

Couplage rhéologie-spectrométrie Raman une technique prometteuse pour la mise au point de procédés de polymérisation

Marie-Claire Chevrel, David Chapron, Patrice Bourson,
Dimitrios Meimarooglou, Sandrine Hoppe, Laurent Falk, Alain Durand

Laboratoire Réactions et Génie des Procédés UMR7274
Laboratoire Matériaux Optiques Photonique et Systèmes EA4423
Laboratoire de Chimie Physique Macromoléculaire FRE3564



CONTEXTE

CAS INDUSTRIEL

Copolyémrisation radicalaire d'acide acrylique
Polymère de hautes masses molaires

Procédé actuel

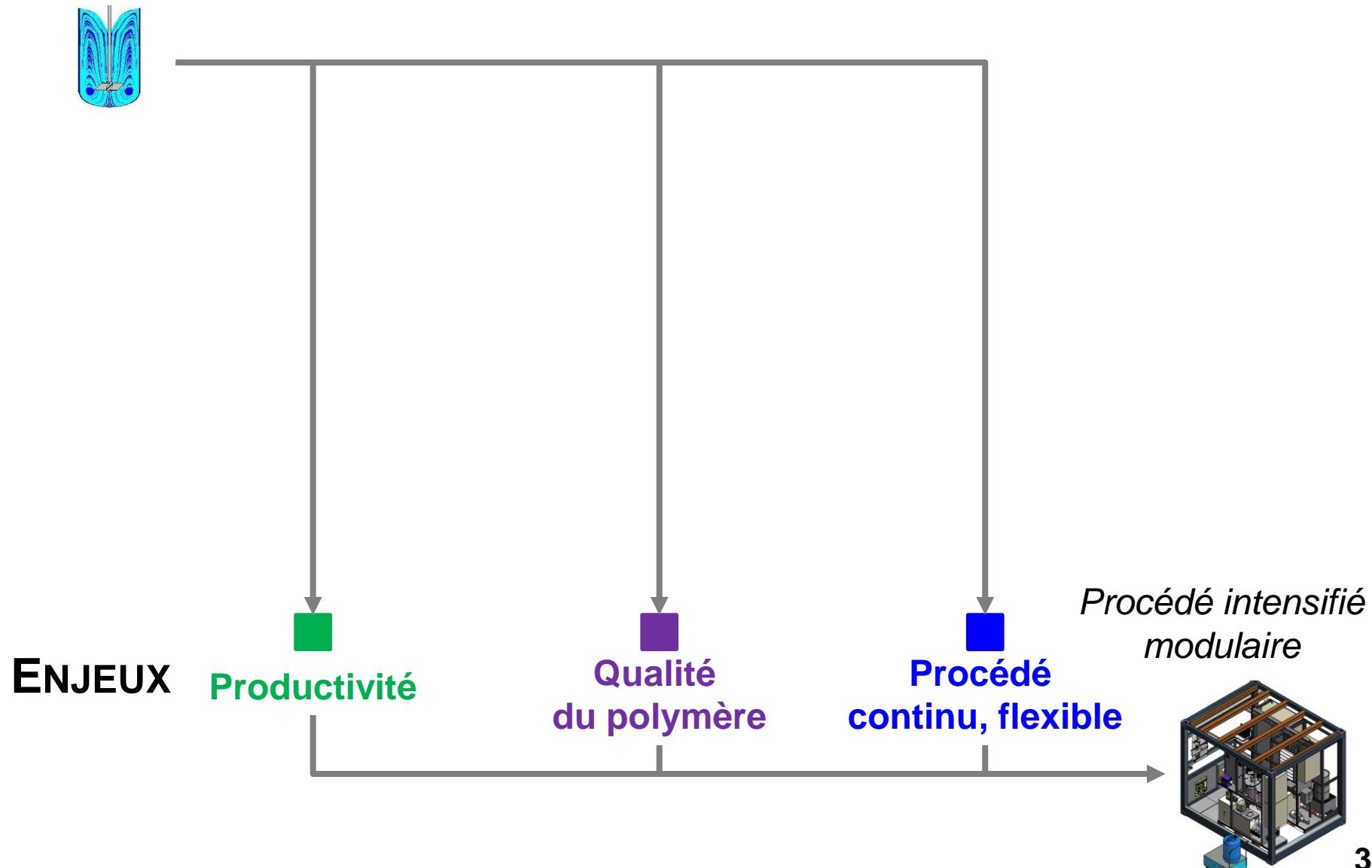


*Procédé intensifié
modulaire*



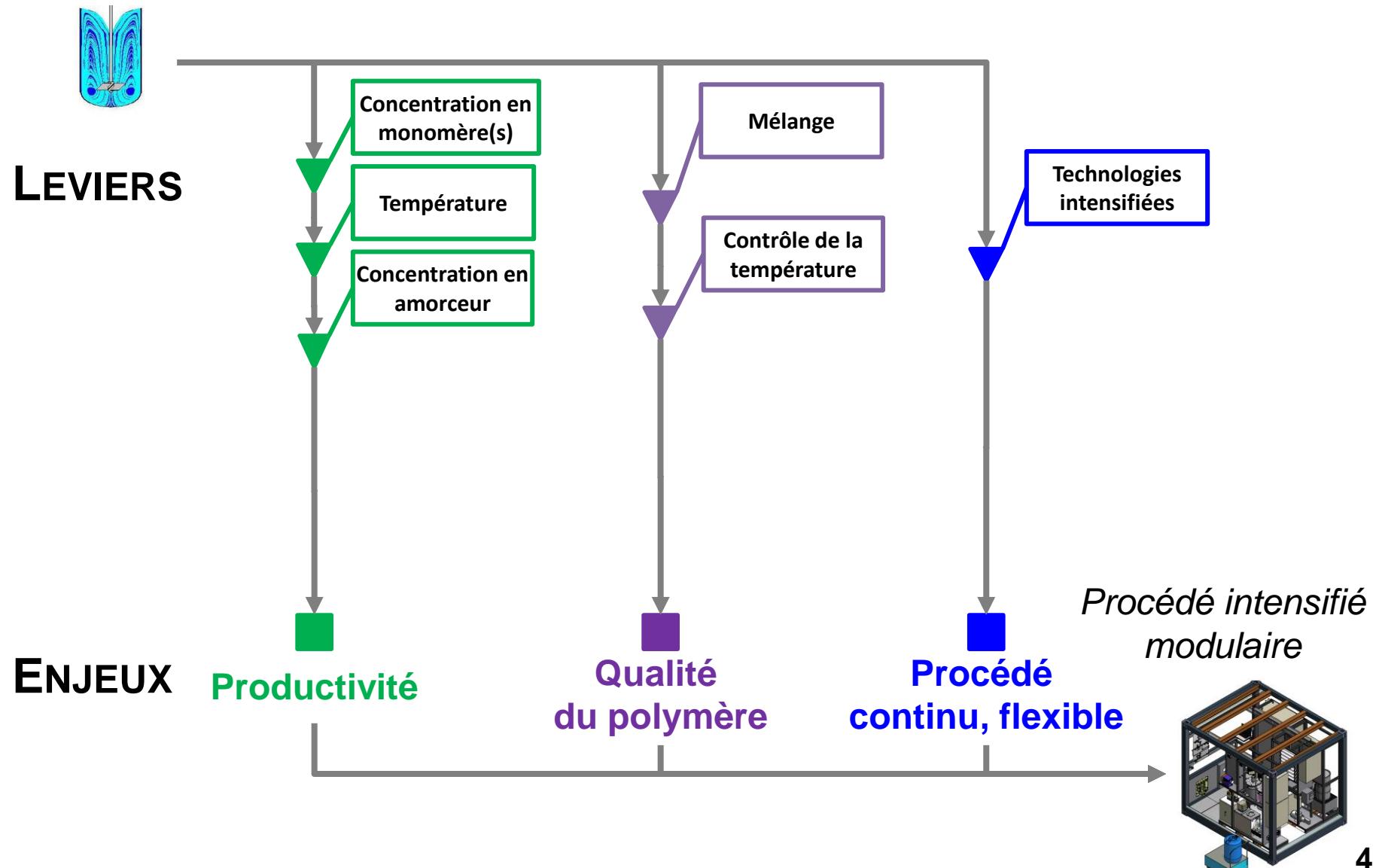
CONTEXTE

Procédé actuel



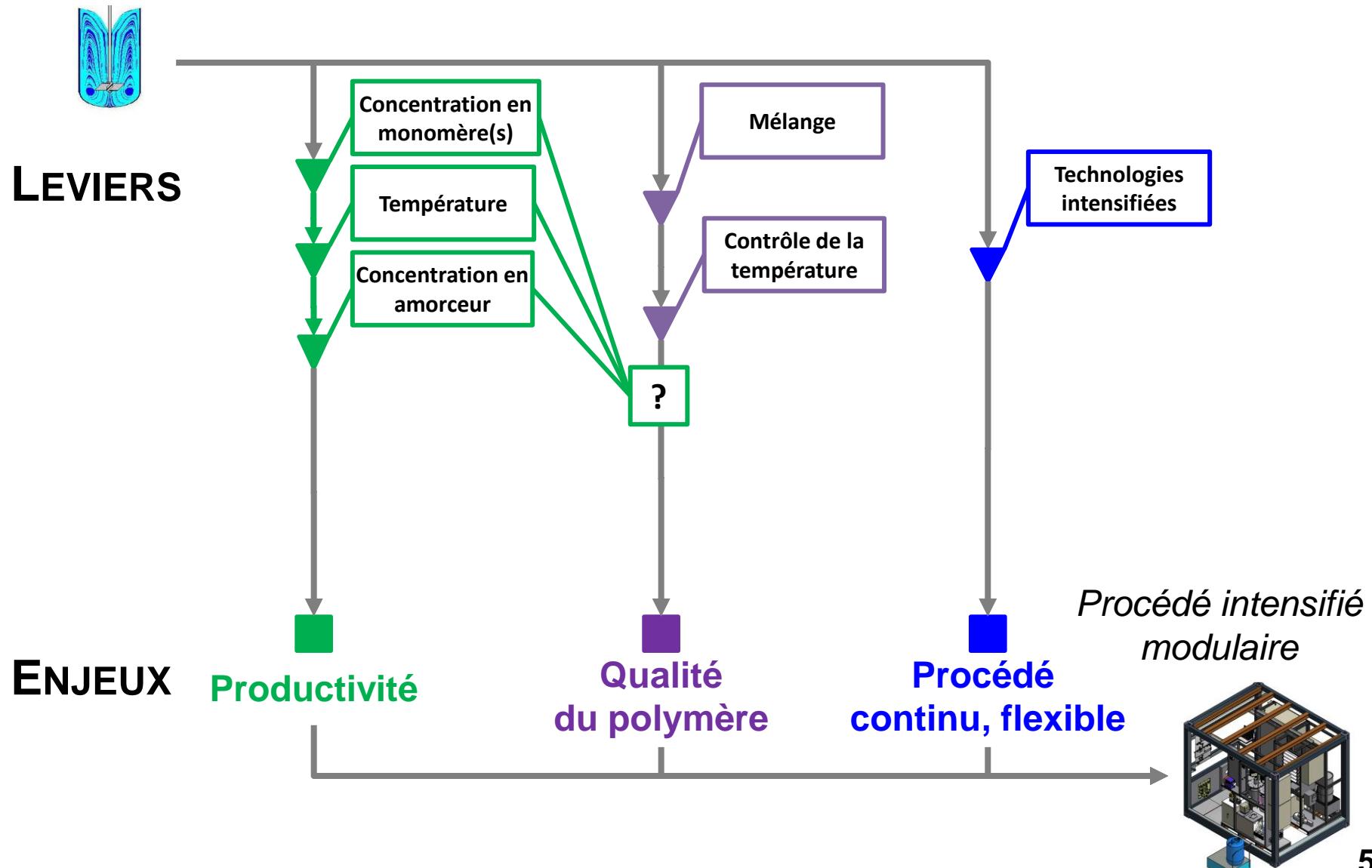
CONTEXTE

Procédé actuel



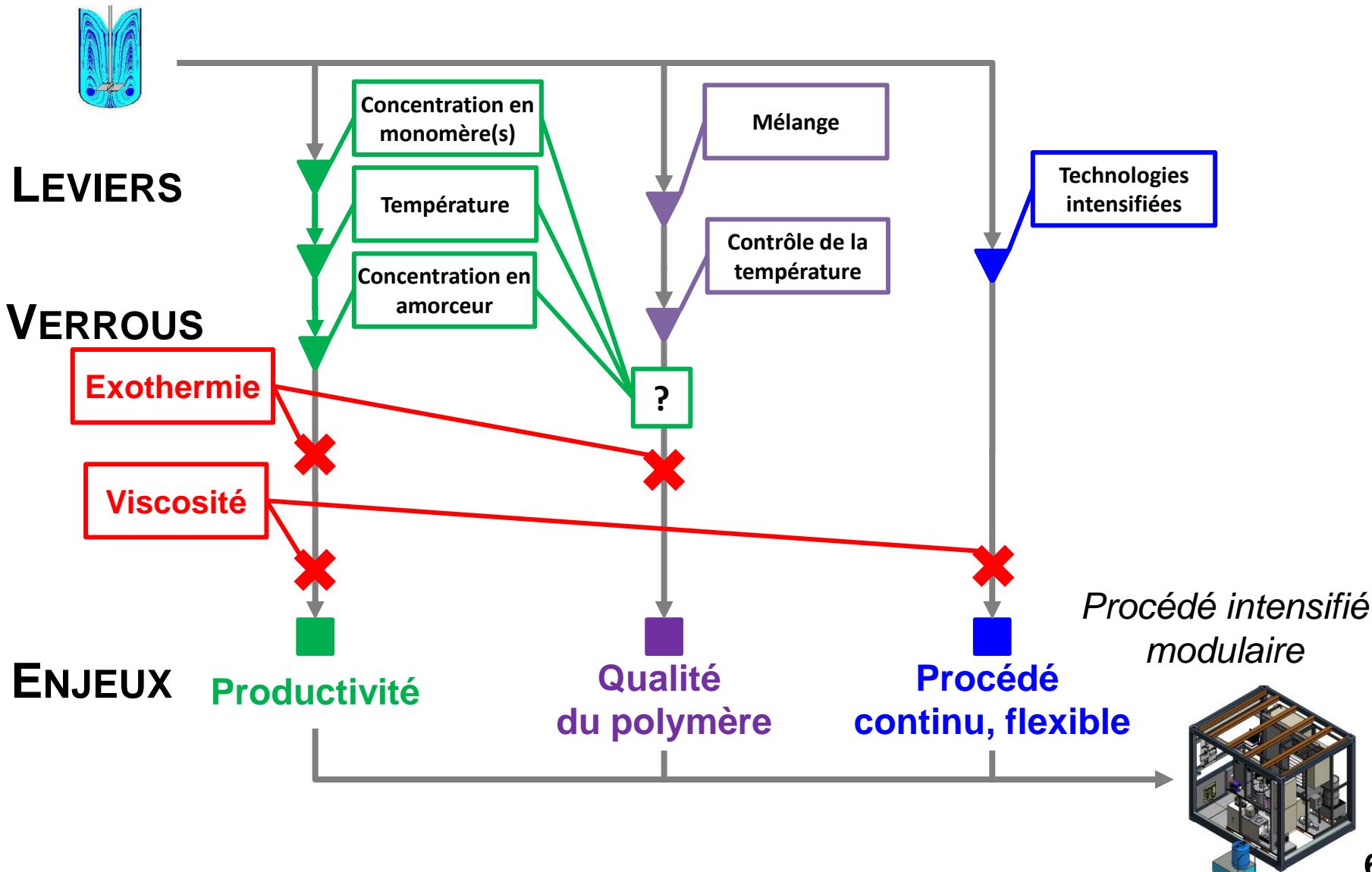
CONTEXTE

Procédé actuel



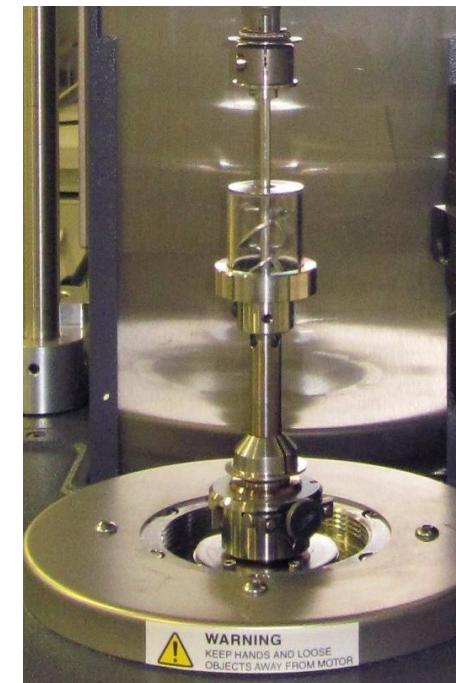
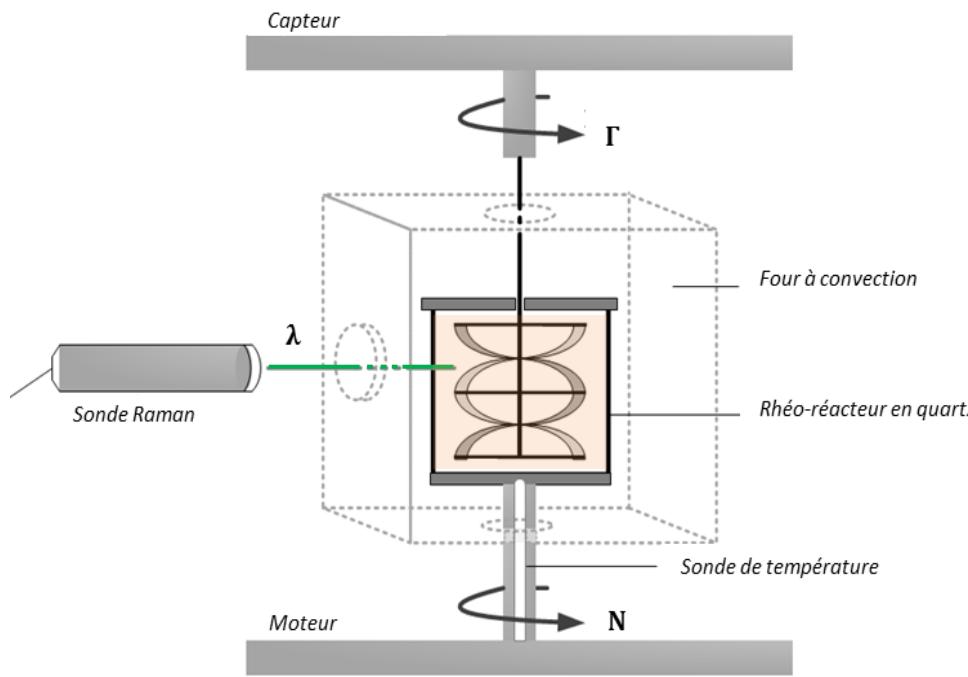
CONTEXTE

Procédé actuel



Couplage Rhéomètre / Spectromètre Raman

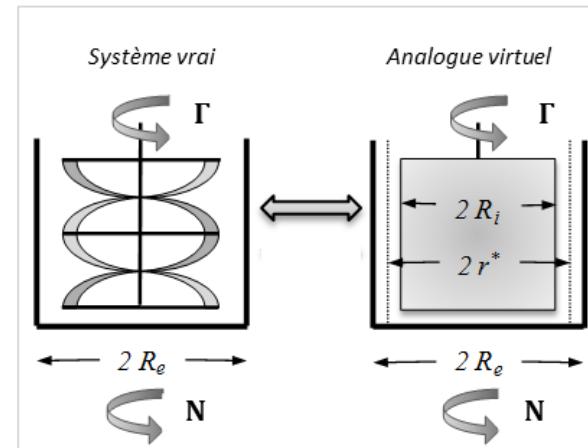
→ Acquisition in-situ de la viscosité et de la conversion



- Analyse Raman via une sonde non contact
- Environnement contrôlé en mélange et température

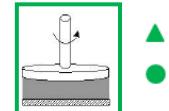
Calibration de la géométrie utilisée dans le rhéomètre

- Analogie de Couette
- Calibration avec un fluide newtonien

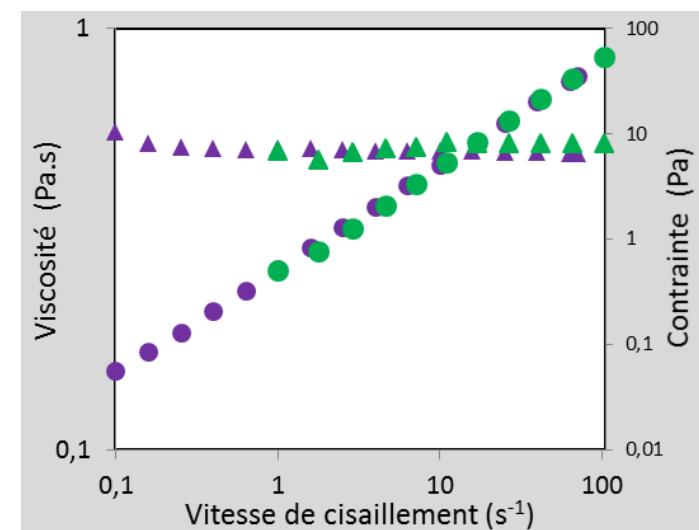
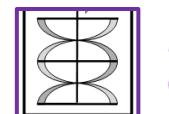


- Rhéogramme d'un fluide selon la géométrie

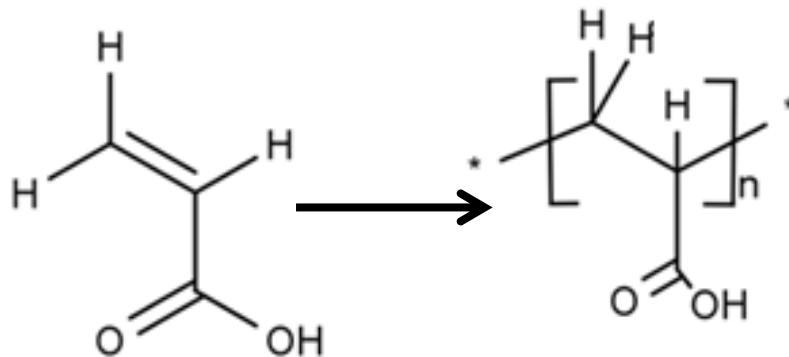
Plan-plan



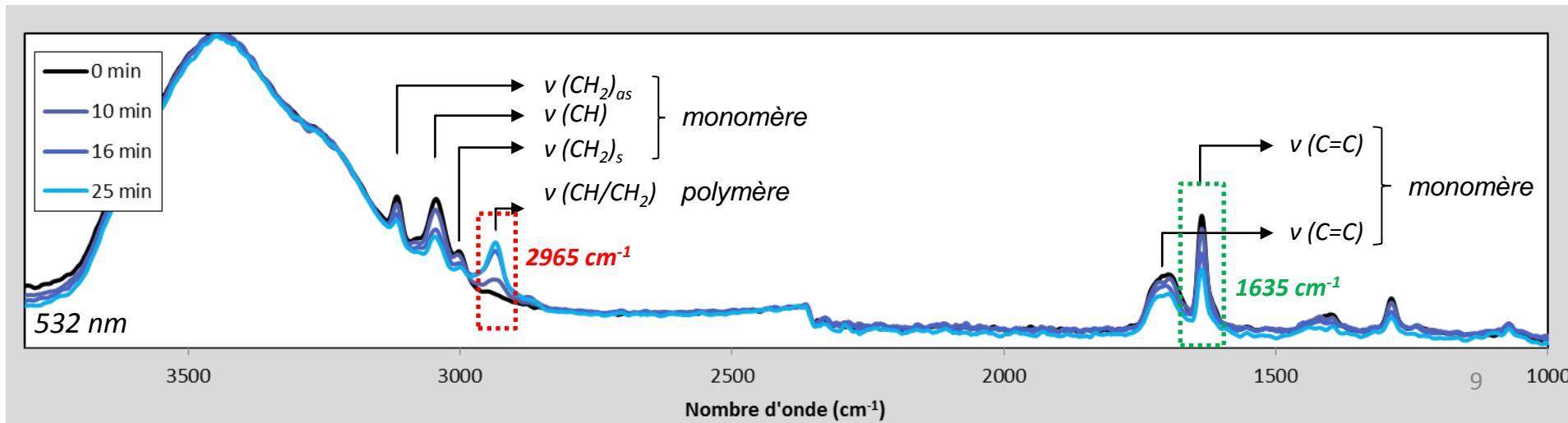
Rhéo-Raman



Suivi de la réaction de polymérisation de l'acide acrylique par Raman

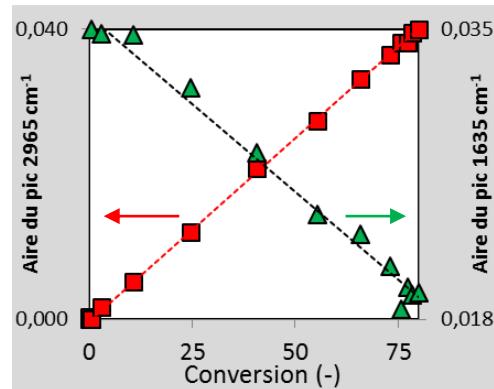


Choix des signaux utilisés pour le suivi de la consommation du monomère

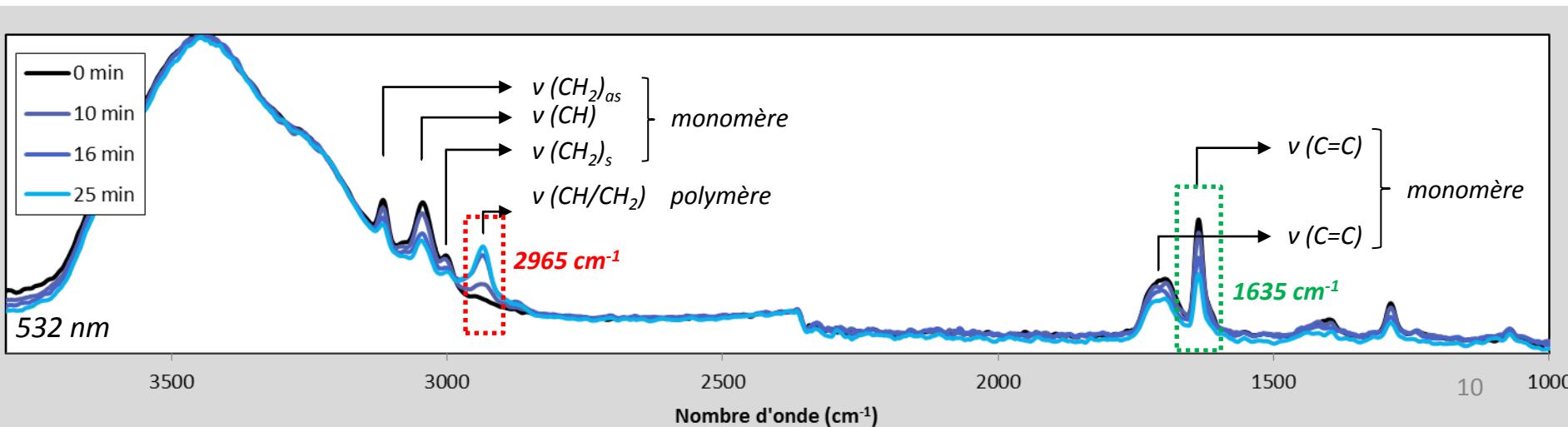
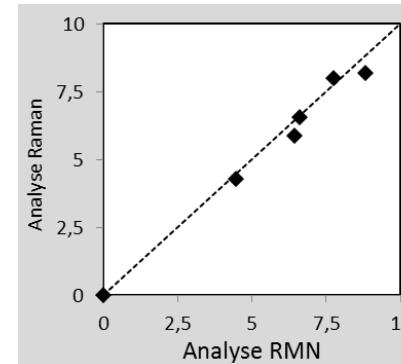


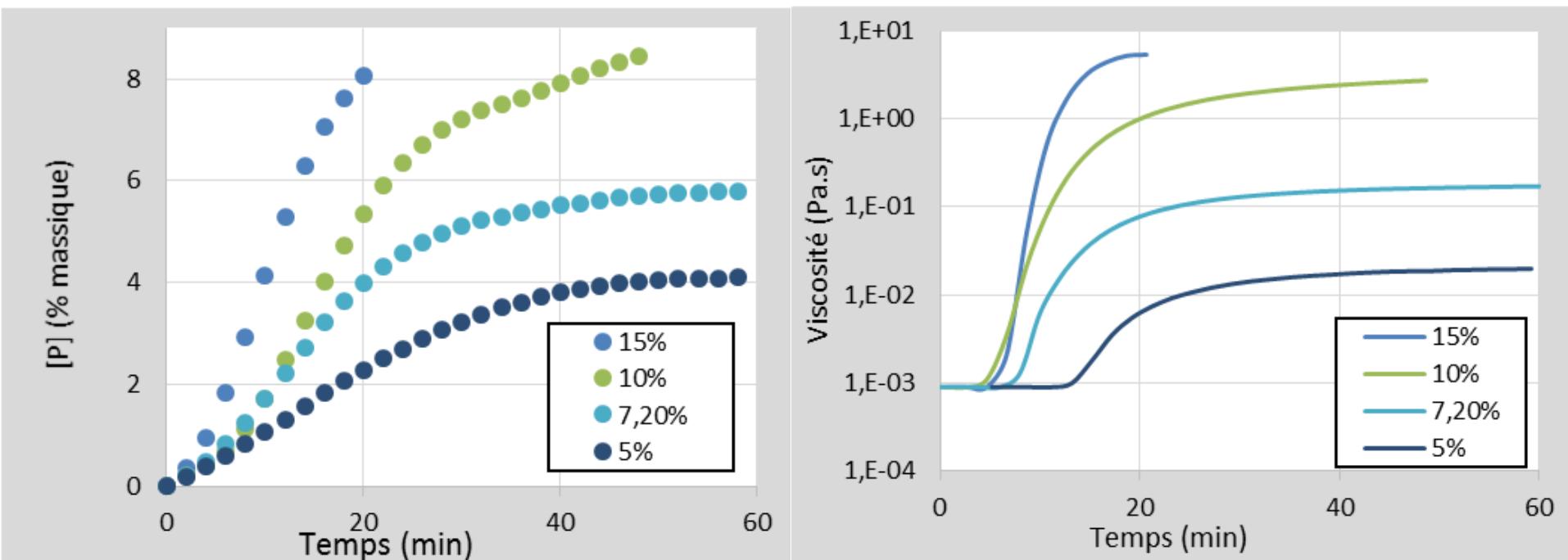
Suivi de la réaction de polymérisation de l'acide acrylique par Raman

Évolution des aires de pics



Comparaison à l'analyse par RMN ¹H



Influence des leviers d'intensification : concentration en monomère

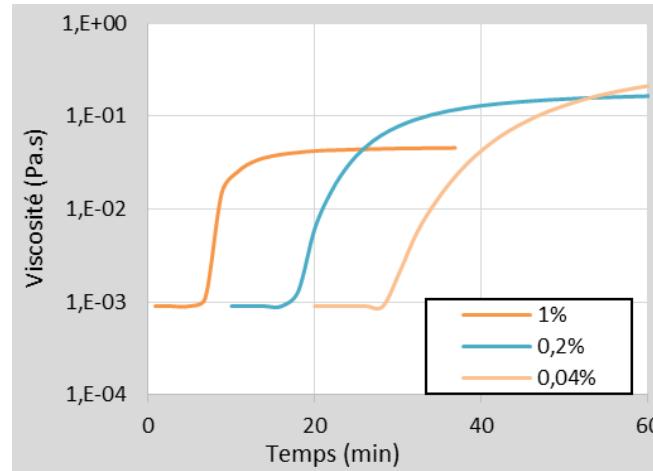
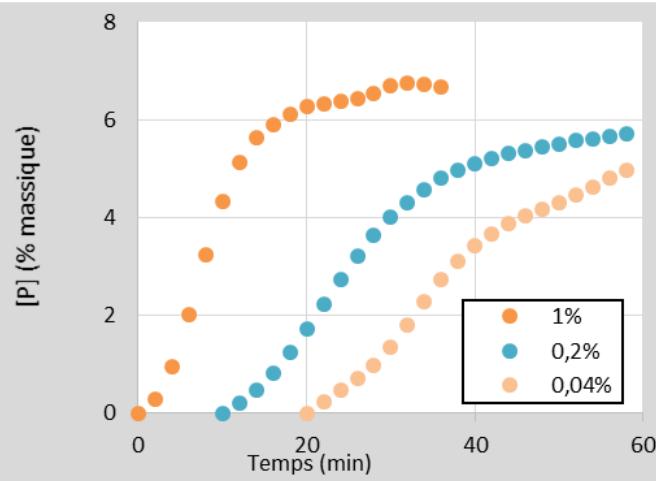
$$T = 60^\circ\text{C}, [I]_0 = 0,2\%, 10 \text{ s}^{-1}$$

- ↗ concentration en polymère
- ↗ longueurs des macromolécules
- Forte influence sur la viscosité

SUIVI RHÉO-CINÉTIQUE

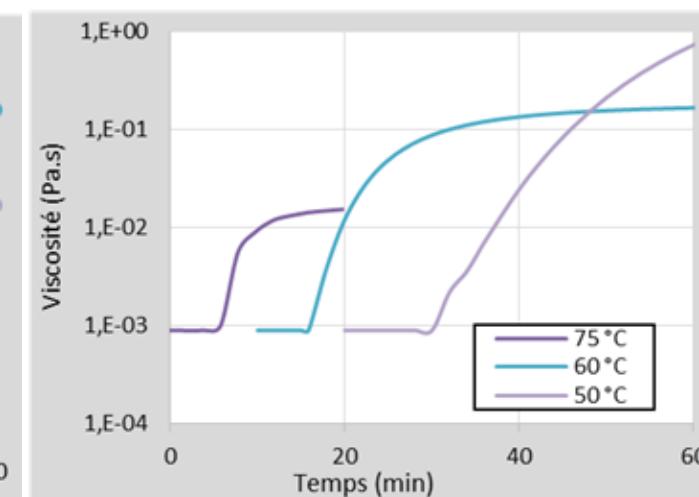
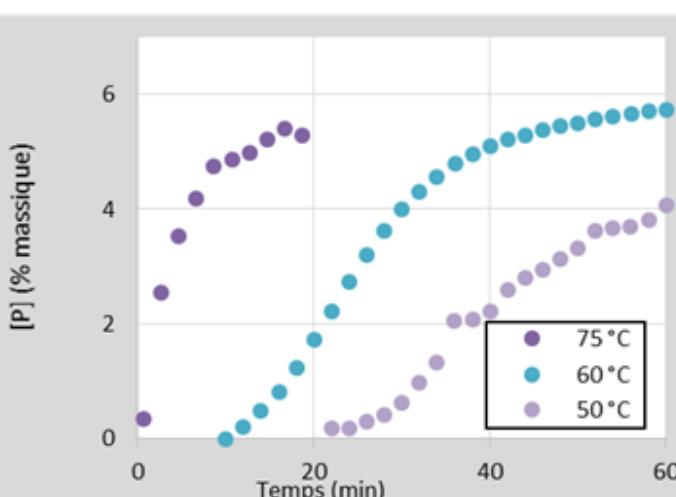
Influence des leviers d'intensification :

Concentration en amorceur



$T = 60^\circ\text{C}$, $[M]_0 = 7,2\%$
 10 s^{-1}

Température

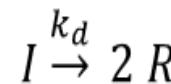


$[I]_0 = 0,2\%$, $[M]_0 = 7,2\%$
 10 s^{-1}

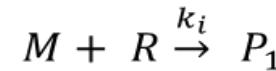
MODELE RHÉO-CINETIQUE

Schéma cinétique

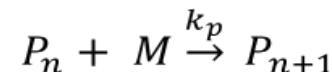
Décomposition de l'amorceur



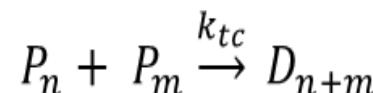
Amorçage



Propagation

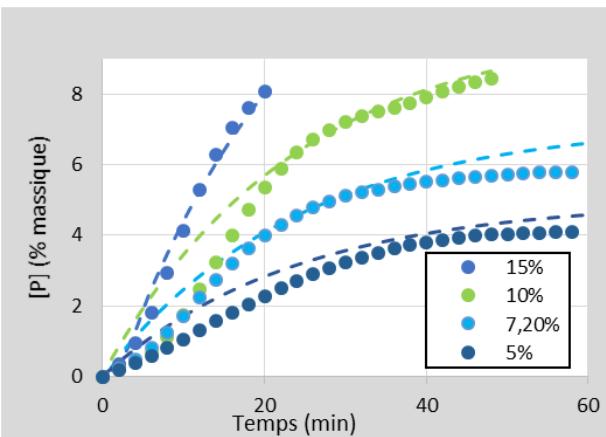


Terminaison par recombinaison

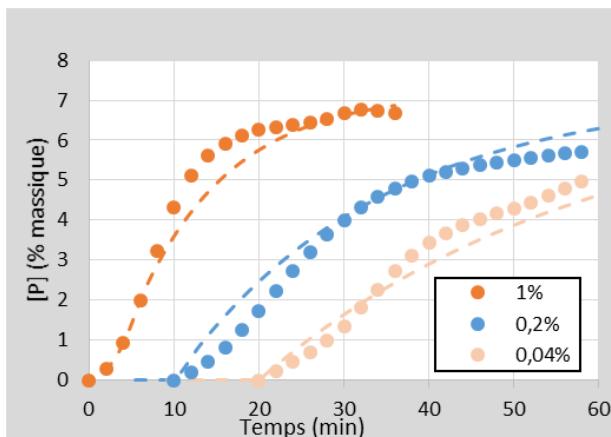


Comparaison aux mesures expérimentales

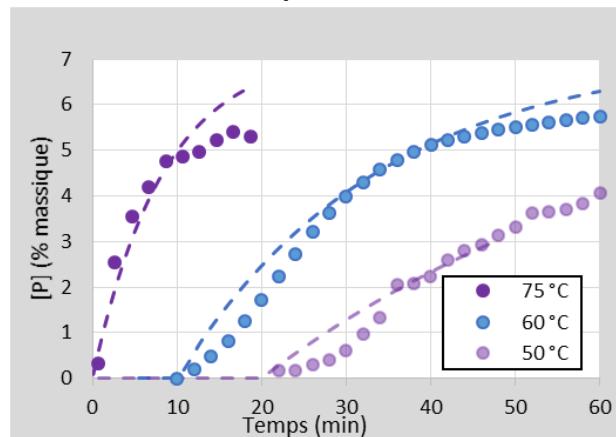
Concentration en monomère



Concentration en amorceur



Température



→Bonne adéquation

MODELE RHÉO-CINETIQUE

Comparaison des valeurs ajustées à celles de la littérature

Kinetic parameter	Value used in this work	Units	Literature value	Source
A_{d0}	$4.2 \cdot 10^{15}$	min^{-1}	$8.6 \cdot 10^{11}$	Henton et al., 1997
$\ln(A_{p0})$	17.5	$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	16-20	Lacik et al., 2001; 2003
A_{tc0}	$7.3 \cdot 10^{11}$	$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$3.2 \cdot 10^{11} - 1.5 \cdot 10^{12}$	Barth et al., 2012
E_{ad}	120.0	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	94.5	Henton et al., 1997
E_{ap}/R	1853	K	1437-2343	Lacik et al., 2001; 2003
E_{atc}/R	1819	K	1819-1897	Barth et al., 2012

MODELE RHÉO-CINETIQUE

Comportement rhéologique du milieu réactionnel

Viscosité à très faible vitesse de cisaillement : loi puissance

$$\eta_0(C_p, M_w) = K \cdot C_p^a \cdot M_w^b$$

Influence de la température : loi de type Arrhénius

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

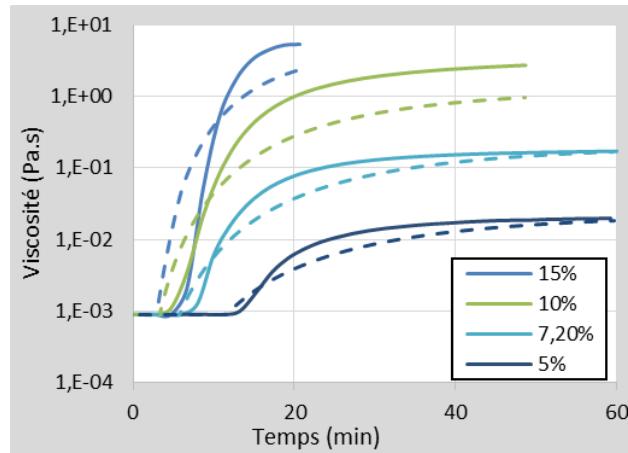
Influence de la vitesse de cisaillement :

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

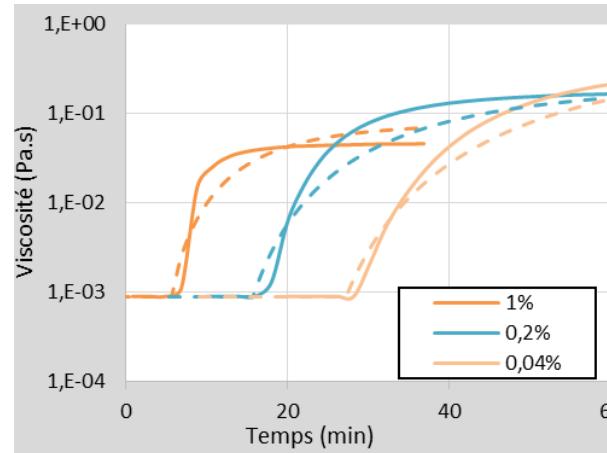
MODELE RHÉO-CINETIQUE

Évolution de la viscosité : comparaison aux mesures expérimentales

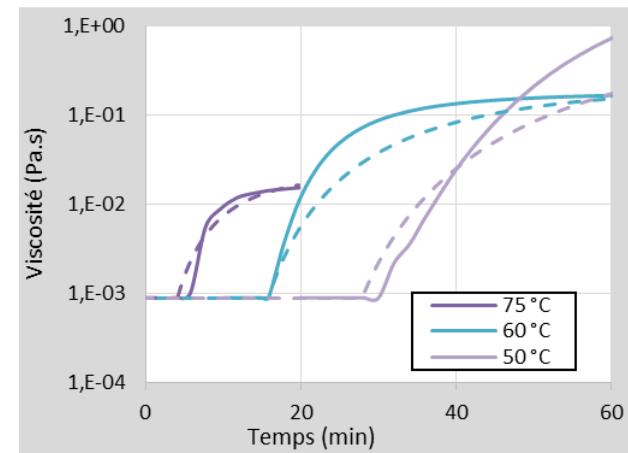
Concentration en monomère



Concentration en amorceur



Température



Mêmes tendances

Moins bon accord que pour le modèle cinétique

→ Prédiction de l'évolution de la viscosité et de la conversion

MODELE RHÉO-CINETIQUE

Comparaison des valeurs ajustées à celles de la littérature

	Polymer	a	b
This work	Nonionized polyacrylic acid	4.3	1.9
Kelley et al., 1962	Nonionized polyacrylic acid	4.5	4.2
Kulichikhin et al., 1997	Polyacrylamide	6	3.4

MISE EN EVIDENCE DE L'EFFET DE GEL

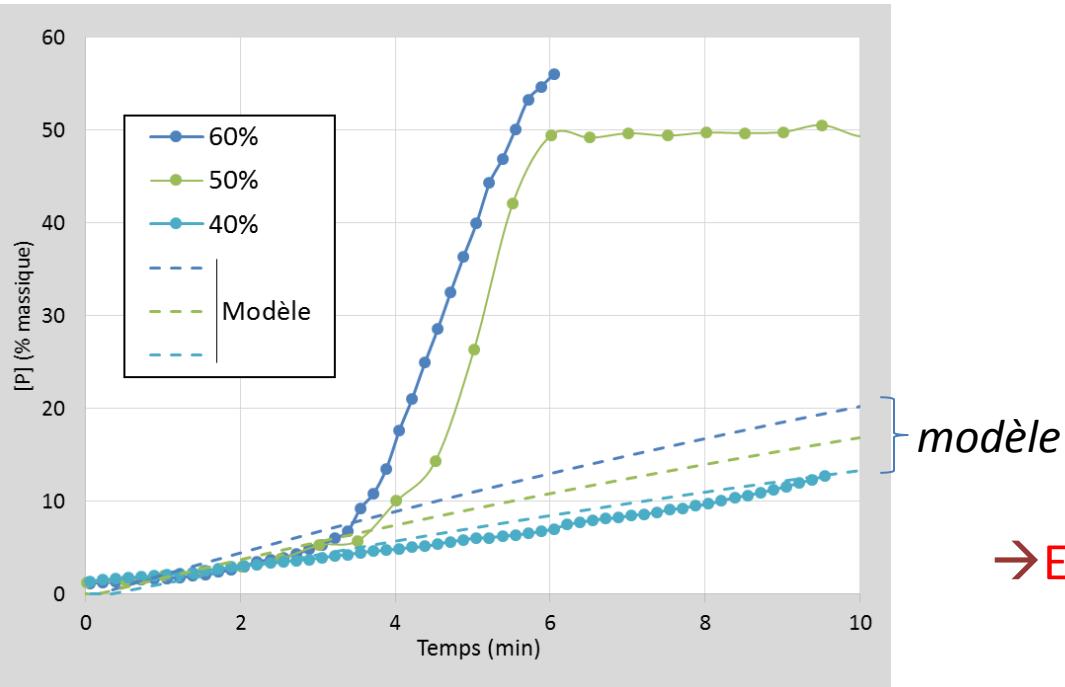
Effet de gel = auto-accélération de la réaction

Augmentation rapide de la conversion et de la viscosité

Conditions opératoires instables

→ Limitation du potentiel d'intensification

Polymérisation à 40, 50 et 60 % massique en monomère



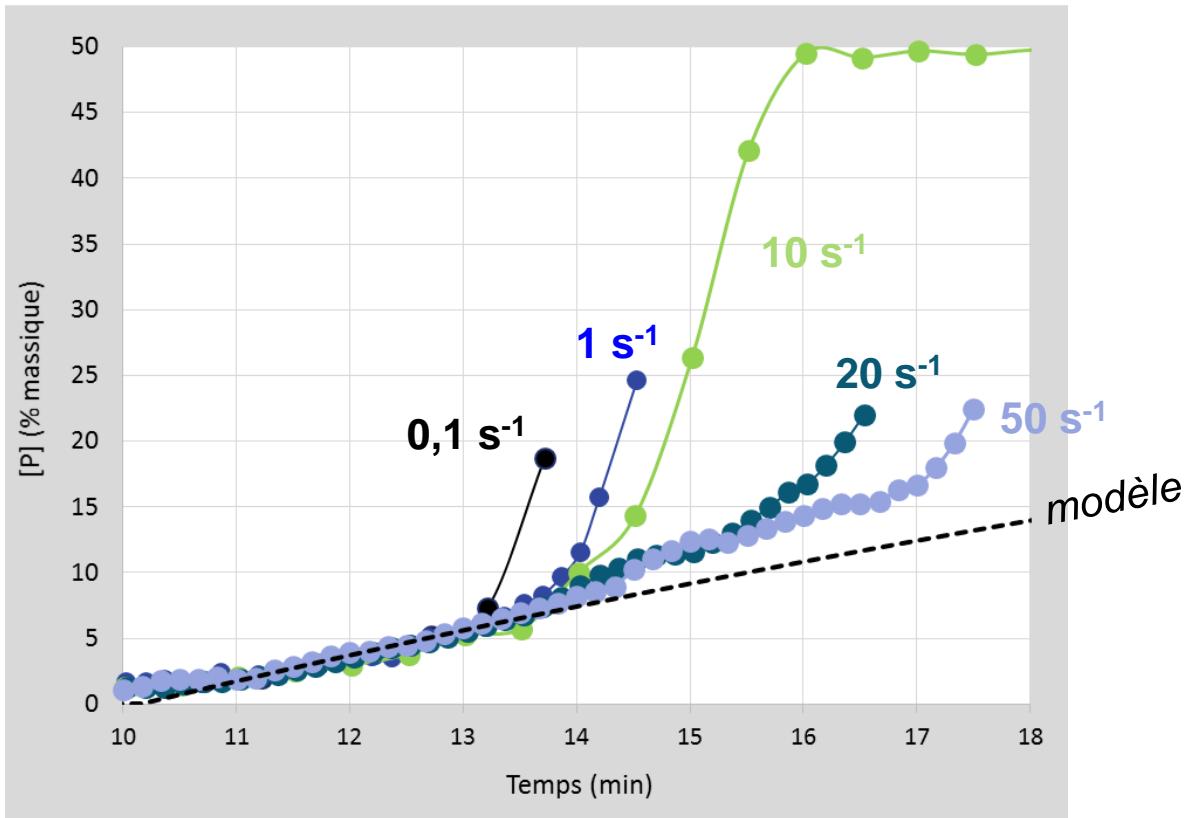
Conditions expérimentales :

Cisaillement : 10 s^{-1}
Température : 60°C

→ Effet de gel à partir de 50 % massique

MISE EN EVIDENCE DE L'EFFET DE GEL

Influence de la vitesse de cisaillement sur l'effet de gel



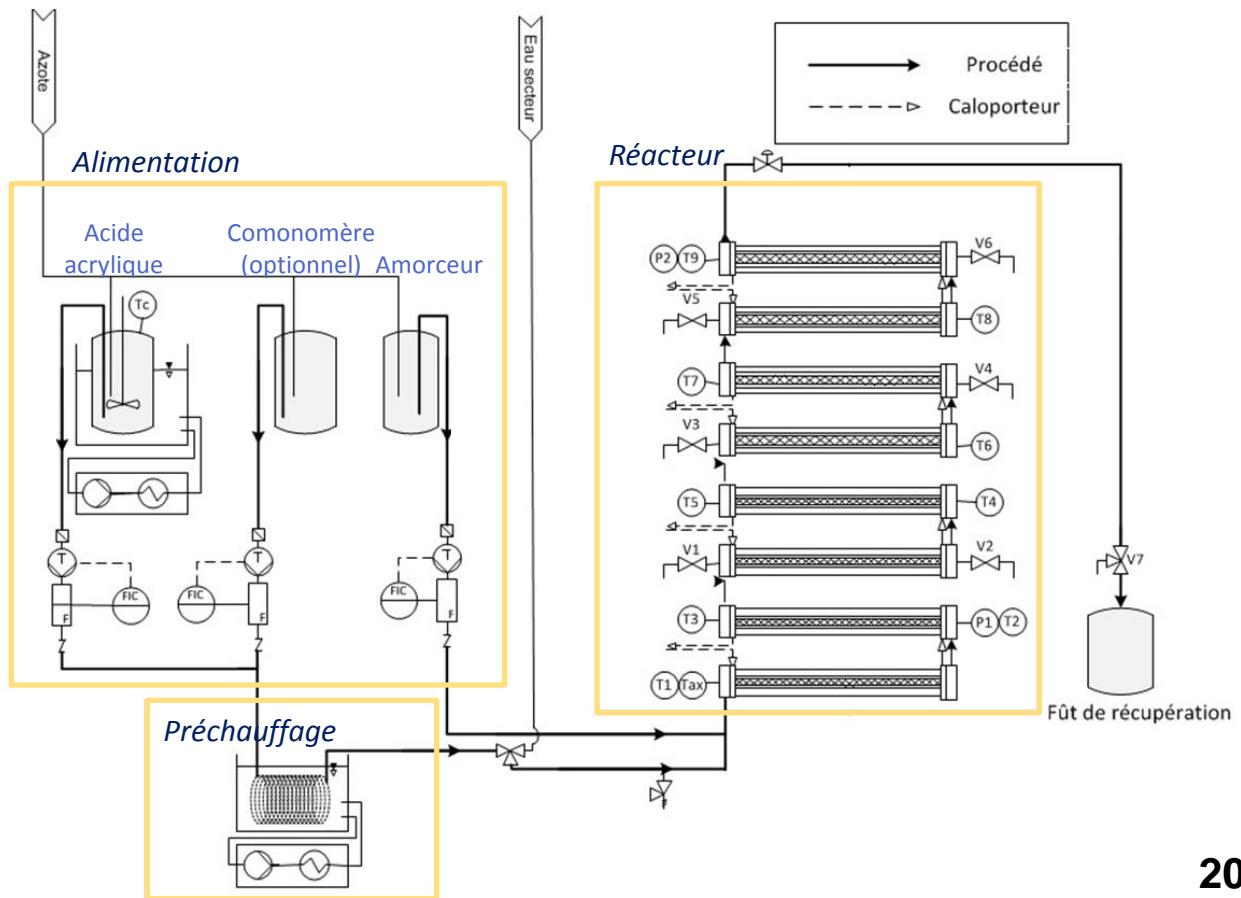
Conditions expérimentales:
 $[M]_0 = 50\%$
Température : 60°C

→ Retardement de l'effet de gel en augmentant le cisaillement

PASSAGE EN REACTEUR CONTINU

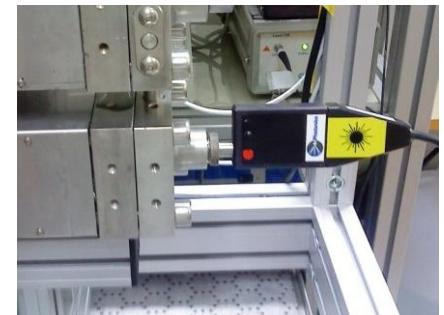
- Réacteur tubulaire avec mélangeurs statiques (Contiplant Fluitec)
- 8 sections (\varnothing 12 mm puis \varnothing 21mm)
- Interconnections de 8mm avec mélangeurs statiques
- Brides

Température < 250°C
 Pression < 60 bar
 Débit [1 : 2] kg.hr⁻¹
 Temps de séjour [23 : 46] min



PASSAGE EN REACTEUR CONTINU

- Dans les brides
 - Thermocouples
 - Capteurs de pression
 - Spectroscopie Raman en ligne
 - Vannes d'échantillonnage
- Thermocouple déplaçable le long d'une section
- Interface Labview (contrôle et acquisition)

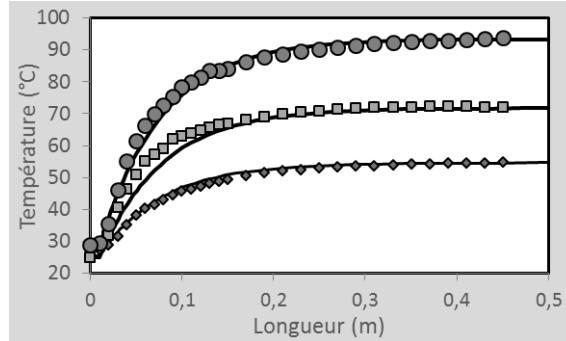


PASSAGE EN REACTEUR CONTINU

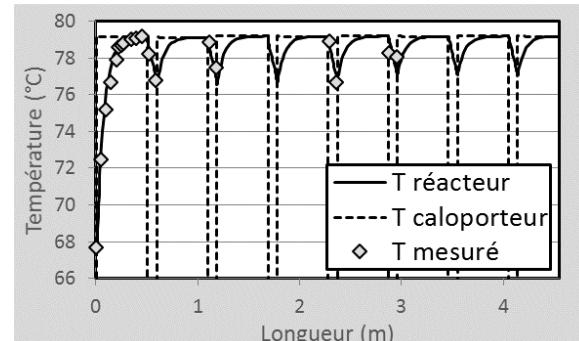
Mesures expérimentales et modèle thermique

*Conditions expérimentales:
Débit : 2 l.hr⁻¹*

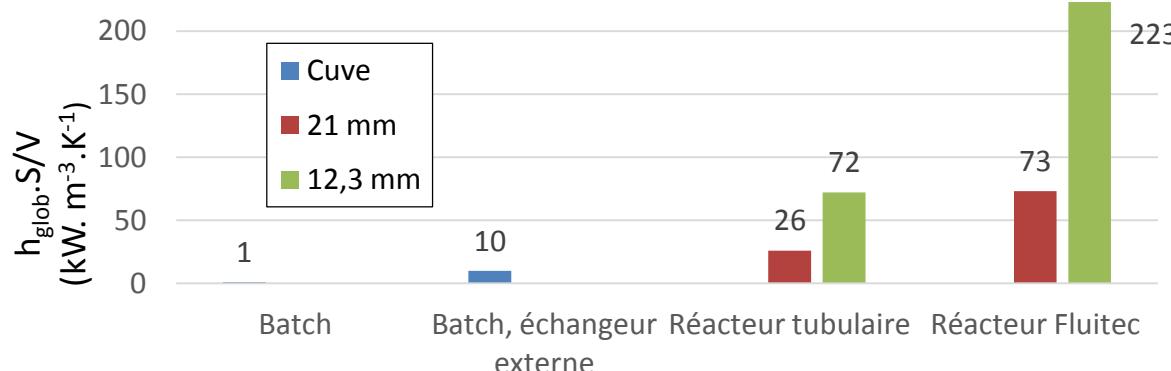
- 1ère section (sonde déplaçable)



- Réacteur complet (brides)

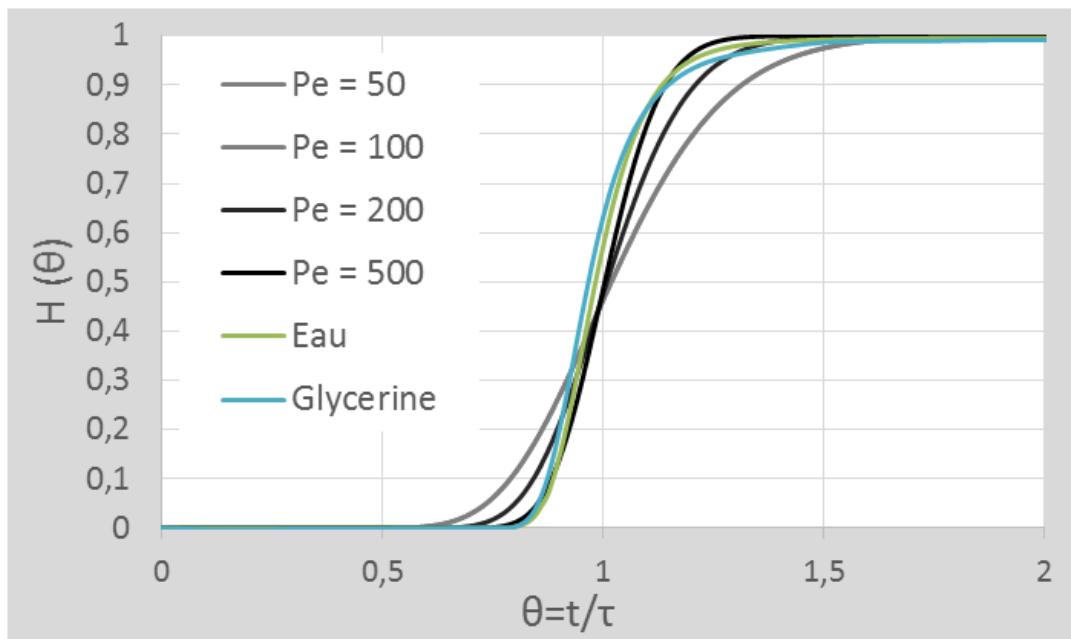


Comparaison du coefficient d'échange global spécifique :



PASSAGE EN REACTEUR CONTINU

- DTS : Distribution des temps de séjour
 - Mesure UV en ligne, utilisation d'un colorant
 - En eau (0,001 Pa.s) et en glycérine (1 Pa. s)



Conditions expérimentales:

Débit : 1 l.hr⁻¹

Nigrosine à 0,1 g.l⁻¹

$\nu_{UV} = 300 \text{ nm (eau)}$

$\nu_{UV} = 325 \text{ nm (glycérine)}$

- Valeur du Peclet régressée : ~200

→ PROCHE D'UN ÉCOULEMENT PISTON MÊME EN MILIEU VISQUEUX

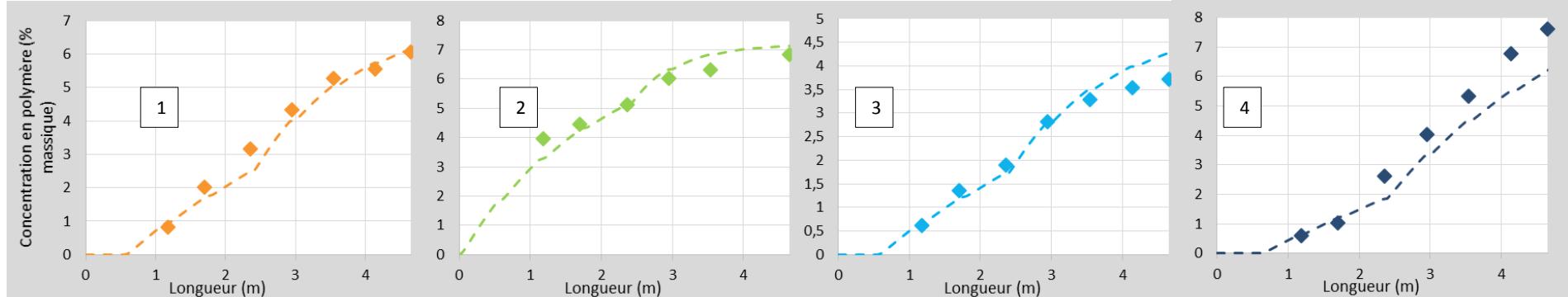
Avec des sondes Raman le long du réacteur : établissement de la DTS en milieu réactif

PASSAGE EN REACTEUR CONTINU

Modélisation

- Modèle rhéocinétique établi avec le montage rhéo-Raman
- Modèle thermique du réacteur tubulaire
- Modèle piston parfait 1-D

Évolution de la concentration en polymère : comparaison aux mesures expérimentales

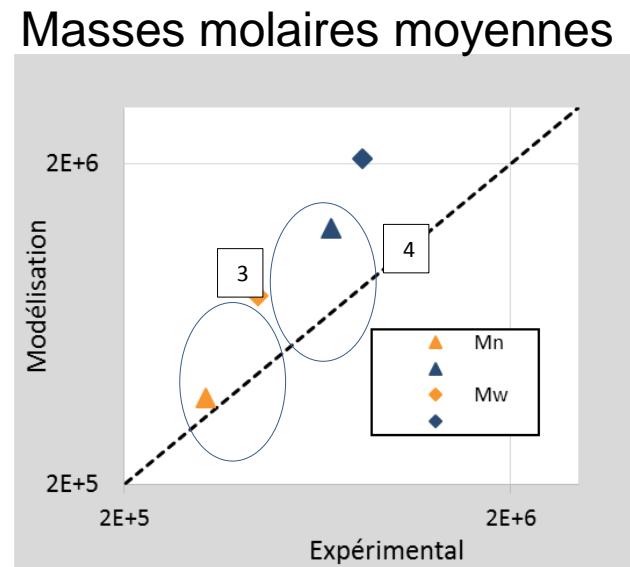
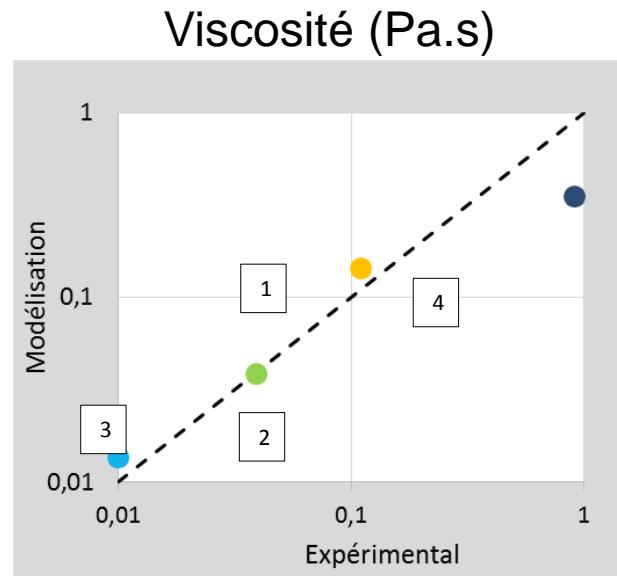


$$([M]_0 = 7,2\%, [I]_0 = 0,2\%) \quad ([M]_0 = 7,2\%, [I]_0 = 1\%) \quad ([M]_0 = 5\%, [I]_0 = 0,2\%) \quad ([M]_0 = 10\%, [I]_0 = 0,2\%)$$

→ BONNE ADÉQUATION

PASSAGE EN REACTEUR CONTINU

Mesure de la viscosité (rhéomètre) et des masses molaires moyennes (SEC) sur les échantillons en sortie de réacteur



Perte de charge limitée dans les conditions étudiées pas de mesures fiables.

→ **TRANSPOSITION DU MODÈLE RHÉOCINÉTIQUE PERTINENTE**
Batch -> continu
Changement d'échelle

→ **PRÉDICTION DE LA FENÊTRE OPÉRATOIRE**

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Mise au point d'une expérience couplant rhéologie et spectrométrie Raman

Application à l'étude de la polymérisation de l'acide acrylique en solution aqueuse

Transposition des résultats à un réacteur pilote continu

Application à l'étude d'autres procédés de polymérisation (émulsion)

Autres combinaisons possibles de la spectrométrie Raman avec des mesures de propriétés physico-chimiques

MERCI DE VOTRE ATTENTION !