



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

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.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

**INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE
ENSIC**

THESE

présentée en vue de l'obtention du titre de

DOCTEUR

de

L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

par

Sébastien LOMEL
Ingénieur ENSIC

**Détermination des caractéristiques réactionnelles de
la synthèse de résines silicones.
Application à la conception d'un nouveau procédé de
synthèse.**

SOUTENANCE LE 25 OCTOBRE 2005 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

Rapporteurs : E. FLEURY
J. LEGRAND

Examineurs : J.L. HOUZELOT
L. FALK
M.MATLOSZ
K. RAMDANI

AVANT PROPOS

Avant propos

La présente étude a été réalisée pour Rhodia Silicones au Laboratoire des Sciences du Génie Chimique, au sein du groupe Génie de la Réaction Chimique dans un premier temps, puis du groupe Génie des Procédés Microstructurés qui a vu le jour durant mes travaux de recherches et que j'ai intégré lors de sa création. Je remercie pour leur accueil Michel Sardin, directeur du laboratoire, Jean Léon Houzelot et Laurent Falk, responsables respectifs des groupes dans lesquels j'ai évolué.

J'adresse en premier lieu mes sincères remerciements à Laurent Falk, Directeur de Recherches, qui a dirigé ce travail de recherche avec intérêt. Conseils, soutien, qualités scientifiques et humaines, liberté de réflexions, tel est le début d'une longue liste qui peut donner une idée de l'étendue de ma gratitude.

Cette étude n'aurait pu voir le jour sans l'action constante et efficace de Jean Léon Houzelot, professeur de l'INPL, qui a codirigé les travaux de recherche. Je lui adresse toute ma gratitude.

Kamel RAMDANI, Ingénieur de Recherches au CRTL de Rhodia à Lyon, a suivi et coordonné l'avancement des travaux pour le groupe Rhodia Silicones. Je le remercie pour l'intérêt, l'enthousiasme et les nombreuses discussions que nous avons eues tout au long de l'étude.

Je désire associer Mesdames Corinne Mathieu, Hélène Bossy, Lucile Gambut-Garel, et Monsieur Jacques Dubois, de la société Rhodia, à ces remerciements pour l'intérêt qu'ils ont manifesté pour ces travaux et les conseils qu'ils m'ont donnés.

Ma gratitude va également à Monsieur Alain Chenu, qui a suivi et participé activement à la conception et au développement du banc d'essai. Ce dernier n'aurait par ailleurs pu voir le jour sans l'investissement, le savoir faire du service Atelier. Que Pascal Beaurain, Alain Chèreque, Patrick Louis et toute l'équipe soient vivement remerciés.

Je ne saurais terminer sans évoquer les nombreuses et fructueuses discussions partagées avec les divers membres de l'équipe GRC. J'ai une pensée particulière pour le professeur Edouard Plasari avec qui j'ai pu échangé et qui m'a fait partagé son expérience en toute sincérité. Je pense également à toute l'équipe du laboratoire du bâtiment CEGEP avec qui j'ai partagé une ambiance agréable et eu des échanges enrichissants. Un immense merci à Xavier, Nader, Thibault, Gigi ...

Enfin, de tout cœur, merci à Aurélie...

RESUME

Résumé

La synthèse en chimie de spécialité est très souvent menée en réacteur agité fonctionnant en mode semi fermé. Cette structure de procédé est issue de l'intégration tardive de l'expertise procédé dans les phases de développement des produits et laisse entrevoir des difficultés quant à la maîtrise des processus de mélange et de transfert de chaleur. C'est dans ce cadre que s'est inscrite notre étude concernant la première étape du procédé de synthèse de résine silicones : elle consiste en une coulée d'une solution de silicate de sodium sur un pied d'acide chlorhydrique conduisant à la formation d'acides polysiliciques par polycondensation.

En vue de fiabiliser le procédé existant, il a s'agit d'identifier et de quantifier les processus limitants engendrés par la chimie et le procédé. Ainsi, nous avons pu montrer que le système réactionnel est composé de processus rapides, dont le déroulement est fortement perturbé par des gradients de concentration et de pH engendrés par de mauvaises conditions de mélange. Des processus réactionnels plus lents se déroulent en parallèle dont la maîtrise ne pose pas de difficultés. En vue de contrôler parfaitement la réaction, le mode semi fermé est donc particulièrement inadapté car le panache issu de la coulée d'un réactif engendre des processus de mélange complexe, que nous avons illustrés, à l'origine des difficultés d'extrapolation et de transposition des résultats.

C'est pourquoi le développement d'un nouveau procédé continu de production a été réalisé à travers l'intégration de réacteurs intensifiant le mélange. L'adoption d'un mélangeur à jets tangentiels en amont d'un réacteur piston a conduit à une excellente maîtrise de l'ensemble des processus et à la production d'une résine que nous avons validée en application.

Une réflexion générale sur la problématique de la transposition d'un procédé semi fermé en marche continue, grâce aux réacteurs intensifs, a alors été entreprise et validée expérimentalement. Elle a consisté à développer une méthodologie permettant de comprendre et de préciser en quoi les outils d'intensification sont une alternative efficace à la cuve agitée et assurent le succès du passage en continu de la production sous certaines conditions. Les phénomènes limitants que sont le mélange et le transfert thermique ont été traités.

Abstract

Fine chemical synthesis is often operated in semi batch stirred tank. The semi batch mode results of the belated integration of process and chemical engineering in the different step of product development and often involves difficulties in term of mixing and heat exchange control. In this context, our research work deals with silicon resin synthesis which consists in feeding a sodium silicate solution in a stirred tank containing chlorhydric acid to produce polysilicic acid by polycondensation.

To optimize the production, process and reaction limiting phenomena have to be identified and estimated. Thus, rapid processes, sensitive to mixing quality (especially pH and concentration gradient) were highlighted. In parallel, slow reaction, which is not problematical in regard to process limitations, occurs. So, in order to control the reactionnal system, the semi batch mode is particularly inadequate due to the complex mixing phenomena implied by the reactant fed which involves scale extrapolation and transposition problems.

That is why a new continuous process, integrating mixing intensification reactor, has been elaborated. A micromixer followed by a plug flow reactor has been adopted. This process structure allows a perfect control of all the phenomena and to produce a conform resin.

An overall analysis concerning the concept of the transition from batch to continuous process, via the integration of intensification reactor, has been established and experimentally validated. Based on the characteristic times analysis, the methodology developed is able to precise the conditions in which the adoption of intensified reactors present a real interest and constitute an alternative to the stirred tank.

NOTATIONS ET SYMBOLES

Notations et symboles

Lettres

Nom	Définition	Unité
a	rapport du volume en pied de cuve sur le volume coulé	[-]
C_j	concentration molaire de l'espèce j	[mol.l ⁻¹]
\bar{C}	concentration moyenne	[mol.l ⁻¹]
C_{j0}	concentration initiale de l'espèce j	[mol.l ⁻¹]
C_f	facteur de frottement	[-]
C_p	capacité calorifique molaire	[J.mol ⁻¹ .K ⁻¹]
D_t	diffusivité locale turbulent	[m ² .s ⁻¹]
d	diamètre du jet ou du canal	[m]
D	diamètre agitateur	[m]
D	diamètre réacteur	[m]
DO	densité optique	[-]
D_H	diamètre hydraulique	[m]
E_a	énergie d'activation	[J.mol ⁻¹]
\bar{f}	fonctionnalité moyenne du système	[-]
F_I	force ionique du milieu réactionnel	[mol.l ⁻¹]
h_p	hauteur de panache	[m]
h	conductance de transfert de chaleur	[W.m ⁻² .K ⁻¹]
I_p	indice de polymolécularité	[-]
J	nombre de réacteurs agités continus en série	[-]
J	élévation de température adiabatique	[K]
k	constante de vitesse globale	[mol ⁻¹ .l.s ⁻¹]
k_a	constante cinétique d'amorçage	[mol ⁻¹ .l.s ⁻¹]
k_p	constante cinétique de propagation	[mol ⁻¹ .l.s ⁻¹]
k_t	constante cinétique de terminaison	[s ⁻¹]
K	constante d'équilibre chimique	[-]
L	longueur du réacteur	[m]
l	trajet optique	[m]
L_S	échelle macroscopique	[m]
\dot{m}	débit massique	[kg.s ⁻¹]
N	vitesse d'agitation	[s ⁻¹]
N_p	nombre de puissance	[-]
Q_A	débit volumique de A	[m ³ .s ⁻¹]
Q_C	débit volumique de coulée	[m ³ .s ⁻¹]
r_i	vitesse de la réaction i	[mol.l ⁻¹ .s ⁻¹]
$r_{i,0}$	vitesse initiale de la réaction i	[mol.l ⁻¹ .s ⁻¹]
T	température	[K]
T	diamètre de la cuve	[m]
T_E	température d'entrée du fluide	[K]
T_P	température de la paroi	[K]
T_S	température de sortie du fluide	[K]
t	temps	[s]
t_C	temps de coulée	[s]

t_m	temps caractéristique de mélange	[s]
t_{macro}	temps caractéristique de macromélange	[s]
t_{micro}	temps caractéristique de micromélange	[s]
t_R	temps caractéristique de réaction	[s]
t_{tr}	temps caractéristique de transfert de chaleur	[s]
u	vitesse du fluide coulé	$[m.s^{-1}]$
U	coefficient de transfert de chaleur global	$[W.m^{-2}.K^{-1}]$
U_t	vitesse locale du fluide environnant	$[m.s^{-1}]$
V	volume	$[m^3]$
V_0	volume en pied de cuve	$[m^3]$
V_C	volume coulé	$[m^3]$
X	degré de conversion	[-]
X_s	indice de ségrégation	[-]
Y	sélectivité en iode	[-]
Y_{st}	sélectivité à ségrégation totale	[-]
α	efficacité de mélange	[-]
$\Delta_r H$	enthalpie de réaction	$[J.mol^{-1}]$
ΔP	perte de charge	[Pa]
ε	puissance spécifique dissipée	$[W.kg^{-1} / W.m^{-3}]$
$\bar{\varepsilon}$	puissance moyenne spécifique dissipée	$[W.kg^{-1} / W.m^{-3}]$
$\varepsilon_{I_3^-}$	coefficient d'extinction de I_3^-	$[m^2.mol^{-1}]$
ε_{jet}	puissance spécifique dissipée du jet	$[W.m^{-3}]$
λ	conductivité thermique	$[W.m^{-1}.K^{-1}]$
λ_B	échelle de Batchelor	[m]
λ_K	échelle de Kolmogorov	[m]
μ	viscosité dynamique	[Pa.s]
ν	viscosité cinématique	$[m^2.s^{-1}]$
ν_l	coefficient stoechiométrique	$[m^2.s^{-1}]$
ρ	masse volumique	$[kg.m^{-3}]$
ψ	fonction caractéristique du procédé	[-]
τ_M	temps caractéristique de Corrsin	[s]

Nombres adimensionnels

Nom	Définition	Expression
Da	nombre de Damkhöler	$Da = \frac{t_m}{t_R}$
Nu	nombre de Nusselt	$Nu = \frac{h.D}{\lambda}$
Pe	nombre de Peclet	$Pe = Re.Sc$
Re	nombre de Reynolds	$Re = \frac{\rho u d}{\mu}$
Re _A	nombre de Reynolds d'agitation	$Re_A = \frac{N.D^2}{\nu}$

Sc nombre de Schmidt

$$Sc = \frac{v}{D}$$

R_V rapport des débits

$$R = \frac{Q_{Si}}{Q_{HCl}}$$

Indices

- Polymérisation

A amorceur
M monomère
P_n⁻ chaîne vivante de longueur n
P_n chaîne morte de longueur n

- Réaction test iodure/iodate

Lettre	Nom	Formule
A	ion iodure	I ⁻
APS	acide polysilicique	-
B	ion iodate	IO ₃ ⁻
C	ion hydronium	H ⁺
D	iode	I ₂
E	ion orthoborate	H ₂ BO ₃ ⁻
F	acide orthoborique	H ₃ BO ₃
G	ion triiodure	I ₃ ⁻

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : Chimie et procédé de synthèse des acides polysiliciques	5
I.1 Introduction	5
I.2 La synthèse des résines silicones	5
I.2.1 La chimie des résines silicones	5
I.2.1.1 Généralités	5
I.2.1.2 Les résines silicones	6
I.2.2 Procédé de synthèse	10
I.2.2.1 L'étape d'hydrolyse	10
I.2.2.2 L'étape d'avancement	12
I.2.2.3 Cadre de l'étude	12
I.3 La réaction de formation de l'acide polysilicique	13
I.3.1 Le silicate de sodium	13
I.3.2 Mise en oeuvre industrielle	14
I.3.3 La réaction de formation de l'acide polysilicique dans la littérature	15
I.4 Conclusions & analyse critique du procédé	19
Références bibliographiques	23
CHAPITRE II - Outils de caractérisation de la synthèse des acides polysiliciques : méthode analytique et banc d'essai	25
II.1 Introduction	25
II.2 Méthode analytique	25
II.2.1 Caractérisation des acides polysiliciques (APS)	27
II.2.1.1 Données bibliographiques	27
II.2.1.2 Méthode adoptée	28
II.2.1.3 Système analytique retenu	30
II.2.2 Caractérisation du silicate de sodium	36
II.2.2.1 Propriétés physiques caractéristiques des solutions de silicate de sodium	36
II.2.2.2 Caractérisation de la distribution d'un silicate de sodium	37
II.2.2.2.1 Nature des polymères composant un silicate de sodium	37
II.2.2.2.2 Distribution initiale des polymères	38
II.3 Banc d'essai	40
II.3.1 Critères et contraintes de fonctionnement	40
II.3.2 Solutions technologiques retenues	41
II.3.3 Caractérisation des structures de procédé	44
II.3.3.1 Mode semi fermé	45
II.3.3.2 Mode continu	46
II.3.3.2.1 Performance du mélangeur 114T	46
II.3.3.2.2 Caractérisation de l'écoulement dans le réacteur tubulaire	48
II.4 Conclusions	50
Références bibliographiques	51
CHAPITRE III - Synthèse des acides polysiliciques : caractérisation de la chimie & impact de la structure de procédé	53
III.1 Introduction	53
III.2 Caractérisation de la chimie	54
III.2.1 Etude préliminaire : caractérisation de la rapidité des processus réactionnels	54
III.2.1.1 Impact des conditions de mélange en mode semi fermé	55
III.2.1.1.1 Impact de la puissance moyenne d'agitation dissipée	56
III.2.1.1.2 Impact du point d'injection	58
III.2.1.1.3 Impact du temps d'injection	59
III.2.1.2 Impact des conditions de mélange en mode continu intensifié	62

III.2.1.2.1 Essai de « référence » en mode continu	63
III.2.1.2.2 Impact du débit	64
III.2.1.3 Variation du temps de réaction à temps de mélange constant	66
III.2.1.3.1 Etude de l'impact de la concentration en acide	66
III.2.1.3.2 Etude de l'impact de la concentration du silicate de sodium	71
III.2.2 Etude complémentaire de la réaction de polymérisation	76
III.2.2.1 Impact de la concentration des réactifs	76
III.2.2.2 Impact de la température de mise en contact des réactifs	81
III.2.2.3 Evolution de la polycondensation dans le temps	84
III.2 Analyse et discussions des résultats	87
III.3.1 Données bibliographiques sur la réactivité du système réactionnel	87
III.3.2 Discussion	88
III.3.3 Aspect modélisation	92
III.4 Impact de la structure du procédé : comparaison et analyse	97
III.4.1 Impact de la structure de procédé sur la synthèse des APS	97
III.4.2 Impact de la structure de procédé sur la résine	99
III.4.3 Analyse de l'impact du procédé sur la synthèse	102
III.5 Conclusions	105
Références bibliographiques	107
<i>CHAPTITRE IV - Du semi fermé au continu : approche méthodologique de compréhension, intérêts des outils d'intensification</i>	108
IV.1 Introduction	108
IV.2 Limitation par le mélange	109
IV.2.1 Qualité du mélange de deux fluides	110
IV.2.1.1 Compétition mélange / réaction	110
IV.2.1.2 Etat de ségrégation de deux fluides	111
IV.2.1.3 Mesure de l'état de mélange	114
IV.2.1.4 Données bibliographiques de caractérisation du mélange	116
IV.2.2 Efficacité de mélange dans les structures de procédé	119
IV.2.2.1 Etude en réacteur semi fermé	119
IV.2.2.1.1 Le protocole expérimental	119
IV.2.2.1.2 Interprétation des résultats expérimentaux	120
IV.2.2.2 Etude en configuration continue intégrant des outils d'intensification	124
IV.2.2.2.1 Protocole expérimental	124
IV.2.2.2.2 Résultats expérimentaux	125
IV.2.2.3 Comparaison des performances de mélange	127
IV.2.2.3.1 De l'expérience au temps de mélange	128
IV.2.2.3.2 Détermination des temps de mélange	132
IV.2.2.3.3 Efficacité de mélange et structure de procédé	137
IV.3 Limitation par le transfert thermique	139
IV.3.1 Présentation de l'étude expérimentale et de la problématique	140
IV.3.2 Méthodologie d'analyse d'un système réactionnel exothermique par analyse des grandeurs caractéristiques	142
IV.3.3 Validation de la méthodologie développée : domaine d'intérêt des réacteurs microstructurés ?	143
IV.3.3.1 Pertinence de la méthodologie	144
IV.3.3.2 Domaine d'intérêt des réacteurs microstructurés	146
IV.4 Conclusions	150
Références bibliographiques	151
<i>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES</i>	155
<i>ANNEXE A- La chromatographie d'exclusion stérique (SEC)</i>	158
A.1 Principe	158

A.2 Protocole analytique adopté _____	159
<i>ANNEXE B : Analyse par déconvolution du signal du réfractomètre</i> _____	161
<i>ANNEXE C- Sensibilité de la mesure de la conductivité d'une solution de silicate de sodium</i> _____	163
C.1 Protocole opératoire _____	163
C.2 Evolution de la conductivité pour différents taux de dilution _____	164
C.3 Comparaison de l'évolution de la densité et de la conductivité d'une solution de silicate diluée _____	166
C.4 CONCLUSIONS _____	169
<i>ANNEXE D- Caractéristiques du réacteur agité de laboratoire</i> _____	170
<i>ANNEXE E- Vue d'ensemble du banc d'essai</i> _____	171
<i>ANNEXE F- Plan du mélangeur 114T</i> _____	172
<i>ANNEXE G- Le système iodure iodate</i> _____	174
G.1 Le système réactionnel _____	174
G.2 Analyse des résultats expérimentaux _____	175
<i>ANNEXE H- Expression du temps de mésomélangé et de la puissance spécifique cinétique du jet en fonction des paramètres opératoires</i> _____	178
H.1 Temps de mésomélangé _____	178
H.2 Expression de la puissance spécifique cinétique du jet _____	179
<i>ANNEXE I- Temps caractéristique de réaction. Application au cas de la formation de l'iode</i> _____	180
<i>ANNEXE J- Description technique du réacteur d'étude du mélange</i> _____	182
<i>ANNEXE K- Résultats expérimentaux et temps de mélange associés</i> _____	183
<i>ANNEXE L- Mélangeurs continus étudiés</i> _____	185
<i>ANNEXE M- Expression du temps caractéristique d'opération</i> _____	186
<i>ANNEXE N- Estimation du temps de coulée lors d'un changement d'échelle</i> _____	190

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

La synthèse en chimie de spécialité et pharmaceutique est très souvent menée en réacteur agité fonctionnant en mode semi fermé. L'adoption de cette structure de procédé résulte en grande partie d'une intégration tardive de l'expertise procédé dans les différentes phases intervenant dans le développement d'un produit jusqu'à sa production industrielle. Ainsi, les premières étapes, consistant à mettre au point la synthèse, généralement réalisée en bécher, et à la mettre en œuvre dans un réacteur agité de faible contenance tout en optimisant empiriquement les conditions opératoires, sont effectuées principalement par des chimistes sans interaction forte avec la science du procédé. Les notions de génie chimique et du procédé sont introduites lorsqu'il s'agit de changer l'échelle de production ou d'optimiser la production, la structure de procédé et le protocole opératoire étant définis. Le procédé semi fermé issu des phases préliminaires de développement présente certains avantages. Il implique la production de lots et offre une certaine polyvalence et flexibilité dans l'utilisation du parc de réacteurs. L'apport contrôlé d'un réactif dans le temps permet par ailleurs une meilleure maîtrise du transfert thermique, limitant les éventuels problèmes liés aux emballages thermiques. Pour certains systèmes réactionnels, le mode semi fermé peut également permettre d'améliorer le rendement du produit principal en limitant les réactions secondaires. Cependant, ce mode de fonctionnement cache de grandes difficultés dans la maîtrise des processus complexes (mélange, transfert thermique) lors de l'extrapolation et/ou de la transposition des résultats à d'autres systèmes réactionnels. L'optimisation et la conduite du réacteur deviennent délicates et il est difficile de répondre rapidement et aisément à une éventuelle augmentation de la demande du marché.

C'est dans ce cadre que s'inscrit notre étude réalisée pour Rhodia Silicones. Elle concerne le procédé de synthèse de résines silicones qui consiste en des coulées successives de réactifs différents dans le ciel d'un réacteur agité. L'expérience de Rhodia a conduit à établir le constat suivant, à l'origine de l'étude :

- Le procédé industriel n'est pas assez robuste et fiable et conduit à produire des lots non conformes en vue des propriétés d'application visées. Les résultats obtenus aux différentes échelles s'extrapolent difficilement et il est délicat dans ces conditions d'identifier les paramètres opératoires clefs du procédé. De plus, la capacité de

production limitée du réacteur agité ne permettra pas de répondre à une demande du marché en perpétuelle croissance.

- D'un point de vue de la chimie, la réaction de polymérisation se déroulant durant la première coulée semble être critique. Cette réaction conduit à l'édification du squelette de la résine par la formation de macromolécules d'acide polysilicique sur lesquelles on greffe ultérieurement des motifs lui conférant certaines propriétés. L'état des connaissances sur cette réaction est très faible, que ce soit d'un point de vue mécanistique ou cinétique. Ceci s'explique en grande partie par le fait qu'aucun protocole analytique n'a permis la caractérisation de la distribution des polymères formés au cours de cette étape. C'est pourquoi l'influence des paramètres opératoires reste à valider et se révèle parfois contradictoire suivant l'échelle considérée.

Ces considérations ont contribué à définir les principaux objectifs de l'étude.

- Dans une première étape, il s'agit de fiabiliser et optimiser l'outil existant. Une amélioration des conditions de production en vue de maîtriser la qualité des résines produites nécessite une meilleure compréhension de la réaction de polymérisation qui apparaît être fondamentale. L'étude de cette première étape réactionnelle doit permettre de déterminer les caractéristiques propres au système réactionnel et d'identifier les éventuels processus limitant engendrés par la chimie ou le procédé.
- Dans la seconde étape, il s'agit de définir le meilleur choix technologique pour sa mise en œuvre suivant l'échelle considérée. En vue de répondre aux exigences industrielles en terme de conduite de la réaction et de productivité, l'accent doit être mis sur le développement d'un nouveau procédé continu de fabrication.

La structure du procédé semi continu laisse présager un certain nombre de problèmes quant à la maîtrise des phénomènes de mélange et d'échange thermique. Il est nécessaire par conséquent de bien distinguer les phénomènes relevant des processus réactionnels, des processus liés au mélange et/ou aux effets thermiques. La caractérisation de la cinétique de la réaction, qui nécessite le développement d'un protocole analytique, peut alors être avantageusement réalisée dans des structures de procédé aux performances bien différentes permettant, via la confrontation des résultats, de lever un certain nombre d'indétermination. Etablir précisément les cinétiques est un travail complexe et long qui ne s'inscrit pas dans les priorités du travail entrepris, il est cependant impératif de pouvoir représenter les mécanismes globaux des réactions et accéder si possible à des temps caractéristiques de réaction, que l'on pourra comparer aux temps caractéristiques des différents processus du procédé. Ces

considérations permettront d'identifier les processus limitants, engendrés par la réaction ou le procédé, et de caractériser le système réactionnel tout en précisant les éventuelles limitations du procédé.

Dans l'objectif de concevoir un procédé continu performant, il est nécessaire de s'affranchir de ces limitations. Les outils d'intensification, via le développement de réacteurs miniaturisés et structurés, peuvent être une alternative intéressante à la traditionnelle cuve agitée, permettant de plus le passage du mode semi fermé au mode continu. Ces réacteurs intensifiés ont été le support de nombreuses études expérimentales et ont montré d'excellentes aptitudes dans la maîtrise de réactions limitées par les processus thermiques et de mélange. C'est à travers ces dernières innovations que seront entreprises les réflexions sur le développement de nouveaux procédés continus en substitution des procédés semi fermés en cuve agitée. Dans un premier temps, nous montrerons l'apport de ces outils intensifs dans cas de la synthèse de résines silicones, puis nous étendrons notre démonstration en comparant les performances de différents réacteurs intensifs par rapport à celles d'une cuve agitée en considérant les deux aspects importants que sont le mélange et le transfert thermique dans la réaction chimique. La pertinence de l'utilisation de ces réacteurs en tant qu'outils d'étude à l'échelle du laboratoire mais également en tant qu'outil de production, sous certaines réserves et développement, seront précisées.

Le présent manuscrit est composé de quatre chapitres dont les trois premiers sont consacrés exclusivement à la compréhension de la chimie et de l'impact du procédé sur la première étape réactionnelle de polymérisation de l'acide polysilicique. Le premier chapitre vise à exposer les connaissances générales afin d'aborder la chimie des silicones et la revue des données bibliographiques qui, mise au regard du procédé actuel de synthèse, vont nous permettre d'élaborer la stratégie d'étude. Le développement de la méthode analytique et du banc d'essai, outils nécessaires et complémentaires pour la caractérisation de nos travaux de recherche, seront alors présentés dans le chapitre II. Le chapitre III expose les résultats concernant la synthèse des acides polysiliciques issus de la polymérisation. Il s'agira dans un premier temps de mettre en évidence expérimentalement les processus réactionnels mis en œuvre. Nous justifierons alors le comportement et la sensibilité du système réactionnel par des considérations mécanistiques. Nous serons alors à même de préciser l'impact du procédé pour la maîtrise de cette première étape réactionnelle, d'apporter des éléments de réponse quant aux problèmes rencontrés industriellement et proposer des voies d'amélioration du procédé. En toile de fond de cette étude se pose toute la problématique de la transposition d'un procédé semi fermé à la marche en continu et de l'apport des outils d'intensification pour

réussir cette transition. Elle fera l'objet du dernier chapitre où sera présentée la méthodologie que nous avons développée afin de comprendre et de montrer en quoi le mode continu, grâce à l'intensification, peut être une alternative efficace au mode semi fermé. Cette réflexion s'appuiera sur des études expérimentales de différents systèmes réactionnels (autres que celui de la polymérisation des acides polysiliciques) qui nous permettra de valider la pertinence de notre approche et de comparer les performances des structures de procédé pour la maîtrise de réactions limitées par le mélange et le transfert thermique.

CHAPITRE I :
CHIMIE ET PROCEDE DE SYNTHESE DES ACIDES
POLYSILICIQUES

CHAPITRE I : Chimie et procédé de synthèse des acides polysiliciques

I.1 Introduction

Ce premier chapitre vise à exposer les connaissances générales relatives à la chimie des silicones, plus particulièrement celles des résines silicones de type MQ. Il s'articule en deux grandes parties :

- la première est consacrée à la chimie et au procédé de synthèse industriel des résines silicones
- la seconde décrit l'état des connaissances empiriques et théoriques concernant l'étape clef de la synthèse des résines silicones : la formation de l'acide polysilicique qui est l'objet de notre étude.

L'ensemble des informations présentées nous conduira à une réflexion qui sera à l'origine de la stratégie d'étude que nous avons mise en place.

I.2 La synthèse des résines silicones

Il existe différents produits issus de la chimie des silicones, huiles et résines principalement, et leurs synthèses comportent de nombreux points communs, tant au point de vue de la chimie mise en œuvre que du procédé de production, c'est ce que nous nous proposons de présenter ici, plus particulièrement dans le cas des résines silicones.

I.2.1 La chimie des résines silicones

I.2.1.1 Généralités

Le silicium est à la base des silicones. Il est un des éléments naturels les plus abondants sur notre planète, le deuxième après l'oxygène, et se présente sous la forme de silice dans l'écorce terrestre (dans les sables ou dans les roches siliceuses). On peut également le trouver sous la forme d'aluminosilicates qui est la matière première de base des industries du bâtiment et du verre.

C'est le suédois Berzelius qui est le premier à isoler l'élément silicium en 1823. Du fait de son voisinage dans la classification périodique de Mendeleïev, le silicium est d'abord

comparé au carbone. Cependant, celui-ci s'en écarte assez radicalement. En effet, le carbone existe dans la nature à l'état pur ou engagé dans des composés organiques combustibles alors que le silicium, introuvable naturellement à l'état pur, se retrouve engagé dans des combinaisons minérales chimiquement et thermiquement stables.

Du fait de cette stabilité chimique et thermique, qui implique donc des transformations chimiques difficiles, les applications industrielles du silicium ne se sont développées que tardivement. A titre d'exemple, ce n'est qu'au début des années 1940 que les premiers polymères silicones sont apparus. Le procédé de synthèse direct des chlorosilanes, matières premières des silicones, a été mis au point et breveté en 1941 par les américains Müller et Rochow. L'une des premières applications des silicones a concerné les huiles silicones. Elles furent introduites dans les circuits hydrauliques et pour la lubrification des moteurs de chars et d'avions en 1942. Dans les nombreuses applications du silicone de l'après-guerre, on peut citer notamment la mise au point d'une composition de polymères silicones réticulant à l'humidité atmosphérique et qui ont donné naissance au mastic. Cette découverte est par ailleurs à mettre au crédit de Rhône-Poulenc qui a déposé un brevet en 1958.

Les silicones, huiles, résines, gommes ont une structure chimique basée sur l'alternance de silicium et d'oxygène et ces liaisons que le silicium crée avec l'oxygène pour former le squelette de la macromolécule sont exceptionnellement stables. L'originalité des silicones par rapport à la silice naturelle réside dans le fait que les atomes de silicium portent des groupements organiques comportant du carbone. Suivant les conditions de formulation, de fabrication et les groupements accrochés sur la résine, il est possible d'aboutir à des produits d'une très grande variété : ainsi peut-on obtenir des produits dont la texture finale peut être fluide, visqueuse, pâteuse, élastomérique ou rigide. De plus, leur remarquable pouvoir d'étalement combiné à des qualités telles qu'une excellente résistance aux températures extrêmes, aux rayons UV et IR et autres types d'agressions extérieures font que ces polymères surclassent la plupart des autres polymères et le place au rang des plus performants.

I.2.1.2 Les résines silicones

Les résines sont des polymères de masse molaire relativement faible possédant une structure tridimensionnelle. Leurs utilisations sont diverses et elles trouvent leurs applications dans les domaines de l'autoadhésif (modificateur de la force de pelage), comme agent anti-mousse, additif de démoulage, additif de peinture et dans bien d'autres domaines encore, touchant un grand nombre de secteurs d'activité (cf. Figure I.1).

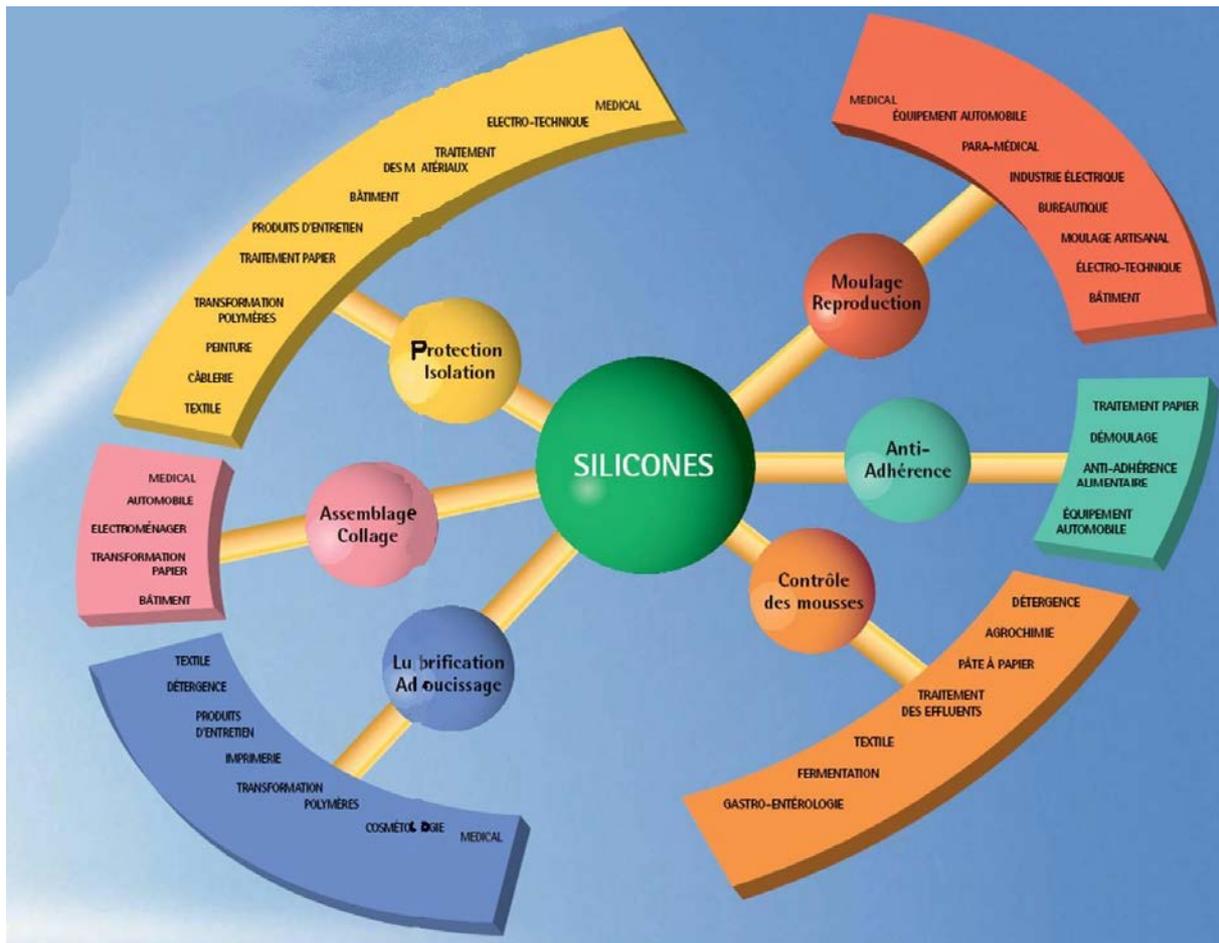
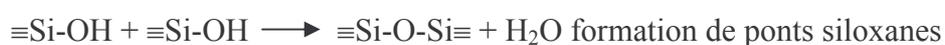


Figure I.1 : Fonctions et grands marchés des silicones

Une nomenclature, basée sur la structure de la résine considérée, a été mise en place afin de les caractériser.

▪ **Définition des motifs caractérisant la structure d'une résine**

Les unités composant la structure d'une résine silicone peuvent être de quatre types et leur intégration dans la structure de la résine résulte de la condensation de deux fonctions silanols conduisant à la formation d'un pont siloxane. Ces dernières peuvent être déjà présentes sur l'unité originelle ou résultent de l'hydrolyse d'un chlorosilane, dont la réaction globale peut être présentée ainsi:



Les chlorosilanes présentent un grand intérêt pour la synthèse des différentes substances silicones. En effet, les atomes de chlore portés en nombre variable par l'atome de silicium central sont les sites réactifs à l'hydrolyse et permettent de moduler l'allongement et la ramification des squelettes des macromolécules formées. On distingue trois types de chlorosilanes conduisant à trois types de motifs composant la structure des substances silicones, le quatrième type de motif, Q, étant obtenu principalement à partir de silicate liquide.

Chlorosilanes			Silicate liquide
$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R}-\text{Si}-\text{Cl} \\ \\ \text{R} \end{array}$ <p>Monofonctionnel : limiteur de chaînes</p>	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{Cl}-\text{Si}-\text{Cl} \\ \\ \text{R} \end{array}$ <p>Difonctionnel : base des chaînes</p>	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{Cl}-\text{Si}-\text{Cl} \\ \\ \text{R} \end{array}$ <p>Trifonctionnel : crée le réseau tridimensionnel</p>	Milieu complexe et distribué : exemple $\left[\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{O}-\text{Si}-\text{O} \\ \\ \text{ONa} \end{array} \right]_n$
Motifs associés après hydrolyse			
$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R}-\text{Si}-\text{O} \\ \\ \text{R} \end{array}$ <p>Motif M</p>	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{O}-\text{Si}-\text{O} \\ \\ \text{R} \end{array}$ <p>Motif D</p>	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{O}-\text{Si}-\text{O} \\ \\ \text{R} \end{array}$ <p>Motif T</p>	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{O}-\text{Si}-\text{O} \\ \\ \text{O} \end{array}$ <p>Motif Q</p>

Tableau I.1: Différents motifs composant la structure d'une résine

Les résines se distinguent par un squelette ramifié qui forme des réseaux comme illustrés sur la Figure I.2.

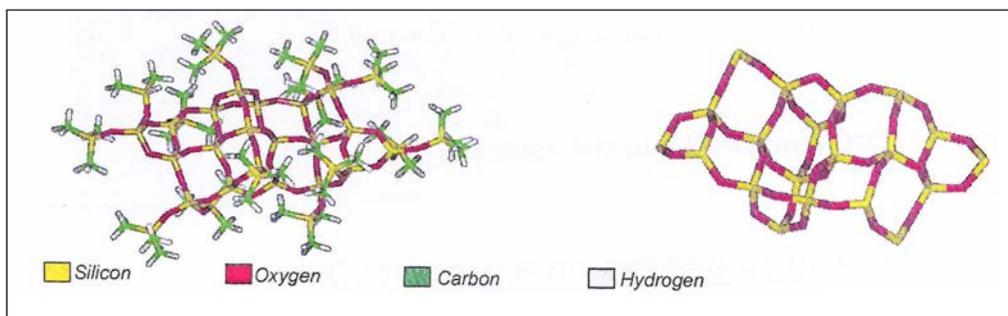
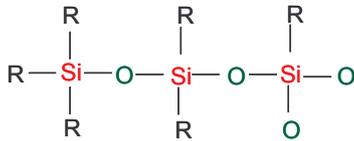
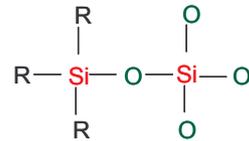


Figure I.2 : Illustration de la structure tridimensionnelle d'une résine silicone

Elles ont des structures très variées qui dépendent de la quantité de motifs trifonctionnels T et tétrafonctionnels Q contenus dans le polymère mais également des groupements réactifs ou non portés par les atomes de silicium. Pour illustrer la classification des résines, basée sur l'identification des motifs la composant, nous proposons alors deux exemples.



Structure **MDT**



Structure **MQ**

Les résines MQ possèdent un réseau tridimensionnel très complexe et sont le support de l'étude menée. Le squelette de cette résine résulte de la polycondensation d'un silicate liquide, à l'origine des motifs Q, sur lequel on greffe ultérieurement des chlorosilanes monofonctionnels, à l'origine des motifs M, par hydrolyse des fonctions silanols n'ayant pas polycondensées, conférant des propriétés d'usage spécifique à la résine.

▪ Groupements de fonctionnalisation

Les éléments que l'on peut greffer sur les résines sont variés et ces groupements sont réactifs ou non. Le caractère « réactif » concerne des résines qui portent des fonctions sujettes à la réticulation en application. On distingue les groupements non réactifs suivant:

- ✓ les groupements méthyles qui sont à l'origine de l'anti-adhérence, de l'hydrophobie et de la dureté de surface
- ✓ les groupements phényles qui assurent la résistance à la température et aux agents climatiques, la flexibilité à chaud et la compatibilité aux produits organiques.

Parmi les groupements réactifs, on peut citer:

- ✓ les groupements hydroxyles, les plus courants. Ils sont à l'origine d'une réticulation par condensation à température ambiante en présence d'un catalyseur ou en milieu alcalin.
- ✓ les groupements alcoxy qui s'hydrolysent en groupements hydroxyles, à température ambiante et en présence d'humidité.
- ✓ les groupements vinyles qui réagissent à température modérée par réaction d'addition en présence de platine

Les résines MQ, réactives ou non, sont solides et d'aspect blanc en absence de solvant. Elles sont manipulées en solvant aliphatique ou aromatique tel que le xylène, le toluène, le white spirit ou bien encore dans des huiles silicones. Quelles soient en solution ou sous forme de poudre, elles sont très collantes contrairement aux huiles silicones à fort caractère lubrifiant.

L'obtention d'une structure MQ dans une résine résulte donc de la polycondensation de polymères issus d'une solution de silicate liquide. Industriellement, deux principaux types de silicate sont utilisés pour la synthèse des résines MQ, le silicate de sodium et des silicates d'alkyles. Nous n'exposerons que le cas d'utilisation du silicate de sodium, qui est le seul utilisé pour la synthèse de l'ensemble des résines chez Rhodia silicones : il présente l'avantage d'un coût nettement inférieur.

I.2.2 Procédé de synthèse

Trois grands types de résine sont produites chez Rhodia et présentent toutes des motifs Q. La synthèse de ces résines est réalisée industriellement en adoptant la même structure de procédé : un réacteur agité thermostaté en mode semi fermé. Suivant la résine considérée, le protocole de fabrication fait intervenir deux grandes étapes qualifiées d'hydrolyse et d'avancement, la première étape pouvant être réalisée sans que la seconde le soit nécessairement. La synthèse de la résine support de notre étude ne fait intervenir que l'étape d'hydrolyse, l'étape d'avancement n'étant pas nécessaire. Celle ci peut se décomposer en sous étapes qui sont communes à l'ensemble des résines MQ et se distinguent principalement par la quantité des réactifs mis en jeu, par la nature des chlorosilanes adoptés ou bien encore par la durée des différentes opérations. Ainsi peut on décrire une étape d'hydrolyse dans le procédé de fabrication des résines silicones.

I.2.2.1 L'étape d'hydrolyse

Elle consiste en l'édification du squelette de la résine par la formation de macromolécules d'acide polysilicique sur lesquelles on greffe des motifs lui conférant certaines propriétés. Le procédé de synthèse consiste en une succession de coulées de différents composés et aboutit à la production d'une résine en phase solvant. On distingue principalement deux étapes réactionnelles et une étape de transfert et séparation du milieu.

- **Étapes réactionnelles**

- Formation de l'acide polysilicique**

Les réactifs conduisant à l'édification des macromolécules d'acide polysilicique sont le silicate de soude et l'acide chlorhydrique, ce dernier assurant principalement le rôle de catalyseur. La mise en présence de ces réactifs est effectuée à la température de 20°C par une coulée de 2,5 m³ de silicate de sodium dans le ciel du réacteur en trois minutes sur un pied d'acide chlorhydrique dont le volume est trois fois plus faible que le volume coulé. La concentration d'acide adoptée assure un pH nul du milieu jusqu'à la fin de la coulée de silicate de sodium. A la fin de l'injection de silicate de soude, une coulée en trois minutes d'isopropanol a lieu afin de ralentir, voire arrêter, la réaction de polycondensation.

- Fonctionnalisation**

La coulée d'un solvant organique est alors effectuée, qui permet d'extraire la résine fonctionnalisée. La fonctionnalisation consiste à remplacer les groupements hydroxyyles de la résine (que l'on devrait encore appeler acide polysilicique à ce stade de la synthèse) par des chlorosilanes. Cette étape consiste ainsi à la coulée de chlorosilanes, comportant un nombre variable de chlores et de groupement alkyles, qui réagissent avec les fonctions silanols résiduelles. Cette étape nécessite le chauffage à reflux du milieu réactionnel afin de favoriser la cinétique de greffage des chlorosilanes. Cette étape, par le choix des chlorosilanes, permet de cibler les propriétés d'application de la résine (cf.I.2.1.2).

- **Étape de transfert**

Une nouvelle coulée de solvant a lieu afin de terminer l'extraction de la résine en phase organique. Cet ajout complémentaire de solvant a pour objectif de favoriser la décantation de la phase organique (contenant la résine) de la phase aqueuse. Le milieu est laissé au repos, la décantation permettant la séparation de la phase aqueuse et de la phase organique.

La Figure I.3 présente synthétiquement l'ensemble de ces étapes.

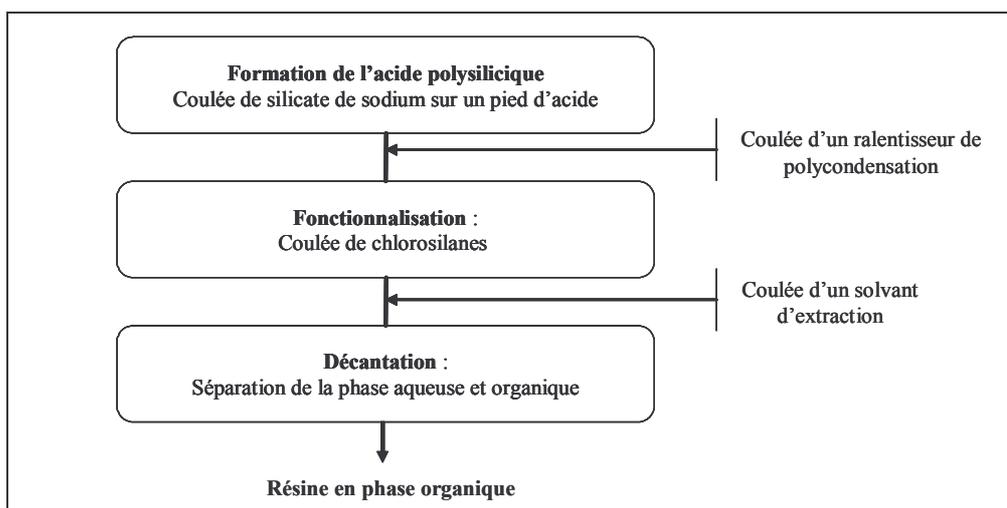


Figure I.3 : Protocole de l'étape d'hydrolyse

I.2.2.2 L'étape d'avancement

L'objectif de cette étape, si elle s'avère nécessaire en vue d'une application, consiste à réduire au maximum le nombre de fonctions silanols résiduelles après l'étape d'hydrolyse. Pour se faire, une solution de potasse est coulée, engendrant une consommation des fonctions silanols résiduelles et provoquant probablement une redistribution des masses des résines. L'excès de potasse est neutralisé par ajout d'acide phosphorique dans le milieu et l'ensemble est filtré.

I.2.2.3 Cadre de l'étude

La réaction de formation de l'acide polysilicique, résultant de la polycondensation des polymères d'une solution de silicate de sodium catalysée par l'acide chlorhydrique, est étudiée. La réaction de polycondensation est la première étape du procédé de synthèse des résines silicones contenant les motifs Q. Elle est réalisée par une coulée de silicate de sodium dans le ciel du réacteur sur un pied d'acide chlorhydrique. Constituant une étape réactionnelle commune à l'ensemble de la production industrielle des résines chez Rhodia Silicones, il est à priori primordial de bien la maîtriser ; à cette étape se forme le squelette de la résine finale.

L'analyse critique du procédé ne peut se faire sans considérer la chimie et la cinétique des réactions que l'on met en œuvre. Quel est l'état des connaissances pratiques et théoriques concernant la réaction de formation de l'acide polysilicique ? Permet-il de distinguer les phénomènes relevant des processus réactionnels et des processus physiques (transport et transfert de matière, de chaleur...) afin d'établir une stratégie d'amélioration du procédé et d'étude de la réaction ?

I.3 La réaction de formation de l'acide polysilicique

L'ensemble des informations présentées ici est issu de l'expérience de Rhodia et également de l'ouvrage de Iler (1979). Bien que ce livre soit en grande partie consacrée à la chimie de la silice amorphe (dont la réaction est réalisée en général à $\text{pH} > 4$), il apporte quelques informations sur la réaction de polymérisation de l'acide polysilicique et présente des pistes de compréhension des phénomènes mis en jeu. Les informations concernant la polymérisation en milieu très acide, pH égal à 0 tout au long de la coulée de silicate de sodium, et concentré en élément SiO_2 sont quasi inexistantes. Ceci s'explique par une recherche, en grande partie effectuée par le monde industriel, qui reste confidentielle. Le procédé Rhodia provient de l'achat d'une licence d'exploitation du brevet de General Electric en 1966 et n'a guère évolué depuis. Afin d'identifier les réactions susceptibles de se dérouler, intéressons nous dans un premier temps au réactif initial, le silicate de sodium.

I.3.1 Le silicate de sodium

Les silicates sont des produits très visqueux, solubles dans l'eau. Ils sont obtenus par dissolution de verres (fabriqués à partir de sable et de carbonate de sodium) à haute température, en milieu basique.

Le terme silicate concerne toutes les formes ioniques associées à la silice. Le silicate de sodium en milieu aqueux peut être représenté par un mélange d'ions silicates de divers degrés de polymérisation. Il est caractérisé par différentes grandeurs, le rapport molaire r_m du nombre de moles de silice (sous forme SiO_2) au nombre de moles de sodium (sous forme Na_2O), la densité et la viscosité. On peut définir également un rapport pondéral r_p pour le ratio précédemment cité. Le silicate de sodium utilisé pour la synthèse des résines a un rapport molaire r_m compris entre 3.4 et 3.5. Il s'agit d'un mélange de polymères dont la masse molaire moyenne en poids est comprise entre 500 et 1000 g/mol pour un diamètre hydrodynamique de 2.2 nm. Cette valeur, déterminée par diffusion de lumière quasi élastique est proposée par Chevallier (1980) pour un silicate ayant un $r_m=3.5$ et une concentration en SiO_2 de l'ordre de 100 g/L. Elle est en bon accord avec celles de la littérature : Aveston (1955), par exemple, propose une valeur de 900 g/mol déterminée par ultracentrifugation pour un rapport molaire de 3.1. Des mesures par diffusion de lumière quasi élastique sur plusieurs silicates de r_m voisin de 3.5 ont confirmé cet ordre de grandeur de 1000 g/mol.

Les espèces polymériques présentes dans le milieu s'apparentent à des polymères du type chaîne, branchés, et assez polydisperses dont la structure varie suivant la concentration en groupement SiO_2 . Bien qu'il soit difficile d'avoir accès à la distribution des polymères, la représentation formelle d'un silicate de sodium peut être schématisée par l'expression $\text{Si}(\text{OH})_x(\text{ONa})_y\text{O}_z$ dans laquelle $\text{Si}(\text{OH})_x$ et $\text{Si}(\text{ONa})_y$ correspondent à la teneur en groupements fonctionnels SiOH et SiONa . Aussi, basée sur une étude réalisée au sein de Rhodia par Chevallier (1980) en RMN du silicium, la représentation formelle moyenne $\text{Si}_9(\text{OH})_9(\text{ONa})_6\text{O}_{11}$ caractérise une solution de silicate ayant une concentration en SiO_2 de 100 g/L, proche de notre concentration de travail. Cependant, cette structure développée est loin de représenter la complexité du milieu et confirme seulement la masse molaire moyenne en poids de l'ordre de 900 g/mol. Une caractérisation plus fine du silicate de sodium a été entreprise et sera présentée dans le chapitre suivant.

1.3.2 Mise en oeuvre industrielle

La coulée du silicate de sodium sur le pied d'acide est une étape délicate à mener à l'échelle industrielle. Une faible variation du temps de coulée, de la température peuvent avoir des conséquences sérieuses sur la qualité de l'acide polysilicique formé, squelette de la résine finale. En effet, suivant les conditions de mise en oeuvre de la synthèse, des gels localisés, voire une prise en masse du milieu, sont observés dans le réacteur. La caractérisation de la résine produite est réalisée en fin d'étape d'hydrolyse et n'a jamais été réalisée à la fin de l'injection de silicate, faute de méthode analytique fiable adaptée aux conditions d'acidité et de concentrations mises en oeuvre. L'effet des paramètres opératoires est par conséquent mal compris et leur impact sur les propriétés finales de la résine n'est pas clairement identifié, d'autant plus que le procédé consiste en une succession de coulées. Un allongement du temps de coulée, qui devrait permettre une meilleure maîtrise de l'échange thermique à la paroi et à priori du mélange, du moins du micromélange, ne conduit pas à la synthèse d'une résine conforme. L'utilisation d'une canne d'injection, améliorant l'efficacité du mélange, a conduit à son bouchage. D'après l'expérience de Rhodia, la température de mise en oeuvre de la réaction, variant suivant le type de résine désirée, apparaît être le paramètre critique pour une maîtrise de la synthèse, l'agitation servant pour sa part à assurer une homogénéisation du milieu sensible au pH.

A l'échelle du laboratoire, aucune étude concernant l'influence des paramètres opératoires sur la synthèse de l'acide polysilicique n'a été menée. L'impact des conditions de synthèse est

observé en fin d'étape d'hydrolyse et ne s'extrapole pas aux échelles supérieures. La transposition des résultats pour d'autres résines, dont les protocoles expérimentaux sont proches, n'est pas non plus vérifiée.

I.3.3 La réaction de formation de l'acide polysilicique dans la littérature

Nous reprenons ici la description qualitative faite par Iler (1979). Les étapes successives de la polymérisation allant du stade de monomère à l'état de macromolécules, de gel ou de poudre sont décrites schématiquement sur la Figure I.4. Cette représentation des phénomènes ne concerne que des systèmes aqueux dans lesquels la silice est en partie soluble, la solubilité des macromolécules d'acide polysilicique décroissant lorsque la taille de la particule augmente. Le déroulement de la polymérisation est distingué selon le pH de mise en œuvre de la réaction. La formation d'oligomères (acides polysiliciques linéaires, cycliques ou polycycliques) par condensation des plus petites unités (monomères, dimères) est une étape commune. Les macromolécules croissent alors rapidement pour atteindre des tailles de quelques nanomètres. L'évolution du milieu dépend par la suite du pH de la solution :

- En milieu basique, il y a croissance des particules qui, chargées négativement, se repoussent
- En milieu acide, les charges sont beaucoup plus faibles et il y a création de liaisons interparticulaires qui conduisent à des chaînes hyperbranchées et au développement d'une structure tridimensionnelle pouvant conduire à des gels

Iler (1979) distingue le domaine de pH de 2 à 7 du domaine de pH supérieur à 7 pour expliquer les phénomènes mis en jeu. Dans un milieu où le pH est compris entre 7 et 10 et ne contenant pas d'ajout de sels susceptibles de modifier les charges des polymères, on assiste à des processus de précipitation, dus à la faible solubilité des grosses macromolécules, mettant en œuvre des phénomènes de nucléation, croissance, agrégation et agglomération. Pour un même milieu mais avec ajout de sels, ou subissant une diminution de son pH en deçà de 7, ce qui peut être le cas lors de l'ajout d'un réactif acide par exemple, des processus de polycondensation prennent place. Pour un $\text{pH} < 2$, la réaction est très mal connue mais s'apparente à de la polycondensation, le milieu restant homogène.

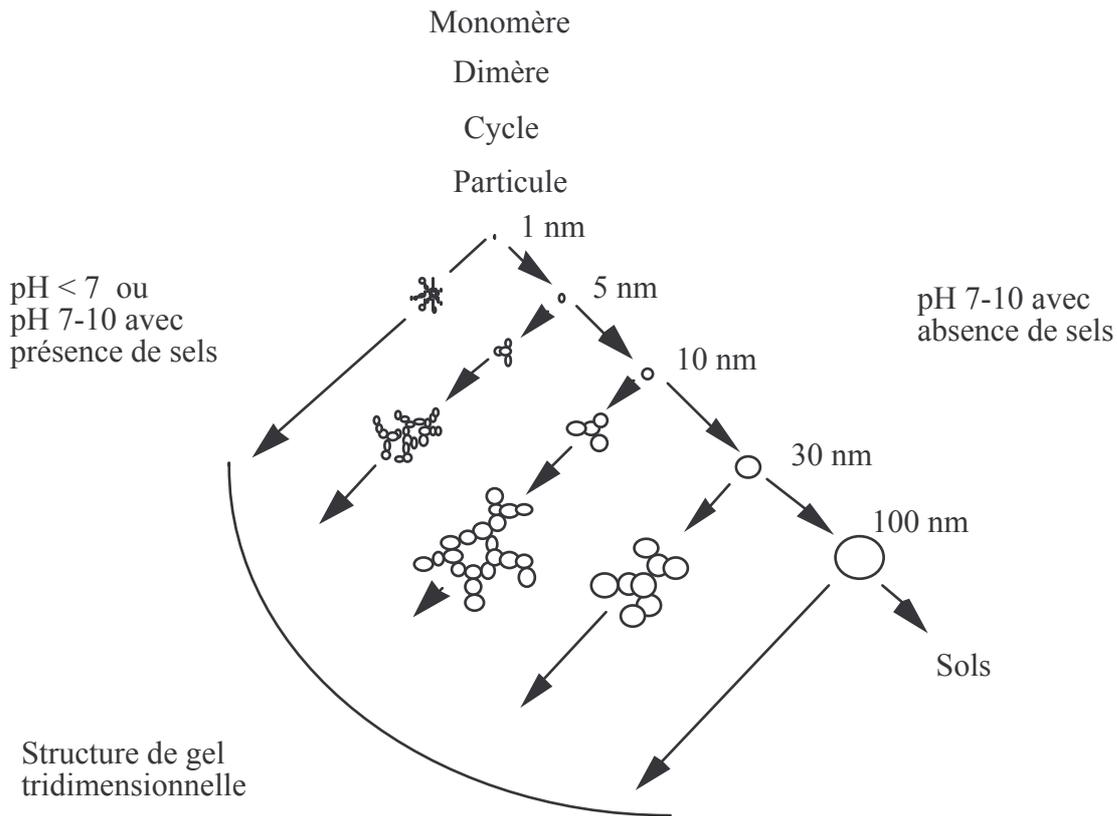


Figure I.4 : Déroulement de la polymérisation à partir de l'état de monomère

La principale justification de la distinction proposée réside dans la considération des vitesses des phénomènes impliqués qui sont extrêmement plus rapides en milieu basique et conduisent très rapidement à la précipitation de solides (les grosses macromolécules d'acide polysiliciques ne sont plus solubles) ou à la formation de gel. Aussi les premières étapes de la polymérisation ne sont pas observables et ne peuvent être suivies qu'à pH très acide: l'évolution d'un milieu à pH très acide peut prendre plusieurs minutes alors qu'il est achevé en quelques secondes en milieu basique.

Nous allons préciser le déroulement de la polymérisation en milieu acide.

▪ Déroulement de la polymérisation

La polymérisation de l'acide monosilicique a lieu selon le schéma suivant proposé par Iler (1979) :

- 1) Réaction de condensation de l'acide monosilicique pour former des dimères, qui peuvent réagir entre eux et former des polymères linéaires
- 2) La cyclisation est alors rapide en raison de la proximité des fonctions silanols sur une même macromolécule

- 3) Une fois que les espèces cycliques prédominent, les phénomènes deviennent complexes et il semble que les polymères réagissent préférentiellement de façon à former un polymère présentant un maximum de fonctions siloxanes et un minimum de groupements silanols incondensés.

▪ **Mécanisme réactionnel pour $2 < \text{pH} < 7$**

Carmen (1940) a été le premier à identifier l'étape de polymérisation des monomères, qui engendre une croissance des macromolécules selon une structure branchée. L'élévation de la masse moléculaire des macromolécules résulte de la condensation de deux fonctions silanols et conduit à la formation d'un pont siloxane. La réaction de polycondensation de deux fonctions silanols est catalysée par l'acide et Noll (1960) propose un mécanisme faisant intervenir un intermédiaire, un ion oxonium afin d'explicitier le rôle du catalyseur. Ainsi propose-t-il, en milieu acide, le schéma réactionnel suivant :



La première réaction est quasi instantanée, c'est par conséquent la seconde qui impose la vitesse globale de l'ensemble. La réaction de polycondensation peut s'accompagner de phénomènes de dépolymérisation que nous essayerons de préciser et quantifier par la suite.

Il est intéressant de noter également que la réaction de condensation n'est possible qu'entre une fonction silanol ionisée et une fonction non ionisée. Iler (1979) propose le même type de mécanisme pour représenter la polymérisation et confère une importance particulière à la valeur de $\text{pH}=2$. Cette valeur est issue des travaux de Okkerse (1961) et Goto (1955) qui ont étudié la vitesse de polymérisation initiale de l'acide monosilicique et déterminé une valeur minimale pour un pH d'environ 2, correspondant probablement au point isoélectrique. Iler (1979) explique ces résultats par le changement de la nature de l'intermédiaire ionique intervenant dans la réaction de polymérisation. Aussi, pour un $\text{pH}>2$, il propose l'intermédiaire réactionnel anionique $\equiv\text{Si-O}^-$ alors que pour un $\text{pH}<2$, le schéma réactionnel fait intervenir le cation $\equiv\text{Si-O}^+\text{H}$. La valeur de pH limite est sensiblement dépendante de l'acide adopté, et une étude de Vysotskii et al. (1974) ont montré que le temps de gel était maximum pour un pH de 1.5 dans le cas de l'utilisation d'acide chlorhydrique.

Dans notre cas d'étude, le mécanisme réactionnel fait donc intervenir le cation $\equiv\text{Si-O}^+\text{H}$, le pH de travail étant de 0 durant toute la coulée, et la réaction n'est possible qu'avec une fonction non ionisée.

▪ **Aspect cinétique**

Les études cinétiques de la polymérisation sont inexistantes pour un pH voisin de 0. L'étude la plus proche de nos conditions est celle d'Okkerse (1961) (pH~1) qui a étudié l'ordre apparent de la polymérisation d'une solution d'acide monosilicique et suivi le déroulement de la polymérisation par dosage des monomères n'ayant pas réagi. Il note que la vitesse de réaction est croissante avec la concentration en acide et que la concentration du silicate ne semble pas intervenir pour un pH<2, contrairement aux résultats obtenus pour un pH>2. Iler (1980) propose une interprétation des résultats suivant laquelle la vitesse de la réaction initiale de polymérisation est lente entre monomères et dimères et qu'elle est considérablement augmentée lorsque le milieu contient des espèces de plus haute masse moléculaire, que l'on obtient plus rapidement à pH>2 et à plus fortes concentrations en SiO₂. L'hypothèse d'une très faible réactivité des petites molécules d'acide polysilicique semble être en accord avec les résultats de l'étude de Ergorova (1954) qui a étudié la polymérisation de solutions d'acide monosilicique peu concentrées à des pH compris entre 1.2 et 3.7. Il constate que même après deux heures, les solutions ne polymérisent pas aux plus faibles pH.

Nous pouvons trouver quelques informations concernant la polymérisation à pH voisin de 2. Alexander (1954) établit que la masse moléculaire moyenne en poids augmente faiblement et linéairement avec la racine carré du temps de polymérisation, ce qui semble en désaccord avec les travaux de Hoebbel et al. (1973) qui précisent que la réaction de polycondensation est si rapide qu'il est nécessaire de travailler à des températures très faibles, de l'ordre de -13°C, afin de pouvoir suivre la réaction. Les travaux de Audsley et al (1962), qui mettent en évidence une augmentation rapide de la masse moléculaire moyenne durant la polymérisation, semblent confirmer ceux de Hoebbel et al (1973).

Les conditions d'étude de la réaction de polymérisation, mettant en œuvre des réactifs de nature différente, dont les concentrations en SiO₂ sont faibles, dans des conditions de pH si différentes et si éloignées de nos conditions d'étude, font qu'il est bien difficile de tirer des conclusions.

En milieu acide, il semble que la vitesse de polymérisation soit rapide dans un milieu polydispersé et lente dans une solution de monomères purs. Il est intéressant de se demander si la réaction de polymérisation est réellement équilibrée et s'il est possible de quantifier l'effet de la dépolymérisation.

▪ **La réaction de dépolymérisation**

Une étude de la vitesse de dépolymérisation de l'acide polysilicique en fonction du pH, compris entre 1.3 et 5.5, a été effectuée par Stade et al. (1971). Ils ont étudié un milieu peu concentré contenant des oligomères d'acide polysilicique et un minimum de monomères. Ils suivent la dépolymérisation par dosage des monomères qui sont apparus. Ainsi, ils montrent que la durée de vie moyenne des oligomères est maximale à $\text{pH} = 2$ à 25°C et que plus le pH est acide, plus elle diminue fortement. Elle est confirmée par une étude de Bogdanova (1970) qui souligne que la vitesse de dépolymérisation de l'acide polysilicique dilué, pour un $\text{pH} < 3$, est acido-catalysée et que la cinétique de dépolymérisation augmente rapidement avec l'augmentation de l'acidité du milieu. L'étude réalisée par O'Connor (1961) précise par ailleurs que les espèces non cycliques dépolymérisent plus rapidement.

Le phénomène de dépolymérisation n'est donc pas anodin dans le déroulement de la polymérisation et a été mis en évidence d'une façon très claire. Il semble que ce phénomène soit rapide et il est difficile de préciser quel type de macromolécule est particulièrement sensible à ce phénomène de part la complexité de la distribution initiale des milieux étudiés.

I.4 Conclusions & analyse critique du procédé

L'ensemble des études menées sur la réaction de formation de l'acide polysilicique montre une sensibilité certaine au pH. Plus le pH augmente et plus les phénomènes impliqués sont rapides. Le déroulement de la polycondensation, observable à très faible pH, est rapide et susceptible d'être en compétition avec la réaction de dépolycondensation. Il est par ailleurs reporté dans la littérature que le déroulement même de la polymérisation, fait intervenir des réactions préférentielles entre fonctions, de part le mécanisme réactionnel, et entre polymères conduisant à former des macromolécules présentant des structures particulières.

Le procédé de synthèse, qui consiste en une coulée dans le ciel du réacteur, apparaît être particulièrement pénalisant en vue d'une maîtrise parfaite de la réaction pour obtenir une distribution définie. En effet, les réactions mises en jeu sont rapides et susceptibles d'être sensibles aux effets de mélange du milieu, que ce soit en terme de macromélange, méso et micromélange. Ces différents processus de mélange sont par ailleurs mal connus dans une cuve agitée dans laquelle on effectue une coulée importante de réactifs. En effet, la majeure partie des travaux effectués en mode semi fermé consiste à injecter une très faible quantité de

réactif afin d'isoler et d'étudier un processus de mélange dominant, le micromélange. Dans nos conditions de synthèse, il est par conséquent très difficile de prévoir les performances en terme de mélange de tels outils, qui sont fonctions des conditions opératoires adoptées (rapport du volume coulé sur le volume en pied de cuve, vitesse d'injection, localisation du point d'injection, puissance d'agitation dissipée...) pouvant modifier la hiérarchie de prédominance des processus de mélange. Par ailleurs, la transposition des résultats lors d'un changement d'échelle est extrêmement délicate : les processus de mélange dominant peuvent être modifiés en fonction des paramètres d'extrapolation adoptés et ne pas conduire à la reproduction des mêmes phénomènes et produits.

D'un point de vue thermique, la cuve agitée refroidie par une double enveloppe n'est pas l'outil le plus performant en vue d'une maîtrise parfaite de la température. La coulée, qui peut apparaître comme un paramètre de régulation de la température du milieu réactionnel, peut également engendrer des gradients thermiques au sein du panache nuisibles à la sélectivité du système.

De plus, le panache résultant de la coulée engendre probablement des gradients de pH au sein du réacteur susceptibles de modifier le déroulement et la nature même de la réaction.

Face à ces éventuelles difficultés, il est alors naturel de se demander s'il n'existe pas de procédé différent du mode semi fermé afin de produire des résines silicones. L'étude des brevets montre que seul ce mode est adopté pour la synthèse de résines MQ par la voie silicate de sodium. Les sociétés Dow Corning (5 brevets entre 1950 et 1971) et ICI (2 brevets entre 1973 et 1974) sont les principaux dépositaires de brevets sur ce sujet. Ils concernent des améliorations du procédé par substitution d'un réactif (isopropanol à la place d'éthanol), modification dans l'ordre d'ajout des réactifs ou dans la façon de les introduire (prémélange de certains réactifs), mais ne proposent pas d'innovation majeure dans la structure du procédé qui consiste toujours en des coulées successives où l'on identifie clairement les grandes étapes exposées dans le paragraphe (I.2.2). Seule la société General Electric a déposé une demande de brevet concernant la fabrication en continu de résine MQ en 2000. La structure de procédé développée met en œuvre des réactifs identiques, à des concentrations très voisines de celles adoptées par Rhodia, dans une colonne de type Scheibel où chaque module, correspondant aux différentes étapes du procédé, se comporte comme un réacteur parfaitement agité. Il y est également présenté une configuration « semi continue » où la réaction de polycondensation est réalisée en continu dans un réacteur tubulaire avec injection en ligne de silicate de sodium ou dans un réacteur boucle, puis les étapes en aval sont effectuées en réacteur fermé. Ce

brevet, présentant des résultats expérimentaux peu nombreux et très sommairement caractérisés, n'a pas été à ce jour accepté mais laisse penser que la synthèse en continu est susceptible d'être une voie de production.

L'adoption du mode semi fermé amène alors un certain nombre d'interrogations. La coulée permet-elle, par la répartition dans le temps de l'apport de réactifs, de contribuer à obtenir une distribution particulière ? L'adoption d'un tel protocole se justifie-t-il par des considérations réactionnelles, thermiques et/ou de mélange ?

Ces interrogations ont conduit à établir les principaux objectifs de l'étude, qui sont multiples et s'inscrivent dans des perspectives à moyens et longs termes :

- D'une part, il s'agit de fiabiliser et optimiser l'outil existant. L'amélioration du procédé vise à un meilleur contrôle de la qualité de la résine, ceci suggère un contrôle de la distribution des polymères, un contrôle de la sélectivité des réactions mises en jeu, une augmentation des rendements et de la productivité.
- D'autre part, une réflexion sur l'impact de la structure même du procédé dans la synthèse est proposée. Elle doit permettre de définir les outils technologiques les plus adaptés pour la conduite de la réaction, spécialement en vue d'une production continue, et préciser l'éventuel apport des outils d'intensification. Ceci permettrait de répondre à une future augmentation de la capacité de production, la marche continue offrant de plus un certain nombre d'avantages dans la conduite de la réaction (contrôle, flexibilité...). Ce développement de procédé peut également s'inscrire dans le développement de la synthèse de nouvelles résines si l'impact du procédé est démontré.

Afin d'aborder ces différents points, il est nécessaire de distinguer et quantifier les phénomènes relevant des processus réactionnels des processus intimement liés aux caractéristiques intrinsèques du procédé (temps caractéristiques de mélange, de transfert thermique...). Ceci implique d'acquérir un bon niveau de connaissances de la réaction afin de vérifier, d'approfondir et de comprendre son déroulement. Afin de développer cet aspect, nous nous appuyerons sur l'étude de l'impact des paramètres opératoires dans une configuration identique à celle actuellement adoptée, le réacteur semi fermé. Ces résultats seront confrontés à ceux obtenus par la mise en œuvre de la réaction dans une configuration continue permettant de s'affranchir des limitations de la structure semi fermée, à savoir le

mélange et le transfert thermique. Cette étude menée à la fois dans les deux structures de procédé doit permettre, par la confrontation des résultats :

- d'établir la sensibilité de la réaction aux performances du procédé suivant le critère considéré
- d'acquérir une connaissance approfondie de la réaction par une mise en évidence expérimentale de l'impact des concentrations des réactifs, des éventuels problèmes de sélectivité afin de mieux cerner les aspects réactionnels
- de définir la structure de procédé la plus adaptée tout en précisant le réel apport des outils d'intensification

Pour atteindre ces objectifs, il est nécessaire de mettre au point une méthode analytique fiable pour la caractérisation de l'acide polysilicique formé en fin de coulée du silicate. Cette analyse serait avantageusement complétée par une caractérisation plus fine de la structure et de la composition des polymères contenus dans le silicate de sodium : ils définissent la distribution initiale à partir de laquelle se développeront les futures macromolécules.

Parallèlement à l'aspect analytique, il est également nécessaire de développer un banc d'essai permettant de répondre aux exigences précisées et permettant la synthèse dans les deux structures de procédé étudiées. Le développement de ces deux aspects complémentaires, présenté dans le chapitre suivant, doit nous permettre d'atteindre un bon niveau de connaissance de la réaction en vue de la compréhension des phénomènes mis en jeu et de la maîtrise de la conduite de la réaction en mode continu et semi fermé.

Références bibliographiques

Alexander G. B., "The preparation of monosilicic acid", J. Am. Chem Soc, 75, 2887, 1953

Alexander G. B., "The polymerization of monosilicic acid", J. Am. Chem Soc, 76, 2094, 1954

Audsley A., J. Aveston, "The polymerisation of silicic acid", J. Chem. Soc., 2320, 1962

Aveston, "Hydrolysis of sodium silicate: ultracentrifugation in chloride solution", J.Chem.Soc., 1934, 1955

Bogdanova V. I., "Effect of various factors on depolymerization and polymerization of dissolved silicic acids" Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk SSSR Ser, Khim Nauk, 5(12), 89, 1970

Carmen P.C., "Constitution of colloidal silica", Trans. Faraday Soc., 36, 964, 1940

Chevallier Y., Note RP\RD\CRD n°445-253 YC\RP 1980

Egorova E. N., "Conditions for the separation and gravimetric determination of silicic acid", Acad. Sci. Bull. Div. Chem. Sci., 13, 1954

Goto K., "States of silica in aqueous solution. I. Polymerization and depolymerization", J.Chem.Soc.Jap. Pure Chem. Sect ., 76, 729, 1955

Hoebbel D., Wiecker W., "Condensation reactions of monomeric silicic acid", Z. Anorg. Allgem. Chem., 400, 148, 1973

Hoebbel D., Garzo G., "Gas chromatographic retention characteristics of trimethylsilylated silicate anions"; J. Chromatogr., 119, 173, 1976

Iler R.K., The Chemistry of Silica, Ed. John Wiley&Sons, 1979

Noll W., 'Chemistry and Technology of Silicones', Edition Lavoisier, 1960

O'Connor, "The reaction rates of polysilicic acids with molybdic acid", J. of Physical Chem., 65, 1961

Okkerse C., "Submicroporous and Macroporous Silica", Delftsche Uitgevers Maatschappij N.V.Delft, 1961

Stade H., Wiecker W., "Kinetics of the degradation of polysilicic acid in aqueous solution", Z.Anorg.Allg.Chem., 384, 53, 1971

Vysotskii Z. Z., Strazhesko D. N., Ed., "Adsorption and Adsorbents", Wiley, New York, 55, 1974

CHAPITRE II
OUTILS DE CARACTERISATION DE LA SYNTHÈSE DES
ACIDES POLYSILICIQUES :
METHODE ANALYTIQUE ET BANC D'ESSAI

CHAPITRE II - Outils de caractérisation de la synthèse des acides polysiliciques : méthode analytique et banc d'essai

II.1 Introduction

La compréhension de la chimie mise en œuvre nécessite le développement de deux aspects essentiels et complémentaires :

- une méthode analytique fiable qui permet une caractérisation directe du milieu réactionnel
- un banc d'essai qui offre, par la diversité des structures de procédé et la maîtrise des différents paramètres opératoires, d'accéder à une information indirecte sur la réaction, via l'analyse.

Dans ce chapitre, nous nous proposons de présenter d'une part la méthode analytique développée afin de caractériser les acides polysiliciques synthétisés et d'autre part le banc d'essai que nous avons conçu pour cette synthèse. Contrairement à la caractérisation de la silice précipitée, le panel de méthodes analytiques est fort réduit et la méthode développée est issue d'une étroite collaboration avec le service analytique du centre de recherches Rhodia. Elle nous permettra de caractériser le milieu réactionnel avec une mesure fiable, reproductible et aisée à mettre en œuvre.

L'analyse critique du procédé de synthèse actuel réalisée au regard des données bibliographiques nous a amené à recenser les éventuels paramètres opératoires sensibles et les lacunes du procédé en mode semi fermé. Cette réflexion a guidé la conception du banc qui doit permettre la synthèse dans différentes configurations de procédé, avec intensification du mélange en continu, et se montrer polyvalent en vue de l'éventuelle étude de divers outils d'intensification.

II.2 Méthode analytique

Les méthodes analytiques de caractérisation des résines tout au long de l'étape d'hydrolyse sont peu développées et nous nous proposons de rappeler, via un organigramme synthétisant les différentes opérations durant cette étape, quelles sont les mesures effectuées actuellement afin de contrôler la synthèse.

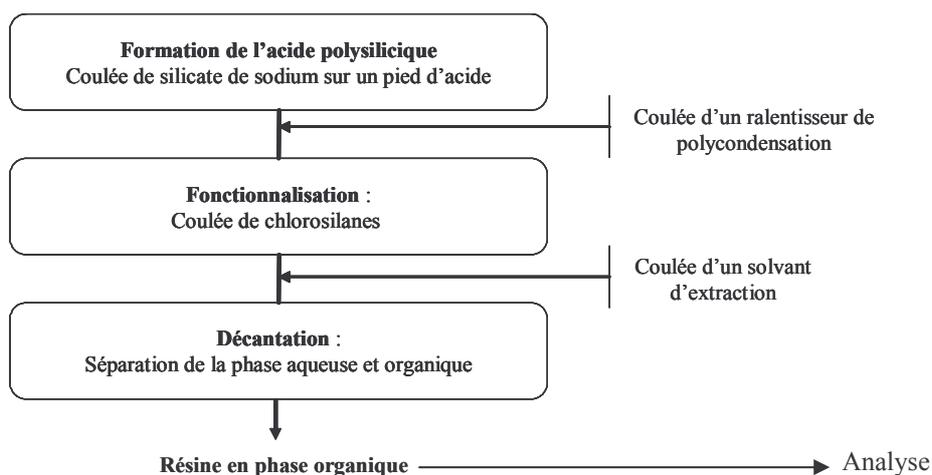


Figure II. 1 : caractérisations analytiques du milieu réactionnel au cours de l'étape d'hydrolyse

Comme nous l'avons précisé dans le premier chapitre, aucune analyse de l'acide polysilicique n'est effectuée en fin de coulée du silicate de sodium.

L'unique caractérisation des résines produites a lieu en fin d'étape d'hydrolyse et consiste en une mesure de la viscosité d'une solution comprenant un pourcentage massique défini de résines dissoutes dans un solvant organique (xylène, toluène, white-spirit). Cette viscosité est fortement liée :

- à la distribution des polymères, déterminée en chromatographie liquide d'exclusion stérique (annexe A), l'éluent étant le THF
- au taux de fonctions silanols résiduelles, susceptibles d'engendrer des interactions par liaisons hydrogènes entre plusieurs macromolécules. Ce dernier est déterminé par spectroscopie infra rouge en solvant organique ou sur matière sèche.

En vue d'obtenir des résines conformes après formulation, la viscosité et le taux de fonctions silanols résiduel sont les deux grandeurs déterminantes. C'est pourquoi des spécifications sont imposées pour ces deux grandeurs et sont fonction des propriétés d'application souhaitées. Etant donné que la viscosité et le taux de fonctions silanols sont fortement liés à la distribution des masses des polymères, les contraintes sur les caractéristiques de la distribution de la résine en découlent mais sont moins bien définies. La distribution des masses de la résine finale est en grande partie déterminée par la polycondensation des polymères de silicate de sodium sous catalyse acide qu'il est par conséquent nécessaire de caractériser au mieux. Des caractéristiques analytiques similaires à celles déterminées sur la résine finale en fin de procédé seraient des plus intéressantes pour suivre la formation des

acides polysiliciques. Elles permettraient d'effectuer une comparaison quantitative entre le produit final et le produit intermédiaire issu de la polycondensation, permettant l'identification de l'impact des paramètres opératoires.

II.2.1 Caractérisation des acides polysiliciques (APS)

Nous nous sommes dans un premier temps intéressés aux méthodes de caractérisation des acides polysiliciques adoptées dans les études bibliographiques présentées dans le premier chapitre.

II.2.1.1 Données bibliographiques

Afin d'effectuer une analyse représentative du milieu au temps de prélèvement, il est nécessaire de s'assurer de la stabilité de l'échantillon prélevé. La réaction de polycondensation étant rapide, les prélèvements réalisés risquent en effet d'évoluer entre le temps de prélèvement et celui de la mesure effective. Au cours de ses travaux de recherche concernant le temps de gélification d'un milieu composé d'acides polysiliciques que l'on laisse évoluer au cours du temps, Iler (1979) a déterminé la valeur de pH voisine de deux ou trois, suivant l'acide utilisé, qui assure la plus grande durée de stabilité du milieu. Ceci explique que la plupart des études référencées dans le chapitre I est basée sur un échantillonnage consistant :

- en une dilution de l'échantillon, induisant un ralentissement de la polymérisation par une diminution des concentrations des réactifs
- en un ajustement rapide de son pH à 2 afin de conférer au milieu la plus grande stabilité.

La caractérisation du milieu peut alors être entreprise. Elle repose en général sur une méthode de dosage colorimétrique de la silice diluée en solution sous forme de Si(OH)_4 . Le principe du dosage est basé sur la réaction entre l'acide molybdique et le monomère Si(OH)_4 qui conduit à la formation de l'acide silicomolybdique $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$, responsable de la coloration jaune du milieu et dont la concentration est déterminée par spectrophotométrie à la longueur d'onde de 425 nm.

Si l'on souhaite caractériser un milieu polydispersé, un premier dosage est effectué afin de déterminer la concentration en monomère. Puis à l'aide d'une méthode de séparation

chromatographique, (papier, chromatographie de gel, chromatographie en phase gaz), les polymères sont séparés et collectés par fraction. La fraction peut être alors caractérisée :

- par la détermination de la concentration totale en silice (spectroscopie de masse (Hoebbel et al. (1973)), mesure de la diffusion de la lumière (Audsley et al (1962)).
- par dosage avec l'acide molybdique des monomères issus de la dépolymérisation des macromolécules fractionnées selon différentes et longues procédures (Wiecker et al (1969), O'Connor (1961)).

La distribution des masses des polymères est ainsi établie. L'ensemble de la méthode nous est apparu longue, et fastidieuse à mettre en oeuvre. La méthode de « blocage » de la polymérisation semble adaptée à des milieux très dilués, mais dans quelle mesure est elle efficace lorsque la concentration en silice devient importante ? La synthèse dans notre étude étant effectuée en milieu très acide, $\text{pH}=0$, l'ajustement du pH à 2 nécessite l'introduction de soude. Or Iwasaki et al (1980) ont reporté que cet ajout conduit à une prise en gel très rapide du milieu et qu'il est donc préférable d'introduire des résines échangeuses d'anions OH^- , assez coûteuses. Concernant le dosage des monomères, comment peut on être assuré que l'on dose uniquement cette espèce ? Elle peut être issue de la dépolymérisation d'autres macromolécules dont le degré de polymérisation est légèrement supérieur.

Les méthodes chromatographiques semblent cependant bien adaptées à la séparation des milieux polydispersés d'acides polysiliciques. Fort de ce constat et sur la base de l'expérience de Rhodia, nous avons développé notre propre protocole analytique, d'autant plus que les avancées technologiques des systèmes analytiques permettent d'envisager des méthodes plus performantes.

II.2.1.2 Méthode adoptée

La transposition directe des méthodes analytiques de caractérisation des résines finales aux cas des acides polysiliciques (APS) n'a pas conduit à des résultats satisfaisants :

- les APS sont très peu solubles dans le THF et conduisent à une démixtion instantanée du milieu. Nous avons montré que cette solution, proposée par Rhodia dans un premier temps, ne permettait pas une caractérisation fiable de la distribution du milieu.
- les échantillons d'APS contenant majoritairement de l'eau saturent les mesures en spectroscopie infra rouge. Cette solution, que nous avons cherchée à développer afin

de déterminer le taux de fonctions silanols, n'a pas donné de résultats satisfaisants que ce soit en transmission (cellule CaCl_2) ou en réflexion (cellule ZnSe).

Nous nous sommes alors appuyés sur une étude réalisée par Dubois et al (1992). Ce travail réalisé en interne chez Rhodia a permis de montrer, par la mesure du temps de gel d'une solution d'APS dont on suit l'évolution au cours du temps, l'impact de la dilution et de la nature du bloqueur (« quencher »).

Ainsi, il est montré que la dilution d'une solution d'APS permet d'allonger sensiblement le temps de gel du milieu et que l'ajout d'espèces nucléophiles permet de stabiliser plus efficacement le milieu, pendant plusieurs centaines d'heures. L'impact cinétique de la dilution et le caractère nucléophile de l'espèce ajoutée, qui conduit à une complexation des fonctions silanols par liaisons hydrogènes, expliquent ces résultats et permettent d'identifier le diméthylacétamide (DMAC) comme étant le meilleur complexant, bloqueur de la polymérisation.

Ce solvant présente de plus l'avantage d'être couramment employé en chromatographie liquide d'exclusion stérique, dont le principe est présenté en annexe A. L'étude réalisée montre de plus la pertinence d'une telle technique afin de caractériser une solution d'acide polysilicique, le détecteur adopté étant un réfractomètre. Ce dernier permet de mesurer la concentration des différentes classes de polymères séparées dans les colonnes par mesure de la différence d'indice de réfraction avec un milieu de référence. Afin d'estimer la masse correspondante des polymères, deux types d'approche peuvent alors être envisagés :

- **mesurer une masse absolue** en couplant le réfractomètre à une mesure viscosimétrique, permettant de déterminer la viscosité intrinsèque qui est reliée à la masse du polymère selon une relation de type Mark-Houwink, $[\eta] = a.M_w^b$, ou bien encore en couplant le réfractomètre à une mesure de la diffusion de lumière laser à différents angles (MALLS : Multiple Angle Light Laser Scattering photometry) dont le signal est proportionnel à la concentration et à la masse du polymère.
- **mesurer une masse relative** qui consiste à comparer la masse des polymères à des polymères dont la masse est très précisément connue. On utilise souvent l'équivalent polystyrène. Cette méthode ne repose que sur l'exploitation du signal du réfractomètre proportionnel à la concentration en polymère. La méthode nécessite un étalonnage des colonnes par détermination des volumes d'éluion de différents étalons de masses connues. Ainsi, il est possible de déterminer une courbe d'étalonnage du type Log

$(M_w) = f(V_e)$. Nous exploitons alors le signal du réfractomètre qui est proportionnel à la concentration des polymères pour différents volumes d'élution. A l'aide de la courbe d'étalonnage, nous déterminons alors la masse molaire moyenne en

poids, M_w , et en nombre, M_n , suivant les relations $M_w = \frac{\sum_i C_i M_i}{\sum_i C_i}$; $M_n = \frac{\sum_i C_i}{\sum_i \frac{C_i}{M_i}}$ où

C_i et M_i sont respectivement la concentration et la masse des polymères au volume d'élution i .

Nous allons tester ces deux approches à l'aide de la méthode chromatographique exposée.

II.2.1.3 Système analytique retenu

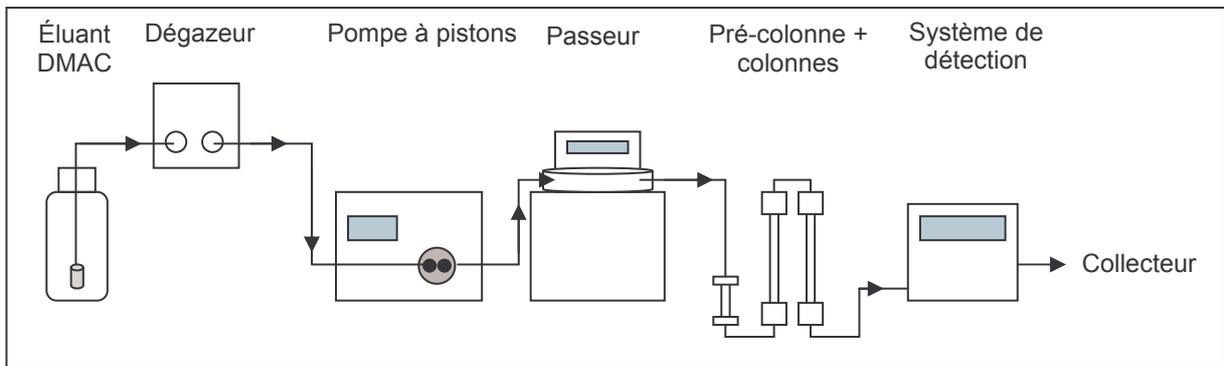


Figure II. 2 : schéma du système analytique adopté

Le corps du système chromatographique, présenté sur la Figure II. 2 est composé classiquement d'un dégazeur de solvant précédé d'une pompe à piston HPLC composé d'une tête à deux pistons afin d'assurer un débit le plus stable possible. Suivent alors le système d'injection automatique, la précolonne protégeant les deux colonnes de séparation chromatographique placées à la suite. Plusieurs essais sur différents jeux de colonnes, qui se distinguent par leur domaine d'exclusion stérique fonction des masses des polymères à séparer, nous ont conduit à adopter deux colonnes PLgel MIXED- E dont la taille des particules est de $3\mu\text{m}$, placées dans un four à 45°C de façon à diminuer la viscosité de l'éluant, le diméthylacétamide. Leur domaine d'exclusion stérique, compris entre 0 et 40000 g/mol en équivalent polystyrène, s'est avéré le plus adapté à notre étude. Il a été nécessaire d'introduire une concentration de 0.03M de chlorure de tétrabutyl d'ammonium dans l'éluant

afin de garantir une très bonne reproductibilité des séparations. L'ajout de sel chromatographique a deux effets bénéfiques :

- il inhibe les interactions entre les polymères et le gel de la colonne et permet d'éviter les phénomènes d'exclusion ionique ou d'adsorption ionique des polymères
- il stabilise les polymères et évite d'éventuelles interactions entre eux (phénomène d'agglomération)

A la sortie des colonnes se trouvent les appareils de détection, fonction du type de mesure que l'on souhaite mettre œuvre et des composés à analyser. La mesure de la masse absolue est à priori la plus intéressante puisqu'elle donne accès à la masse réelle du polymère et c'est naturellement cette première solution qui a été envisagée :

- le couplage réfractomètre-viscosimètre, testé dans un premier temps, a conduit à un très faible signal du viscosimètre, rendant impossible la détection de la variation des masses au cours du temps, nettement observable sur le signal du réfractomètre. Ce fait laisse penser que les polymères se présentent sous forme de sphères.
- le couplage réfractomètre-MALLS a donné dans un premier temps des résultats très satisfaisants.

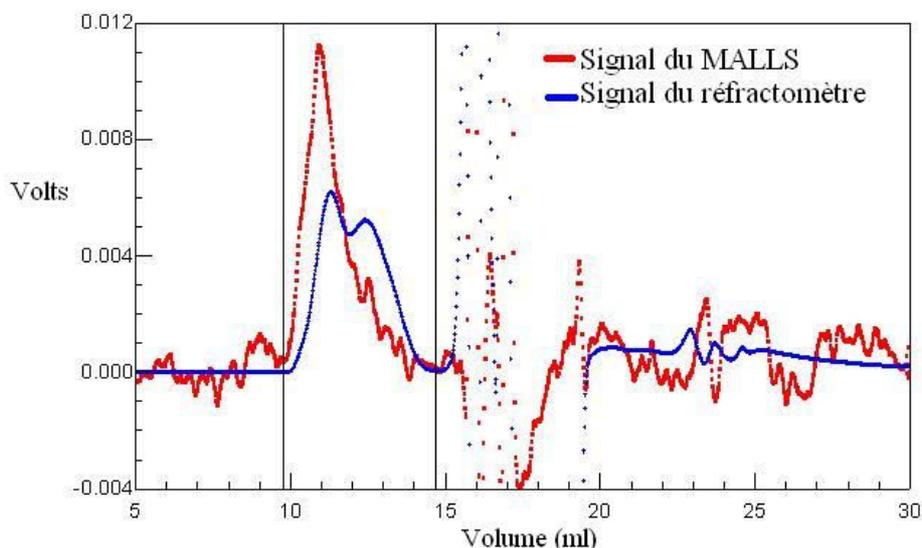


Figure II. 3 : Chromatogramme obtenu à l'aide du couplage MALLS-Réfractomètre

La Figure II. 3 illustre un chromatogramme type obtenu lors de l'analyse d'un mélange d'acides polysiliciques. La détection des APS correspond au massif composé de deux pics principaux compris entre 9 et 15 ml, les pics suivant correspondent aux différents composés du milieu (eau, HCl,...) que nous avons identifiés par injection d'un blanc.

Les détecteurs que sont le MALLS et le réfractomètre donnent une réponse proportionnelle :

- dans le cas du MALLS, au produit $C_{SiO_2} \left(\frac{dn}{dc}\right)^2 M_w$ où C_{SiO_2} est la concentration en groupement SiO_2 , $\left(\frac{dn}{dc}\right)^2$ est l'écart d'indice de réfraction entre le solvant contenant le polymère et le solvant pur par unité de concentration, élevé au carré, et M_w est la masse des polymères
- pour le réfractomètre, au produit $C_{SiO_2} \left(\frac{dn}{dc}\right)$

Ceci explique la complémentarité des deux outils afin de déterminer la masse absolue des polymères : la valeur $\left(\frac{dn}{dc}\right)$ étant connue à partir de tables et égale à 0.058, le signal du réfractomètre permet de déterminer la concentration, puis l'exploitation du signal du MALLS permet de calculer la masse du polymère. Considérons alors deux classes de polymères ayant une même concentration, celle qui contient les polymères de plus grande masse se caractérise par une plus forte intensité de réponse du MALLS. Le principe de séparation adopté, basé sur l'exclusion stérique (annexe A), implique par conséquent que pour une même intensité de réponse du réfractomètre obtenue à deux volumes d'élution différents, la réponse du MALLS doit être plus élevée pour le plus faible volume d'élution : c'est ce que nous observons sur la Figure II. 3.

Bien que la technique du MALLS, reposant sur la mesure de la diffusion de la lumière, soit particulièrement bien adaptée pour la détection de particules dont le poids moléculaire est assez élevé, supérieur à 10000 g/mol, les premiers résultats sont encourageants. Les mesures effectuées sont sensibles et cohérentes vis-à-vis des conditions opératoires et fournissent une valeur absolue moyenne en poids de l'ordre de 6000 g/mol.

Puis au cours des analyses, des limitations sont apparues. Suivant le lot de DMAC utilisé pour la chromatographie et l'échantillonnage, le signal enregistré par le MALLS est d'une très faible intensité, voire nulle. Si bien que toute perturbation éventuelle (impuretés contenues dans le solvant, dans le milieu à caractériser, dans les colonnes...) provoquent une réponse de détection du MALLS conduisant à des résultats aberrants dont une illustration est proposée sur la Figure II. 4. Sur cette figure, nous pouvons remarquer que les familles de type A et B présentent les mêmes concentrations (même intensité de la réponse du réfractomètre). L'exploitation du signal du MALLS nous conduit à conclure que la famille de type B est

composé de polymères plus lourds que ceux de la famille A, ce qui est en désaccord avec le principe de séparation mis en œuvre selon lequel les plus grands volumes d'élution correspondent aux plus légers polymères.

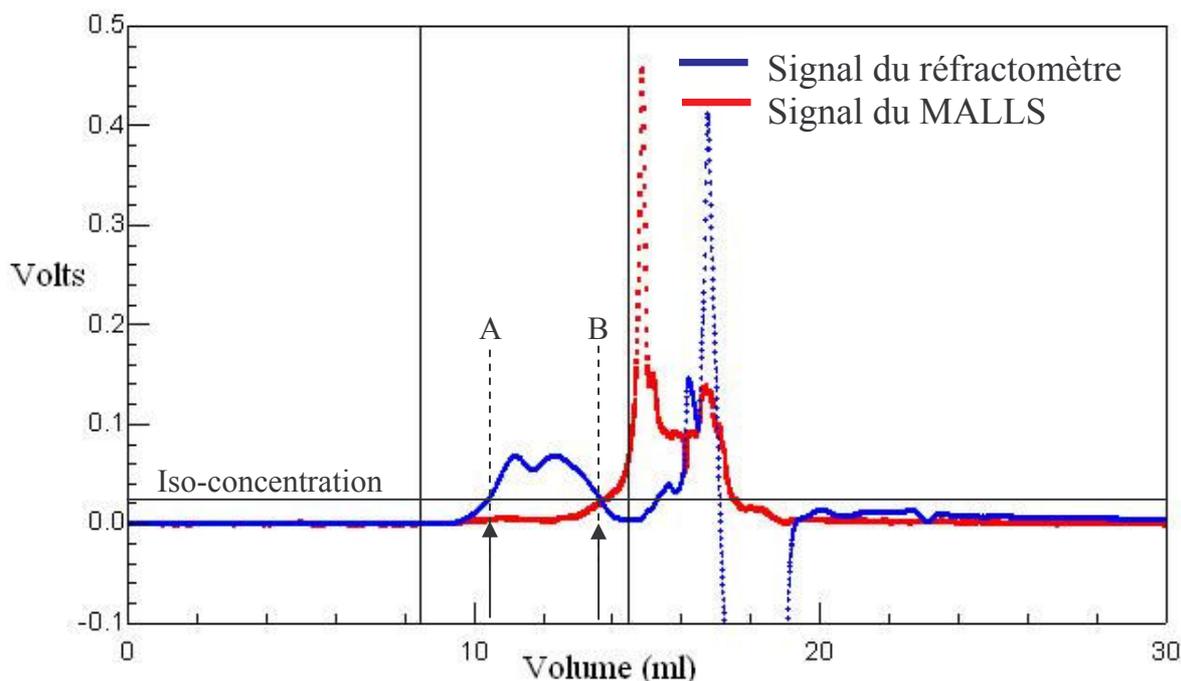


Figure II. 4 : Chromatogramme d'un mélange d'APS obtenu à l'aide du couplage MALLS-Réfractomètre

Ces difficultés, que l'on soupçonne fortement liées à la qualité du DMAC utilisé, n'ont pu être résolues au cours de l'étude et nous ont conduit à écarter l'utilisation du MALLS.

Le signal du réfractomètre n'étant pas affecté par ces phénomènes, nous calculons les masses des acides polysiliciques en équivalent polystyrène, ce qui a donné de très bons résultats en terme de reproductibilité et de sensibilité, quelque soit le lot de DMAC utilisé.

Par ailleurs, l'observation précise des signaux du réfractomètre (figure II.3 et II.4) met en évidence des épaulements centrés sur les mêmes volumes, ce qui nous a amené à proposer une déconvolution du signal et un suivi de la polymérisation selon trois principales familles centrées sur les volumes d'élution de 11.3 ml, 12.34 ml et 13.19 ml. Quatre chromatogrammes obtenus dans des conditions de synthèse bien différentes sont présentés sur la Figure II. 5 et illustrent ces propos. Le travail de déconvolution réalisé est présenté en annexe B, ainsi que les caractéristiques des colonnes chromatographiques conduisant à l'obtention des chromatogrammes présentés sur les figures II.3, II.4 et II.5.

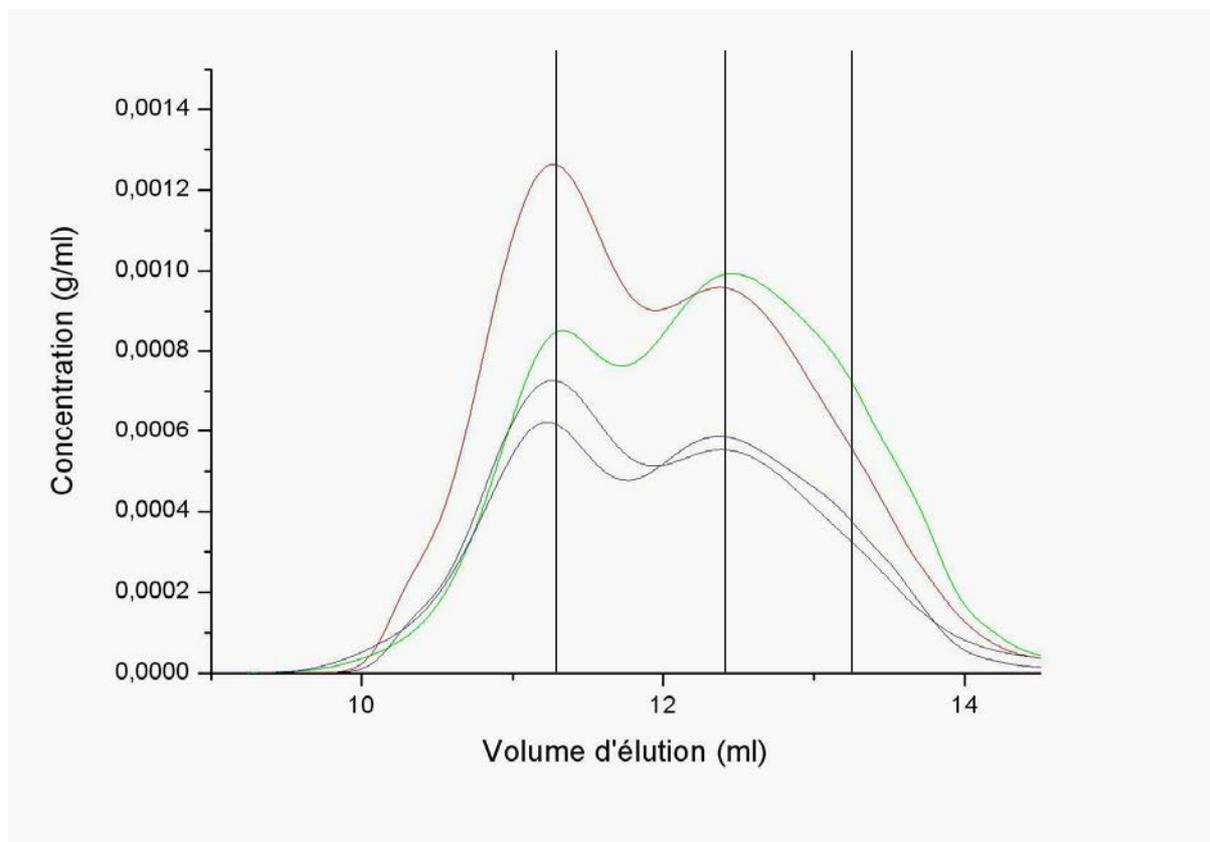


Figure II. 5 : Illustration des épaulements communs à l'ensemble des spectres

Nous avons cependant pu mettre en évidence que l'origine de ces épaulements est liée principalement aux caractéristiques des colonnes chromatographiques et, bien que la décomposition soit probablement représentative de l'évolution de la concentration des différentes familles de polymères composant le milieu, elle n'a pu être poursuivie suite au remplacement du jeu de colonnes. Ce changement de colonnes a eu lieu lors de la mise en service du système analytique au laboratoire à Nancy. En effet, le jeu de colonnes adopté est différent de celui utilisé chez Rhodia car nous avons opté pour des colonnes plus performantes en terme de séparation pour la gamme des masses des polymères que nous étudions.

Le nouveau jeu de colonnes, composé de deux colonnes identiques PL GEL MIXED E qui a été conservé jusqu'à la fin de l'étude, nous donne accès à des chromatogrammes composés d'un massif principal comme illustré sur la Figure II. 6. Le protocole analytique et les conditions d'analyse conduisant à de tels chromatogrammes sont détaillés en annexe A. L'injection d'une même solution conduit à la superposition des chromatogrammes et confère à la méthode une excellente reproductibilité. L'injection de deux échantillons issus d'un même milieu réactionnel, mais dont l'un est plus concentré en APS (cf. Figure II. 7), conduit

à des chromatogrammes de forme identique, seule l'intensité de la réponse du réfractomètre diffère, ce qui est logique. L'exploitation des chromatogrammes conduit à la détermination de masses en équivalent polystyrène caractérisées par une erreur relative inférieure à 1%. La méthode adoptée s'est montrée fiable et robuste tout au long de l'utilisation, l'injection d'un même échantillon étant reproduite parfaitement à l'échelle du temps d'étude et conduisant à des erreurs relatives sur la détermination de masses en équivalent polystyrène n'excédant jamais 2 %.

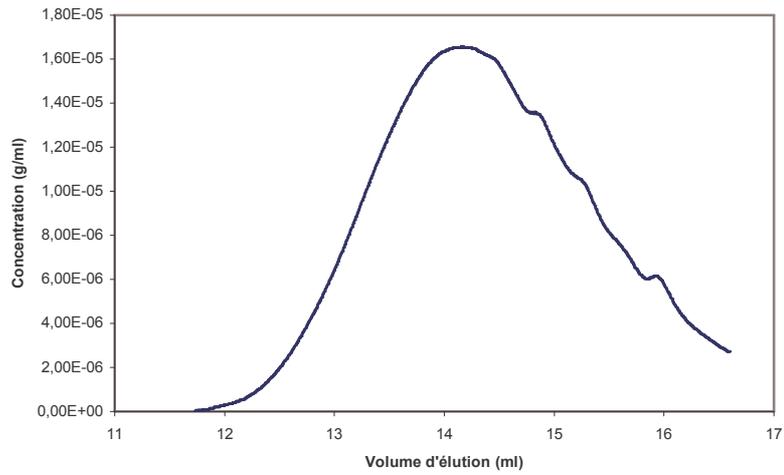


Figure II. 6 : Chromatogramme type obtenu avec deux colonnes PL GEL MIXED E au cours de la caractérisation d'un milieu composé d'APS

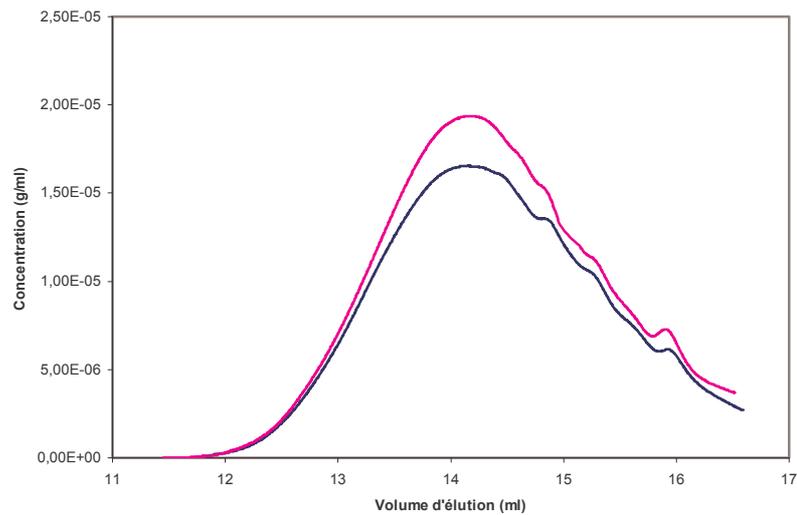


Figure II. 7 : Reproductibilité de la mesure pour la caractérisation d'un même milieu d'APS réalisé à l'aide de deux échantillonnages, l'échantillon conduisant au chromatogramme rose est plus concentré.

Nous retiendrons que la méthode analytique utilisée est la chromatographie en phase liquide d'exclusion stérique adoptant un réfractomètre comme détecteur. L'exploitation de l'ensemble des analyses est réalisée à travers le calcul des masses en poids et en nombre des polymères en équivalent polystyrène et l'ensemble des chromatogrammes traités est issu du même type de colonnes.

Nous avons également entrepris la caractérisation du silicate de sodium, matière première de notre étude.

II.2.2 Caractérisation du silicate de sodium

Le contrôle qualité d'une solution de silicate de sodium est réalisé grâce à des grandeurs physiques caractéristiques que nous allons préciser.

II.2.2.1 Propriétés physiques caractéristiques des solutions de silicate de sodium

Deux mesures physiques sont couramment utilisées pour caractériser la qualité d'un silicate de sodium : il s'agit de la viscosité et de la densité. La connaissance de ces deux grandeurs permet de déterminer la concentration en groupement SiO_2 et Na_2O .

Si l'on connaît le rapport $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, la seule mesure de la densité suffit pour déterminer la composition du mélange, c'est cette dernière solution qui est mise en œuvre pour le contrôle des différentes solutions de silicate préparées, que ce soit au cours de nos essais ou bien chez Rhodia Silicones.

Cependant, cette méthode implique une caractérisation ponctuelle des solutions. En vue d'un contrôle qualité en continu, nous avons cherché à développer une méthode de mesure physique simple à mettre en œuvre. De par la présence d'espèces ioniques dans le milieu, la mesure de conductivité a suscité notre intérêt. Le travail effectué, présenté et détaillé en annexe C, montre qu'une solution de silicate de sodium se comporte comme un électrolyte fort et que la mesure de conductivité est quatre fois plus précise que la mesure de densité pour caractériser la dilution d'un silicate de sodium aqueux. Cette sensibilité fait de la mesure de la conductivité une alternative intéressante à la mesure de densité pour la caractérisation d'une solution de silicate de sodium, d'autant plus que nous montrerons, au cours de l'étude expérimentale, que la concentration en silicate de sodium est un paramètre sensible sur la synthèse. La Figure II. 8 illustre clairement la différence de sensibilité des deux grandeurs

physiques caractéristiques d'une solution de silicate de sodium en fonction du titre massique en eau ajoutée pour effectuer la dilution. Nous préconisons par conséquent de remplacer la mesure de densité par la mesure conductimétrique, beaucoup plus précise, afin d'éviter tout problème de qualité sur la résine finale pouvant être lié à la concentration initiale des réactifs.

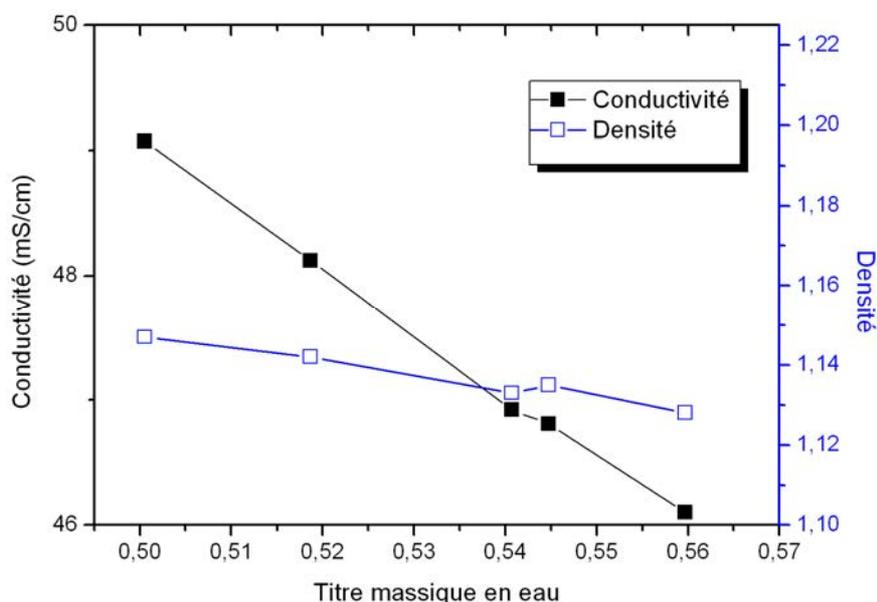


Figure II. 8 : Evolution de la conductivité et de la densité d'une solution de silicate de sodium en fonction du titre massique en eau ajoutée

II.2.2.2 Caractérisation de la distribution d'un silicate de sodium

Bien que nous disposons d'une estimation de la masse moyenne en poids, de l'ordre de 1000g/mol, de la masse moyenne en nombre comprise entre 500 et 900 g/mol proposée par Chevallier (1980) pour un silicate dont le rapport molaire est voisin de 3.5, une caractérisation plus précise de la distribution des polymères est intéressante en vue d'une meilleure compréhension de la chimie mise en œuvre et d'une éventuelle modélisation.

II.2.2.2.1 Nature des polymères composant un silicate de sodium

Afin de déterminer la structure des polymères d'un silicate de sodium, la RMN du silicium est une des techniques les plus précieuses. Elle permet de distinguer les atomes de silicium ayant des substituants différents : Q_i correspond à un atome de silicium participant à i liaison(s) siloxane(s), i variant de 0 à 4. Cette méthode n'est pas disponible au laboratoire mais une étude réalisée chez Rhodia nous permet de préciser la structure des polymères de silicate.

L'étude de Chevallier (1980) montre que le silicate de sodium est composé de polymères dont la structure évolue en fonction du rapport molaire, inchangé au cours notre étude, de la concentration en SiO_2 et également en fonction de l'ajout de sels de sodium dans le milieu. L'examen statique de la structure des silicates permet d'établir les tendances suivantes :

- La quantité d'espèces plus fortement polymérisées croît avec la concentration en SiO_2
- L'introduction de sels de sodium (NaCl , Na_2SO_4) augmente considérablement la masse moyenne en poids

Un suivi de l'évolution cinétique de la nature des espèces, au cours de la dilution d'un silicate concentré, montre que les polymères subissent immédiatement une dépolymérisation. Celle-ci touche majoritairement des oligomères linéaires, composés jusqu'à 6 atomes de silicium. Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus par O'Connor (1961), réalisés par dosage du complexe silicomolybdique en spectrophotométrie. Cette dépolymérisation est suivie d'une repolymérisation fonction du taux de dilution adopté.

II.2.2.2.2 Distribution initiale des polymères

La distribution d'un mélange de polymères est établie en fonction des rayons hydrodynamiques des polymères que l'on peut caractériser par une mesure directe sur le milieu ou après séparation des polymères du milieu.

- **Chromatographie d'exclusion stérique**

Il est naturel d'envisager cette technique dont l'efficacité a été démontrée pour la séparation des acides polysiliciques. Nous avons par conséquent tenté de solubiliser le silicate de sodium dans le DMAC. Quelque soit la concentration de sel chromatographique adoptée, atteignant son seuil de solubilité pour les plus fortes concentrations, l'ajout de silicate de sodium dans le DMAC engendre un trouble de la solution qui ne se dissipe pas, quelque soit le temps de repos. La solution est extrêmement difficile à filtrer et l'analyse HPLC n'a donné aucun résultat significatif. Une diminution de la concentration en silicate dans l'échantillon n'a pas permis d'améliorer les conditions, pas plus que l'introduction d'acide chlorhydrique dans les échantillons, susceptible d'éliminer le sodium des silicates.

Cet éluant ne convenant pas, nous avons alors envisagé d'effectuer l'analyse à l'aide de colonnes aqueuses, le silicate étant parfaitement miscible à l'eau. Cependant, la très forte dilution du silicate dans les colonnes, qui n'est pas stabilisé par le solvant, risque de modifier profondément sa structure, rendant la mesure non représentative. L'analyse a tout de même

été entreprise et confiée à une société spécialisée. L'injection de la solution de silicate concentrée a conduit au bouchage des colonnes, probablement engendré par une très forte adsorption des polymères sur le gel des colonnes. Il a été procédé alors à une prédilution de la solution avec ajout de sel de sodium, dans le but de stabiliser les polymères, ce qui est de nature à modifier fortement les équilibres des polymères en milieu dilué. Le chromatogramme obtenu met en évidence une forte polydispersité que nous ne pouvons exploiter en raison des modifications importantes de la structure du silicate engendrées par les conditions opératoires analytiques.

▪ **Mesures en diffusion de la lumière**

Les analyses en diffusion de la lumière, réalisées à l'aide d'un nanosizer dont la limite basse de détection en taille est théoriquement de l'ordre de quelques nanomètres, n'ont pas conduit à une détermination fiable et reproductible de la distribution, dont la taille moyenne mesurée est de l'ordre du nanomètre. Cette technique, utilisée également par Böschel et al. (2003) pour caractériser des silicates similaires à celui adopté dans notre étude, montre l'existence de trois principales familles caractérisées par des rayons hydrodynamiques égaux à 0.48 ± 0.04 nm, 9 ± 3 nm, 85 ± 10 nm pour des concentrations de silicate proches de nos conditions. Ils mettent également en évidence les phénomènes de dépolymérisation du silicate lors de sa dilution, en accord avec les travaux précédemment cités. La différence d'efficacité de la même technique s'explique en partie par la puissance du laser utilisé, moindre dans notre cas, et la longueur d'onde du faisceau, plus élevée dans notre étude ce qui réduit l'intensité diffusée. Cependant, la détection de particules dont le rayon est inférieur au nanomètre laisse perplexe en considération de la limite de détection de la méthode. La mesure d'un rayon hydrodynamique de l'ordre de la centaine de nanomètres, dans la gamme de détection de notre équipement, n'est pas en accord avec nos mesures.

Nous retiendrons que le silicate de sodium, sensible aux effets de dilution, est composé d'un ensemble de polymères polydisperses, dont le rayon hydrodynamique est de l'ordre du nanomètre et dont la masse moyenne en poids de la distribution avoisine 1000 g/mol.

Conclusions : Nous avons désormais à disposition une méthode analytique fiable et robuste en vue de la caractérisation d'un milieu polydispersé d'acide polysilicique. La chromatographie en phase liquide, basée sur le principe d'exclusion stérique, nous permet

d'accéder à la distribution des polymères et aux masses moyennes en poids et en nombre en équivalent polystyrène. Le protocole analytique, différent de celui adopté pour la caractérisation de la résine finale, ne permet pas une comparaison quantitative des distributions mais qualitative. Les données bibliographiques sur le silicate de sodium n'ont pu être sensiblement enrichies et approfondies par nos travaux qui ont tout de même permis de vérifier un certain nombre de résultats : le silicate de sodium est un milieu polydispersé de faible masse molaire moyenne. L'ensemble de ces informations est précieux en vue de l'étude de l'impact des paramètres opératoires et de la structure de procédé sur la réaction de polycondensation qui a nécessité le développement d'un banc d'essai.

II.3 Banc d'essai

Le banc d'essai développé doit répondre à un certain nombre d'exigences techniques et structurelles qui ont conditionné les choix effectués.

II.3.1 Critères et contraintes de fonctionnement

D'un point de vue conceptuel, le pilote doit permettre la synthèse de l'acide polysilique dans les deux types de configurations étudiées, semi fermée et continue. La configuration continue doit assurer un mélange efficace en vue d'une maîtrise des réactions rapides que les données bibliographiques laissent supposer. La structure développée doit de plus offrir une certaine modularité en vue du test éventuel d'autres mélangeurs et d'une utilisation ultérieure, permettant la pérennisation de l'installation.

La compatibilité chimique des réactifs avec les matériaux est un point important. Les propriétés corrosives de l'acide chlorhydrique concentré, jusqu'à 20 % en masse, conditionnent en effet le choix des matériaux. Le silicate de sodium quant à lui ne pose aucun problème particulier, seule la présence de particules en suspension est à souligner. En vue de l'éventuelle étude de la phase de ralentissement de la polycondensation par ajout d'isopropanol, nous devons également tenir compte du caractère inflammable et explosif de ce produit.

Expérimentalement, l'identification de l'ensemble des paramètres opératoires susceptibles d'être sensibles nous oriente vers une conception qui doit permettre :

- Le contrôle de la température des réactifs et des réacteurs
- La variation de l'efficacité de mélange dans les deux configurations étudiées
- Le contrôle précis des débits pouvant atteindre pour chaque réactif 100 L/h dans la configuration continue, un débit total moyen de travail étant fixé à 100 L/h
- La mesure de la perte de charge dans la structure continue intensifiant le mélange afin d'estimer la puissance volumique dissipée
- La variation du temps de passage à même débit. Pour un débit de 100 L/h, le temps de passage doit être d'au moins trois minutes, correspondant au temps réactionnel en mode semi fermé.

En vue de son implantation et d'éventuels déplacements, les dimensions externes du châssis sont fixées.

II.3.2 Solutions technologiques retenues

- **Le mélangeur rapide et les réacteurs**

Le mélangeur rapide adopté est un mélangeur à jets tangentiels développé au LSGC. Le débit de chaque réactif est divisé en deux courants qui sont introduits dans le mélangeur de façon diamétralement opposées, mais légèrement décalées, comme illustré sur la Figure II. 9:

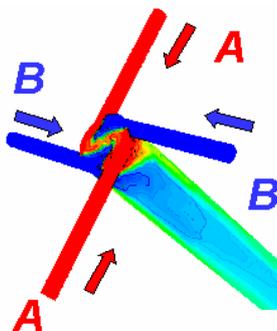


Figure II. 9 : Principe du mélangeur rapide adopté pour l'étude de la synthèse des acides polysiliciques

Ce mélangeur a été le support d'études précédentes et a fait preuve d'une bonne efficacité de mélange pour la maîtrise de réactions dont le temps de réaction est de l'ordre de 0.1s. Les canaux d'injection des réactifs ont un diamètre de 1 mm sur une longueur de quelques millimètres pour les entrées, le canal de sortie a un diamètre de 4 mm. Ces caractéristiques sont à l'origine de sa dénomination : mélangeur 114T. Le mélangeur n'engendre pas une perte de charge prohibitive et est monté sur un système amovible en vue de tester d'autres mélangeurs. Le courant à la sortie du micromélangeur est être orienté dans un réacteur

tubulaire qui offre une meilleure sélectivité théorique si l'écoulement s'apparente à celui d'un réacteur piston parfait. La caractérisation de l'écoulement dans le réacteur tubulaire est présentée dans le paragraphe II.3.3.2.1. Le volume de ce réacteur est tel qu'il assure, pour un débit total de 100 L/h, un temps de passage d'au moins trois minutes. La solution retenue est un réacteur tubulaire dont la longueur est de 55 mètres pour un diamètre interne de 10 mm. En incluant le volume de la tuyauterie de raccord, le volume estimé pour ce réacteur, décomposé en quatre rangées de spires, est de 4.5 L. En continu, le régime permanent peut être considéré atteint pour des temps égaux à trois fois le temps de passage conduisant à un volume des récipients de stockage supérieur à 20 litres, la valeur de 30 litres a donc été retenue.

Le réacteur fermé est identique à celui adopté pour l'étude de l'étape d'hydrolyse chez Rhodia Recherches. Il s'agit d'un réacteur en verre de 3 L thermostaté à l'aide d'une double enveloppe. Le système de mélange est similaire à celui adopté à l'échelle industrielle, comprenant une turbine ouverte à 3 pales relevées courbes et deux queues de castor (chicanes n'étant pas accolées à la paroi du réacteur) limitant la formation de vortex. La description technique du réacteur de laboratoire est présentée en annexe D.

▪ **Conception et développement du pilote**

Les cuves agitées de stockage, ventilées, sont refroidies à l'aide de serpentins, assurant un meilleur transfert thermique qu'une double enveloppe. Leur dimensionnement assure une faible perte de charge et un régime d'écoulement turbulent permettant un abaissement de la température de 20°C en 20 minutes environ. Le bac contenant les rangées de spires composant le réacteur tubulaire est refroidi par circulation interne du caloporteur. En vue d'assurer un débit constant, on utilise des pompes à engrenages électromagnétiques, précédées de filtres. Le circuit aval comporte des débitmètres à roues ovales dont la précision de mesure est inférieure au pourcent.

Le schéma de l'installation, développé en fonction des critères de dimensionnement, est présenté sur la Figure II.10 et la disposition spatiale de l'ensemble des éléments dans le châssis ainsi qu'une photographie du montage en annexe E.

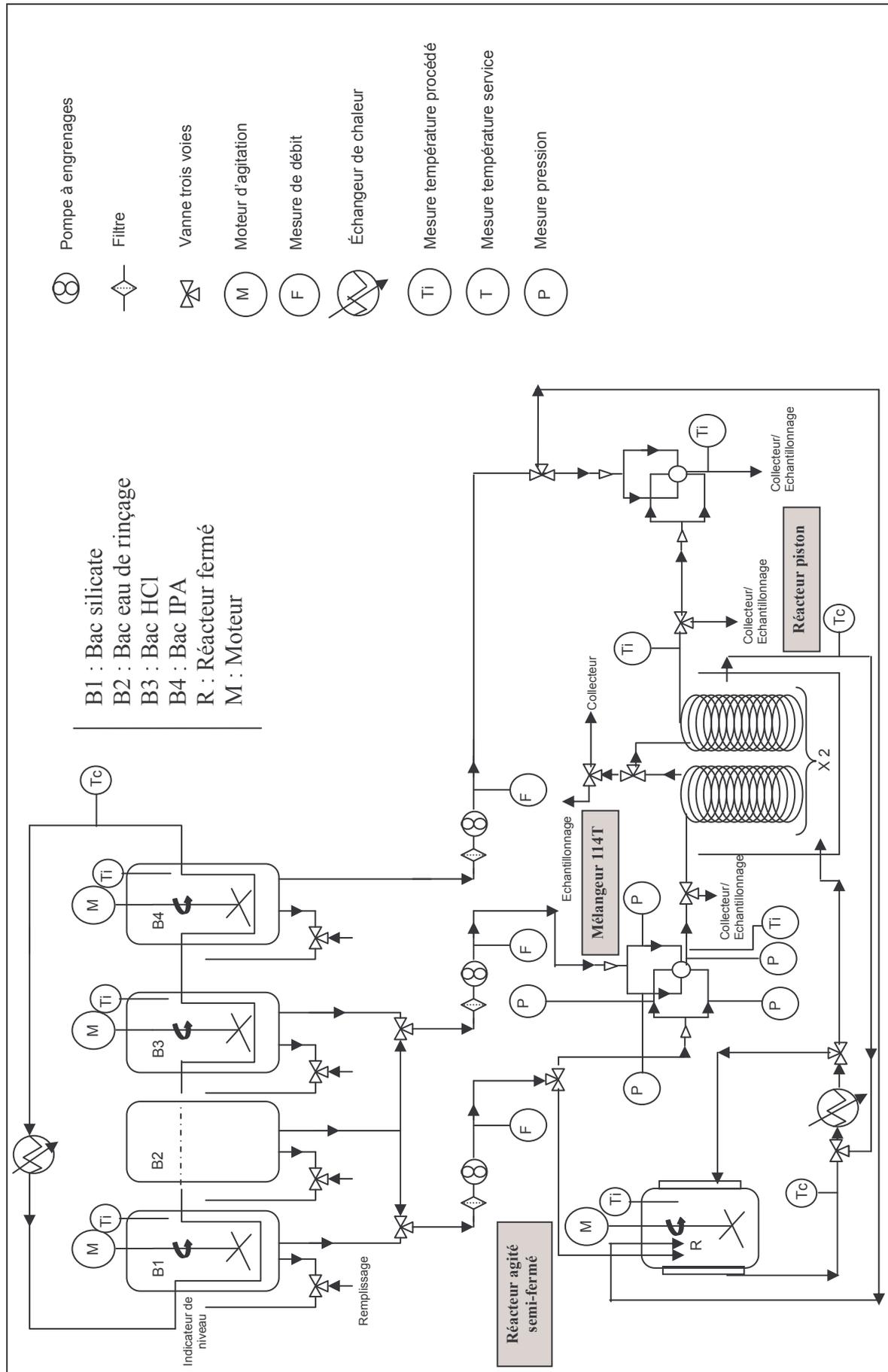


Figure II.10 : schéma de l'installation

▪ Choix des matériaux

Les cuves de stockage et canalisations sont en PVC-U dont les caractéristiques d'utilisation maximales sont une température de fonctionnement de 60°C et une pression de service de 10 bars.

Les alliages métalliques compatibles avec l'acide chlorhydrique sont entre autres l'hastelloy, adopté pour la tête de pompe et le clapet anti-retour sur la ligne d'acide, et l'inconel 625 utilisé pour le serpentin de refroidissement de sa cuve de stockage. La réalisation du mélangeur nécessite le forage de conduits de 1 mm. L'inconel 625, matériau très dur, s'est avéré inadéquat car il requiert des techniques spécifiques de fabrication non disponibles au LSGC. Nous avons alors opté pour une décomposition du mélangeur en différentes parties, considérées suivant leurs fonctionnalités. La bague contenant les buses d'injection est en PTFE et les chambres de refroidissement en inconel. Le tout est suivi par une pièce en PVC-U permettant d'introduire un thermocouple et assurant le raccordement avec une vanne trois voies vers les réacteurs. Les plans détaillés et schémas techniques de ce dernier sont présentés en annexe F.

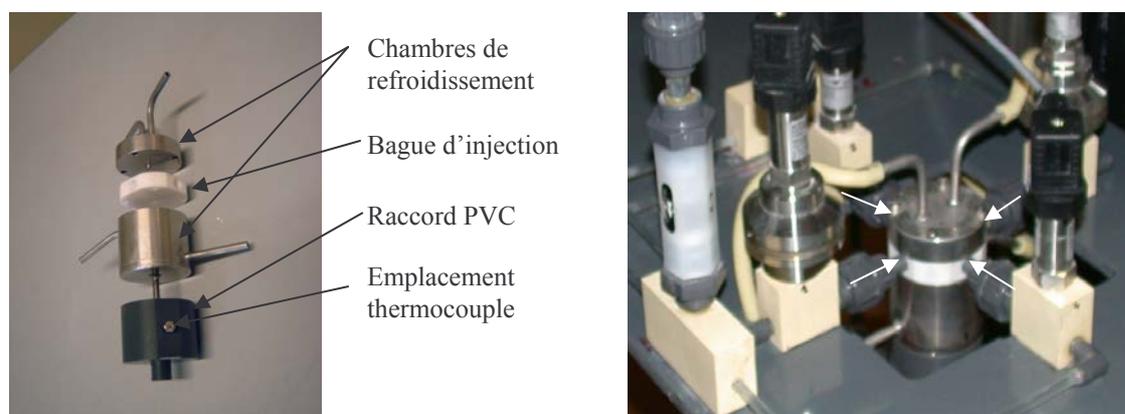


Figure II. 11 : Assemblage du mélangeur rapide et implantation dans le pilote

Le réacteur tubulaire est réalisé en inox 316 compte tenu de sa longueur importante et du caractère moins corrosif de l'acide chlorhydrique, ce dernier étant dilué lors de sa mise en œuvre réactionnelle dans le mélangeur précédant le réacteur tubulaire.

II.3.3 Caractérisation des structures de procédé

Avant de débiter l'étude expérimentale, il est nécessaire de préciser les performances des outils adoptés pour les deux modes de procédé. Les données bibliographiques sur la synthèse

des acides polysiliciques laissent supposer l'existence de phénomènes réactionnels rapides sensibles aux conditions de mélange. Quelles sont les performances en terme de mélange offertes par chaque structure de procédé ? Quels sont les paramètres opératoires susceptibles de modifier la qualité du mélange du milieu ? Il existe différentes façons de caractériser l'efficacité de mélange d'un réacteur et cet aspect, ainsi que les notions, concepts et modèles relatifs au mélange, seront développées d'une manière générale dans le chapitre IV. L'étude détaillée du travail accompli dans les deux modes y sera également présentée et nous n'exposerons ici que les résultats essentiels, proches des conditions opératoires adoptées pour la synthèse des acides polysiliciques. En complément, l'écoulement dans le réacteur tubulaire, en aval du mélangeur, sera ici présenté. S'approche-t-il d'un écoulement théorique de type piston, lui conférant de meilleures performances en terme de sélectivité qu'une cuve agitée? Dans le cas contraire, est il possible de définir un domaine de fonctionnement permettant de s'en approcher ? C'est ce à quoi nous nous proposons de répondre.

II.3.3.1 Mode semi fermé

En terme de mélange, le réacteur agité a fait l'objet de nombreuses études et a donné lieu à un nombre considérable de communications. De tels réacteurs sont très souvent utilisés en mode semi fermé, qui permet par le contrôle de l'apport d'un des réactifs d'améliorer le transfert thermique, la sélectivité de certains systèmes réactionnels. Cependant, la caractérisation des performances de mélange de telles structures, lorsque le volume du réactif apporté est important (du même ordre de grandeur que celui se trouvant en pied de cuve), n'a pas été clairement déterminée. Contrairement au mode continu, une des difficultés que nous illustrerons dans le chapitre IV consiste à définir un temps caractéristique de mélange de la structure de procédé, c'est pourquoi une synthèse des résultats qualitatives est présentée ici.

Dans cette structure et ces conditions opératoires, nous avons pu mettre en évidence que la seule considération de la puissance spécifique dissipée localement par l'agitation n'est pas à même d'expliquer les processus de mélange. Cette puissance est entre autre fonction du point d'injection et de la vitesse d'agitation, qui intervient également dans l'estimation du temps de mésomélangement. Or le volume qui crée l'impact du jet de silicate de sodium avec la nappe d'acide chlorhydrique est proportionnel à ce temps et à la vitesse du fluide en première approximation. Aussi, en fonction de la vitesse d'agitation, de la vitesse du fluide coulé au point d'impact, l'énergie cinétique du fluide et le volume de dissipation de cette énergie sont définis. Ces conditions fixent la valeur de la puissance cinétique spécifique dissipée localement qui, en fonction de la puissance spécifique dissipée localement par l'agitation,

peuvent modifier les processus de mélange dominants et l'impact des paramètres opératoires. Si par exemple la puissance cinétique apportée par le jet est nettement supérieure à la puissance locale dissipée par l'agitation, une augmentation de la vitesse d'agitation aura peu d'effet sur les conditions de mélange et inversement. La complexité de ces processus est de plus renforcée par les effets de concentration des réactifs qui, lorsqu'ils sont mis en œuvre à de fortes concentrations, sont susceptibles de modifier la compétition entre les processus de mélange et les processus réactionnels par une augmentation de la vitesse des réactions. Ainsi, des conditions de mélange peuvent être satisfaisantes pour un jeu de concentration et de paramètres opératoires du procédé et s'avérer inadaptées si les concentrations augmentent, toutes choses étant égales par ailleurs.

C'est à travers ces considérations que seront exploités les résultats expérimentaux concernant la synthèse des acides polysiliciques que nous présenterons dans le chapitre III.

II.3.3.2 Mode continu

La caractérisation de la configuration continue nécessite de préciser les performances du mélangeur et l'écoulement assuré par le réacteur tubulaire en aval.

II.3.3.2.1 Performance du mélangeur 114T

Afin de juger de l'adéquation d'un outil de mélange en vue de la mise en œuvre d'un système réactionnel chimique présentant de problèmes de sélectivité, il est intéressant de pouvoir quantifier la compétition entre les processus réactionnels et les processus de mélange dans cet outil. Pour se faire, des temps caractéristiques à chaque processus sont introduits et c'est la comparaison entre ces deux grandeurs, le temps de réaction et le temps de mélange, qui permet d'estimer la validité du choix technologique envisagé. Le temps de réaction représente le temps nécessaire pour que la réaction se soit sensiblement déroulée et le temps de mélange, le temps nécessaire à l'homogénéisation du milieu. On comprend bien par conséquent que si le temps de mélange est nettement inférieur au temps de réaction, le milieu sera mélangé avant même que la réaction ne se déroule de façon conséquente, ce qui permet une bonne maîtrise de la sélectivité du système et inversement. C'est pourquoi il est important de caractériser l'efficacité de mélange d'un outil en terme de temps de mélange, qui est une grandeur caractéristique intrinsèque de l'outil et indépendante du système réactionnel que l'on met en œuvre.

Le temps de mélange n'est pas une grandeur accessible directement par l'expérience que nous avons mise en œuvre et c'est à l'aide d'un modèle de mélange que l'on accède à son estimation. Le type de modèle adopté pour caractériser l'outil est un modèle de type IEM, développé et détaillé dans le chapitre IV. Ainsi, à chaque essai expérimental, nous associons un temps de mélange à un débit de travail. La Figure II. 12 présente l'évolution du temps de mélange en fonction du débit total de travail.

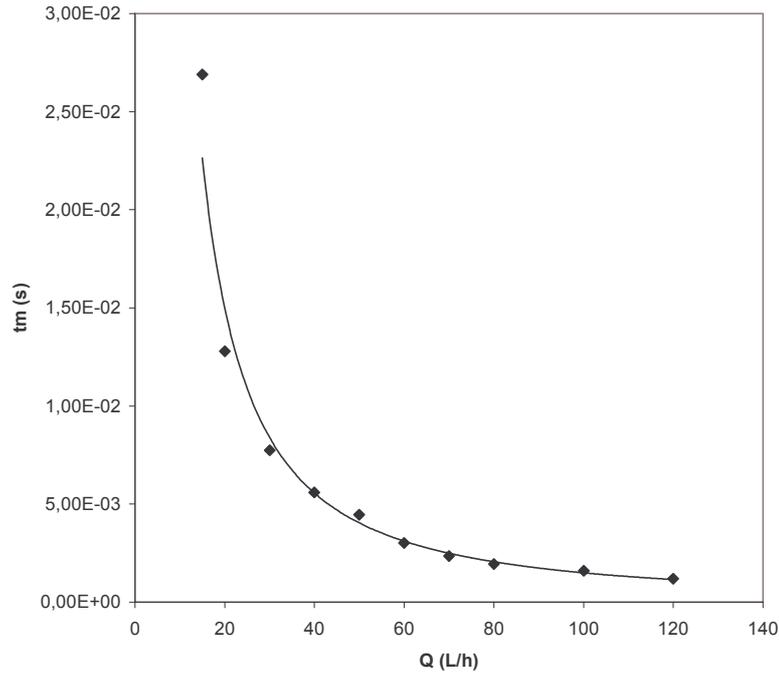


Figure II. 12 : Evolution du temps caractéristique de mélange dans le mélangeur continu en fonction du débit de travail

Nous pouvons remarquer que l'outil adopté assure des temps de mélange inférieur à 0.03 s pour un débit total de travail supérieur à 15 L/h, ce qui confère à cette technologie de bonnes performances de mélange. Nous pouvons également constater que plus le débit augmente et plus la qualité de mélange assurée est grande : ce résultat est logique puisque la puissance dissipée pour assurer le mélange est nettement plus conséquente. Il est alors possible d'atteindre des temps de mélange de l'ordre du millième de seconde pour des débits de l'ordre de 100 L/h. Cette variation du temps de mélange, pouvant atteindre un facteur 10 selon les conditions de débit adoptées, est intéressante en vue de l'étude de l'influence de la qualité du mélange sur la synthèse des acides polysiliciques.

Une fois les réactifs mélangés, quel type d'écoulement le réacteur tubulaire assure-t-il au fluide réactionnel ?

II.3.3.2 Caractérisation de l'écoulement dans le réacteur tubulaire

Afin de caractériser le régime d'écoulement dans le réacteur tubulaire, nous avons réalisé des mesures de distribution de temps de séjour (DTS) dans les 4 rangées de spires le composant pour des débits totaux variant de 20 à 115 L/h. Ces DTS sont réalisées par injection, à la sortie du micromélangeur, d'une solution concentrée de NaCl sous forme d'un dirac. L'acquisition est effectuée grâce à deux sondes de conductimétrie, l'une étant placée juste après la zone d'injection et l'autre en sortie du système étudié.

Nous présentons un résultat expérimental type obtenu pour un débit total égal à 45.7 L/h sur Figure II. 13 :

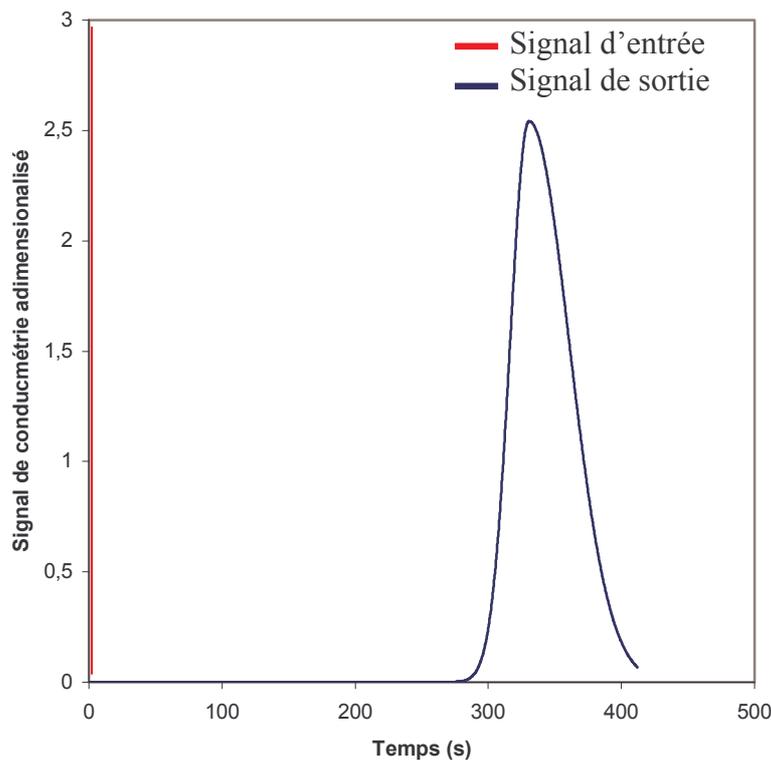


Figure II. 13 : Réponse à un dirac effectuée au temps 0 dans les 4 rangées de spires ; $V_{th}=4.5$ L, $Q=45.7$ L/h

Le profil du signal de sortie est typique d'un écoulement tubulaire qui est caractérisé par un front raide ascendant et d'une partie décroissante qui traîne plus ou moins. Ce profil type se retrouve pour l'ensemble des injections et afin de synthétiser l'ensemble des résultats en fonction du débit, nous avons caractérisé les réponses en calculant le nombre de Péclet (Pe)

correspondant (modèle d'écoulement de type piston à dispersion axial), et le nombre de mélangeurs parfaitement agités en cascade équivalent (J). Ces calculs ont été réalisés à l'aide du logiciel DTS420Pro, développé et commercialisé par Progepi, centre de PROMotion du GÉnie des Procédés dans l'Industrie. On vérifie la pertinence du calcul effectué en comparant le volume du réacteur estimé par le modèle et le volume théorique de 4.5 L. L'ensemble des optimisations effectuées conduit à une erreur relative maximum de l'ordre de 5% dans l'estimation du volume du réacteur, ce qui est fort satisfaisant.

La variation de la grandeur caractéristique propre à chaque modèle en fonction du débit total est présentée sur la Figure II. 14 :

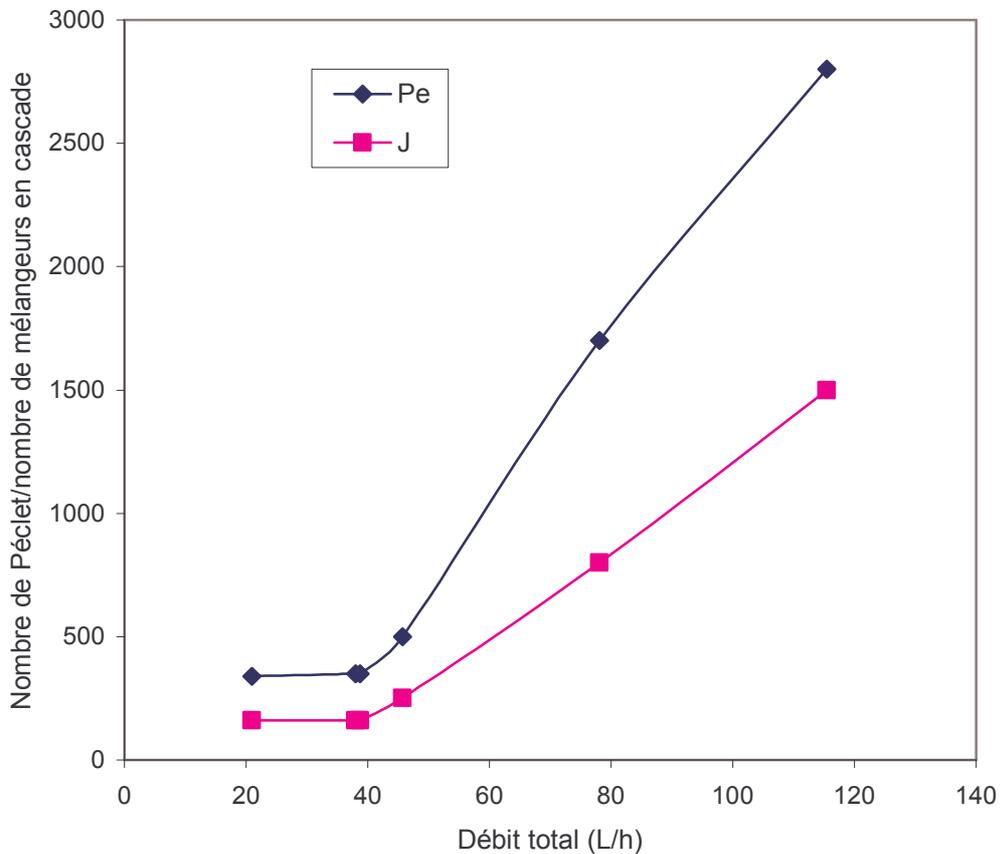


Figure II. 14 : Nombre de Péclet et de mélangeurs en cascade calculés en fonction du débit adopté

La variation des deux grandeurs en fonction du débit est cohérente avec ce que l'on pouvait attendre : plus le débit augmente et plus l'écoulement se rapproche de celui d'un réacteur piston théorique.

Le régime d'écoulement est laminaire pour tous les débits adoptés, excepté pour l'essai à 115 L/h où le nombre de Reynolds est égal à 4100. Dans ces conditions, il est en général admis qu'un écoulement est de type piston lorsque le nombre de Péclet est supérieur à 100. Dès lors, nous pouvons considérer que le réacteur tubulaire se comporte comme un réacteur piston, y compris pour les plus petits débits de travail. Ce réacteur est par conséquent plus sélectif qu'une cuve agitée.

II.4 Conclusions

Nous sommes désormais en mesure de caractériser le milieu réactionnel. La détermination de la masse moyenne en poids et en nombre en équivalent polystyrène nous donne accès à des grandeurs sensibles permettant une caractérisation et un suivi de l'évolution du milieu. Le protocole d'échantillonnage nous permet de bloquer le déroulement de la polycondensation de façon très rapide et d'assurer une stabilité des échantillons pendant plusieurs mois. Il est de plus compatible avec la méthode chromatographique mise en œuvre, reposant sur l'utilisation du même solvant organique, le diméthylacétamide.

La caractérisation du silicate de sodium, via différentes méthodes analytiques, n'a pas permis d'établir plus précisément sa distribution. Nous retiendrons qu'il est composé d'un ensemble de polymères polydispersés, dont la masse moyenne en poids avoisine 1000 g/mol, qui présente une sensibilité particulière aux phénomènes de dilution, conduisant à des équilibres différents dépendant de la concentration en groupement SiO₂.

La conception du banc d'essai permet la synthèse des acides polysiliciques dans les deux configurations de procédé envisagées : la structure continue intégrant un mélangeur rapide à jets tangentiels performant peut être précédé d'un réacteur tubulaire plus sélectif qu'une cuve agitée. Compte tenu de l'emploi d'acide chlorhydrique fortement concentré, un soin particulier a été apporté au choix des matériaux qui permettent une synthèse sans pollution, pouvant être engendrée par la corrosion, et assure à l'outil développé une longévité dans le temps. Ceci est un atout en vue d'un emploi plus polyvalent du banc, d'autant plus que sa modularité permet de tester différents outils d'intensification et différentes configurations de procédé.

Le développement de l'aspect analytique et du banc d'essai nous permettent désormais d'entreprendre l'étude de la synthèse des acides polysiliciques.

Références bibliographiques

Audsley A., J. Aveston, , “The polymerisation of silicic acid”, J. Chem. Soc., 2320, 1962

Böschel D., Janich M., Roggendorf H., “Size distribution of colloidal silica in sodium silicate solutions investigated by dynamic light scattering and viscosity measurements”, J. Coll. Int. Sci, 2003

Chevallier Y., Note RP\RD\CRD n°445-253 YC\RP 1980

Dubois J., Bordonne C., Cardinaud D., LF/CC-48145, 1992

Gambut-Garel L., ‘Rapport bibliographique: analyse bibliographique sur la synthèse des résines silicones MQ’, 15/01/2002

Hoebbel D., Wiecker W., “Condensation reactions of monomeric silicic acid”, Z. Anorg. Allgem. Chem., 400, 148, 1973

Hoebbel D., Garzo G., “Gas chromatographic retention characteristics of trimethylsilylated silicate anions”; J. Chromatogr., 119, 173, 1976

Iler R.K., The Chemistry of Silica, Ed. John Wiley&Sons, 1979

Iwasaki H., Shimada K., Tarutani T., ”Gel Chromatographic study of the polymerization of silicic acid in acid solution”, J. Chromatogr., 429, 1980

Leising F., LF/CC-48145, ‘Résine 10350TT : suivi de la synthèse par GPC’, 8/08/1992

O’Connor, “The reaction rates of polysilicic acids with molybdic acid”, J. of Physical Chem., 65, 1961

Rosset R., Caude M., Jardy A., “Manuel pratique de chromatographie en phase liquide”, 2^e Edition Masson, 1990

Wiecker W., Hoebbel D., "Chemical studies of silicates. XXXVI. Paper chromatographic study of condensed silicates and silicic acids." *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 366, 139, 1969

CHAPITRE III
SYNTHESE DES ACIDES POLYSILICIQUES :
CARACTERISATION DE LA CHIMIE
& IMPACT DE LA STRUCTURE DU PROCEDE

CHAPITRE III - Synthèse des acides polysiliciques : caractérisation de la chimie & impact de la structure de procédé

III.1 Introduction

La réflexion sur le procédé de synthèse et le protocole opératoire, présentée au chapitre I, a soulevé un certain nombre d'interrogations sur la réaction d'hydrolyse. Ces interrogations nous ont conduit à suspecter un certain nombre de difficultés quant à la mise en œuvre de la réaction, liées aux caractéristiques réactionnelles et à la structure du procédé. Le système réactionnel semble se composer de processus rapides (polymérisation et dépolymérisation) qui sont influencés par le mélange. Or l'adoption d'un procédé semi fermé, consistant en une coulée de réactif dans le ciel du réacteur, laisse entrevoir des difficultés pour la maîtrise des processus de mélange. En effet, le panache engendré par la coulée étant propice à la formation de zones inhomogènes en concentration pouvant contribuer à l'élargissement de la distribution des polymères. Ces zones peuvent également être le siège de gradients thermiques locaux, dont l'impact n'est pas bien compris mais qui peuvent également engendrer des modifications des processus réactionnels, susceptibles de modifier la distribution des masses des polymères. Ces considérations permettent d'expliquer les difficultés de la conduite de la réaction à l'échelle industrielle, d'autant plus que le protocole opératoire de synthèse est issu d'études réalisées à des échelles bien inférieures dont l'extrapolation des résultats n'induit pas les mêmes couplages de phénomènes. L'ensemble de ces faits confère à l'outil industriel peu de flexibilité pour la conduite de la réaction (respect strict des coulées sous peine de prise en masse du milieu) et ne permet pas d'envisager une transposition maîtrisée des conditions de production à d'autres résines dont le protocole opératoire présente des similarités.

Nous nous proposons dans un premier temps de caractériser la chimie mise en œuvre. Il s'agit tout d'abord d'élaborer une stratégie d'étude expérimentale visant à démontrer l'existence de phénomènes réactionnels rapides (polymérisation, dépolymérisation). La comparaison des résultats dans les deux modes de procédé, via l'étude de l'impact des paramètres opératoires sur le mélange, nous apportera des éléments de réponse et nous permettra de quantifier la rapidité des processus. Nous compléterons alors l'état de connaissance de la réaction en vue d'établir la sensibilité de la réaction pour l'ensemble des paramètres opératoires. Une discussion sera alors proposée afin d'analyser et d'expliquer les résultats expérimentaux.

Nous serons à même de montrer l'impact de la structure du procédé sur la synthèse des acides polysiliciques et préciser en quoi le procédé semi fermé est inadapté pour ce type de synthèse, contrairement au mode continu intensifié.

III.2 Caractérisation de la chimie

L'objectif de cette partie est de mettre en évidence les caractéristiques principales des processus réactionnels, d'estimer leurs rapidités en vue d'établir la sensibilité du système aux différents paramètres opératoires du procédé. Cependant, la détermination précise des cinétiques, qui est un travail long et complexe, ne constitue pas en soi l'un des objectifs premier de notre étude.

Nous nous proposons tout d'abord de démontrer l'existence des éventuels processus réactionnels rapides, sensibles aux conditions de mélange.

III.2.1 Etude préliminaire : caractérisation de la rapidité des processus réactionnels

La compétition entre les phénomènes de mélange et réactionnels est en général représentée par l'introduction du nombre adimensionnel de Damkoehler de mélange : $Da = \frac{t_{mélange}}{t_{réaction}}$. Un

faible nombre de Damkoehler ($\ll 1$) caractérise un système où les phénomènes de mélange n'interviennent quasiment pas sur le déroulement de la réaction et le milieu peut être considéré comme parfaitement homogène. Dans le cas contraire, la réaction est limitée par le transfert de matière et le rendement sera fortement affecté par les conditions de mélange. La mise en œuvre de phénomènes réactionnels rapides dans des outils de mélange peu performants se caractérise par un nombre de Damkhöler supérieur à 1, ce qui confère au système une sensibilité à tous paramètres opératoires susceptibles de conduire à une variation notable des conditions de mélange.

En faisant varier la qualité de mélange dans les deux structures de procédé adoptées, qui permettent de couvrir des domaines de temps de mélange bien distincts (de l'ordre de la seconde dans une cuve agitée et inférieur au dixième de seconde en mode continu intensifié), nous souhaitons mettre en évidence et identifier les éventuels processus réactionnels rapides.

III.2.1.1 Impact des conditions de mélange en mode semi fermé

La synthèse des acides polysiliciques (APS) est réalisée en cuve agitée, peu performante du point de vue du mélange, par introduction dans le ciel du réacteur d'une solution de silicate de sodium sur un pied d'acide chlorhydrique. La qualité des réactifs utilisés tout au long de l'étude est de nature industrielle, qui impose avant mise en œuvre réactionnelle la concentration maximale pour l'acide chlorhydrique à $[HCl] \sim 11 \text{ mol/L}$ et celle en groupement SiO_2 à 5.75 mol/L . La dilution d'une solution de silicate de sodium engendrant une redistribution des polymères, fonction du taux de dilution et du temps de repos de la solution, ces dernières sont laissées au repos durant trois heures sous agitation avant leur mise en œuvre réactionnelle et sont entièrement consommées dans la journée. Ce protocole a permis d'avoir une bonne reproductibilité des essais.

Les conditions opératoires d'un essai de référence pour la résine 10350, à l'échelle du laboratoire, sont précisées dans le Tableau III. 1.

Paramètres opératoires	Valeur
Volume de silicate coulé	855 ml
$[SiO_2]$ dans la solution coulée	2.39 mol/L
Temps de coulée	3 minutes
Volume HCl en pied de cuve	392 mL
$[HCl]$ en pied de cuve	5.75 mol/L
Température d'introduction des réactifs	20°C
Puissance spécifique d'agitation estimée en fin de coulée	2800 $W \cdot m^{-3}$

Tableau III. 1 : Paramètres opératoires d'un essai de référence en réacteur semi fermé pour la résine 10350.

Ces conditions opératoires sont issues de la mise en œuvre industrielle en conservant la puissance spécifique d'agitation. Les concentrations et les rapports molaires des réactifs obtenus en fin de coulée sont précisés dans le Tableau III. 2.

Rapport molaire $\frac{SiO_2}{HCl}$	Rapport molaire $\frac{Na_2O}{HCl}$	$[SiO_2]$ (mol/L) (fin de coulée)	$[HCl]$ (mol/L) (fin de coulée)
0.91	0.26	1.64	1.84

Tableau III. 2 : Rapports molaires théoriques et concentrations des réactifs mis en jeu en fin de coulée lors de la synthèse des APS support des résines 10350 au cours d'un essai de référence

En première approximation, nous assimilerons le temps de mélange caractéristique du mode semi fermé à celui d'une cuve agitée. Il existe de nombreux travaux pour estimer ce temps de mélange et nous pouvons identifier la vitesse d'agitation, le point d'injection et le temps d'injection (étude réalisée en injectant un volume très faible de réactifs) comme des paramètres opératoires susceptibles de modifier les conditions de mélange (Grenville (1992), Guichardon (1996)). Nous nous proposons d'entreprendre l'étude de ces paramètres opératoires et d'identifier leur impact sur la masse molaire moyenne finale des APS. Ceci doit nous permettre de mettre en évidence ou non l'existence de processus rapides. Les prélèvements du milieu réactionnel sont effectués en fin de coulée de silicate de sodium, sauf indications contraires.

III.2.1.1.1 Impact de la puissance moyenne d'agitation dissipée

Dans un réacteur agité quelconque, la puissance moyenne d'agitation s'exprime en fonction de la vitesse d'agitation, du volume du liquide et du diamètre de l'agitateur selon la relation :

$$\bar{\varepsilon} = N_p \frac{N^3 D^5}{V} \text{ où } N_p \text{ est le nombre de puissance (fonction du régime d'écoulement), de la}$$

géométrie du réacteur et du type de mobile. Dans le cadre de notre étude, seule la vitesse d'agitation est un paramètre opératoire et c'est pourquoi les résultats expérimentaux sont représentés en fonction de ce paramètre. La variation des masses molaires moyennes en poids en fonction de différentes vitesses d'agitation, comprises entre 0 et 1600 tours/min, est présentée sur la Figure III. 1.

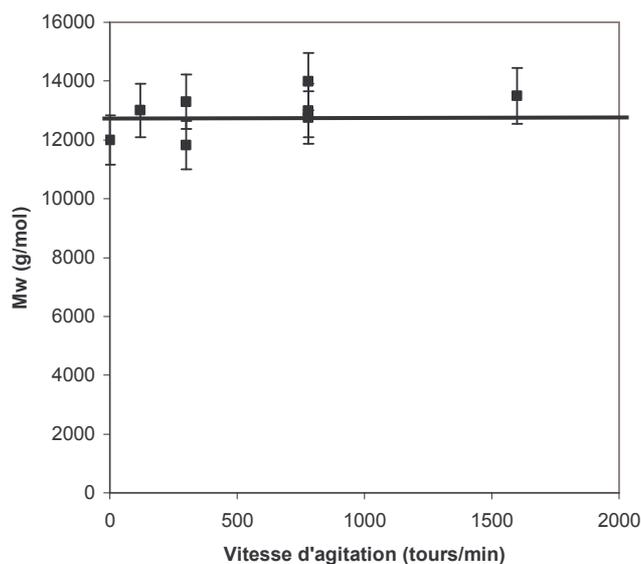


Figure III. 1 : Evolution des masses molaires moyennes en poids en fonction de la vitesse d'agitation.

Nous pouvons remarquer que les masses moyennes en poids ne varient pas de façon significative en fonction de la vitesse d'agitation, l'erreur relative expérimentale étant de 5 %. Il en est de même pour l'indice de polydispersité dont la valeur moyenne est égale à 1.5 ± 0.05 .

La variation de la puissance moyenne d'agitation dissipée ne semble donc pas produire d'impact sur les processus réactionnels et peut laisser penser que les effets de mélange n'ont pas d'influence sur le déroulement de la polycondensation.

L'interprétation de ces résultats est cependant à nuancer. En effet, comme nous pouvons l'observer sur la Figure III. 2, le réacteur de laboratoire est un réacteur bien macromélangé, le temps de mélange variant de 2.7 à 4.5 s selon la vitesse d'agitation adoptée (non nulle).



Figure III. 2 : Photos du réacteur au cours d'un essai illustrant la bonne agitation du réacteur (780 tours/min) lors de la coulée. Les photos, de gauche à droite respectivement, ont été prise aux temps $t=0, 90, 180$ s

De plus, la coulée étant effectuée à la surface du milieu réactionnel, la puissance spécifique d'agitation contribuant au processus de mélange est différente de la puissance moyenne spécifique dissipée au sein du réacteur. Elle peut être exprimée en fonction de la puissance moyenne spécifique via le coefficient de proportionnalité ϕ , qui prend en compte la non uniformité spatiale de la puissance locale dissipée dans un réacteur agité, selon la relation $\varepsilon = \phi \bar{\varepsilon}$. Pour un réacteur standard agité par une turbine de Rushton, on trouve de nombreuses valeurs de ϕ (Okamoto (1981), Laufhütte (1985)) sous forme de cartes descriptives des différentes zones du réacteur et nous pouvons estimer sa valeur à 0.1 dans notre cas. Aussi, la puissance dissipée contribuant au processus de mélange par agitation dans une zone proche de la surface est estimée à 13 W/m^3 à 300 tours/min et à 280 W/m^3 à 780 tours/min, ce qui ne représente pas, en valeur absolue, des puissances importantes. Ces considérations permettent d'expliquer en partie que même à vitesse d'agitation nulle (cf.

Figure III. 1), le milieu reste homogène et les masses obtenues ne diffèrent pas de celles obtenues sous agitation : le jet de silicate qui tombe sur le pied d'acide semble être bien dispersé malgré l'absence d'agitation. Ceci nous laisse penser que la puissance cinétique dissipée par le jet contribue majoritairement au processus de mélange : ce phénomène a été illustré au cours de la synthèse de la caractérisation des performances de mélange du mode semi fermé exposé dans le chapitre II, les conditions opératoires étant assez similaires.

Afin de compléter l'étude des processus de mélange, nous avons choisi d'injecter le silicate à l'aide d'un tube plongeant placé au niveau des pales du mobile d'agitation. Les puissances spécifiques dissipées locales attendues sont 50 à 80 fois plus importantes que celles en surface.

III.2.1.1.2 Impact du point d'injection

Nous avons choisi de reproduire l'essai de référence dont la vitesse d'agitation est de 780 tours/min en adoptant un tube plongeant placé en bout de pales pour introduire le silicate de sodium comme illustré sur la Figure III. 3.

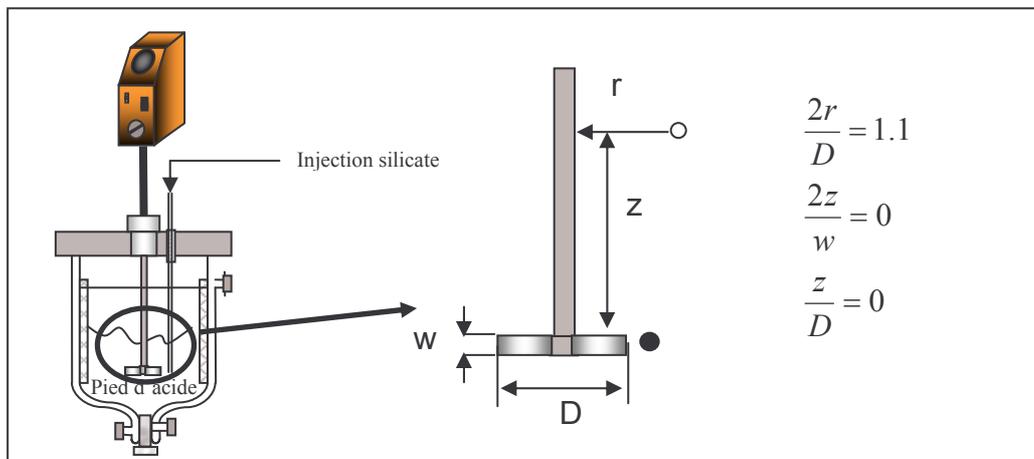


Figure III. 3 : Localisation du point d'injection. Le point blanc est un point quelconque permettant d'introduire les grandeurs de localisation spatiale. Le point noir correspond au point d'injection dont les caractéristiques de localisation sont précisées à côté de la figure

L'essai est reproduit trois fois et conduit à une élévation de la masse moyenne en poids de l'ordre de 12 % par rapport à l'essai de référence (moyenne des trois valeurs égales à 15120 g/mol), l'erreur expérimentale étant de l'ordre de 5%. En revanche, aucune variation significative n'est observée sur l'indice de polydispersité. Dans ce cas, il semble par conséquent qu'une amélioration des conditions de mélange favorise une augmentation de la masse moyenne en poids des polymères. Cette caractéristique réactionnelle laisse penser qu'il

existe bien des phénomènes rapides, que nous n'avons pu mettre en évidence pour une injection en surface du silicate, le processus de mélange étant entièrement gouverné par la puissance du jet d'injection. Nous avons donc voulu tester l'impact de la puissance du jet en réalisant plusieurs essais à différent temps d'injection, le volume de silicate injecté restant constant.

III.2.1.1.3 Impact du temps d'injection

L'étude de l'impact de ce paramètre nécessite de prendre quelques précautions. En effet, le protocole opératoire impose la prise d'échantillon à la fin de la coulée, par conséquent on a égalité entre le temps de réaction total et le temps de coulée. Si l'on diminue le temps de coulée, quel doit être le temps de réaction total à adopter afin de pouvoir effectuer une comparaison? Conserver l'égalité du temps de réaction total avec le temps de coulée implique un temps imparti à la réaction plus court? Quelles sont les conséquences sur l'évolution du milieu? Afin de répondre à ces interrogations, nous proposons dans un premier temps d'effectuer des prélèvements durant la coulée au cours d'un essai de référence et d'observer si le temps dévolu à la réaction et la quantité de réactif coulée ont un impact sensible sur la réaction.

III.2.1.1.3.1 Evolution du milieu durant la coulée

Nous nous plaçons dans les conditions de l'essai de référence défini dans le Tableau III. 1 et effectuons un prélèvement, que l'on bloque immédiatement dans du DMAC, aux temps précisés sur la Figure III. 4:

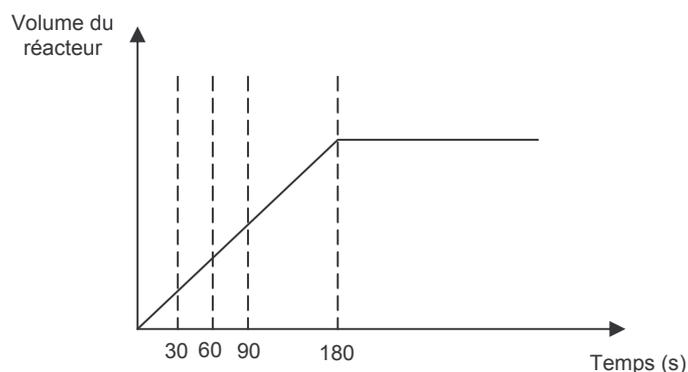


Figure III. 4 : Temps de prélèvement durant la coulée

Nous pouvons observer sur la Figure III. 5 que l'évolution des masses durant la coulée est très faible. Au temps de 30 secondes, alors même que l'on a coulé que 1/6 de la quantité de réactifs et assuré par conséquent 1/6 du temps à l'évolution du milieu, les masses sont du même ordre de grandeur que celles obtenues en fin de coulée, ce qui permet d'affirmer que la quantité coulée et le temps de réaction ne sont pas des grandeurs influençant très sensiblement sur l'évolution des masses moyennes en poids.

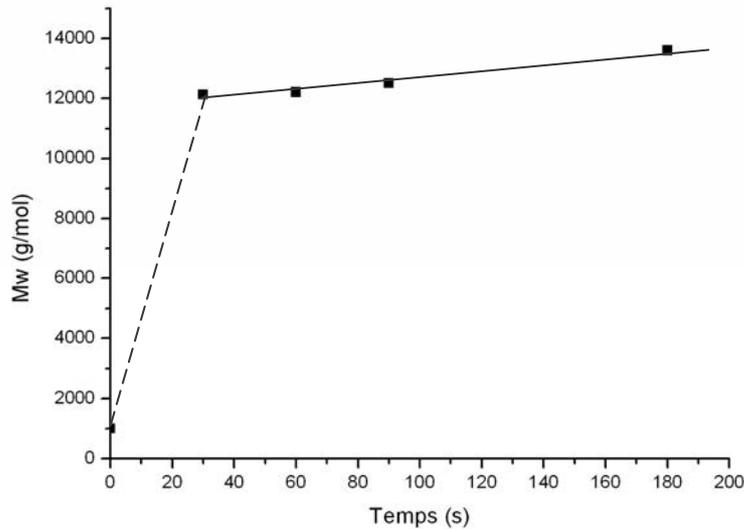


Figure III. 5 : Evolution des masses moyennes en poids durant la coulée

Il y a un fait remarquable qu'il est important de noter. Comme nous l'avons précisé au chapitre I, la masse molaire moyenne en poids estimée du silicate de sodium est de l'ordre de 1000 g/mol. Or, on mesure une masse dix fois plus élevée pour de très faibles temps réactionnels. Il se déroule par conséquent des processus réactionnels très rapides, conduisant à une importante élévation des masses moyennes en poids. On peut supposer que ceux-ci prennent place dès les premiers instants de l'impact du silicate frais à la surface de l'acide chlorhydrique et se produisent tout au long de la coulée. En parallèle, une polycondensation plus lente semble se dérouler et conduire à une lente évolution linéaire des masses ; nous vérifierons ce point dans la suite de l'étude.

L'ensemble de ces résultats nous permettent d'envisager l'étude de l'impact du temps de coulée sans avoir à se soucier très précisément du temps réservé à la réaction et de la quantité de réactif coulé en vue d'une comparaison des résultats.

III.2.1.1.3.2 Impact du temps d'injection

Dans un réacteur semi fermé, l'influence du temps d'injection sur les conditions de mélange, lorsque les volumes de réactifs mis en présence sont du même ordre de grandeur, n'est pas clairement établi. Nous précisons dans le chapitre IV toute la complexité des processus de mélange mis en jeu dans ces conditions et apporteront les premiers éléments de réponse en vue de la compréhension des phénomènes mis en jeu. Les premiers résultats exposés montrent que la puissance cinétique spécifique du jet semble contribuer dans une grande proportion à la puissance spécifique locale dissipée régissant les processus de mélange. Or, le temps d'injection intervient dans l'estimation de la puissance cinétique du jet et est par conséquent susceptible de modifier les conditions de mélange. C'est pourquoi nous étudions ce paramètre.

Quelque soit le temps de coulée adopté, les prélèvements sont effectués au temps de 180 s, temps de coulée inclus.

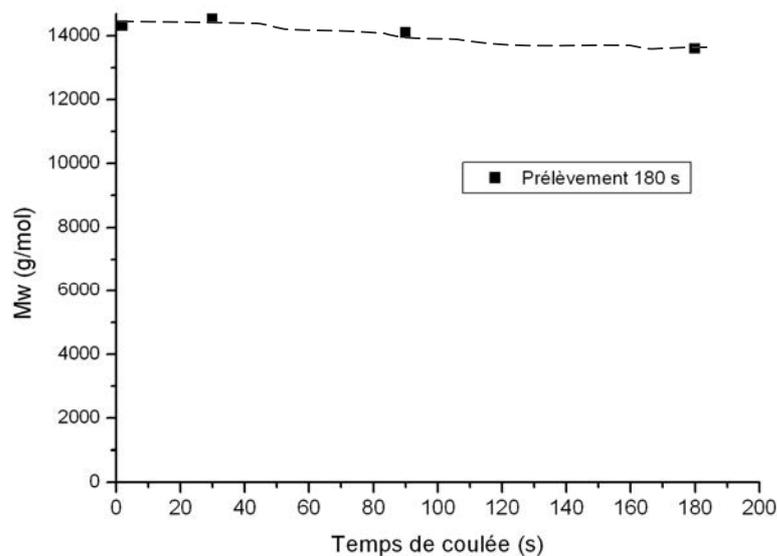


Figure III. 6 : Evolution des masse moyennes en poids en fonction du temps de coulée adopté - Prélèvements effectués à 180 s, temps de coulée inclus

La diminution du temps de coulée ne semble pas avoir de conséquences notables sur les masses moyennes en poids. Par rapport à l'essai de référence, les masses sont légèrement plus élevées lorsque les temps de coulée sont plus faibles, ce qui s'explique par un temps réactionnel plus important pour la totalité des réactifs. De plus, l'introduction instantanée de la solution de silicate de sodium a conduit à un indice de polydispersité sensiblement plus élevé (1.7 au lieu de 1.5) et à l'apparition de gel sur les parois du réacteur et autour de

l'agitateur. Dans ces conditions de mélange, l'existence de gradient de pH et de concentration au sein du milieu conduisent probablement, comme nous l'avons précisé au chapitre I, à un changement de mécanisme et de vitesse de la réaction propice à la formation rapide de gels locaux.

Le temps de coulée n'est donc pas un paramètre influant sur la qualité du mélange dans des proportions susceptibles de modifier la compétition entre la réaction et le mélange, seule l'adoption de conditions extrêmes conduit à la mise en évidence de phénomènes réactionnels rapides sensibles aux gradients de pH fonctions de la qualité du mélange.

Conclusions : La variation des conditions de mélange en mode semi fermé, via l'adoption d'un tube plongeant et le suivi des masses durant la coulée, nous a permis de mettre en évidence des processus réactionnels rapides conduisant à une élévation rapide des masses moyennes en poids. Nous avons également pu montrer que le réacteur agité à l'échelle du laboratoire n'est pas l'outil le plus adapté en vue de représenter l'outil industriel : la qualité de mélange assuré dans de tels outils est bien supérieure et ne permet pas de reproduire les phénomènes constatés industriellement. Aussi, les gradients de concentration des réactifs et de pH ne sont pas aussi prononcés qu'à l'échelle industrielle et conduisent finalement à une distribution des polymères semblable en fin de coulée. Nous justifierons ces considérations lors de la discussion et l'analyse des résultats. La mise en œuvre de la réaction dans un outil aux performances bien distinctes peut être une source précieuse d'informations afin de mettre en évidence les processus rapides: c'est ce que nous nous proposons d'aborder.

III.2.1.2 Impact des conditions de mélange en mode continu intensifié

Il est nécessaire de définir, en relation avec le mode semi fermé, les conditions expérimentales conduisant à un essai qualifié de référence afin de comparer les résultats entre les deux structures de procédé. Cet essai consiste à mettre en œuvre les réactifs aux mêmes concentrations, à la même température avec un rapport de débit pris égal au rapport des volumes de réactifs en fin de coulée, c'est-à-dire 2.2.

Le démarrage de l'installation nécessite de prendre une précaution essentielle : l'alimentation en acide dans le mélangeur doit être faite avant celle en silicate de sodium : de cette façon, le silicate rencontre lors de son introduction dans le mélangeur un milieu dont le pH est nul, ce qui assure des processus réactionnels plus lents. Tout démarrage ne respectant pas cette

procédure conduit à la prise en masse immédiate du milieu et au bouchage de l'installation : le pH du silicate de sodium étant de 12, l'introduction d'acide dans le milieu conduit à catalyser la réaction en milieu basique et à une prise en gel instantanée du milieu (cf. données bibliographiques chapitre I).

Les premiers résultats en mode semi fermé ont permis de mettre en évidence des processus réactionnels rapides qui semblent se dérouler dès l'impact du silicate frais à la surface de l'acide chlorhydrique. Si tel est le cas, le prélèvement réalisé à la sortie du micromélangeur, qui assure un temps de passage de l'ordre du centième de seconde, doit contenir une distribution de polymères dont la masse molaire moyenne en poids est élevée.

III.2.1.2.1 Essai de « référence » en mode continu

Le débit de silicate de sodium adopté est de 29 L/h, ce qui impose le débit d'acide chlorhydrique à 13.7 L/h. Les concentrations sont identiques à celles adoptées en réacteur semi fermé lors d'un essai de référence. Un prélèvement est réalisé en sortie du mélangeur et un autre en sortie du réacteur tubulaire, assurant un temps de passage de 200 secondes.

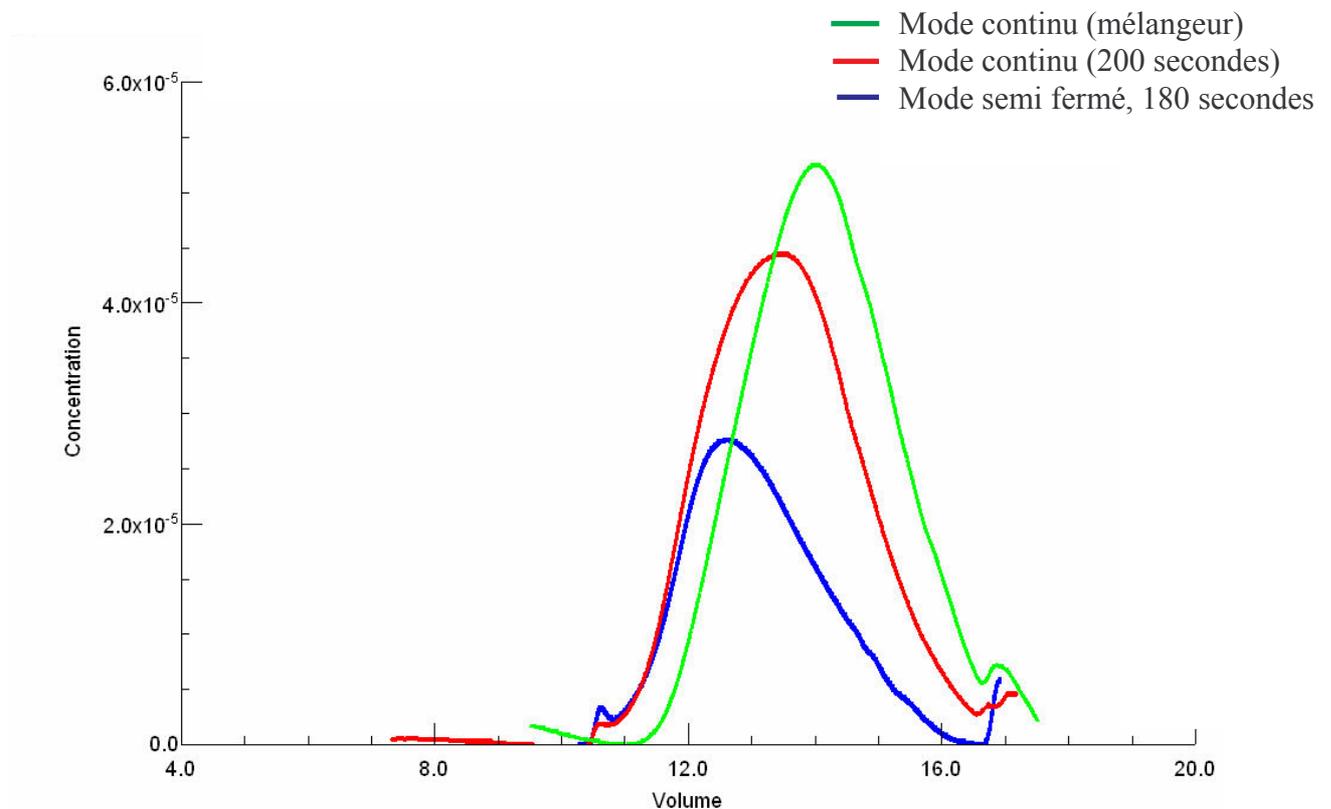


Figure III. 7 : Chromatogrammes des APS en mode continu et semi fermé

Cinq essais de reproductibilité ont été réalisés et ont conduit à une erreur relative de 5 % maximum. L'exploitation des chromatogrammes présentés sur la Figure III. 7 conduit aux caractéristiques suivantes :

- En sortie du mélangeur : $M_w = 9000$ g/mol, $I_p = 1.3$
- Au temps de passage de 200 s, $M_w = 12000$ g/mol, $I_p = 1.4$
- En mode semi fermé, en fin de coulée, $M_w = 13600$ g/mol, $I_p = 1.5$

A la sortie du mélangeur, les masses moyennes sont élevées, ce qui confirme les résultats obtenus en mode semi fermé. Nous pouvons remarquer également que la distribution est plus étroite qu'en mode semi fermé. En mode continu, la polycondensation qui prend place dans le réacteur tubulaire est lente et conduit à une faible élévation des masses, ce que nous avons pu également observer en mode semi fermé lors du suivi des masses durant la coulée. A temps réactionnels identiques entre les modes continu et semi fermé, la distribution est plus étroite et de masse moins élevée en mode continu, résultant probablement du caractère plus sélectif du réacteur tubulaire. Dans cet essai de référence, la caractérisation du mélangeur 114T présentée dans le chapitre II nous permet d'estimer le temps de mélange à 5 ms. Nous allons chercher à modifier ces conditions de mélange de façon à observer un éventuel impact sur la compétition entre réaction et mélange.

III.2.1.2.2 Impact du débit

La qualité du mélange est croissante lorsque le débit total traversant le mélangeur augmente. Etant dans l'impossibilité technique de travailler précisément pour un débit inférieur à 10 L/h, le rapport de débit entre le courant de silicate et d'acide nous impose de travailler avec un débit total supérieur à 30 L/h. Les débits totaux étudiés sont par conséquent égaux à 40, 60, 80 et 120 L/h, le temps de mélange variant de 6 à 1 ms (cf. caractérisation du mélangeur chapitre II et IV).

Les prélèvements sont effectués en sortie du mélangeur. Les masses molaires moyennes en poids obtenues pour les quatre valeurs de débit total, représentée sur la Figure III. 8, sont identiques à l'erreur expérimentale près de 5%. Il en est de même pour l'indice de polydispersité.

Deux hypothèses peuvent permettre d'expliquer ces résultats :

- Le temps de réaction est supérieur au temps de mélange et l'amélioration des conditions de mélange ne modifie pas l'interaction entre les processus.

- Le temps de réaction est inférieur à 1 ms et l'amélioration des conditions de mélange n'est pas suffisamment sensible et n'a pas d'effet.

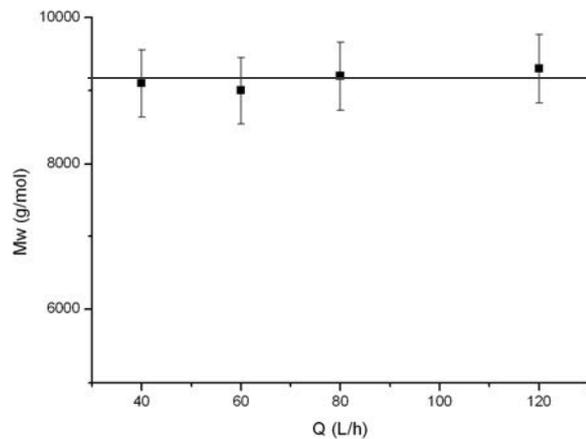


Figure III. 8 : Evolution des masses molaires moyennes en poids à la sortie du mélangeur en fonction du débit total

Conclusions : La variation du temps de mélange dans les deux structures de procédé a permis de mettre en évidence des processus réactionnels rapides conduisant à une élévation importante des masses. En parallèle, une polycondensation lente se déroule que nous caractériserons plus précisément dans la suite de l'étude. Dans les conditions opératoires adoptées, le temps caractéristique de la réaction rapide, t_R , semble être du même ordre de grandeur que le temps de mélange assuré en réacteur semi fermé lors de l'adoption d'un tube plongeant, inférieur à la seconde. Il est cependant délicat d'estimer très précisément ce temps de mélange : les études de caractérisation du micromélange le situe à quelques dizaines de milliseconde. L'interprétation des résultats expérimentaux en mode continu nous permet alors d'encadrer la valeur de ce temps caractéristique de réaction et de définir deux domaines de valeurs possibles pour le jeu de paramètres opératoires étudiés :

- Soit $1 \text{ ms} < t_R < 1 \text{ s}$
- Soit $t_R < 1 \text{ ms}$

Afin de préciser ce domaine et dissocier les effets liés aux processus réactionnels de ceux liés aux processus de mélange, une solution consiste à faire varier la valeur du temps caractéristique de réaction à temps de mélange constant dans les deux structures de procédé. D'une manière générale, bien que nous n'ayons pas de mécanisme réactionnel détaillé, le temps caractéristique de réaction décroît lorsque les concentrations des réactifs augmentent. Nous nous proposons par conséquent de faire varier les concentrations des réactifs. L'étude de

l'impact des concentrations sera également l'occasion de caractériser les sensibilités de la réaction aux effets de dilution, donc aux gradients de concentration et de pH. En effet, que ce soit en mode semi fermé ou continu, le jet de silicate rencontre un milieu acide concentré dans les premiers instants puis, au cours des processus de mélange, subit une phase de dilution. Augmenter les concentrations revient donc à créer des gradients de concentration plus forts, que nous soupçonnons être à l'origine des problèmes industriels mais que nous n'avons pu clairement identifier lors de l'étude en mode semi fermé. Les conditions de mélange assurées ne permettent probablement pas de modifier sensiblement ces phénomènes de dilution et conduisent à un déroulement assez semblable des processus réactionnels.

III.2.1.3 Variation du temps de réaction à temps de mélange constant

La dilution d'une solution de silicate de sodium étant susceptible d'engendrer des phénomènes non maîtrisés (dus à l'équilibre différent des polymères suivant les conditions de dilution), seule la concentration d'acide varie dans un premier temps. Nous ferons varier la concentration de silicate à la suite, après avoir caractérisé le comportement de la réaction au cours de l'étude de l'impact de la concentration d'acide chlorhydrique.

III.2.1.3.1 Etude de l'impact de la concentration en acide

Par rapport aux conditions opératoires définissant l'essai de référence, nous nous proposons de faire varier uniquement la concentration d'acide chlorhydrique, impliquant une variation du rapport molaire de réactif $\frac{SiO_2}{HCl}$ à rapport volumique constant.

▪ Etude en mode continu

Les conditions opératoires, ainsi que les concentrations des solutions de réactifs, sont précisées dans le Tableau III. 3.

Q_{HCl} (L/h)	$Q_{Silicate}$ (L/h)	[SiO ₂] avant mélange	[SiO ₂] après mélange	[HCl] avant mélange	[HCl] après mélange
13.7	29	2.39	1.64	3.96	1.27
(*) 13.7	29	2.39	1.64	5.75	1.84
13.7	29	2.39	1.64	6.37	2.04
13.7	29	2.39	1.64	8.6	2.76

Tableau III. 3 : Conditions expérimentales des essais réalisés à temps de mélange constant – (*) essai de référence défini dans le paragraphe II.1.2.1

Un échantillonnage est réalisé en sortie du mélangeur et des prélèvements sont réalisés le long du réacteur tubulaire correspondant aux temps de passage de 94 et 198 secondes. L'évolution des masses molaires moyennes en poids en fonction de la concentration en acide chlorhydrique et du temps de passage est présentée sur les figures III.9 et III.10.

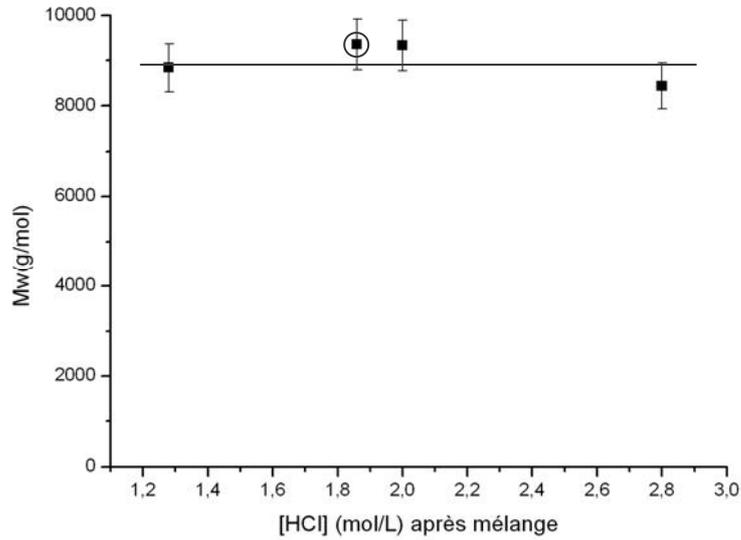


Figure III. 9 : Evolution des masses molaires moyennes en poids en fonction de la concentration d'acide chlorhydrique après mélange à la sortie du mélangeur (mode continu), le temps de passage étant inférieur à la seconde – Le point encerclé correspond à l'essai de référence.

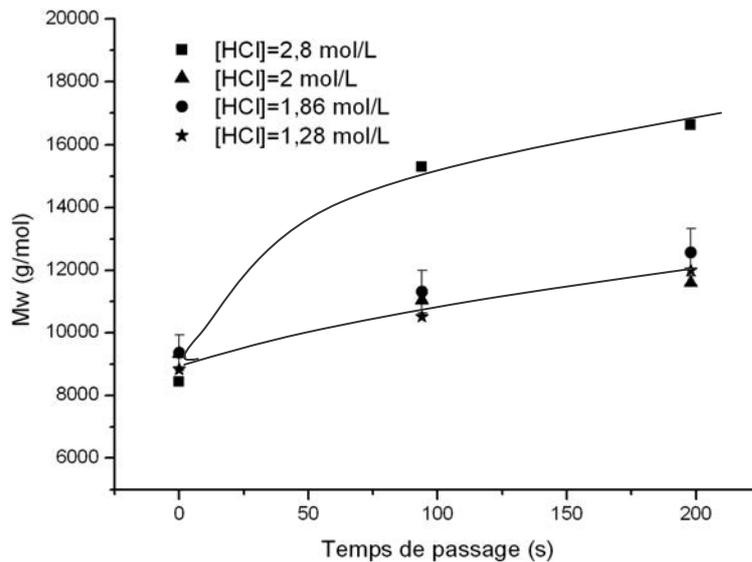


Figure III. 10 : Evolution des masses molaires moyennes en poids en fonction du temps de passage pour différentes concentrations d'acide chlorhydrique (mode continu).

A la sortie du mélangeur, quelque soit la concentration d'acide adoptée, les masses et distributions des APS sont identiques conduisant à un indice de polydispersité de 1.3. Puis, l'évolution des masses est lente au cours du temps, ce que nous observons sur la Figure III. 10, excepté pour la plus forte concentration d'acide (2.6 mol/L) qui conduit à une croissance plus marquée. L'augmentation de la concentration en acide ne modifie pas le déroulement des phénomènes rapides (les masses mesurées sont quasi constantes en sortie du mélangeur) mais semble catalyser plus fortement la polycondensation qui prend place ensuite pour une concentration d'acide chlorhydrique supérieure à 2 mol/L. La bonne maîtrise des phénomènes rapides malgré la diminution du temps caractéristique de réaction laisse penser que le temps caractéristique des processus rapides est supérieur à cinq millisecondes, correspondant au temps de mélange assuré par le mélangeur 114 T pour les débits adoptés. Ces conditions d'acidité vont-elles avoir un impact en mode semi fermé ?

▪ Etude en mode semi fermé

Toutes choses étant égales par ailleurs à celles d'un essai de référence, y compris le rapport de volumes des réactifs introduit, nous faisons varier la concentration de l'acide introduit en pied de cuve dans les mêmes proportions qu'en mode continu. Le prélèvement du milieu réactionnel est réalisé en fin de coulée. La Figure III. 11 représente l'évolution des masses moyennes en poids en fonction de la concentration d'acide chlorhydrique calculée en fin de coulée.

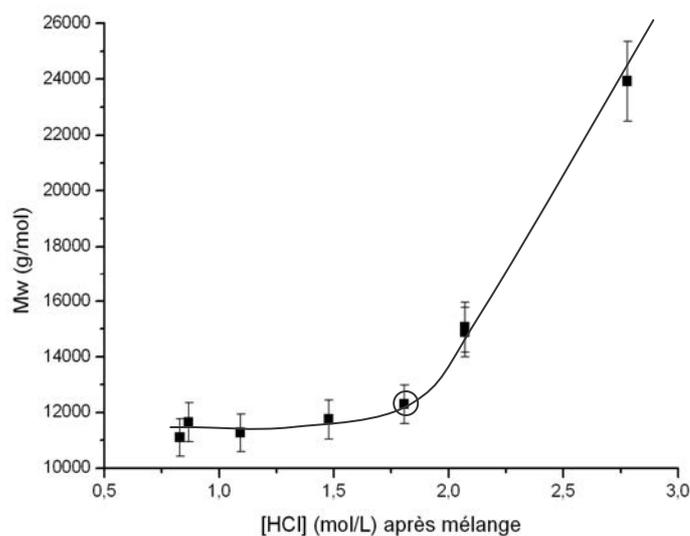


Figure III. 11 : Evolution des masses en fonction de la concentration en acide chlorhydrique calculée en fin de coulée (semi fermé) – Le point encerclé correspond à l'essai de référence.

Nous pouvons observer que les masses n'évoluent quasiment pas pour une concentration d'acide inférieure à 1.8 mol/L. Au-delà de cette concentration, les masses sont nettement plus élevées et présentent une évolution très rapide. Le comportement est par conséquent bien différent du mode continu, ce qu'illustre la Figure III. 12.

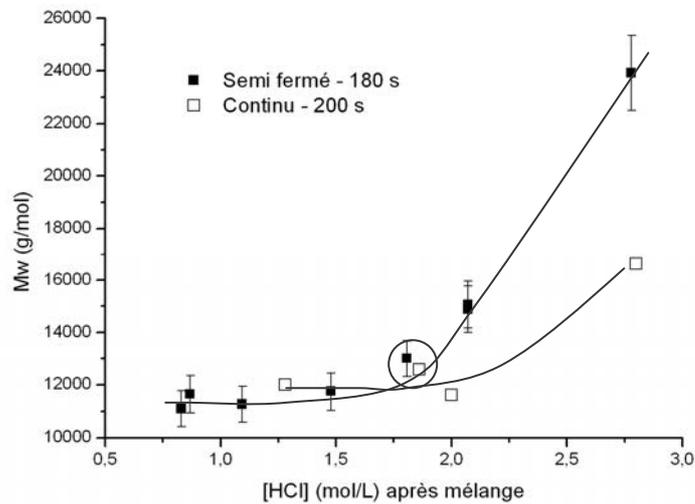


Figure III. 12 : Comparaison de l'évolution des masses moyennes en poids en fonction de la concentration d'acide chlorhydrique après mélange dans les deux structures de procédé à temps réactionnel équivalents– Le point encerclé correspond à l'essai de référence.

Les masses sont assez similaires à celles mesurées en continu pour des concentrations en acide inférieures à 1.8 mol/L, le déroulement des phénomènes rapides semble par conséquent bien reproduit en mode semi fermé dans ces conditions. Pour des concentrations supérieures, les masses mesurées en semi fermé sont nettement supérieures et présentent une évolution plus soutenue qu'en mode continu. Nous avons pu observer en mode continu que la polycondensation lente est peu affectée par une augmentation de la concentration d'acide chlorhydrique. Elle n'est par conséquent pas responsable de la différence d'évolution des masses que l'on observe entre les deux modes de procédé sur la Figure III. 12 pour une concentration d'acide chlorhydrique supérieure à deux.

Cette différence est due aux conditions de mélange qui ne sont pas suffisamment bonnes en mode semi fermé pour contrôler les processus réactionnels rapides. En effet, nous avons montré en mode continu que la mise en contact instantanée de la solution de silicate de sodium avec une solution d'acide chlorhydrique fortement concentrée (8.5 mol/L avant mélange, soit 2.76 mol/L après mélange) conduit à la même distribution en sortie du mélangeur que pour des concentrations plus faibles. Or durant la coulée, le jet de silicate

rencontre un milieu réactionnel dont la concentration d'acide est décroissante au cours du temps, contrairement au mode continu, ce qui devrait permettre une meilleure maîtrise des phénomènes en mode semi fermé, le temps de réaction instantanée étant croissant dans ces conditions.

Si l'on représente l'évolution des masses en mode semi fermé en fonction de la concentration initiale d'acide chlorhydrique (cf. Figure III. 13), nous obtenons une figure identique à la Figure III. 11 avec un domaine de concentration d'acide translaté. Cette figure permet de comprendre pourquoi durant la coulée, les masses molaires moyennes en poids sont égales à celles en fin de coulée au cours d'un essai de référence (cf. Figure III. 6).

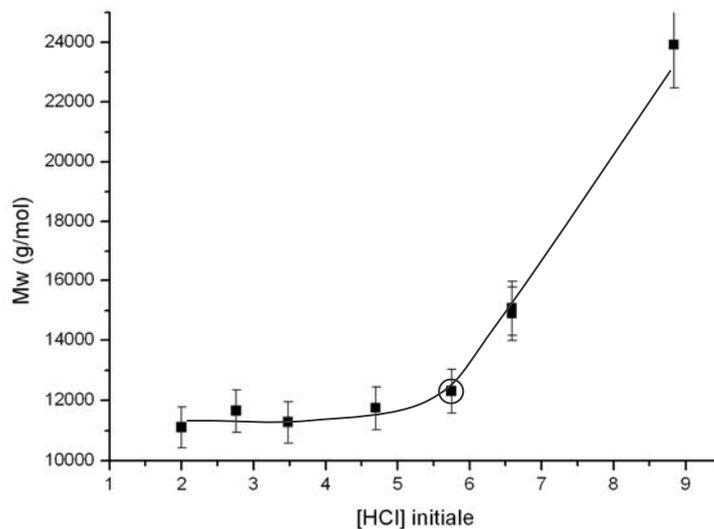


Figure III. 13 : Evolution des masses moyennes en poids en fonction de la concentration initiale de la solution d'acide chlorhydrique introduit en pied de cuve- Le point encerclé correspond à l'essai de référence.

Durant l'ensemble de la coulée, le jet de silicate rencontre un milieu dont la concentration en acide chlorhydrique varie de 5.75 à 1.8 mol/L, ce qui situe l'évolution des masses sur le palier. Si l'on augmente la concentration initiale d'acide, alors les masses formées durant la coulée ne sont plus « constantes » ni égales à celles en fin de coulée. Ceci implique par conséquent que lorsque la concentration initiale d'acide est plus élevée que celle de référence, les masses formées sont très grandes aux premiers instants et plus élevées que celles que nous mesurons en fin de coulée, représentée sur la Figure III. 13, qui sont une moyenne des distributions instantanées sur l'ensemble de la coulée. Cette explication permet également de justifier les forts indices de polydispersité mesurés pour les plus fortes concentrations d'acide,

proches de deux, qui décroissent en fonction de la concentration d'acide chlorhydrique et sont égaux à 1.5 pour une concentration initiale d'acide inférieure à celle de référence.

Ces résultats renforcent le fait que les processus de mélange ont un impact important qui ne transparait pas en mode continu qui offre de bonnes performances par rapport aux processus réactionnels mis en jeu.

L'étude de l'impact de la concentration en acide chlorhydrique a également été l'occasion de mettre en évidence le changement de mécanisme réactionnel en fonction du pH. En effet, lorsque nous avons adopté une concentration initiale d'acide chlorhydrique égale à deux mol/L, le milieu réactionnel a pris en masse au bout de deux minutes et trente secondes de coulée, qui correspond à une concentration en acide dans le milieu réactionnel égale à 0.72 mol/L. Cet essai a été reproduit trois fois et a conduit aux mêmes phénomènes pour un même temps. Nous avons alors réalisé un prélèvement du milieu réactionnel quinze secondes avant la prise en masse et mesuré le pH du milieu, égal à 1.8. Iler (1979) propose la valeur de pH égal à deux pour distinguer les deux types de composés ioniques réactionnels, Si^+OH_2 pour $\text{pH} < 2$ et SiO^- pour $\text{pH} > 2$, tout en précisant que la réaction est bien plus rapide pour des pH supérieurs à 2. Cette valeur semble être en accord avec les faits expérimentaux constatés puisqu'une fois les protons consommés par la réaction de neutralisation des ions sodium, le pH augmente de façon considérable, le silicate ayant un pH de 12.

Pour les mêmes conditions de mélange, observe-t-on un impact de la concentration de la solution de silicate de sodium à concentration d'acide chlorhydrique fixée ?

III.2.1.3.2 Etude de l'impact de la concentration du silicate de sodium

Toutes choses étant égales par ailleurs, y compris le rapport des volumes de réactifs mis en présence, nous nous proposons de ne faire varier que la concentration de la solution de silicate de sodium.

▪ Etude en mode continu

Les débits adoptés sont identiques à ceux de l'étude de l'impact de la concentration d'acide chlorhydrique, à savoir 13.7 L/h et 29 L/h pour les débits d'acide et de silicate respectivement.

Les conditions opératoires sont résumées dans le Tableau III. 4:

[SiO ₂] en mol/L initiale	[SiO ₂] mol/L après mélange	Q _{SiO₂} en L/h	[HCl] en mol/L initiale	Q _{HCl} en L/h
0,8	0.53	29	5,75	13,7
1,2	0.79	29	5,75	13,7
1,8	1.2	29	5,75	13,7
(*) 2,4	1.64	29	5,75	13,7
2,8	1.85	29	5,75	13,7
3,2	2.12	29	5,75	13,7
3,6	2.38	29	5,75	13,7

Tableau III. 4 : Conditions opératoires pour l'étude de l'influence de la concentration en silicate de sodium en mode continu – (*) essai de référence

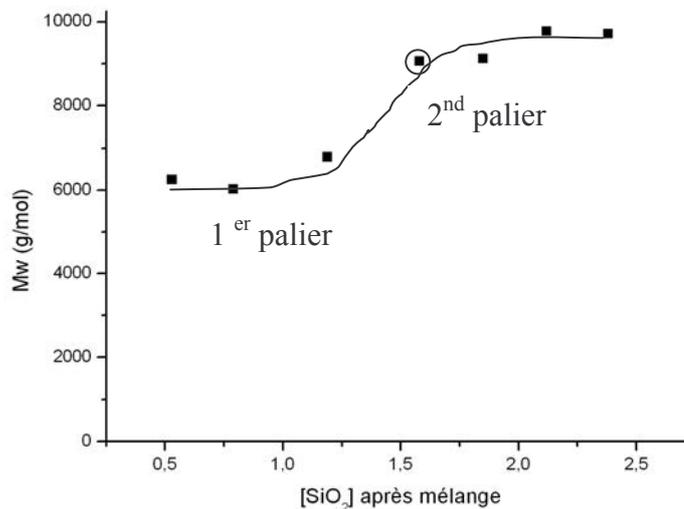


Figure III. 14 : Evolution des masses à la sortie du mélangeur en fonction de la concentration de la solution de silicate de sodium après mélange (continu) – Le point encerclé correspond à l'essai de référence.

Nous observons une évolution croissante des masses, marquée par deux paliers, lorsque la concentration de silicate augmente. Comment expliquer l'évolution des masses pour une concentration comprise entre 1.2 et 1.6 mol/L ? Elle est probablement engendrée par une modification de la structure du silicate due à son taux de dilution. En effet, les concentrations massiques des solutions initiales de silicate de sodium pour ces deux concentrations sont comprises entre 100 g/L à 143 g/L, domaine qui correspond à une instabilité des polymères de silicate de sodium selon Chevallier (1980). Ce dernier définit par ailleurs un domaine d'instabilité du silicate de sodium plus large et propose les valeurs limites de 100 à 200 g/L. C'est ainsi que l'on peut raisonnablement attribuer l'existence de ces deux paliers à une

structure différente du silicate mis en œuvre. Sur ces deux paliers, nous obtenons des APS avec des masses constantes ce qui tend à montrer que le mélangeur assure un mélange suffisamment rapide et que la concentration de silicate de sodium n'influe donc pas sur les processus réactionnels rapides.

Nous avons représenté, Figure III. 15, l'évolution des masses en fonction du temps de passage pour chacun des essais. Nous retrouvons la tendance marquée de la Figure III. 14, avec deux groupes de résultats, l'un pour une concentration en groupement SiO_2 inférieure à 1.2 mol/L et l'autre pour une concentration supérieure à 1.6 mol/L qui montrent la réactivité différente du silicate. L'évolution au cours du temps des masses molaires moyenne en poids des APS ne présente pas de sensibilité particulière en fonction de la concentration de la solution de silicate de sodium dans les conditions de l'étude.

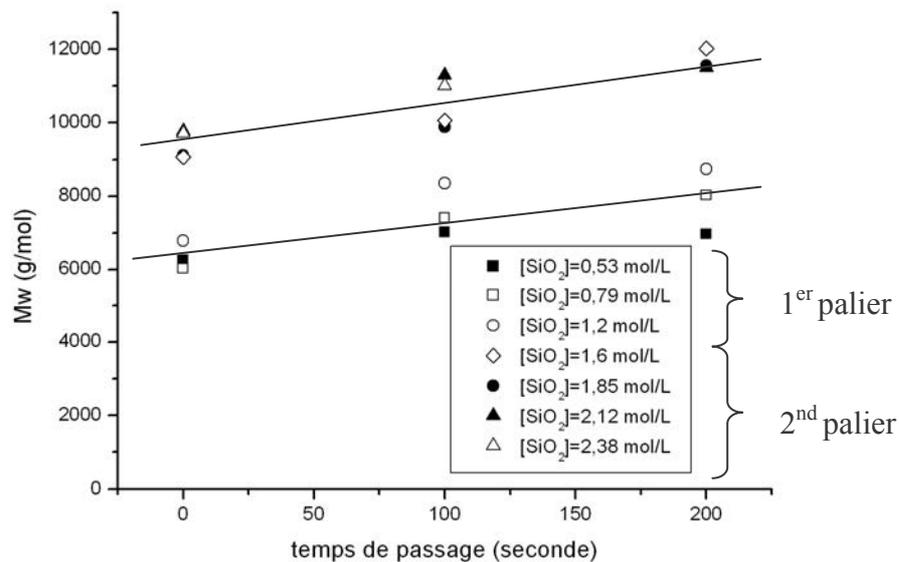


Figure III. 15 : Evolution des masses molaires moyennes en poids en fonction du temps de passage à différentes concentrations de silicate de sodium calculées après mélange.

Quelque soit la concentration initiale de silicate adoptée, l'évolution temporelle des masses molaires moyennes en poids dans le temps après la sortie du micromélangeur est très lente, linéaire et identique. Bien que la modification de la structure du silicate semble pouvoir expliquer la différence d'élévation de masse observée à la sortie du micromélangeur (Figure III. 14), elle n'affecte pas le comportement de la polycondensation lente qui se déroule par la suite.

▪ Etude en mode semi fermé

Toutes choses étant égales par ailleurs à celles d'un essai de référence, nous avons fait varier la concentration de la solution de silicate de sodium coulée dans le ciel du réacteur dans les mêmes proportions qu'en mode continu. Le prélèvement du milieu réactionnel est réalisé en fin de coulée.

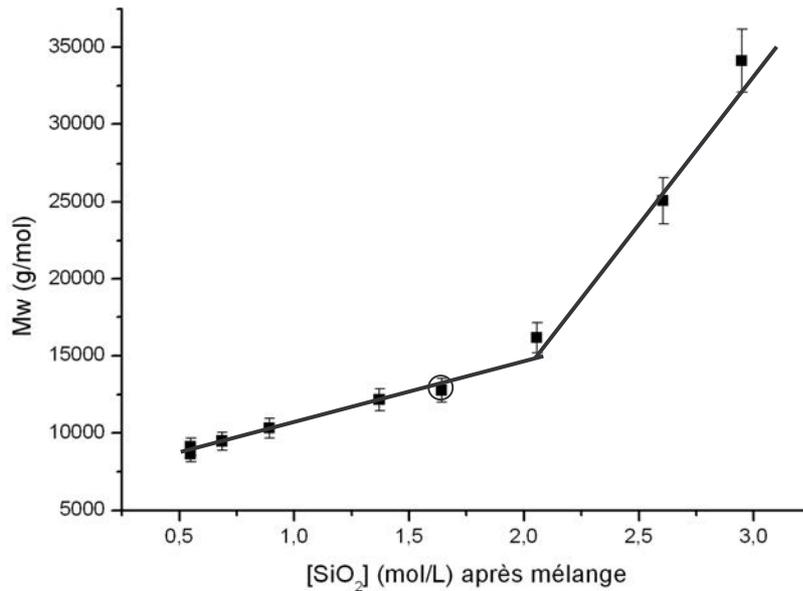


Figure III. 16 : Evolution des masses molaires moyennes en poids en fonction de la concentration en groupement SiO₂ après mélange (semi fermé) – Le point encerclé correspond à l'essai de référence.

Nous pouvons observer deux phases de croissance dans l'évolution des masses molaires moyennes en poids en fonction de la concentration en SiO₂. Une première phase de croissance lente et linéaire jusqu'à une concentration égale à 2 mol/L (élévation de la masse moyenne en poids de 70%), puis une phase de croissance plus soutenue pour des rapports molaires plus importants. Le déroulement de la réaction est donc sensible à la concentration en silicate alors qu'il ne l'est pas en mode continu et nous pouvons noter que les masses sont très différentes à forte concentration de silicate. Sur la Figure III. 17, nous avons comparé les masses obtenues dans les deux structures de procédé pour différentes valeurs de concentration de silicate.

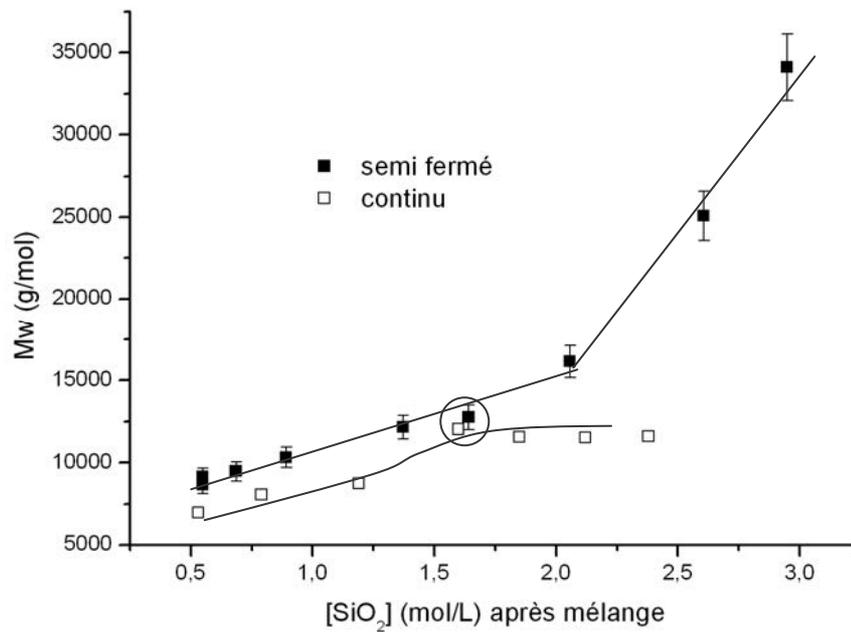


Figure III. 17 : Comparaison de l'évolution des masses moyennes en poids en fonction de la concentration de silicate de sodium après mélange dans les deux structures de procédé à temps réactionnel équivalents (~180s) – Le point encerclé correspond à l'essai de référence.

Nous pouvons observer que l'évolution des masses dans les deux configurations est identique pour des concentrations inférieures à celle de référence (1.6 mol/L), ce qui laisse penser la réaction s'y déroule de la même façon, la variation du temps de réaction n'étant pas assez conséquente pour modifier sensiblement la compétition entre le mélange et la réaction. Pour des concentrations supérieures, nous pouvons remarquer une différence importante dans l'évolution des masses. Le réacteur semi fermé n'assure pas une qualité de mélange suffisante au regard de la concentration en silicate pour permettre de contrôler les masses des APS synthétisés. Les gradients de pH et de concentration conduisent à une évolution différente des processus réactionnels qui sont intimement liés au mélange des réactifs. Ces processus sont mieux contrôlés dans le micromélangeur.

Conclusions : Nous avons pu mettre en évidence, via la variation des conditions de mélange, l'existence de processus réactionnels rapides qui conduisent à un déroulement différent de la réaction en fonction de la qualité de mélange. Ils se manifestent par une augmentation importante des masses moyennes en poids qui suivant les concentrations des réactifs adoptées, peuvent conduire à un produit de forte masse et polydispersé en mode semi fermé. Le temps caractéristique de réaction de ces processus, dans des conditions proches de celles

d'un essai de référence, est estimé à quelques dizaines de millisecondes. En parallèle se déroule une polycondensation lente, catalysée par une forte concentration d'acide chlorhydrique. Nous avons pu constater un déroulement différent de la polycondensation en fonction du pH, qui engendre une prise en masse du milieu réactionnel lorsque ce dernier est supérieur à deux, en accord avec les données bibliographiques.

L'étude de l'impact de la concentration des réactifs, qui a permis de mieux cerner les aspects réactionnels, a été réalisée en faisant varier les conditions de mélange indépendamment des conditions de concentrations des réactifs et inversement : on a conservé le même rapport de volume de réactifs et en ne faisant varier la concentration de silicate qu'à concentration d'acide chlorhydrique constante et inversement. Afin d'approfondir la caractérisation de la réaction, il conviendrait de faire une étude plus exhaustive en explorant plus largement le domaine de valeurs des concentrations de réactifs. De plus, en vue d'identifier les origines des difficultés rencontrées à l'échelle industrielle, éventuellement engendrées par d'autres processus que le mélange, il est intéressant d'entreprendre l'étude de l'impact de la température et du temps de réaction total. En effet, à l'échelle industrielle, un abaissement de la température initiale de mise en contact des réactifs semble bénéfique pour la conduite de la réaction alors qu'un retard dans l'enchaînement des étapes du procédé après la réaction de polymérisation conduit à des lots non conformes, suite à la formation de zones de gel dans le réacteur. Nous nous proposons par conséquent de réaliser cette étude complémentaire.

III.2.2 Etude complémentaire de la réaction de polymérisation

Nous nous proposons dans un premier temps de compléter l'étude de l'influence de la concentration des réactifs.

III.2.2.1 Impact de la concentration des réactifs

Dans le cadre de la mise en évidence des processus rapides, nous avons caractérisé le comportement de la réaction en faisant varier les concentrations des réactifs à temps de mélange fixé. Nous nous proposons de compléter cette caractérisation en n'imposant plus de contraintes sur les conditions hydrodynamiques.

- **Etude en mode continu**

Les conditions expérimentales des essais complémentaires sont précisées dans le Tableau III.5 :

[SiO ₂] mol/L initiale	[SiO ₂] mol/L après mélange	[HCl] mol/L initiale	[HCl] mol/L après mélange	Débit silicate L/h	Débit HCl en L/h
0,8	0.69	5,75	0.8	88,6	13,7
1,2	0.97	5,75	1.14	58	13,7
1,8	1.33	5,75	1.55	39	13,7
2,4	1.6	5,75	1.92	26,9	13,7
3	1.90	5,75	2.19	23,6	13,7
3,6	2.12	5,75	2.46	19,6	13,7
3,9	2.22	5,75	2.57	18,2	13,7
4,2	2.31	5,75	2.68	16,9	13,7
4.8	2.48	5.75	2.88	14.7	13.7
2.4	1.41	3.96	1.62	19.7	13.7
2.4	1.61	5.75	1.86	28.6	13.7
2.4	1.67	6.37	1.92	31.7	13.7
2.4	1.81	8.6	2.08	42.8	13.7

Tableau III. 5 : Conditions expérimentales des essais complémentaires

L'évolution des masses à la sortie du mélangeur en fonction des concentrations des réactifs est présentée sur les figures III.18 et III.19. Nous avons différencié les points obtenus avec une solution de silicate dont la concentration initiale est différente de celle de référence, ce qui est susceptible de modifier les équilibres des polymères initiaux.

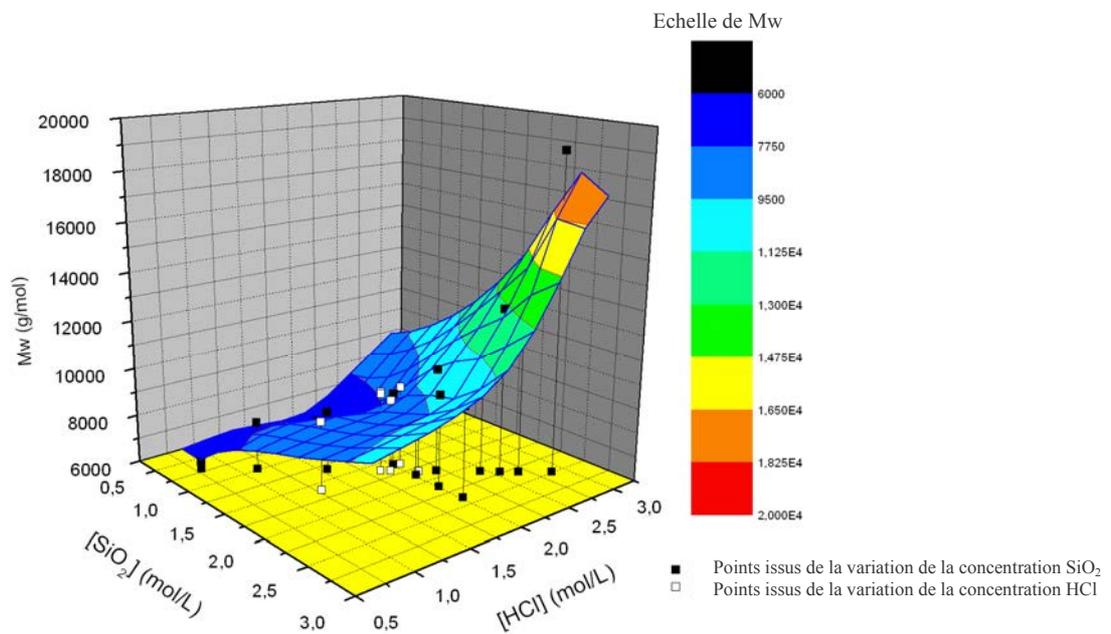


Figure III. 18 : Variation des masses en fonction de la concentration en acide et silicate après mélange à la sortie du micromélangeur (continu).

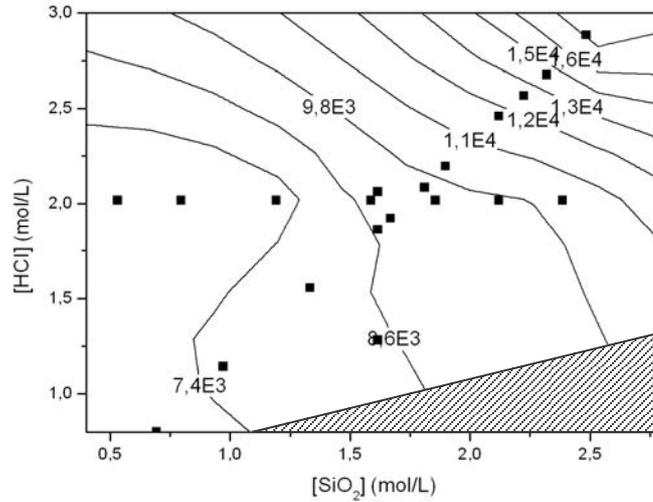


Figure III. 19 : Carte iso-masse -Ensemble des points expérimentaux en sortie du mélangeur-La zone hachurée correspond à la prise en masse instantanée du milieu

A la sortie du mélangeur, l'effet catalytique de l'acide chlorhydrique se manifeste sensiblement lorsque la concentration en groupement SiO_2 est élevée ($[\text{SiO}_2] > 2 \text{ mol/L}$). Pour des concentrations en silicate plus faibles, l'effet catalytique de l'acide chlorhydrique est beaucoup plus atténué et il faut adopter des concentrations élevées ($[\text{H}^+] > 2 \text{ mol/L}$) pour observer un léger impact sur le déroulement des processus réactionnels rapides, conduisant à une élévation des masses.

L'évolution des masses au bout d'un temps de passage d'environ 180 secondes est représentée sur la Figure III. 20. La forme de la nappe ainsi construite est identique à celle déterminée à la sortie du mélangeur. Pour les concentrations en silicate initiales inférieures à 2.31 mol/L après mélange, le déroulement de la polycondensation lente dans le temps semble identique quelque soit la concentration de silicate adoptée et l'évolution des masses moyennes en poids est faible avec le temps de passage. Dans le cas de concentrations supérieures, la vitesse de polycondensation semble être plus élevée, ce qui est probablement engendré par les fortes concentrations d'acide chlorhydrique. L'impact de la concentration d'acide chlorhydrique est plus important sur la vitesse des processus réactionnels lents que celui de la concentration de silicate.

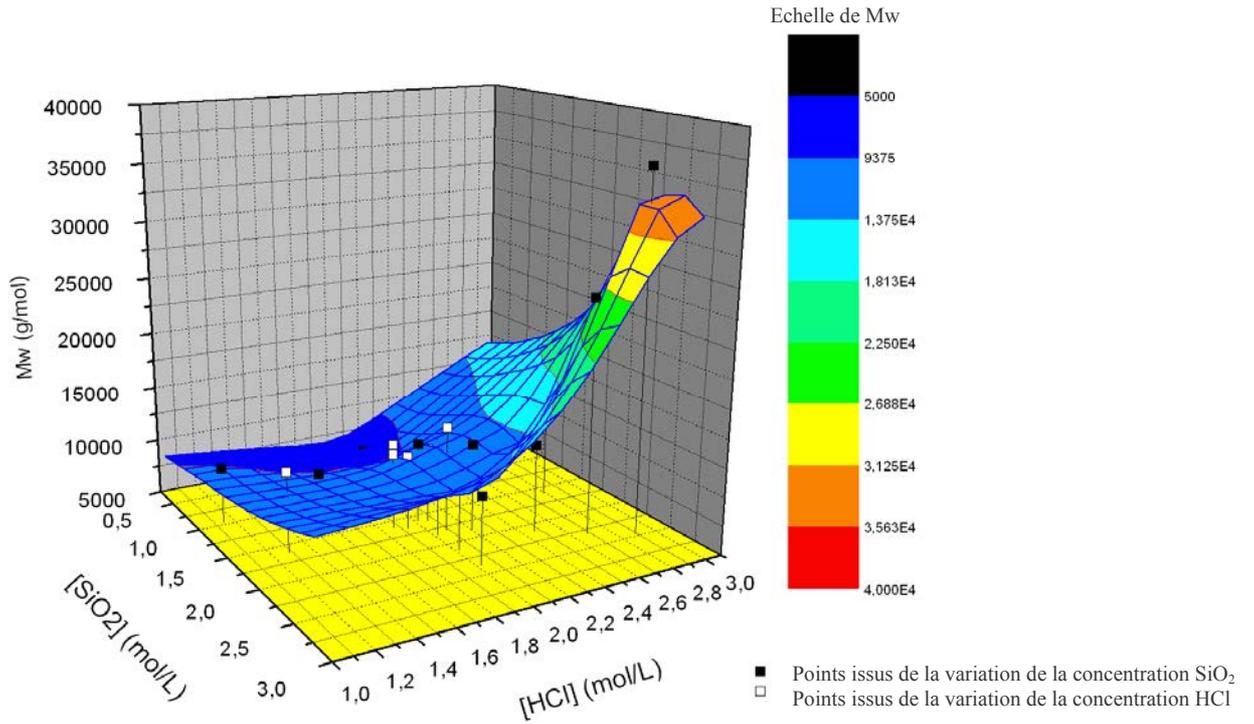


Figure III. 20 : Variation des masses en fonction de la concentration en acide et silicate après mélange pour un temps de passage d'environ 180 secondes- Ensemble des points expérimentaux (carrés blancs : points issus de la variation de la concentration en HCl)

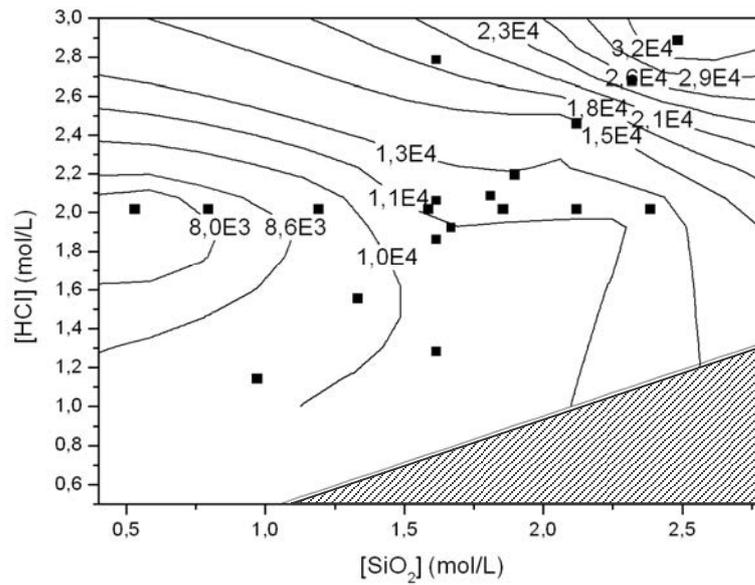


Figure III. 21 : Carte iso-masse -Ensemble des points expérimentaux, $t = 180\text{s}$, mode continu

La zone hachurée correspond à des conditions opératoires conduisant à la prise en masse du milieu due aux conditions de pH (proche de deux).

La détermination de ces nappes est intéressante en vue de fixer les conditions opératoires conduisant à des APS possédant une masse cible. Elle montre également qu'il est possible de produire des APS quasi-identiques au mode semi fermé, que ce soit en sortie du mélangeur ou au bout d'un certain temps de passage. Elles permettront d'établir l'impact de la structure du procédé de synthèse lorsque que celle-ci sera établie en mode semi-fermé.

▪ **Etude en mode semi fermé**

Les conditions expérimentales des essais supplémentaires ont consisté à faire varier les concentrations des réactifs ainsi que les volumes mis en présence, toutes autres paramètres étant par ailleurs égales aux conditions d'un essai de référence. L'évolution des masses en fonction du jeu de concentration de réactifs est présentée sur la Figure III. 22. Nous avons également différencié les points obtenus lorsque la concentration initiale de la solution de silicate de sodium est différente de celle de référence.

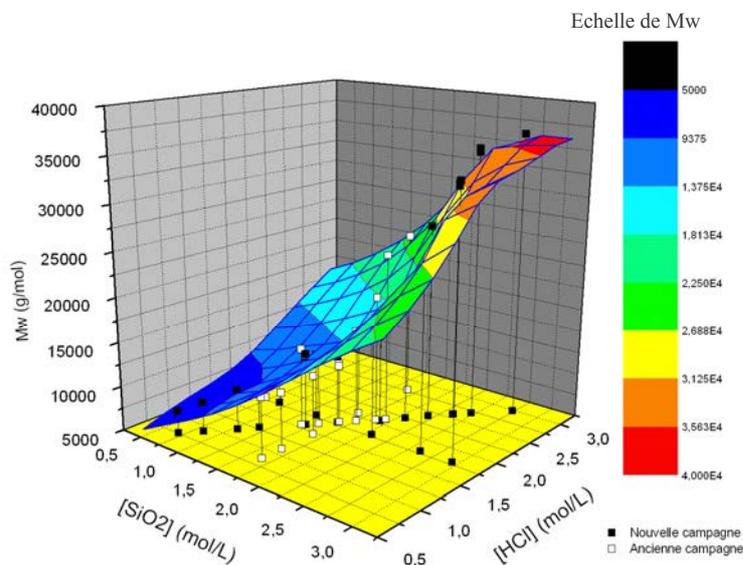


Figure III. 22 : Ensemble des points expérimentaux dans la configuration semi fermée : nappe calculée à partir des points issus de la variation de la concentration en silicate

En accord avec les résultats du mode continu, l'effet catalytique de l'acide chlorhydrique est d'autant plus fort que la concentration en silicate est forte, la réaction semble être autoaccélérée aux fortes concentrations de silicate et d'acide chlorhydrique. A concentration d'acide fixé, l'impact d'une variation de la concentration en silicate de sodium semble cependant plus prononcé qu'en mode continu.

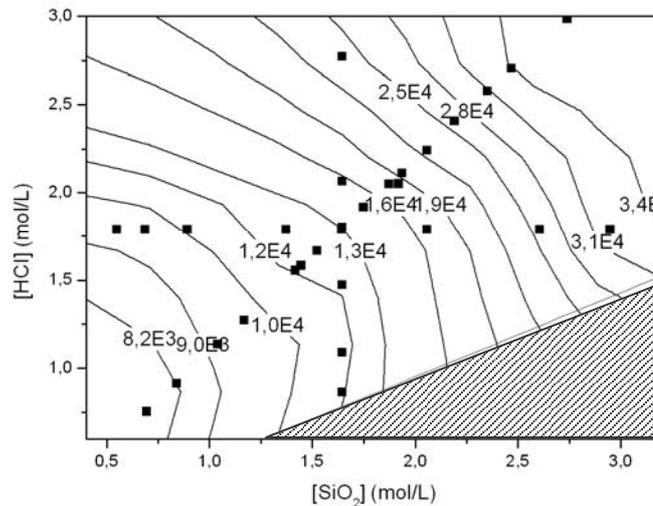


Figure III. 23 : Carte iso-masse regroupant l'ensemble des points expérimentaux en mode semi fermé. La zone hachurée est une zone correspondant à la prise en masse immédiate du milieu.

La détermination des masses en fonction de différents jeux de concentrations de réactifs, dans les deux modes de procédé et dans un large domaine d'étude, permet de construire deux nappes qui constituent des outils prédictifs en vue de définir les conditions opératoires pour obtenir des masses souhaitées. Ces nappes seront également le support de l'étude de l'impact du procédé.

Elles ont été déterminées à 20°C, condition de référence pour l'essai industriel. Or, il s'avère qu'à cette échelle, un abaissement de la température est bénéfique pour la conduite de la réaction. Quel est l'impact de ce paramètre ?

III.2.2.2 Impact de la température de mise en contact des réactifs

A priori, la température est susceptible d'intervenir dans la constante de la loi cinétique. Si l'on adopte une loi de type Arrhenius et une énergie d'activation moyenne de 40 kJ/mol, valeur proposée par Penner (1946), un abaissement de 10°C de la température conduit à diminuer la constante cinétique d'un facteur 2 environ et par conséquent multiplier d'autant le

temps caractéristique de réaction. Au cours de l'étude réalisée précédemment, nous avons pu estimer ce temps caractéristique de réaction à quelques dizaines de millisecondes et montrer que des variations du nombre de Damkhöler dans ces proportions n'ont pas de conséquences sur les phénomènes rapides, que ce soit en mode continu ou semi fermé. Il apparaît par conséquent peu probable que ce paramètre ait un impact important sur les processus réactionnels rapides lorsque la température du milieu moyen est changée de 10 à 20 °C. Peut être modifie-t-il les équilibres ioniques des polymères ? C'est que nous nous proposons de vérifier.

▪ Etude en mode continu

Nous réalisons des essais dans les conditions de références en ne faisant varier que la température de mise en contact des réactifs, identique pour les deux réactifs. Deux prélèvements sont effectués, l'un en sortie du mélangeur et l'autre après un temps de passage de 94 secondes dans le réacteur tubulaire, également thermostaté à la même température.

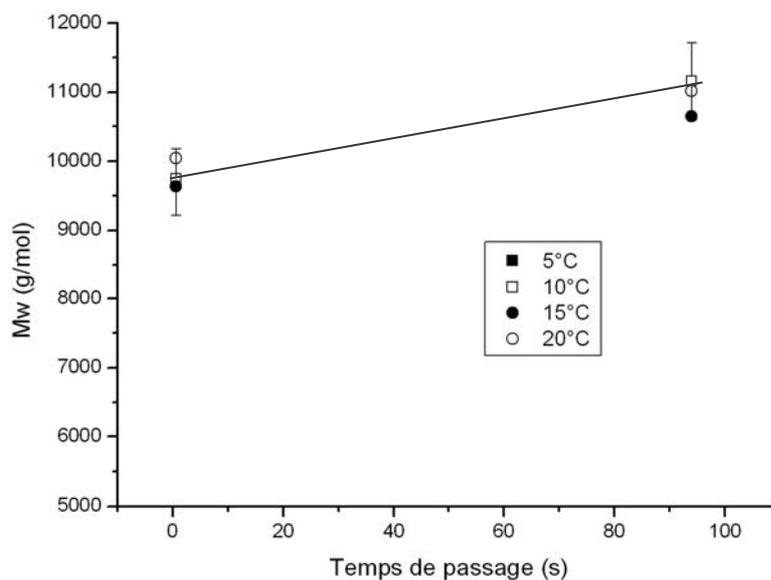


Figure III. 24 : Evolution des masses molaires moyennes en poids en fonction de la température de mise en contact des réactifs à différents temps de passage (continu)

A l'erreur expérimentale près (5%), il n'y a pas d'impact de la température sur les processus réactionnels rapides et lents. Les masses moyennes en poids en sortie du mélangeur, caractéristiques des processus rapides, sont identiques et il en est de même pour celles à t=94 secondes (processus lents). Nous retrouvons en sortie du mélangeur une élévation de température de 8°C, que l'on explique en prenant en compte le dégagement de chaleur

résultant de la dilution de l'acide chlorhydrique. Une diminution de la température de 7 °C est observée en sortie de la première rangée de spires du réacteur tubulaire, en accord avec la résolution des équations d'un simple transfert thermique le long d'un tube : la réaction de polycondensation est très peu exothermique.

▪ Etude en mode semi fermé

Nous procédons de la même manière qu'en mode continu et effectuons un prélèvement en fin de coulée.

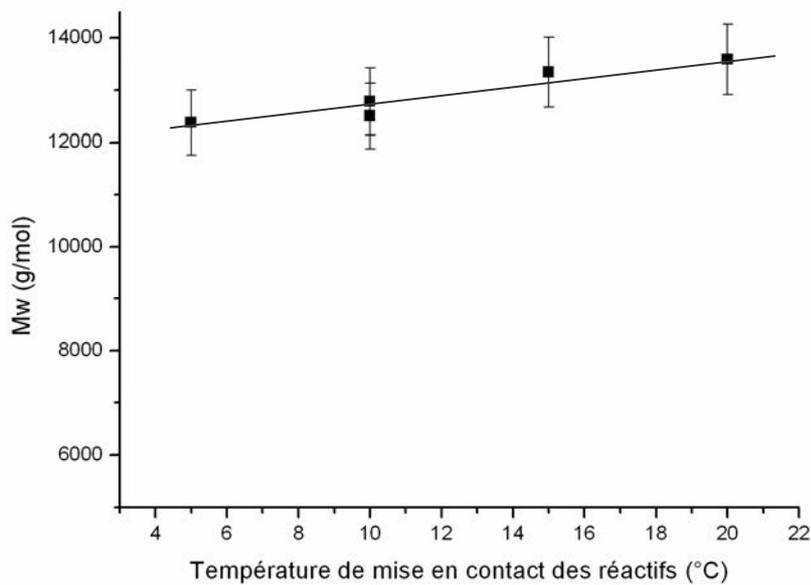


Figure III. 25 : Evolution des masses molaires moyennes en poids en fonction de la température de mise en contact des réactifs (semi fermé)

D'une façon similaire au mode continu, la température ne modifie pas sensiblement le déroulement de la polycondensation, une élévation de 7°C est observée en fin de coulée, correspondant au dégagement de la chaleur de dilution de l'acide chlorhydrique. En effet, le réacteur semi fermé fonctionne pratiquement en régime adiabatique, le temps caractéristique de transfert de chaleur à la paroi avoisinant 150 secondes.

Il est alors délicat d'expliquer la tendance observée à l'échelle industrielle mais il est probable que les gradients thermiques environnant le panache soient plus élevés à cette échelle, ce qui localement peut conduire à des températures bien supérieures à 20°C et ainsi modifier le déroulement de la réaction.

Considérons désormais la sensibilité de la réaction au temps de mise œuvre réactionnelle. Suivant les circonstances, la conduite industrielle, qui consiste en une succession de coulées, donne lieu à des retards dans l'enchaînement des étapes. Un retard de quelques minutes peut avoir de graves incidences sur le lot produit (le milieu peut prendre partiellement en gel). Il est alors intéressant de déterminer dans quelles mesures ces retards peuvent avoir des conséquences sur les APS synthétisés.

III.2.2.3 Evolution de la polycondensation dans le temps

Nous nous plaçons dans les conditions d'un essai de référence en mode semi fermé (temps de coulée égal à trois minutes) et effectuons plusieurs prélèvements au cours du temps. Le milieu est laissé sous agitation durant tout l'essai. Deux essais sont réalisés afin de compléter les prises d'échantillonnage pour les temps manquant, ce qui permet aussi de vérifier la reproductibilité des résultats.

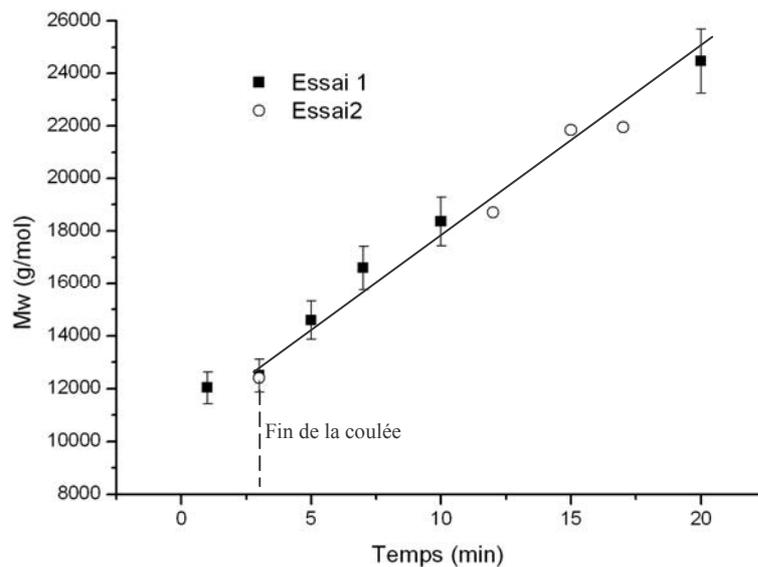


Figure III. 26 : Evolution des masses molaires moyennes en poids en fonction du temps (semi fermé).

Une fois la coulée réalisée, l'évolution des masses est linéaire et lente en fonction du temps. Il faut dix sept minutes après la coulée pour doubler la valeur des masses moyennes en poids. Un retard de quatre minutes pour couler l'isopropanol, qui doit suivre la coulée de silicate de sodium, engendre une augmentation de 20 % des masses molaires moyennes en poids des APS, ce qui n'est à priori pas très conséquent. Par ailleurs, le milieu reste homogène plusieurs heures après la coulée, un prélèvement réalisé au bout de deux heures de réaction est

caractérisé par de fortes masses mais ne pose aucune difficulté lors de la filtration de l'échantillon. On ne note pas de problèmes particuliers dans le réacteur de laboratoire, ce qui montre une nouvelle fois que le réacteur de laboratoire est mal adapté pour représenter les conditions de mise en œuvre de la réaction dans l'outil industriel.

L'indice de polydispersité de la distribution est constant en fin de coulée durant quelques minutes puis augmente jusqu'à une valeur proche de deux. Cette évolution renseigne sur les mécanismes de polymérisation mis en œuvre que nous aborderons dans le paragraphe suivant.

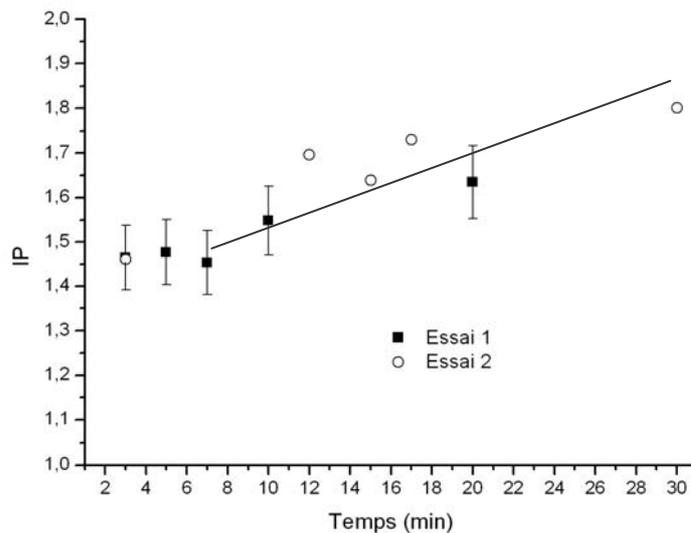


Figure III. 27 : Evolution de l'indice de polydispersité en fonction du temps total de réaction (semi fermé)

En mode continu, un essai dans les conditions de référence est également réalisé et présenté sur la Figure III. 28.

Le suivi de l'évolution du milieu au cours de temps conduit à la même évolution que celle observée en semi fermé, les masses obtenues étant légèrement plus faibles. L'allure de la variation de l'indice de polydispersité est identique à celle du mode semi fermé. Ceci montre que les processus réactionnels lents mis en œuvre sont identiques et que seule la maîtrise des processus rapides diffère dans les structures de procédé.

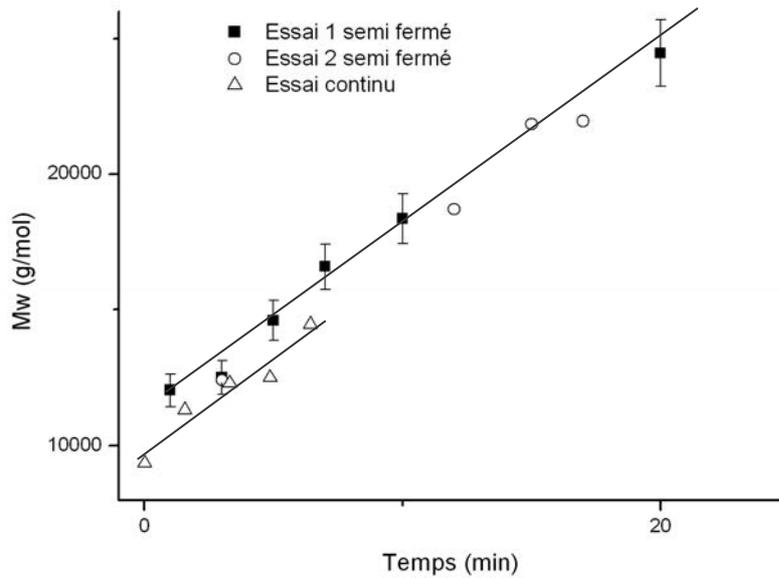


Figure III. 28 : Evolution des masses en fonction du temps dans les deux structures de procédé

Conclusions : La caractérisation du déroulement de la réaction en fonction de la température n'a pas mis en évidence de sensibilité particulière à ce paramètre. L'énergie d'activation de la réaction de polycondensation doit être faible, ainsi que son enthalpie de réaction. Le déroulement de la polycondensation dans le temps est lent et linéaire, en accord avec les résultats de l'étude préliminaire. La concentration d'acide chlorhydrique et de silicate de sodium sont des paramètres sensibles sur le déroulement des processus rapides et lents lorsqu'ils sont mis en œuvre à fortes concentrations. Cet impact est renforcé en mode semi fermé car la qualité du mélange assuré est moindre qu'en mode continu.

L'ensemble de l'étude expérimentale de caractérisation de la réaction de polymérisation a mis en évidence des processus réactionnels rapides et lents, dont la rapidité est fonction de la concentration des réactifs et des conditions de pH, intimement liés aux conditions de mélange. Comment expliquer et justifier l'existence de processus réactionnels dont la rapidité est différente au cours de la réaction de polymérisation? Quel système réactionnel est susceptible de pouvoir représenter les résultats expérimentaux et d'expliquer la sensibilité de la réaction ?

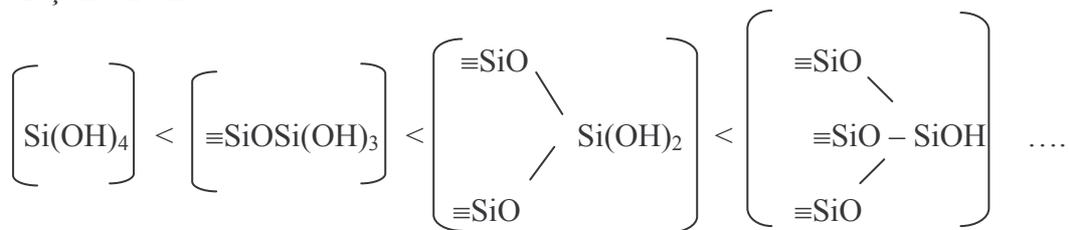
III.2 Analyse et discussions des résultats

Nous n'avons pas de données bibliographiques permettant d'expliquer le déroulement précis des processus réactionnels rapides dans nos conditions de synthèse. Aussi, à l'aide de données de la littérature précisant certaines tendances et caractéristiques de la polymérisation, nous formulerons une hypothèse permettant d'expliquer nos résultats et interpréterons le déroulement de la réaction sous certaines conditions. Nous aborderons alors l'aspect modélisation de la réaction pour représenter les tendances expérimentales observées.

III.3.1 Données bibliographiques sur la réactivité du système réactionnel

En vue d'expliquer nos résultats expérimentaux, il est nécessaire d'introduire des classes de polymères ne possédant pas la même réactivité, que l'on va justifier en considérant leur forces acides. Pour simplifier le raisonnement, nous considérerons trois classes de polymères se distinguant par leur taille que nous qualifions de petits polymères, oligomères et gros polymères. Iler (1979) souligne le fait que plus le polymère contient de liaisons siloxanes et le moins de fonctions silanol sur les atomes de silicium, plus la force acide du polymère augmente.

Ainsi pouvons nous classer les polymères en fonction de leur force acide croissante de la façon suivante :



Ceci a une conséquence directe :

- Les petits polymères sont très peu ionisés à faible pH
- Les oligomères contiennent des fonctions ionisées en plus petite proportion que les plus gros polymères

Aussi, la réaction de polycondensation, possible uniquement entre une fonction silanol ionisée et une fonction non ionisée, est très limitée entre les petits polymères car cette classe de polymères contient très peu de fonctions ionisées. Egorova (1954) a étudié des solutions

d'acide monosilicique peu concentrées à des pH compris entre 1.2 et 3.7. Il constate que même après deux heures, les solutions ne polymérisent pas aux plus faibles pH.

Pour un pH de 2 à 7, Iler (1979) fait par ailleurs référence à une tendance de l'acide polysilicique à polymériser de façon à ce que la molécule formée contient le plus de liaisons siloxanes et le moins de fonctions silanol incondensées possible. Autrement dit, la polycondensation se déroule de façon à augmenter le plus possible la force acide des polymères. Si l'on admet un tel raisonnement pour $\text{pH} < 2$, ceci peut expliquer une réaction préférentielle des oligomères sur les gros polymères car cette réaction conduit à de plus gros polymères. Cette « préférence » réactionnelle peut également s'expliquer en considérant la force acide des polymères. En effet, les oligomères et les plus gros polymères possèdent les deux types de fonctions (ionisées ou non) et ont par conséquent une plus grande probabilité de réagir ensemble. Les oligomères sont donc le moteur de la polycondensation et réagissent très rapidement avec les gros polymères conduisant à une élévation de la masse moyenne en poids. Les gros polymères réagissent moins vite entre eux ayant une plus grande partie de ses fonctions ionisées.

A travers ces considérations, nous allons illustrer l'importance de la qualité du mélange pour la mise en œuvre réactionnelle.

III.3.2 Discussion

La distribution des masses du silicate de sodium est représentative de plusieurs familles de polymères. En première approximation et par soucis de simplification, nous considérons ici trois familles de polymères représentatives se distinguant par leur rayon hydrodynamique et introduisons, comme précédemment, les familles composées de petits polymères, d'oligomères et de gros polymères. Les considérations exposées ci-dessus imposent que la réactivité des polymères est différente et fonction de leurs tailles. Les oligomères, polymères de taille moyenne, réagissent préférentiellement et rapidement avec les grosses macromolécules, ici les gros polymères. En l'absence de gros polymères, ils réagissent préférentiellement entre eux. Ces faits sont susceptibles de conduire à une élévation rapide des masses par polycondensation des plus grosses entités.

Le silicate de sodium à l'état initial est bien mélangé, la polycondensation étant possible entre chaque classe de polymères.

Nous pouvons le représenter de la façon suivante :

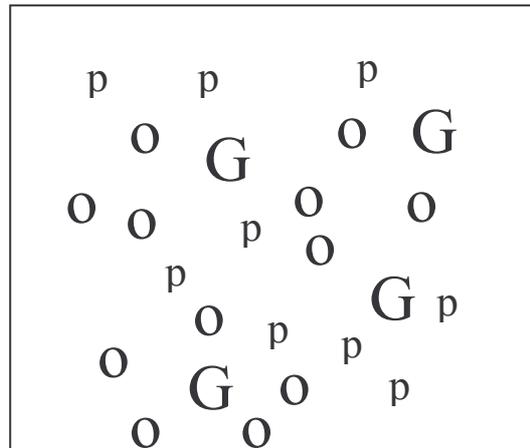


Figure III. 29 : Silicate de sodium non introduit dans le réacteur et bien mélangé

Lors de la coulée de silicate de sodium dans le réacteur, il y a création d'un panache dont la périphérie définit la zone réactionnelle, phénomène illustré sur la Figure III. 30. Suivant les conditions opératoires (vitesse de coulée, vitesse d'agitation, ...), des gradients de concentrations des différentes espèces (acide, classe de polymères) sont plus ou moins prononcés et sont susceptibles de modifier le déroulement des processus rapides.

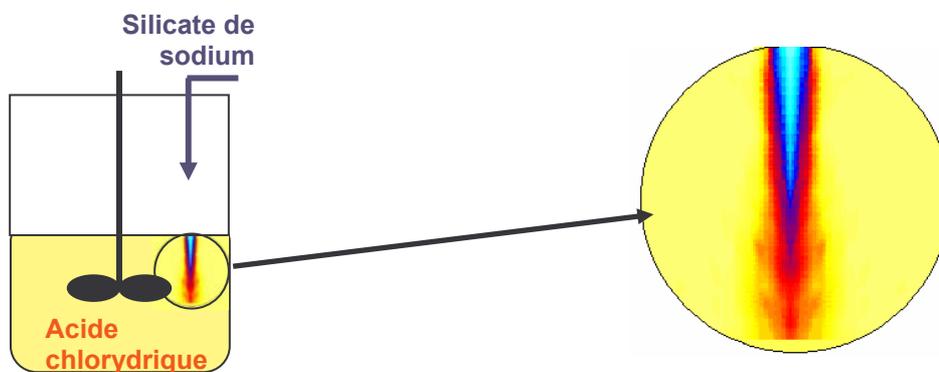


Figure III. 30 : Illustration de principe des gradients de concentration engendrés lors d'une coulée d'un réactif dans le ciel du réacteur

Considérons la zone périphérique du panache. Afin de simplifier le raisonnement, nous considérons que le milieu est parfaitement homogène en acide, ainsi, nous n'envisageons que l'influence de la qualité du mélange entre les polymères. Nous avons vu dans le chapitre I que les phénomènes de dilution du silicate sont susceptibles de modifier très rapidement les équilibres et de conduire à une redistribution des polymères par des processus de

dépolymérisation des polymères du silicate ou des APS. On conçoit donc qu'au cours de la coulée, il puisse exister un milieu inhomogène lors de l'impact du jet de silicate sur la nappe d'acide chlorhydrique.

Ainsi, si le mélange n'est pas bien assuré dans les premiers instants, c'est-à-dire que l'on n'apporte pas de gros polymères dans les zones riches en oligomères, la polycondensation peut avoir lieu entre les oligomères :

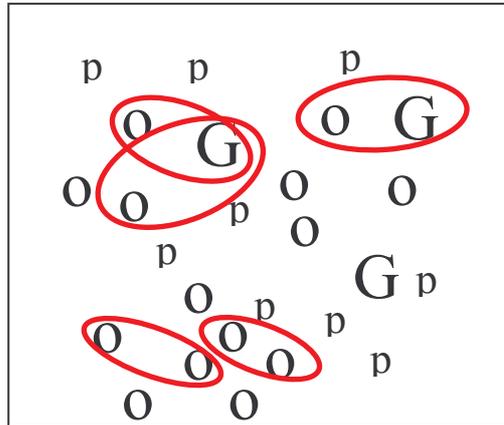


Figure III. 31 : polycondensation dans un état ségrégué en polymères

Si par contre, le mélange est bien assuré dès les premiers instants : chaque espèce est accessible pour chaque classe de polymères. La polycondensation se fera alors préférentiellement entre les oligomères et les gros polymères :

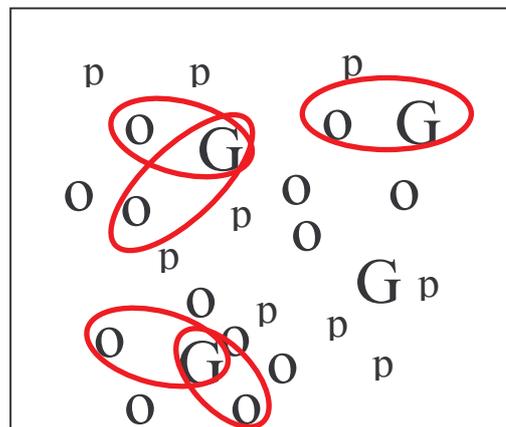


Figure III. 32 : Polycondensation dans un état bien mélangé en polymères

L'existence de cette réaction rapide et préférentielle permet d'expliquer une élévation plus rapide de la masse moyenne en poids que l'on a observée lorsque l'on a assuré un meilleur mélange (tube plongeant en mode fermé). Elle permet de comprendre également les

difficultés que l'on a rencontrées pour caractériser les processus réactionnels rapides en mode semi fermé. Lors de l'étude de l'impact des conditions de mélange dans ce mode (étude de l'impact de la vitesse d'agitation, de la vitesse d'introduction du silicate), nous ne modifions probablement pas suffisamment les gradients locaux de concentrations suite aux phases de dilution à la périphérie du panache pour modifier sensiblement les masses molaires moyennes en poids, principalement imposées par les processus rapides qui sont finalement assez bien reproduits à l'échelle du laboratoire.

Nous allons reprendre le déroulement de la polycondensation en supposant dans un premier temps le milieu parfaitement homogène en acide, puis dans un deuxième temps, un milieu où des gradients de pH existent plus représentatif du cas industriel. Un raisonnement qualitatif est présenté.

▪ **Milieu parfaitement homogène en acide**

La réaction de polycondensation met en œuvre dans un premier temps les oligomères qui réagissent rapidement. Une fois que ceux-ci ont réagi, seule la réaction de polycondensation des plus petits polymères avec les plus grosses entités, qui se déroule en parallèle, se poursuit. Elle induit une élévation lente de la masse moyenne en poids. Nous pouvons imaginer qu'à partir d'un moment, un état d'équilibre est atteint. Les polymères présents dans le milieu présentent majoritairement des fonctions ionisées de mêmes charges et se repoussent. Le déroulement supposé de la polycondensation est résumé sur la Figure III. 33 :

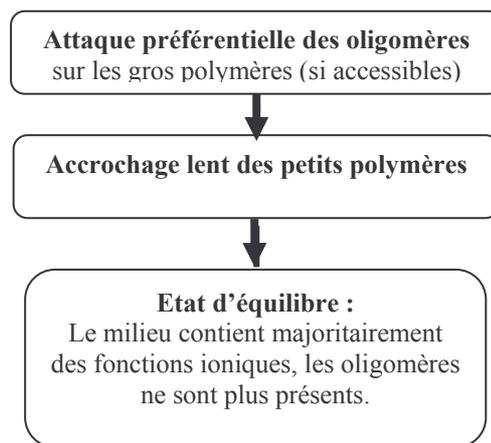


Figure III. 33 : proposition du déroulement de la polycondensation en milieu parfaitement homogène en acide

▪ **Milieu présentant des gradients de pH et homogène en polymères de silicate**

Lors de la coulée, des gradients de pH sont susceptibles de se créer et le déroulement de la polycondensation est affecté. En effet, les équilibres ioniques et/ou mécanismes réactionnels sont déplacés, voire modifiés dans les zones à plus fort pH, si bien que les petits polymères peuvent se retrouver plus fortement ionisés. Aussi la réaction entre ces petits polymères peut ne pas être aussi bien contrôlée et donner naissance à des oligomères. Suivant la composition du milieu rencontré, ces derniers peuvent conduire à une élévation très forte des masses moyennes en poids, d'autant plus rapide que le pH est élevé. Dans certains cas (observé à l'échelle industriel chez Rhodia), le milieu réactionnel contient des gels. La Figure III. 34 résume ce déroulement :

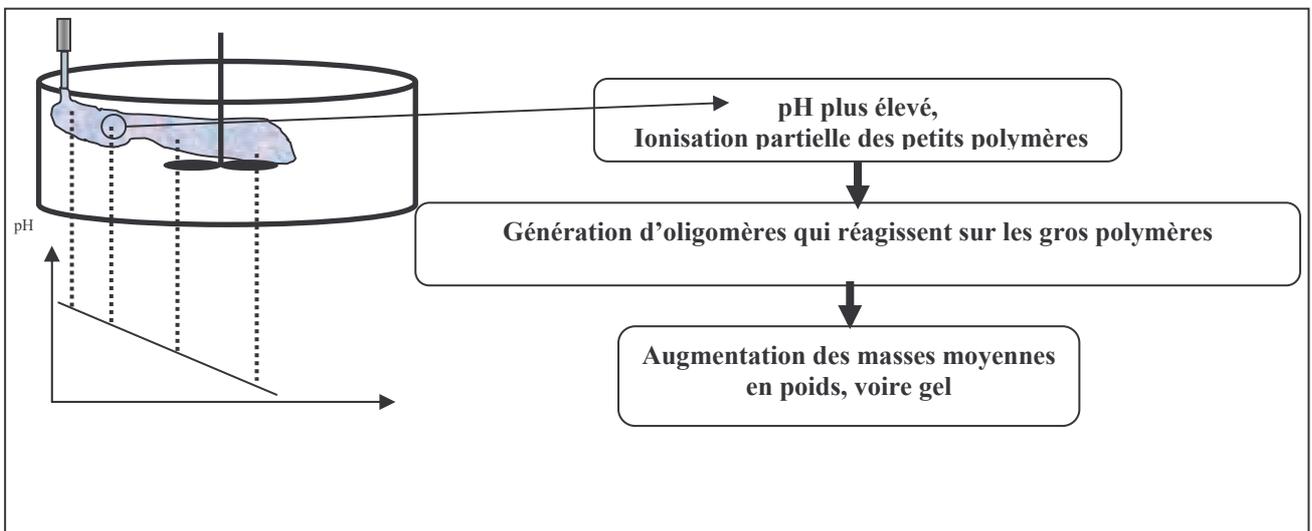


Figure III. 34 : Proposition du déroulement de la polycondensation en milieu inhomogène en pH

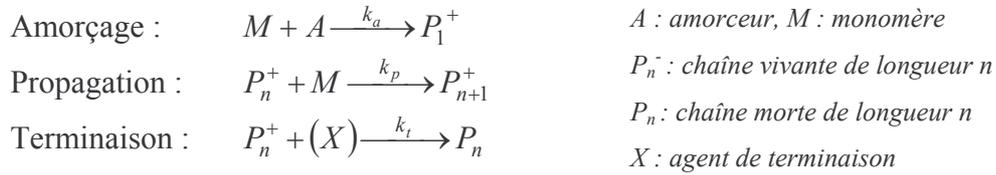
Le déroulement réel de la polycondensation dépend de la qualité du mélange assuré entre les polymères de silicate eux-mêmes et entre les polymères de silicate et l'acide, d'où une grande complexité des processus car les effets peuvent se renforcer comme s'inhiber. Est-il possible de concevoir un modèle représentatif du système réactionnel et permettant de représenter les grandes tendances réactionnelles que nous avons illustrées expérimentalement?

III.3.3 Aspect modélisation

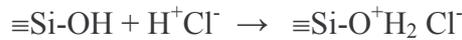
La synthèse de macromolécules d'acides polysiliciques, résultant de la polycondensation de deux fonctions silanols, est une réaction de polymérisation de type ionique. Suivant le pH du milieu, le centre réactionnel actif est un cation ou un anion qui donnent lieu à des vitesses de

réactions bien différentes, que nous avons constatées expérimentalement. Intéressons nous au cas où l'espèce active est un cation.

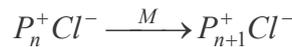
Comme toute polymérisation, le schéma réactionnel comporte probablement trois étapes principales :



L'amorçage de la réaction est en général réalisé par l'emploi d'acide ou de sels de cations stables. Dans notre cas, c'est un acide de Brönsted, HCl, qui est utilisé :



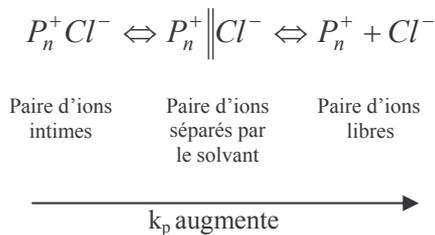
La propagation peut donner lieu à des phénomènes complexes et difficiles à définir. Dans le cas simple de monomères ne possédant qu'un site réactif, on peut écrire :



où la vitesse de propagation, r_p , est telle que : $r_p = k_p \cdot [M] \cdot [P_n^+]$.

La constante de vitesse, k_p , dépend en particulier :

- De l'encombrement stérique du site actif qui est plus ou moins accessible aux monomères dans le cas de molécules tridimensionnelles
- De la distance séparant le centre réactif du contre ion. Plusieurs états peuvent être considérés :



Cette séparation des ions dépend de la constante diélectrique du solvant, ϵ , de la température et de la taille du contre ion. Lorsque la constante diélectrique du solvant augmente, la constante de vitesse augmente car la concentration en ion libre augmente du fait de l'augmentation de polarité. La température intervient dans les constantes de vitesse mais également dans la solvation des extrémités ioniques: la solvation diminue quand la température augmente à cause de l'agitation thermique et en fonction de cette solvation,

l'extrémité réagira différemment en fonction de la température. En ce qui concerne le contre ion, plus sa taille est grosse, plus on aura tendance à favoriser la présence d'ions libres.

Dans le cadre de la polycondensation d'espèces multifonctionnelles et tridimensionnelles, ce qui est notre cas, l'ensemble de ces considérations contribue à instaurer une distribution de vitesse de propagation fonction de la structure des polymères qui peut expliquer les phénomènes rapides démontrés expérimentalement. Ces phénomènes sont d'autant plus rapides que la polycondensation est réalisée en milieu aqueux, dont la constante diélectrique est très élevée, qui laisse penser que les sites réactifs sont majoritairement sous forme libres.

En ce qui concerne la réaction de terminaison, elle ne peut avoir lieu entre deux espèces actives, de même charge et se repoussant. Seule la recombinaison du proton avec le contre ion est à envisager, mais elle est très rare. Ceci laisse penser que la polycondensation mise en œuvre ici est de type vivante, n'offrant pas la possibilité d'arrêter la croissance des chaînes tant que des sites réactifs et des fonctions non ionisées existent. Ce type de polymérisation se caractérise par des indices de polydispersité proche de 1 et des vitesses de croissance des polymères relativement constantes dans le temps par rapport aux types de polymérisation : ces spécificités se retrouvent dans la caractérisation de la polycondensation lente que nous avons observée.

Quelles sont alors les démarches envisageables afin de modéliser la réaction ?

Nous avons introduit au cours de l'interprétation des résultats expérimentaux des classes de polymères, suggérées par la composition du silicate de sodium, pour expliquer les processus réactionnels rapides. La force acide du polymère et des polymères formés, régissant les équilibres ioniques des fonctions, est le fondement du raisonnement que nous avons mené. C'est pourquoi la réaction d'amorçage, qui peut être considérée comme instantanée, n'est certainement pas totale, les plus petits polymères n'étant pas ionisés.

En ce qui concerne la propagation, nous ne pouvons adopter une même vitesse pour l'ensemble des classes de polymères car le modèle ne serait alors pas en mesure de représenter l'élévation rapide des masses dès les premiers instants de la coulée et la polycondensation lente qui se déroule en parallèle.

Il est donc nécessaire d'introduire des familles de polymère dont la réactivité est distincte. Pour représenter ces phénomènes, deux approches peuvent être envisagées :

- Introduire une vitesse de propagation fonction du nombre de sites réactifs (fonctions silanols ionisées) que comporte chaque polymère, que l'on peut formaliser sous la forme $P_{n,f} + P_{m,g} \rightarrow P_{n+m,f+g-2}$
- Introduire une vitesse de propagation fonction uniquement de la taille des polymères, qui engloberait en quelque sorte les paramètres que sont le nombre de fonctions et l'encombrement stérique.

Ces deux approches sont difficiles à mettre en oeuvre car nous ne connaissons pas la distribution initiale du silicate, qui est par ailleurs susceptible d'évoluer au contact de l'acide suite aux phénomènes de dilution. La deuxième approche est celle qui nécessite le moins de données. Pour l'aborder, une façon très simple de procéder consiste à décomposer le silicate de sodium en grandes familles monodisperses caractérisées par leur masse molaire moyenne en poids. Ainsi, on peut définir le silicate de sodium comme étant composé de 10 familles par exemple dont les masses molaires moyennes en poids sont des multiples, noté P_i , i étant le facteur multiplicatif de la masse de référence. Aussi, si la masse de référence choisie est de 100 g/mol, la polycondensation entre les classes P_8 et P_3 conduit à une nouvelle classe de polymères P_{11} dont la masse est de 1100g/mol (la perte de masse résultant de la création d'un pont siloxane par élimination d'une molécule d'eau est négligée en première approximation). Deux constantes de vitesse sont introduites afin de représenter les processus lents et rapides où $k_{p1} \ll k_{p2}$

Polycondensation rapide : $P_i + P_j \rightarrow P_{i+j}$ k_{p2} pour i, j appartenant à un intervalle choisi
 Polycondensation lente : $P_i + P_j \rightarrow P_{i+j}$ k_{p1} pour i, j appartenant à l'intervalle complémentaire

La loi de vitesse des réactions de polycondensation peut être prise égale au produit $k_{pi} \cdot [HCl] \cdot [P_m] \cdot [P_n]$ en première approximation. Il reste à définir le nombre de classes de polymères réagissant suivant la réaction rapide, ce qui permettra de représenter une élévation rapide des masses. La pertinence d'une telle démarche a été vérifiée par la simulation pour représenter les principales caractéristiques réactionnelles de notre système, mais d'un point de vue conceptuel, il est évident qu'une telle phénoménologie n'est pas satisfaisante pour représenter la nature réelle de la polycondensation. De plus, le nombre de paramètres libres est conséquent, permettant d'obtenir un même résultat à l'aide de plusieurs combinaisons initiales de paramètres différentes.

Si l'on cherche à ne représenter que le déroulement de la polycondensation lente, les travaux successifs de Stockmayer (1943), Flory (1953), et Bechtold (1955), via des considérations statistiques, montrent que la masse molaire moyenne en poids des APS varie au cours du temps, pour un milieu dilué, suivant la relation :

$$\frac{M_w}{M_0} = \frac{1 + 2\bar{f}ckt}{1 + (2\bar{f} - \bar{f}^2)ckt}$$

où \bar{f} est la fonctionnalité moyenne du système, C la concentration initiale en SiO₂ (moles/L), k la constante cinétique de polycondensation lente et M₀ la masse molaire moyenne en poids initiale. Si l'on considère un milieu réactionnel contenant N_i molécules possédant f_i fonctions,

on définit la fonctionnalité moyenne du système par : $\bar{f} = \frac{\sum_i N_i f_i}{\sum_i N_i}$. En fixant $\bar{f} = 2$, cette

relation prédit une augmentation linéaire des masses au cours du temps, en accord avec les résultats expérimentaux. En adoptant en première approximation une loi de vitesse phénoménologique de la polycondensation lente du type $r = k \cdot [C_{SiO_2}] [HCl]$, une optimisation basée sur les résultats expérimentaux présentés dans le paragraphe III.2.2.3 conduit à déterminer un temps caractéristique de la réaction de polycondensation lente de l'ordre de 40 secondes. Une nouvelle fois, plusieurs couples (k, \bar{f}) conviennent pour représenter les résultats expérimentaux et une diminution de la fonctionnalité moyenne conduit à augmenter le temps caractéristique de réaction. Cependant, on peut estimer le temps caractéristique de la polycondensation lente à quelques dizaines de secondes.

Ce travail de modélisation est un travail en soi, qui nécessite de nombreux approfondissements (modèle cinétique combiné à un modèle de mélange) mais qui ne constitue pas un des objectifs premiers de l'étude, qui consiste à étudier de la problématique du passage d'un procédé semi fermé en continu. C'est pourquoi les résultats préliminaires obtenus ne sont pas présentés, l'aspect modélisation constituant à lui seul une sérieuse perspective de recherche.

Nous cherchons à préciser l'impact de la technologie de production sur la synthèse des APS et définir ce qui assure le succès de la transposition d'un procédé semi fermé en continu tout en précisant l'apport des outils d'intensification pour réussir cette transition. C'est l'objet du dernier paragraphe pour la synthèse des APS, et du dernier chapitre, dans un cadre plus général.

III.4 Impact de la structure du procédé : comparaison et analyse

Un des principaux objectifs de l'étude est de développer un procédé de synthèse continu de résines silicones permettant d'obtenir la même résine qu'en procédé semi fermé. Ce nouveau procédé doit permettre de pallier les difficultés actuellement rencontrées, tout en assurant une bonne flexibilité de fabrication. Dans un premier temps, nous montrerons l'impact du procédé sur la synthèse des APS puis, à l'aide d'un pilote développé chez Rhodia permettant de réaliser les étapes suivantes de la synthèse de la résine en continu, nous serons à même de tester la pertinence de cette structure de procédé pour la production de résines silicones.

III.4.1 Impact de la structure de procédé sur la synthèse des APS

Pour effectuer la comparaison, nous nous proposons de représenter sur un même graphique les points obtenus en semi fermé avec les points de la configuration continue pour un même temps de réaction de cent quatre vingt secondes. On a représenté alternativement la nappe pour les mesures en configuration continue (Figure III. 35) et la nappe pour les mesures en configuration semi fermée (Figure III. 36).

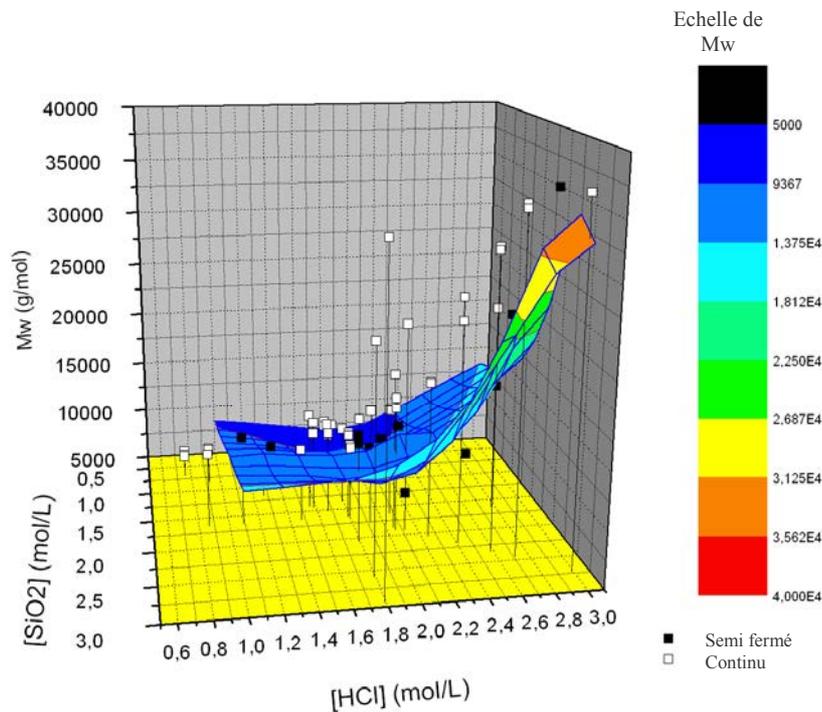


Figure III. 35 : Ensemble des points expérimentaux obtenus dans les deux configurations - Nappe calculée dans la configuration continue.

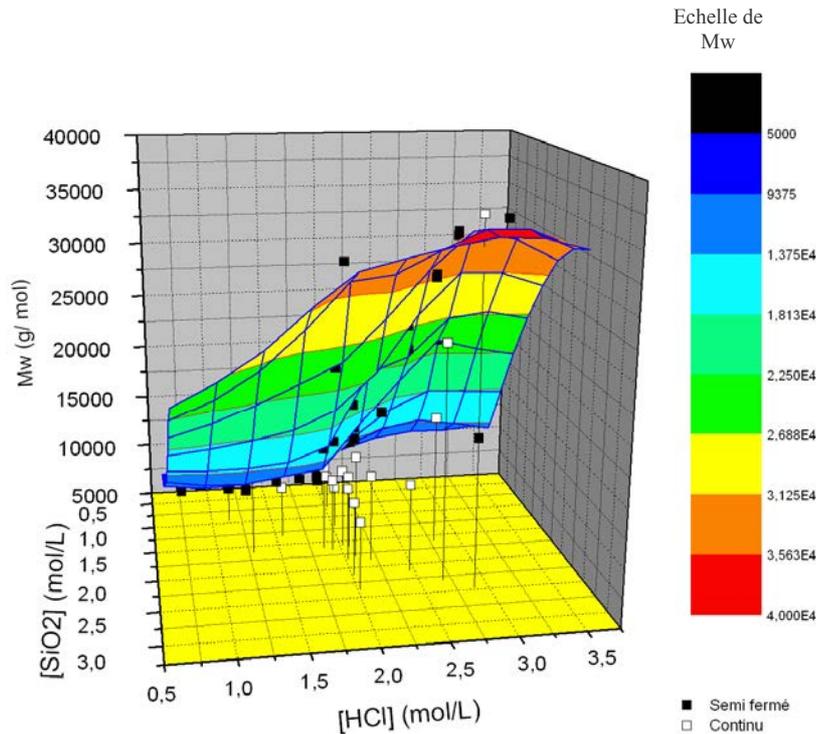


Figure III. 36 : Ensemble des points expérimentaux obtenus dans les deux configurations - Nappe calculée dans la configuration semi fermée.

Nous pouvons constater un impact sensible du procédé sur l'APS synthétisé. D'une manière assez générale, les masses obtenues dans la configuration semi fermée sont plus élevées qu'en configuration continue. Les masses des APS sont équivalentes seulement aux fortes concentrations en silicate et HCl. Dans ces conditions, la réaction semble auto accélérée. Le mélange aux tous premiers instants de la réaction gouverne le déroulement de la polycondensation : assurer un bon mélange dès la mise en œuvre de la réaction rend le déroulement de la réaction moins sensible aux concentrations des réactifs et ce, dans un domaine de concentration assez large, ce qui est intéressant en cas de dérive des débits d'alimentation en réactifs. La configuration continue semble assurer une souplesse et une robustesse d'utilisation que n'offre pas la configuration semi fermée, surtout si l'on considère des variations de concentration d'acide chlorhydrique autour de la valeur de référence, proche de deux, qui conduit aux masses que l'on souhaite produire. Si l'on adopte des concentrations de réactifs élevées, l'évolution des masses est plus raide en mode continu, ce qui tend à montrer que la conduite de la réaction peut devenir plus délicate qu'en mode semi fermé où l'évolution de la nappe est plus régulière. Dans le cadre de la synthèse d'APS, l'objectif étant de produire des masses relativement faibles, cette gamme de conditions opératoires ne nous intéresse pas particulièrement. De plus, il faut garder présent à l'esprit que l'outil de laboratoire permet une assez bonne maîtrise de la réaction, ce qui n'est pas le cas du réacteur

industriel qui, dans le domaine de concentration envisagé, risque de conduire à des différences très sensibles par rapport au réacteur de laboratoire.

Nous sommes capables de synthétiser des APS de différente masse moyenne en continu, non accessible en mode semi fermé pour les plus faibles masses, ce qui peut ouvrir la voie au développement de nouvelles résines. Suivant les conditions opératoires adoptées, les chromatogrammes des APS obtenus en continu et en mode semi fermé sont proches. Afin de répondre à l'un des objectifs principaux de l'étude, il est par conséquent nécessaire de vérifier si ces APS, produits en marche continue, conduisent à la fabrication de résine conforme en application.

III.4.2 Impact de la structure de procédé sur la résine

La meilleure façon de procéder afin de constater l'impact de la structure du procédé de production des APS sur la résine finale consisterait à effectuer un prélèvement à la sortie du mélangeur ou du réacteur piston et réaliser les étapes suivantes de la synthèse en réacteur semi fermé. Nous n'avons pu réaliser cet essai car le réacteur agité était indisponible lors de la campagne d'expérimentation chez Rhodia.

Les essais ont par conséquent été réalisés en couplant notre outil de mélange au pilote développé chez Rhodia permettant la synthèse en continu des étapes en aval de la synthèse des APS. Un réacteur tubulaire relie les deux pilotes, assurant un temps de séjour de l'ordre de deux minutes. Seule une partie du flux sortant du réacteur tubulaire est déviée à l'aide d'une pompe vers un réacteur agité continue où est effectuée la fonctionnalisation. Après cette étape, le milieu est laissé au repos et l'on extrait la résine finale.

L'objectif de la campagne d'expérimentation est double. Il s'agit d'une part de valider la possibilité de produire des résines conformes en continu grâce à la configuration adoptée, et d'autre part d'identifier l'importance réelle de la première étape réactionnelle sur la qualité des résines produites. En effet, la réaction de polymérisation est pressentie comme étant une étape clef pour la maîtrise de la synthèse mais ce résultat n'a jamais été démontré.

Aussi, nous réalisons les essais suivants. Un premier essai est effectué dans des conditions proches de la référence, le rapport de débit adopté étant égal à deux et reproduit deux fois. Puis, à l'aide des nappes présentées sur les Figure III. 20 et III.18, nous déterminons les conditions opératoires afin de produire des APS possédant dans un cas une faible masse

molaire moyenne en poids et dans l'autre cas une forte masse molaire moyenne en poids par rapport à celle de référence.

Nous définissons les conditions suivantes pour la synthèse des APS :

Essai	Q_{SiO_2} (L/h)	$[SiO_2]_{initiale}$ (mol/L)	Q_{HCl} (L/h)	$[HCl]_{initiale}$ (mol/L)
1*	40	2.39	20	5.75
2*	40	2.39	20	5.75
3	30	2.39	30	5.75
4	40	0.8	20	5.75

Tableau III. 6 : Conditions opératoires pour la synthèse des APS à l'entrée du mélangeur - * essais de référence reproduits

Les paramètres opératoires des étapes en aval de la réaction de polymérisation sont inchangés de façon à observer uniquement l'impact de la première étape réactionnelle. Ils sont établis également en fonction de l'essai de référence en réacteur semi fermé.

Les résultats expérimentaux concernant les APS sont présentés dans le Tableau III. 7.

Essai	APS sortie mélangeur		APS sortie réacteur tubulaire	
	M_w cible (g/mol)	M_w mesurée (g/mol)	M_w cible (g/mol)	M_w mesurée (g/mol)
1*	8600	8170	11000	10680
2*	8600	8360	11000	11890
3	14000	15500	18000	16000
4	7000	7050	7500	7840

Tableau III. 7 : Résultats expérimentaux pour les APS synthétisés- * essais de référence reproduits

Nous pouvons constater la très bonne répétabilité et reproductibilité des essais. Les résultats concernant la résine finale, diluée à 60% en masse dans du xylène, et ceux du test d'application sont présentés dans le Tableau III. 8.

Essai	Résine finale (60% en solvant)			Test d'application
	M _w (g/mol)	%OH	μ (mm ² /s)	Temps de gel (h)
SPECIFICATIONS	–	2.5-3.5	10-20	0<t<14
1	4850	2.95	12.5	<14
2	4700	2.94	12.5	<14
3	7000	3.4	19	17
4	3000	1.8	7.5	>24

Tableau III. 8 : Résultats expérimentaux pour la résine finale

Le test d'application est spécifique à chaque type de résine. Pour la résine 10350, il s'agit de solubiliser une quantité de résine dans une huile à laquelle on adjoint un catalyseur de réticulation. On observe alors le temps de gel de l'échantillon. Si ce temps est supérieur à 14 heures, la résine n'est pas assez réactive, si par contre le temps de gel est très proche de zéro, la résine est trop réactive et ne convient pas. Cette réactivité est fortement liée au %OH résiduel (fonction silanol) sur la résine finale puisque ce sont ces fonctions qui interviennent dans la réaction de réticulation. Le taux de fonction silanol résiduelle est quant à lui fonction de l'APS produit en fin de polymérisation (lié au taux d'avancement de la réaction de polymérisation) mais également des conditions de fonctionnalisation (quantité de groupements fonctionnaliseurs, chlorosilanes, introduite dans le réacteur) puisque ceux-ci réagissent avec les fonctions silanol de l'APS afin de se greffer sur le squelette.

Nous pouvons constater que les APS synthétisés dans les conditions de référence vérifient les spécifications et sont conformes en application. La différence de masse entre les résines finales et les APS résulte de l'adoption d'un système analytique légèrement différent (éluant) et d'une faible redistribution des masses durant la phase de fonctionnalisation. Nous pouvons également remarquer qu'il y a un fort impact de la première étape réactionnelle sur la résine finale. En effet, la masse des résines est proportionnelle d'un facteur 0.5 en moyenne à la masse des APS. Or, la viscosité de la résine finale est proportionnelle à sa masse molaire moyenne en poids à la puissance 1.2 (Lomel (2001)). Par conséquent, la réaction de polymérisation doit être impérativement bien maîtrisée pour respecter les spécifications, d'autant plus qu'elle conditionne également le nombre et le type de fonctions silanols accessibles aux chlorosilanes au cours de l'étape suivante, ce qui est susceptible de modifier les cinétiques de greffage et par conséquent la réactivité de la résine finale en application.

La validation des résines produites dans le mélangeur permet d'envisager la production industrielle en continu des APS support de la résine 10350 : trois mélangeurs en parallèle, débitant chacun 150 kg/h d'APS, assurent l'équivalent de la production industrielle en cuve agitée pour la résine 10350 et six assurent le tonnage de l'ensemble de la production de résines silicones de Rhodia. Le passage en continu de l'ensemble du procédé est cependant tributaire du succès de la transposition en continu de l'étape de fonctionnalisation. Au cours de nos essais, le flux d'APS fonctionnalisé en cuve agitée continue est de 4.5 kg/h. Si le temps de séjour moyen dans le réacteur agité est conservé, le facteur d'extrapolation est alors de 30, ce qui nécessite un certain nombre de précautions lors du changement d'échelle.

En vue du développement de nouvelles résines, la fabrication d'APS de faible masse est intéressante puisqu'elle permet d'obtenir des résines finales possédant une faible viscosité, dont le taux de fonction silanol peut être modulé en fonction de la quantité de chlorosilanes adoptée au cours de la fonctionnalisation.

III.4.3 Analyse de l'impact du procédé sur la synthèse

Dans le cadre de la synthèse des APS, nous avons montré que la configuration continue associant le mélangeur rapide et un réacteur tubulaire constitue une alternative efficace à la cuve agitée en vue d'une production maîtrisée des APS, via la technique du numbering-up. Les faiblesses du procédé actuel pour la mise en œuvre du système réactionnel étudié repose principalement sur les caractéristiques suivantes de la réaction :

- Existence de processus réactionnels rapides en milieu acide parfaitement homogène
- Changement de mécanisme et rapidité croissante des processus lorsque le pH augmente conduisant à une augmentation des masses

Aussi, lorsque les conditions de mélange ne sont pas satisfaisantes, le premier point évoqué conduit à une distribution mal maîtrisée des APS, qui peut avoir des conséquences sur les propriétés du produit final. Lors de l'étude des conditions de mélange dans le réacteur de laboratoire, nous avons pu montrer que les variations des distributions ne sont pas extrêmement sensibles à la variation de la qualité de mélange. On peut expliquer cela par le fait que les processus réactionnels préférentiels rapides entre classes de polymères ne sont pas reproduits très exactement (par rapport à ceux dans un milieu parfaitement mélangé) mais mettent en œuvre des réactions entre des familles de polymères qui ne diffèrent pas énormément en taille (par rapport à celles dans un milieu parfaitement mélangé) et conduisent

au final à une distribution assez similaire. Le réacteur de laboratoire assure une bonne homogénéisation entre l'acide chlorhydrique et le silicate de sodium.

Le second point est beaucoup plus pénalisant pour la conduite de la réaction. Lorsque l'outil de production n'est pas assez performant en terme de mélange et conduit à des gradients de concentration et de pH importants, les processus deviennent si rapides que la distribution contient des polymères de fortes masses, pouvant induire une prise en gel du milieu, et conduit inévitablement à des lots non-conformes. Le réacteur agité fonctionnant en mode semi fermé est propice à produire de telles situations, surtout à de grandes échelles.

Ceci a une conséquence immédiate : si les spécifications sur la distribution des APS ne sont pas drastiques en terme de masse ou d'indice de polydispersité, alors la production en continu est envisageable dans des mélangeurs moins performants que le mélangeur tangentiel 114T, pourvu que l'homogénéisation du silicate avec l'acide soit assez rapide et que l'injection de silicate soit réalisée dans un milieu acide (lors du démarrage de l'installation, courant d'acide introduit dans le mélangeur en premier, puis injection du silicate). Ceci explique que des essais conduits dans un réacteur boucle, avec injection de silicate en ligne, réalisés dans les mêmes conditions que les essais 1, 2, et 3 du paragraphe III.4.2, n'ont pas posé de problèmes particuliers de bouchage et ont été validés en application pour les essais 1 et 2. La principale différence entre le réacteur boucle et la configuration que nous avons adoptée se manifeste par des masses moyennes en poids plus élevées des APS dans la structure boucle, et par conséquent de la résine finale (de l'ordre de 25%). Elle est certainement engendrée par des gradients de concentrations et de pH plus prononcés mais qui ne provoquent pas une élévation des masses rédhibitoires en vue des spécifications. Cependant, en vue d'une maîtrise parfaite de la réaction, nous avons pu montrer que le mélangeur adopté, assurant des temps de mélange de l'ordre de la milliseconde, est un outil efficace, robuste, flexible et permet d'accéder à un large panel de produits, notamment à des APS possédant une distribution plus étroite dont la masse molaire moyenne en poids est faible, non accessible en mode semi fermé et dans des outils continus moins performants.

Les caractéristiques de la réaction posent également le problème de la définition d'outils à l'échelle du laboratoire représentatifs de l'échelle industrielle. Comme nous avons pu le préciser, les résultats obtenus en réacteur agité à l'échelle du laboratoire ne s'extrapolent pas à des échelles supérieures et ne sont pas transposables à d'autres protocoles opératoires pourtant très proches. Ceci s'explique par une très grande complexité des processus de mélange dans la cuve industrielle, mal compris et dont il est difficile d'identifier le ou les processus limitants.

Nous avons pu montrer que la puissance spécifique dissipée par l'agitation ne contribue pas de façon prépondérante à la puissance spécifique locale régissant la qualité du mélange. Or, c'est ce paramètre qui est à l'origine de l'extrapolation du réacteur de laboratoire. L'adoption de ce critère de dimensionnement conduit par ailleurs rarement aux résultats escomptés, y compris dans des cas plus simples. L'existence de processus réactionnels rapides rendent extrêmement complexe les changements d'échelle et la définition de conditions opératoires représentatives des différentes échelles. Dans ce contexte, l'outil intensif de mélange, outre les excellentes performances en terme de mélange et les avantages d'une production en continue qu'il procure, est très précieux puisque l'on s'affranchit des problèmes liés à l'extrapolation par la mise en parallèle des outils. Ces outils offrent donc la perspective de concevoir rapidement des nouveaux procédés continus de production pour des produits existants mais également pour de nouveaux produits dont la mise sur le marché sera très proche des phases de développement.

Sur un plan conceptuel, pour réussir la transposition d'un procédé fermé ou semi fermé en continu, il est nécessaire de connaître le schéma réactionnel et les cinétiques associées afin de prévoir le comportement du système. Dans notre cas, ce sont les mesures expérimentales dans les deux structures de procédé qui nous ont permis d'appréhender les caractéristiques du système réactionnel et d'estimer la vitesse de ces processus. Nous avons alors pu identifier des phénomènes réactionnels rapides, sensibles à la qualité du mélange, qu'un réacteur industriel fonctionnant en mode semi fermé n'est pas à même de parfaitement contrôler. Nous avons alors pu montrer en quoi l'outil intensif continu permet d'assurer le succès du passage semi fermé-continu dans le cadre de la synthèse des APS. Le chapitre IV traitera plus généralement de la problématique liée au passage d'un procédé semi fermé en un procédé continu, particulièrement grâce à l'intensification, et proposera une méthodologie pour comparer l'efficacité des outils intensifs par rapport à une cuve agitée fonctionnant en mode semi fermé afin de maîtriser les phénomènes limitants que sont le mélange et le transfert de chaleur. Il permettra d'expliquer et de préciser en quoi et dans quels cas l'intensification présente de réels intérêts en vue d'un transfert de la production en continu.

III.5 Conclusions

L'étude des conditions de mélange dans les deux configurations de procédé, via une variation du nombre de Damkhöler par le biais du temps de mélange et/ou du temps caractéristique de réaction, a mis en évidence les phénomènes réactionnels rapides que les données bibliographiques laissaient supposer. Ils conduisent à une forte élévation de la masse moyenne en poids de la distribution que l'on observe en sortie du mélangeur et durant les premiers instants de la coulée. Lorsque la qualité de mélange est suffisante (temps de mélange de l'ordre de la milliseconde), ces phénomènes sont quasi insensibles à une diminution de la température de mise en œuvre et peu à une augmentation de la concentration des réactifs. Il faut adopter conjointement de fortes concentrations de réactifs pour observer une augmentation importante des masses, que l'on observe également sur le déroulement de la polycondensation lente. L'influence d'une variation de la concentration des réactifs est par ailleurs plus marquée dans le cas de l'acide chlorhydrique. Nous avons pu également mettre en évidence un comportement bien différent de la réaction selon le pH du milieu qui, lorsqu'il est supérieur à deux, conduit à des processus extrêmement plus rapides provoquant la prise en gel et/ou en masse du réacteur. En parallèle à ces processus réactionnels rapides se déroule une polycondensation plus lente, qui donne lieu à une élévation des masses constante et linéaire en fonction du temps, moins sensible aux conditions de concentrations de réactifs.

D'un point de vue mécanistique, nous avons formulé un certain nombre d'hypothèses, appuyées sur des données bibliographiques, susceptibles de représenter d'une manière simple le comportement de la réaction et d'illustrer les difficultés pour son contrôle. Le mécanisme réactionnel montre la nécessité d'un intermédiaire ionique pour que la polycondensation se déroule. Ces équilibres ioniques sont intimement liés à la force acide des polymères qui expliquent l'existence de réactions préférentielles et rapides. En vue d'une modélisation précise des phénomènes réactionnels, un travail préliminaire a été développé mais le travail de modélisation constitue en soi une perspective de recherche.

Ce sont l'ensemble des processus réactionnels rapides qui rendent la conduite industrielle de la réaction délicate en mode semi fermé et peu flexible. D'autant plus que durant l'étude, nous avons démontré que le réacteur fermé de laboratoire est inadapté pour représenter la complexité des processus et les difficultés rencontrées à l'échelle industrielle. Le contrôle et la conduite de la réaction sont bien différents suivant l'échelle considérée :

- Si la coulée d'isopropanol n'est pas réalisée immédiatement après la coulée de silicate de sodium, l'évolution dans le temps du milieu réactionnel ne modifie pas profondément la distribution des polymères à l'échelle du laboratoire alors que ce protocole opératoire constitue un impératif à l'échelle supérieure
- L'adoption d'un tube plongeant placé en bout de pales qui contribue à améliorer les performances en terme de mélange à l'échelle du laboratoire a conduit au bouchage de la canne à l'atelier. Nous ne connaissons pas la position exacte la localisation exacte du point d'injection mais la seule raison susceptible d'expliquer une prise en masse quasi immédiate est un déroulement de la polycondensation en milieu basique, dont la vitesse des processus est extrêmement plus rapide ce que nous avons pu illustrer expérimentalement.

Les deux échelles sont extrapolées à puissance spécifique dissipée d'agitation constante, or nous avons pu montrer que la puissance cinétique dissipée par le jet coulé à la surface pouvait être prédominante sur la puissance d'agitation. Conserver cette puissance pourrait constituer un élément plus pertinent de dimensionnement et d'extrapolation. Nous avons ainsi souligné au cours de l'étude toute la complexité liée à l'utilisation d'une cuve agitée en mode semi fermé, que ce soit d'un point de vue mélange ou lors d'un changement d'échelle.

Le mode continu intégrant un mélangeur intensif constitue alors une alternative efficace à la cuve agitée : nous avons pu valider la conformité des résines produites en marche continue aux spécifications industrielles. De plus, la mise en parallèle de plusieurs mélangeurs permet d'assurer la production industrielle actuelle, de maîtriser parfaitement les processus réactionnels rapides intervenant dans la réaction de polymérisation, dont nous avons démontré le caractère fondamental pour la synthèse des résines, et de s'affranchir des problèmes liés à l'extrapolation tout en offrant robustesse et flexibilité dans son utilisation. Mais est ce toujours le cas ? Est il possible d'identifier des critères permettant de montrer en quoi et comment l'intensification est susceptible d'assurer le succès de la transposition d'un procédé semi fermé en continu en fonction du cas d'étude ? La cuve agitée est-elle finalement un outil de production obsolète ? Cette réflexion fait l'objet du chapitre suivant.

Références bibliographiques

Bechtold M.F., "Polymerization and properties of dilute aqueous silicic acid from cation exchange". *J.Phys.Chem.*, 59, 532-541, 1955

Chevallier Y., Note RP\RD\CRD n°445-253 YC\RP 1980

Egorova E. N., "Conditions for the separation and gravimetric determination of silicic acid", *Acad. Sci. Bull. Div. Chem. Sci.*, 13, 1954

Flory, "Principles of Polymer Chemistry", Cornell Univ. Press, New York, 1953

Grenville R. K., "Blending of viscous Newtonian and pseudo-plastic fluids, Ph.D. dissertation, Cranfield Institute of technology, Cranfield, Bedfordshire, Angleterre, 1992

Guichardon P., "Caractérisation chimique du micromélange par la réaction iodure-iodate", these INPL, Nancy, 1996

Iler R.K., "The Chemistry of Silica", Ed. John Wiley&Sons, 1979

Laufhütte H. D., Mersmann A. B., "Dissipation of power in stirred tank", in 5th Europ. Conf. on mixing, Wurzburg, 331-340, 1985

Lomel S., "Simulation auto-adaptative de procédé en vue de l'optimisation de la qualité des produits", CRTL Rhodia, stage ingénieur, 2001

Okamoto Y., Nishikawa N., Hashimoto K., J., "Energy dissipation rate distribution in mixing vessels and its effects on liquid-liquid dispersion and solid-liquid mass transfer", *Int. chem. Eng.*, 21, 88, 1981

Penner S.S., "New method for determination of the activation energy for the gelation of silicic acid solutions". *J. Polym. Sci.*, 444, 1946

Stockmayer W. H., "Theory of molecular size distribution and gel formation in branched-chain polymers". *J.Chem.Phys.*, 11, 45-55, 1943

CHAPITRE IV

DU SEMI FERME AU CONTINU : APPROCHE METHODOLOGIQUE DE COMPREHENSION, INTERET DES OUTILS

CHAPTITRE IV - Du semi fermé au continu : approche méthodologique de compréhension, intérêts des outils d'intensification

IV.1 Introduction

Il existe depuis plusieurs années un intérêt grandissant pour les microréacteurs et d'une façon générale pour l'intensification des procédés de production ce qui se traduit par une démultiplication de conférences, de publications (1500 ces dernières années) et d'ouvrages sur ce thème (Stankiewicz et al. (2004), Hessel et al. (2004)). On trouve ainsi de nombreux articles vantant les avantages des réacteurs microstructurés dans des domaines comme la pharmacie ou la chimie fine, grâce auxquels le contrôle du mélange et des échanges thermiques permettent de mieux maîtriser les rendements et les sélectivités de réactions. Les conditions expérimentales pouvant être testées et optimisées en laboratoire, on envisage même, par la technique de « numbering-up » consistant à extrapoler un procédé en mettant un certain nombre d'appareils en parallèle, un développement rapide des procédés de production. On s'affranchit alors des problèmes d'extrapolation liés au changement d'échelle, réduisant ainsi considérablement les difficultés et donc les temps et coûts d'étude et permettant une mise sur le marché plus rapide de nouvelles molécules. Cependant, la majeure partie des travaux réalisés consiste très souvent à tester expérimentalement la pertinence de l'utilisation d'un microréacteur pour un système réactionnel donné et les conclusions restent à l'état empirique. Il existe peu de démarches analytiques détaillées permettant de comprendre les conditions dans lesquelles l'adoption de microréacteurs ou miniréacteurs présente un réel intérêt ou non. En particulier, de nombreuses réactions de chimie fine étant menées en réacteur semi-fermé, l'« intensification » par microréacteurs nécessite donc de passer en mode continu. Dans le cadre de notre étude, nous avons pu montrer expérimentalement l'intérêt de tels réacteurs, que ce soit à l'échelle du laboratoire (compréhension et mise en évidence de phénomènes réactionnels grâce à l'intensification du mélange) ou en vue d'une production industrielle (mise en parallèle des outils fonctionnant de manière continue). L'outil d'intensification a permis d'assurer avec succès la transition d'un procédé semi fermé en continu et la comparaison des performances des deux structures de procédé a pu être réalisée indirectement par la comparaison des masses des acides polysiliciques synthétisés.

Fort de ces constats, nous nous sommes proposés dans ce dernier chapitre d'aborder d'une manière plus générale les concepts de passage d'un procédé semi fermé en continu et de son

intensification. Peut on définir une méthodologie d'analyse d'un procédé qui permet, suivant le phénomène limitant considéré, de comprendre et de montrer en quoi le mode continu permet un gain de performance par rapport à un mode semi fermé grâce à l'intensification? Est il possible de démontrer comment et dans quels cas l'utilisation d'outils d'intensification présentent un réel intérêt ?

Au cours de l'étude de la synthèse des acides polysiliciques, nous avons pu montrer que la réaction de polycondensation est limitée par le mélange entraînant des problèmes de sélectivité, et que les effets thermiques sont susceptibles d'avoir un impact marquant. D'une manière générale, le contrôle de la température dans un réacteur de polymérisation est un paramètre important en vue d'obtenir des polymères possédant une distribution déterminée. Nous avons donc choisi d'établir notre méthodologie sur ces deux aspects importants que sont le mélange et le contrôle thermique. A partir d'études expérimentales, ces deux processus seront caractérisés par la mise en œuvre de la réaction chimique test iodure iodate pour le mélange, et d'une réaction de type Grignard pour les effets thermiques.

IV.2 Limitation par le mélange

Le mélange et la réaction chimique sont intimement liés. La façon dont les réactifs sont mis en contact conditionne significativement le déroulement de la réaction. Ainsi, si l'on considère une seule réaction chimique, le mélange influe seulement sur la vitesse de la réaction mise en oeuvre. Si le système réactionnel est par contre composé de réactions parallèles ou consécutives rapides, le mélange a une grande influence sur la sélectivité et le rendement du produit désiré. Au cours de l'étude de l'hydrolyse d'un silicate de sodium, c'est la distribution des polymères formés, fortement influencée par les conditions de pH du milieu, qui est la grandeur sensible à la qualité du mélange assuré. De nombreux travaux ont été réalisés de façon à identifier et quantifier les phénomènes de mélange intervenant dans un réacteur chimique. Ces études ont été de nature théorique (Danckwerts (1958), Corrsin (1964)) et vérifiées expérimentalement (Paul et al. (1971), Brodkey et al. (1985)). Grâce au développement de réactions chimiques test, Bourne et al. approfondirent la compréhension des phénomènes de mélange. La mise en œuvre de telles réactions a été réalisée dans des réacteurs agités dans lesquels on effectue une coulée et l'on peut citer les études de Villiermaux et al. (1972,1987), Thoma (1989), Bourne et Thoma (1991), Guichardon (1996) à titre d'exemple. Cependant, ces études se sont limitées à des injections en très faible quantité

de l'un des réactifs dans une cuve dont le volume des autres réactifs est 100 à 1000 fois supérieur. Ces conditions opératoires particulières permettent de mettre en évidence des effets de micromélange et mésomélange mais sont très éloignées des conditions de travail en industrie où en général, les volumes mis en présence sont souvent du même ordre de grandeur impliquant des processus de mélange de nature différente : c'est dans ce cadre que nous souhaitons inscrire nos travaux et notre réflexion.

Dans une première partie, nous exposerons succinctement les concepts relatifs à la caractérisation de l'état de mélange de deux fluides afin d'en faire ressortir les notions et grandeurs caractéristiques. Nous exposerons alors la stratégie d'étude que nous avons employée et la méthode chimique test support de notre étude. La seconde partie présentera les résultats de l'étude réalisée, dans les deux structures de procédé, et permettra d'apporter les premiers éléments de réponse aux questions précédemment posées.

IV.2.1 Qualité du mélange de deux fluides

Avant de présenter les concepts relatifs au mélange, il est intéressant de préciser dans quels cas le mélange dans un réacteur chimique peut être un phénomène limitant en vue de la maîtrise d'une réaction chimique.

IV.2.1.1 Compétition mélange / réaction

Afin de pouvoir évaluer les conditions qui conduisent à une sensibilité particulière de la réaction au mélange, il est nécessaire de pouvoir quantifier la vitesse des processus réactionnels et de mélange. La comparaison s'effectue alors grâce aux constantes de temps propres à chacun des processus: le temps de réaction et le temps de mélange. Il n'existe pas une seule définition pour chacun de ces temps et une première approche peut être définie ainsi.

Considérons une réaction du premier ordre entre deux composés A et B, et que l'on met en œuvre dans un réacteur fermé. L'expression du bilan de matière en A s'écrit : $\frac{dC_A}{dt} = -k.C_A$.

La résolution de l'équation différentielle permet d'exprimer le temps nécessaire à la consommation de la moitié du nombre de moles initiale en A et conduit à $t_{1/2} = \frac{-\ln(0.5)}{k}$.

Ce temps peut être défini comme un temps caractéristique de la réaction car il renseigne sur la vitesse du processus réactionnel. Nous présenterons une définition plus communément adoptée au cours de la présentation des résultats expérimentaux. Le temps de mélange peut être défini comme le temps nécessaire, lors de l'injection d'un traceur passif dans une cuve agitée, pour atteindre une valeur au point de mesure égale à au moins 95 % de la concentration en traceur calculée dans des conditions de mélange parfait. A l'aide de cette définition, on peut déterminer des temps de mélange de l'ordre de 2 secondes dans un réacteur standard de 1 L. Aussi, la mise en œuvre d'une réaction dont le temps caractéristique est de l'ordre de la minute ne sera pas affectée par le mélange dans cette configuration: le mélange du milieu sera assuré bien avant que la réaction ne prenne place d'une façon significative. Si désormais le temps caractéristique de réaction est égal à 0.01s, la réaction sera limitée par le mélange et la constante de vitesse mesurée dans ce cas sera une constante apparente, dépendante des conditions de mélange.

La compétition entre les phénomènes de mélange et réactionnels est en général représentée par l'introduction du nombre adimensionnel de Damköehler de mélange : $Da = \frac{t_{\text{mélange}}}{t_{\text{réaction}}}$. Un

faible nombre de Damköehler ($\ll 1$) caractérise un système où les phénomènes de mélange ne sont pas en compétition avec la réaction et le milieu peut être considéré comme parfaitement homogène. Dans le cas contraire, la réaction est limitée par le transfert de matière et le rendement sera entièrement déterminé par les conditions de mélange. Lorsque le nombre de Damköehler est voisin de 1, il y a compétition entre les deux processus et le déroulement de la réaction peut être sensiblement perturbé.

La notion de degré d'homogénéisation d'un mélange de deux fluides est fortement liée à l'échelle spatiale d'observation et suivant l'échelle considérée, les processus de mélange sont différents, c'est ce que nous nous proposons de préciser.

IV.2.1.2 Etat de ségrégation de deux fluides

La ségrégation d'un fluide, issu du mélange de deux constituants A et B, permet de caractériser le degré d'homogénéisation. Les deux états extrêmes suivant peuvent être considérés :

- Fluide sous forme totalement ségrégé : il est composé d'agrégats respectifs de A et de B, petits à l'échelle du réacteur, qui gardent leur identité et ne se mélangent pas entre

eux, empêchant toute réaction chimique de se dérouler. Cet état définit un macrofluide et est caractérisé par un indice de ségrégation égal à 1.

- Fluide parfaitement micromélangé : la taille des agrégats est infiniment petite et chaque molécule de A a la possibilité de réagir avec une molécule de B, on définit alors un microfluide caractérisé par un indice de ségrégation égal à 0.

Un fluide réel est une combinaison de ces deux états limites et son état de ségrégation résulte de l'homogénéisation des concentrations sous l'effet de la diffusion moléculaire et des gradients de vitesse générés par le mobile d'agitation. Si l'on considère un fluide résultant de la mise en contact instantanée d'une solution colorée en bleue et d'une autre en rouge, la couleur de la solution résultante va évoluer au cours du temps pour présenter finalement une coloration uniforme violette. Au cours du mélange, l'état de ségrégation du fluide a évolué dans le temps et l'indice de ségrégation décroît de 1 (au tout premier instant) à 0, c'est ce que l'on appelle la décroissance de ségrégation : le temps de mélange global est le temps nécessaire pour passer de l'état de macrofluide à celui de microfluide. Les processus qui gouvernent la décroissance de l'état de ségrégation peuvent être décrit en trois étapes et suivant deux temps caractéristiques :

- La première étape consiste à distribuer un fluide dans l'autre sous l'effet des gradients de vitesse. Des agrégats de grandes tailles sont créés et brassés entre eux sous l'effet de l'agitation, ils n'échangent pratiquement pas de matière avec leur environnement. Dans un réacteur ouvert, cette étape est responsable de la DTS du réacteur. En réacteur fermé, on définit le temps de macromélange comme le temps nécessaire pour obtenir une homogénéisation macroscopique du milieu (à l'échelle du réacteur).
- Le temps nécessaire au déroulement des deux étapes suivantes est couramment attribué au micromélange. Sous l'effet du cisaillement turbulent, les agrégats, dont la composition est différente pour chacun, diminuent de taille. Cette diminution s'effectue jusqu'à ce que les forces de frottement visqueux l'emportent sur la turbulence. On définit alors l'échelle de taille ultime d'existence des plus petits tourbillons : c'est l'échelle de Kolmogoroff, $\lambda_K = \left(\frac{v^3}{\varepsilon} \right)^{1/4}$. Le mélange est ensuite assuré par le cisaillement laminaire et la diffusion moléculaire jusqu'à une échelle à

partir de laquelle la diffusion moléculaire efface tout gradient de concentration, c'est

l'échelle de Batchelor qui définit la dimension ultime des agrégats, $\lambda_B = \frac{\lambda_K}{\sqrt{S_C}}$.

Il existe de nombreuses expressions pour calculer ces temps de mélange à partir de considérations qui découlent de la théorie de la turbulence (temps de Corrsin) ou d'approches phénoménologiques fondées sur l'intuition des phénomènes physiques et donnant lieu à l'élaboration de divers modèles de type incorporation ou IEM (temps d'incorporation...). Les corrélations que l'on trouve dans la littérature (Villermaux, 1986) donnent des estimations pour ces temps qui peuvent varier d'un facteur 100 suivant les hypothèses adoptées et il est délicat de définir quel type de mélange est prépondérant sur les autres et quelle corrélation utilisée pour l'estimer. Ceci est d'autant plus vrai en réacteur semi fermé car le fait de réaliser la coulée d'un réactif introduit un autre temps caractéristique de mélange, le temps de mésomélange, qui caractérise le temps de dissipation du panache résultant de la coulée.

Dans le but de caractériser l'état de mélange dans une cuve semi fermée, deux types d'approches peuvent être adoptées :

- L'utilisation de logiciel de simulation numérique de mécanique des fluides, permettant la simulation très fine d'écoulement réactionnel par résolution des équations de transport de quantité de mouvement et des transfert de matières couplés. Elle permet la visualisation de l'état de ségrégation dans le réacteur en fonction des différents paramètres opératoires adoptés. Cependant, une telle approche nécessite un long et fastidieux travail de modélisation et simulation.
- Une autre solution consiste à écrire un modèle phénoménologique plus ou moins complexe et pouvant comprendre une ou plusieurs constantes de temps de mélange. Le modèle proposé par Villermaux (1994), le Modèle de Mélange Généralisé (GMM), s'inscrit dans cet esprit. Il décrit le contact initial puis le mélange d'une injection de réactif dans une cuve agitée comme résultant de la succession de 4 mécanismes élémentaires : érosion du panache réactif que forme l'injection, dilution du fluide dans le nuage réactif, incorporation du milieu environnant au sein du même nuage réactif et finalement interaction par diffusion entre les structures plus fines des zones d'érosion et d'incorporation. C'est à cette étape ultime que les réactifs sont consommés par réaction. Chaque temps de mélange est estimé à l'aide de corrélations issues de modèles appropriés aux phénomènes et à l'échelle de mélange étudiés. Nous avons essayé de développer le même type d'approche avec un modèle caractérisé par une

seule constante de temps de mélange qui regroupe les contributions de l'ensemble des processus élémentaires décrits ci-dessus dans une seule grandeur. Ce modèle simple est un modèle de tendance, propre à chaque structure de procédé mais reposant sur la même phénoménologie (de type IEM), et a été élaboré dans un but de caractérisation globale des performances d'un procédé. Il n'a pas la présomption de représenter les mécanismes détaillés des processus élémentaires, ni leurs couplages. En effet, l'approche adoptée permet de ne pas dissocier arbitrairement les différents processus de mélange et ne préjuge en rien de la contribution de chaque phénomène au mélange global.

Cette approche phénoménologique, à l'aide d'un modèle de type IEM ne comprenant qu'une seule constante de temps de mélange pour les deux structures de procédé étudiées, a été développée et appliquée dans le cadre de notre étude. Elle sera présentée dans la suite de l'exposé pour chaque structure de procédé. Afin de caractériser expérimentalement l'état de mélange dans les configurations étudiées et de calculer un temps caractéristique de mélange à l'aide du modèle, nous avons choisi de mettre en œuvre une réaction chimique test, le système réactionnel iodure iodate.

IV.2.1.3 Mesure de l'état de mélange

Les techniques de caractérisation du mélange peuvent être de deux types :

- Les méthodes physiques
- Les méthodes chimiques

La méthode physique la plus classique est l'étude de la distribution des temps de séjour (DTS). Elle consiste à analyser en sortie de réacteur, en fonction du temps, la concentration d'un traceur passif, salin par exemple, que l'on a injecté à l'entrée dont le signal est connu (une impulsion ou un créneau par exemple). Elle permet la caractérisation globale de l'hydrodynamique d'un réacteur que l'on compare à celle de réacteurs idéaux. Une méthode plus fine consiste à mesurer la concentration du traceur à l'intérieur même de la cuve, par l'intermédiaire d'une sonde placée dans le réacteur. Elle permet une mesure et une caractérisation locale de l'état de mélange. Cependant, l'inconvénient majeur des techniques utilisant une sonde de mesure est leur résolution spatiale (échelle à laquelle la mesure est effectuée et fixée par le volume de mesure de la sonde) et temporelle (temps de réponse de la sonde). Comme nous l'avons précisé précédemment, ce qui peut apparaître homogène dans un volume de 0.25cm^3 (volume de mesure d'une sonde conductimétrique) ne l'est pas forcément

pour un volume considéré à l'échelle de Batchelor (de l'ordre du micromètre). D'autres méthodes beaucoup plus sophistiquées ont été développées afin de pallier cette difficulté et l'on peut citer les méthodes de visualisation de l'écoulement par nappe laser (Houcine, 1995), des méthodes optiques d'observation (Vacus, 1991) qui permettent d'atteindre des résolutions spatiales de quelques dizaines de microns. Cependant, les problèmes technologiques de miniaturisation des techniques de mesure et de détection d'un signal de faible intensité rendent très difficile l'accès à des résolutions plus faibles.

Les méthodes chimiques permettent une caractérisation de l'état de mélange à l'échelle moléculaire et complètent l'échelle de caractérisation du mélange inaccessible par les méthodes physiques. Le principe est d'étudier l'influence des conditions de mélange sur la distribution des réactifs qui peuvent être consommés suivant des systèmes de réactions consécutives concurrentes ou parallèles. Le système réactionnel, composé en général de deux réactions, comporte une réaction quasi instantanée, qui, si les conditions de mélange sont parfaites, est la seule à considérer. La seconde réaction, rapide mais plus lente que la première, est l'indicateur de conditions de mélange dégradées. Les systèmes réactionnels disponibles sont variés et l'on peut citer la méthode de couplage de colorants diazoïques (Bourne 1982) et l'hydrolyse alcaline du chloroacétate d'éthyle (Bourne et Yu, 1991). La technique iodure iodate, développée au LSGC, est la plus facile à mettre en œuvre et fait intervenir des réactifs non polluants et peu coûteux. L'analyse des essais est par ailleurs très aisée puisqu'il suffit de disposer d'un spectrophotomètre pouvant travailler à la longueur d'onde de 353 nm. Cette technique est retenue pour notre étude et détaillée en annexe G. Elle nous permet d'accéder à la mesure de l'indice de ségrégation du milieu. Une autre grandeur permettant de quantifier la qualité du mélange peut être introduite à partir de l'indice de ségrégation, X_S . Décomposons le fluide réel en deux volumes, l'un totalement ségrégué (V_{TS} , $(X_S)_{TS} = 1$) et l'autre parfaitement micromélangé (V_{PM} , $(X_S)_{PM} = 0$). On peut écrire alors que l'indice de ségrégation réel est une combinaison linéaire des deux états limites, pondérés par les proportions volumiques de ces états, comme suit :

$$(V_{TS}+V_{PM})X_S = V_{TS} (X_S)_{TS} + V_{PM} (X_S)_{PM}$$

Soit en définissant le rapport de micromélange, ou efficacité de mélange α , comme le rapport du volume de fluide parfaitement micromélangé sur le volume de fluide totalement ségrégué, il

vient : $\alpha = \frac{1 - X_S}{X_S}$. Un état ségrégué conduit à une efficacité de mélange nulle alors qu'un état

parfaitement micromélangé se caractérise par une efficacité de mélange infinie.

La mise en œuvre de l'ensemble de ces méthodes de caractérisation du mélange a permis d'établir un certain nombre de résultats et de relations pour caractériser l'état de mélange, fonction des conditions opératoires.

IV.2.1.4 Données bibliographiques de caractérisation du mélange

Ce paragraphe n'a pas la prétention de présenter l'ensemble des résultats concernant le mélange mais de préciser certaines relations classiques utilisées dans la caractérisation des phénomènes de mélange et permettant d'estimer les différents temps caractéristiques de mélange. Elles vont nous permettre de mettre en évidence les paramètres sensibles pour notre étude.

D'une manière générale, l'efficacité de mélange n'est pas une grandeur caractéristique intrinsèque du procédé, contrairement au temps de mélange, puisqu'elle dépend de la concentration et du volume des réactifs que l'on a adopté, et ce pour le système réactionnel considéré. Pour un même protocole opératoire, garantissant un même temps de mélange, la mise en œuvre d'un système réactionnel plus lent, caractérisé par conséquent par un temps de réaction plus élevé, induira une plus grande efficacité de mélange et inversement. L'évolution similaire de l'efficacité de mélange et du temps de réaction a conduit à établir, au cours de la

caractérisation du mélange, la relation semi empirique: $\alpha = c \cdot \left(\frac{t_R}{t_m} \right)^b = c \cdot (Da)^{-b}$ où c et b sont des constantes positives (Fournier et al. (1996)). Dans le cas d'étude du système iodure iodate, b varie de 0.3 à 1 suivant le jeu de concentration adopté.

Nous nous proposons de tester la pertinence d'une telle relation pour représenter les résultats expérimentaux dans les deux configurations étudiées.

La caractérisation du mélange dans les outils d'intensification n'ayant été que très partiellement entreprise à cause de la complexité à découpler des phénomènes intervenant à différentes échelles, le développement qui suit concerne essentiellement le mélange en cuve agitée. Au cours du processus de mélange, la décroissance de l'échelle de ségrégation conduit à introduire différents temps caractéristiques de mélange suivant l'échelle considérée:

- Le temps de macromélange : échelle du réacteur

- Le temps de micromélange : de l'ordre de la plus petite échelle de turbulence
- Le temps de mésomélange : échelles intermédiaires aux deux précédentes

Nous nous proposons d'expliciter ces temps caractéristiques à l'aide de relations issues de la littérature.

- **Temps de macromélange**

Il existe de nombreuses corrélations, couramment établies par injection de traceur salin passif, pour estimer ce temps. Celle proposée par Grenville (1992) est fréquemment utilisée, notamment pour l'extrapolation de réacteur. Elle est fonction du nombre de Reynolds

d'agitation, $Re_A = \frac{ND^2}{\nu}$, comme suit :

$$\left\{ \begin{array}{l} t_{macro} = \frac{5.4}{N.N_p^{1/3}} \left(\frac{T}{D} \right)^2 \quad \text{si } Re_A > 6400 \\ t_{macro} = \frac{1}{N} \frac{1}{Re_A} \frac{184.2}{N_p^{2/3}} \left(\frac{T}{D} \right)^2 \quad \text{si } 500 < Re_A < 6400 \end{array} \right.$$

La vitesse d'agitation, N , et le type de mobile déterminant le nombre de puissance, N_p , sont par conséquent les paramètres sensibles pour l'estimation de cette grandeur.

- **Temps de micromélange**

Le temps de micromélange peut être assimilé au temps d'incorporation ou d'engouffrement

calculé à l'aide de modèle : $t_{micro} = 17.2 \cdot \left(\frac{\nu}{\varepsilon} \right)^{1/2}$ où ν est la viscosité cinématique et ε la puissance spécifique massique dissipée localement, fonction des conditions opératoires adoptées (point d'injection, vitesse d'injection, vitesse d'agitation...).

- **Temps de mésomélange**

Comme nous l'avons précisé auparavant, la caractérisation du mode semi fermé n'a été entreprise que dans des conditions particulières, permettant de s'affranchir des phénomènes de mélange à l'échelle macroscopique (volume injecté représentant 1% à 1⁰/₀₀ du volume en pied de cuve). Malgré ces conditions assez restrictives, les auteurs observèrent l'apparition d'un léger panache dont le temps caractéristique de dissipation fut à l'origine de l'introduction du temps de mésomélange. Les processus de mésomélange ne sont pas clairement établis du

fait des phénomènes de mélange multi échelles et des couplages entre les différents processus de mélange impliqués.

Dans des conditions de turbulence homogène, le développement théorique réalisé par Corrsin caractérise le temps nécessaire à la réduction de taille d'un agrégat de l'échelle macroscopique, L_s , jusqu'à l'échelle de Kolmogorov, λ_k . Le temps de Corrsin est composé de deux termes dont le premier tient compte des phénomènes de mésomélange et le second est plus généralement attribué au phénomène de micromélange. Ainsi propose-t-il l'expression

suivante du temps de mélange : $\tau_M = 2 \left(\frac{L_s^2}{\varepsilon} \right)^{1/3} + \frac{1}{2} \left(\frac{\nu}{\varepsilon} \right)^{1/2}$ où ε est la puissance spécifique

dissipée locale, ν la viscosité cinématique, et L_s est la taille moyenne des agrégats non mélangés, appelée aussi échelle macroscopique initiale. L'échelle macroscopique initiale est imposée par l'échelle macroscopique d'injection et souvent prise égale au diamètre du tube d'injection ou à la hauteur de la pale. Une augmentation de l'échelle d'injection induit par conséquent un temps de mésomélange plus long.

Des études empiriques ont également été entreprises afin de caractériser la taille du panache et le mélange en faisant varier le débit d'alimentation, la vitesse d'agitation du milieu. Ainsi a-t-il été montré que la qualité du mélange est dégradée par l'adoption d'un temps de coulée plus court. En effet, il y a alors apparition d'un panache conséquent responsable de la baisse de sélectivité du système (Bourne et al (1991)). La formation de ce panache retarde le micromélange du milieu du fait de la formation de gros agrégats nuisant à la sélectivité du système. Baldyga et al (1999) suggère que le temps de mésomélange peut être estimé par la

relation : $t_{més0} = \frac{Q_C}{U_t \cdot D_t}$ où Q_C est le débit de coulée, U_t est la vitesse locale du fluide

environnant le réactif coulé et D_t la diffusivité locale turbulent au sein du fluide environnant, fonction de la puissance spécifique dissipée du fluide environnant la zone d'injection. Nous explicitons plus en détail ce terme en annexe H mais pouvons retenir qu'un allongement du temps de coulée permet, de manière assez générale, lors de la mise en présence d'un rapport volume coulé/volume en pied de cuve très faible (conditions d'étude du micromélange), de limiter les phénomènes de mésomélange, ce qui améliore la sélectivité lors de la mise en œuvre du système réactionnel, résultats confirmés par Guichardon (1996).

La présentation des différentes relations montre que la vitesse d'agitation, le temps de coulée et le diamètre du tube d'injection sont des paramètres importants et sensibles sur les processus

de mélange dans une cuve agitée. Nous nous proposons d'étudier l'impact de ces paramètres en mode semi fermé, lorsque les conditions opératoires ne permettent plus une limitation des phénomènes de mélange à l'échelle macroscopique.

IV.2.2 Efficacité de mélange dans les structures de procédé

La caractérisation de l'efficacité de mélange est tout d'abord abordée dans la structure semi fermée. Nous cherchons à caractériser les processus de mélange caractéristiques dans cette structure, à déterminer des relations pertinentes en vue de la compréhension des résultats expérimentaux et de la comparaison de l'efficacité de cette structure de procédé avec une structure continue intégrant des outils d'intensification.

IV.2.2.1 Etude en réacteur semi fermé

La problématique en réacteur semi fermé est de savoir, lorsque que l'on doit mettre deux volumes de réactifs en contact, quelles doivent être les conditions opératoires (vitesse de coulée, diamètre et position du tube d'injection, vitesse d'agitation) assurant les meilleures performances en terme de mélange global dans la cuve, c'est ce à quoi nous nous proposons de répondre.

IV.2.2.1.1 Le protocole expérimental

Le réacteur support de notre étude est un réacteur de 2.5 L, chicané et muni de deux mobiles d'agitation afin d'assurer un mélange de l'ensemble du milieu réactionnel dont le volume double. C'est ce dernier point qui diffère notre protocole de ceux habituellement adoptés qui consistent en une coulée d'une faible quantité de réactif. Les descriptions techniques de ce dernier sont fournies en annexe J.

Les concentrations des réactifs sont choisies de façon à respecter les conditions de pH assurant la stabilité de l'iode formé et permettant une bonne sensibilité de la mesure sans pour autant saturer la réponse du spectrophotomètre. Basé sur l'expérience du LSGC dans la mise en œuvre du système iodure iodate, les concentrations des réactifs adoptées pour les solutions de réactifs sont les suivantes :

- $[H^+] = 0.0665 \text{ mol/L}$
- $[KI] = 0.035 \text{ mol/L}$, $[KIO_3] = 0.007 \text{ mol/L}$, $[H_3BO_3] = 0.5 \text{ mol/L}$, $[NaOH] = 0.25 \text{ mol/L}$.

1.1 litre de la solution d'acide sulfurique préparée est injecté dans le ciel du réacteur sur un pied de 1.4 litre d'une solution de iodure iodate. Le choix des volumes est issu d'une pré-étude réalisée au sein du LSGC. Un échantillonnage est réalisé deux minutes après la fin de la coulée et la mesure est effectuée dans les 5 minutes suivantes. Une étude de la stabilité de l'échantillon a montré que la mesure est reproductible au delà de 30 minutes.

Les diamètres du tube d'injection étudiés sont de 2 et 4 mm. La vitesse d'agitation varie de 2.5 à 6 tours/s et le temps de coulée de 15 à 30 minutes.

IV.2.2.1.2 Interprétation des résultats expérimentaux

Les valeurs d'efficacité de mélange obtenues en fonction des paramètres opératoires sont présentées sur la Figure IV. 1, trois essais de reproductibilité ont conduit à une erreur relative de 2% :

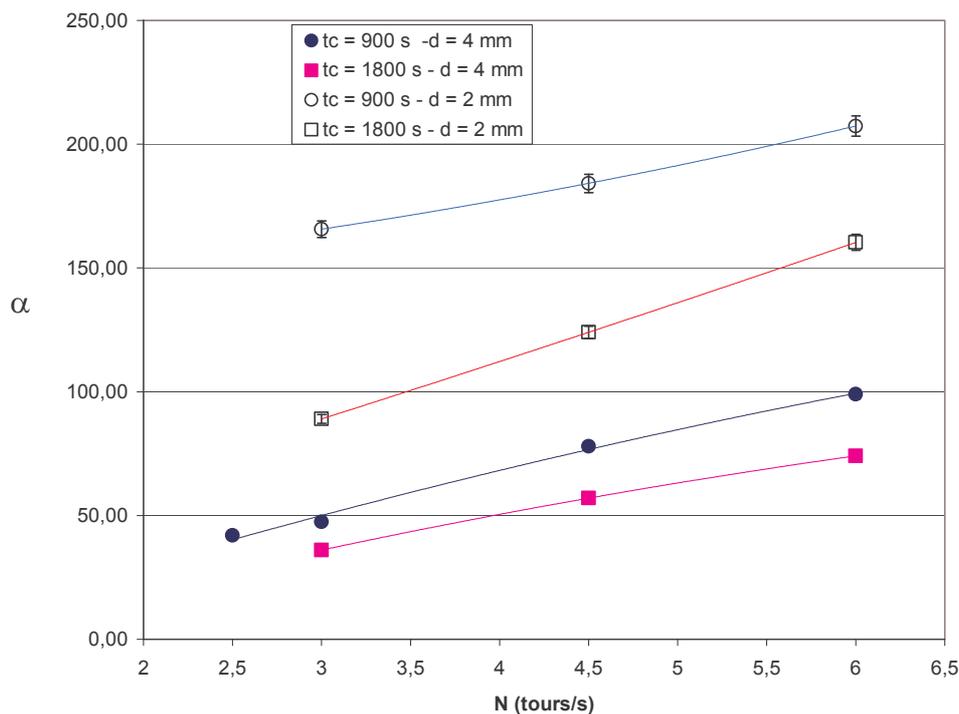


Figure IV. 1: Evolution de α en fonction de la vitesse d'agitation pour différents temps de coulée et diamètres du tube d'injection.

Pour l'ensemble des séries d'essais, la valeur de l'efficacité de mélange croît lorsque la vitesse d'agitation augmente, conduisant à une puissance dissipée volumique moyenne plus élevée, résultats logiques.

Nous pouvons noter par ailleurs que la diminution du diamètre du tube d'injection pour les deux temps de coulée étudiés et les différentes vitesses d'agitation s'accompagnent d'une augmentation de l'efficacité de mélange, ce qui s'explique bien par le fait que le jet d'acide pénètre beaucoup plus profondément dans le milieu et est par conséquent mieux dispersé. L'impact de ce paramètre est par ailleurs en accord avec l'estimation du temps de mésomélangé proposé par Corrsin : il se traduit à travers l'échelle macroscopique initiale.

Le résultat a priori surprenant de cette campagne d'essais concerne l'influence du temps de coulée. L'augmentation du temps de coulée conduit à une dégradation de la qualité du mélange (ces résultats ont été reproduits par un autre expérimentateur). Ils sont en désaccord avec les études du micromélange réalisées qui montrent que l'allongement du temps de coulée conduit à une décroissance de l'indice de ségrégation. L'influence du temps de coulée, observée au cours de notre étude, laisse penser que le micromélange n'est pas, par conséquent, le processus de mélange dominant. Le macromélange et le mésomélangé, processus macroscopiques de mélange, semblent renforcés par les conditions expérimentales adoptées.

Comment expliquer que la qualité du mélange soit moindre en adoptant de plus long temps de coulée ?

Discussion

Cet impact ne peut s'expliquer que par l'intervention directe du temps de coulée sur le temps de mélange au point d'injection. La raison la plus plausible consiste à considérer que la puissance spécifique dissipée apportée par le jet n'est pas négligeable, voire prédominante sur la puissance spécifique dissipée d'agitation dans la zone d'injection. Ainsi, une diminution du temps de coulée, induisant une plus grande puissance cinétique dissipée localement, améliorerait la sélectivité d'injection. Si tel est le cas, est il alors possible d'établir une relation reliant l'efficacité de mélange aux paramètres opératoires, via une analyse dimensionnelle, qui soit susceptible d'expliquer les résultats expérimentaux ?

Considérons la relation semi empirique reliant l'efficacité de mélange aux temps caractéristique de réaction et de mélange, $\alpha = c \cdot \left(\frac{t_R}{t_m} \right)^b$. On montre en annexe I que le temps

caractéristique de réaction peut être estimé par la relation $t_R = \frac{\min \left(\frac{C_{j,0}}{v_j} \right)}{r_0}$ où les

concentrations des réactifs sont calculées après mélange des deux solutions réactives. Ce temps caractéristique étant constant, nous pouvons écrire $\alpha \approx t_m^{-b}$. D'une manière assez générale, une analyse dimensionnelle conduit à exprimer le temps de mélange en fonction de

la puissance spécifique locale dissipée par une relation de type $t_m \approx \sqrt{\frac{V}{\varepsilon}}$, si bien que

$\alpha \approx (\sqrt{\varepsilon})^b$. Dans l'hypothèse où la puissance spécifique dissipée localement est issue principalement de la puissance cinétique spécifique locale du jet, nous pouvons

écrire $\varepsilon \approx \varepsilon_{jet} = \frac{1/2 \rho \cdot Q u^2}{\rho V}$, où V est le volume de dissipation de l'énergie, Q le débit

d'introduction, ρ la masse volumique et u la vitesse du fluide injecté. Le volume de dissipation de l'énergie peut être estimé par $V = S \cdot h$ où S est la section du tube d'introduction et h la hauteur du panache que l'on peut exprimer par la relation $h = u \cdot t_{mésomélange}$, le temps de

mésomélange étant caractéristique du temps de dissipation du panache. Ainsi établissons nous la relation de proportionnalité entre la puissance spécifique locale dissipée et les paramètres

opérateurs suivante : $\varepsilon \approx \varepsilon_{jet} \approx t_C^{-1} \cdot N^2 \cdot d^{-8/3}$ qui est détaillée en annexe H. L'efficacité de mélange est par conséquent reliée aux paramètres opératoires suivant la

relation $\alpha \approx \left(t_C^{-0.5} \cdot N^1 \cdot d^{-4/3} \right)^b$.

La représentation de l'efficacité de mélange en fonction de cette combinaison des paramètres opératoires nous permet de valider la réflexion menée et de déterminer la valeur du coefficient b égal à 0,96 (cf. Figure IV. 2).

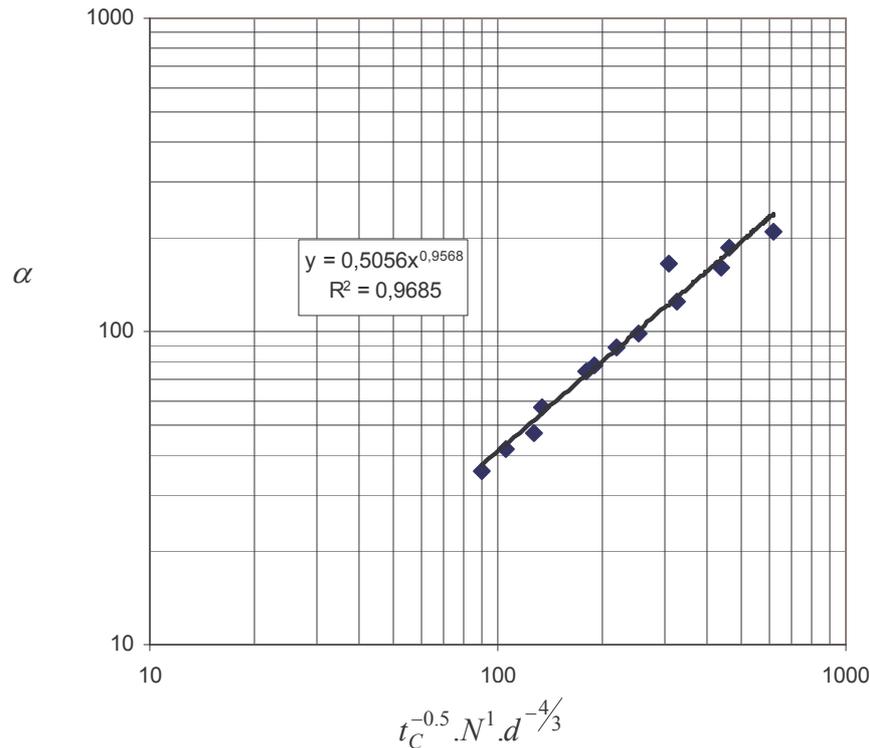


Figure IV. 2 : Evolution de l'efficacité de mélange en fonction de la combinaison de paramètres opératoires proposée

La puissance spécifique locale dissipée contribuant aux processus de mélange semble essentiellement produite par la puissance spécifique cinétique du jet et liée à la puissance volumique d'agitation par le biais du temps de mésomélange. Nous avons pu synthétiser l'ensemble des résultats expérimentaux à partir du développement de la relation

$\alpha = c \cdot \left(\frac{t_R}{t_m} \right)^b$ et déterminer $b \sim 1$. Dans le cadre de notre étude, le développement d'une telle

relation conduit à écrire que $\alpha \approx \sqrt{\varepsilon}$ où ε est la puissance spécifique cinétique apportée par le jet, en très bon accord avec les valeurs expérimentales. L'étude réalisée souligne à quel point les mécanismes de mélange sont complexes dans une cuve semi fermée. En fonction du rapport des volumes de réactifs à mettre en œuvre, de la manière dont l'introduction est réalisée (vitesse d'introduction, localisation du point d'injection, diamètre du tube d'injection), de la puissance d'agitation dissipée, qui contribue de manière importante ou non à la puissance locale dissipée et qui influe également sur l'estimation du temps de mésomélange, les processus de mélange dominants sont modifiés et l'impact des paramètres opératoires se doit d'être déterminé au cas par cas. Ceci met en évidence le peu de flexibilité

et la forte complexité de la conduite d'une réaction en cuve agitée en vue d'une utilisation polyvalente.

Nous allons aborder la caractérisation des outils continus d'intensification du mélange qui, comme nous le montrerons, implique des processus de mélange globaux que l'on peut caractériser de façon plus générale.

IV.2.2.2 Etude en configuration continue intégrant des outils d'intensification

Notre étude est basée sur des essais réalisés sur notre outil de mélange, le mélangeur à jets tangentiels 114T ainsi que sur des résultats bruts d'une étude réalisée par Panic et al.(2004). Dans un premier temps, nous présenterons les protocoles opératoires des deux études réalisées et les résultats expérimentaux.

IV.2.2.2.1 Protocole expérimental

▪ Caractérisation du mélangeur 114T

Le mélangeur 114 T a été présenté dans le chapitre II et la caractérisation est effectuée sur le banc d'essai que nous avons développé pour l'étude de la synthèse des acides polysiliciques.

En vue d'une comparaison des structures de procédé, le rapport des volumes de réactifs mis en présence doit être identique, si bien que le rapport des débits d'alimentation choisi est 1.

Pour assurer une bonne sensibilité de la mesure de la concentration en iode formé, les concentrations des réactifs adoptées sont les suivantes :

- $[H^+]=0.117$ mol/L
- $[[KI]=0.035$ mol/L, $[KIO_3]=0.007$ mol/L, $[H_3BO_3]=0.5$ mol/L, $[NaOH]=0.25$ mol/L.

Les grandeurs opératoires susceptibles d'influer sur les performances de mélange des outils, fonctions de la puissance locale spécifique dissipée, sont les dimensions caractéristiques des canaux réactionnels (intervenant dans le calcul du volume), la perte de charge engendrée par la structuration de ce dernier et le débit total du fluide circulant. Ces deux dernières grandeurs permettent l'estimation de la puissance dissipée et seront précisément mesurées.

Les mesures spectrophotométriques sont réalisées en sortie du mélangeur pour différents débits de travail et réalisées dans un délai de 5 minutes après échantillonnage.

▪ **Etude expérimentale de Panic et al. (2004)**

Adoptant le système réactionnel iodure-iodate, le travail de recherche effectué par ces derniers consiste à comparer les performances en terme de mélange de différents micromélangeurs visant à l'intensification du mélange, présentés en annexe L, par la mesure de densités optiques. Cependant, la représentation de la densité optique en fonction du débit ou de la perte de charge ne leur permet de comparer que certains mélangeurs présentant des domaines de fonctionnement communs. Une synthèse pour l'ensemble des mélangeurs ne peut être proposée dans ces conditions, ni une caractérisation intrinsèque de chaque outil étant donné que les mesures réalisées sont dépendantes du jeu de concentration utilisé.

La caractérisation de ces outils a également été réalisée en adoptant un rapport de débit d'alimentation égal à 1, la perte de charge et le débit sont mesurés.

Pour assurer une bonne sensibilité de la mesure de la concentration en iode formé, les concentrations des réactifs adoptées en proton et en ion borate sont légèrement différentes de celles que nous avons adoptées :

- $[H^+] = 0.06 \text{ mol/L}$
- $[KI] = 0.0319 \text{ mol/L}$, $[KIO_3] = 0.00635 \text{ mol/L}$, $[H_3BO_3] = 0.18 \text{ mol/L}$,
 $[NaOH] = 0.09 \text{ mol/L}$.

IV.2.2.2.2 Résultats expérimentaux

La caractérisation de notre mélangeur ayant été effectuée avant que ne paraisse la publication de l'étude réalisée par Panic et al.(2004), les jeux de concentrations adoptés sont légèrement différents et c'est pourquoi les résultats expérimentaux seront présentés dans premier temps indépendamment, nous les synthétiserons dans la partie suivante. A partir des mesures de densité optique réalisées par Panic et al.(2004), nous calculons l'indice de ségrégation et l'efficacité de mélange correspondante.

En mode semi fermé, nous avons pu montrer par une analyse dimensionnelle que l'efficacité de mélange s'exprime en fonction de la puissance spécifique locale dissipée suivant la relation de proportionnalité : $\alpha \approx (\sqrt{\varepsilon})^b$, le temps de réaction étant constant. La chambre de mélange étant d'un très faible volume, inférieur au millilitre, la puissance spécifique dissipée

localement doit être représentée bien par la puissance spécifique dissipée moyenne dans le mélangeur. C'est pourquoi, connaissant la perte de charge, ΔP , et le débit total traversant le mélangeur, Q , nous adoptons la relation $\varepsilon = \frac{Q \cdot \Delta P}{V}$. Les figures IV.3 et IV.4 présentent l'évolution de l'efficacité de mélange en fonction de la puissance volumique dissipée pour notre étude et celle de Panic et al. (2004). Nous constatons une nouvelle fois la pertinence de la représentation proposée et déterminons la valeur de $b= 1.04$ dans le cas du mélangeur 114 T et 1.18 dans le cas de l'étude de Panic et al. (2004).

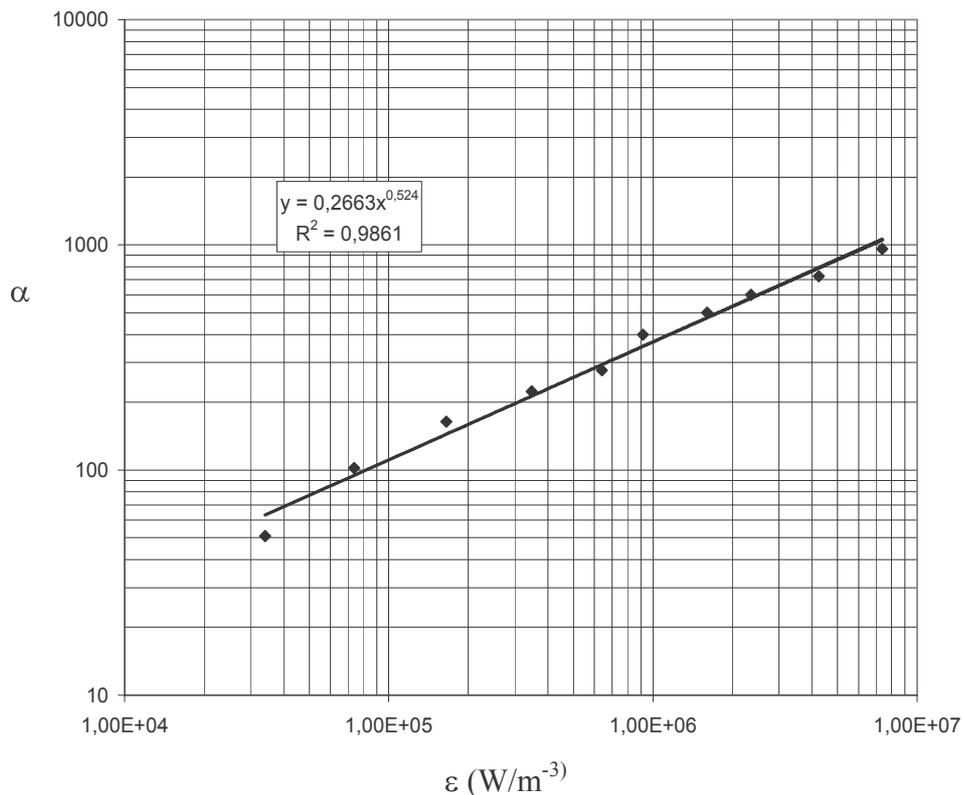


Figure IV. 3 : Evolution de l'efficacité de mélange en fonction de la puissance volumique dissipée dans le mélangeur 114 T

Au cours de l'exploitation des résultats obtenus par Panic et al.(2004), nous avons rencontré certaines difficultés pour estimer le volume des différents outils, ne disposant pas des caractéristiques précises de ces derniers, ce qui explique que les points soient légèrement dispersés. Par ailleurs, afin d'estimer très précisément la puissance spécifique dissipée dans notre outil, nous avons tenu compte de la perte de charge entre les capteurs de pression et l'entrée effective du fluide dans la chambre de mélange. Cette correction n'a pu être apportée dans l'exploitation des résultats expérimentaux de Panic et al. (2004) et peut expliquer en partie la différence constatée dans l'estimation du coefficient b .

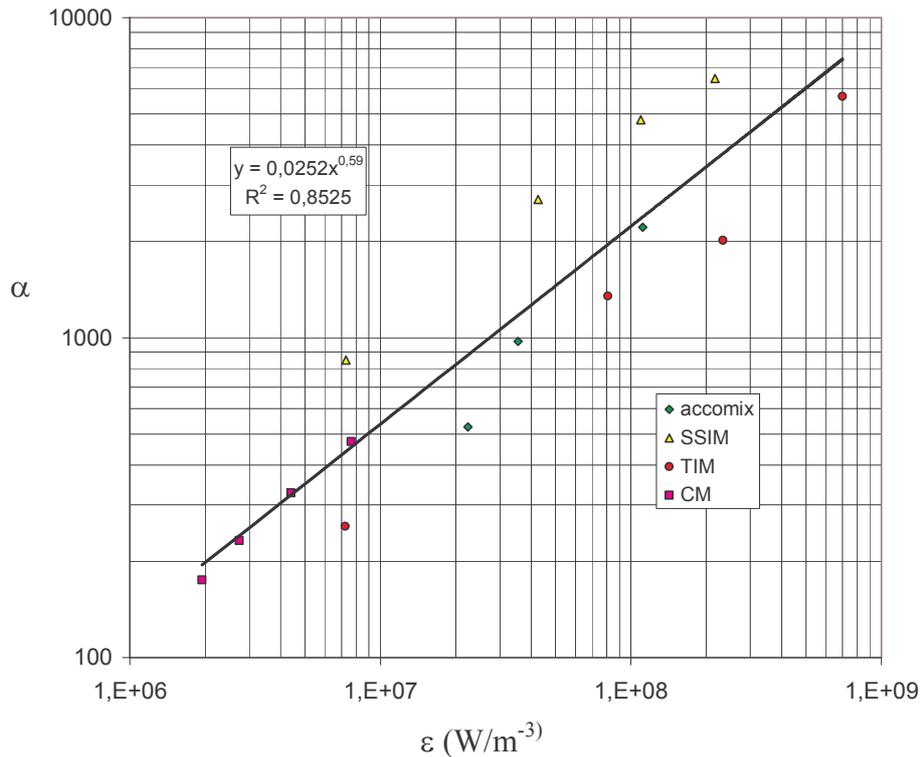


Figure IV. 4 : Evolution de l'efficacité de mélange en fonction de la puissance volumique dissipée dans les mélangeurs étudiés par Panic et al. (2004) ((SSIM : Standard Slit Interdigital Micromixer ; TIM : Triangular Interdigital Micromixer ; CM : Caterpillar Micromixer)

Nous constatons que l'ensemble des résultats expérimentaux, et ce, dans les deux configurations de procédé étudié, s'explique parfaitement à partir de la relation

$\alpha = c \cdot \left(\frac{t_R}{t_m} \right)^b$ qui, développée, conduit à écrire que l'efficacité de mélange est proportionnelle à

la puissance spécifique dissipée localement, le coefficient b étant voisin de 1. Nous nous proposons d'effectuer la comparaison de performance des différents outils de mélange et des structures de procédé étudiés.

IV.2.2.3 Comparaison des performances de mélange

La caractérisation de l'efficacité de mélange dans différentes structures de procédé nécessite l'adoption de différents jeux de concentration de réactifs qui sont fonctions de la qualité de mélange assuré par l'outil. La caractérisation d'un outil de mélange médiocre peut être effectué en utilisant des concentrations de réactifs dilués alors que celle d'un mélangeur très efficace requiert des réactifs concentrés afin d'assurer une bonne sensibilité de la mesure, ce que nous avons pu vérifier au cours de notre étude expérimentale.

La valeur de l'efficacité de mélange est par conséquent une grandeur dépendante des conditions de mise en œuvre de la réaction test et ne permet pas la comparaison directe entre différentes structures de procédé si les conditions opératoires de concentration sont différentes, ce qui est très souvent le cas. Il est alors intéressant d'associer à une efficacité de mélange un temps de mélange, caractéristique intrinsèque du procédé. La détermination du temps de mélange peut permettre deux types de démarche en vue de la comparaison des performances de mélange des structures de procédé :

- une comparaison directe des temps de mélange, calculés à l'aide d'un modèle de mélange. La difficulté de cette démarche réside dans le fait que les deux structures de procédé étudiées étant profondément différentes, il n'est pas possible d'établir des modèles qui, même s'ils sont basés sur la même phénoménologie des mécanismes de mélange, soient directement transposables d'une structure à l'autre. Ceci implique que la comparaison de différents outils de mélange, en terme de temps de mélange, peut être satisfaisante lorsque ces temps ont été déterminés à l'aide du même modèle et peut devenir trompeuse, en terme d'ordre de grandeur, lorsque l'on doit recourir à des modèles différents, intégrant les spécificités de la structure du procédé étudié.
- une comparaison en terme d'efficacité de mélange afin de palier la dépendance du temps de mélange au modèle. Le temps de mélange étant déterminé pour le jeu de concentrations expérimentales étudié, il est possible, connaissant précisément le mécanisme réactionnel et les cinétiques de la réaction test, de simuler et calculer l'efficacité de mélange pour d'autres jeux de concentrations, toutes choses étant égales par ailleurs, le temps de mélange étant par conséquent inchangé. Le modèle devient un modèle de tendance et permet de corriger les valeurs d'efficacité de mélange.

Deux modèles, propres à chaque structure de procédé mais basés sur la même phénoménologie, ont été développés afin d'envisager les deux démarches.

IV.2.2.3.1 De l'expérience au temps de mélange

L'expérience nous donne accès à l'indice de ségrégation en fonction d'un certain jeu de paramètres opératoires. En fonction des concentrations des réactifs et des conditions opératoires, le modèle de mélange développé permet de construire des abaques reliant un temps de mélange à une valeur expérimentale d'efficacité de mélange.

En mode semi fermé, nous avons pu mettre en évidence l'importance de l'énergie dissipée par le jet à la surface libre dans les processus de mélange. Le comportement spécifique de la

surface libre nous a amené à décomposer le réacteur en deux zones, la surface du milieu réactionnel que le fluide frais coulé rencontre, et le reste du milieu réactionnel bien homogénéisé par l'agitation.

En mode continu intégrant des mélangeurs rapides, nous pouvons faire l'hypothèse d'un écoulement piston dans ces outils qui présentent un faible temps de séjour. Chaque courant est considéré comme divisé en une multitude d'agrégats, un agrégat d'acide échangeant avec un agrégat de solution iodure-iodate présentant le même âge que lui, ce qui exclut tout phénomène de rétro-mélange. Le milieu peut être décomposé en agrégats.

Ces considérations nous ont conduit à choisir un modèle de type IEM (modèle d'interaction avec la moyenne) pour représenter les processus de mélange. Ce modèle a été proposé simultanément par Villermaux et al., et par Costa et al. en 1972. Ils proposent une évolution progressive du degré d'homogénéisation de deux fluides et consiste à substituer les échanges d'un agrégat, ou d'une zone, avec son environnement réel, constitué d'agrégats ou de zones de concentration différente, par un échange avec un environnement moyen.

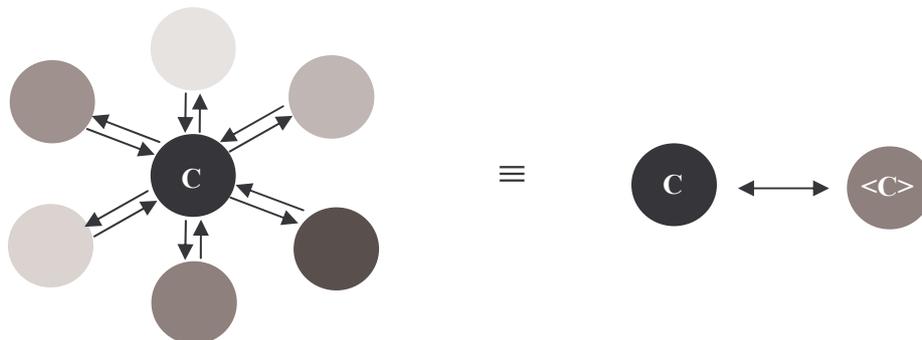


Figure IV. 5 : Phénoménologie IEM

La variation de la concentration C d'une espèce i dans un agrégat j d'âge t est donnée par l'équation :

$$\frac{dC_{ij}}{dt} = \frac{\langle C_i \rangle - C_{ij}}{t_m} + r_i$$

où r_i est le débit de production chimique de l'espèce i , t_m le temps caractéristique de mélange et $\langle C_i \rangle$ est la concentration moyenne de i dans les agrégats environnant.

▪ Application au réacteur semi fermé

Le réacteur est décomposé en deux zones qui échangent uniquement de la matière, le volume de la zone 1 augmente du fait de la coulée et est égal au volume coulé en fin de coulée, le volume de la zone 2 est constant. Le principe est illustré sur la figure IV.6. On définit la fraction volumique du volume de la zone 1 par $a = \frac{V_1}{V_1 + V_2}$, celle de la zone 2 valant (1-a).

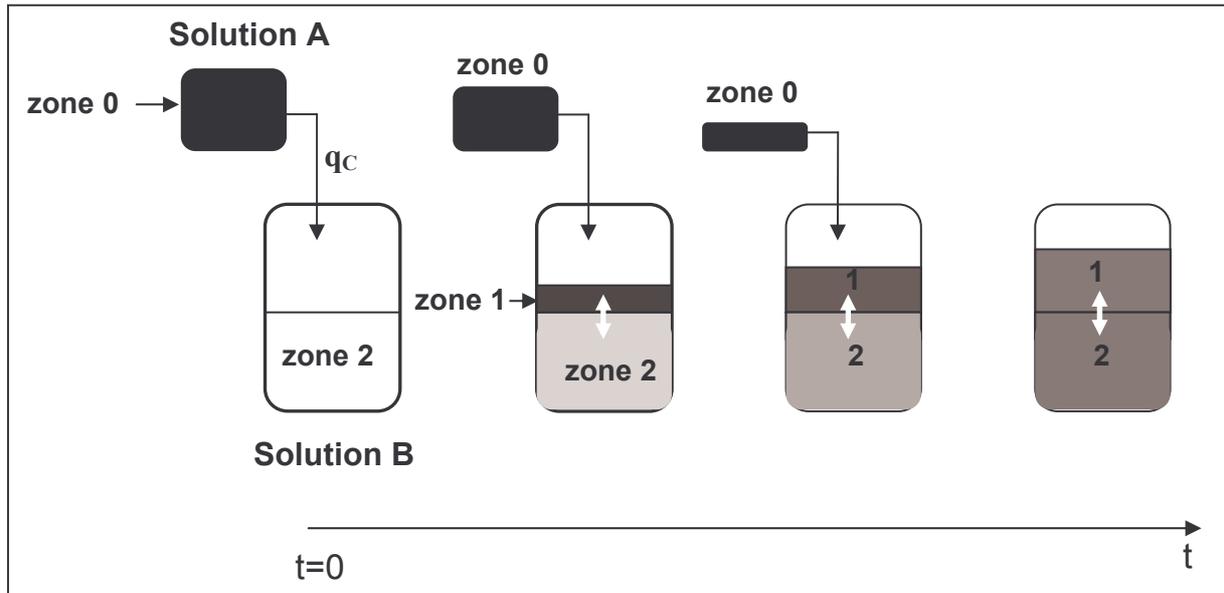


Figure IV. 6 : Modèle IEM en réacteur semi fermé

Le bilan matière, pour chaque constituant j, est alors écrit dans chaque zone à l'aide du formalisme du modèle IEM :

$$\frac{dC_{j,1}}{dt} = \sum_p v_P r_{P,1} + \frac{q_C}{V} (C_{j,0} - C_{i,1}) + \frac{\langle C_j \rangle - C_{j,1}}{t_m}$$

$$\frac{dC_{j,2}}{dt} = \sum_p v_P r_{P,2} + \frac{\langle C_j \rangle - C_{j,2}}{t_m}$$

$$\langle C_j \rangle = aC_{j,1} - (1-a)C_{j,2}$$

$$\frac{dV_1}{dt} = q_C$$

En remplaçant l'expression de la concentration moyenne, le système différentiel s'écrit :

$$\frac{dC_{j,1}}{dt} = \sum_p v_P r_{P,1} + \frac{q_C}{V} (C_{j,0} - C_{j,1}) + (1-a) \frac{C_{j,2} - C_{j,1}}{t_m}$$

$$\frac{dC_{j,2}}{dt} = \sum_p v_p r_{p,2} + a \frac{C_{j,1} - C_{j,2}}{t_m}$$

$$\frac{dV_1}{dt} = q_C$$

▪ Application aux cas de mélangeurs continus rapides

Nous faisons l'hypothèse d'un écoulement piston dans ces outils qui présentent un faible temps de séjour. Chaque courant est considéré comme divisé en une multitude d'agrégats, un agrégat d'acide échangeant avec un agrégat de solution iodure-iodate présentant le même âge que lui, ce qui exclut tout phénomène de rétro-mélange.

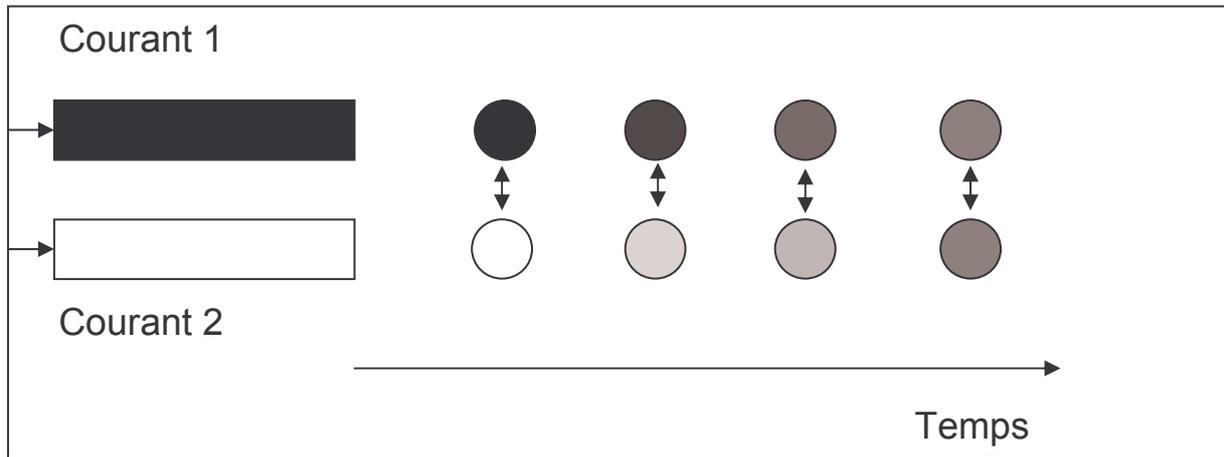


Figure IV. 7 : Modèle IEM en écoulement piston

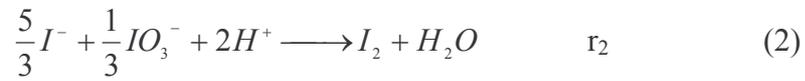
Le formalisme est identique à celui adopté dans le cas du réacteur semi fermé en introduisant cette fois ci la fraction volumique du débit d'acide $a = \frac{Q_1}{Q_1 + Q_2}$, celle de la solution de iodure-iodate valant $(1-a)$. Les équations différentielles découlant du bilan de matière sont similaires à celles établies en réacteur semi fermé et conduisent dans chaque binôme d'agrégats de même âge issus des courants 1 et 2 à:

$$\frac{dC_{j,1}}{dt} = \sum_p v_p r_{p,1} + (1-a) \frac{C_{j,2} - C_{j,1}}{t_m}$$

$$\frac{dC_{j,2}}{dt} = \sum_p v_p r_{p,2} + a \frac{C_{j,1} - C_{j,2}}{t_m}$$

▪ **Résolution des bilans matières dans le cas de la réaction test iodure iodate**

Le système réactionnel iodure iodate est composé des équations chimiques suivantes:



La réaction (1) est quasi instantanée si bien que la valeur de la constante cinétique dans la loi de vitesse $r_1 = k_1[H_2BO_3^-][H^+]$ est imposée 1000 fois supérieure à celle de k_2 . Une variation de k_1 dans des ratios plus élevés n'a pas d'impact sur le calcul de l'indice de ségrégation.

La loi de vitesse adoptée pour la seconde réaction, issue des travaux de Guichardon (1996), s'écrit $r_2 = k_2[H^+]^2[I^-]^2[IO_3^-]$ où k_2 est une fonction de la force ionique du milieu :

$$\log(k) = 9,281 - 3,664\sqrt{F_I} \quad \text{si } F_I < 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\log(k) = 8,383 - 1,5112\sqrt{F_I} + 0,237 \quad \text{si } F_I > 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$F_I = \sum_{ions} n_i^2 C_i \quad \text{où } n_i \text{ est la charge porté par l'ion}$$

La réaction (3) étant considérée comme instantanée, la correction de concentration correspondant au nouvel équilibre est réalisée à chaque pas de temps d'intégration de la méthode numérique adopté (type Runge-Kutta).

Le calcul de l'indice de ségrégation est effectué en prenant en compte les concentrations en iode et ions triiodures dans les deux zones ou agrégats. Ainsi pour un jeu de concentration de réactifs, nous sommes à même de construire un abaque reliant la valeur de l'indice de ségrégation au temps de mélange correspondant.

IV.2.2.3.2 Détermination des temps de mélange

Nous avons pu, à partir de la relation $\alpha = c \left(\frac{t_R}{t_m} \right)^b$, expliquer l'ensemble des résultats expérimentaux. Il est alors possible, le temps caractéristique de réaction étant constant, de

vérifier cette relation pour les temps de mélange calculés et tester la pertinence de la modélisation proposée.

▪ **Mode semi fermé**

Le modèle conduit à des valeurs de temps de mélange élevées, pouvant atteindre une centaine de secondes. La valeur de l'exposant b est égal à 0.8, à comparer à la valeur de 0.96, permettant de bien représenter les résultats expérimentaux, ce qui peut apparaître satisfaisant en vue d'un modèle de tendance.

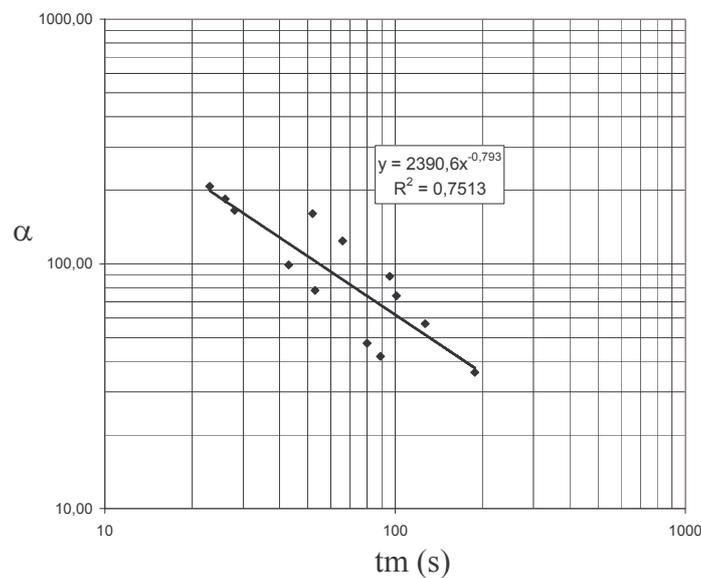


Figure IV. 8 : Evolution de l'efficacité de mélange en fonction du temps de mélange en réacteur semi fermé

Analyse critique du modèle

Comment expliquer des valeurs de temps de mélange si élevées ? L'exploitation des résultats expérimentaux nous a conduit à considérer la puissance du jet rapporté au volume du panache afin d'expliquer les résultats expérimentaux. Cependant, il est très difficile d'estimer de manière significative le rapport de volume de réactifs mis en présence. Dans le modèle proposé, la zone susceptible de conduire à une production conséquente d'iode est la zone où l'acide se trouve en excès, c'est-à-dire la zone 1. La majorité de l'acide transféré dans la zone 2, considéré comme parfaitement mélangé, est consommé majoritairement par la réaction avec les ions borates. Considérons par conséquent le flux molaire volumique d'un composé j

transféré de la zone 2 dans la zone 1, $\frac{V_{20}}{V_1 + V_{20}} \frac{C_{j,2} - C_{j,1}}{tm}$. Cette expression montre que le flux

de matière est dépendant du rapport du volume des deux zones d'échange via le rapport $\frac{V_{20}}{V_1 + V_{20}}$, fonction du temps, proche de 1 aux faibles temps (V_1 négligeable devant V_{20}) et égal à 0.5 en fin de coulée. En vue d'obtenir une certaine efficacité de mélange, si l'on surestime ce rapport, ce qui est probablement le cas, il est nécessaire d'adopter des temps de mélange élevés afin de ralentir le transfert de matière de la zone 2 vers la zone 1 et permettre ainsi une accumulation d'acide dans la zone 1, conduisant à la production d'iode.

Afin de mieux représenter les processus de mélange, il pourrait être intéressant d'introduire un facteur de pondération pour le volume de la zone 2 tout en fixant le volume de la zone 1. Il est cependant difficile d'établir une estimation de ces dernières grandeurs et ceci ne constitue pas l'objectif premier de notre travail.

Nous retiendrons que le modèle proposé est un modèle de tendance, susceptible de représenter une modification du jeu de concentration adopté, ce que nous avons pu vérifier, mais ne permet pas de calculer des temps de mélange réalistes.

▪ **Mode continu**

Comme nous pouvons le constater sur les figures IV.9 et IV.10, les variations de l'efficacité de mélange en fonction des temps de mélange calculés, pour les deux études réalisées,

vérifient parfaitement la relation $\alpha = c \cdot \left(\frac{t_R}{t_m} \right)^b$ où $b = 0.94$ et 0.97 respectivement pour notre

étude et pour l'étude de Panic et al. (2004), à comparer à une valeur expérimentale proche de 1.

Le modèle développé est par conséquent représentatif des phénomènes mis en jeu et permet une excellente représentation des résultats via la même relation que celle développée pour interpréter les résultats expérimentaux. Par ailleurs, les ordres de grandeurs des temps de mélange calculés sont tout à fait satisfaisants.

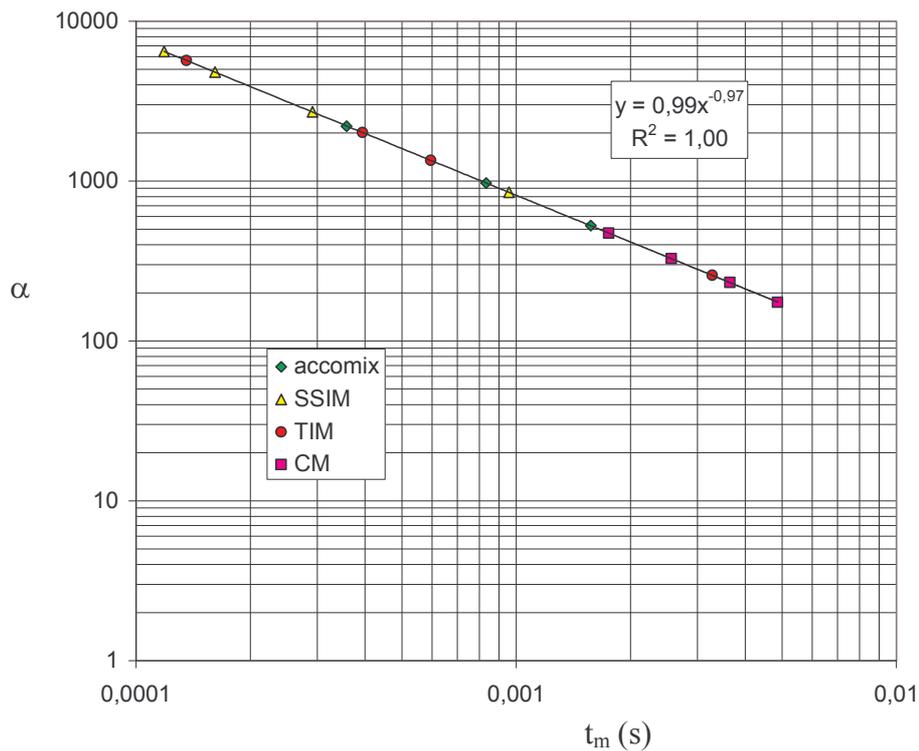


Figure IV. 9 : Evolution de l'efficacité de mélange en fonction du temps de mélange - Etude de Panic et al.(2004)

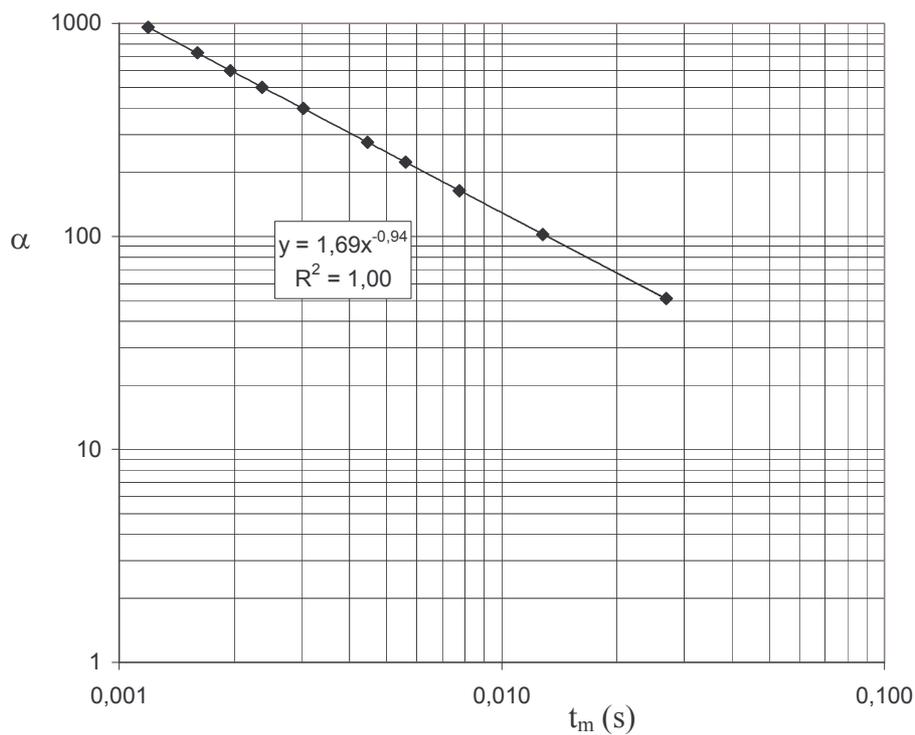


Figure IV. 10 : Evolution de l'efficacité de mélange en fonction du temps de mélange – Mélangeur 114 T

La réalisation d'un nouvel essai sur le mélangeur 114T en ne modifiant que le jeu de concentration, adoption d'une concentration en borate plus faible, nous a permis de valider

l'excellent accord entre la valeur d'efficacité de mélange prédite par le modèle et celle déterminée expérimentalement. Adopter une concentration de borate trois fois plus faible diminue sensiblement l'efficacité de mélange d'un facteur 8 : ce résultat est attendu étant donné qu'une diminution de la concentration en borate implique une consommation moindre des protons selon la première réaction et implique par conséquent une plus grande formation d'iode. Le modèle en semi fermé prédit également une variation de l'efficacité de mélange dans des proportions quasi identiques (facteur ~ 6).

Nous pouvons par conséquent corriger les concentrations adoptées pour la caractérisation du mélangeur 114T de façon à égaler celles utilisées par Panic et al. (2004) et proposer une synthèse de l'ensemble des résultats obtenus dans les mélangeurs en continu, présenté sur la Figure IV. 11.

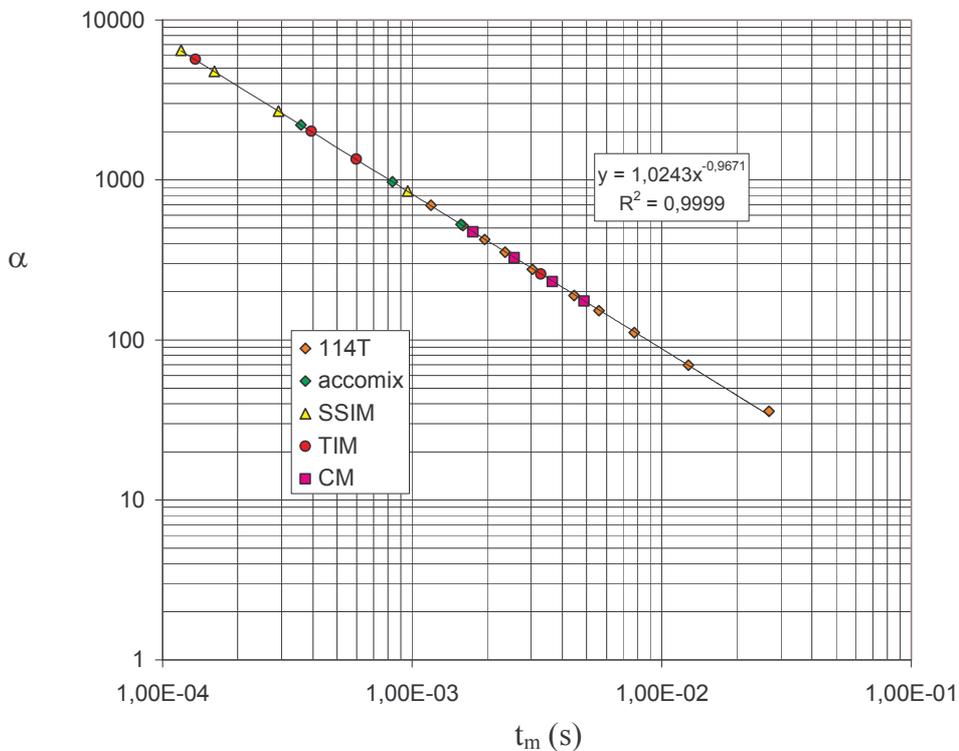


Figure IV. 11 : Evolution de l'efficacité de mélange en fonction du temps de mélange – Ensemble des mélangeurs

L'ensemble des mélangeurs étudiés est très bien représenté par la relation $\alpha = \left(\frac{1}{t_m}\right)^{0.97}$, en accord avec l'exploitation « brute » des résultats qui a consisté, via une analyse dimensionnelle, à représenter l'efficacité de mélange en fonction de la racine carrée de la puissance volumique dissipée localement et a conduit à un exposant égal à 1. Il est alors possible de représenter le temps de mélange en fonction de la puissance volumique dissipée d'une manière très satisfaisante. Cette représentation permet de comparer les performances

des différents outils continus étudiés mais également, connaissant la puissance dissipée dans un outil non caractérisé par la réaction test, d'estimer et de comparer ses performances en terme de temps de mélange.

Cependant, en vue d'une comparaison des performances des structures de procédé, le modèle développé en semi fermé ne permet pas de déterminer des temps de mélange globaux « réalistes », la complexité des processus de mélange dans une cuve agitée dans laquelle on réalise une coulée ne pouvant être précisément représenté par un modèle aussi simple que celui développé (nécessité d'introduire plusieurs constantes de temps propres à chaque processus de mélange). Il est toutefois à même de représenter le comportement du système lors d'une variation de la concentration des réactifs.

Ceci explique pourquoi il a été choisi d'effectuer la comparaison des performances de structures de procédé en terme d'efficacité de mélange, corrigé à l'aide du modèle, et non à l'aide des temps de mélange, en fonction de la puissance spécifique dissipée. Le plus grand nombre d'outils de mélange ayant été caractérisé en mode continu, nous avons choisi de corriger les efficacités de mélange du mode semi fermé, ce qui permet de conserver un plus grand nombre de valeurs expérimentales « brutes ».

IV.2.2.3.3 Efficacité de mélange et structure de procédé

Nous avons simulé la réaction en mode semi fermé avec le jeu de concentrations issu du protocole expérimental du mode continu adopté par Panic et al. (2004). Les temps de mélange, déterminés au cours de notre étude en fonction des conditions opératoires sont conservés, cette grandeur étant uniquement caractéristique du procédé. Nous accédons par conséquent à une nouvelle valeur d'efficacité de mélange, en moyenne 6 fois plus faibles (seule la concentration de borate est différente et 3 fois plus faible que celle adoptée au cours de nos essais).

La représentation de l'efficacité de mélange en fonction de la puissance volumique pour les deux structures de procédé (figure IV.12) met en évidence des zones de fonctionnement bien distinctes qui justifient les performances de chaque structure de procédé. Les outils d'intensification concentrent la puissance dissipée dans un très faible volume et se caractérisent par conséquent par des puissances volumiques dissipées considérables, leur conférant d'excellentes performances en terme de mélange.

Nous pouvons remarquer qu'il est possible, en configuration semi fermée, d'égaliser les performances les plus faibles des outils d'intensification étudiés. Cependant, lors d'une

augmentation de productivité, la technique du numbering-up (mis en parallèle d'outils) et l'augmentation du débit assurent au procédé continu une meilleure performance alors que l'adoption d'une plus grosse cuve en mode semi fermé ne pourra en aucun cas permettre d'augmenter la puissance volumique dissipée et peut éventuellement conduire à des processus dominant de mélange différents.

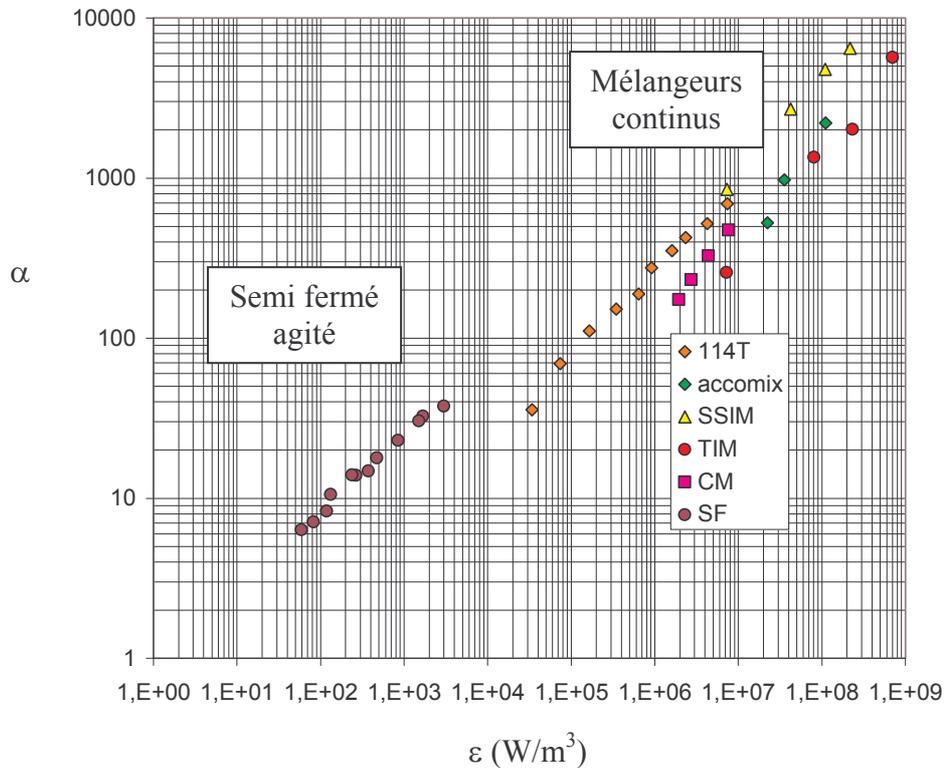


Figure IV. 12 : Evolution de l'efficacité de mélange en fonction de la puissance volumique dissipée

Conclusion : Par l'adoption d'un protocole opératoire et d'un traitement des résultats expérimentaux similaires, il a été possible d'identifier, dans les deux structures de procédé, les paramètres opératoires gouvernant la qualité du mélange et leurs impacts sur l'efficacité de

mélange qui semble bien représentée par la relation semi empirique $\alpha = c \cdot \left(\frac{t_R}{t_m} \right)^b$ que l'on peut

également écrire $\alpha = \psi_{procédé} (t_R, \text{Rapport des volumes mis en présence}, \dots) t_m^{-b}$ où $b \sim 1$. Le temps de mélange, dans les conditions d'étude, est proportionnel à la racine carrée de la puissance dissipée moyenne, qui est le paramètre clef pour expliquer les performances en terme de mélange. L'identification de ce paramètre sensible, dans les deux structures de procédé, nous a permis d'effectuer une comparaison directe des performances des deux configurations étudiées. En mode continu, une réduction de la taille des canaux réactionnels et une structuration de la chambre réactionnelle, assurant ainsi une puissance volumique dissipée

considérable, permettent d'assurer des temps de mélange très faibles. Les performances de ces outils sont aisément prévisibles à la condition de connaître la puissance volumique dissipée. Des canaux réactionnels de l'ordre du millimètre (mélangeur 114T) semblent présenter un bon compromis entre efficacité, productivité et perte de charge. En mode semi fermé, les processus de mélange sont beaucoup complexes et dépendent d'un nombre important de facteurs, ce qui rend l'extrapolation et la transposition de ces outils à d'autres synthèses hasardeuses. Les changements d'échelle, de rapport de volume coulé, de temps d'injection, de puissance d'agitation dissipée vont-ils conduire aux mêmes processus dominant de mélange ? Il est bien délicat de répondre à cette question et cette difficulté a été illustrée au cours de l'étude menée dans le cadre de la synthèse des acides polysiliciques. La mise en évidence de l'importance des phénomènes de mélange n'a pu être clairement illustrée que par la mise en œuvre de la réaction de polycondensation dans un mélangeur rapide.

Les excellentes performances de ces outils en terme de mélange, combinées à une flexibilité d'utilisation, démontrent leurs intérêts et en font une alternative intéressante à la cuve agitée classique. La caractérisation effectuée permet, de manière assez générale, de pouvoir comparer les performances des mélangeurs continus, connaissant la puissance dissipée dans le système à même rapport de débit, et de déterminer le plus adapté en terme de temps de mélange en vue d'une production continue.

La mise en œuvre de réactions chimiques nécessite souvent une maîtrise des effets thermiques qui, dans le cadre de réactions fortement exothermiques, peuvent conduire à des difficultés lors de la conduite de la réaction (points chauds, emballement thermique, activation de réactions secondaires...). Est il alors possible, dans le cas de la mise en œuvre de réactions exothermiques, de réaliser une réflexion similaire et de démontrer l'intérêt et l'apport des outils d'intensification en vue d'une transposition d'un procédé semi fermé en continu? Nous nous proposons d'apporter des éléments de réponse à cette question.

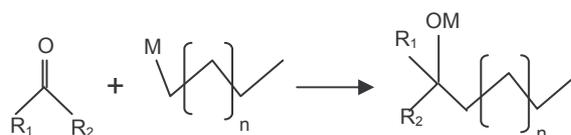
IV.3 Limitation par le transfert thermique

A cet effet, on prendra comme base d'étude les travaux expérimentaux de Krummradt et al. (1999), montrant qu'il est possible de passer, pour la même synthèse organique, d'un temps d'opération supérieur à 5 heures dans une cuve semi-fermée de 6 m³ à moins de 10 secondes dans un microréacteur. On propose, par une analyse simple basée sur les temps

caractéristiques du système, une explication des résultats obtenus. La démarche nous amènera à établir des relations expliquant les performances des différents outils, les phénomènes de mélange étant en grande partie maîtrisés par l'intégration d'un mélangeur continu rapide à l'entrée de la chambre réactionnelle thermostatée.

IV.3.1 Présentation de l'étude expérimentale et de la problématique

Krummradt H. et al (1999) étudient expérimentalement à différentes échelles et dans différentes structures une synthèse organique exothermique ($\Delta_R H = -300 \text{ KJ/mol}$) conduisant à un composé de chimie fine. L'objectif de l'étude vise à comparer les performances d'un microréacteur intégrant un mélangeur et un échangeur thermique par rapport à un réacteur classique de type cuve agitée refroidie par une double enveloppe et à montrer l'apport d'outil d'intensification en chimie fine. Cette synthèse fait intervenir des réactifs organométalliques et le système réactionnel comprend des réactions parallèles et consécutives qui sont activées lors de l'élévation de température. La réaction principale, très rapide mais dont la loi de vitesse n'est pas connue précisément, est la suivante :



Afin de maîtriser la température, il est d'usage de mettre en œuvre ces réactions dans des cuves agitées semi fermées, la vitesse de coulée d'un des réactifs étant un des paramètres opératoires clefs pour le contrôle de la température interne de la cuve. Cette configuration est naturellement adoptée dans l'étude expérimentale comme point de référence. La réaction est tout d'abord mise en œuvre dans un réacteur semi fermé de laboratoire de 0.5 litre puis extrapolée dans un réacteur de 6000 litres (facteur d'extrapolation de 23 sur les diamètres). Les rapports surface sur volume $\frac{A}{V}$ pour chaque réacteur sont fournis et sont approximativement égaux à $80 \text{ m}^2/\text{m}^3$ pour le réacteur de laboratoire et $4 \text{ m}^2/\text{m}^3$ à l'échelle industrielle, ordres de grandeurs en accord avec ceux donnés par la relation $\left(\frac{A}{V}\right) = (4.9 \pm 0.6) \cdot V^{-1/3}$ proposée par Schweich (2001). Afin de respecter la condition d'isothermicité, les auteurs ont ajusté empiriquement le temps de coulée dans le réacteur de laboratoire. La température dans le réacteur de laboratoire est maintenue à $-40 \text{ }^\circ\text{C}$, alors que dans le réacteur industriel, la réaction est mise en œuvre à -20°C , le système de

refroidissement ne permettant pas de travailler à des températures plus faibles. Les résultats expérimentaux obtenus sont présentés dans le Tableau IV. 1.

Type de réacteur	Temps de coulée (heures)	Rendement en produit désiré
Laboratoire (0.5L)	0.5	88%
Industrielle (6000L)	>5	72%

Tableau IV. 1 : Résultats expérimentaux dans la configuration semi fermée

Pour le temps de coulée adopté dans le réacteur de 6000 litres, la condition d'isothermicité, pour des raisons techniques, n'est pas strictement respectée. Au contraire, les auteurs ont observé une élévation de température importante, ce qui explique en partie l'écart des rendements en produit désiré, les réactions secondaires et parallèles étant favorisées. La différence entre les temps d'opération nécessaires lors du changement d'échelle est importante et il est alors naturel de se demander quel est l'origine du mode d'estimation du temps de coulée adoptée industriellement. Cette valeur est-elle issue d'essais expérimentaux ou est-elle calculée? Etant donné la taille du réacteur, tout laisse à croire que cette valeur n'a pas été ajustée expérimentalement et ceci montre la difficulté à définir des conditions opératoires de fonctionnement lors de l'extrapolation.

Les auteurs se sont alors proposés de mettre en œuvre cette réaction dans des microréacteurs. Dans un premier temps, ils ont réalisé des essais dans un microréacteur composé par une cascade de 10 micromélangeurs de l'Institut de Microtechnique de Mayence (IMM) comprenant chacun 32 canaux rectangulaires caractérisés par une longueur de 220 μm et une largeur de 40 μm pour un rapport $\frac{A}{V} = 10000 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ refroidi à -10°C . Suite à des problèmes d'encrassement conduisant à des arrêts fréquents de l'installation, ils ont adopté des miniréacteurs caractérisés par un rapport $\frac{A}{V} = 4000 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ avec un débit admissible de $3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau IV.2.

Type de réacteur	Temps de passage (heures)	Rendement en produit désiré
microréacteur IMM	<10s	95%
miniréacteur	<10s	92%

Tableau IV. 2 : Résultats expérimentaux en microréacteur

Les auteurs constatent alors l'efficacité de la mise en œuvre de cette réaction dans des microréacteurs, d'autant plus que 5 miniréacteurs en parallèle ont remplacé la production du réacteur semi fermé industriel. L'intensification du transfert thermique, associée à une meilleure maîtrise du mélange, conduit à des temps de passage très faibles pour un rendement élevé. Les auteurs se contentent malheureusement de présenter les valeurs brutes obtenues et n'apportent aucune explication quand à la différence de performance constatée dans les deux structures. Aurait on pu prévoir un tel comportement ? Est-il absolument nécessaire d'utiliser un micromélangeur présentant des risques de bouchage important ou peut on travailler à une échelle intermédiaire présentant à la fois des avantages pratiques et des performances élevées de transfert thermique ? On trouve de très nombreux articles de ce genre dans la littérature, où les auteurs testent de manière empirique les performances des microréacteurs sans réaliser de démarche analytique pour expliquer les résultats. L'objectif du développement suivant est d'expliquer, à partir d'une analyse des grandeurs caractéristiques dans différentes structures de procédés, les différents résultats obtenus et de montrer si, dans ce cas, les microréacteurs constituent réellement une alternative efficace aux cuves agitées traditionnelles.

IV.3.2 Méthodologie d'analyse d'un système réactionnel exothermique par analyse des grandeurs caractéristiques

Notre approche est développée dans trois structures de procédés couramment utilisées : un réacteur semi fermé, une cuve agitée continue et un réacteur piston. Pour ce faire, nous considérons une réaction exothermique entre un réactif A et un réactif B. La réaction entre A et B conduit aux produits désirés désignés par C. L'analyse effectuée est basée sur une condition de marche strictement isotherme de manière à minimiser l'activation de réactions secondaires. La réaction principale est très rapide, si bien qu'elle ne nécessite pas de temps de séjour dans le réacteur.

Dans les trois structures de procédé considérées, nous établissons le bilan thermique du réacteur et le bilan de matière. L'identification du terme du débit de production net dans les deux équations établies nous permet alors d'exprimer le temps caractéristique d'opération en fonction du temps caractéristique de transfert thermique. Le détail de la résolution des bilans est présenté en annexe M. Nous démontrons alors que le temps caractéristique d'opération (temps de coulée, t_C , ou temps de passage, τ) est proportionnel au temps caractéristique de transfert de chaleur, t_{tr} , via les relations :

- Réacteur agité semi fermé : $t_C = \left(\frac{T_E - T}{J \cdot (a+1)} + X \right) \cdot \frac{t_{tr} J}{(T - T_P)}$, $t_{tr} = \frac{m \cdot C_P}{U \cdot A} = \frac{\rho \cdot V \cdot C_P}{U \cdot A}$
- Réacteur agité continu : $\tau = \left(\frac{T_S - T_E}{J} - X \right) \cdot \frac{t_{tr} J}{(T_P - T)}$, $t_{tr} = \frac{m \cdot C_P}{U \cdot A} = \frac{\rho \cdot V \cdot C_P}{U \cdot A}$
- Réacteur piston : $\tau = \frac{J \cdot X \cdot t_{tr}}{T - T_P}$, $t_{tr} = \frac{\rho C_P D}{4U} = \frac{\rho C_P D^2}{4 \lambda Nu}$

que l'on peut synthétiser sous la forme :

$$\tau_{opération} = \psi_{procédé} \cdot t_{tr}$$

où $\psi_{procédé}$ est fonction des caractéristiques de la structure de procédé, des conditions opératoires et de la réaction mise en œuvre.

Ainsi, la relation déterminée démontre qu'une réduction du temps de transfert de chaleur permet de diminuer de façon proportionnelle le temps caractéristique d'opération. Le temps caractéristique de l'échange thermique, fonction de la dimension caractéristique du système, élevé au carré dans le cas du réacteur piston, diminue rapidement lorsque l'on adopte des plus petites échelles. Si la pertinence d'une telle relation est démontrée pour expliquer l'ensemble des résultats expérimentaux, la diminution seule du temps de transfert explique, toutes conditions opératoires égales par ailleurs, les différences d'ordre de grandeur du temps d'opération observées dans l'étude expérimentale de Krummradt (1999).

IV.3.3 Validation de la méthodologie développée : domaine d'intérêt des réacteurs microstructurés ?

Nous nous proposons de tester la pertinence de la méthodologie en confrontant les résultats prédits par la méthodologie avec les résultats expérimentaux de l'étude et de définir le domaine d'intérêt des réacteurs intensifiés.

IV.3.3.1 Pertinence de la méthodologie

A partir des relations exactes reliant le temps d'opération au temps de transfert thermique, déterminons les temps de coulée et les temps de passage dans les différents réacteurs pour un même taux de conversion. Les conditions opératoires adoptées pour estimer les grandeurs caractéristiques du système sont précisées en annexe M et sont représentatives des conditions de l'étude expérimentale.

Les résultats sont reportés dans le tableau IV.3. Nous pouvons remarquer que les meilleures performances en terme de temps d'opération sont obtenues pour le réacteur piston, suivi du réacteur agité continu et du réacteur semi fermé. Le temps de séjour en cuve agitée continue, plus faible que le temps de coulée en réacteur semi fermé, s'explique par la différence des conditions opératoires de mise en œuvre de la réaction, liée notamment aux effets de dilution du réactif injecté en réacteur semi fermé. Dans le cas du réacteur piston, nous pouvons noter l'impact sensible de la réduction du diamètre du canal sur la diminution du temps caractéristique d'opération.

Réacteur	Diamètre (m)	U (W.m ⁻² .K ⁻¹)	$\frac{A}{V}$ (m ⁻¹)	t _{tr}	Temps caractéristique d'opération
Semi fermé	2	200	2.4	2.5 h	7 h
Continu agité	2	200	2.4	2.5 h	5.6 h
Piston (miniréacteur)	0.001	2200	4000	5.10 ⁻¹ s	1.5 s
Piston (microréacteur)	0.0001	22000	40000	5.10 ⁻³ s	1.5.10 ⁻² s

Tableau IV. 3 : Calcul du temps d'opération dans les différentes configurations

Nous calculons un temps de coulée de l'ordre de 7 heures pour le mode semi fermé. Cet ordre de grandeur est en accord avec les résultats expérimentaux de Krummradt et al. (1999) étant donné que l'essai réalisé, avec une coulée de plus de 5 heures, n'a pas conduit à une marche isotherme de la réaction, ce qui implique qu'un temps de coulée plus long aurait été nécessaire. L'estimation du temps de coulée nécessaire dans le réacteur de laboratoire, présentée en annexe N, a conduit à une valeur de 20 minutes, à comparer à la valeur expérimentale de 30 minutes. La comparaison avec les résultats expérimentaux obtenus en

réacteur semi fermé permet de valider les hypothèses formulées et les expressions établies afin d'expliquer les résultats expérimentaux dans cette structure.

Quelle est la validité des expressions établies en réacteur piston ? Permettent elles de calculer le dimensionnement d'un microréacteur présentant des performances identiques à celui adopté expérimentalement et présentant une géométrie similaire ?

Considérons un miniréacteur composé d'un faisceau de canaux rectangulaires parallèles d'une longueur de 10 cm et dont le diamètre hydraulique est de 1 mm. On suppose un régime d'écoulement laminaire avec un nombre de Reynolds égal à 100, soit une vitesse linéaire égale à 0.1 m.s^{-1} . Pour ce nombre de Reynolds et ce type de canaux à section rectangulaire, les travaux expérimentaux de Garimella et al. (2001) permettent d'estimer le nombre de Nusselt à 5.5, ce qui conduit à un coefficient de transfert de l'ordre de $3300 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$. Pour cette configuration, la surface spécifique $\frac{A}{V} = 4000 \text{ m}^{-1}$, et on calcule un temps caractéristique de

transfert thermique de l'ordre de 0.3 s, soit un temps de passage égal à 1s à même taux de conversion. La perte de charge dans un canal peut être calculée par la loi de Poiseuille :

$$\Delta P = \frac{4 C_f L \dot{m}^2}{D_H 2 \rho}$$

où le coefficient de frottement pour $\text{Re}=100$ est estimé à partir des travaux de

Harms & al. (1999) à 1.10^{-1} . La perte de charge calculée est donc 0.02 bar pour un débit admissible par canal de $7.8.10^{-8} \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$. Afin d'égaliser le débit expérimental utilisé par Krummradt dans le miniréacteur, il est nécessaire d'adopter 380 canaux, à comparer aux 320 canaux du microréacteur expérimental dont les caractéristiques géométriques sont identiques à celles adoptées pour le dimensionnement.

La méthodologie développée permet de dimensionner un miniréacteur dont les caractéristiques géométriques, les conditions opératoires et les performances sont concordantes avec celles de l'étude expérimentale. Expliquant l'ensemble des résultats expérimentaux, elle met en évidence une relation simple qui montre comment la miniaturisation permet d'intensifier le temps d'opération.

L'intensification du temps caractéristique de transfert de chaleur, qui implique une miniaturisation des canaux, permet de diminuer significativement le temps caractéristique d'opération au détriment de la productivité d'un canal. En vue d'égaliser la production industrielle, il est nécessaire de multiplier sensiblement le nombre de canaux. Dans le cas de

l'étude, la démultiplication des canaux semble être raisonnable et a été suffisante pour assurer une même productivité.

Mais est ce toujours le cas ? Dans quelle mesure la miniaturisation, qui assure l'intensification du procédé, présente elle un intérêt tout en répondant aux exigences de productivité ?

IV.3.3.2 Domaine d'intérêt des réacteurs microstructurés

Examinons la productivité, P , des différents réacteurs étudiés. Toutes conditions opératoires étant égales par ailleurs, nous souhaitons exprimer cette dernière en fonction des grandeurs géométriques du système de façon à pouvoir envisager une évolution possible des dimensions des réacteurs, ce afin de répondre aux interrogations posées.

En **réacteur semi fermé**, la productivité s'exprime par : $P_{SF} = \frac{V.C'_{A0}.X}{t_C}$. Compte tenu de

l'expression de t_C , nous pouvons écrire que $P_{SF} \approx \frac{V}{t_C} \approx \frac{V}{t_r} \approx \frac{D^3}{D} \approx D^2$. Ainsi, la productivité varie comme le carré de la taille.

En **réacteur agité continu**, $P_{AC} = Q.C'_{A0}.X = \frac{V.C'_{A0}.X}{\tau}$, soit à l'aide de l'expression de τ

précédemment établies, $P_{AC} \approx \frac{V}{t_r} \approx \frac{D^3}{D} \approx D^2$. De la même façon qu'en réacteur semi fermé,

la productivité varie comme le carré du diamètre.

Le cas du **réacteur piston** nécessite de considérer deux cas suivant le régime d'écoulement établi dans le canal. Nous nous intéressons ici au régime laminaire. Le nombre de Nusselt est alors constant et indépendant du diamètre du canal, si bien que le coefficient de transfert de chaleur est inversement proportionnel au diamètre. Dans ce cas,

$P_P = Q.C'_{A0}.X = \frac{V}{\tau}.C'_{A0}.X \approx \frac{V}{t_r}$, soit, $P_P \approx \frac{D^2.L}{D^2} \approx L$. La productivité d'un réacteur piston

varie comme la longueur du canal. Le diamètre du canal n'intervient pas dans l'expression de la productivité, à longueur et constante, diminuer le diamètre du canal tout en restant en régime laminaire n'augmente pas sa productivité, le volume diminuant dans les mêmes proportions que le temps de transfert thermique, donc le temps de passage. Pour égaler la productivité industrielle obtenue en semi fermé, déterminons l'expression exacte du nombre

de canaux nécessaires, N , tel que $P_{SF} = N.P_P$. Il vient alors, en reprenant l'expression exacte des productivités :

$$N = \frac{4,3V_{cuve}^{2/3} U_{cuve} X}{\left(\frac{T_E - T}{(a+1)J} + X \right) \pi L Nu_{piston} \lambda}$$

Nous pouvons noter que le nombre de canaux nécessaire varie comme le diamètre de la cuve au carré, ce qui dans le cas de grosses cuves conduit à un nombre de canaux conséquents. En se basant sur les caractéristiques du miniréacteur que nous avons dimensionné, l'application numérique conduit à la valeur de 3200 canaux : il faut donc 9 miniréacteurs pour égaler la productivité industrielle ou 5 fonctionnant sur une période deux fois plus longue, ce qui semble être la solution retenue dans l'étude de Krummradt et al (1999). Le volume de l'installation, constituée par un ensemble de canaux parallèles, est alors estimé par

$V_{installation} = 2 \frac{\pi D^2}{4} L N$, où le facteur 2 est un facteur de pondération du volume pour tenir

compte de l'épaisseur des parois métalliques. Le volume du système multistructuré étant proportionnel au carré de la taille des canaux qui composent le réseau, l'adoption de canaux de très petite taille conduit à un volume global très faible. Par contre la perte de charge d'un tel système, estimée à l'aide de la loi de Poiseuille en première approximation,

$\Delta P = \frac{4.C_f.L.\dot{m}^2}{D_H.2.\rho}$ avec $\frac{C_f}{2} = \frac{8}{Re}$ pour un tube circulaire, soit $\frac{\Delta P}{L} = \frac{128.\mu.Q}{\pi.D^4}$, est inversement

proportionnelle à la taille des canaux à la puissance 4. Comme le montre la Figure IV. 13 suivante, la perte de charge globale du système multistructuré devient particulièrement pénalisante pour les canaux de très petite dimension.

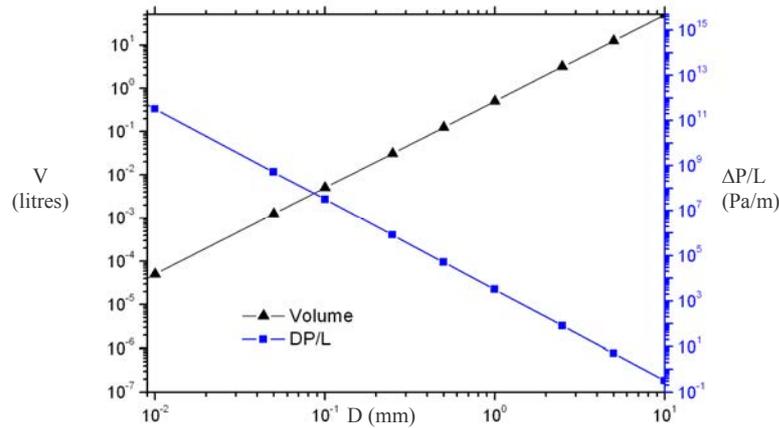


Figure IV. 13 : Evolution du volume de l'installation et de la perte de charge dans un canal en fonction du diamètre

Nous pouvons ainsi remarquer que le volume de l'installation pour des diamètres inférieurs au centimètre est faible, inférieur à 50 litres. Pour des diamètres de canaux inférieurs à 500 μm , la perte de charge linéique devient très vite le facteur limitant en vue d'assurer la productivité fixée (318 bars/m pour un canal de diamètre 100 μm). Ce diamètre de canal expose de plus l'installation à des problèmes d'encrassement importants conduisant à des arrêts fréquents. Pour l'application étudiée, la miniaturisation du diamètre des canaux ne présente donc pas d'intérêt, bien au contraire, si l'échelle de la centaine de microns est atteinte. Des diamètres de quelques millimètres permettent d'obtenir un bon compromis entre l'intensification du volume, via l'intensification du transfert thermique, et la perte de charge en résultant. La Figure IV. 14 illustre l'évolution du volume de l'installation en fonction de la structure de procédé envisagée pour une même productivité.

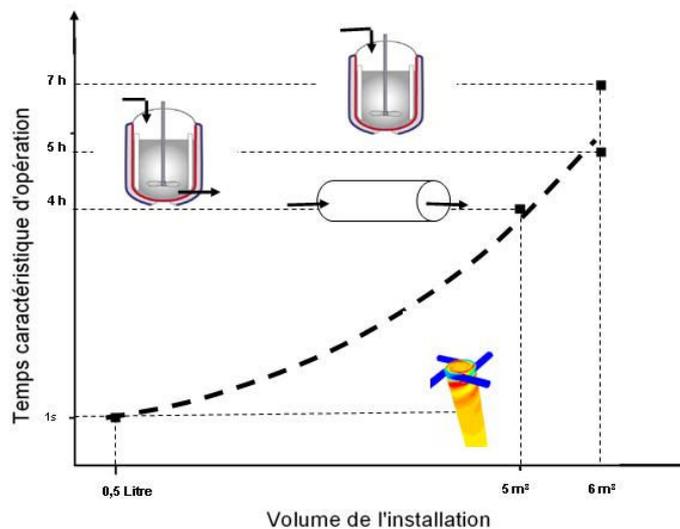


Figure IV. 14 : Evolution du temps d'opération en fonction du volume de la technologie adoptée

Conclusion :

Nous avons pu, par une approche méthodologique simple basée sur l'analyse des grandeurs caractéristiques du système, expliquer d'une part la différence de performance constatée empiriquement par Krummradt et al. (1999) dans les différentes configurations. D'autre part, nous avons pu préciser le domaine d'échelle des outils d'intensification présentant réellement un intérêt en vue d'obtenir une certaine productivité. L'échelle du millimètre apparaît alors être la plus adéquate en vue de la transposition du procédé semi fermé en continu via des miniréacteurs placés en parallèle dans le cas d'étude. L'intensification du procédé consiste alors en une réduction du temps de transfert thermique, impliquant une réduction du temps caractéristique d'opération et conduisant à une réduction du volume de l'installation. Elle s'accompagne par contre d'une productivité faible par miniréacteur, qui suivant le diamètre du réacteur industriel qui fixe la productivité, n'en fait pas une alternative intéressante à sa substitution.

IV.4 Conclusions

La mise en œuvre d'une même réaction, dans des conditions opératoires identiques et en rapport avec celles adoptées dans l'industrie, a permis d'effectuer la comparaison directe de la performance d'un réacteur semi fermé par rapport à une configuration continue intégrant des outils d'intensification. Les études concernant les phénomènes limitant que sont le mélange et le transfert thermique, ont conduit à l'identification des paramètres clefs qui, sous l'effet de la miniaturisation et de la structuration, assurent aux outils d'intensification des performances que ne peut égaler une cuve agitée classique fonctionnant en mode semi fermé. Ainsi avons-nous pu établir dans les deux cas d'études que la grandeur du procédé à optimiser est reliée proportionnellement au temps caractéristique du phénomène limitant, intensifié par la miniaturisation. Les outils d'intensification de l'échange thermique, qui intègrent généralement des mélangeurs rapides continus, profitent par conséquent doublement de l'impact de la miniaturisation sur ces performances globales. Cependant, ces dernières, croissantes en fonction de l'adoption de canaux réactionnels de diamètre décroissant, font apparaître des limitations au regard de la perte de charge engendrée dans l'outil. En vue d'atteindre des productivités élevées, nécessitant l'adoption de débit important, la perte de charge et/ou la démultiplication trop importante des outils d'intensification peuvent être rédhibitoires à sa substitution aux procédés classiques. Si l'adoption de réacteurs intensifiés permet de répondre aux exigences de productivité, ce qui doit être défini par une étude technico-économique, alors cet outil offre une flexibilité, une robustesse et une qualité de production combinée à une sécurité de fonctionnement fort appréciables, ce qui est le cas pour la synthèse des acides polysiliciques.

Références bibliographiques

Audrey A. D., Connick R. E., "The absorption spectra of I_2 , I_3^- , I^- , IO_3^- , $S_4O_6^-$ and $S_2O_3^-$. Heat of the reaction $I_3^- = I_2 + I^-$ ", J. Am. Chem. Soc., 73, 1842, 1951

Bourne J. R., Thoma S., "Some factors determining the critical feed time of a semi-batch reactor", Chem. Eng. Res. Des., 69, 321, 1991

Bourne J. R., Yu, 1991, S., Proc. 7th European Congress on Mixing, M. Bruxemane et G. Froment Ed., KVI, Vol. 1, 67

Bourne J. R., "The characterization of micromixing using fast multiple reactions." 1982, Chem. Eng. Comm., 16, 79

Broadkey R. S., Lewalle J., "Reactor selectivity based on first-order closures of the turbulent concentration equations." 1985, AIChE J., 31, 111

Commence J.-M., Falk L., Corriou J.-P., Matlosz M., "Process intensification by microstructuration," 2004, CRAS Physique, 5, Numéro 5, 597

Corrsin S., "The isotropic turbulent mixer: Part II : Arbitrary Schmidt Number", AIChE J., 10, 870, 1964

P. Costa, C. Trevisoi, "Reactions in non-linear kinetics in partially segregated fluids", Chem. Eng. Sc., 27, 2041-2054, 1972

Custer J. J., Natelson S., 1949, "Spectrophotometric determination of microquantities of iodine.", Anal. Chem., 21, 1005

Danckwerts P. V., "Local residence times in continuous-flow systems." 1958, Chem. Eng. Sci., 8, 93

Garimella S., Dowling W., Veen M.V.D, Killion J., "The effect of simultaneously developing flow on heat transfer in rectangular tubes." 2001, Heat transfert engineering, 22, 6, 12

Grenville R. K., "Blending of viscous Newtonian and pseudo-plastic fluids, Ph.D. dissertation, Cranfield Institute of technology, Cranfield, Bedfordshire, Angleterre, 1992

Grenville R. K., Tilton J. N., "A new theory improves the correlation of blend time data from turbulent jet mixed vessels", Chem. Eng. Research and Design, 74, 390, 1996

Guichardon P., " Caractérisation chimique du micromélange par la reaction iodure-iodate", these INPL, Nancy, 1996

Harms T., Kazmierczak M., et Gerner F., 1999 International Journal of Heat and Fluid Flow, 20, 149

Hessel V., Hardt S., Löwe H., Eds., 2004, "Chemical Micro Process Engineering", WILEY-VCH

Herbo C., Sigallia J., "Principles of absorptiometric iodometry." 1957, Analytica Chimica Acta, 17, 199

Houcine I., "Etude du mélange dans une cuve agitée de taille pilote par conductimétrie et visualisation par nappe laser couplée à un traitement d'images. Application à la précipitation de l'oxalate de calcium. " these INPL, Nancy

Krummradt H., Kroop U., Stoldt J., 1999, "Experiences with the use of microreactors in organic synthesis" Proceedings of the third international conference on microreaction technology, 181

Palmer D. A., Ramette R. W., Mesmer R. E., "Triiodide ion formation equilibrium and activity coefficients in aqueous solution." 1984, J. Solution Chem., 13, 673

Panic S., Loebbecke, Tuercke T., Antes J., Boskovic D., "Experimental approaches to a better understanding of mixing performance of microfluidic devices" 2004, Chem. Eng. J., 409

Schweich D., Eds., 2001, “ Génie de la réaction chimique ”, Tec&Doc, Paris

Stankiewicz A., Moulijn J.A., Eds., 2004, “Re-engineering the chemical processing plant”, Marcel Dekker.

Thoma S., “Interactions between macro- and micro-mixing in stirred tank reactor”, 1989, Dissertation 9012, ETH, Zurich

Vacus P., “Mise au point d’une nouvelle méthode optique pour la mesure de concentrations locales en phase liquide. Application au mélange dans une cuve agitée.” 1991, thèse INPL, Nancy

Villiermaux J., Eds., 1995, “Génie de la Réaction Chimique”. Tec et Doc, Paris.

Villiermaux J., Falk L., 1994, “A generalised mixing model for initial contacting of reactive fluids” Chem. Eng. Sci., 49, 5127

Villiermaux J., David R., 1987, “Interpretation of micromixing effects on fast consecutive-competing reactions in semi-batch stirred tanks by a simple interaction model.” Chem. Eng. Commun., 54, 333

Villiermaux J., 1986, “Encyclopedia of Fluid Mechanics”, chapitre 27, Gulf Publishing Co, Houston

Villiermaux J., Devillon J. C., 1972, “Representation of the coalescence and redispersion of segregated regions in a fluid by a phenomenological interaction model.” Proc. 2nd International Symposium on Chemical Reaction Engineering, Amsterdam, pp. B1-B13

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

L'élaboration d'une technique chromatographique en phase liquide fiable et d'un banc d'essai polyvalent, permettant la synthèse d'acide polysilicique dans des structures de procédé aux performances bien distinctes en terme de mélange, ont permis d'extraire les principales caractéristiques de la réaction. Les processus réactionnels se composent de phénomènes rapides, produisant une élévation sensible des masses quasi instantanée, et de phénomènes lents conduisant à une évolution linéaire des masses moyennes en poids dans le temps. Ces processus rapides, sensibles aux effets de mélange, sont responsables des difficultés rencontrées lors de la conduite industrielle de la réaction en mode semi fermé. Le réacteur agité semi fermé est en effet un outil inadapté pour la maîtrise de ce système réactionnel dont les vitesses des processus rapides sont susceptibles de conduire à une prise en gel locale instantanée en fonction des conditions de pH du milieu, fortement liées à la qualité d'homogénéisation des deux réactifs. Dans ces conditions, le panache résultant de la coulée d'un des réactifs est particulièrement pénalisant car propice à la création de gradient de pH.

Les processus de mélange dans une cuve agitée sont par ailleurs mal compris lorsqu'on effectue une coulée importante : elle engendre des processus complexes qui rendent extrêmement difficile la détermination du meilleur jeu de paramètres opératoires en vue d'une bonne maîtrise de la réaction. Au cours de notre étude, nous avons pu caractériser certains de ces processus à l'aide d'une réaction chimique test et montrer en quoi la coulée est susceptible de modifier la hiérarchie de prédominance des différents processus de mélange (macro, méso et micromélange) selon les paramètres opératoires adoptés et l'échelle considérée. Il en résulte des difficultés au cours de l'extrapolation et de la transposition des résultats à d'autres systèmes réactionnels.

C'est pourquoi le développement d'un nouveau procédé continu a été réalisé en intégrant un mélangeur intensif continu à jets tangentiels en amont d'un réacteur piston, plus sélectif qu'une cuve agitée. Cette configuration s'est révélée robuste, efficace et flexible grâce à la maîtrise des processus réactionnels rapides. Il est alors possible, via la caractérisation du fonctionnement de cette structure dans un large domaine de valeurs du couple de concentrations de réactifs, de produire des APS ayant une masse cible. Nous avons pu valider,

à l'aide d'essais continus intégrant l'ensemble des étapes du procédé, la conformité des résines produites. Ces essais ont permis par ailleurs de démontrer le caractère fondamental de la réaction de formation des APS sur la qualité des résines. Cette technologie de mélangeur est particulièrement bien adaptée pour la maîtrise de processus rapides dont le temps caractéristique de réaction est de l'ordre de quelques dizaines de millisecondes, ce qui est notre cas. La mise en parallèle de ces outils est alors à même de satisfaire les contraintes actuelles et futures de productivité industrielle tout en s'affranchissant des problèmes liés au changement d'échelle. Nous avons montré que le problème rencontré à l'échelle industrielle est principalement lié à l'existence de gradients de pH qui accélèrent fortement la vitesse des processus. C'est pourquoi une technologie de mélangeur moins performante mais assurant une bonne homogénéisation entre l'acide et le silicate peut convenir, le cas d'illustration étant le réacteur boucle avec injection de silicate en ligne qui a conduit à des résultats conformes sous certaines conditions.

La détermination expérimentale des temps caractéristiques globaux de réaction a permis d'identifier les caractéristiques du système réactionnel qui ont fait que l'intensification a permis le succès de la transposition du mode semi fermé en une marche continue. Nous avons alors abordé de façon plus générale la problématique du passage d'un procédé semi fermé en marche continue en considérant un système réactionnel test présentant des problèmes de sélectivité et une réaction limitée par le transfert thermique. La méthodologie développée, reposant sur une analyse des temps caractéristiques des systèmes, montre que les importants ratios surface sur volume et les grandes puissances dissipées dans les outils d'intensification confèrent à ces derniers des performances que ne peut égaler la cuve agitée. Ces qualités permettent d'envisager les réacteurs d'intensification comme des outils de production en substitution de la cuve agitée, sous réserve que la production désirée n'excède pas certains tonnages (10 000 tonnes / an semble actuellement une limite haute). Dans tous les cas, ils constituent un outil d'étude à l'échelle du laboratoire fort intéressant puisqu'il permet de s'affranchir de certains processus limitants du procédé (mélange, transfert thermique) et par conséquent de caractériser le système réactionnel en évitant d'éventuels couplages.

Dans l'avenir, afin de parfaire le choix technologique en vue d'une production continue des APS, l'accent peut être mis sur une détermination plus fine des temps caractéristiques des processus réactionnels. Ce travail peut être accompli via la modélisation de la réaction : nous avons apporté un certain nombre d'éléments de réponse en vue d'orienter cette recherche.

L'étude en continu avec maîtrise des processus de mélange pourrait être le support du développement du modèle de la réaction, que l'on couplerait avec un modèle de mélange en mode semi fermé dont nous avons posé les bases, en vue d'une représentation de l'outil industriel.

Dans le cadre du passage d'un procédé semi fermé en marche continue, il serait également intéressant de caractériser l'efficacité des réacteurs structurés pour un système réactionnel en milieu hétérogène où le transfert de matière entre phases est sujet à introduire des limitations supplémentaires. Les réactions de précipitation et de polymérisation en émulsion pourraient être le support d'une réflexion similaire à celle développée dans le chapitre IV. Ces systèmes réactionnels font intervenir en général des processus rapides (nucléation, amorçage) que le transfert de matière est susceptible de limiter. Pour la synthèse de résines silicones, la réaction de fonctionnalisation s'inscrirait également dans cette perspective puisqu'elle est réalisée en milieu hétérogène et fait intervenir des processus réactionnels rapides non désirés (hydrolyse des chlorosilanes) en phase aqueuse.

Enfin, un autre axe de recherche consiste à développer et optimiser l'agencement des réacteurs intensifiés en vue d'assurer une production industrielle et ainsi repousser les limitations actuelles en terme de production. Quelle est la meilleure disposition spatiale à adopter en vue d'optimiser la production dans un nombre donné d'outils? Une simple mise en parallèle côte à côte de ces outils n'est probablement pas la solution optimisée. Ce travail de recherche doit par conséquent intégrer l'optimisation de la distribution d'un courant de fluide dans un volume donné avec le souci de minimiser la perte de charge, c'est le domaine de la microfluidique.

ANNEXES

ANNEXE A- La chromatographie d'exclusion stérique (SEC)

A.1 Principe

La chromatographie d'exclusion stérique est une méthode qui sépare les polymères en fonction de leur rayon hydrodynamique ($[\eta].M$ où M est la masse molaire en poids du polymère et $[\eta]$ la viscosité intrinsèque). Elle est donc fondée sur la rétention sélective des molécules de soluté en fonction de leur taille en raison de leur pénétration dans les pores, remplis de solvant, d'une phase stationnaire appropriée. Les grosses molécules, exclues de la totalité ou d'une partie seulement des pores de la phase stationnaire, migrent plus rapidement que les petites molécules qui peuvent pénétrer dans un plus grand nombre de pores. La séparation ne repose donc en aucun cas sur des interactions physico-chimiques avec la phase stationnaire mais sur la taille des molécules en solution. Ce principe est illustré sur la figure A-1:

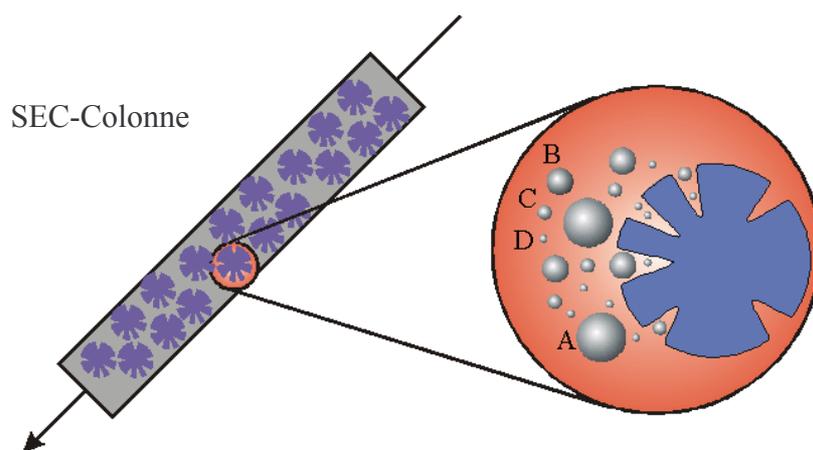


figure A-1 : Principe de séparation en chromatographie d'exclusion stérique

Les gros polymères sortent par conséquent les premiers de la colonne et sont suivis de polymères dont les rayons hydrodynamiques sont décroissants. Le détecteur de concentration en sortie de colonnes, un réfractomètre dans notre cas, « voit » les plus gros polymères à un volume d'élution plus faible que pour les petits. Autrement dit, le temps de rétention des gros polymères est plus faible que celui des petits, ce temps étant relié proportionnellement au volume d'élution. La figure A-2 illustre ce principe et l'établissement de la distribution des polymères qui en résulte:

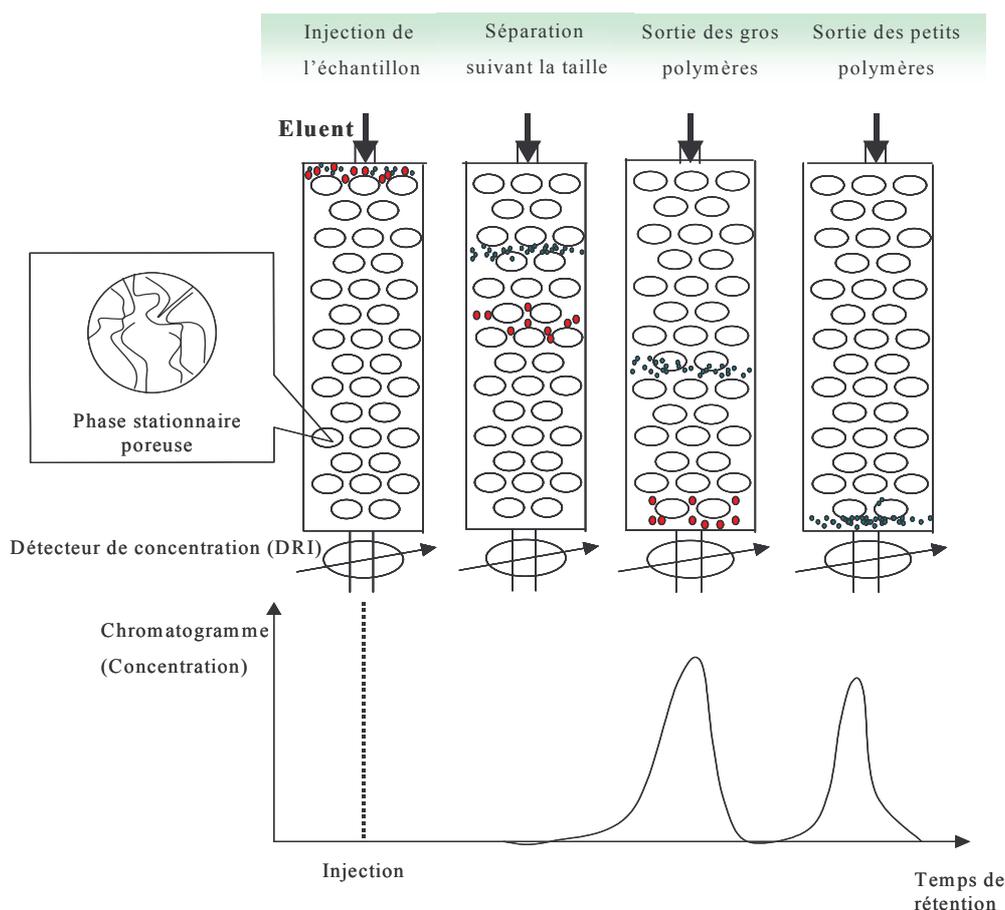


figure A-2 : Illustration de la séparation et détection des polymères

A.2 Protocole analytique adopté

Echantillonnage :

Des prélèvements d'environ 5 ml du milieu réactionnel sont dilués dans 20 ml de diméthylacétamide contenant 0,03 M de chlorure de tétrabutyl d'ammonium afin de bloquer la polymérisation. Avant injection, ces échantillons sont filtrés à l'aide de filtre dont la porosité est de 0,22 μm .

Equipement de chromatographie :

L'éluant utilisé est du diméthylacétamide contenant également 0,03 M de chlorure de tétrabutyl d'ammonium.

Le dégazeur est constitué d'une membrane fonctionnant sous vide afin d'assurer la séparation gaz/liquide.

Les colonnes utilisées sont des colonnes PL GEL 3 μm MIXED E distribuées par Polymer Laboratories. Elles sont précédées de précolonnes afin de prévenir tout accroût de pression qui pourrait endommager les colonnes.

Le réfractomètre utilisé est réglé sur sa gamme de sensibilité la plus élevée (512) et la cellule est thermostatée à 45°C.

ANNEXE B : Analyse par déconvolution du signal du réfractomètre

L'observation des chromatogrammes des APS obtenues par séparation du milieu à l'aide de deux colonnes PL-Lab de longueur 30cm, de taille de particules de 5 μ m, et dont la taille des pores est de 100 Å pour la première et de 500 Å pour la seconde, montre que l'on retrouve trois principaux épaulements dont les maxima sont centrés sur les mêmes volumes d'élution, pour des temps réactionnels n'excédant pas 20 minutes. Il a alors été entrepris de représenter l'évolution du milieu à l'aide de trois familles principales caractérisées chacune par les paramètres d'une gaussienne. Le logiciel utilisé pour effectuer la déconvolution du signal du réfractomètre est OriginLab.

Chaque famille est représentée par une gaussienne centrée respectivement sur les volumes d'élution de 11.30 ml, 12.34 ml, 13.19 ml. La déconvolution d'un signal pouvant conduire à une multitude de solutions mathématiques, il est nécessaire de s'imposer certaines contraintes. Le volume d'élution du sommet du pic est imposé. La concentration d'une même famille peut varier pour différentes raisons : elle peut être due à une masse prélevée plus importante au cours de l'échantillonnage ou par l'évolution naturelle du milieu réactionnel. Cette augmentation de concentration se traduit par une augmentation de l'aire du pic de cette famille dans les mêmes proportions. Or l'aire d'une gaussienne, A , dépend de la hauteur h et

de la largeur à mi-hauteur $W_{1/2}$ suivant la relation $A = \frac{\sqrt{2\pi}}{\sqrt{5.54}} h W_{1/2}$. Le problème est de

savoir dans quelle mesure ces deux grandeurs varient lorsque la concentration augmente. A l'aide d'échantillons prélevés au cours d'essais de reproductibilité dans des proportions différentes, nous avons pu observer que lorsque la concentration double, l'augmentation de la largeur à mi hauteur n'excède pas 15%. Ainsi imposons nous $|\Delta W_{1/2}| \leq 15\%$.

Lorsque la déconvolution est effectuée, nous recalculons la masse moyenne en poids et la comparons à la mesure de la masse obtenue par un traitement sans déconvolution grâce à la relation $M_w = \sum_i X_i \cdot M_{w_i}$ où X_i est l'aire relative du pic i et M_{w_i} sa masse moyenne en

poids. Deux illustrations du résultat de la déconvolution en trois familles sont présentées sur la figure B-1 et montrent la pertinence d'une telle approche. Le pic 1 correspond aux polymères les plus lourds, le pic 2 aux moyens et le pic 3 aux plus légers. L'évolution des trois familles peut être représentée en fonction des aires relatives.

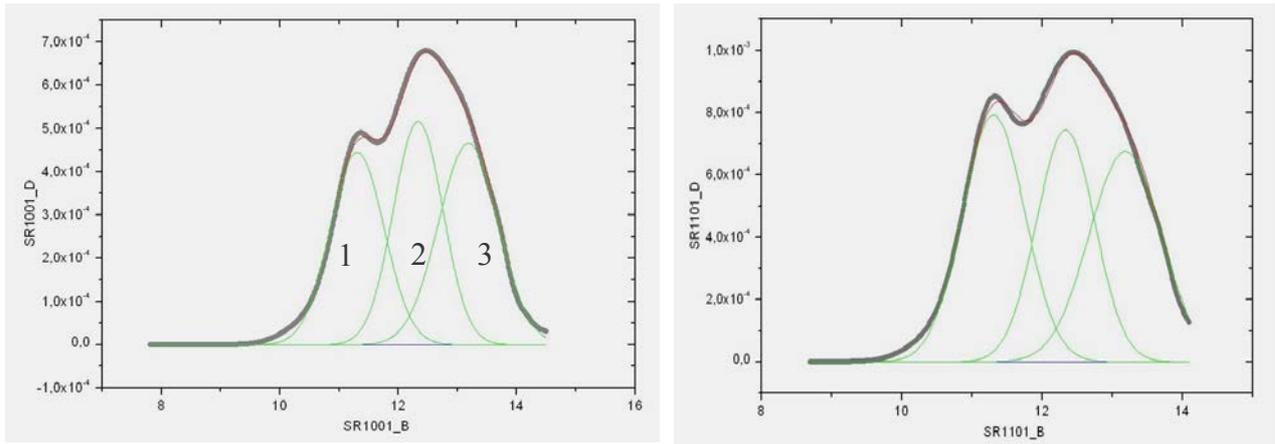


figure B-1 : Chromatogrammes déconvolués, à gauche prélèvement à 3 minutes en semi fermé et à droite prélèvement à 7 minutes en semi fermé

Réalisé au début de l'étude, ce travail est resté à l'étape d'étude préliminaire et le développement n'a pas été poursuivi lorsque nous avons identifié les limites d'exclusion des colonnes comme étant responsables des épaulements. En effet, l'adoption de nouvelles colonnes, 2 colonnes identiques PL GEL MIXED E, n'a pas conduit à la reproduction de spectres présentant des épaulements, ce qui s'explique en partie par la différence de colonnes utilisées. Le domaine d'exclusion de la colonne de 100 Å est de 4000 g/mol environ et celui de la colonne de 500 Å de 30000 g/mol, l'ensemble des deux colonnes présentant la même limite d'exclusion globale que les deux colonnes MIXED E. La différence des domaines d'exclusion entre les deux colonnes explique la cassure systématique de la distribution à 12 ml sur les chromatogrammes qui correspond à la limite d'exclusion de la colonne de 100 Å. Elle n'est par conséquent pas spécifique exclusivement des polymères formés mais aussi caractéristique du jeu de colonnes.

La déconvolution peut être intéressante dans le cadre d'une étude ponctuelle car elle permet de quantifier plus précisément l'évolution du milieu par l'introduction de trois familles.

ANNEXE C- Sensibilité de la mesure de la conductivité d'une solution de silicate de sodium

Nous nous proposons ici de caractériser l'évolution de la conductivité d'une solution de silicate de sodium que l'on dilue. L'objectif est ici de constater dans quelles proportions la conductivité varie au cours de la dilution et d'établir la pertinence de la mesure de cette grandeur pour caractériser un silicate de sodium dilué.

C.1 Protocole opératoire

- **Mesure de la conductivité**

Le silicate de sodium aqueux utilisé est du type 7N34 issu d'un fût de 200 L que nous a fourni Rhodia Silicone (LOT/BATCH : 2101010).

A une solution de silicate de sodium, on ajoute une certaine quantité d'eau distillée et la solution est placée sous agitation. **Le titre massique en eau est calculé à partir de l'eau ajoutée, nous ne tenons pas compte de l'eau initialement présente dans la solution de silicate de sodium issue du fût.** De même, le rapport massique eau/silicate, que l'on considérera dans les représentations graphiques, ne tient pas compte de l'eau initialement présente dans le silicate de sodium.

La solution est alors thermostatée à 40°C dans un petit réacteur (~150 ml) à double enveloppe et la mesure de conductivité est effectuée à l'aide d'une cellule dont la forme est précisée sur la figure C-1:

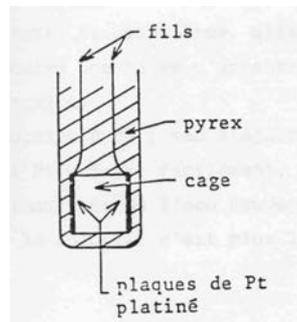


figure C-1 : Cellule employée au cours des mesures

La température de mesure de conductivité est de 40.6°C à $\pm 0.1^\circ\text{C}$ pour toutes les solutions.

La solution de silicate de sodium utilisée dans la réaction d'hydrolyse possède un titre massique en eau égal à 0.518, ce qui équivaut à un rapport massique eau/silicate égal à 1.077.

▪ Mesure de la densité

Un prélèvement de 50 ml à l'aide d'une pipette est effectué à partir de la solution thermostatée. La solution est alors pesée sur une balance de précision, la température du milieu est de $37.2\text{ °C} \pm 0.2$.

C.2 Evolution de la conductivité pour différents taux de dilution

Nous présentons la variation de la conductivité en fonction du titre massique en eau (figure C-2) et en fonction du rapport massique $\frac{\text{Eau ajoutée}}{\text{Silicate de sodium}}$ (figure C-3). Les mesures ont été réalisées à partir de deux prélèvements différents de silicate de sodium stocké en fût. A partir d'un prélèvement de silicate de sodium, on réalise diverses solutions de concentrations différentes qui sont représentées par des points de même forme sur les figure C-2 et C-3:

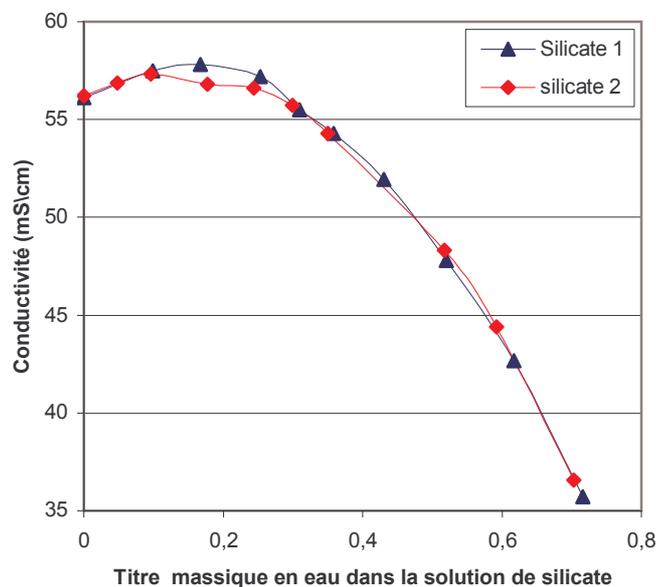


figure C-2 : Variation de la conductivité en fonction du titre massique en eau de la solution - Le trait vertical désigne le taux de dilution du silicate correspondant à sa mise en œuvre industrielle

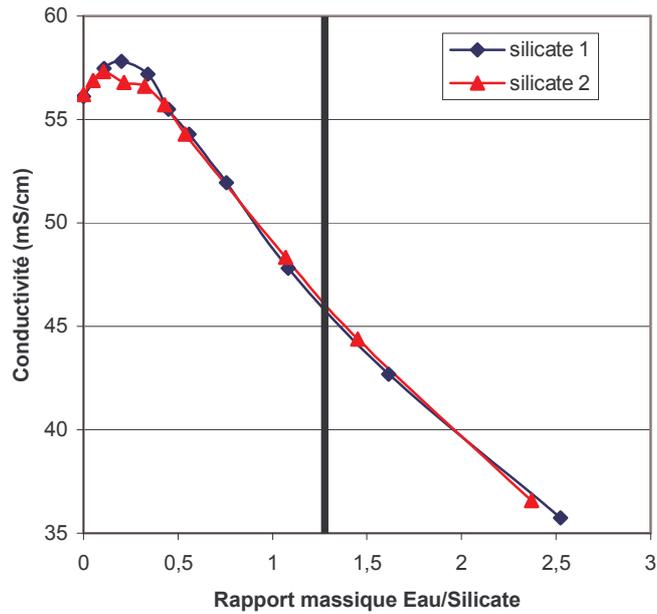


figure C-3 : Variation de la conductivité en fonction du rapport massique Eau/Silicate - Le trait vertical désigne le taux de dilution du silicate correspondant à sa mise en œuvre industrielle

Nous pouvons constater que la variation de la conductivité pour différents taux de dilution est sensible et semble pouvoir constituer une grandeur caractéristique du mélange. Le comportement d'une solution de silicate de sodium aqueux s'apparente à celui d'un électrolyte fort. En effet, dans le cas d'un électrolyte fort, la conductivité croît d'abord avec la concentration en ion, passe par un maximum, puis décroît. La croissance de la conductivité, lorsque la concentration en ion augmente, est attendue. La décroissance, bien que la concentration continue d'augmenter, est due aux interactions ioniques engendrées par deux effets :

- L'effet de relaxation
- L'effet d'électrophorèse

Le lecteur intéressé pourra se référer aux théories de Debye et Huckel. Les courbes correspondant à deux prélèvements de silicate de sodium présentent la même évolution et montrent la bonne reproductibilité des mesures. La faible différence constatée pour les plus faibles titres massiques peut être due à une erreur de dilution.

Nous allons désormais observer l'impact du taux de dilution à la fois sur la densité et sur la conductivité de la solution.

C.3 Comparaison de l'évolution de la densité et de la conductivité d'une solution de silicate diluée

Nous nous sommes dans un premier temps intéressés à la reproductibilité des mesures, spécialement en ce qui concerne la mesure de la densité. Puis nous avons fait varier le rapport massique Eau/Silicate et mesuré la sensibilité des deux grandeurs à cette variation.

Afin de caractériser au mieux la reproductibilité des mesures, nous avons préparé des solutions, dont la dilution correspond à sa mise en œuvre dans la synthèse de résine, à partir de trois prélèvements différents de silicate stocké en fût. Le tableau C-1 présente les résultats des mesures de conductivité et de densité obtenues :

Lot silicate	Titre massique eau	Rapport massique $\frac{\text{Eau}}{\text{Silicate}}$	Conductivité (mS/cm)	Densité
1	0.518	1.077	48.11	1.14
1	0.518	1.077	48.04	1.14
1	0.518	1.077	48.17	1.14
2	0.518	1.077	48.08	1.14
2	0.518	1.077	48.04	1.14
2	0.518	1.077	48.1	1.14
3	0.518	1.077	48.2	1.14
3	0.518	1.077	48.12	1.14
Moyenne			48.1	1.14

tableau C-1 : Reproductibilité des mesures de conductivité et de densité obtenues à partir de trois lots de silicate différents

Nous n'avons pas constaté de différences, que ce soit dans la mesure de la densité et de la conductivité (à 0.1 mS/cm près qui est la limite de sensibilité), pour les 8 solutions préparées.

Ceci laisse à penser qu'une dilution en masse d'un silicate issu d'un même fût conduit aux mêmes solutions suivant les critères considérés ici.

Afin de comparer la sensibilité de la mesure des deux grandeurs, nous avons fait varier la proportion massique de l'un des deux composants. Les résultats sont présentés dans le tableau C-2 :

Essai	Titre massique eau	Rapport massique $\frac{\text{Eau}}{\text{Silicate}}$	Conductivité (mS/cm)	Densité
1	0.518	1.077	48.12	1.142
2	0.540	1.177	46.92	1.133
3	0.500	1.0021	49.07	1.147
4	0.559	1.271	46.1	1.128
5	0.545	1.196	46.81	1.135

tableau C-2 : Comparaison des variations de la densité et de la conductivité en fonction du titre massique en eau de la solution

Nous allons exprimer ces résultats en fonction de la dilution de référence (titre massique en eau égal à 0.518, rapport massique égal à 1.077). Les variations relatives de chaque grandeur par rapport à la dilution de référence sont précisés dans le tableau C-3 :

Essai	Δ Rapport massique (%)	Δ Conductivité (mS/cm) (%)	Δ Densité (%)	Sensibilité $\frac{\Delta \text{Conductivité}}{\Delta \text{Densité}}$
1	0	0	0	-
2	+9.3	-2.5	-0.8	3.2
3	-7	+2	+0.4	4.3
4	+11	-2.7	-0.6	4.5
5	+18	-4.2	-1.2	3.5

tableau C-3 : Variation relative des différentes grandeurs par rapport à la dilution de référence

Nous pouvons constater que la variation de la densité, pour différents taux de dilution, se traduit par des modifications de quelques millièmes de la valeur : ceci laisse à penser que cette grandeur est peu sensible pour caractériser le plus précisément la dilution.

Si l'on considère les mesures de conductivité, les variations sont nettement plus franches et quantifiables : les domaines de variation sont de l'ordre de l'unité (erreur de mesure de 0.1 mS/cm).

En ce qui concerne la sensibilité, la mesure de la conductivité est environ quatre fois plus sensible que la mesure de densité.

Remarque :

Ces dernières mesures de conductivité ont été reportées avec l'ensemble des points de la partie décroissante de la courbe de la figure C-3. Nous pouvons remarquer le très bon accord avec les précédentes mesures.

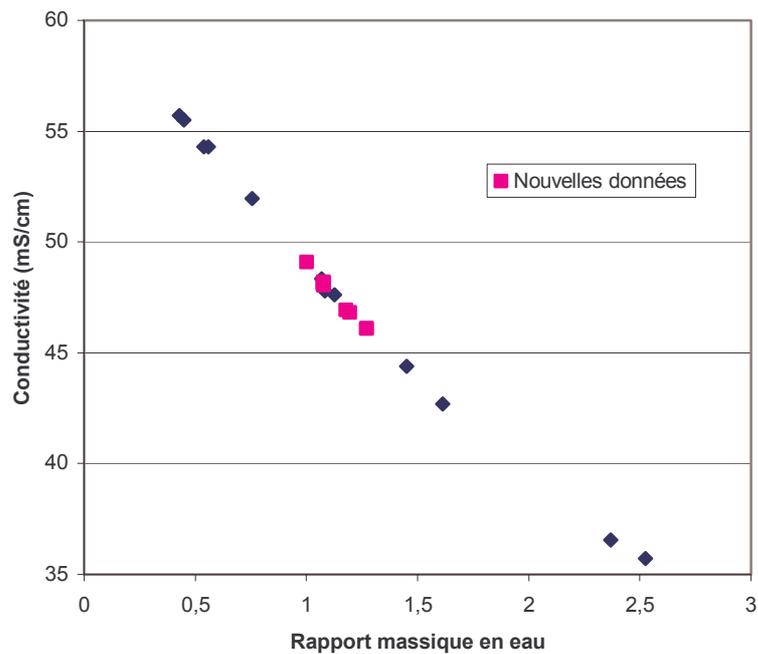


Figure C-4 : Variation de la conductivité en fonction du titre massique en eau (ensemble des points expérimentaux obtenus à partir de 6 prélèvements de silicate stocké en fût)

C.4 CONCLUSIONS

Nous avons pu montrer que la mesure de conductivité varie dans des proportions significatives au cours de la dilution et permet d'envisager son adoption pour contrôler la qualité de la dilution d'un silicate de sodium aqueux.

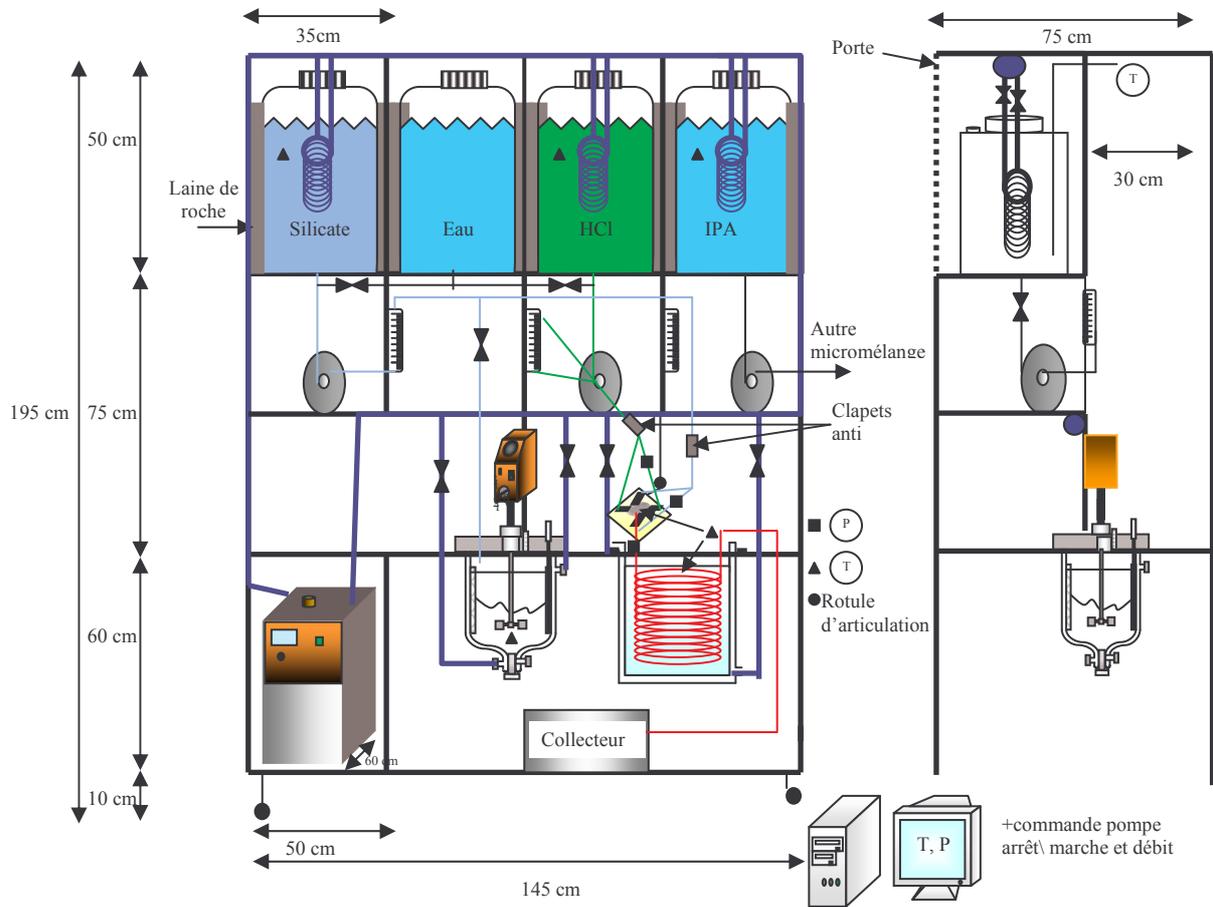
La comparaison avec le paramètre de contrôle actuel, la densité, permet d'affirmer que :

- La dilution en masse d'un silicate provenant d'un même fût conduit aux mêmes solutions après mélange, suivant les critères considérés
- La mesure de la densité au centième ne permet pas de déceler avec précision des erreurs de dilution de l'ordre de 10 % en masse pour l'un ou l'autre des composants ce qui peut avoir des conséquences sur le déroulement de la polycondensation
- La conductivité est une grandeur 4 fois plus sensible pour caractériser la dilution d'un silicate de sodium aqueux.
- Cette mesure est réalisable de manière continue

ANNEXE D- Caractéristiques du réacteur agité de laboratoire

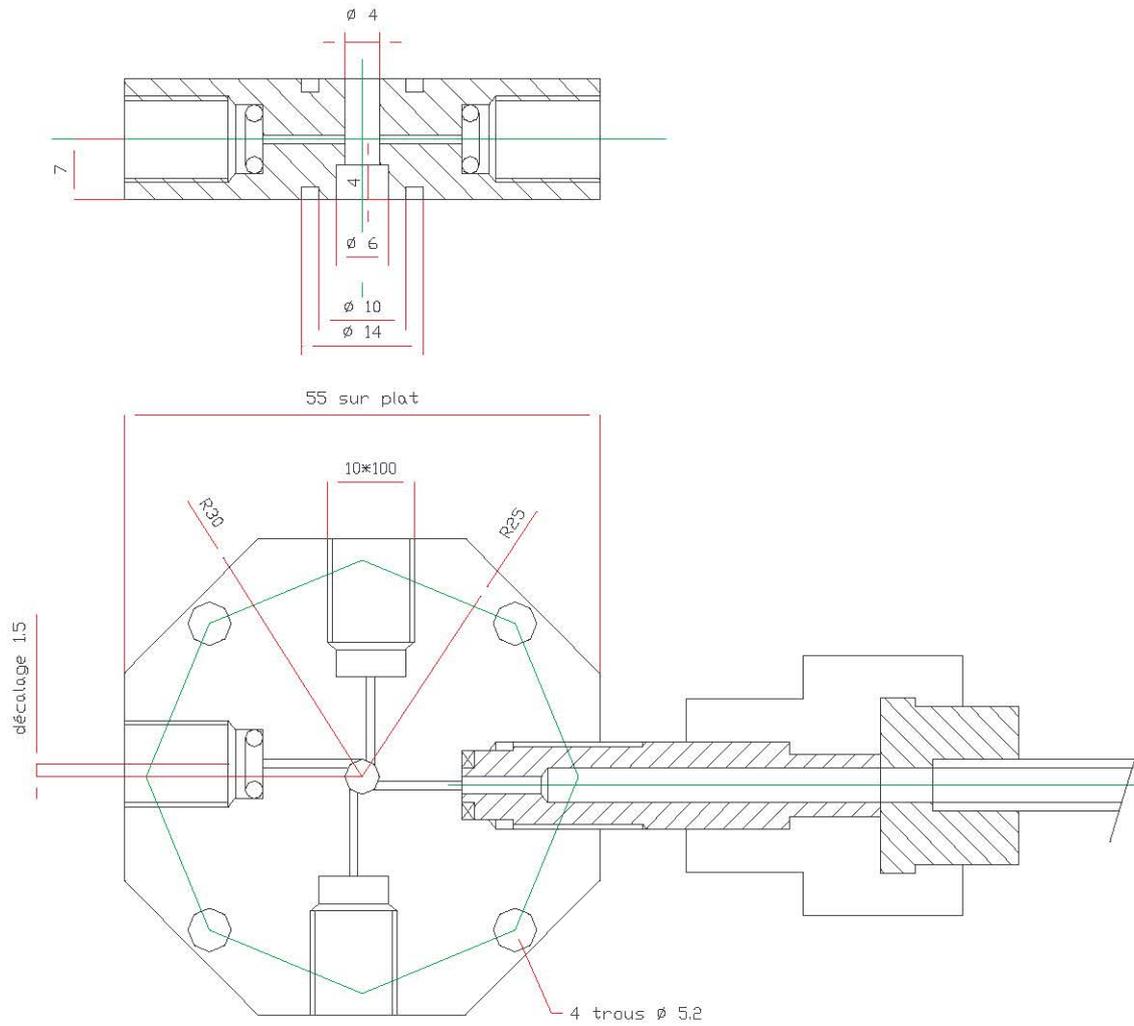
Paramètre	Valeur	photo du réacteur laboratoire intrapolé :
T (mm) diamètre du réacteur	130	
D (mm) diamètre de l'agitateur impeller	70	
D/T	0,55	
Hauteur mobile par rapport au fond (mm)	7	
N (tr/min)	840	
introduction silicate	ciel	
contre-pales (mm) type queue de castor	8*11	
masse initiale HCl (kg)	0,3932	
volume initial HCl (L)	0,36	
H (mm) hauteur remplissage de HCl	27	
H/T	0,25	
masse après coulée silicate (kg)	1,307	
volume après coulée silicate (L)	1,16	
H (mm) hauteur après coulée silicate	90	
H/T	0,7	
Puissance dissipée constante (N^3D^2)	13,5	
débit circulation dans cuve (m^3/s)	0,0012	
DEBIT D'ALIMENTATION SILICATE (M^3/S)	$4 \cdot 10^{-6}$	
DEBIT CIRCULATION/DEBIT ALIMENTATION	300	

ANNEXE E- Vue d'ensemble du banc d'essai

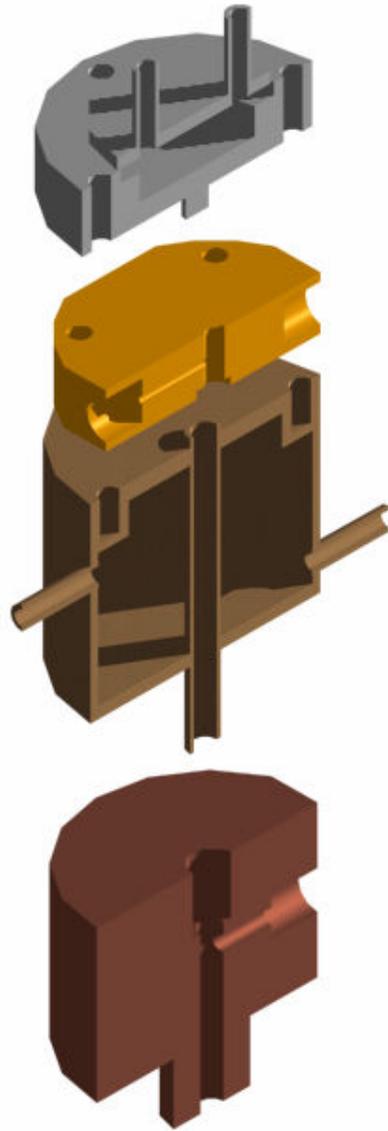
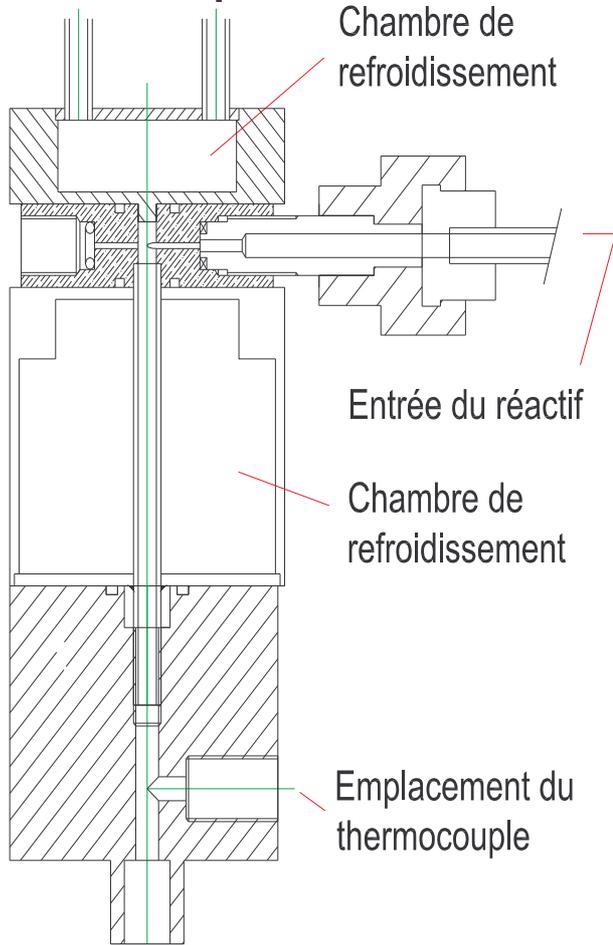


ANNEXE F- Plan du mélangeur 114T

Réacteur tangentiel en PTFE



Réacteur vu en coupe

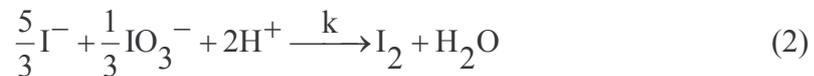


ANNEXE G- Le système iodure iodate

G.1 Le système réactionnel

La méthode chimique iodure-iodate repose sur la compétition entre une réaction acido-basique instantanée et une réaction d'oxydo-réduction dont la cinétique est rapide mais non instantanée.

Le schéma réactionnel est le suivant :



La réaction (1), instantanée, permet la formation d'acide orthoborique. La réaction (2), rapide, conduit à la production d'iode par oxydation des ions iodures par les ions iodates en milieu acide. Les ions H^+ sont donc consommés concurrentiellement par les deux réactions. Les ions H^+ provenant d'une solution d'acide sulfurique sont injectés en défaut stoechiométrique par rapport à la réaction (1), dans une solution contenant les ions iodures, iodates et borates. L'iode n'est produit que si des zones de sur-concentration en protons se forment, ces protons pouvant réagir selon la réaction (2) après que tous les ions borates aient été consommés dans ces zones. L'iode produit par la réaction d'oxydo-réduction est donc caractéristique de la qualité du mélange assuré et la quantité formée est d'autant plus grande que le temps de mélange est grand devant le temps caractéristique de la seconde réaction. Lorsque de l'iode se forme, il réagit instantanément avec les ions iodures présents dans la solution suivant la réaction équilibrée (3) pour former des ions triiodures dont on mesure la concentration par spectrophotométrie :



La quantité totale d'iode formée est donc caractéristique de l'histoire de l'ensemble des agrégats d'acide et des processus de mélange du milieu.

Les ions borates assurent un double rôle : ils participent d'une part à la réaction acido-basique infiniment rapide et ils fixent le pH du milieu d'autre part. Le pH du milieu doit être

judicieusement ajusté car le diagramme potentiel pH du système eau-iode fait apparaître un pH de dismutation, pH^* , fonction uniquement de la concentration totale en élément I.

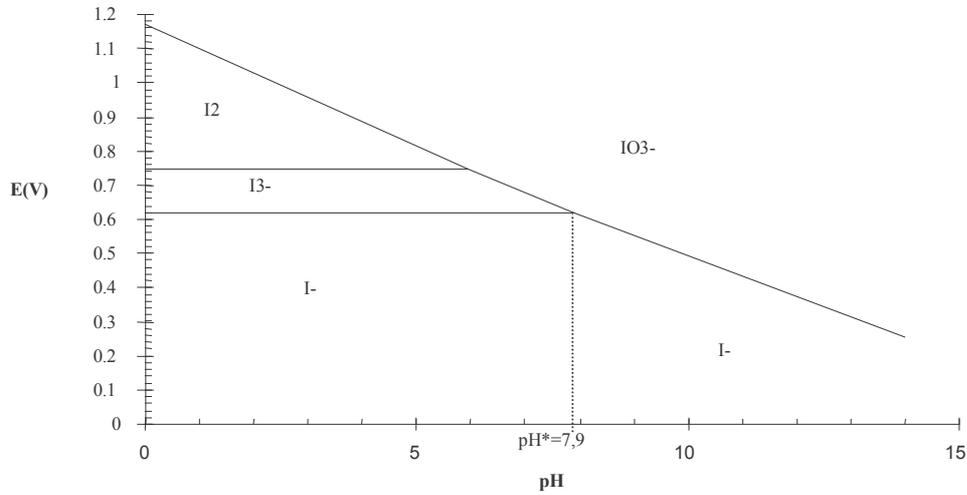


figure G-1 : Diagramme potentiel-pH du système eau/iode, $[\text{I}]=0.042 \text{ mol/L}$

Pour des $\text{pH} < \text{pH}^*$, la formation d'iode est thermodynamiquement possible. Ces conditions de pH peuvent être obtenues en état de ségrégation, lorsque des zones de surconcentration d'acide sont formées lors de son injection. Puis au cours de l'homogénéisation du milieu, la disparition des agrégats d'acide et la consommation des protons confèrent à ce dernier un pH moyen fonction de la concentration des réactifs adoptée. Si ce pH est très supérieur à pH^* , l'iode n'est pas stable thermodynamiquement et se dismute plus ou moins rapidement. Inversement, si le pH moyen est inférieur à pH^* , l'iode continue à se former par réaction entre les ions iodures et iodates et les protons issus du déplacement de l'équilibre du tampon $\text{H}_2\text{BO}_3^-/\text{H}_3\text{BO}_3$ dans le sens de la dissociation de H_3BO_3 . Cette formation d'iode supplémentaire n'est pas liée aux caractéristiques de mélange et doit être évitée.

Le choix du protocole expérimental doit permettre d'atteindre un pH moyen supérieur à pH^* mais proche de ce dernier de façon à assurer la stabilité de l'iode formé. Si ces conditions sont remplies, la caractérisation seule du mélange peut être entreprise.

G.2 Analyse des résultats expérimentaux

▪ Mesure de la concentration en iode

La loi de Beer Lambert permet de calculer la concentration en ions triiodures à partir de la mesure de la densité optique comme suit :

$[I_3^-] = \frac{DO}{\varepsilon.l}$ où ε est le coefficient d'extinction de I_3^- à 353 nm et l la longueur du chemin optique à travers la cellule de mesure.

Nous avons déterminé ε sur notre appareil de mesure (spectrophotomètre à simple faisceau) et avons trouvé un bon accord avec les valeurs de la littérature (tableau G-1). Les faibles différences observées sont dues à l'utilisation d'appareillage différent.

Auteur	λ (nm)	ε (m ² /mol)
Custer (1949)	352	2590
Audrey (1951)	353	2640
Herbo (1957)	350	2510
Palmer (1984)	350	2575
Guichardon (1996)	353	2396
Cette étude	353	2427

tableau G-1 : Valeurs du coefficient d'extinction de I_3^-

▪ Calcul de l'indice de ségrégation

Cet indice, compris entre 0 et 1, permet de quantifier la qualité du mélange et est: 0 correspond à un état totalement ségrégué et 1 caractérise un état parfaitement micromélangé. L'indice de ségrégation d'un fluide réel, qui est un état intermédiaire entre ces deux cas extrêmes, est défini par le rapport de deux sélectivités : $X_s = \frac{Y}{Y_{ST}}$ où :

- Y est la sélectivité en iode et défini comme le rapport de la quantité de H^+ ayant servi à former l'iode et de la quantité totale de H^+ consommée dans les deux réactions. Comme les ions H^+ sont injectés en défaut stoechiométrique, la quantité totale de H^+ consommée est égale à la quantité totale de H^+ injectée.

$$Y = \frac{2.(n_{I_2} + n_{I_3})}{n_{H^+,0}}$$

- Dans le cas où la ségrégation est totale, le mélange est lent par rapport aux réactions chimiques et les ions H^+ sont consommés par les deux réactions dans le rapport stoechiométrique des quantités d'ions borates et iodure-iodates présents avant le mélange. La sélectivité à ségrégation totale, Y_{ST} est ainsi définie :

$$Y_{ST} = \frac{6n_{H+2}}{6n_{H+2} + n_{H+1}} = \frac{6 \frac{[IO_3^-]_0}{[H_2BO_3^-]_0}}{6 \frac{[IO_3^-]_0}{[H_2BO_3^-]_0} + 1}$$

La concentration en ion triiodure étant mesurée expérimentalement, le calcul de X_S ne requiert plus que la détermination de la concentration en iode.

L'écriture du bilan matière sur les ions iodures fournit : $[I^-] = [I^-]_0 - \frac{5}{3}([I_2] + [I_3^-]) - [I_3^-]$ et

l'expression de la constante d'équilibre de la réaction entre l'iode et les ions iodures :

$K = \frac{[I_3^-]}{[I_2][I^-]}$. Si bien que la combinaison de ces deux équations nous donne accès à la

concentration en iode comme solution de l'équation du second degré suivante :

$$-\frac{5}{3}[I_2]^2 + \left([I^-]_0 - \frac{8}{3}[I_3^-] \right) [I_2] - \frac{[I_3^-]}{K} = 0.$$

L'expression de K en fonction de la température a été déterminé par Palmer (1984) :

$$\text{Log}(K) = \frac{555}{T} + 7.355 - 2.575 \cdot \text{Log}(T) \text{ avec } K \text{ en L/mol.}$$

ANNEXE H- Expression du temps de mésomélange et de la puissance spécifique cinétique du jet en fonction des paramètres opératoires

H.1 Temps de mésomélange

Baldyga et al (1999) suggèrent que le temps de mésomélange peut être estimé par la relation :

$$t_{més0} = \frac{Q_C}{U \cdot D_t} \text{ où } Q_C = \frac{V_C}{t_C} \text{ est le débit de coulée, } U \text{ est la vitesse locale du fluide environnant}$$

le réactif coulé et D_t la diffusivité locale turbulent au sein du fluide environnant. La diffusivité

est reliée à l'énergie turbulente par unité de masse, k , par la relation $D_t = 0.1 \frac{k^2}{\varepsilon}$. k est lié à la

plus grande échelle des tourbillons, prise égale au diamètre du tube d'injection, par la relation

de proportionnalité $k_t \approx \varepsilon^{2/3} d_t^{2/3}$: il vient alors $D_t = 0.1 \cdot \varepsilon^{1/3} \cdot d^{4/3}$. La puissance locale

spécifique dissipée du fluide environnant peut être exprimé en fonction de la puissance moyenne spécifique dans la cuve agitée via le coefficient de proportionnalité ϕ , qui prend en

compte la non uniformité spatiale de la puissance locale dissipée dans un réacteur agité, selon

la relation $\varepsilon = \Phi \bar{\varepsilon}$. La puissance moyenne dissipée, $\bar{\varepsilon}$, dans une cuve agitée s'exprime en

fonction de la vitesse d'agitation, N , du diamètre de la cuve D , du nombre de puissance du

mobile N_p selon l'expression suivante : $\bar{\varepsilon} = \frac{N_p \cdot N^3 \cdot D^5}{V} \approx N_p \cdot N^3 \cdot D^2$. Si bien que l'on peut

écrire que $D_t \approx d_t^{4/3} \cdot N$. U peut être estimé en première approximation comme proportionnel à

la vitesse en bout de pale, si bien que $U \approx N \cdot D$.

Il vient alors :

$$t_{més0} \approx \frac{1}{t_C \cdot N^2 \cdot d^{4/3}}$$

H.2 Expression de la puissance spécifique cinétique du jet

La puissance cinétique spécifique du jet est défini par $\varepsilon_{jet} = \frac{1/2 \rho \cdot Q \cdot u^2}{\rho \cdot V}$, où V est le volume de dissipation de l'énergie, Q le débit d'introduction, ρ la masse volumique et u la vitesse du fluide injecté.

Le volume de dissipation de l'énergie peut être estimé par $V = S \cdot h$ où S est la section du tube d'introduction et h la hauteur du panache que l'on peut exprimer par la relation $h = u \cdot t_{mésomélange}$, le temps de mésomélange étant caractéristique du temps de dissipation du panache.

Etant donné que $Q = u \cdot S$, il vient alors $\varepsilon_{jet} \approx \frac{u^3}{h} \approx \frac{u^2}{t_{mésomélange}}$, soit compte tenu de

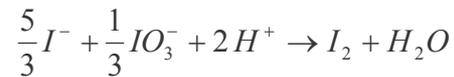
l'expression du temps de mésomélange, $\varepsilon_{jet} \approx u^2 \cdot t_C \cdot N^2 \cdot d^{4/3}$. Remarquant que

$u = \frac{Q}{S} \approx \frac{V_C}{t_C \cdot d^2}$, il vient :

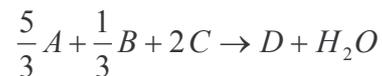
$$\varepsilon_{jet} \approx t_c^{-1} \cdot N^2 \cdot d^{-8/3}$$

ANNEXE I- Temps caractéristique de réaction. Application au cas de la formation de l'iode

La réaction de formation d'iode par oxydo-réduction des ions iodure par les ions iodates en milieu acide est représentée par l'équation bilan :



Que nous symbolisons de la façon suivante:

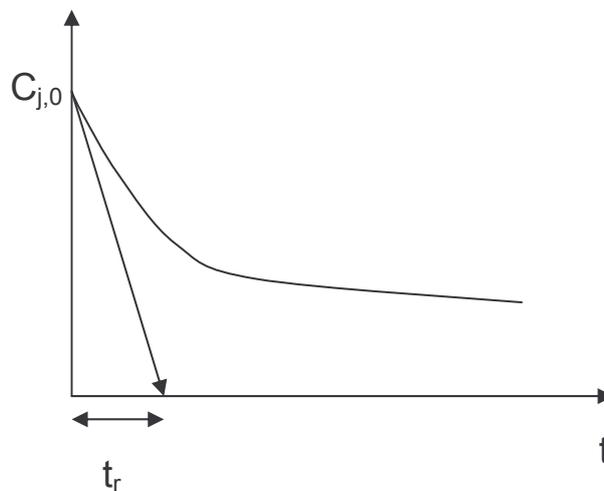


La loi de vitesse de formation de l'iode est définie par la relation :

$$r = k C_A^2 C_B C_C^2$$

où la constante cinétique k dépend de la force ionique.

Soit $C_{j,0}$ la concentration d'un des réactifs A et B, la variation de la concentration en fonction du temps peut être schématiquement représentée ainsi :



On définit alors le temps de réaction par :

$$\frac{C_{j,0}}{t_r} = - \left(\frac{dC_j}{dt} \right)_{t=0}$$

L'écriture des bilans matière va nous permettre d'explicitier cette relation. Le mélange de deux fluides dans une enceinte fermée conduit à l'équation du bilan matière d'un constituant j suivante, en notant $C_{j,0}$ la concentration initiale d'un réactif dans le volume après mélange :

$$\frac{dC_j}{dt} = \nu_j r$$

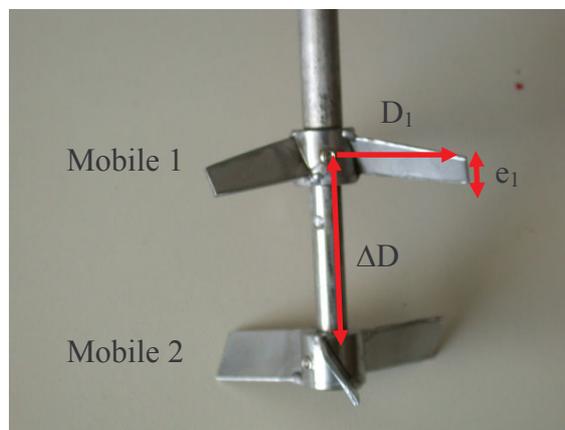
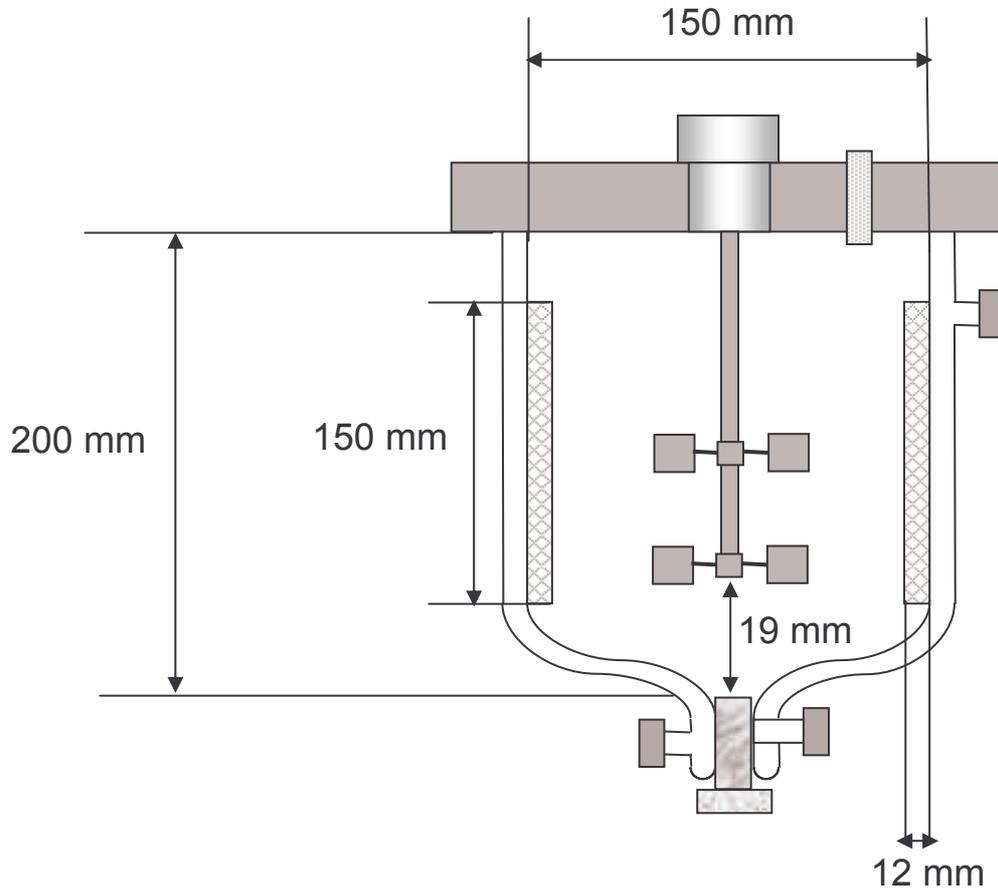
Il vient par passage par passage à la limite lorsque t tend vers 0:

$$t_r = \frac{C_{j,0}}{\nu_j r_0}$$

Le temps de réaction le plus défavorable est le plus faible, si bien que l'on retient l'expression du temps caractéristique de réaction suivant :

$$t_r = \frac{\min\left(\frac{C_{j,0}}{\nu_j}\right)}{r_0}$$

ANNEXE J- Description technique du réacteur d'étude du mélange



$D_1 = 70 \text{ mm}$
 $e_1 = 6.8 \text{ mm}$
 $D_2 = 65 \text{ mm}$
 $e_2 = 11 \text{ mm}$
 $\Delta D = 56 \text{ mm}$

figure J-1 : Mobiles d'agitation adoptés

ANNEXE K- Résultats expérimentaux et temps de mélange associés

■ Réacteur semi fermé

d (mm)	N (tours/s)	tc (s)	Xs	α	α corrigée	tm (s)
4	6	900	0,010	99	17.9	43
4	4,5	900	0,013	78	13.9	53
4	3	900	0,021	47.4	8.3	80
4	2,5	900	0,023	41.9	7.1	89
4	6	1800	0,013	74	14	101
4	4,5	1800	0,017	57	10.6	127
4	3	1800	0,027	36	6.3	188
2	4,5	900	0,005	184,2	32.6	26
2	6	900	0,005	207,3	37.6	23
2	6	1800	0,006	160,3	30.5	52
2	4,5	1800	0,008	124	23	66
2	3	1800	0,013	79	14.8	96

tableau K-1 : Valeurs expérimentales de l'indice de ségrégation en fonction des paramètres opératoires adoptés.

$\alpha_{\text{corrigée}}$ correspond aux valeurs de l'efficacité de mélange calculées à l'aide du modèle en adoptant le jeu de concentrations étudié en mélangeurs continus par Panic et al (2004).

▪ Mélangeurs continus

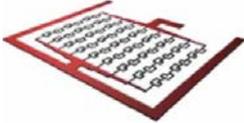
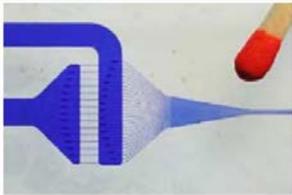
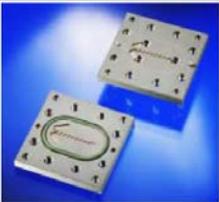
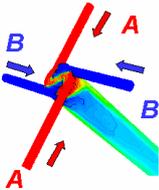
Type de mélangeurs	Q (ml/min)	ΔP (bar)	α	t_m (ms)
MM1	16.05	0.84	526	1.57
	19.99	1.06	974	0.83
	32.06	2.08	2209	0.35
MM2	1.96	0.45	851	0.95
	3.93	1.30	2702	0.29
	6.03	2.2	4790	0.16
	8	3.25	6462	0.12
MM3	1.94	0.23	257	3.27
	5.96	0.81	1347	0.59
	9.89	1.41	2012	0.39
	16.06	2.62	5671	0.14
MM4	21.93	1.47	174	4.88
	26.14	1.73	231	3.64
	32.04	2.27	327	2.56
	40.04	3.16	473	1.75

tableau K-2 : Résultats expérimentaux issus de l'étude de Panic et al (2004) et temps de mélange calculés correspondant

Type de mélangeurs	ε (W/l)	α	$\alpha_{\text{corrigée}}$	t_m (ms)
114T	34	51	35.8	26.9
	74	102	69.5	12.8
	165	164	111	7.75
	347	223	152	5.6
	641	277	189	4.46
	917	399	276	3.03
	1604	500	353	2.36
	2347	600	425	1.95
	4250	727	518	1.6
	7370	959	693	1.19

tableau K-3 : Résultats expérimentaux obtenus sur le mélangeur utilisé pour la synthèse de l'acide polysilicique et temps de mélange calculés correspondant - $\alpha_{\text{corrigée}}$ correspond aux valeurs de l'efficacité de mélange calculées à l'aide du modèle en adoptant le jeu de concentrations étudié en mélangeurs continus par Panic et al (2004).

ANNEXE L- Mélangeurs continus étudiés

Mélangeurs étudiés		Diamètre hydraulique calculé des canaux (μm)	Volume estimé (μL)	Fournisseur
accoMix micromixer		250	1	Accoris GmbH, Ilmenau, Allemagne
SSIM (Standard Slit Interdigital Micromixer)		70	0.2	IMM, Mayence, Allemagne
TIM (Triangular Interdigital Micromixer)		75	0.1	Mgt mikroglass teknik AG, Mayence, Allemagne
CM (Caterpillar Micromixer)		1200	27	IMM, Mayence, Allemagne
114T (Mélangeur à jets tangentiels)	 	4000	700	LSGC, Nancy, France

ANNEXE M- Expression du temps caractéristique d'opération

▪ Configuration semi fermée

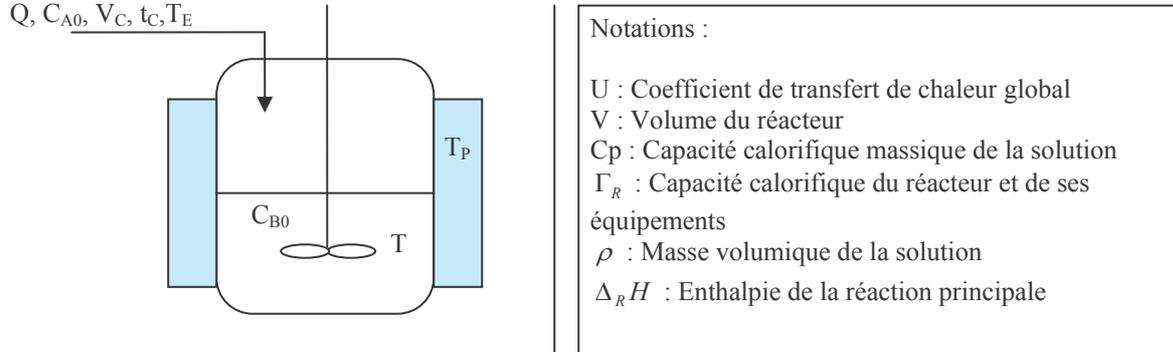


figure M-1 : Schéma de l'installation et notations adoptées

Le bilan thermique dans le réacteur semi fermé, en adoptant les notations précisées sur la figure M-1 et en considérant une masse volumique et une capacité calorifique moyenne, r_p étant la vitesse de réaction, s'écrit :

$$U A (T_p - T) = (V \rho C_p + \Gamma_R) \frac{dT}{dt} + Q \rho C_p (T - T_E) + r_p \Delta_R H V \quad (1)$$

La condition d'isothermicité au sein du réacteur impose $\frac{dT}{dt} = 0$, le bilan se simplifie alors de

$$\text{la façon suivante : } U A (T_p - T) - Q \rho C_p (T - T_E) = r_p \Delta_R H V$$

Intéressons nous désormais au bilan matière en réactif A :

$$Q C_{A0} - r_p \cdot V = \frac{dn_A}{dt} = V \cdot \frac{dC_A}{dt} + Q \cdot C_A, \text{ que l'on peut écrire aussi :}$$

$$r_p \cdot V = -V \frac{dC_A}{dt} - Q (C_A - C_{A0}) \quad (2)$$

En injectant l'expression de $r_p \cdot V$ issue de l'équation 2 dans l'équation 1, il vient alors :

$$V \cdot \frac{dC_A}{dt} + Q \cdot C_A = Q \cdot C_{A0} - \frac{U \cdot A (T_p - T)}{\Delta_R H} - \frac{Q \cdot C_p \cdot \rho (T_E - T)}{\Delta_R H} \quad (3)$$

En adoptant une loi de coulée linéaire en fonction du temps, la loi de variation du volume s'écrit : $V = V_0 + Qt = Q(atc + t)$ où $a = \frac{V_0}{V_c}$ et V_c et t_c sont respectivement le volume coulé et le temps de coulée, si bien que l'équation 3 se met sous la forme :

$$(atc + t) \frac{dC_A}{dt} + C_A = C_{A0} - \frac{UA(T_P - T)}{Q\Delta_R H} - \frac{\rho C(T_E - T)}{\Delta_R H} \text{ pour } t < t_c$$

Le rapport A/V peut être considéré constant au cours du temps. Le réacteur étant isotherme, le second membre de l'équation différentielle du premier ordre non homogène est donc constant. La résolution de l'équation conduit à l'expression de la concentration C_A suivante :

$$C_A = C_{A0} \left(1 - \frac{UA(T_P - T)}{QC_{A0}\Delta_R H} - \frac{\rho C_P(T_E - T)}{C_{A0}\Delta_R H} \right) \left(\frac{t}{atc + t} \right)$$

En introduisant les grandeurs caractéristiques du système que sont l'élévation de température

adiabatique $J = \left(\frac{(-\Delta_R H)C'_{A0}}{\rho C_P} \right)$ avec $C'_{A0} = \frac{C_{A0}}{1+a}$, le temps caractéristique de transfert de

chaleur à la paroi $t_{tr} = \frac{m.C_P}{U.A} = \frac{\rho.V.C_P}{U.A}$ et le temps de coulée $t_c = \frac{V_c}{Q} = \frac{1}{1+a} \cdot \frac{V}{Q}$, il vient :

$$C_A = C_{A0} \left(1 + \frac{t_c}{J.t_{tr}} \cdot (T_P - T) + \frac{(T_E - T)}{(a+1).J} \right) \left(\frac{t}{atc + t} \right) \quad (4)$$

L'équation (4) décrit en condition isotherme l'évolution de la concentration en réactif A dans la cuve en fonction du temps, pour un temps de coulée t_c donné. C'est ce profil de concentration qu'il est nécessaire d'imposer afin de respecter une condition de marche

isotherme du réacteur. En introduisant le rendement $X = \frac{C'_{A0} - C_{Ac}}{C'_{A0}}$ où C_{Ac} est la

concentration de A en fin de coulée, l'expression du temps de coulée devient :

$$t_c = \left(\frac{T_E - T}{J.(a+1)} + X \right) \cdot \frac{t_{tr}.J}{(T - T_P)} \quad (5)$$

▪ Cuve agitée

L'écriture des bilans de chaleur et de matière dans cette configuration conduit à :

$$U A (T_P - T) = Q C_P \rho (T_S - T_E) + r_P \Delta_R H V$$

$$Q C'_{A0} - r_P V = Q C_A$$

En injectant l'expression de $r_P V$ issue du bilan de matière dans le bilan de chaleur, il vient :

$$\frac{(C'_{A0} - C_A)}{C'_{A0}} = \frac{U \cdot A \cdot (T_P - T)}{Q \cdot \Delta_R H \cdot C'_{A0}} - \frac{\rho \cdot C_P \cdot (T_S - T_E)}{\Delta_R H \cdot C'_{A0}}$$

Soit en introduisant le rendement X et les grandeurs caractéristiques du système, nous

pouvons exprimer le temps de passage $\tau = \frac{V}{Q}$ par :

$$\boxed{\tau = \left(\frac{T_S - T_E}{J} - X \right) \cdot \frac{t_{tr} \cdot J}{(T_P - T)}} \quad (6)$$

▪ Réacteur piston

En réacteur piston, l'écriture des bilans de chaleur et de matière conduit aux équations suivantes :

$$\frac{dT}{d\tau} = \frac{J}{t_R} - \frac{(T - T_P)}{t_{tr}} \quad \text{où} \quad t_R = \frac{C'_{A0}}{r_P} \quad \text{est le temps caractéristique de réaction et}$$

$$t_{tr} = \frac{\rho C_P D}{4U} = \frac{\rho C_P D^2}{4\lambda Nu}$$

$$\frac{dX}{d\tau} = \frac{1}{t_R}$$

La condition d'isothermicité conduit à écrire que $\frac{dT}{d\tau} = 0$ et l'intégration du système

différentiel relie le temps de passage au temps de conversion par la relation suivante :

$$\boxed{\tau = \frac{J \cdot X \cdot t_{tr}}{T - T_P}} \quad (7)$$

▪ **Conditions opératoires adoptées pour l'estimation des grandeurs caractéristiques de chaque système**

Afin d'estimer les grandeurs caractéristiques du système dans les différentes configurations, nous nous fixons une concentration initiale en A égale à 1 mole/L et nous supposons que la température interne du réacteur est égale à la température de sortie, soit $T = T_S$ et nous nous imposons $T - T_E = T_S - T_E = T - T_P = 20K$, la masse volumique et la capacité calorifique sont celles de l'eau, $U=200 \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$ pour la cuve agitée et est estimée en piston par l'intermédiaire du nombre de Nusselt, constant et égal à 3.66 en régime laminaire pour un tube circulaire. Le rapport $\frac{A}{V}$ pour un réacteur agité à double enveloppe est estimé à partir de la relation $\left(\frac{A}{V}\right) = (4.3).V^{-1/3}$.

ANNEXE N- Estimation du temps de coulée lors d'un changement d'échelle

En vue d'expliquer les résultats expérimentaux obtenus par Krummradt et al. (1999) lors du changement d'échelle en réacteur semi fermé, nous cherchons à définir les conditions simples sur les paramètres opératoires qui permettent de respecter la condition d'isothermicité lors de l'extrapolation. Pour ne pas alourdir les notations, nous considérerons que les concentrations initiales des réactifs, les différences de température T_p-T , T_E-T sont identiques aux deux échelles.

Si l'on considère deux réacteurs à deux échelles différentes dans lesquels on souhaite mettre en œuvre la réaction dans les mêmes conditions, la relation

$$t_C = \left(\frac{T_E - T}{J \cdot (a + 1)} + X \right) \cdot \frac{t_{tr} J}{(T - T_p)} \text{ conduit à écrire } \left(\frac{t_C}{t_C} \right)_{ind} = \left(\frac{t_{tr}}{t_{tr}} \right)_{ind}.$$

Le calcul du temps caractéristique de transfert thermique nécessite l'estimation du coefficient de transfert de chaleur global et du rapport surface sur volume $\frac{A}{V}$. Dans des réacteurs standards à fond elliptique à double enveloppe, la relation $\left(\frac{A}{V} \right) = (4.9 \pm 0.6) \cdot V^{-1/3}$ représente bien l'évolution du rapport, ce que nous avons pu vérifier au cours de la présentation des

résultats expérimentaux. Ainsi peut on écrire $\left(\frac{\left(\frac{A}{V} \right)_{ind}}{\left(\frac{A}{V} \right)_{lab}} \right) = \left(\frac{V_{ind}}{V_{lab}} \right)^{-1/3} \propto \frac{D_{lab}}{D_{ind}}$.

Afin d'estimer U , nous ne considérerons pas la résistance liée aux phénomènes d'encrassement que ce soit côté service ou procédé, ni la résistance lié à la conduction dans la paroi du réacteur qui est rarement limitante, conduisant à des coefficients de transfert de l'ordre de $3000 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$, si bien que l'expression simplifiée pour estimer U est

$$\frac{1}{U} \approx \frac{1}{h_p} + \frac{1}{h_s}.$$

Dans la plupart des cas, l'utilisation d'une cuve à double enveloppe conduit à une limitation du transfert de chaleur côté service : pour un réacteur à double enveloppe classique $h_s=50$ à $300 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ alors que côté procédé, h_p avoisine $2000 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$. Cependant, la mise en oeuvre de réaction dans des milieux très visqueux avec une faible agitation peut conduire à une limitation côté procédé, c'est pourquoi ces deux cas vont être envisagés pour l'estimation du temps de coulée à adopter lors du passage à l'échelle industrielle à l'aide de l'équation 5.

▪ **Limitation côté service**

Dans ce cas, nous considérons le coefficient U constant, faible et égal aux deux échelles

étudiées, il vient $\frac{(t_C)_{ind}}{(t_C)_{lab}} = \left(\frac{D_{ind}}{D_{lab}}\right)$

▪ **Limitation côté procédé**

Nous pouvons estimer le coefficient de chaleur côté procédé pour des agitateurs du type turbine, impeller grâce à la corrélation extraite de Schweich (2001) suivante $Nu = 0,6 Re^{2/3} Pr^{1/3} Vis^{0.14}$. Le nombre de Prandtl et de Viscosité peuvent être considérés égaux aux deux échelles considérés, si bien que le coefficient global de transfert est alors, en première approximation, proportionnel au nombre de Reynolds d'agitation à la

puissance un tiers si bien que : $Nu = \frac{h.D}{\lambda} \propto Re^{2/3}$ où $Re = \frac{N.D^2}{\nu}$, il vient alors

$U \cong h \propto N^{2/3}.D^{1/3}$. En remplaçant U dans l'expression du temps caractéristique de transfert

de chaleur, il vient $t_{tr} = \frac{\rho.V.C_P}{U.A} = \frac{\rho.C_P.V}{A.N^{2/3}.D^{1/3}}$, soit $\frac{(t_C)_{ind}}{(t_C)_{lab}} = \left(\frac{N_{lab}^{2/3} D_{ind}^{2/3}}{N_{ind}^{2/3} D_{lab}^{2/3}}\right)$.

Afin d'extrapoler le réacteur de laboratoire, différents critères peuvent être conservés et nous nous proposons d'établir la relation reliant les temps de coulée lorsque que la puissance d'agitation volumique dissipée, la vitesse en bout de pâles ou le temps de macromélange sont conservés constants.

Le tableau N-1 présente les relations établies et résume les deux cas d'étude en fonction de la limitation au transfert thermique considéré.

Limitation du transfert thermique	Critère d'extrapolation constant	Vitesse d'agitation	$\frac{(t_c)_{ind}}{(t_c)_{lab}}$
Procédé	Vitesse en bout de pale	$N \propto \frac{1}{D}$	$\left(\frac{D_{ind}}{D_{lab}}\right)^{4/3}$
	Puissance d'agitation volumique	$N \propto \frac{1}{D^{2/3}}$	$\left(\frac{D_{ind}}{D_{lab}}\right)^{10/9}$
	Temps de macromélange	$N \propto \alpha$	$\left(\frac{D_{ind}}{D_{lab}}\right)^{2/3}$
Service	-	-	$\left(\frac{D_{ind}}{D_{lab}}\right)$

tableau N-1 : Expression du rapport des temps d'opération aux différentes échelles en fonction des critères d'extrapolation

D'une manière générale, si l'on conserve les concentrations initiales des solutions de réactifs lors du changement d'échelle, on aboutit à la relation :

$$\frac{(t_c)_{ind}}{(t_c)_{lab}} = \left(\frac{D_{ind}}{D_{lab}}\right)^b \quad (6)$$

où D est le diamètre de l'agitateur à l'échelle considérée, proportionnel au diamètre du réacteur, et b dépend du critère d'extrapolation considéré (puissance spécifique, vitesse de rotation, temps de mélange, etc ...), et de la limitation au transfert de chaleur considéré, l'exposant b appartenant à l'intervalle [2/3 ; 4/3] suivant les cas considérés. L'application des relations dans le cadre de l'étude expérimentale est présentée dans le tableau N-2 :

Limitation transfert de chaleur	Critères d'extrapolation	$\frac{(t_c)_{ind}}{(t_c)_{lab}}$
Côté service	-	22
Côté procédé	Vitesse en bout de pale	64
	Puissance d'agitation volumique	32
	Temps de macromélange	8

tableau N-2 : Calcul du rapport des temps de coulée lors du changement d'échelle en fonction de différents critères d'extrapolation

La valeur estimée de 7 H à l'échelle industrielle conduit à un temps de coulée de 20 minutes en laboratoire, en bon accord avec la valeur expérimentale de 30 minutes. Inversement, cette valeur expérimentale conduit à un temps de coulée à l'échelle industrielle de l'ordre 11 heures, en accord avec un temps de coulée expérimental supérieur à 5 heures.

Si la limitation au transfert thermique se trouvait côté procédé, il est intéressant de remarquer que le plus faible temps d'opération est obtenu en conservant le temps de macromélange, c'est-à-dire en conservant la même vitesse d'agitation.