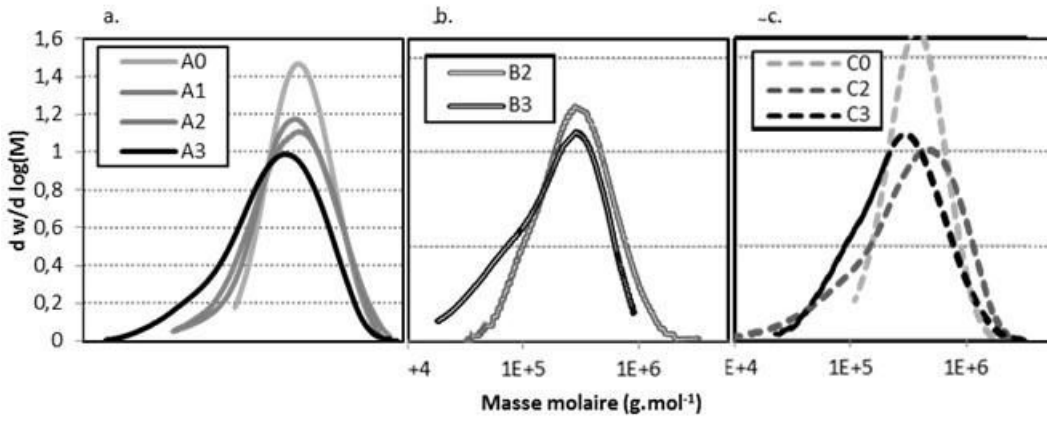


Figure 4.7 Influence de la concentration en amorceur sur la distribution de masses molaires  $[I]_0/[M]_0$  relatif = [ 1 ; 5 ; 10 ; 50]. Valeurs expérimentales.  
 a. :  $[M]_0 = 21,5\%$ ;  $T_{ex} = 70^\circ C$   
 b. :  $[M]_0 = 21,5\%$ ;  $T_{ex} = 80^\circ C$   
 c. :  $[M]_0 = 10,8\%$ ;  $T_{ex} = 70^\circ C$

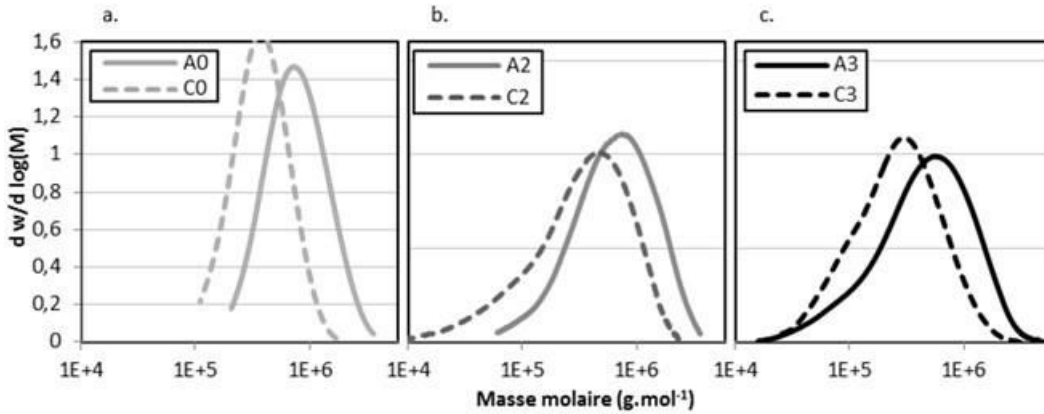


Figure 4.8 Influence de la concentration en monomères sur la distribution de masses molaires  $[M]_0 = [ 10,75 ; 21]$ . Valeurs expérimentales.  
 $T_{ex} = 70^\circ C$ .  $[I]_0/[M]_0 = 1$  (a); 10 (b); 50 (c).

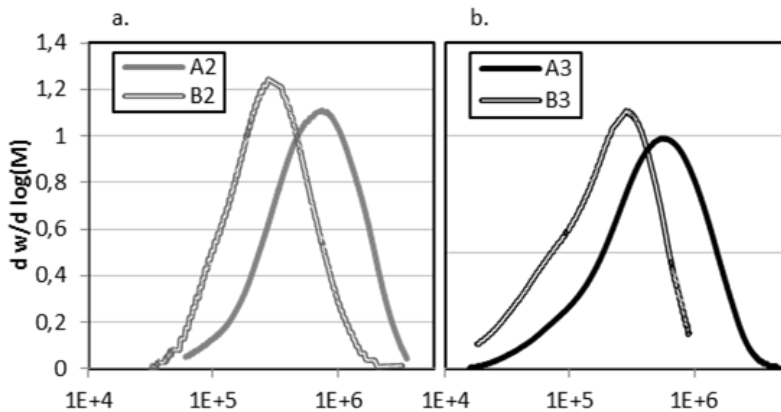


Figure 4.9 Influence de la température sur la distribution des masses molaires  $T_{ex} = [ 70^\circ C ; 80^\circ C]$ . Valeurs expérimentales

---

$$[M]_0 = 21,5\% \cdot [I]_0 / [M]_0 = 10 \text{ (a); } 50 \text{ (b)}.$$



En gardant constant, le rapport molaire amorceur/ monomères, l'augmentation de la concentration des différents réactifs permet d'augmenter la conversion (Figure 4.5, conversion exprimée en fonction de la longueur du réacteur) et les masses molaires (

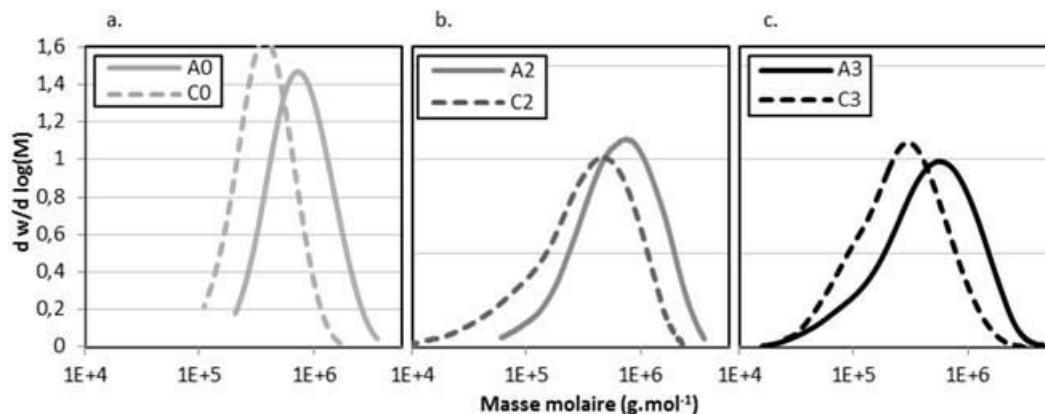


Figure 4.8). Les masses molaires moyennes sont multipliées par un facteur 2 avec une multiplication par deux de la concentration totale en réactifs.

Enfin, l'augmentation de la température de 10°C permet d'augmenter la conversion (

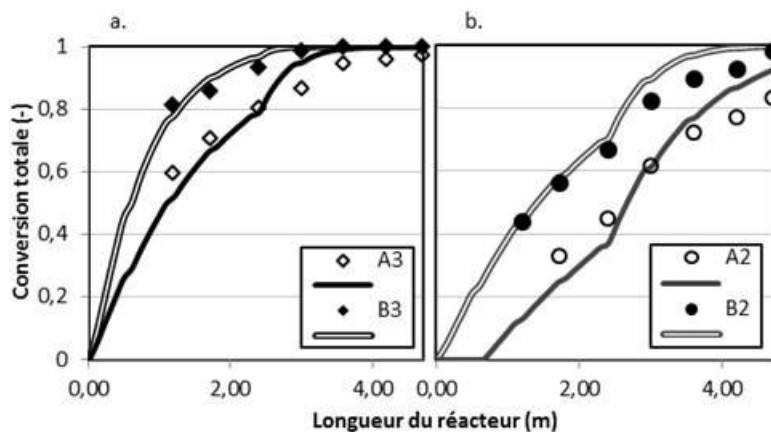


Figure 4.6) tout en diminuant les masses molaires d'un facteur 2 (Figure 4.9).

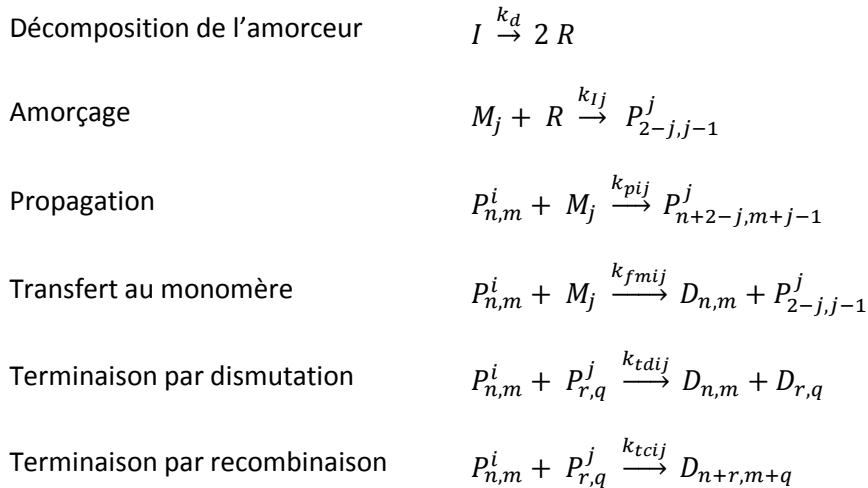
Pour conclure, cette étude a montré qu'il était possible d'accélérer la réaction de polymérisation en augmentant un ou plusieurs de ces paramètres : concentration en monomères, en amorceur et température. Dans le cas le plus favorable (B3), la conversion totale a dépassé les 99% en 13 minutes alors que dans le cas de référence (A0), 2 heures ont été nécessaire pour atteindre 95%. Ces changements de conditions opératoires doivent être évalués en parallèle avec les masses molaires obtenues. Le peu d'influence de la concentration en amorceur sur les masses molaires ne correspondait pas à un schéma cinétique classique alors que l'influence de la température et de la concentration en monomères ont été, elles, tout à fait conforme à ce qui était attendu.

### 4.3.2. Modélisation

Ce modèle a été principalement développé par Dimitrios Meimaroglou, Maitre de conférences de l'équipe GP2 au LRGP. Il s'agit d'un modèle cinétique de type terminal résolu par la méthode des moments. Ce modèle classique a été complété par un modèle stochastique capable de décrire la distribution des masses molaires et la composition des chaînes polymères. Ce travail a été détaillé dans l'article soumis suivant :

« *On the modeling of acrylic acid copolymerization in aqueous solution: A modular, integrated approach* » Meimaroglou D., Chevrel M.C., Hoppe S., Durand A., Falk L., Wilson J., Ferlin P.

Le modèle adopté est de type terminal et la propagation s'effectue de façon linéaire. Les deux types de terminaison sont inclus ainsi que des réactions de transfert au monomère. La résolution est faite par une méthode des moments détaillée en ANNEXE B.



Les paramètres cinétiques choisis sont présentés Tableau 4.3. Les rapports de réactivité ont été déterminés dans le cadre du projet F3Factory par le LIPHT à Strasbourg. Les paramètres relatifs à l'acide acrylique ont été déterminés à partir de données présentes dans la littérature (Barth et al., 2012) et transposé au copolymère avec l'acide acrylique comme dernière unité de répétition : la terminaison est uniquement par combinaison, il n'y a pas de transfert au monomère. D'après l'étude de modélisation, la terminaison avec le monomère B comme dernière unité de la chaîne polymère serait plutôt de type dismutation. Enfin, afin de rendre compte du comportement de la distribution des masses molaires vis-à-vis de la concentration en amorceur, la présence de transfert au monomère pour le monomère B a été formulée (ce qui n'a jamais été décrit pour l'acide acrylique).

Tableau 4.3 Paramètres cinétiques pour la modélisation de la copolymérisation

Paramètre cinétique	Facteur pré-exponentiel $k_0$	Énergie d'activation $E$	Unités
$k_d$	$3,3 \cdot 10^{11}$	105,0	$s^{-1} / kJ.mol^{-1}$
$k_{p11}$	$4,0 \cdot 10^7$	15,4	$l.mol^{-1}.s^{-1} / kJ.mol^{-1}$
$k_{p22}$	$8,5 \cdot 10^5$	12,4	$l.mol^{-1}.s^{-1} / kJ.mol^{-1}$
$k_{fm22}$	$9,41 \cdot 10^9$	55,0	$l.mol^{-1}.s^{-1} / kJ.mol^{-1}$
$k_{fm12}$	$2,2 \cdot 10^{10}$	53,0	$l.mol^{-1}.s^{-1} / kJ.mol^{-1}$
$k_{tc11}$	$1,0 \cdot 10^{11}$	15,1	$l.mol^{-1}.s^{-1} / kJ.mol^{-1}$
$k_{td22}$	$6,16 \cdot 10^9$	8,6	$l.mol^{-1}.s^{-1} / kJ.mol^{-1}$
$k_{td12} = k_{td21}$	$2,09 \cdot 10^9$	9,1	$l.mol^{-1}.s^{-1} / kJ.mol^{-1}$
<b>Rapport de réactivité</b>	<b>r1</b>	<b>r2</b>	
	0,42	0,28	-
<b>Efficacité de l'amorceur f</b>	0,55		-

Les résultats de la modélisation sont présentés pour la conversion en comparaison avec les valeurs expérimentales (Figure 4.4 à

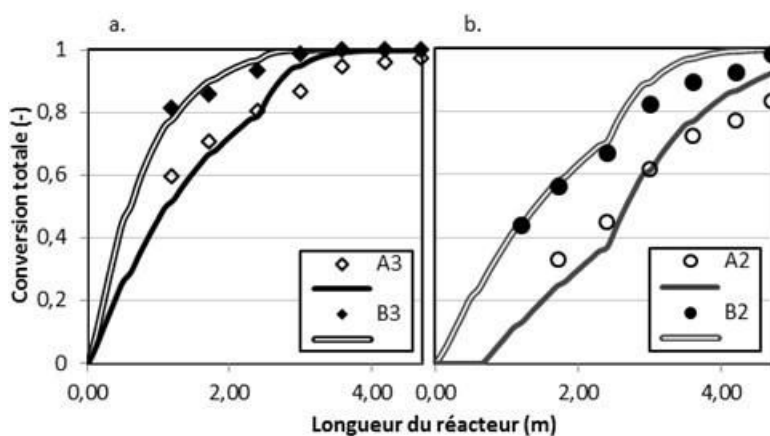


Figure 4.6; ANNEXE I, Figure I.1). Le modèle du réacteur est apparu comme satisfaisant. Il a pu traduire le comportement de différentes expériences à plusieurs débits (1 et 2  $kg.hr^{-1}$ ). Les masses molaires moyennes ont aussi été calculées et les valeurs simulées ont été confrontées aux valeurs expérimentales issues de l'analyse SEC

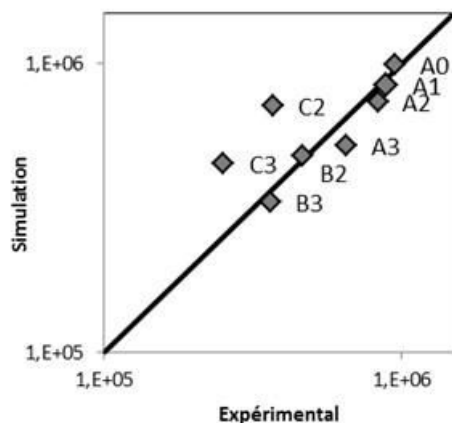


Figure 4.10 ; ANNEXE I, Figure I.2). Les résultats expérimentaux et de modélisation ont montré une bonne adéquation pour décrire les masses molaires moyennes. La conversion totale est globalement bien décrite ; pour certaines conditions, la conversion en fin de réacteur est un peu surestimée. Plus généralement, les résultats à 10,75% de concentration en monomères sont moins bien décrits par le modèle.

Il a paru difficile de modéliser ce système réactionnel de copolymérisation. Le modèle pourrait être amélioré avec des points expérimentaux supplémentaires mais aussi en approfondissant notre connaissance du système ; certains mécanismes réactionnels semblent manquer afin de modéliser finement ce procédé.

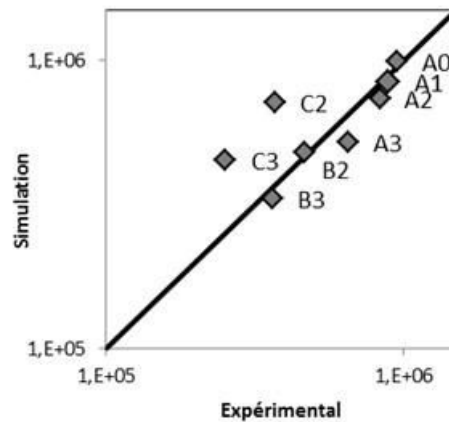


Figure 4.10 Masse molaire moyenne en masse du polymère en fin de réaction : valeurs expérimentales et issues de la simulation

### 4.3.3. Comparaison au procédé batch

Le procédé continu a été comparé au procédé batch. La question a été de savoir si la qualité du produit variait entre les deux procédés pour des mêmes conditions opératoires. Lors de l'étude en continu, les réactions de polymérisation, exothermiques, ont été largement accélérées. Ces cas pourraient être théoriquement plus favorables à un passage en continu car offrant un meilleur échange thermique et un bon mélange. La température devrait être ainsi mieux contrôlée et les points chauds évités.

Des conditions similaires en température et concentrations ont été réalisées dans un réacteur batch de 1 l automatisé Optimax de Metler Toledo. Le protocole a été basé sur le protocole du procédé industriel. Les monomères ont été d'abord introduits avec les concentrations voulues dans le réacteur. La solution a été inertée puis chauffée à la température du procédé. Une fois la température stabilisée, l'amorceur a été injecté. Un suivi de température a été effectué et un échantillon prélevé au bout de 23 ou 46 minutes ce qui correspond au temps de séjour dans le réacteur continu pour un débit de 2 et 1 kg.hr<sup>-1</sup>. Les échantillons ont été par la suite analysés en SEC et RMN.

Les profils de température dans le réacteur en continu et dans le réacteur batch ont été comparés (Figure 4.11, Figure 4.12). En réacteur continu, le profil de température diffère peu du profil de température sans réaction. Pour les réactions A1, A2 et A3, le profil a été mesuré sur les deux premières sections du réacteur. Le profil A1 est comparable à un profil de température sans réaction, il ne dépasse pas la température consigne. En fait, la réaction n'a pas encore commencé. Dans l'expérience A2, le profil de température est similaire dans la première section alors que l'on voit une légère différence en fin de section 2, signe que la quantité de chaleur libérée par la réaction est devenue importante. Dans l'expérience A3, la température monte jusqu'à 72,5°C dans la première section et 71,8°C dans la deuxième section pour une conversion totale respective de 29 et 50 % en fin de première et deuxième section. Pour le cas où la

cinétique est la plus rapide, B3, un maximum de 4,5°C de surélévation de température est observé pour une conversion en fin de première section de 50 % et un temps de séjour de 83 secondes. L'excellence du transfert de matière dans ce réacteur est donc vérifiée et il est possible de garder le contrôle de la température quasi-constante même pour des réactions exothermiques et rapides.

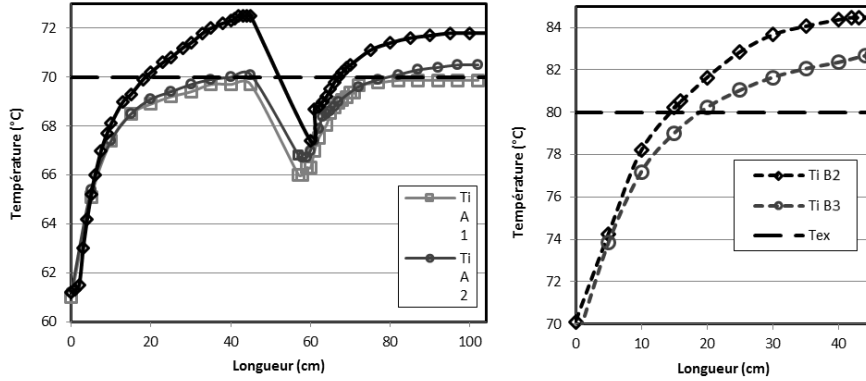


Figure 4.11 Profils de température dans le réacteur continu pour différentes conditions opératoires ; a. :  $e_x = T_{process}$  (sections 1 et 2) ; b. :  $e_x = T_{process} + 10$  (section 1)

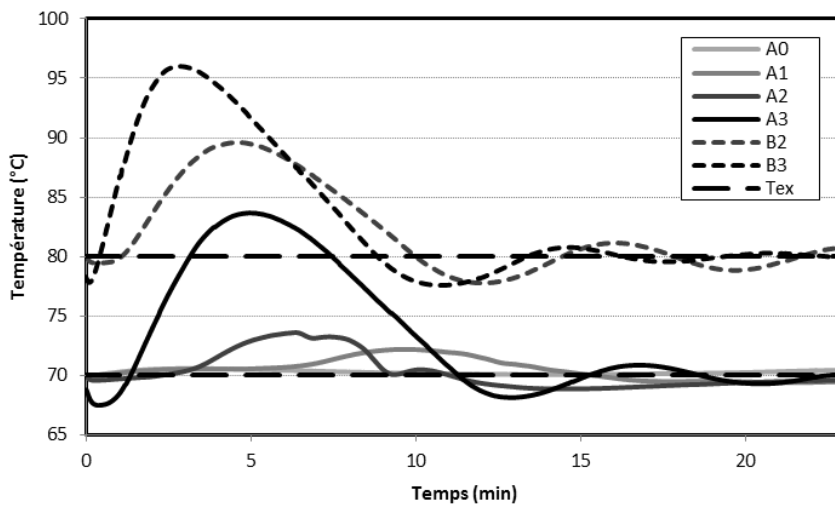


Figure 4.12 Suivi de température de réactions de polymérisation en réacteur batch 1l dans les mêmes conditions opératoires que celles en continu

Ces mêmes conditions utilisées dans un réacteur batch conduisent à des résultats très différents en ce qui concerne la température (Figure 4.12). Malgré le volume relativement faible du réacteur, la température augmente de façon importante au cours de la réaction. Pour les cas les plus critiques, A3 et B3, la température augmente de plus de 10°C par rapport à la valeur consigne et jusqu'à + 16°C pour cette dernière. L'exothermie de la réaction combinée à une cinétique rapide rend la température du milieu réactionnel difficilement régulable en cuve agitée. Même si certaines améliorations de l'échange thermique pourraient être mises en place, celui-ci resterait insuffisant. Il serait alors difficile d'extrapoler ces conditions expérimentales à un procédé industriel devant la difficulté à contrôler la température du procédé.

La qualité du polymère obtenu a été aussi impactée par l'augmentation de température (Figure 4.13 ; ANNEXE I, Figure I.3). Les distributions de masses molaires

ont été décalées vers les petites masses comme le confirment les valeurs de masses molaires moyennes en masse ( $M_w$ ). L'indice de polymolécularité a eu aussi tendance à augmenter ce qui traduit un élargissement de la distribution. Ces deux effets sont d'autant plus importants que la différence de température du milieu réactionnel avec la consigne a été grande. Le contrôle insuffisant de la température a donc un effet direct sur la qualité du produit. Le passage au continu serait donc favorable dans les cas étudiés car il permettrait d'obtenir un procédé stable et un polymère aux propriétés contrôlées.

Cette étude de copolymérisation en continu a montré que certaines conditions étaient défavorables au passage au continu à savoir les milieux trop visqueux. Le passage au continu devient intéressant pour des réactions beaucoup plus rapides que les procédés industrialisés en batch. Dans le cas de polymérisations exothermiques et avec une cinétique rapide, le réacteur intensifié en continu présente un avantage important par rapport à la cuve agitée car l'excellence de son transfert de chaleur est alors utilisée pleinement.

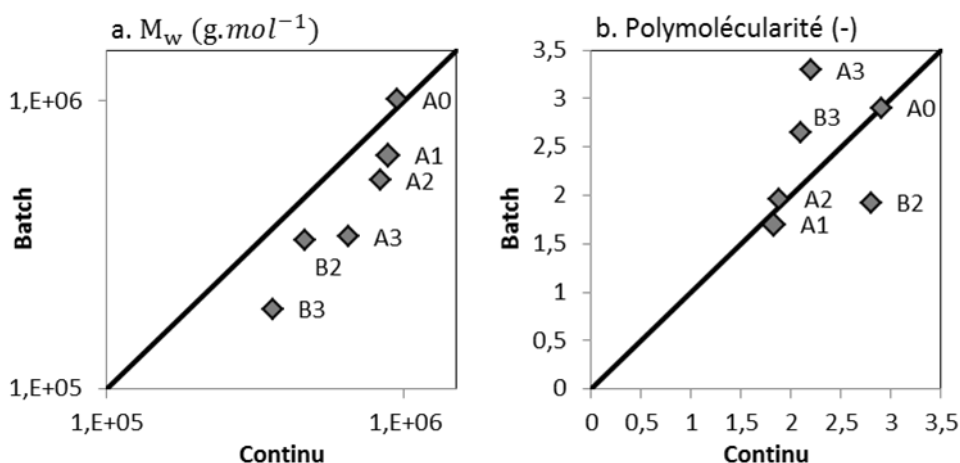


Figure 4.13 Comparaison des propriétés du polymère entre procédés continu et batch : masse molaire moyenne en masse (a) et indice de polymolécularité (b)

## 4. 4. Démonstration

La démonstration du procédé continu a été faite dans le cadre du projet F3Factory en mai 2014. Elle s'est déroulée dans la plateforme INVITE, localisée sur le site industriel de BAYER, Leverkusen.

Les objectifs de cette démonstration ont été de concevoir un module transportable dédié à la production de polymère en solution selon les standards développés dans F3Factory, d'effectuer cette production en continu à INVITE et finalement de développer les intérêts de ce type de production. La stabilité du procédé, ainsi que la reproductibilité entre les cycles ont été testés pour évaluer la pertinence du concept. Le régime transitoire a également été étudié, une transition en température a été faite pour la copolymérisation

### 4.4.1. Le module de production en continu

Un module pour la production de polymères en solution a été conçu et construit par Solvay (CRTA, Aubervilliers). Il est basé sur la structure des pilotes de laboratoire tout en intégrant les standards du projet F3Factory. Le module ou PEC (Process Equipment Container) était de la taille normalisée d'un demi-container. Ce container a été subdivisé en différents blocs ou PEA (Process Equipment Assembly) découpés selon un maillage donné. Chaque PEA remplit une fonction donnée. Ainsi, le PEA1 comprenait le réacteur tubulaire, le PEA 2 le système d'alimentation avec les pompes et les débitmètres, les cuves d'alimentation où les solutions de monomères étaient agitées, inertées, et le module de préchauffage des monomères. Le produit final était stocké dans le PEA3 et le PE4 contenait les appareils qui effectuaient le contrôle du PEC et assuraient l'acquisition des données (ANNEXE J, Figure J.1).

Tableau 4.4 Composition du module de démonstration.

	Fonction	Description
PEA 1	Réaction	Réacteur tubulaire, régulateur de pression, sonde Raman
PEA 2	Alimentation Préchauffage	Cuve d'alimentation, pompes débitmètres, bains thermostatés
PEA 3	Récupération du produit	Cuves de récupération et déchets
PEA 4	Système de contrôle et acquisition de données	Cabinet électrique

Un système de commande de processus Invensys Eurotherm a réalisé la régulation des alimentations, ainsi que le contrôle des températures. Les instructions ont été transmises par un écran tactile (ANNEXE J, Figure J.2). Les capteurs de température ont été placés dans différentes brides le long du réacteur et une sonde, pouvant se déplacer axialement, permet de mesurer des profils de température dans le premier module de réacteur. La perte de charge a été mesurée au niveau des pompes et en trois points du réacteur. Une sonde spectroscopique Raman a été installée dans le quatrième module (1/3 des temps de séjour) afin d'introduire une analyse qualitative en ligne sur la conversion du ou des monomère(s).

Le module a été construit à Aubervilliers puis transporté par camion à Leverkusen et installé dans la halle de INVITE (ANNEXE J, Figure J.3, Figure J.4). Le PEC a été facilement raccordé à la colonne vertébrale de INVITE fournissant les utilités par l'intermédiaire de raccords standardisés entre le container et la halle pilote. Puis le PEC a été opéré pendant 2 semaines en alternance entre 2 procédés l'un étudié au CNRS à Nancy (copolymère) et l'autre à TU Dortmund (homopolymère d'acide acrylique avec agent de transfert). L'installation et la mise en service du PEC se sont déroulées en moins d'une demi-journée. De plus, deux procédés différents ont été opérés dans le même PEC pour illustrer son caractère multi-produit. Le concept de PEC standardisé et modulable, pouvant être déplacé puis opéré rapidement a été vérifié dans notre cas.

### 4.4.2. Résultats pour la copolymérisation

La démonstration visant à produire un polymère de haute masse molaire de manière continue dans le PEC a été réalisée avec un débit de  $2\text{kg}\cdot\text{hr}^{-1}$  pendant une semaine.

Plusieurs essais ont été réalisés (Tableau 4.4). Deux qualités de polymère ont été produites avec des concentrations en monomères et amorceur identiques mais une température de procédé différente. De plus, des transitions en température ont été effectuées entre les deux grades de polymères. Cette transition s'est faite sans étape de nettoyage ce qui pourrait présenter un intérêt pour la production industrielle

Le contrôle du procédé a été effectué avec des suivis de température, de pression, des débits d'alimentation et de conversion (analyse Raman). Des échantillonnages réguliers en sortie de réacteur ont été effectués pour des analyses hors ligne de conversion et distribution de masse molaire (ANNEXE I ; Figure I.4).

Tableau 4.5 Conditions expérimentales en réacteur continu

Expérience	$[M]_0$ (% g·g <sup>-1</sup> )	$\frac{[I]_0}{[M]_0}$ relatif (-)	Température (°C)	Débit (kg·hr <sup>-1</sup> )	Grade de polymère
D1	10,75	50	80°C	2	A
D2	10,75	50	70°C	2	B
D3	10,75	50	70°C → 80°C	2	B→A
D4	10,75	50	80°C → 70°C	2	A→B

Au cours des essais, deux grades de polymères ont été produits en faisant varier la température du procédé. Deux qualités de produits distinctes ont été produites comme le montrent les distributions de masse molaire des différents échantillons (Figure 4.14). À plus haute température (grade A), les masses molaires sont plus faibles. La très bonne répétabilité de la distribution entre les expériences identiques est remarquable. Le suivi de conversion nous montre aussi une bonne répétabilité pendant la démonstration. La conversion pour le polymère de grade B était légèrement inférieure aux valeurs trouvées pendant la démonstration ce qui peut être expliqué par des échantillonnages à des positions différentes en fin de réacteur. En effet, le tube de sortie dans le PEC était d'une longueur plus importante ce qui se traduisait par un temps de séjour supplémentaire d'environ 5 minutes. Les masses molaires entre expériences en laboratoire et démonstration sont comparables. Les conditions opératoires sont donc bien contrôlées dans le module et la qualité du polymère résultant est stable en cours d'expérience et entre chaque expérience.

Les périodes de mise en régime mais aussi de transition en température ont été observées par des suivis en ligne : température, spectroscopie Raman et des analyses hors ligne (conversion, masse molaire). La stabilisation au démarrage a pris entre une heure et une heure et demie pour chaque expérience. Ceci correspond à 3 à 5 temps de séjour. Les transitions en température ont été aussi suivies (Figure 4.15). La stabilisation en température a été atteinte en 30 minutes. La masse molaire se stabilise très vite (moins de 1 heure) alors que la conversion en sortie de réacteur ne se stabilise qu'après une heure et demie.



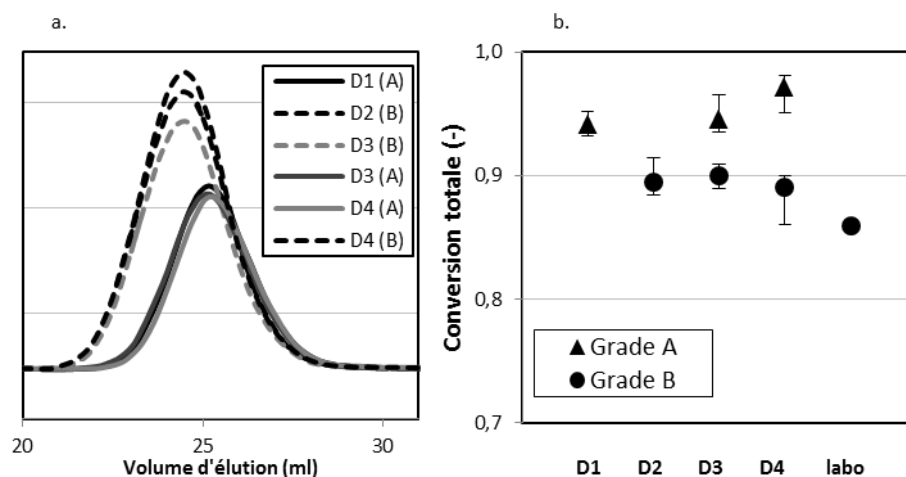


Figure 4.14 Distribution des masses molaires(a) et conversion (b) pour différentes expériences de la démonstration

La mesure Raman effectuée à un tiers du temps de séjour en réacteur nous permet aussi de suivre la variation de conversion. D'après le Raman, La première partie de l'expérience est tout à fait stable. Après la transition, la conversion fluctue davantage. Une étude plus approfondie serait nécessaire pour savoir si ce sont des artefacts ou si ces fluctuations sont bien réelles.

La démonstration a illustré les avantages du concept développé par F3Factory. D'une part, il a été possible de développer un procédé compact à l'intérieur d'un container tout en appliquant les normes de l'usine F3Factory. D'autre part, cet équipement a produit différents types de polymères en solution, avec une qualité stable dans le temps et entre les différents essais. Des essais en transition ont permis d'évaluer le temps nécessaire pour passer d'un grade à l'autre d'un polymère. Le procédé développé peut ainsi être multi-produit, de façon similaire à un batch et produire différents polymères soit par campagne avec des étapes de rinçage et nettoyage soit par transition directe entre deux grades d'un même polymère. Ses avantages sont la qualité des polymères produits, sa flexibilité et sa compacité.

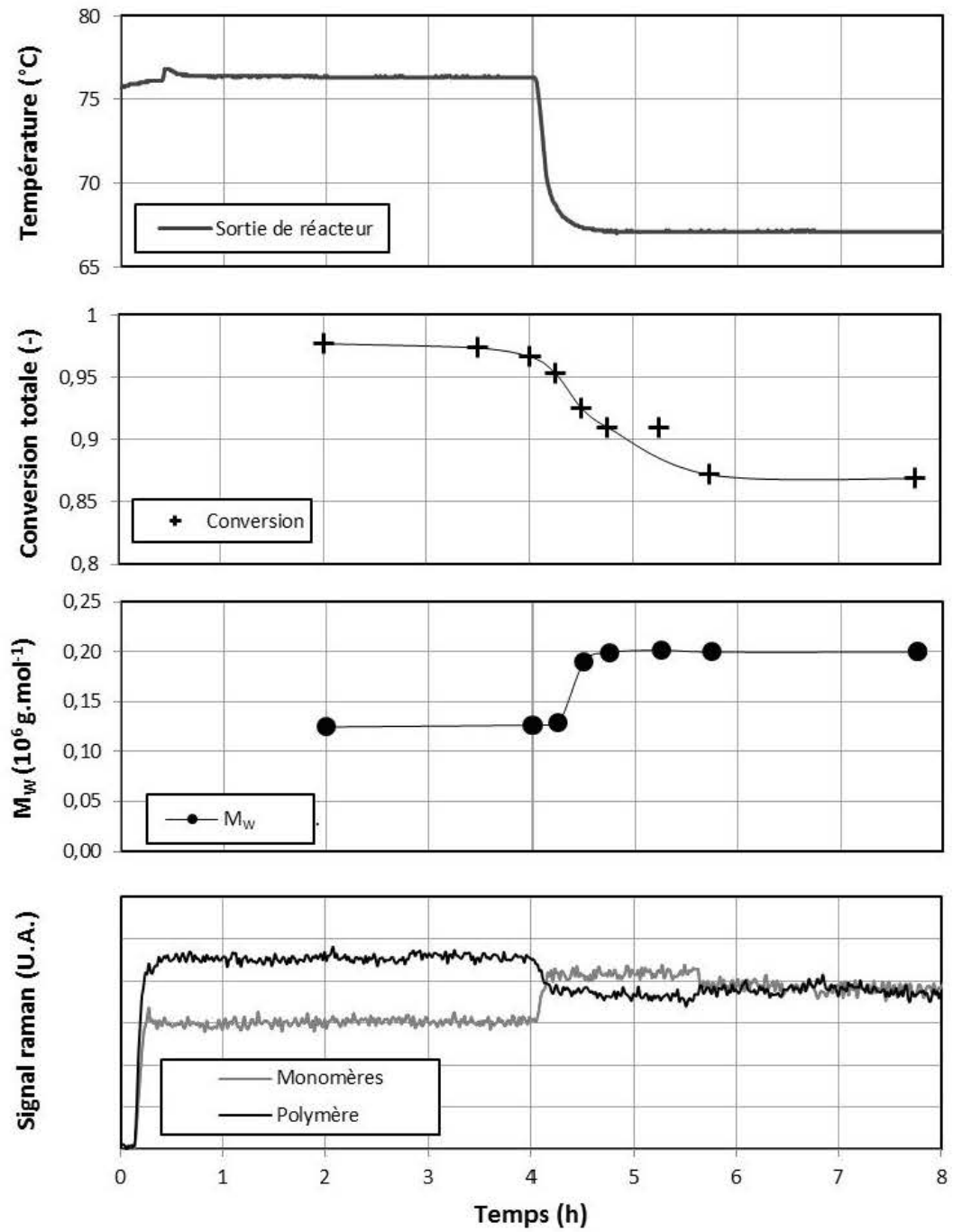


Figure 4.15 Suivi d'une transition en température : exp. D4

## Conclusion

Ce chapitre a été consacré à l'étude d'un cas industriel de copolymérisation d'acide acrylique. L'intensification de ce procédé par un passage au continu n'a pu être réalisée à cause des limitations pour les milieux visqueux mises en évidence au Chapitre 3 pour l'homopolymérisation et la copolymérisation d'acide acrylique. En se plaçant dans un autre cas de figure, c'est à dire la production d'un copolymère ayant des masses molaires moyennes plus faibles, le passage au continu a été possible. Le réacteur tubulaire est alors devenu plus avantageux pour des réactions exothermiques rapides car il a permis d'évacuer la chaleur avec une grande efficacité.

La démonstration a mis en évidence d'autres avantages du procédé continu, c'est-à-dire le fait que la qualité du polymère est répétable et stable dans le temps alors que le réacteur batch conduit à des lots de qualité variable. Il est aussi possible de produire différents types de polymères en solution et de faire des transitions sans étape de rinçage pour des grades de polymère similaires. Le concept F3Factory a été illustré par ce travail. Il offre un moyen de production différent avec ce module déplaçable et flexible, dédié aux polymères en solution.

Que ce soit dans cette étude ou dans l'étude faite à Dortmund, le passage au continu, à partir de procédés industriels discontinus, n'a pas été aisé. Il a été difficile de faire ressortir les avantages du continu par rapport aux procédés conventionnels pour plusieurs raisons. Les réactions choisies ne présentaient pas de difficulté majeure pour être effectuées en batch et la qualité du polymère pouvait fluctuer un peu sans altérer les propriétés d'usage du polymère final. L'utilisation de réacteurs très performants n'est alors peut-être pas nécessaire. De plus, ce produit a été développé pour le réacteur batch en tenant compte de limitations de l'équipement. Il serait plus favorable de développer en continu des procédés pas encore mis en œuvre au niveau industriel. Le fait de disposer de technologies plus performantes ouvre la possibilité d'utiliser de nouvelles voies de synthèses par exemple plus exothermiques, ce qui étaient auparavant délaissées car non extrapolable en réacteur batch. L'intensification des procédés pourrait être appliquée plus facilement si elle est considérée en amont, dès le début du développement d'un procédé. Pour les polymères, des amorceurs avec une décomposition rapide pourraient être ainsi utilisés pour des réactions plus rapides.

Dans une démarche d'intensification, les étapes suivant la réaction de polymérisation pourraient, elles aussi, être améliorées. La consommation des monomères résiduels pourrait être accélérée si le mélange de l'amorceur avec le milieu réactionnel était amélioré au niveau des injections secondaires. Le réglage du pH pourrait aussi être réalisé en continu et l'exothermie résultante bien gérée. Cette dernière étape est cependant loin d'être évidente car le contrôle de la quantité de base à ajouter serait délicat à réaliser. C'est en considérant tous ces éléments qu'une intensification optimale pourrait être réalisée.







# Conclusion générale

Une démarche d'intensification a été appliquée pour un procédé de polymérisation radicalaire. Ce type de procédés souvent exothermique et en milieu visqueux a exigé une maîtrise du mélange et des transferts de chaleurs. En faisant appel à des technologies intensifiées, travailler dans des conditions plus drastiques et améliorer la qualité du polymère produit devient possible par un meilleur contrôle des conditions opératoires. Plusieurs technologies intensifiées ont été décrites dans le chapitre 1 : le réacteur tubulaire avec mélangeurs statiques nous est apparu comme la meilleure option dans le cadre du projet F3Factory. Ce réacteur devait être flexible pour pouvoir s'adapter à différents procédés de polymérisation, il devait aussi être opéré pour des milieux visqueux et présenter des temps de séjour de plusieurs dizaines de minutes étant donné les cinétiques des réactions choisies.

Pour développer cette démarche d'intensification, nous nous sommes appuyés sur deux réactions de polymérisation radicalaires d'acide acrylique, produisant un homopolymère et un copolymère de hautes masses molaires moyennes. Les enjeux principaux étaient d'augmenter la productivité des procédés étudiés tout en contrôlant la qualité des polymères produits.

Une méthodologie a été développée pour acquérir à petite échelle les données clés, qui étaient la cinétique de polymérisation mais aussi l'évolution de la viscosité au cours de la réaction. Pour cela, un montage innovant couplant rhéologie et spectroscopie Raman a été mis en place. Cette étude préliminaire s'est révélée très utile en vue du passage au continu.

La spectroscopie Raman en ligne et hors ligne a été parfaitement adaptée au suivi de polymérisation de l'acide acrylique et du monomère B. Elle a été à la fois utilisée dans l'étude préliminaire et dans les études en continu pour déterminer les cinétiques de réactions mais aussi pour suivre la dynamique du réacteur en continu dans le module intensifié. Elle serait un outil adapté pour le suivi en ligne d'une production de polymères d'acide acrylique.

Malgré un bon équipement présentant des caractéristiques de mélange en milieu visqueux intéressantes, des limitations ont été mises en évidence dans le pilote de laboratoire en continu. Les milieux visqueux ont conduit à la formation de dépôts, analysés comme des gels réticulés. Nous ne sommes pas en mesure de dire si ces limitations sont liées à l'acide acrylique ou si des phénomènes similaires pourraient être observés avec d'autres systèmes de polymérisation. Il serait très intéressant de poursuivre le développement de réacteurs tubulaires en tenant compte de ces limitations. L'amélioration du design du réacteur (brides) ou un changement de matériau des mélangeurs statiques (téflon) pourraient peut-être apporter de nouvelles solutions pour la production des polymères visqueux.

Cependant, dans d'autres conditions opératoires, le réacteur intensifié a montré que sa bonne capacité d'échange de chaleur pouvait être utile pour contrôler la température et la qualité du polymère. Plus une réaction est rapide et exothermique, plus le recours à un passage au continu semble se justifier. Nous nous sommes intéressés dans ce travail essentiellement à la partie réaction. Les étapes suivantes de consommation de monomères et les étapes de post-réactions pourraient elles aussi bénéficier d'un passage au continu.

Le concept F3Factory qui consiste à produire en continu dans des modules intensifiés et mobiles a été appliqué pour les polymères solubles dans l'eau. La faisabilité technique a été démontrée avec le pilotage sur un module semi-industriel à la dans le cadre du projet F3Factory. La conception, le transport et la conduite de ce module intensifié ont été un succès. Cependant, la viabilité de ce type de production n'a pas encore été établie et le modèle économique de production relocalisée reste encore à définir.

L'intensification des procédés de polymérisation n'est pour l'instant pas applicable à tous les cas de figure. Le développement de démarches d'intensification incorporant des technologies innovantes reste d'actualité. Des travaux conjoints entre chimistes et spécialistes du procédé devraient apporter des alternatives aux modes de production aujourd'hui en place en ouvrant de nouvelles perspectives. Cela pourrait permettre de développer de nouveaux types de chimie de polymérisation non réalisables en réacteur fermé.

En conclusion, l'intensification est un outil pour obtenir des polymères de meilleure qualité ou de nouvelle qualité et s'inscrit comme la solution dans certains cas spécifiques mais n'est probablement généralisable à tous les procédés chimiques.

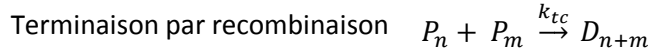
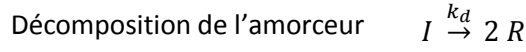






# ANNEXE A Modèle cinétique d'homopolymérisation

Dans le travail présenté, l'homopolymérisation radicalaire en réacteur batch a été modélisée par le schéma cinétique suivant.



Les vitesses de formation des différentes espèces sont alors :

$$r_I = -k_d [I] \quad (\text{Eq. A.1})$$

$$r_R = 2 f k_d [I] - k_I [M][R] \quad (\text{Eq. A.2})$$

$$r_M = k_I [M][R] - k_p [M] P_0 \quad (\text{Eq. A.3})$$

$$r_{P_n} = (k_I [M][R]) \delta(n-1) + k_p [M] ([P_{n-1}] - [P_n]) - (k_{tc} + k_{td}) [P_n] P_0 \quad (\text{Eq. A.4})$$

$$r_{D_n} = 0,5 k_{tc} \sum_{x=1}^{n-1} [P_{n-x}] [P_x] + k_{td} [P_n] P_0 \quad (\text{Eq. A.5})$$

avec  $\delta(x)$ , la fonction de kronecker tel que  $\delta(0) = 1$  et  $\delta(x) = 0$  pour tout  $x \neq 0$  et

$$P_0 = \sum_{x=1}^{\infty} [P_x] \quad (\text{Eq. A.6})$$

L'approximation des chaînes longues permet de réduire (Eq. i):

$$r_M = -k_p [M] P_0 \quad (\text{Eq. A.7})$$

L'approximation de l'état quasi-stationnaire aux radicaux primaires est appliquée à (Eq. A.2) :

$$[R] = \frac{2 f k_d [I]}{k_I [M]} \quad (\text{Eq. A.8})$$

Le système d'équations différentielles d'un très grand nombre de termes est réduit en utilisant la méthode des moments. Il s'agit d'une représentation statistique des propriétés moléculaires moyennes du polymère en termes de moments sur la distribution des longueurs de chaînes de polymères. On distingue les moments de polymères avec site actif,  $\lambda_k$ , des moments des polymères morts,  $\mu_k$ .

$$\lambda_k = \sum_{x=1}^{N\infty} n^k [P_n] \quad (\text{Eq. o})$$

$$\mu_k = \sum_{x=1}^{N\infty} n^k [D_n] \quad (\text{Eq. p})$$

Les équations de vitesse pour les moments sont alors égales à :

$$r_{\lambda_k} = 2 f k_d [I] + k_p [M] \sum_{i=0}^k \binom{k}{i} (\lambda_i - \lambda_k) - (k_{tc} + k_{td}) \lambda_k \lambda_0 \quad (\text{Eq. q})$$

$$r_{\mu_k} = 0,5 k_{tc} \sum_{i=0}^k \binom{k}{i} (\lambda_{k-i} - \lambda_i) + k_{td} \lambda_k \lambda_0 \quad (\text{Eq. r})$$

Les propriétés moyennes du polymère peuvent en être déduits tels que les masses molaires moyennes en nombre,  $M_n$ , et en masse,  $M_w$  et l'indice de polymolécularité, PDI en fonction des moments et de la masse molaire du monomère,  $MM$ .

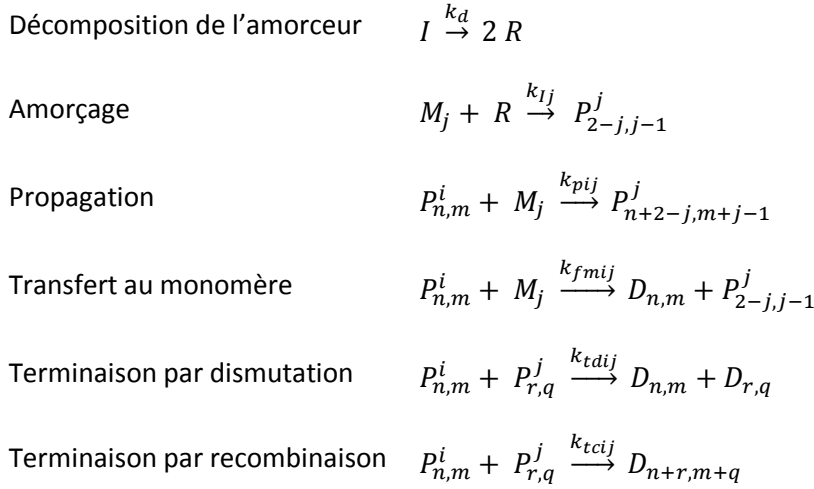
$$M_n = \frac{\mu_1 + \lambda_1}{\mu_0 + \lambda_0} MM \sim \frac{\mu_1}{\mu_0} MM \quad (\text{Eq. q})$$

$$M_w = \frac{\mu_2 + \lambda_2}{\mu_1 + \lambda_1} MM \sim \frac{\mu_2}{\mu_1} MM \quad (\text{Eq. r})$$

$$PDI = \frac{M_w}{M_n} \quad (\text{Eq. r})$$

## ANNEXE B Modèle cinétique de copolymérisation

Dans le travail présenté, la copolymérisation a été modélisée par le schéma cinétique suivant.



$I$ ,  $R$ , et  $M_j$  correspondent respectivement à l'amorceur, le radical primaire et le monomère  $j$  ( $j=1,2$ ).  $P_{n,m}^i$  représente un macro-radical alors que  $D_{n,m}$  représente une chaîne polymère morte. Les indices  $n$  et  $m$  signifient que l'espèce comprend  $n$  monomère de type 1 et  $m$  monomères de type 2, l'exposant  $j$  se réfère à la dernière unité monomère de la chaîne.

Le modèle est de type terminal. Seule la nature de la dernière unité monomère influe sur la réactivité de l'espèce. La polymérisation est considérée comme uniquement linéaire, les réactions de transfert au polymère ou autre réactions de ramification sont écartées.

À partir du mécanisme réactionnel proposé, les vitesses de production des différentes espèces peuvent être déduites (Kiparissides et al., 2005).

$$r_{[P_{n,m}^i]} = \left( k_{li}[R][M_i] + \sum_{j=1}^2 k_{fmji}[M_i]P_{0,0}^j \right) \delta(n+i-2, m+1-i) + \sum_{j=1}^2 k_{pji}[M_i][P_{n+i-2,m+1-i}^j] - \sum_{j=1}^2 k_{pij}[M_j][P_{n,m}^i] - A_i[P_{n,m}^i] \quad (\text{Eq. B.1})$$

$$r_{[D_{n,m}]} = \sum_{i=1}^2 \left( A_i - \sum_{j=1}^2 k_{tcij}P_{0,0}^j \right) [P_{n,m}^i] + 0,5 \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 k_{tcij} \sum_{r=1}^{n-1} \sum_{q=1}^{m-1} [P_{r,q}^i][P_{n-r,m-q}^j] \quad (\text{Eq. B.2})$$

Avec :

$$A_i = \sum_{j=1}^2 (k_{tmij}[M_j] + (k_{tcij} + k_{tdij})P_{0,0}^j) \quad (\text{Eq. B.3})$$

$$P_{0,0}^j = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} [P_{n,m}^j] \quad (\text{Eq. B.4})$$

$\delta(n, m)$  est la fonction de Kronecker tel que  $\delta(n, m) = \delta(n)\delta(m)$  et tel que  $\delta(0) = 1$  et  $\delta(x) = 0$  pour tout  $x \neq 0$ .

L'utilisation de la méthode des doubles moments permet de réduire le système d'équations et ainsi de pouvoir le résoudre de façon numérique (Kiparissides et al., 2005). Elle définit les populations de chaînes vivantes et mortes tel que :

$$\lambda_{k,l}^i = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} n^k m^l [P_{n,m}^i] \quad (\text{Eq. B.5})$$

$$\mu_{k,l} = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} n^k m^l [D_{n,m}] \quad (\text{Eq. B.6})$$

Avec  $n + m \geq 1$

Les moments pour des valeurs de  $k$  et  $l$  entre 0 et 2 sont les moments principaux et servent à déterminer les distributions des longueurs de chaînes. Les masses molaires moyennes sont égales à :

$$M_n = \frac{\mu_{1,0}MM^1 + \mu_{0,1}MM^2}{\mu_{0,0}} \quad (\text{Eq. B.7})$$

$$M_w = \frac{\mu_{2,0}(MM^1)^2 + 2\mu_{1,1}MM^1MM^2 + \mu_{0,2}(MM^2)^2}{\mu_{1,0}MM^1 + \mu_{0,1}MM^2} \quad (\text{Eq. B.8})$$

avec  $MM^j$ , la masse molaire du monomère  $j$ .

Leur vitesse de formation peut être calculée à partir des équations (B.1 – B.4).

$$r_{\lambda_{k,l}^i} = \left( k_{ii}[R][M_i] + \sum_{j=1}^2 k_{fmji}[M_i]\lambda_{0,0}^i \right) \delta(l)^{2-i} \delta(k)^{i-1} - \sum_{j=1}^2 k_{pij}[M_j]\lambda_{k,l}^i \quad (\text{Eq. B.9})$$

$$-B_i\lambda_{k,l}^i + \sum_{j=1}^2 k_{pji}[M_i] \left[ (2-i) \sum_{r=1}^k \binom{k}{r} \lambda_{r,l}^j + (i-1) \sum_{r=1}^l \binom{l}{r} \lambda_{k,r}^j \right]$$

$$r_{\mu_{k,l}} = \sum_{i=1}^2 \left( B_i - \sum_{j=1}^2 k_{tcij}\lambda_{0,0}^i \right) \lambda_{k,l}^i + 0,5 \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 k_{tcij}\lambda_{0,0}^j \sum_{r=0}^k \sum_{q=0}^l \binom{k}{r} \binom{l}{q} \lambda_{r,q}^i \lambda_{k-r,l-q}^j \quad (\text{Eq. B.10})$$

avec :

$$B_i = \sum_{j=1}^2 (k_{fmij} [M_j] + (k_{tcij} + k_{tdij}) \lambda_{0,0}^j) \quad (\text{Eq. B.11})$$

$$\binom{n}{m} = \frac{n!}{(n-m)! m!} \quad (\text{Eq. B.12})$$

Les vitesses de formation des autres espèces sont :

$$r_I = -k_d [I] \quad (\text{Eq. B.13})$$

$$r_R = 2 f k_d [I] - \left( \sum_{j=1}^2 k_{Ij} [M_j] \right) [R] \quad (\text{Eq. B.14})$$

$$r_{M_j} = -(k_{Ij} [R] + (k_{p1j} + k_{fm1i}) \lambda_{0,0}^1 + (k_{p2j} + k_{fm2j}) \lambda_{0,0}^2) [M_j] \quad (\text{Eq. B.15})$$





# ANNEXE C Analyse RMN pour l'homopolymérisation d'acide acrylique

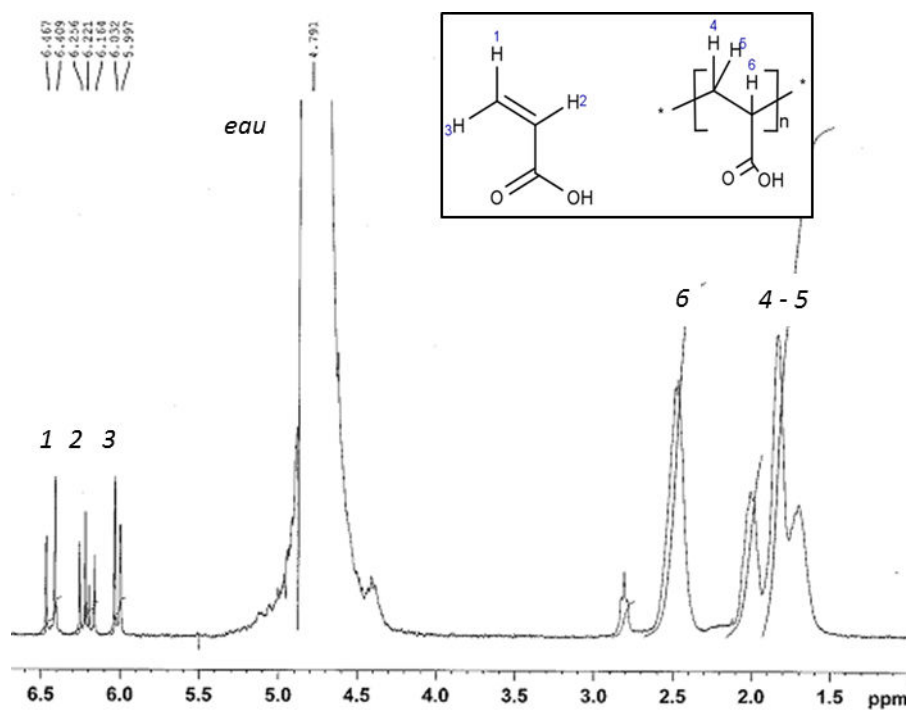


Figure C.1 Attribution des pics dans un spectre RMN. Echantillon d'un milieu réactionnel d'homopolymérisation.



# ANNEXE D Etude rhéocinétique-figures complémentaires

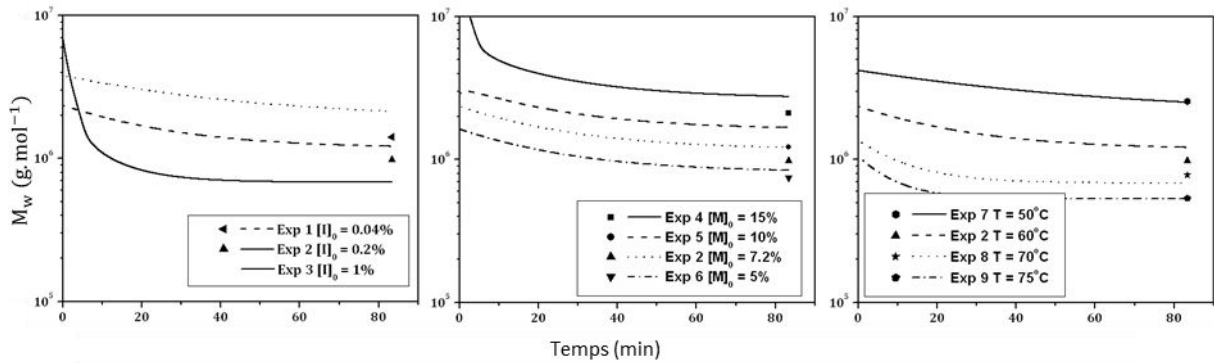


Figure D.1. Evolution de  $M_w$  : données expérimentales et de modélisation

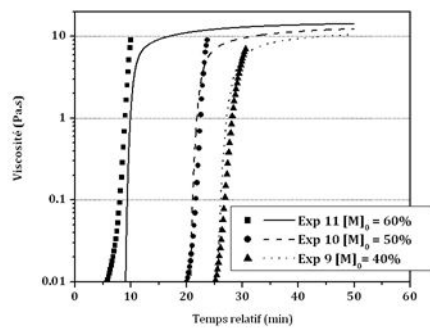


Figure D.2. Évolution de la viscosité en conditions d'effet de gel

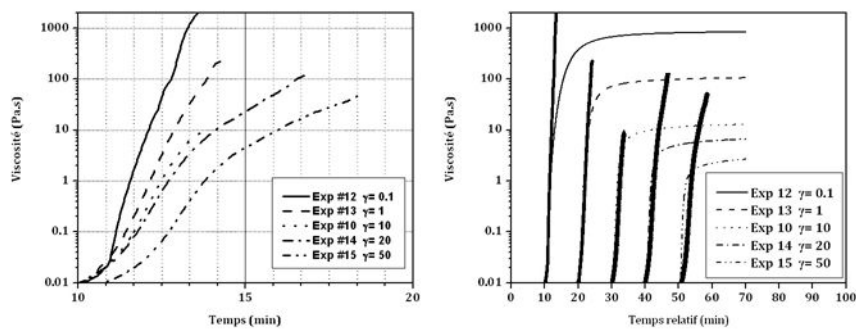


Figure D.3. Influence de la vitesse de cisaillement sur la viscosité à  $50\% \text{ g.g}^{-1}$  : expérimental (gauche) et modélisation (droite)



# ANNEXE E Mode opératoire

- Vérifier que la vanne de régulation de pression (déverseur) soit ouverte et que la vanne en sortie de réacteur (vanne 3 voies) soit orientée vers le fût de déchets.
- Mettre sous tension les différents éléments du pilote (PC, pompes, débitmètres, Raman, chaudière, bain thermostaté). Mettre en route les logiciels correspondants (Labview, Flow DDE, Flow Plot, Flow View, Ocean optics). Démarrer l'acquisition de données.
- Verser 1l de solutions d'inhibiteur (hydroquinone 0,1 M) dans les fûts de déchets et de collection.
- Démarrer la chaudière et le bain thermostaté aux valeurs consigne désirés.
- Amorcer les pompes HPLC avec de l'eau distillée. Mettre en route les pompes au débit désiré pour alimenter le réacteur en eau. Chasser les bulles d'air en jouant sur le débit et la perte de charge (déverseur). Une fois l'opération terminée, régler le déverseur pour obtenir une perte de charge entre 8 et 10 bar au débit désiré. Vérifier que les débits et perte de charge sont stables dans le temps et contrôler l'absence de fuites du réacteur.
- Préparer les solutions de monomères et amorceur dans les bouteilles de 10L. Laisser agiter 30 minutes. Puis les inerte par barbotage à l'azote (30 minutes). L'injection d'azote sera maintenue tout le long de l'expérience.
- Une fois la température du système stable ainsi que les débits et la perte de charge, la réaction peut commencer.
- L'amorceur est injecté en premier (P1) par basculement d'alimentation d'eau vers la solution d'amorceur. Puis après 20 minutes, l'injection des monomères est effectuée (P2 et P3). Le début de la réaction peut être observé par l'évolution du spectre Raman, des petites variations dans les mesures de température ainsi que dans la perte de charge globale.
- Lorsque le régime permanent est atteint, la vanne 3 voies en aval du réacteur peut être tournée pour commencer la collection du produit.
- Pour terminer la réaction, l'alimentation en monomères est d'abord basculée en eau. Puis, après 20 minutes, l'alimentation en amorceur est aussi basculée. La chaudière et le bain thermostaté sont arrêtés. Le déverseur est alors ouvert et les débits des pompes sont réglés au maximum. Après 30 minutes, l'alimentation du réacteur est basculée vers l'eau du réseau. Le réacteur est alors rincé pendant environ 1h (5l d'eau de rinçage minimum).
- Le barbotage d'azote est arrêté ainsi que l'alimentation du réacteur. Les vannes en sortie de réacteur sont fermées.



# ANNEXE F Constantes thermodynamiques

<i>Constante thermodynamique</i>	Valeur	Unité
<i>Eau</i>		
$\rho_i$	1000	kg.m <sup>-3</sup>
$C_{p_i}$	4000	J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
$\lambda_i$	0,6	W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
$\mu_i$	0.01	Pa.s
<i>Milieu réactionnel</i>		
$\rho_i$	1000	kg.m <sup>-3</sup>
$C_{p_i}$	3000	J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
$\lambda_i$	0,4	W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
<i>Caloporteur</i>		
$\dot{m}_{ex}$	0.162	kg.s <sup>-1</sup>
$\rho_e$	974	kg.m <sup>-3</sup>
$C_{p_e}$	1740	J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
$\lambda_e$	0,1152	W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
$\mu_e$	0,0077	Pa.s
<i>Paroi d'échange</i>		
$\lambda_{paroi}$	15	W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>





# ANNEXE G Homopolymérisation en continu - Figures complémentaires

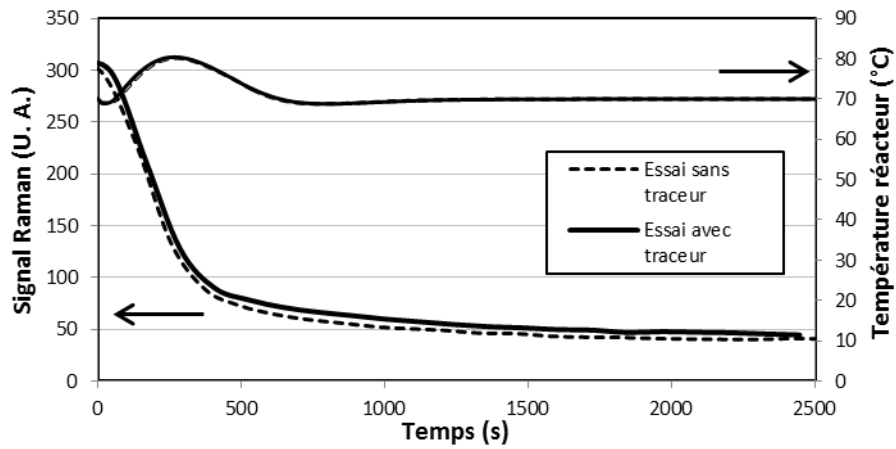


Figure G.2 Suivi de polymérisation en réacteur automatisé 1l avec et sans traceur : signal Raman et température du réacteur

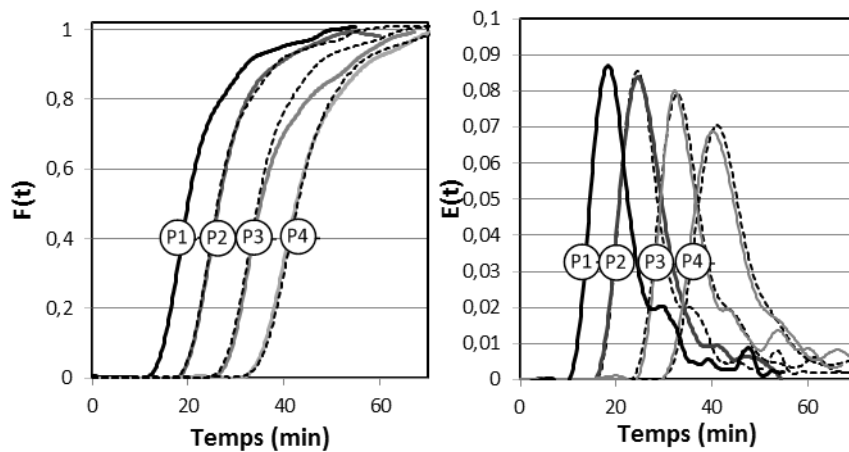


Figure G.2 Injection échelon en milieu non réactif pour un débit de  $2 \text{ kg.hr}^{-1}$

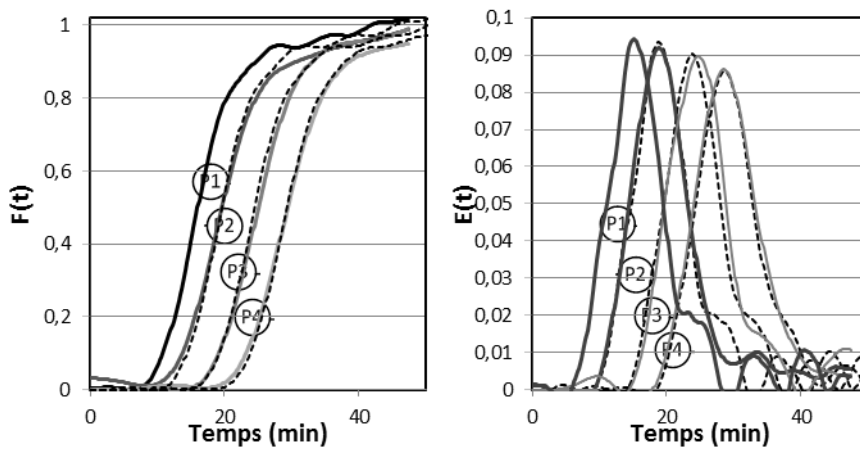


Figure G.3 Injection échelon en milieu non réactif pour un débit de  $3,4 \text{ kg.hr}^{-1}$



## ANNEXE H Analyse des dépôts



Figure H.1 Dépôts dans le réacteur tubulaire

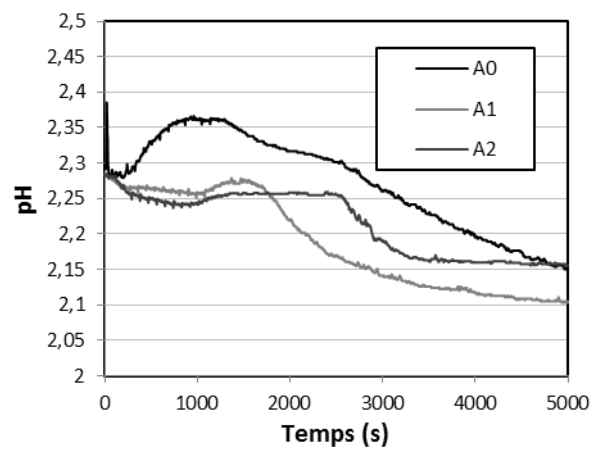


Figure H.2 Suivi de pH au cours de différentes réactions de copolymérisation



# ANNEXE I Copolymérisation en continu - Figures complémentaires

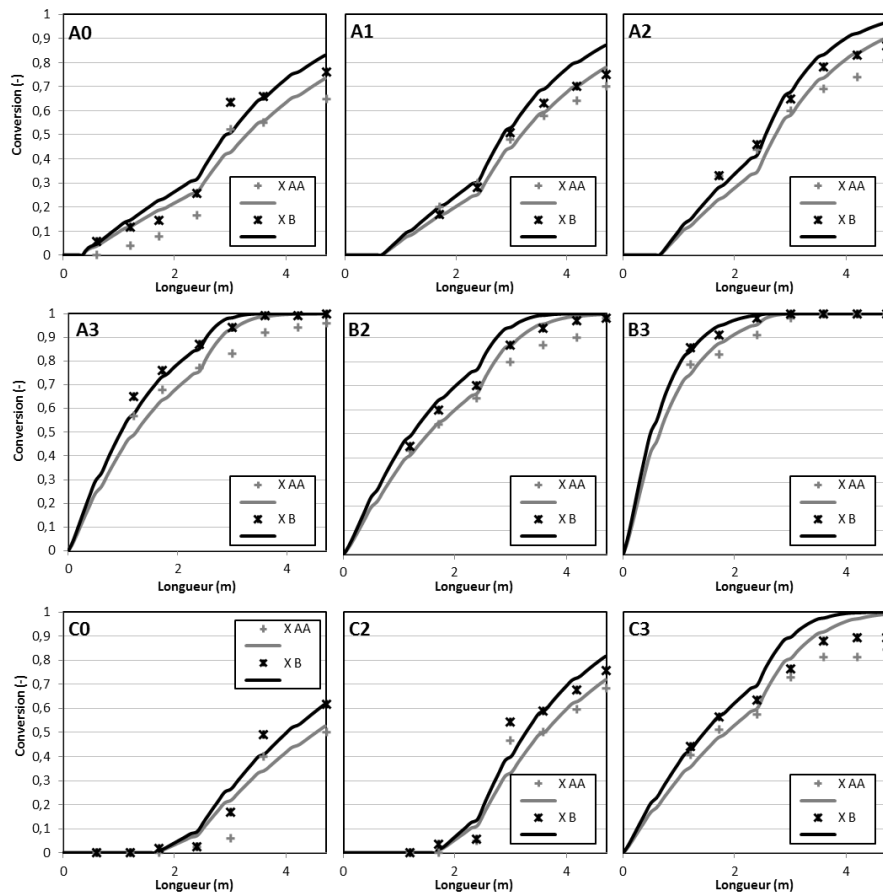


Figure I.1 Conversion des deux monomères dans les conditions expérimentales en continu : données expérimentales et résultats de simulations

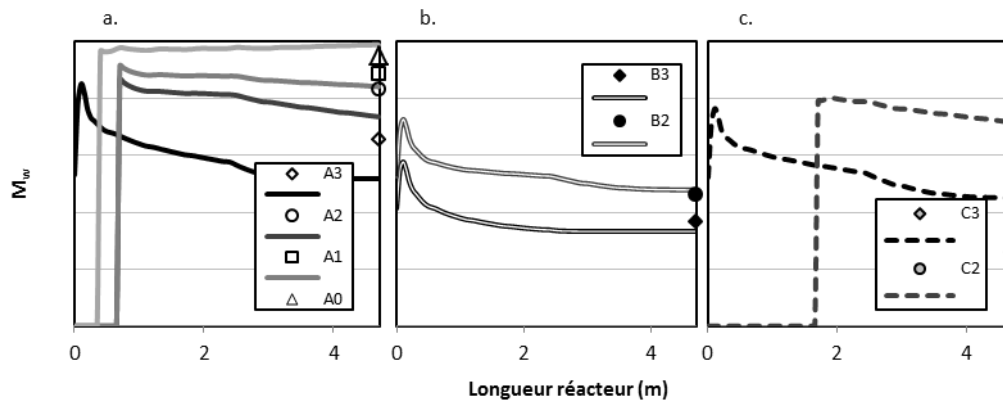


Figure I.2 Masse molaire moyenne en masse : données expérimentales et simulation

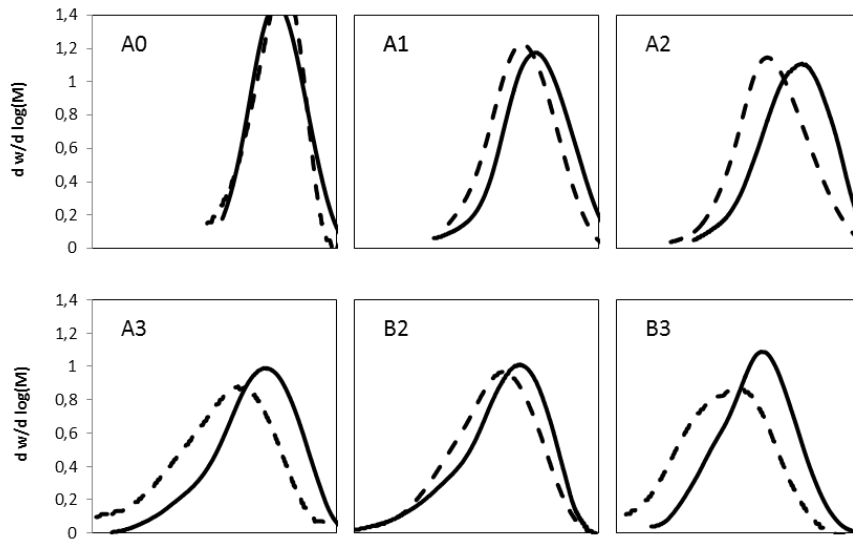


Figure I.3 Comparaison des propriétés du polymère entre procédés continu(—) et batch (- -) : distribution des masses molaires

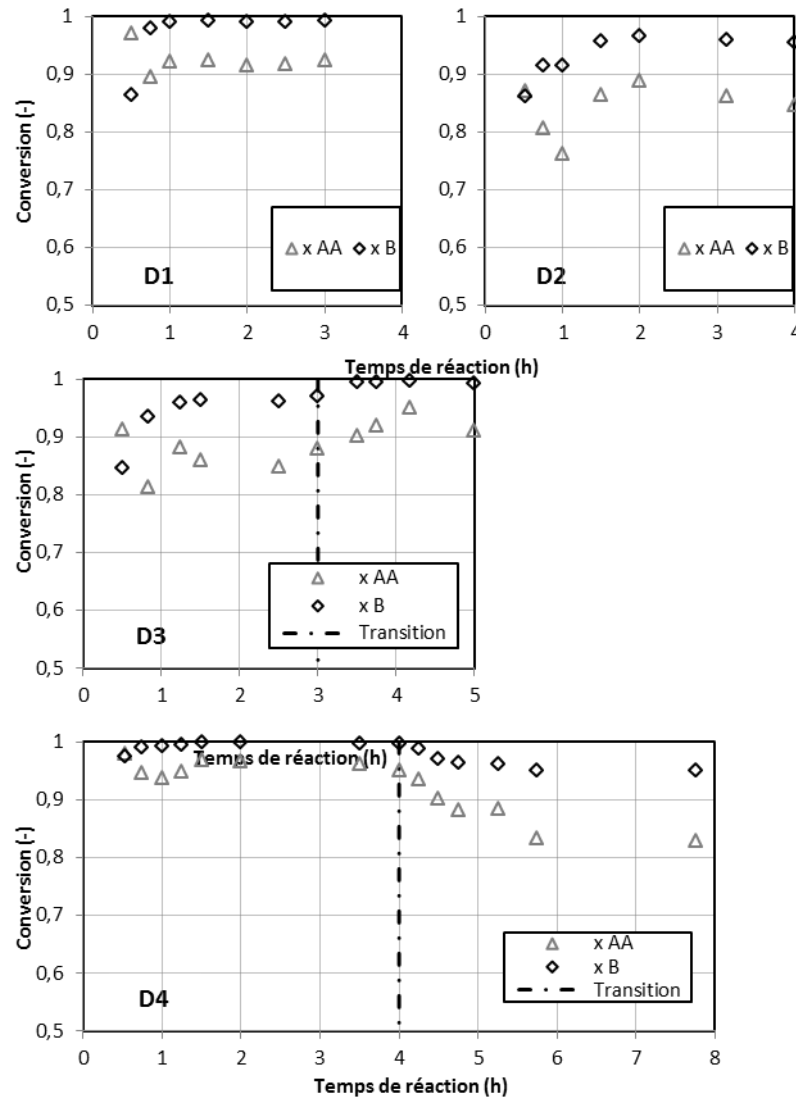


Figure I.4 Suivi de conversion en sortie de réacteur (démonstration)

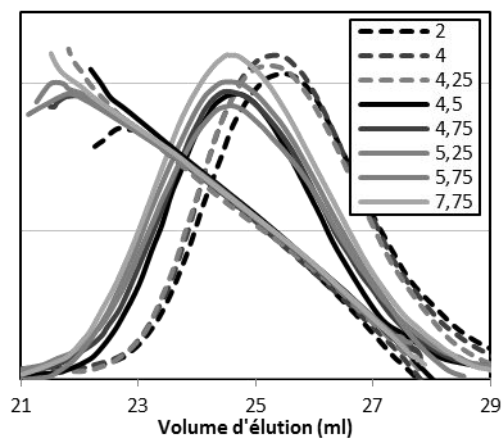


Figure I.5 Transition en température (exp. D4) : distribution des masses molaires en fonction du temps (h)





# ANNEXE J Module de polymérisation en continu

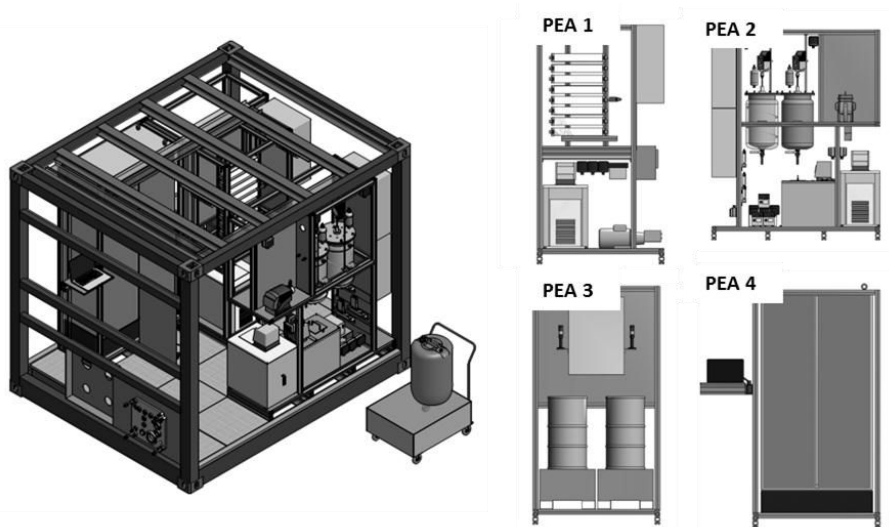


FIGURE J.1 Représentation 3D PEC et PEAs

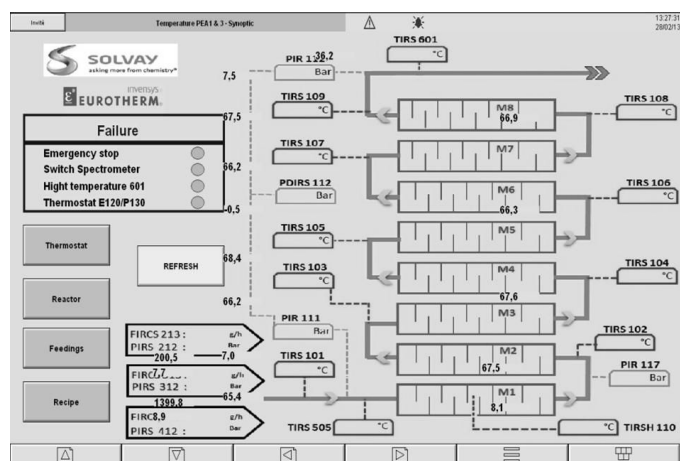


Figure.J.2 Capture d'écran de l'interface de contrôle du procédé



Figure J.3 Transport du module intensifié vers la halle de démonstration Invite



*Figure J.4 Photo du module lors de la démonstration dans la halle de Invite*

# ANNEXE K Spectroscopie Raman Kaiser Montage - Paramètres d'acquisition



Figure.K.1 Montage du rhé-raman avec le spectromètre Kaiser RXN1

- Modèle : Spectromètre RXN1 ou RXN2 (Kaiser Optical Systems)
- Résolution :  $1,5 \text{ cm}^{-1}$
- Laser : 532 nm ou 785 nm, puissance 100 mW
- Sonde : avec fibre optique non-contact + lentille avec focale à 7cm ou contact
- Traitement des spectres : ligne de base + normalisation

		Temps d'acquisition	Délai entre 2 acquisitions	Longueur d'onde
<i>Chapitre 2 Rhéo-Raman</i>	Exp 1	1 min	2 min	532 nm
	Exp 2	1 min	2 min	532 nm
	Exp 3	1 min	2 min	532 nm
	Exp 4	1 min	2 min	532 nm
	Exp 5	1 min	2 min	532 nm
	Exp 6	1 min	2 min	532 nm
	Exp 7	1 min	2 min	532 nm
	Exp 8	1 min	2 min	532 nm
	Exp 9	5 s	10 s	532 nm
	Exp 10	10 s	30 s	532 nm
	Exp 11	5 s	10 s	532 nm
	Exp 12	10 s	30 s	532 nm
	Exp 13	5 s	10 s	532 nm
	Exp 14	5 s	10 s	532 nm
	Exp 15	5 s	10 s	532 nm
<i>Chapitre 3 Réacteur en continu</i>	Exp e	10s (4 sondes en alterné)	1 min	785 nm
	DTS	1s (4 sondes en alterné)	10s	785 nm



# ANNEXE L Spectroscopie Raman Ocean Optics Montage - Paramètres d'acquisition

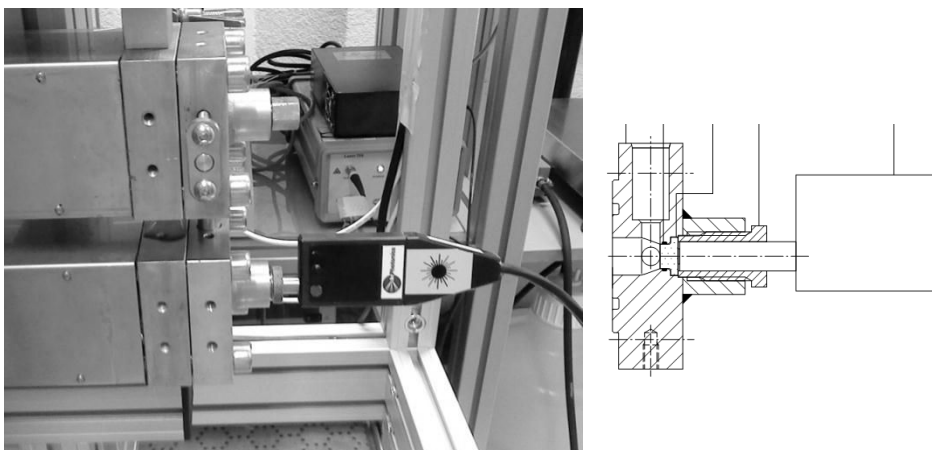


Figure L.1. Montage avec le Raman Ocean optics et schéma de la bride sur le réacteur en continu

- Spectromètre Ocean Optics QE 65000
- Résolution :  $18 \text{ cm}^{-1}$
- Laser : 785 nm, puissance 500 mW
- Sonde : avec fibre optique non-contact
- Traitement des spectres : ligne de base + normalisation

		Temps d'acquisition	Délai entre 2 acquisitions	Longueur d'onde
<i>Chapitre 3</i>				
<i>Réacteur en continu</i>	DTS	30 s	1 min	785 nm
<i>Chapitre 4</i>				
<i>Réacteur en continu</i>	Démonstration Exp D4	30 s	1 min	785 nm



# Bibliographie

- Catalgil-Giz, H., Giz, A., Alb, A.M., Reed, W.F., 2004. Absolute online monitoring of acrylic acid polymerization and the effect of salt and pH on reaction kinetics. *J. Appl. Polym. Sci.* 91, 1352–1359.
- Achilias, D.S., 2007. A Review of Modeling of Diffusion Controlled Polymerization Reactions. *Macromol. Theory Simul.* 16, 319–347.
- Agarwal, S.S., Kleinstreuer, C., 1986. Analysis of styrene polymerization in a continuous flow tubular reactor. *Chem. Eng. Sci.* 41, 3101–3110.
- Aït-Kadi A., Marchal P., Choplin L., Chrissemant A-S, Bousmina M., 2002. Quantitative Analysis of mixer-type Rheometers using the Couette Analogy. *Can. J. Chem. Eng.* 80, 1166–1174.
- Anseth, K.S., Scott, R.A., Peppas, N.A., 1996. Effects of ionization on the reaction behavior and kinetics of acrylic acid polymerizations. *Macromolecules* 29, 8308–8312.
- Anxionnaz, Z., Cabassud, M., Gourdon, C., Tochon, P., 2010. Transposition of an Exothermic Reaction From a Batch Reactor to an Intensified Continuous One. *Heat Transf. Eng.* 31, 788–797.
- Anxionnaz, Z., Cabassud, M., GOurdon, C., Tochon, P., 2008. Heat exchanger/reactors (HEX reactors): Concepts, technologies: State-of-the-art. *Chem. Eng. Process.* 47, 2029–2050.
- Barth, J., Meiser, W., Buback, M., 2012. SP-PLP-EPR Study into Termination and Transfer Kinetics of Non-Ionized Acrylic Acid Polymerized in Aqueous Solution. *Macromolecules*.
- Bayer, T., Pysall, D., Wachsen, O., 2000. Micro mixing effects in continuous radical polymerization, in: *Microreaction Technology: Industrial Prospects*. Presented at the IMRET, Ehrfeld, W, New Orleans, pp. 165–170.
- Bayer, T., Pysall, D., Wachsen, O., Wulf, S., 1999. Procédé Et Dispositif Pour La Production En Continu De Polymères. WO 9954362 (A1).
- Benson, R.S., Ponton, J.W., 1993. Process Miniaturization - A Route To Total Environmental Acceptability. *Chem. Eng. Res. Des.* 71, 160–168.
- Bergles, A.E., 1997. Heat Transfer Enhancement—The Maturing of Second-Generation Heat Transfer Technology. *Heat Transf. Eng.* 18, 47–55.
- Berruti, F., Briens, C., Berruti, F., Ferrante, L., 2013. A Mobile Pyrolyzer for Converting Agricultural and Forestry Residues into Liquid Bio-Oil and Bio-Char.
- Berzin, F., Hu, G.-H., 2004. *Plasturgie : procédés d'extrusion*. Editions T.I.
- Biesenberger, J.A., 1983. *Principles of polymerization engineering*. Wiley, New York.
- Blavier, L., Villermaux, J., 1984. Free radical polymerization engineering—II. *Chem. Eng. Sci.* 39, 101–110.
- Boodhoo, K., Harvey, A., 2013. Process Intensification: An Overview of Principles and Practice, in: Boodhoo, K., Harvey, A. (Eds.), *Process Intensification for Green Chemistry*. John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, pp. 1–31.
- Boodhoo, K.V.K., Dunk, W.A.E., Jachuck, R.J., 2002. Influence of centrifugal field on free-radical polymerization kinetics. *J. Appl. Polym. Sci.* 85, 2283–2286.
- Boodhoo, K.V.K., Jachuck, R.J., 2000. Process intensification: spinning disk reactor for styrene polymerisation. *Appl. Therm. Eng.* 20, 1127–1146.

- Botella, A., Dupuy, J., Roche, A.-A., Sautereau, H., Verney, V., 2004. Photo-Rheometry/NIR Spectrometry: An in situ Technique for Monitoring Conversion and Viscoelastic Properties during Photopolymerization. *Macromol. Rapid Commun.* 25, 1155–1158.
- Brun, N., Chevrel, M.-C., Falk, L., Hoppe, S., Durand, A., Chapron, D., Bourson, P., 2014. Contribution of Raman Spectroscopy to In Situ Monitoring of a High-Impact Polystyrene Process. *Chem. Eng. Technol.* 37, 275–282.
- Brun, N., Youssef, I., Chevrel, M.-C., Chapron, D., Schrauwen, C., Hoppe, S., Bourson, P., Durand, A., 2013. In situ monitoring of styrene polymerization using Raman spectroscopy. Multi-scale approach of homogeneous and heterogeneous polymerization processes: In situ monitoring of styrene polymerization using Raman spectroscopy. *J. Raman Spectrosc.* 44, 909–915.
- Buback, M., Hesse, P., Lacik, I., 2007. Propagation Rate Coefficient and Fraction of Mid-Chain Radicals for Acrylic Acid Polymerization in Aqueous Solution. *Macromol. Rapid Commun.* 28, 2049–2054.
- Cao, E., Gavriilidis, A., 2005. Oxidative dehydrogenation of methanol in a microstructured reactor. *Catal. Today* 110, 154–163.
- Chen, C.C., 1994. A Continuous Bulk Polymerization Process for Crystal Polystyrene. *Polym.-Plast. Technol. Eng.* 33, 55–81.
- Chen, C.-C., 2000. Continuous production of solid polystyrene in back-mixed and linear-flow reactors. *Polym. Eng. Sci.* 40, 441–464.
- Chen, C.C., Nauman, E.B., 1989. Verification of a complex, variable viscosity model for a tubular polymerization reactor. *Chem. Eng. Sci.* 44, 179–188.
- Chiu, W.Y., Carratt, G.M., Soong, D.S., 1983. A computer model for the gel effect in free-radical polymerization. *Macromolecules* 16, 348–357.
- Choplin, L., Marchal, P., Baravian, Langevin, 2010. Rhéologie et produits formulés complexes. *Tech. Ing. Principes Formul. TIB489DUO*.
- Cioffi, M., Ganzeveld, K.J., Hoffmann, A.C., Janssen, L., 2002. Rheokinetics of linear polymerization. A literature review. *Polym. Eng. Sci.* 42, 2383–2392.
- Cioffi, M., Ganzeveld, K.J., Hoffmann, A.C., Janssen, L., 2004. A rheokinetic study of bulk free radical polymerization performed with a helical barrel rheometer. *Polym. Eng. Sci.* 44, 179–185.
- Cioffi, M., Hoffmann, A.C., Janssen, L., 2001a. Reducing the gel effect in free radical polymerization. *Chem. Eng. Sci.* 56, 911–915.
- Cioffi, M., Hoffmann, A.C., Janssen, L.P.B., 2001b. Rheokinetics and the influence of shear rate on the Trommsdorff (gel) effect during free radical polymerization. *Polym. Eng. Sci.* 41, 595–602.
- Costa, E.F., Lage, P.L.C., Biscaia, E.C., 2003. On the numerical solution and optimization of styrene polymerization in tubular reactors. *Comput. Chem. Eng.* 27, 1591–1604.
- Craig, T.O., 1987. Heat transfer during polymerization in motionless mixers. *Polym. Eng. Sci.* 27, 1386–1389.
- Cross, M.M., 1965. Rheology of non-Newtonian fluids: a new flow equation for pseudoplastic systems. *J. Colloid Sci.* 20, 417–437.
- Cutié, S.S., Smith, P.B., Henton, D.E., Staples, T.L., Powell, C., 1997. Acrylic Acid Polymerization Kinetics. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 35, 2029–2047.
- De Toledo, E.C.V., Martini, R.F., Maciel, M.R.W., Maciel Filho, R., 2005. Process intensification for high operational performance target: Autorefrigerated CSTR polymerization reactor. *Comput. Chem. Eng.* 29, 1447–1455.
- Desbrieres, J., 2002. Viscosity of semiflexible chitosan solutions: influence of concentration, temperature, and role of intermolecular interactions. *Biomacromolecules* 3, 342–349.



- Dhamelincourt, P., Barbillat, J., Bougeard, D., Buntinx, G., Delhaye, M., Fillaux, F., 1999. Spectrométrie Raman. Tech. Ing. CND Méthodes Surfaiques base documentaire : TIB586DUO.
- Dong, J., Ozaki, Y., Nakashima, K., 1997. Infrared, Raman, and near-infrared spectroscopic evidence for the coexistence of various hydrogen-bond forms in poly (acrylic acid). *Macromolecules* 30, 1111–1117.
- Dorobantu Bodoc, M., Prat, L., Xuereb, C., Gourdon, C., Lasuye, T., 2012. Online Monitoring of Vinyl Chloride Polymerization in a Microreactor Using Raman Spectroscopy. *Chem. Eng. Technol.* 35, 705–712.
- Enache, D.I., Thiam, W., Dumas, D., Ellwood, S., Hutchings, G.J., Taylor, S.H., Hawker, S., Stitt, E.H., 2007. Intensification of the solvent-free catalytic hydroformylation of cyclododecatriene: Comparison of a stirred batch reactor and a heat-exchange reactor. *Catal. Today* 128, 18–25.
- F3Factory Consortium, 2013. F3Factory [WWW Document]. URL <http://www.f3factory.com>
- Falk, L., Commenge, J.-M., 2010. Performance comparison of micromixers. *Chem. Eng. Sci.* 65, 405–411.
- Falk, L., De bellefon Claude, GOurdon, C., 2010. Intensification des procédés. *Actual. Chim.* 101–111.
- Ferrouillat, S., Tochon, P., Valle, D.D., Peerhossaini, H., 2006. Open loop thermal control of exothermal chemical reactions in multifunctional heat exchangers. *Int. J. Heat Mass Transf.* 49, 2479–2490.
- Fleury, P.-A., Meyer, T., Renken, A., 1992. Solution polymerization of methyl-methacrylate at high conversion in a recycle tubular reactor. *Chem. Eng. Sci.* 47, 2597–2602.
- Fonseca, G.E., Dubé, M.A., Penlidis, A., 2009. A Critical overview of sensors for monitoring polymerizations. *Macromol. React. Eng.* 3, 327–373.
- Fourcade, E., Hoefsloot, H.C.J., van Vliet, G., Bunge, W., Mutsers, S.M.P., Iedema, P.D., 2001. The influence of micromixing on molecular weight distribution during controlled Polypropylene degradation in a static mixer reactor. *Chem. Eng. Sci.* 56, 6589–6603.
- Fournier, M.-C., Falk, L., Villermaux, J., 1996. A new parallel competing reaction system for assessing micromixing efficiency—Experimental approach. *Chem. Eng. Sci.* 51, 5053–5064.
- García, F., García, J.M., Rubio, F., de la Peña, J.L., Guzmán, J., Riande, E., 2002. Reaction kinetics and gel effect on the polymerization of 2-ethoxyethyl methacrylate and 2(2-ethoxyethoxy) ethyl methacrylate. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* 40, 3987–4001.
- Goretta, n.d. Continuous process for the preparation of an acrylic acid-methyl acrylate copolymer in a tubular reactor. US4196272.
- Gulari, E., McKeigue, K., Ng, K.Y.S., 1984. Raman and FTIR spectroscopy of polymerization: bulk polymerization of methyl methacrylate and styrene. *Macromolecules* 17, 1822–1825.
- Hamer, J.W., Ray, W.H., 1986. Continuous tubular polymerization reactors—I.A detailed model. *Chem. Eng. Sci.* 41, 3083–3093.
- Handbook of industrial water soluble polymers, 2007. . Blackwell Pub, Oxford ; Ames, Iowa.
- Harold, M.P., Ogunnaike, B.A., 2000. Process engineering in the evolving chemical industry. *AIChE J.* 46, 2123–2127.
- Hendershot, D., 2000. Process minimization: Making plants safer. *Chem. Eng. Prog.* 96, 35–40.
- Henton, D.E., Powell, C., Reim, R.E., 1997. The decomposition of sodium persulfate in the presence of acrylic acid. *J. Appl. Polym. Sci.* 64, 591–600.
- Hessel, V., Löwe, H., Schönfeld, F., 2005. Micromixers—a review on passive and active mixing principles. *Chem. Eng. Sci.* 60, 2479–2501.

- Ismagilov, Z., Pushkarev, V., Podyacheva, O.Y., Koryabkina, N., Veringa, H., 2001. A catalytic heat-exchanging tubular reactor for combining of high temperature exothermic and endothermic reactions. *Chem. Eng. J.* 82, 355–360.
- Iwasaki, T., Kawano, N., Yoshida, J., 2006. Radical Polymerization Using Microflow System: Numbering-up of Microreactors and Continuous Operation. *Org. Process Res. Dev.* 10, 1126–1131.
- Iwasaki, T., Yoshida, J., 2005. Free Radical Polymerization in Microreactors. Significant Improvement in Molecular Weight Distribution Control. *Macromolecules* 38, 1159–1163.
- Jachuck, R., 2002. Process intensification for responsive processing. *Chem. Eng. Res. Des.* 80, 233–238.
- Janicke, M., 2000. The Controlled Oxidation of Hydrogen from an Explosive Mixture of Gases Using a Microstructured Reactor/Heat Exchanger and Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst. *J. Catal.* 191, 282–293.
- Janssen, L., 1998. On the stability of reactive extrusion. *Polym. Eng. Sci.* 38, 2010–2019.
- Junkers, T., Barner-Kowollik, C., 2008. The role of mid-chain radicals in acrylate free radical polymerization: Branching and scission. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* 46, 7585–7605.
- Kale, L.T., O'Driscoll, K.F., 1982. Rheokinetics of polymerization of N-laurylmethacrylate. *Polym. Eng. Sci.* 22, 402–409.
- Kelley, Joseph M., 1993. Styrene polymerization process. US5274029 (A).
- Khan, F.I., Amyotte, P.R., 2003. How to make inherent safety practice a reality. *Can. J. Chem. Eng.* 81, 2–16.
- Kiparissides, C., Baltas, A., Papadopoulos, S., Congalidis, J.P., Richards, J.R., Kelly, M.B., Ye, Y., 2005. Mathematical Modeling of Free-Radical Ethylene Copolymerization in High-Pressure Tubular Reactors. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44, 2592–2605.
- Kletz, T.A., 1996. Inherently safer design: the growth of an idea. *Process Saf. Prog.* 15, 5–8.
- Krummradt, H., Koop, U., Stoldt, J., 2000. Experiences with the use of microreactors in organic synthesis, in: Ehrfeld, W. (Ed.), *Microreaction Technology: Industrial Prospects*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 181–186.
- Ku, P.L., 1988. Polystyrene and styrene copolymers: Their manufacture and application. II. *Adv. Polym. Technol.* 8, 201–223.
- Kuchta, F.-D., van Herk, A.M., German, A.L., 2000. Propagation Kinetics of Acrylic and Methacrylic Acid in Water and Organic Solvents Studied by Pulsed-Laser Polymerization. *Macromolecules* 33, 3641–3649.
- Kulichikhin, S.G., Malkin, A.Y., Polushkina, O.M., Kulichikhin, V.G., 1997. Rheokinetics of free-radical polymerization of acrylamide in an aqueous solution. *Polym. Eng. Sci.* 37, 1331–1338.
- Lacik, I., Beuermann, S., Buback, M., 2003. PLP–SEC Study into Free-Radical Propagation Rate of Nonionized Acrylic Acid in Aqueous Solution. *Macromolecules* 36, 9355–9363.
- Lacík, I., Beuermann, S., Buback, M., 2004. PLP–SEC Study into the Free-Radical Propagation Rate Coefficients of Partially and Fully Ionized Acrylic Acid in Aqueous Solution. *Macromol. Chem. Phys.* 205, 1080–1087.
- Leroux, 1993. Acide acrylique. *Tech. Ing. Fabr. Gd. Prod. Ind. En Chim. Pétrchim.* TIB319DUO.
- Leveson, P., Dunk, W.A.E., Jachuck, R.J., 2004. Investigation of shear effects on styrene free radical polymerization using a narrow channel reactor. *J. Appl. Polym. Sci.* 94, 1365–1369.
- Liu, Z., Jin, T., Kind, M., 2013. Continuous polymerization of methyl methacrylate in a Taylor-couette reactor. I. Influence of fluid dynamics on monomer conversion. *Polym. Eng. Sci.* 53, 96–104.

- LLyod Kelley, F., Brodnyan, J., 1962. The rheology of polyelectrolytes II. Dependence of the viscosity of solutions of Poly(Acrylic Acid) on Molecular Weight, in: *Progress in International Research on Thermodynamics and Transport Properties*. Presented at the Symposium on Thermophysical Properties, pp. 728–737.
- Lorber, N., Pavageau, B., Mignard, E., 2010. Droplet-Based Millifluidics as a New Miniaturized Tool to Investigate Polymerization Reactions. *Macromolecules* 43, 5524–5529.
- Luo, L., 2012. *Heat & Mass Transfer Intensification and Shape Optimization a Multi-scale Approach*. Springer, Dordrecht.
- Machefer, S., Falk, L., de Panthou, F., 2013. Intensification principle of a new three-phase catalytic slurry reactor. Part I: Performance characterisation. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 70, 277–288.
- Malkin, A.Y., 1980. Rheology in polymerization processes. *Polym. Eng. Sci.* 20, 1035.
- Marini, L., Georgakis, C., 1984. THE EFFECT OF IMPERFECT MIXING ON POLYMER QUALITY IN LOW DENSITY POLYETHYLENE VESSEL REACTORS. *Chem. Eng. Commun.* 30, 361–375.
- Mascia, S., Heider, P.L., Zhang, H., Lakerveld, R., Benyahia, B., Barton, P.I., Braatz, R.D., Cooney, C.L., Evans, J.M.B., Jamison, T.F., Jensen, K.F., Myerson, A.S., Trout, B.L., 2013. End-to-End Continuous Manufacturing of Pharmaceuticals: Integrated Synthesis, Purification, and Final Dosage Formation. *Angew. Chem. Int. Ed.* 52, 12359–12363.
- McCabe, W.L., Smith, J.C., Harriott, 1993. *Unit operations of chemical engineering*. McGraw-Hill, New York.
- Meijer, H.E.H., Singh, M.K., Anderson, P.D., 2012. On the performance of static mixers: A quantitative comparison. *Prog. Polym. Sci.* 37, 1333–1349.
- Meyer, T., David, R., Renken, A., Villermaux, J., 1988. Micromixing in a static mixer and an empty tube by a chemical method. *Chem. Eng. Sci.* 43, 1955–1960.
- Minari, R.J., Caceres, G., Mandelli, P., Yossen, M.M., Gonzalez-Sierra, M., Vega, J.R., Gugliotta, L.M., 2011. Semibatch Aqueous-Solution Polymerization of Acrylic Acid: Simultaneous Control of Molar Masses and Reaction Temperature. *Macromol. React. Eng.* 5, 223–231.
- Ming Hsing, I., Srinivasan, R., Harold, M.P., Jensen, K.F., Schmidt, M.A., 2000. Simulation of micromachined chemical reactors for heterogeneous partial oxidation reactions. *Chem. Eng. Sci.* 55, 3–13.
- Mortimer, D.A., 1991. Synthetic polyelectrolytes—a review. *Polym. Int.* 25, 29–41.
- Murli, C., Song, Y., 2010. Pressure-Induced Polymerization of Acrylic Acid: A Raman Spectroscopic Study. *J. Phys. Chem. B* 114, 9744–9750.
- Nauman, E.B., 1979. Enhancement of heat transfer and thermal homogeneity with motionless mixers. *AIChE J.* 25, 246–258.
- Nauman, E.B., 2002. *Chemical reactor design, optimization, and scaleup*. McGraw-Hill, New York.
- Netz, R.R., Andelman, D., 2003. Neutral and charged polymers at interfaces. *Phys. Rep.* 380, 1–95.
- Nguyen, N.-T., Wu, Z., 2005. Micromixers—a review. *J. Micromechanics Microengineering* 15, R1–R16.
- O’Neil, G.A., Torkelson, J.M., 1999. Modeling Insight into the Diffusion-Limited Cause of the Gel Effect in Free Radical Polymerization. *Macromolecules* 32, 411–422.
- O’neil, G.A., Wisnudel, M.B., Torkelson, J.M., 1998. Gel effect in free radical polymerization: Model discrimination of its cause. *AIChE J.* 44, 1226–1231.
- Oxley, P., Brechtelsbauer, C., Ricard, F., Lewis, N., Ramshaw, C., 2000. Evaluation of spinning disk reactor technology for the manufacture of pharmaceuticals. *Ind. Eng. Chem. Res.* 39, 2175–2182.
- Paul, E.L., Atiemo-Obeng, V., Kresta, S.M., 2004. *Handbook of industrial mixing: science and practice*. Wiley-Interscience.

- Prat, L., Devatine, A., Cognet, P., Cabassud, M., Gourdon, C., Elgue, S., Chopard, F., 2005. Performance evaluation of a novel concept "open plate reactor" applied to highly exothermic reactions. *Chem. Eng. Technol.* 28, 1028–1034.
- Ramshaw, C., 1999. Process intensification and green chemistry. *Green Chem.* 1, G15–G17.
- Reay, D., 2008. The role of process intensification in cutting greenhouse gas emissions. *Appl. Therm. Eng.* 28, 2011–2019.
- Reay, D.A., Harvey, A., 2008. *Process intensification: engineering for efficiency, sustainability and flexibility*. Elsevier/Butterworth-Heinemann, Amsterdam [u.a.].
- Ritchie, J.M., Droegemueller, P., Simmons, M.J.H., 2009. hiTRAN® Wire Matrix Inserts in Fouling Applications. *Heat Transf. Eng.* 30, 876–884.
- Roberge, D.M., Zimmermann, B., Rainone, F., Gottsponer, M., Eyholzer, M., Kockmann, N., 2008. Microreactor Technology and Continuous Processes in the Fine Chemical and Pharmaceutical Industry: Is the Revolution Underway? *Org. Process Res. Dev.* 12, 905–910.
- Rosenfeld, C., Serra, C., Brochon, C., Hadziioannou, G., 2008. Influence of micromixer characteristics on polydispersity index of block copolymers synthesized in continuous flow microreactors. *Lab. Chip* 8, 1682.
- Rosenfeld C., Serra C., O'Donohue S., Hadziioannou G., 2007. Continuous Online Rapid Size Exclusion Chromatography Monitoring of Polymerizations - CORSEMP. *Macromol. React. Eng.* 1, 547–552.
- Santos, J.C., Reis, M.M., Machado, R.A.F., Bolzan, A., Sayer, C., Giudici, R., Araújo, P.H.H., 2004. Online Monitoring of Suspension Polymerization Reactions Using Raman Spectroscopy. *Ind. Eng. Chem. Res.* 43, 7282–7289.
- Schneider, G., 1995. Continuous mixing of fluids using motionless mixers. *Chem. Pet. Eng.* 31, 361–370.
- Schork, F.J., Deshpande, P.B., Leffew, K.W., 1993. *Control of polymerization reactors*. Marcel Dekker, New York.
- Schütz, J., 1988. Agitated thin-film reactors and tubular reactors with static mixers for a rapid exothermic multiple reaction. *Chem. Eng. Sci.* 43, 1975–1980.
- Scott, R.A., Peppas, N.A., 1997. Kinetic study of acrylic acid solution polymerization. *AIChE J.* 43, 135–144.
- Shiraki, S., Nakano, S., 1983. Tubular polymerization reactor, and process for polymerization. 4,383,093.
- Srinivas, T., Sivakumar, S., Gupta, S.K., Saraf, D.N., 1996. Free radical polymerizations associated with the Trommsdorff effect under semibatch reactor conditions. II: Experimental responses to step changes in temperature. *Polym. Eng. Sci.* 36, 311–321.
- Stankiewicz, A., Moulijn, J., 2000. Process intensification: Transforming chemical engineering. *Chem. Eng. Prog.* 96, 22–34.
- Stankiewicz, A., Moulijn, J.A., 2002. Process Intensification. *Ind. Eng. Chem. Res.* 41, 1920–1924.
- Stankiewicz, A.I., Moulijn, J.A., 2004. *Re-engineering the chemical processing plant process intensification*. M. Dekker, New York.
- Tanaka, N., Kitano, H., Ise, N., 1991. Raman spectroscopic study of hydrogen bonding in aqueous carboxylic acid solutions. 3. Polyacrylic acid. *Macromolecules* 24, 3017–3019.
- Tauscher, W., 1996. Static mixing and reaction technology. *Chem. Pet. Eng.* 32, 224–237.
- Thakur, R.K., Vial, C., Nigam, K.D.P., Nauman, E.B., Djelveh, G., 2003. Static mixers in the process industries—a review. *Chem. Eng. Res. Des.* 81, 787–826.
- Thoenes, D., 1994. *Chemical reactor development: from laboratory synthesis to industrial production*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht ; Boston.

- Tien, N.K., Flaschel, E., Renken, A., 1985. BULK POLYMERIZATION OF STYRENE IN A STATIC MIXER. Chem. Eng. Commun. 36, 251–267.
- Troelstra, E.J., Dierendonck, L.L.V., Janssen, L., Maeder, S., Renken, A., 1996. Radical addition polymerisation of acrylates in a Buss-Kneader. Chem. Eng. Sci. 51, 2479–2488.
- Tsukida, N., Muranaka, H., Ide, M., Maeda, Y., Kitano, H., 1997. Effect of Neutralization of Poly (acrylic acid) on the Structure of Water Examined by Raman Spectroscopy. J. Phys. Chem. B 101, 6676–6679.
- Tulig, T.J., Tirrell, M., 1981. Towards a molecular theory of the Trommsdorff effect. Macromolecules 14, 1501–1511.
- Vicevic, M., Novakovic, K., Boodhoo, K.V.K., Morris, A.J., 2008. Kinetics of styrene free radical polymerisation in the spinning disc reactor. Chem. Eng. J. 135, 78–82.
- Villiermaux, J., 1991. MIXING EFFECTS ON COMPLEX CHEMICAL-REACTIONS IN A STIRRED REACTOR. Rev. Chem. Eng. 7, 51–108.
- Villiermaux, J., 1993. Génie de la réaction chimique: conception et fonctionnement des réacteurs. Tec & Doc Lavoisier, Paris; Londres; New York.
- Walczak, W.J., Hoagland, D.A., Hsu, S.L., 1996. Spectroscopic evaluation of models for polyelectrolyte chain conformation in dilute solution. Macromolecules 29, 7514–7520.
- Wallis, J.P.A., Ritter, R.A., Andre, H., 1975. Continuous production of polystyrene in a tubular reactor: Part I. AIChE J. 21, 686–691.
- Wong, S., Ward, M., Wharton, C., 2004. Micro T-mixer as a rapid mixing micromixer. Sens. Actuators B Chem. 100, 359–379.
- Zalc, J.M., Szalai, E.S., Muzzio, F.J., 2003. Mixing dynamics in the SMX static mixer as a function of injection location and flow ratio. Polym. Eng. Sci. 43, 875–890.
- Zhang, S.X., Ray, W.H., 1997. Modeling of imperfect mixing and its effects on polymer properties. AIChE J. 43, 1265–1277.









# Résumé

---

Les polymères de spécialité en solution dans l'eau sont typiquement produits en réacteur agité dans des ateliers multi-produit, offrant la possibilité de produire une large gamme de produits. Cependant, les limites inhérentes au réacteur batch se concrétisent dans ce type de production par une variation de la qualité de polymère d'une synthèse à l'autre, d'une phase de développement difficile de l'échelle laboratoire à la production industrielle, et d'une technologie offrant des échanges de chaleur limitée. Des conditions diluées sont requises ce qui implique des cycles de production longs. Le passage vers un procédé continu pourrait être une bonne alternative s'il permet d'accélérer les temps de réaction mais aussi de garantir une qualité de polymère constante dans le temps. Cela signifie dans notre cas un polymère avec une masse molaire élevée et un indice de polymolécularité faible.

Inscrit dans le cadre du projet européen F3Factory, l'étude a consisté à la conception d'un pilote de laboratoire destiné à la polymérisation en continu puis à l'étude d'un procédé industriel batch dans ce pilote. Il s'agit de la polymérisation radicalaire d'un copolymère de l'acide acrylique qui comporte deux problématiques principales, une réaction exothermique couplée à une viscosité élevée. Le pilote de laboratoire est équipé d'un réacteur tubulaire contenant des mélangeurs statiques de marque Fluitec avec un débit de 1 à 2kg.hr<sup>-1</sup> et offrant un excellent transfert de chaleur, un bon mélange avec un écoulement à caractère piston. Une méthodologie de passage au continu a été développée. Une étude préliminaire a notamment été menée en couplant rhéologie et spectroscopie Raman. Cela nous a permis d'acquérir des données pertinentes à petite échelle (étude rhéocinétique), données clés pour le passage au continu.

Ce travail démontre la faisabilité de la production en continu de polymère d'acide acrylique. L'impact des différents paramètres tel que les concentrations en monomères et amorceur et la température a été étudié. Finalement, notre travail s'est attaché à caractériser les polymères produits en batch et en continu et à déterminer les avantages et les limitations offerts par le procédé continu.

---

**Mots-clés :** INTENSIFICATION DES PROCÉDES, POLYMERISATION RADICALE, SPECTROSCOPIE RAMAN, ÉTUDE RHEOCINETIQUE, PASSAGE AU CONTINU, PROJET F3FACTORY

## Summary

---

Water soluble polymers are typically produced batchwise in multi-product plants, providing the ability to produce a wide range of products. However, some limitations due to the use of batch reactor remain which are the variation of the quality of a synthetic polymer from one run to another run, a non-obvious scale-up step from the laboratory scale to the industrial production, and a technology with limited heat exchange. Dilute conditions are required which implies long cycle production times. A transition from discontinuous to continuous production could be a good alternative if it can accelerate the reaction time but also to ensure a consistent quality of polymer over time. This means in our case a polymer with a high molecular weight and a low polydispersity index.

In the frame of the European project F3Factory, a continuous laboratory-scale pilot of 1 to 2kg.hr<sup>-1</sup> flowrate for the production of water soluble polymers was designed. The chosen intensified reactor was a tubular reactor containing static mixers. Providing excellent heat transfer, a good mixing with a piston flow character, this technology was also flexible thanks to the presence of standardized flanges and well instrumented for data acquisition in terms of temperature, pressure but also conversion with in-line Raman analysis. Free radical polymerization of acrylic acid was carried out in a continuous way. Two main challenges were faced: an exothermic reaction coupled to a high viscosity. A methodology relative to the transposition from batch to continuous process was developed. A preliminary study coupling rheology and Raman spectroscopy allowed us to acquire relevant data at small-scale (rheokinetic study).

This work demonstrates the feasibility of the continuous production of acrylic acid polymer. The impact of various parameters such as the concentrations of monomer and initiator and the temperature was investigated. Finally, our work has focused on characterizing the polymers produced in batch and continuous and to determine the advantages and limitations offered by the continuous process.

---

**Keywords :** PROCESS INTENSIFICATION, FREE RADICAL POLYMERIZATION, RAMAN SPECTROSCOPY, RHEOKINETIC STUDY, FROM BATCH TO CONTINUOUS PROCESS, F3FACTORY PROJECT