

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

Marie-Claire Chevrel, David Chapron, Patrice Bourson,  
Dimitrios Meimaroglou, 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

Copolymérisation radicalaire d'acide acrylique  
Polymère de hautes masses molaires

*Procédé actuel*



*Procédé intensifié  
modulaire*



# CONTEXTE

*Procédé actuel*



**ENJEUX**

**Productivité**

**Qualité  
du polymère**

**Procédé  
continu, flexible**

*Procédé intensifié  
modulaire*

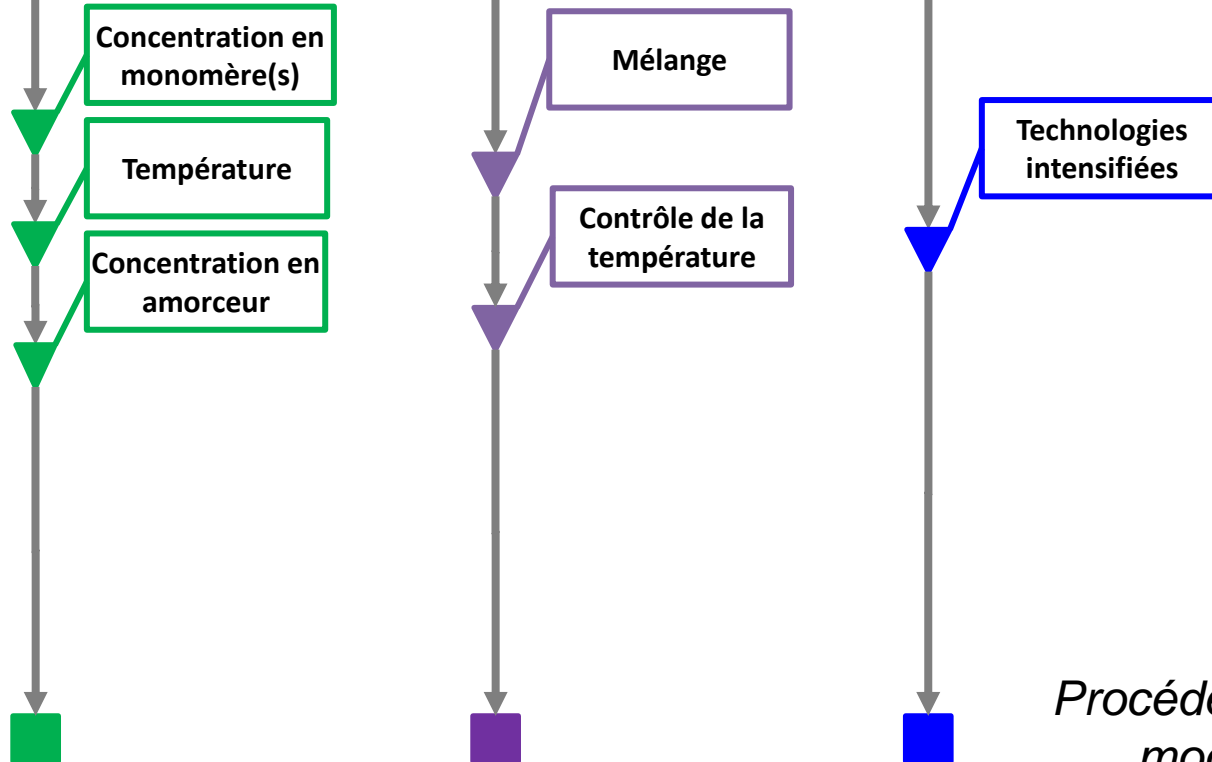


# CONTEXTE

*Procédé actuel*



**LEVIERS**



**ENJEUX**

**Productivité**

**Qualité  
du polymère**

**Procédé  
continu, flexible**

*Procédé intensifié  
modulaire*



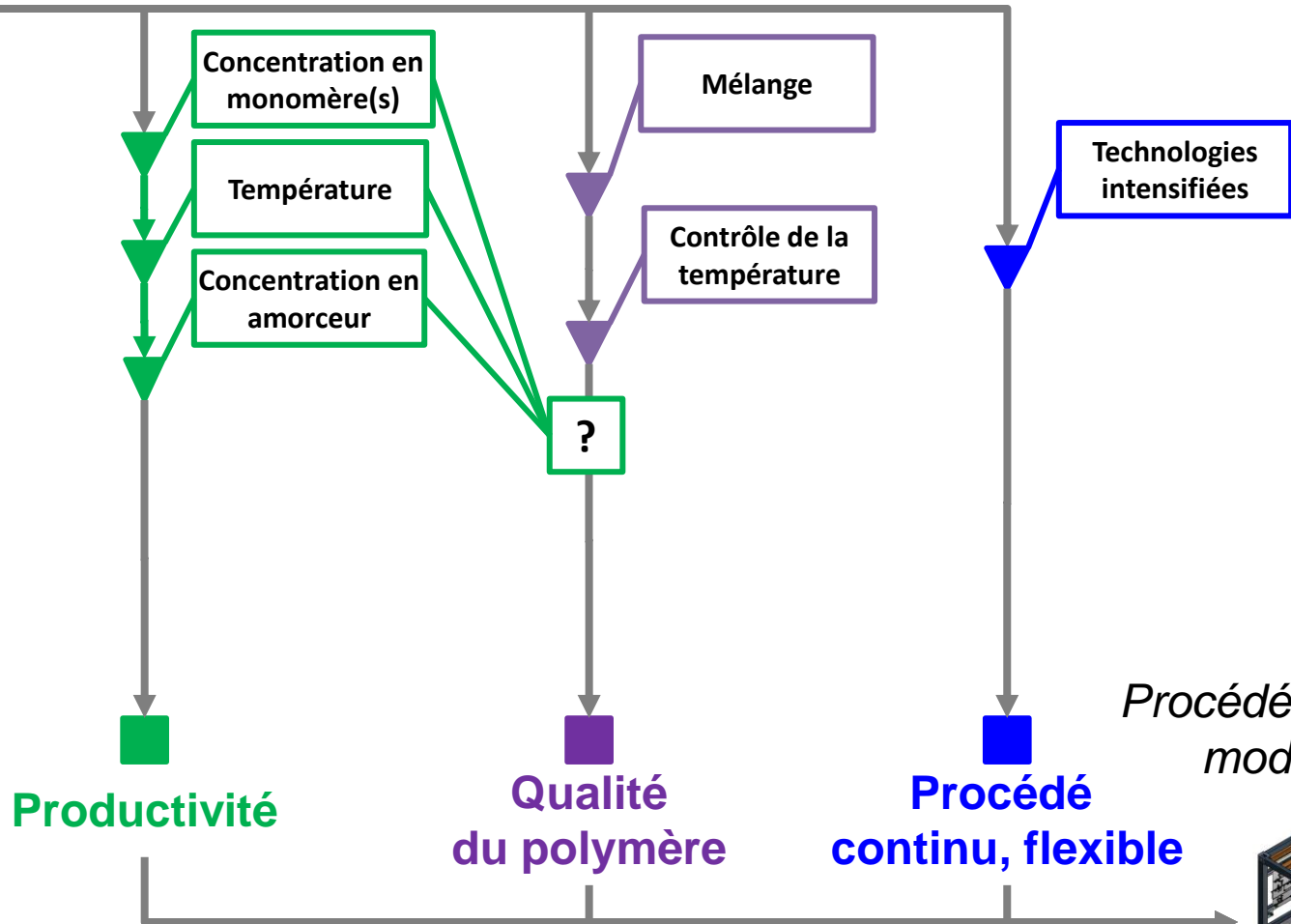
# CONTEXTE

*Procédé actuel*



**LEVIERS**

**ENJEUX**



# CONTEXTE

*Procédé actuel*



**LEVIERS**

**VERROUS**

**Exothermie**

**Viscosité**

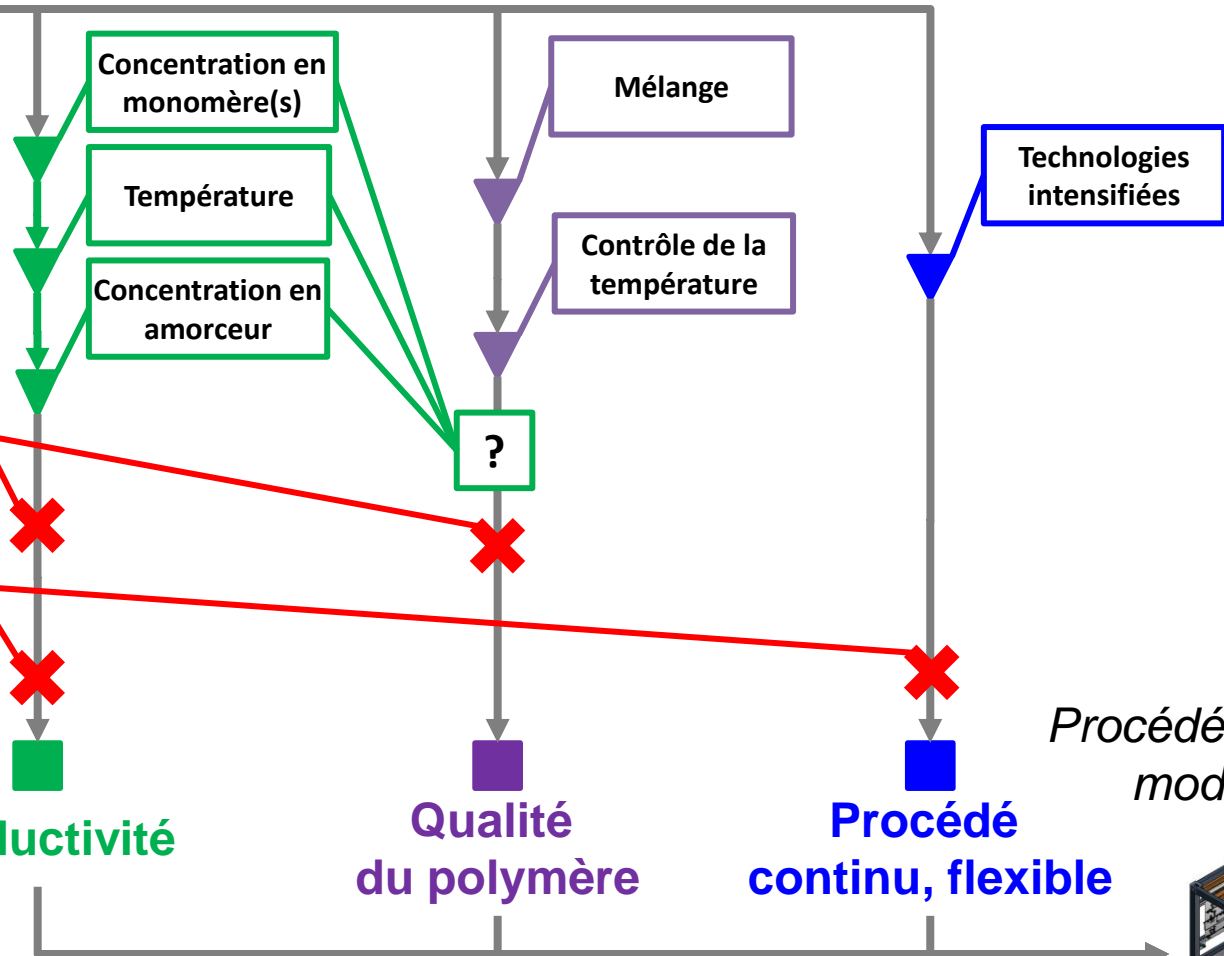
**ENJEUX**

**Productivité**

**Qualité  
du polymère**

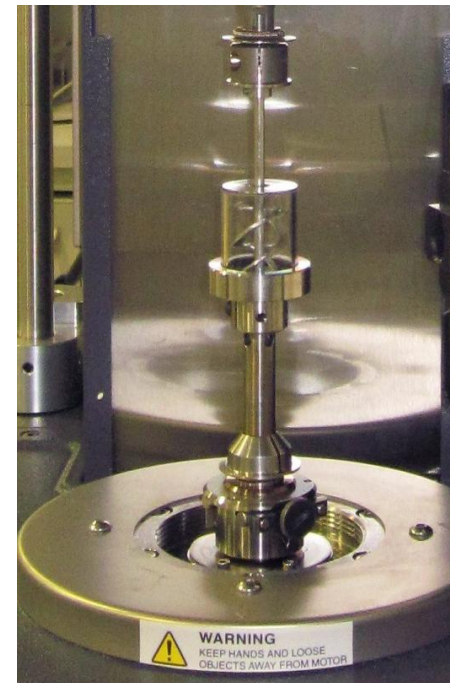
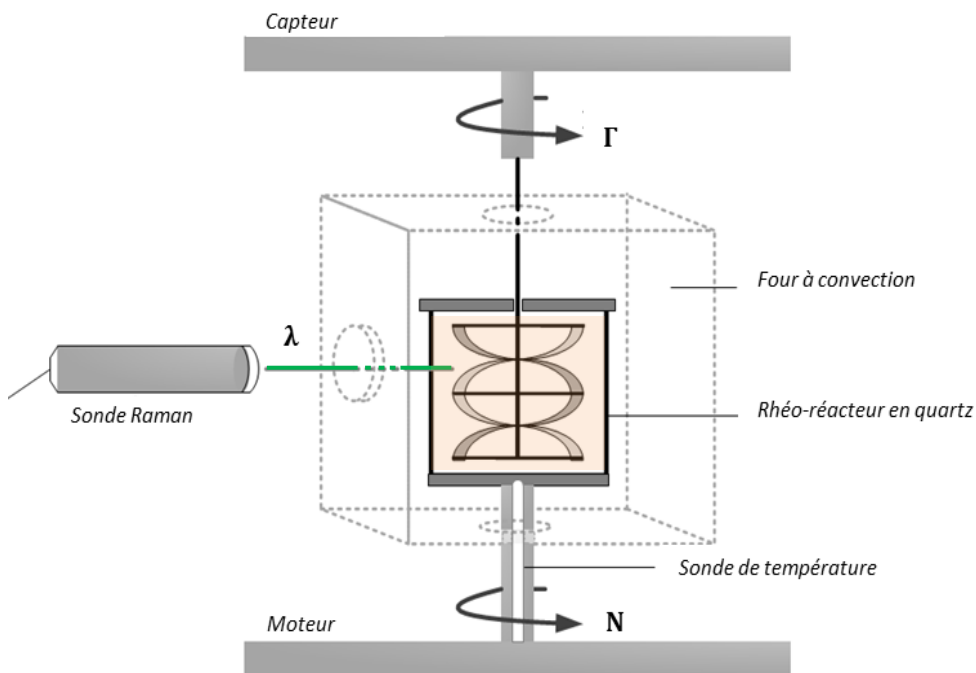
**Procédé  
continu, flexible**

*Procédé intensifié  
modulaire*



## Couplage Rhéomètre / Spectromètre Raman

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

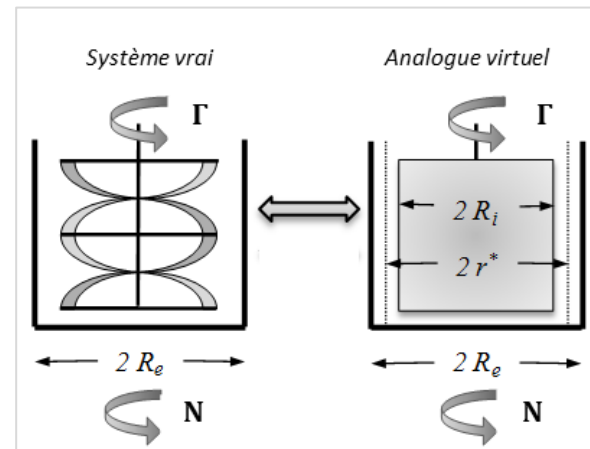


→ Analyse Raman via une sonde non contact

→ Environnement contrôlé en mélange et température

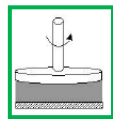
## Calibration de la géométrie utilisée dans le rhéomètre

- Analogie de Couette
- Calibration avec un fluide newtonien

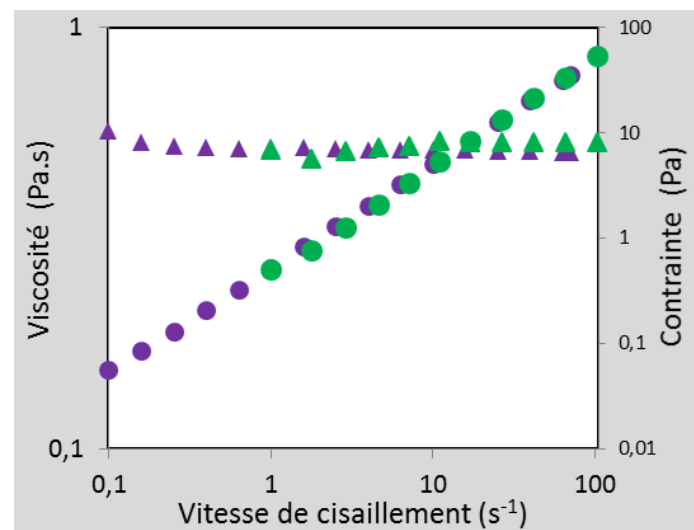
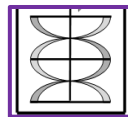


- Rhéogramme d'un fluide selon la géométrie

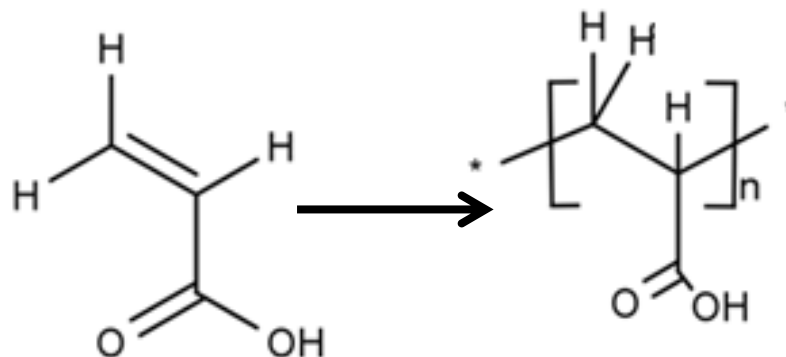
Plan-plan



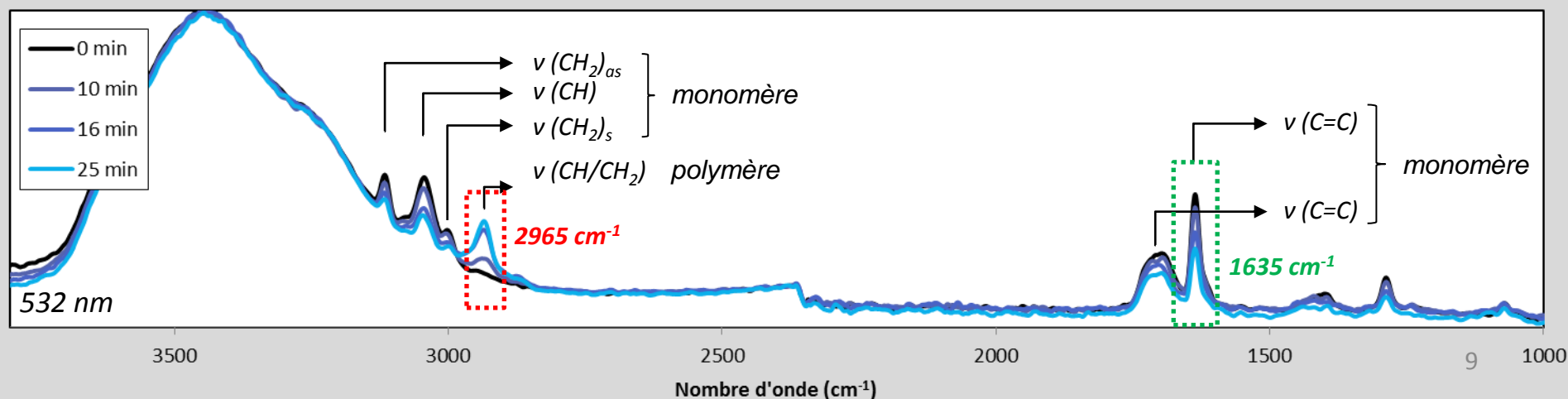
Rhéο-Raman



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

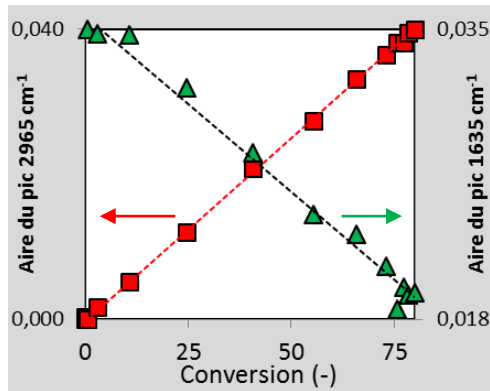
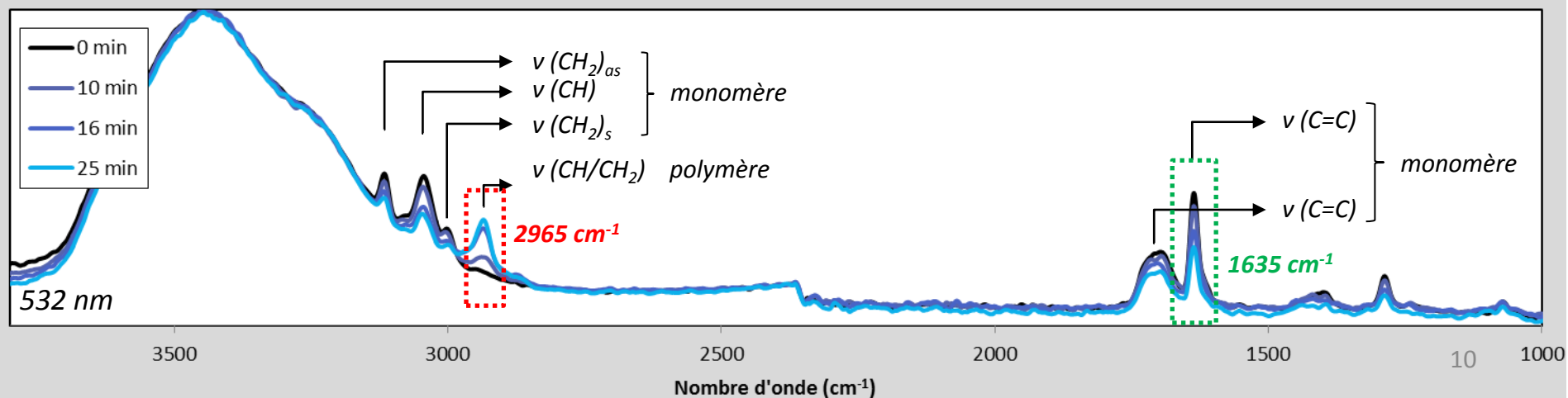
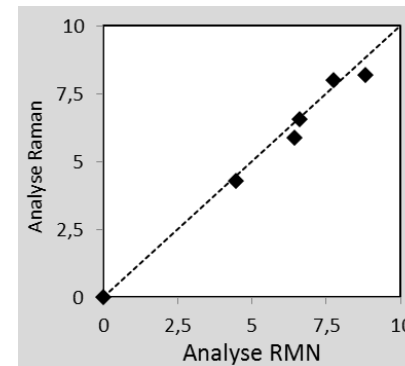


Choix des signaux utilisés pour le suivi de la consommation du monomère

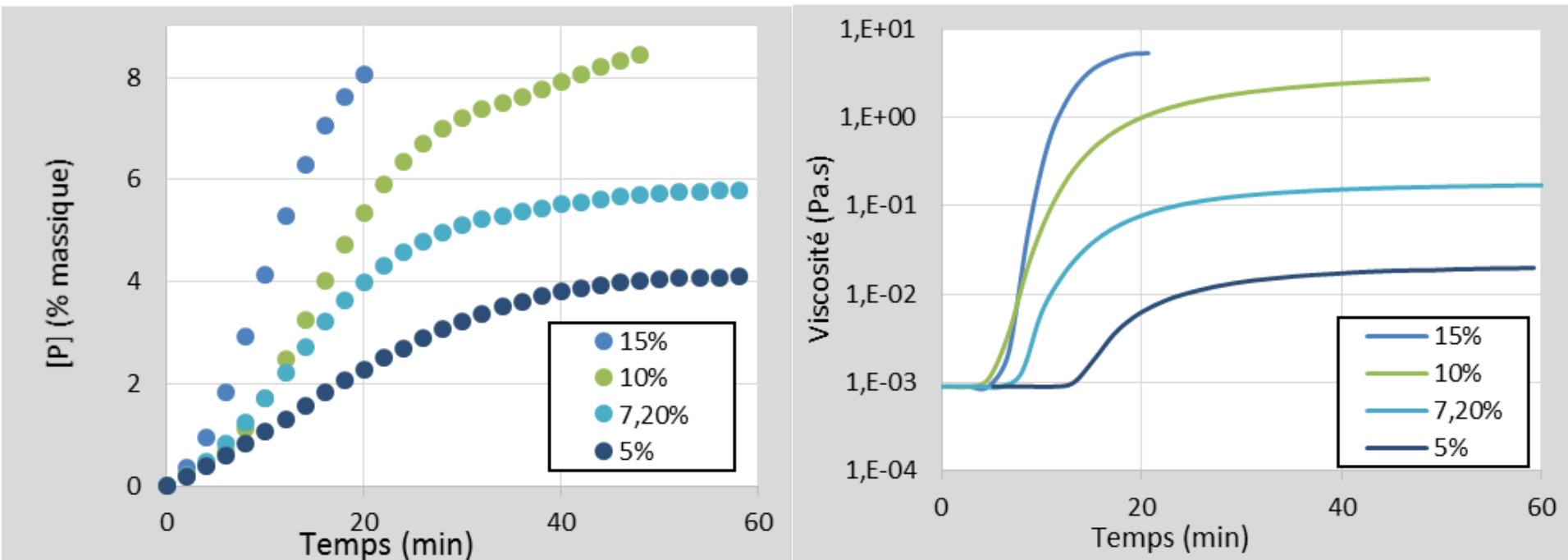


## Suivi de la réaction de polymérisation de l'acide acrylique par Raman

## Évolution des aires de pics

Comparaison à l'analyse par RMN <sup>1</sup>H

## Influence des leviers d'intensification : concentration en monomère

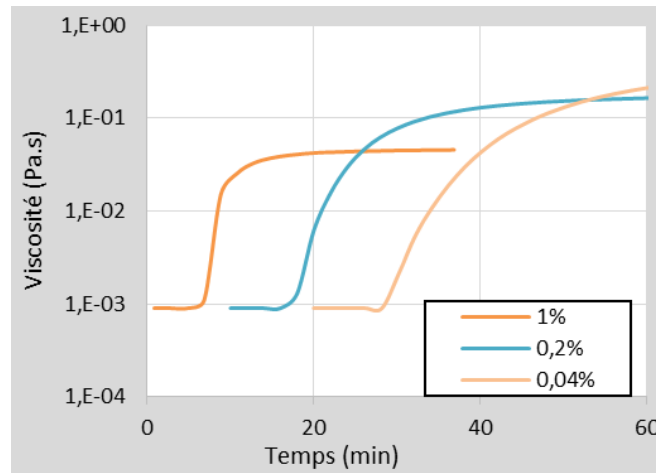
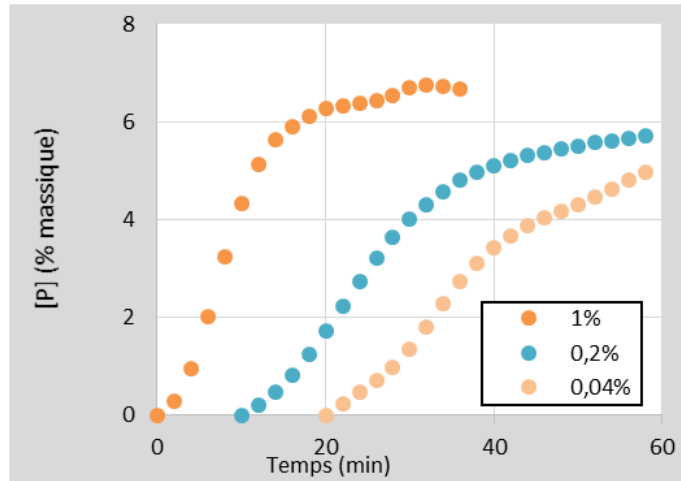


$$T = 60^{\circ}\text{C}, [I]_0 = 0,2\%, 10 \text{ s}^{-1}$$

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

## Influence des leviers d'intensification :

## Concentration en amorceur



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

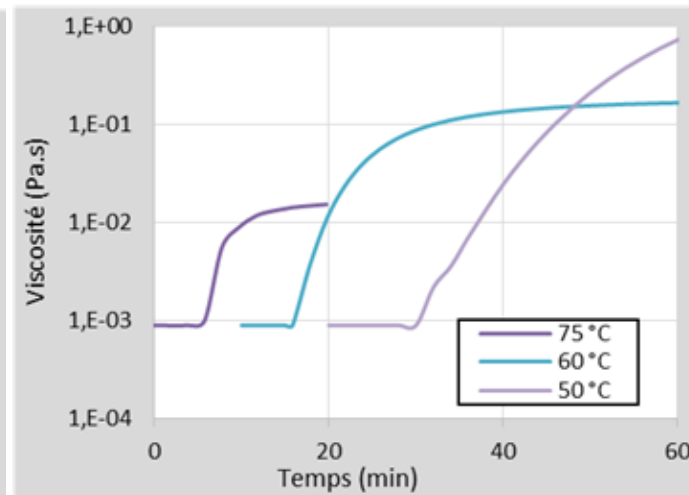
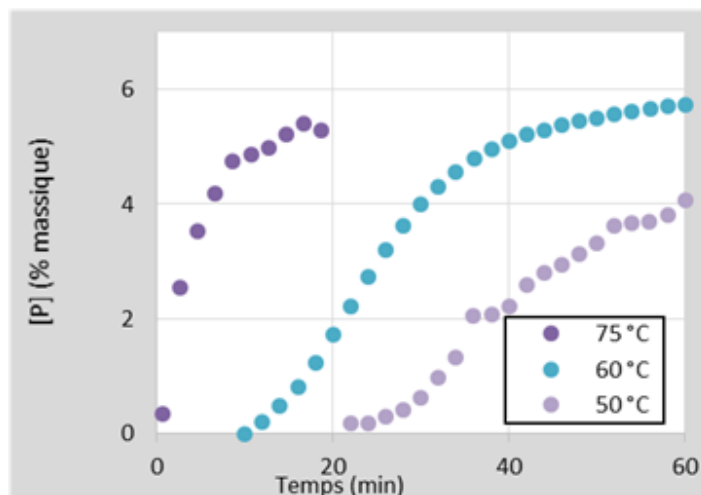
$$10\text{ s}^{-1}$$

↗ Nombre de radicaux

→ Accélération de la réaction

→ Diminution de la viscosité

## Température



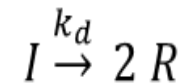
$$[I]_0 = 0,2\%, [M]_0 = 7,2\%$$

$$10\text{ s}^{-1}$$

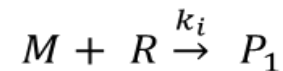
# MODELE RHÉO-CINETIQUE

## Schéma cinétique

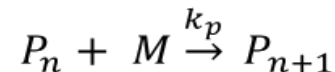
Décomposition de l'amorceur



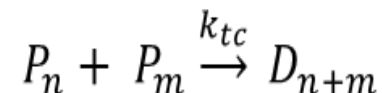
Amorçage



Propagation

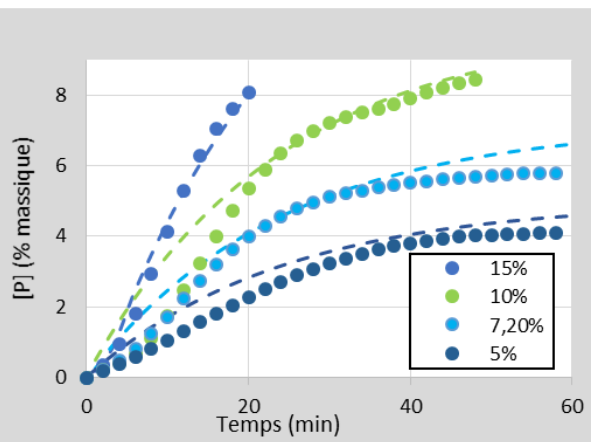


Terminaison par recombinaison

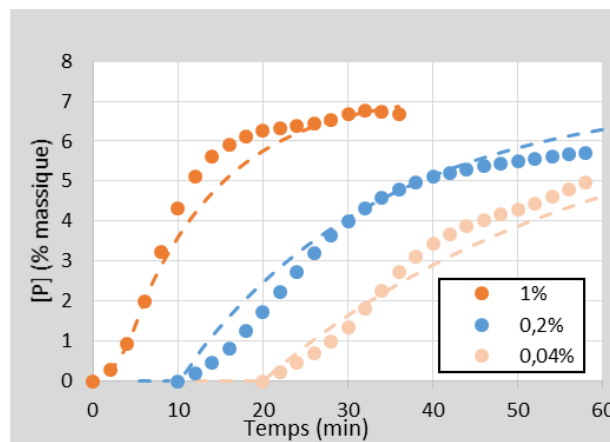


## Comparaison aux mesures expérimentales

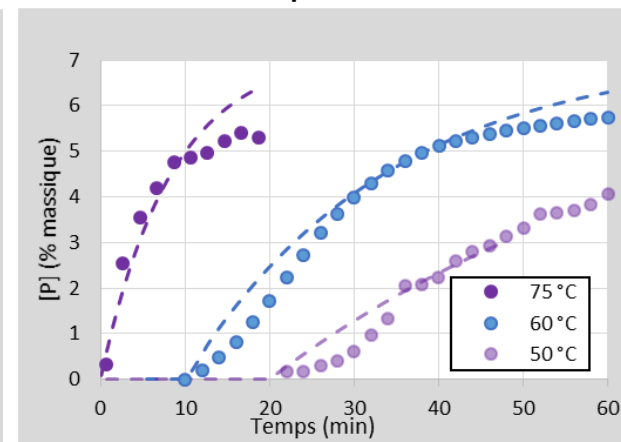
Concentration en monomère



Concentration en amorceur



Température



→ Bonne adéquation

## Comparaison des valeurs ajustées à celles de la littérature

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

## 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

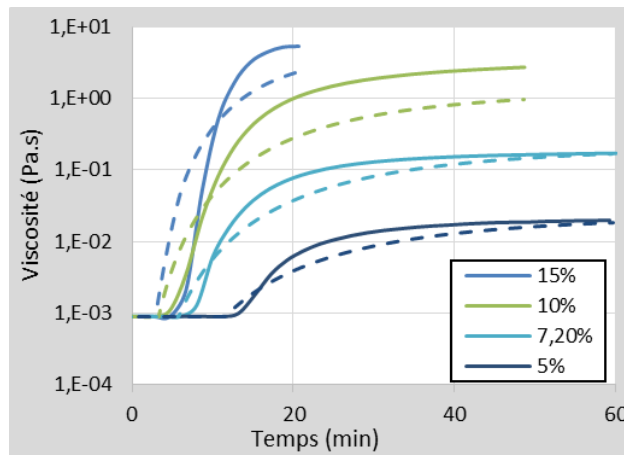
$$\eta_{0T}(C_p, M_w, T) = \eta_0 \cdot \exp \frac{E}{R \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right)}$$

Influence de la vitesse de cisaillement :

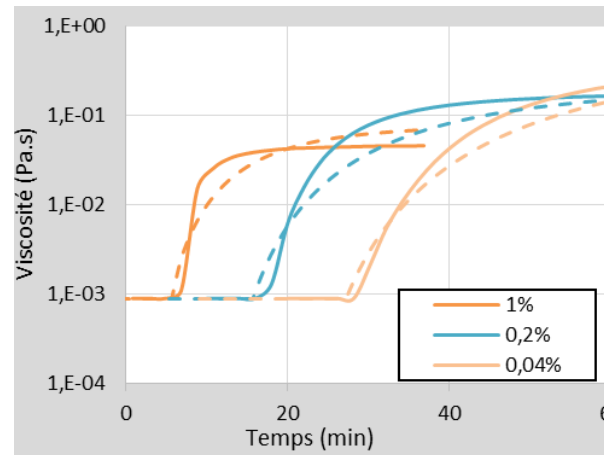
$$\eta(C_p, M_w, T, \dot{\gamma}) = \eta_{0T} \cdot \frac{1}{1 + \left( \frac{\eta_{0T} \cdot \dot{\gamma}}{\tau^*} \right)^{1-n}}$$

## Évolution de la viscosité : comparaison aux mesures expérimentales

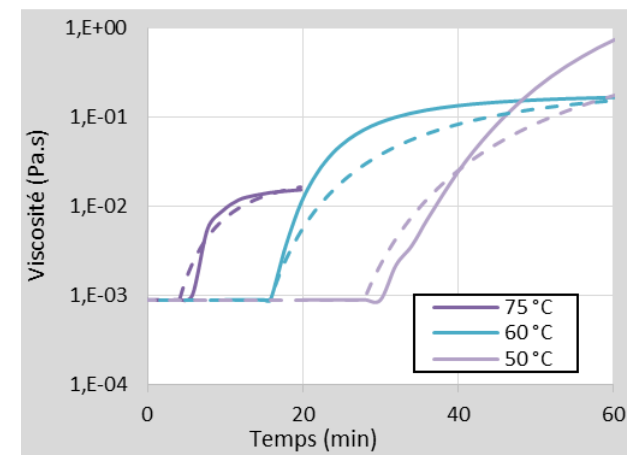
Concentration en monomère



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

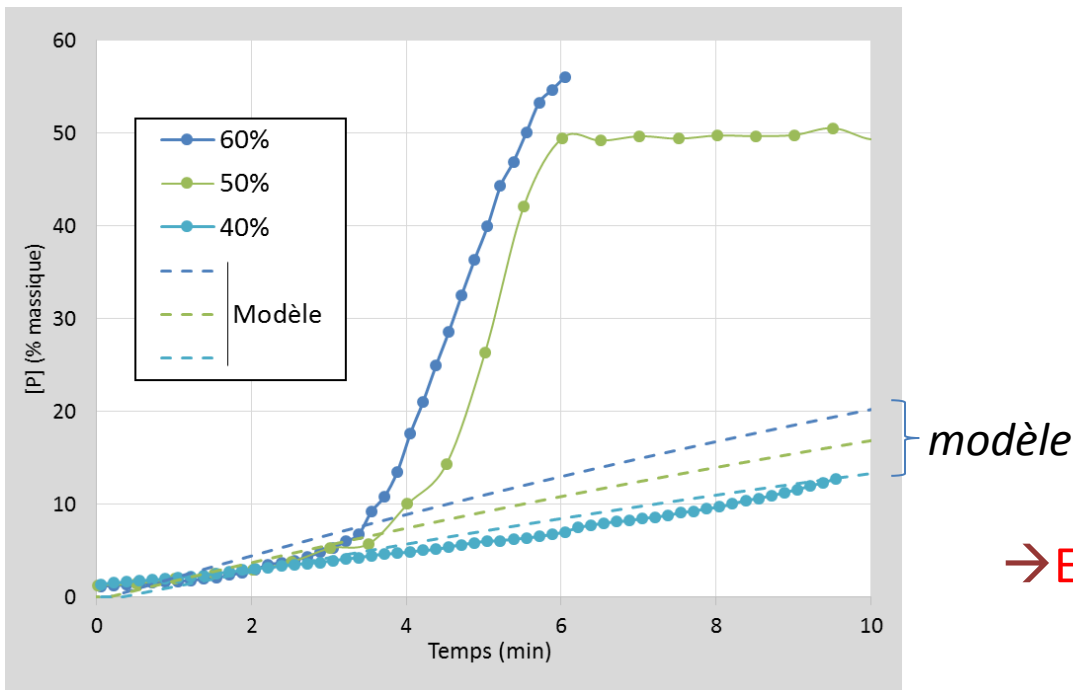
Effet de gel = auto-accélération de la réaction

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 :

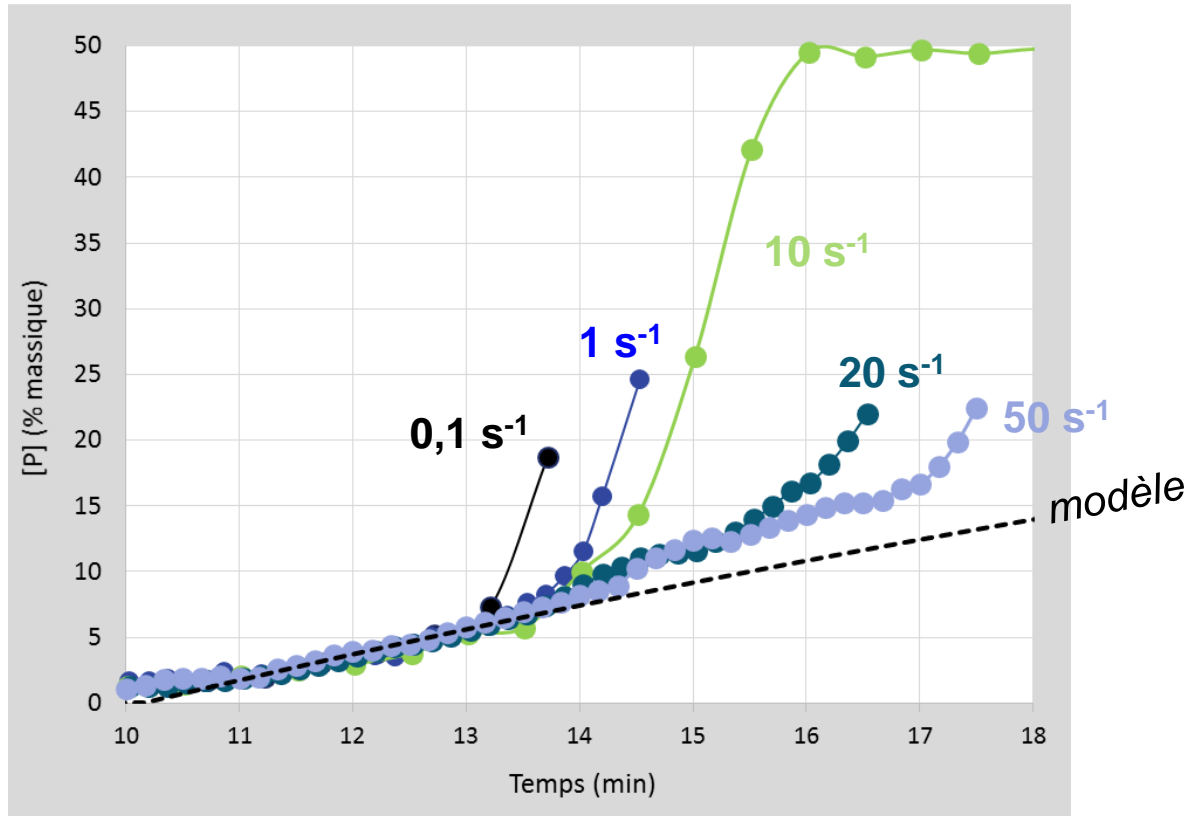
Cisaillement :  $10 \text{ s}^{-1}$

Température :  $60^\circ\text{C}$

→ 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:

$[M]_0 = 50\%$

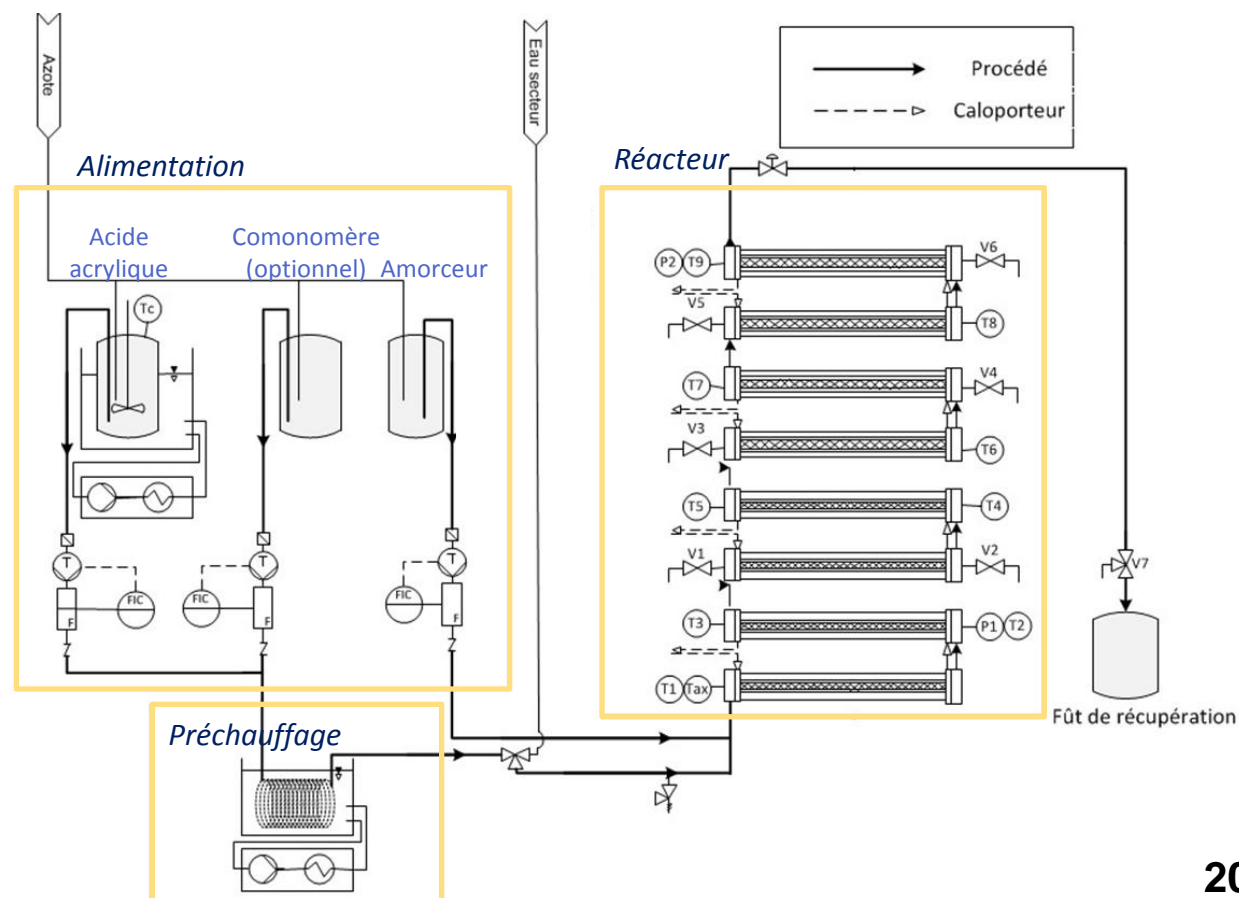
Température :  $60^\circ\text{C}$

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

# PASSAGE EN REACTEUR CONTINU

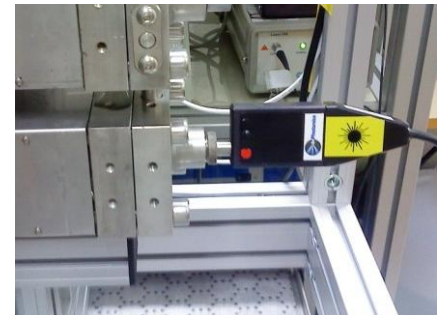
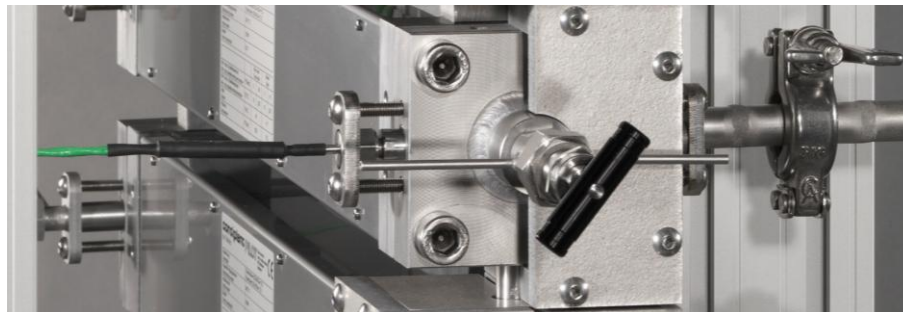
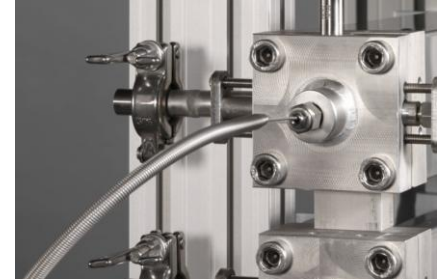
- Réacteur tubulaire avec mélangeurs statiques (Contiplant Fluitec)
- 8 sections ( $\varnothing$  12 mm puis  $\varnothing$  21mm)
- Interconnexions de 8mm avec mélangeurs statiques
- Brides

Température < 250°C  
Pression < 60 bar  
Débit [1 : 2] kg.hr<sup>-1</sup>  
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 )

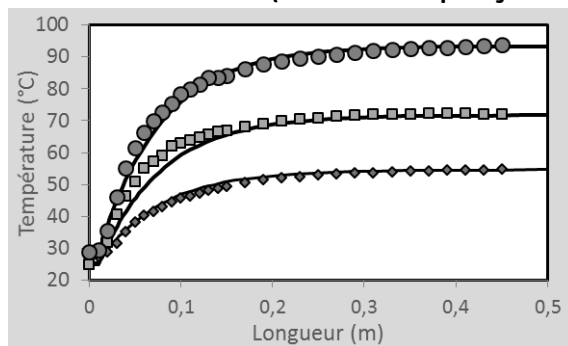


# PASSAGE EN REACTEUR CONTINU

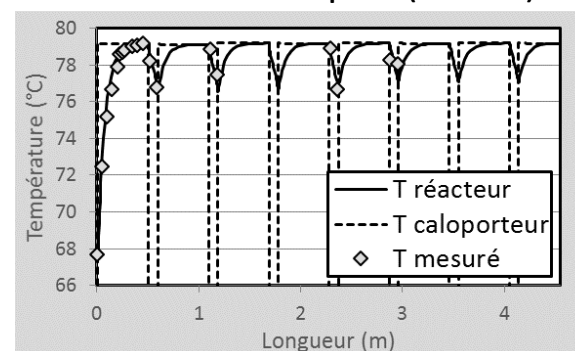
## Mesures expérimentales et modèle thermique

Conditions expérimentales:  
Débit : 2 l.hr<sup>-1</sup>

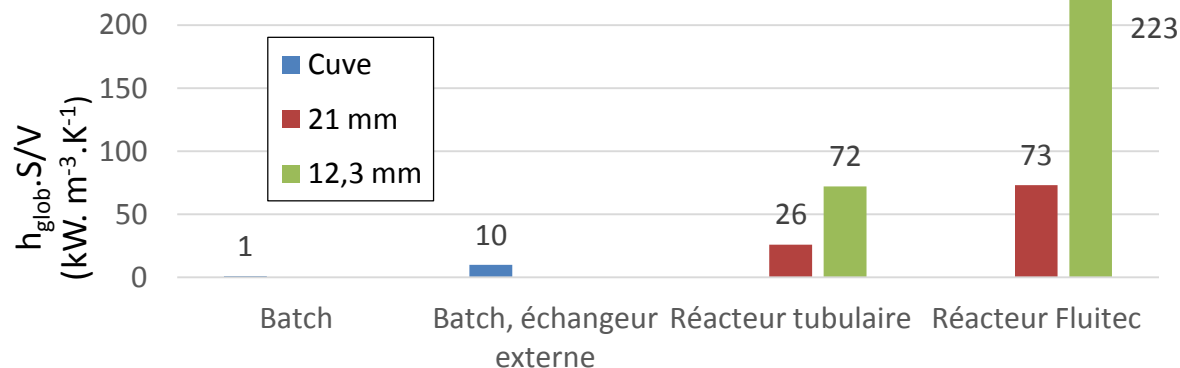
### 1ère section (sonde déplaçable)



### Réacteur complet (brides)

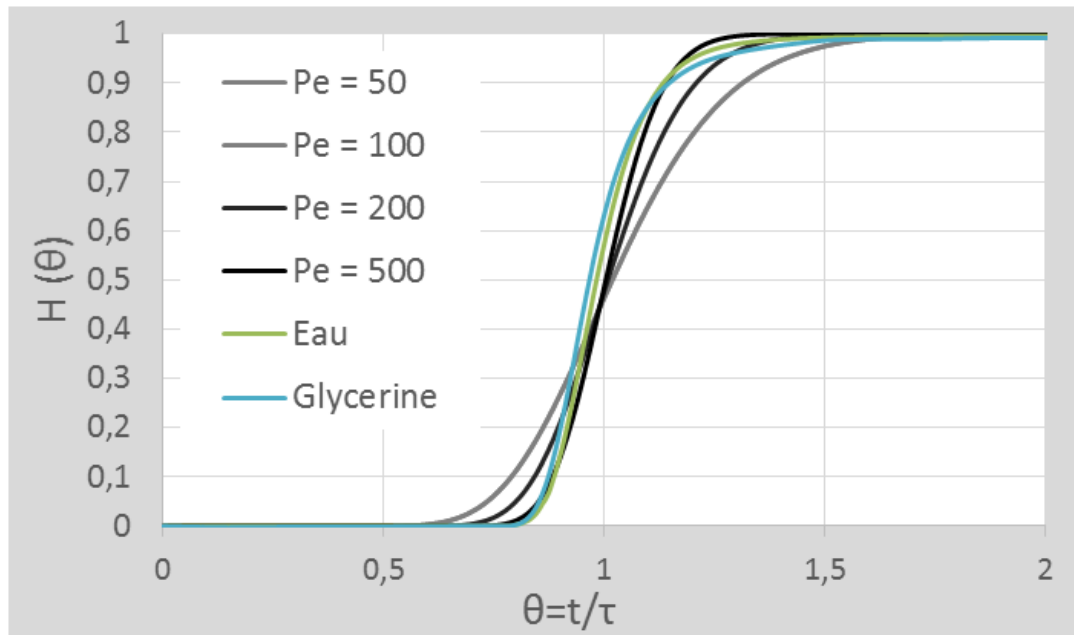


## Comparaison du coefficient d'échange global spécifique :



# 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<sup>-1</sup>*

*Nigrosine à 0,1 g.l<sup>-1</sup>*

*$v_{UV} = 300$  nm (eau)*

*$v_{UV} = 325$  nm (glycérine)*

- Valeur du Peclet régressée : ~200

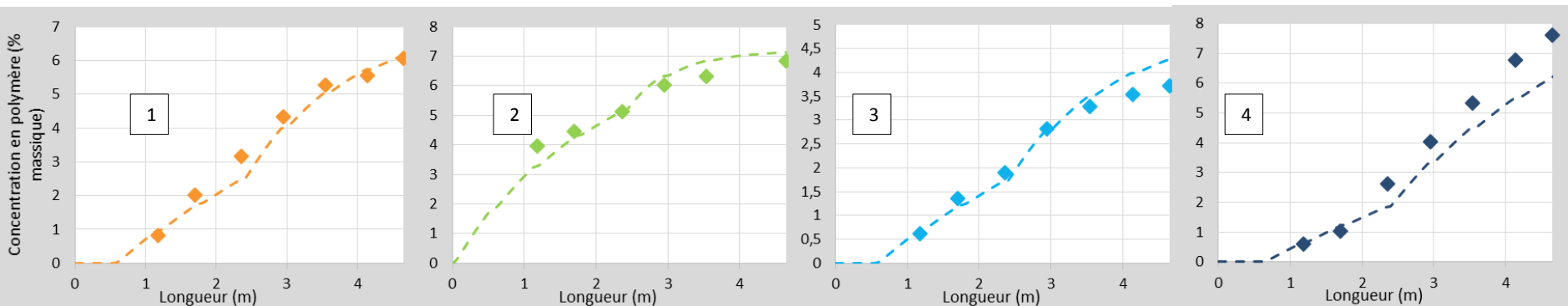
→ PROCHE D'UN ÉCOULEMENT PISTON MÊME EN MILIEU VISQUEUX

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

## 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

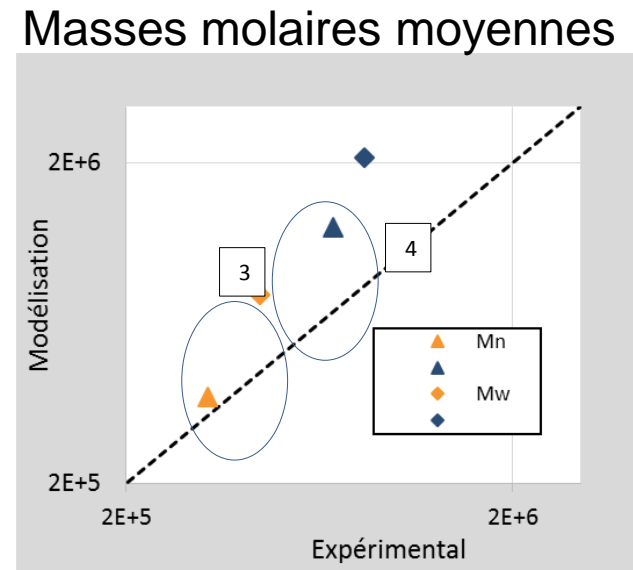
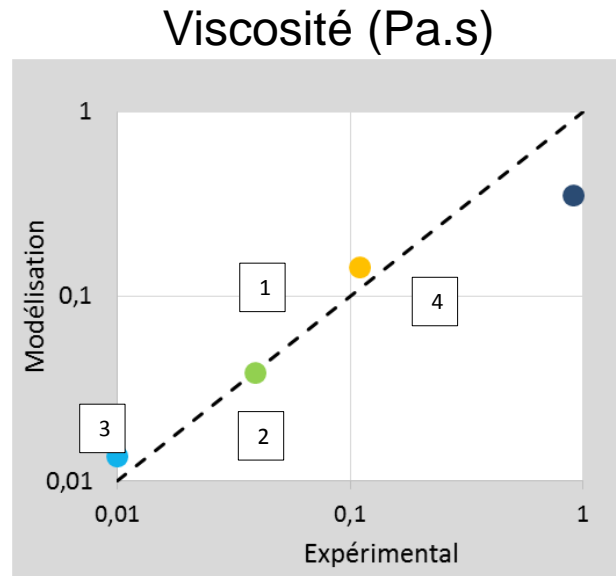


$([M]_0 = 7,2\%, [I]_0 = 0,2\%)$   $([M]_0 = 7,2\%, [I]_0 = 1\%)$   $([M]_0 = 5\%, [I]_0 = 0,2\%)$   $([M]_0 = 10\%, [I]_0 = 0,2\%)$

→ 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.

→ **TRANSPPOSITION 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 !**