

Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du
DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

;

Discipline ou spécialité :

Génie des procédés et de l'environnement

Présentée et soutenue par :

Céline FUSTIER

le : lundi 3 décembre 2012

Titre :

Développement d'un réacteur intensifié en Carbure de Silicium pour la
transposition en continu de réactions d'hydros[]k'ation

Ecole doctorale :

Mécanique, Energétique, Génie civil et Procédés (MEGeP)

Unité de recherche :

Laboratoire de Génie Chimique - LGC

Directeur(s) de Thèse :

M. Christophe GOURDON

M. Michel CABASSUD

Rapporteurs :

M. Lionel ESTEL

M. Eric SCHAEER

Membre(s) du jury :

Mme Béatrice BISCANS

Mme Isabelle PITAULT

M. Nicolas ROCHE

M. Sébastien MARROT

M. Marc FERRATO (Invité)

REMERCIEMENTS

La tâche la plus difficile d'une rédaction de thèse n'est peut-être pas celle que l'on croit. C'est la première chose à laquelle j'ai pensé en voulant exprimer mes remerciements dans ce manuscrit. On aimerait être original, drôle, expressif, exhaustif mais l'expression « les mots ne sont pas assez fort » prend tout son sens ici. Il y a une certitude que je peux maintenant exprimer : ces trois années de thèse ont été merveilleuses et inoubliables pour moi et c'est grâce des nombreuses personnes que je souhaite chaleureusement remercier ci-après.

Je vais tout d'abord commencer par remercier les trois directeurs du Laboratoire de Génie Chimique de l'ENSIACET qui se sont succédés pendant ma thèse : Mr Joël BERTRAND, Mr Pierre AIMAR ainsi que Mme Béatrice BISCANS. Merci de m'avoir donné l'opportunité de réaliser mes recherches doctorales dans votre laboratoire. Même si j'étais attachée aux bâtiments de l'ENSIACET de Raugeil, par les 3 années d'école d'ingénieur que j'y ai passées, ce fût quand même très agréable d'être accueilli dans des locaux tout neufs, ici à Labège.

Je souhaite maintenant adresser mes remerciements à l'ensemble des membres de mon jury de thèse. Merci à Mme Béatrice BISCANS pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury. Je remercie également Mr Lionel ESTEL et Mr Eric SCHAER pour avoir accepté de rapporter ce travail de thèse et pour vos remarques très constructives sur le manuscrit. Je remercie particulièrement mes 3 membres du jury, également membres du projet HEXoSiC : Mme Isabelle Pitault, pour tes conseils et tes encouragements, toujours dans un calme exemplaire, Mr Sébastien Marrot, pour tes conseils sur la catalyse au platine de Karstedt et ta patience à m'expliquer tous ses mystères, et Mr Marc Ferrato, pour avoir contribué à une rencontre intensive entre le SiC et la chimie. Merci également à Mr Nicolas Roche pour avoir apporté des remarques pertinentes d'un point de vue extérieur au projet.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude envers mes deux directeurs de thèse (et non « de chef » ! je tenais à préciser que ce n'était pas du tout un lapsus révélateur pendant la soutenance) Mr Christophe GOURDON et Mr Michel CABASSUD. Merci Christophe pour ta bonne humeur et ton enthousiasme légendaires, pour ta capacité à rassurer dans les moments de découragement et à trouver des solutions à tout problème. Merci également de m'avoir remémoré les talents d'Hugues Aufray à chaque fois que j'entraais dans ton bureau. Merci Michel pour ta disponibilité, ton calme et tes remarques pertinentes. Tu m'as également permis de faire de l'enseignement à l'IUT de Génie Chimique, ce qui a été une expérience très enrichissante pour moi donc je t'en remercie. Vous formez un duo très complémentaire ! Merci également pour la confiance que vous m'avez accordée tous les deux à de nombreuses reprises. J'ai mesuré la chance que j'ai eu de vous avoir comme directeurs.

Un grand merci également à Richard Vivier qui a dirigé le projet HEXoSiC et qui a été très disponible dès que je le sollicitais, et ce malgré sa gestion de nombreux autres projets au sein de Bluestar Silicones. Je n'oublie pas non plus tous les autres membres du projet qui m'ont toujours donné des conseils avisés lors des réunions : Mme Valérie Meille, Mme Clémence Nikitine, Mme Marie-Line Zanota, Mr Claude De Bellefon, et Mr Patrick Chéreau.

Il a souvent été dit que l'ambiance au laboratoire à l'époque de Basso Combo était plus conviviale par l'agencement de ses locaux. Je n'ai pas eu l'occasion de la connaître mais ce qui est sûr, c'est qu'il aurait été difficile d'avoir une atmosphère plus chaleureuse que celle que j'ai vécue ici au laboratoire de Labège. J'aimerais remercier profondément toutes les personnes qui ont contribué à ce quotidien si sympathique : sachez qu'il n'y a pas eu un seul jour où je suis venue au laboratoire à reculons.

Au cours de ma thèse, j'ai eu l'opportunité (et la chance !) d'être en contact avec différentes personnes pour traiter des différentes thématiques de mon projet. Je tiens donc à remercier toutes les personnes de l'équipe RMS avec qui j'ai eu l'occasion de travailler ou simplement discuter. Je remercie tout d'abord Sébastien Elgue qui m'a beaucoup apporté pendant cette thèse. Merci sincèrement d'avoir été toujours disponible à la moindre de mes questions et de m'avoir toujours permis d'avancer dans mes recherches après chacune de nos discussions, même si parfois elles dérivait vers des sujets moins scientifiques mais toujours dans l'humour, la plaisanterie et la bonne humeur. Un grand merci à Jean-François Blanco également pour m'avoir aidé à décrypter ces nombreux spectres RMN et de m'avoir expliqué à plusieurs reprises et avec patience son fonctionnement. Merci également à Laurent Prat pour ta réactivité et ton aide précieuse lorsqu'il a fallu concevoir un nouveau pilote pour l'étude microfluidique. Tu t'es immédiatement beaucoup impliqué pour que les choses se fassent rapidement donc je te remercie pour tout cela. Merci également à Nathalie Le Sauze pour ta disponibilité et tes conseils sur les émulsions. Tu m'as beaucoup aidée pour que je ne me décourage pas dans cette étude qui est arrivée en fin de projet, alors merci. J'en profite pour remercier également Christine Rey-Rouch pour son expertise dans les techniques granulométriques mais aussi toutes les autres personnes du service SAP, toujours prêtes à rendre service : Gwennaëlle (pour l'infra-rouge), Marie-Line P (pour le rhéomètre) et Marie-Line de S.

Je remercie tous les autres membres de l'équipe RMS avec qui j'ai pu discuter pendant ces 3 années, que ce soit sur le plan professionnel ou non : Karine Loubière, Philippe Destrac, Patrick Cognet, Joëlle Aubin, Severine Camy, Jean-Stephane Condoret, Gilles Anne-Archard.

J'aimerais continuer en remerciant toutes les personnes du laboratoire qui nous aident dans notre quotidien de doctorant et ceci toujours avec cette fameuse expression du sud-ouest « avec plaisir » : Dany, Christine, Claudine, Jean-Luc, Claudine, Maria, Alain, Bernard. Un grand merci particulier à toi Alain, alias Tony, qui te démène à chaque soutenance de thèse, à chaque repas/barbecue ou autre évènement du labo pour organiser le fameux « show-room ».

Je m'adresse maintenant aux personnes sans qui mes expériences de recherche n'auraient pu exister, je veux bien sûr parler des personnes de l'équipe technique. Je remercie en premier Lucien Pollini, le « papa » de l'équipe. Ta voix imposante m'a un peu effrayée aux premiers abords mais je m'y suis vite habituée et j'ai compris plus tard que cela ne pouvait que mieux me permettre d'entendre tous les bons conseils techniques que tu as su me donner. Je te remercie également d'avoir été disponible en dehors de l'aspect professionnel. Je remercie ensuite celui qui m'a le plus vue pendant ces 3 années et qui a du le plus me supporter, j'ai nommé Franck Dunglas, alias Francky. Merci d'abord pour la construction de mon pilote et son maintien en « bonne santé », merci surtout pour ce que tu as été pendant ces 3 ans : un grand enfant ! Mais qu'est-ce qu'on a rigolé ! Je n'oublierai jamais les fous-rires

dans le labo, même si mon bureau, ma paillasse, ma blouse, mes cheveux en ont vu de toutes les couleurs... j'avoue que tu as su être original dans tes taquineries, heureusement que je savais comment te rendre la pareille. En tout cas, les journées auraient été beaucoup plus monotones sans ta présence, alors merci ! Je voudrais aussi remercier Alain Pontier pour son aide dans mes premiers pas en microfluidique. Ta patience est d'or. Je n'oublie pas non plus Alec (pour tous les petits moments de discussion conviviaux en fin de longue journée de manip mais aussi pour tes conseils techniques), Jean-Louis (pour tes pas de danse), Ignace, Lahcen, Vincent L, Alain M, et j'espère ne pas en oublier.

Je finirai mes remerciements au niveau du laboratoire par mes collègues doctorants/post-doctorants/stagiaires. Merci tout d'abord aux anciens doctorants et membres de l'Alambic : NicoCOCO, Nico E, Diana, et Etienne, ce fut très sympa de faire partie de cette association avec vous. J'ai une pensée pour ma première collègue de bureau, Malika, merci pour ta gentillesse et toutes ces discussions dans le bureau. Je remercie également les doctorants de mon époque, « les filles » : Félicie, Miruna, Tanya, Carole, Emeline (rendez-vous en 2017 au sky-bar d'une ville du monde autour d'un petit mojito). Puis il y a eu la relève de l'Alambic et d'autres nouveaux arrivants: Vincent, merci pour ta présence et pour être toujours partant pour tout (et oui, tes quiches sont les meilleures, surtout quand tu y mets un peu de chèvre), Pierre mais aussi Nick, Fatima, Giovanni. Merci ensuite aux « nouveaux » : mon cobureau Maxime, Tristan (pour ta franchise inébranlable), Alex, Seda (je compte sur toi pour la relève vis-à-vis de Francky), Antonio. Et enfin merci aussi aux « tous nouveaux » que je n'ai eu le temps de connaître que quelques mois mais avec qui on a pu échanger de moments très sympathiques : Juan, Mylène, Martial et Sara, (grâce à vous deux, je sais enfin à quoi ressemble la gym suédoise), Jennifer (je compte aussi sur toi pour la relève dans le bureau avec Maxime !).

Je remercie aussi mes trois stagiaires Lucas, Cyrielle, Weng qui m'ont été d'une grande aide dans ces travaux et qui m'ont fait vivre mes premières expériences de « management ».

C'était très agréable de m'échapper de temps en temps du LGC pour aller retrouver mes collègues et amis du LCA, merci à Anaïs (pour tous ces moments « potins » à la cantine, Manon, J-B, Romain (non je n'oublie pas le Happy-feet ! Dire que tu n'avais pas envie d'y aller à la base...)) et Louise.

Maxime, tu ne crois tout de même pas que j'allais en rester là ? D'autant plus que je t'avais promis le 6 Septembre 2012, que je te consacrerai une page entière de remerciements parce que tu venais de me faire une petite remarque, qui allait me faire gagner grandement du temps pour la mise en page de ce manuscrit. J'ai peut-être été un peu optimiste pour la page entière donc je m'en tiendrai qu'à quelques lignes, surtout que bien souvent, des mots simples suffisent pour dire merci. Ainsi, Maxime, je tenais à te remercier pour avoir parfaitement rempli ta mission de « cobureau en or » : conseiller, psychologue, confident, défouloir, boute-en-train, collègue puis ami. Merci aussi pour tes petites attentions telles que tes jolies cartes postales toujours minutieusement choisies et ces petits noms si originaux que tu me donnais. J'espère t'avoir au moins rendu la pareille. Je terminerai ce paragraphe envers toi par ces termes bien connus d'une chanson à renommée internationale : « Hey, I just met you, this is crazy, but here's my number, so call me maybe ! »

Pour faire la transition entre le laboratoire et mes amis de tous les jours, je voudrais m'adresser à Raluca Ionescu (alias Ralu) et Laurène Despènes (alias Lolo) car notre histoire représente parfaitement bien cette transition. Merci pour cette si belle première année que l'on a passée toutes les trois à rigoler dans le labo (je pense qu'on a fait perdre des décibels à beaucoup de personnes dans le couloir, voire dans les autres laboratoires tant on riait gaiement), mais aussi en dehors du laboratoire (je n'oublie pas nos petites soirées entre filles). Merci tout simplement d'être devenu de vraies amies par la suite sur lesquelles je peux compter. Merci Lolo pour ton soutien en fin de thèse et pour trouver les mots toujours réconfortants.

Je vais quitter le labo pour m'adresser maintenant à mes amis qui ont été présents au quotidien (jour et nuit !) pendant ces 3 ans. Je veux bien sûr parler de mes « colocs » en priorité, Marion et Luss, sans qui ces années n'auraient jamais pu être pareilles. Merci Luss, pour avoir été deux à défendre les « thésards », pour se sentir moins seule à rédiger un manuscrit et se comprendre quand on a envie de tout envoyer en l'air, pour avoir effectué toutes les petites réparations et bricolages bien nécessaires à l'appartement et pour nous avoir fait découvrir le Jura et ses fameux fromages ! Marion, je te remercie aussi pour avoir, de un, vécu avec deux thésardes, de deux, les avoir supportées pendant la rédaction, de trois, t'en être occupé comme une maman et de quatre, pour être tout simplement une amie si chère. On a partagé tellement de moments ensemble que cela ne m'étonne même plus que l'on nous prenne pour des jumelles. Merci pour m'accepter comme je suis, merci pour tout. Je tiens à remercier également ta moitié, Chris, pour sa contribution dans les derniers moments intenses de la rédaction : il a tenu plus de 6 mois dans notre colocation de filles dont la réputation d'atteindre un niveau de décibel très élevé n'est plus à faire, et je l'en félicite.

Dans la continuité, je pense également à tous mes autres amis Sens'a7 : un groupe de personnes venant des 4 coins de la France est né sur une certaine plage « languedocalifornienne » en Décembre 2006, il fut alors impossible de les séparer et s'en est suivie une très belle histoire d'amitié : Marion et Luss, Stef, mon modèle d'humour numéro 1, je te promets d'être au premier rang de l'avant première de ton futur one-man-show ; Loïc, je te remercie pour les très belles années que l'on a partagées, puis Jojo, Dgé(-RAR !) et Greg, un peu plus loin maintenant (voir très loin, hein Gweg le gabonais?) mais avec qui les retrouvailles sont toujours aussi chaleureuses. Et puis enfin je n'oublie pas la pièce rapportée mais complètement adoptée : Vince ! Grâce à toi, je ne suis plus la vétérane du groupe. Un petit clin d'œil à Mag également, merci pour ta sympathie et pour avoir renforcé le nombre de membres du groupe soutenant la musique latino à 3 ! Je ne désespère pas d'organiser un de nos futurs voyages de groupe à Cuba...

Merci aussi aux copains toulousains toujours là pour une petite soirée : les Texades Damien et Anais et les Duvaux Julien et Marine, merci pour votre enthousiasme inépuisable à tout événement ! Et enfin je souhaiterais dire un grand merci à tous les salseros, bachateros, reggaetoneros et surtout kizomberos qui m'ont permis de m'évader de la thèse au cours de quelques danses ou autres, lorsque j'en avais besoin.

Ensuite, même s'il est vrai que l'on se sent vraiment bien à Toulouse, j'ai essayé de ne pas oublier mes origines drômoises pendant toutes ces années. Je remercie mes amis de

classes préparatoires que j'ai pu retrouver de temps à temps autour d'une table à Valence et avec qui on ne s'est jamais lassé de se remémorer les petites anecdotes de Prépa (toujours les mêmes, mais tellement marrantes !). Un merci tout particulier à mon amie Aurore avec qui j'ai tant partagé, pendant 10 ans. Et je n'oublie pas Dush qui s'est exilé sous les tropiques et qui restera le meilleur danseur de Saturday night fever EVER. Enfin (et ça commence à remonter loin !), je remercie mes amies d'enfance/lycée avec qui j'ai eu la chance de pouvoir garder contact : Violaine, Claire et Rionnette.

Je finirai par adresser ces remerciements aux personnes qui me sont les plus chères : ma famille. Maman, papa, vous m'avez toujours laissée libre de mes choix, vous m'avez toujours encouragée et soutenue dans mon parcours scolaire, vous avez toujours été présents quand j'avais besoin de vous (et j'aurai toujours besoin de vous), en plus de cela, vous m'avez fait voyager dans les 4 coins du monde, vous m'avez permis de m'épanouir dans pleins d'activités, vous m'avez laisser partir à Toulouse et y vivre 6 années inoubliables, pour tout cela, je vous remercie du plus profond de mon cœur. Je sais à quel point j'ai de la chance de vous avoir. Merci également de m'avoir écoutée quand j'essayais de vous expliquer ce qu'était qu'un réacteur continu intensifié et d'avoir fait semblant d'avoir parfaitement tout compris pour ne pas me vexer. Et enfin, merci de vous êtes démenés pour me préparer un super pot de thèse ! Je remercie aussi mon frangin Aurélien, mon grand cousin Matthieu, pour te comporter comme un deuxième grand frère, ma tatie Colette et Robert d'être venu assister à ma soutenance, cela m'a touchée. J'ai également une douce pensée pour tous les autres membres de ma famille, mon filleul Léon et mon neveu Enzo, mes cousines Théa, Clémence, Elise mais aussi Fanny, Popo, Marion, mes cousins Hugo et Joris, ainsi que papi et mamie et mes tontons et taties.

Enfin, d'après les statistiques de Word, je me serais répétée 73 fois à prononcer le mot merci dans ces remerciements, mais comme le dit le proverbe, « quand on AIME, on ne compte pas », alors...

... MERCI !

RÉSUMÉ :

De nos jours, les limites du réacteur batch, outil conventionnel de l'industrie de la chimie fine, en termes de transfert thermique et de transfert de matière, conduisent à envisager le passage en continu de réactions dont les problématiques d'exothermie et de rapidité rendent leur industrialisation difficile. Les réacteurs-échangeurs compacts sont un exemple de technologies intensifiées continues alliant les performances d'un échangeur de chaleur couplées à un bon mélange ainsi qu'à un comportement de type piston offert par le design spécifique de leurs canaux.

L'hydrosilylation est une méthode fondamentale pour la synthèse de composés silicones, qui se positionnent comme des matériaux de choix dans le domaine de l'automobile, de l'aérospatial, de l'électronique, de la santé, de l'alimentaire etc... grâce à leurs propriétés chimiques et physiques. La mise en œuvre industrielle de l'hydrosilylation soulève un problème de sécurité important dû à la grande quantité d'hydrogène qui peut être dégagée pendant la synthèse ou l'éventuelle formation de silanes très inflammables. De plus, ce type de réactions présente un caractère rapide et très exothermique, ce qui contraint à les mener en mode semi-batch. Les principaux inconvénients sont un temps de réaction long (5-6 heures), la désactivation du catalyseur ainsi que l'apparition de produits secondaires. Ces réactions se présentent donc comme des candidats idéaux pour l'intensification de procédé et la transposition du mode batch vers le continu.

L'objectif de ces travaux est de démontrer la faisabilité de la transposition en continu d'une réaction-type d'hydrosilylation, recensée comme l'une des plus exothermiques, dans un réacteur-échangeur intensifié conçu dans un matériau innovant : le Carbure de Silicium (SiC). Pour cela, l'idée est de développer un procédé intensifié plus sûr, plus respectueux de l'environnement et répondant aux contraintes industrielles en termes de conversion et de réduction de la quantité de catalyseur.

La démarche a consisté à démontrer en premier lieu la faisabilité de la réaction d'hydrosilylation dans le réacteur-échangeur en SiC. Nous avons ainsi montré, grâce aux profils de températures au sein du réacteur que la forte exothermie de la réaction est entièrement maîtrisée grâce aux performances thermiques remarquables du réacteur-échangeur. Ensuite, une étude paramétrique a révélé la présence de deux cinétiques de réaction : une première, très rapide et fortement exothermique pour laquelle le micromélange s'est révélé crucial et une deuxième au cours de laquelle la conversion évolue très lentement de 90 à 100 %.

A la suite de ces résultats, nous avons choisi d'étudier les différentes phases de la réaction à plusieurs échelles (milli et microfluidique) afin de construire un modèle cinétique. L'exploitation de ce modèle a permis de définir les conditions optimales de la réaction permettant de répondre aux contraintes industrielles en termes de temps de séjour nécessaire pour atteindre la conversion souhaitée, de diminution de la consommation de catalyseur et de production industrielle. Enfin, une démarche d'optimisation et d'extrapolation du réacteur a été mise en place pour le pilotage industriel de la réaction étudiée.

En vue de démontrer la polyvalence du réacteur intensifié à d'autres réactions (en particulier à l'hydrolyse des chlorosilanes), une première étape de caractérisation de celui-ci en milieu diphasique liquide-liquide a été réalisée. L'objectif est de démontrer les capacités du réacteur à opérer en milieu diphasique liquide-liquide à partir d'un système non

réactionnel et, par son design spécifique, à maintenir une émulsion de granulométrie donnée. Pour cela, deux techniques analytiques ont été mises au point : une analyse granulométrique en ligne (Turbiscan) et une analyse granulométrique hors ligne (Mastersizer 2000, Malvern). Les capacités du réacteur à conserver une dispersion ont été démontrées pour une concentration de tensioactif supérieure à la concentration micellaire critique (CMC). Cependant, dans le cas où la concentration est inférieure à la CMC, la dispersion n'est plus conservée. Une problématique concernant la mouillabilité des phases sur le matériau SiC a été mise en évidence et semble être une explication à ces résultats.

Mots-clés : Intensification des procédés, Réacteur-échangeur, Carbure de Silicium, Hydrosilylation, Modélisation cinétique

TABLE DES MATIÈRES

AVANT PROPOS.....	1
CHAPITRE.I : POSITIONNEMENT DE L'ÉTUDE.....	7
I. L'INTENSIFICATION DES PROCÉDÉS POUR DES RÉACTIONS RAPIDES ET EXOTHERMIQUES : ÉTAT DE L'ART	7
I.1. Un concept pour une usine du futur.....	7
I.2. La miniaturisation, aspect majeur de l'intensification pour la transposition du batch au continu.....	9
I.2.1. Naissance du concept de miniaturisation.....	9
I.2.2. L'aspect réduction du ratio surface sur volume (S/V).....	11
I.2.3. L'aspect microstructuration.....	11
I.3. Les problématiques récurrentes auxquelles l'intensification des procédés doit faire face	12
I.3.1. Problématique de mélange.....	12
I.3.2. Problèmes thermiques.....	13
I.3.3. Temps de séjour.....	13
II. LES TECHNOLOGIES INTENSIFIÉES RÉPONDANT AUX PROBLÉMATIQUES DES RÉACTIONS RAPIDES ET EXOTHERMIQUES.....	14
II.1. Classification et comparaisons des technologies.....	14
II.2. Les mélangeurs statiques.....	15
II.2.1. Les mélangeurs SMX	16
II.2.2. Les mélangeurs SMXL.....	17
II.2.3. Les mélangeurs SMR.....	17
II.3. Le Spinning Disk Reactor (SDR).....	18
II.4. Les réacteurs échangeurs compacts.....	20
II.4.1. Présentation	20
II.4.2. Intensification du transfert de matière et écoulement dans les réacteurs-échangeurs compacts	22
II.4.3. Intensification du transfert thermique dans les réacteurs-échangeurs compacts	22
II.4.4. Intensification du mélange dans les réacteurs-échangeurs compacts.....	23
II.4.5. Les avantages des réacteurs échangeurs compacts.....	25
II.4.6. Un exemple d'application : la nitration continue dans les réacteurs-échangeurs compacts	25
III. L'HYDROSILYLATION, UN CANDIDAT IDÉAL A L'INTENSIFICATION	29
III.1. Les silicones, définition et propriétés	29

III.1.1. Historique des silicones	29
III.1.2. Définitions et structure	29
III.1.3. Propriétés des silicones et applications	30
III.1.4. Les huiles silicones	31
III.2. Procédé de fabrication d'huiles silicones fonctionnelles : réaction type d'hydrosilylation.....	32
III.3. L'aspect catalytique des réactions d'hydrosilylation.....	32
III.3.1. Les différents catalyseurs métalliques présentés dans la littérature	32
III.3.2. Le catalyseur de Karstedt	33
III.3.3. Le mécanisme de catalyse des réactions d'hydrosilylation	34
III.4. Les enjeux de la transposition de réaction d'hydrosilylation du batch vers le continu	35
III.4.1. Le procédé industriel	35
III.4.2. Les problématiques de la réaction d'hydrosilylation.....	35
III.4.3. Les brevets sur l'hydrosilylation en continu.....	36
III.4.4. Essais préliminaires d'hydrosilylation continu en réacteur-échangeur compact à Bluestar Silicones	39
IV. CONCLUSION	40
CHAPITRE.II : CARACTÉRISATION DU RÉACTEUR ÉCHANGEUR SIC/ALU....	43
I. PRÉSENTATION DU RÉACTEUR-ÉCHANGEUR SIC/ALU	43
I.1. Un matériau céramique innovant : le Carbure de Silicium	43
I.1.1. Présentation	43
I.1.2. Propriétés chimiques.....	44
I.1.3. Propriétés thermiques	44
I.1.4. Propriétés mécaniques	45
I.2. Description du prototype	45
II. DESCRIPTION DU DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL.....	47
III. ÉTUDE HYDRODYNAMIQUE DU RÉACTEUR	50
III.1. Pertes de charge	50
III.1.1. Choix des systèmes et méthode	50
III.1.2. Résultats expérimentaux.....	51
III.2. Caractérisation de la distribution des temps de séjour (DTS)	54
III.2.1. Méthodologie.....	55
III.2.2. DTS en milieu non visqueux	56
III.2.3. DTS en milieu visqueux	57
IV. PERFORMANCES THERMIQUES.....	58
IV.1.1. Démarche expérimentale	59
IV.1.2. Résultats expérimentaux.....	60
V. CONCLUSION	63

CHAPITRE.III : TRANSPOSITION D'UNE RÉACTION-TYPE D'HYDROSILYLATION EN CONTINU.....	67
I. PRÉSENTATION DE LA RÉACTION-TYPE D'HYDROSILYLATION	67
II. DESCRIPTION DU PILOTE EXPÉRIMENTAL	68
II.1. Aspect sécurité : le risque SiH.....	68
II.2. Le pilote.....	70
II.2.1. Préparation des réactifs.....	70
II.2.2. Alimentation des fluides.....	71
II.2.3. Gestion des SiH : le réacteur finisseur.....	72
II.2.4. Le pilote final.....	72
II.3. Techniques analytiques.....	76
II.3.1. Analyse par gazométrie	76
II.3.2. Analyse par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)	78
II.3.3. Préparation des échantillons	80
III. FAISABILITÉ DE L'HYDROSILYLATION DANS LE RÉACTEUR SIC/ALU SEUL	81
III.1. Vérification de la reproductibilité.....	81
III.2. Profil de température	82
III.3. Étude de l'influence des paramètres de réaction	84
III.3.1. Influence de la concentration en catalyseur.....	84
III.3.2. Influence de la température	85
III.3.3. Influence du ratio molaire.....	86
III.3.4. Influence du temps de séjour	87
III.3.5. Conclusion préliminaire sur l'influence des paramètres	87
III.4. Multi-injection de l'octène et du catalyseur	88
III.4.1. Multi-injection du catalyseur pur	88
III.4.2. Multi-injection de l'octène pur	92
III.4.3. Multi-injection du flux octène+catalyseur.....	94
III.5. Conclusion sur la faisabilité de l'hydrosilylation dans le SiC/Alu seul	95
IV. ÉTUDE DE LA FINITION DE LA RÉACTION EN CONTINU	96
IV.1. Nouvelle configuration du pilote.....	96
IV.2. Résultats expérimentaux.....	98
IV.2.1. Influence du catalyseur.....	98
IV.2.2. Influence de la température	100
IV.2.3. Influence du ratio molaire octène/SiH.....	101
V. MODÉLISATION DE LA RÉACTION D'HYDROSILYLATION	103
V.1. Etude cinétique de l'étape de finition en semi-batch.....	103
V.2. Mise au point d'une méthode de modélisation	104
V.2.1. Bilan matière.....	104
V.2.2. Bilan thermique	105
V.2.3. Méthode d'optimisation.....	106
V.3. Modélisation de la cinétique en continu	107
V.3.1. Résultats sur la cinétique de début de réaction.....	107
V.3.2. Résultats sur la cinétique de finition de la réaction	109

V.3.3. Application du modèle de finition de la réaction pour l'estimation du temps de séjour nécessaire à l'objectif de conversion	111
VI. CONCLUSION	113
CHAPITRE.IV : ÉTUDE DE LA CINÉTIQUE INITIALE EN MICROFLUIDIQUE	117
I. DÉMARCHE POUR LE CHOIX DE LA CONFIGURATION MICROFLUIDIQUE	117
I.1. Estimation des pertes de charge.....	118
I.2. La question de l'exothermie	119
I.3. Description du pilote final	119
II. INFLUENCE DU TYPE DE MÉLANGE	122
II.1. Etude avec le mélangeur coaxial	123
II.2. Etude avec le mélangeur en T.....	125
II.3. Mélange avec un micromélangeur.....	127
II.3.1. Présentation de l'outil.....	127
II.3.2. Résultats de l'étude avec le SIMM-V2.....	129
III. ASPECT CATALYTIQUE DE L'ÉTUDE.....	131
III.1. Mise en évidence de la désactivation du catalyseur 1	131
III.2. Comparaison de la désactivation avec un catalyseur neuf, catalyseur 2	132
III.3. Etude avec injection du catalyseur en milieu concentré.....	135
III.3.1. Appareil et méthode.....	135
III.3.2. Résultats de l'étude avec un catalyseur « pré concentré »	136
III.4. Conclusion sur la désactivation	138
IV. OPTIMISATION DU PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL.....	138
IV.1. Etablissement du régime permanent.....	138
IV.2. Essai de répétabilité.....	139
V. RÉSULTATS DE L'ÉTUDE EXPÉRIMENTALE ET COMPARAISON AVEC LES RÉSULTATS OBTENUS DANS LE RÉACTEUR SIC/ALU.....	140
V.1. Effet de la température	140
V.2. Effet de la concentration en catalyseur.....	141
V.3. Effet du ratio molaire octène/SiH.....	142
V.4. Profils de conversion obtenus et comparaison SiC/Alu	144
VI. CONCLUSION SUR L'ÉTUDE EN MICROFLUIDIQUE.....	148
CHAPITRE.V : PERSPECTIVES D'UTILISATION DU RÉACTEUR-ÉCHANGEUR SIC/ALU	151
I. PERSPECTIVE EN MILIEU LIQUIDE-LIQUIDE : CARACTÉRISATION DU RÉACTEUR.....	151
I.1. Avant propos.....	151

I.2.	Choix du système liquide-liquide	153
I.3.	Matériel et méthode	155
I.3.1.	Le pilote	156
I.3.2.	Choix de l'émulsificateur continu	157
I.3.3.	Présentation des techniques analytiques	159
I.4.	Emulsification en continu avec le réacteur SiC/Alu seul	163
I.5.	Utilisation d'un pré-émulsificateur	165
I.5.1.	Mise au point et comparaison des deux méthodes analytiques	165
I.5.2.	Effet de la concentration en Tween 80	167
I.5.3.	Influence de la fraction volumique de la phase dispersée, φ	170
I.5.4.	Influence du débit total	173
I.5.5.	Profil d'évolution de l'émulsion	175
I.5.6.	La mouillabilité	177
I.5.7.	Inversion des phases continue et dispersée	179
I.6.	Conclusion sur la caractérisation liquide-liquide	180
II.	PERSPECTIVE D'OPTIMISATION DU REACTEUR SiC/ALU	181
II.1.	Aspect injection des fluides	181
II.1.1.	Injection du catalyseur	181
II.1.2.	Ordre d'injection des SiH	181
II.2.	Aspect mélange	183
II.3.	Aspect corrosion	183
II.4.	Démarche d'extrapolation à des débits plus élevés ($> 10 \text{ kg.h}^{-1}$)	184
II.4.1.	Estimation de la perte de charge dans le réacteur SiC/Alu à partir de la viscosité du milieu réactionnel	184
II.4.2.	Estimation du débit de production maximal admissible avec le prototype SiC/Alu	187
II.4.3.	Estimation des performances avec un nouveau prototype basé sur une extrapolation de la géométrie des canaux	189
II.5.	Conclusions sur les perspectives d'extrapolation industrielle de l'hydrosilylation	193
	CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....	197
	BIBLIOGRAPHIE	203
	NOMENCLATURE	211
	TABLE DES FIGURES	215
	TABLE DES TABLEAUX.....	221
	ANNEXE A : ANALYSE DES SPECTRES RMN	225
	ANNEXE B : CALCUL DE LA CONCENTRATION INITIALE EN SOLUTION DU TENSIOACTIF, C_s	229
	ANNEXE C : IDENTIFICATION DES CONSTANTES Γ_∞ ET B POUR LE CALCUL DE C_s REELLE	231

AVANT PROPOS

Depuis l'essor qu'elle a connu au cours du XXème siècle, l'industrie chimique est rythmée par des innovations incessantes. Cela s'illustre très aisément dès lors que l'on pose un instant le regard sur notre environnement immédiat. Le constat est évident : la chimie se retrouve inéluctablement présente autour de nous, sous une multitude de formes : les matériaux de construction, les textiles, la cosmétique, les matières plastiques, la papeterie, les carburants, etc. Ce rythme de développement est aujourd'hui accéléré par la concurrence mondiale et le souci de maintenir une compétitivité internationale. Pourtant, pendant toutes ces années, l'industrie chimique a souvent marqué les esprits en émettant une image ternie par les dramatiques accidents industriels qu'elle a causés. Seveso, Bhopal, AZF, sont des noms qui résonnent encore en tête et qui ont été perçus comme de véritables signaux d'alarme. Si aujourd'hui le secteur de la chimie industrielle peut prétendre à poursuivre de plus belle son rythme d'innovation, cela est le fruit d'une prise de conscience obligeant à repenser et transformer l'industrie chimique.

Si les premiers efforts se sont d'abord essentiellement consacrés à « réparer » les conséquences de l'industrie chimique, en se préoccupant notamment du traitement des effluents ou de la récupération de déchets et de leur recyclage, ils ont ensuite évolué vers une réelle volonté de s'attaquer au problème en amont, dès la conception de produits. Cela s'est traduit par un changement des concepts et des pratiques actuels. Cette démarche s'est inscrite dans le cadre du développement durable, qui vise à orienter les préoccupations de notre société vers celles des générations futures, en veillant à répondre aux besoins actuels sans compromettre les leurs, le tout dans un environnement préservé.

On parle alors du terme « d'éco-conception » pour qualifier cette nouvelle approche de la chimie. Elle ne consiste pas seulement en l'amélioration des procédés existants mais aussi en une innovation des stratégies et des outils de synthèse visant à réunir trois pôles, l'économie, le social et l'écologie au travers d'un développement économique et efficace, socialement équitable et respectueux de l'environnement.

C'est dans ce contexte général qu'en 2007, l'Agence Nationale de la Recherche a lancé le programme « Chimie et Procédés pour le Développement Durable (CP2D) », qui a ensuite évolué en 2011 sous le nom de « Chimie Durable-Industries, Innovation (CD2I) ». Ce programme interdisciplinaire s'attache à développer quatre principes relatifs à la notion d'éco-conception (agence-nationale-recherche.fr) :

- Promouvoir la responsabilité sociétale de l'industrie chimique : utilisation de ressources renouvelables comme matières premières ou sources de produits et matériaux nouveaux
- S'orienter vers une chimie éco-compatible guidée par les principes de la Chimie Verte pour parvenir à de nouveaux schémas de synthèse

- Optimiser des procédés propres et sûrs au travers de technologies innovantes
- Evaluer et réduire l'impact de la chimie sur l'environnement en prenant en compte les exigences du règlement REACH

L'objectif de la création des programmes CP2D puis CD2I est de fédérer le savoir-faire et l'expertise de laboratoires académiques et industriels en intensifiant leurs interactions au travers de projet collaboratifs ayant des enjeux axés sur ces quatre principes. Le troisième point, relatif à l'optimisation des procédés, est au cœur des préoccupations de nombreux chercheurs dans le domaine du génie des procédés qui s'attachent à répondre à la question : comment allier innovation et productivité sans prendre le pas sur la sûreté et le respect de l'environnement des procédés ?

La réponse vient au travers de l'Intensification des Procédés qui a été définie, selon la feuille de Route Européenne pour l'Intensification des Procédés (ERPI, 2008), comme un concept qui « fournit des principes innovants pour le design des procédés et des équipements, avantageux (au moins d'un facteur deux) vis-à-vis de la productivité, des coûts d'investissement et d'exploitation, de la qualité, des déchets, de la sécurité, etc... ».

L'intensification des procédés permet de reconsidérer de nombreuses synthèses à l'échelle industrielle, car confrontées aux limitations inhérentes aux procédés batch, principal mode de synthèse des réactions en chimie fine ou chimie de spécialités. Il s'agit en particulier du cas des réactions rapides et très exothermiques qui nécessitent d'être conduites dans des procédés alliant à la fois une bonne maîtrise du transfert thermique ainsi qu'un mélange des réactifs rapide et efficace. Jusqu'à présent, ces synthèses étaient, au mieux, menées dans des réacteurs semi-batch, dans lesquels l'un des réactifs est coulé progressivement sur le milieu réactionnel pour éviter l'emballement thermique de la réaction. Ce mode de fonctionnement a le double inconvénient, celui de prendre du temps et celui de favoriser l'apparition de produits secondaires.

L'intensification des procédés propose alors une alternative dont le point de départ est la transposition du mode batch vers le mode continu. Le second point est la miniaturisation des équipements et la réduction de la consommation énergétique. Ainsi, de nouveaux dispositifs, basés sur le principe de l'écoulement piston, ont été développés, ces derniers devant répondre à des critères d'amélioration du transfert thermique et de la qualité de mélange. En ce sens, les réacteurs-échangeurs compacts continus apparaissent comme des outils de choix puisqu'ils combinent les performances d'un échangeur de chaleur à une bonne qualité de mélange tout en présentant un comportement de type piston. De plus, l'innovation importante dans le choix du matériau utilisé pour ces réacteurs permet d'accroître l'intensification de leurs performances thermiques. Il s'agit en particulier du Carbure de Silicium qui est un matériau dont les propriétés thermiques et de résistance chimique sont tout à fait exceptionnelles.

Bluestar Silicones est placée parmi les premiers acteurs mondiaux dans la chimie des silicones. Cette chimie présente de nombreux avantages qui positionnent les silicones comme des matériaux de choix pour l'automobile, l'aérospatial, le bâtiment, l'électronique, les dispositifs médicaux etc.... Les principaux avantages des matériaux silicones sont : une grande stabilité chimique et thermique, une insensibilité aux agressions environnementales, la biocompatibilité ainsi que la conservation de leurs propriétés chimiques, mécaniques et diélectrique dans une large gamme de températures.

L'hydrosilylation représente l'une des méthodes fondamentales pour la synthèse industrielle de composés dérivés du silicone. La mise en œuvre industrielle de réactions d'hydrosilylation soulève un problème de sécurité important dû à leur caractère quasi instantané et très exothermique, les contraignant à être menées dans des réacteurs semi-batch. De plus, la grande quantité d'hydrogène qui peut être dégagée pendant la synthèse ou l'éventuelle formation de silanes très inflammables les classent dans la catégorie des réactions à risques. Ce type de réactions se présente donc comme un candidat idéal pour l'intensification de procédé et la transposition batch - continu.

Ainsi, l'objectif de notre travail de thèse a été de développer un réacteur-échangeur en Carbure de Silicium pour la conduite de réactions d'hydrosilylation.

Ce travail s'inscrit dans le cadre d'un projet, nommé HEXoSiC qui a pu voir le jour grâce au soutien de l'Agence Nationale de la Recherche (ANR) dans le cadre du programme CP2D mentionné précédemment. Il est également labélisé par le pôle de compétitivité Axelera.

Il s'agit d'un projet collaboratif réunissant les quatre partenaires suivants :

- Bluestar Silicones, un des pionniers de l'industrie des silicones qui tient le rôle de leader du projet et d'« utilisateur final ».
- BOOSTEC, société du groupe MERSEN, leader mondial de l'instrumentation optique en céramique, impliqué en tant qu'équipementier du projet.
- Le LGPC, (Laboratoire de Génie des Procédés Catalytiques de Lyon) qui intervient en tant que spécialiste des procédés catalytiques multiphasiques fluide(s)/catalyseur solide.
- Le LGC, (Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse) dans lequel s'est déroulée cette thèse. Sa mission est de mettre en œuvre son expertise dans le domaine des réacteurs intensifiés continus pour l'appliquer à une réaction en catalyse homogène.

Ce projet s'insère dans une logique de développement de procédés innovants, plus sûrs, plus respectueux de l'environnement et plus économes en énergie dont les enjeux scientifiques et technologiques s'articulent autour des points explicités ci-dessous :

- Conception et caractérisation d'un réacteur en Carbure de Silicium capable d'opérer sous pression
- Faisabilité du passage en continu de réactions industrielles semi-batch
- Prise en compte de milieux exothermiques à viscosité évolutive : impact sur le design
- Démonstration de la flexibilité (sensibilité aux régimes d'écoulement et donc aux variations de production)
- Simulation des différents modes catalytiques mis en jeu (homogènes et hétérogènes) pour l'accès à des huiles silicones fonctionnelles
- Démonstration de la polyvalence de l'équipement (adaptation à d'autres applications)
- Établissement de préconisations pour l'extrapolation à l'échelle industrielle (50 kg.h⁻¹)

En conséquence, ce manuscrit de thèse s'est organisé selon les cinq chapitres suivants.

Le premier chapitre s'attache à positionner le sujet en proposant un état-de-l'art sur les technologies innovantes de l'Intensification des Procédés. Il se focalise en particulier sur l'ensemble des outils permettant de répondre aux problématiques posées par les réactions rapides et très exothermiques. Au sein de cet ensemble, on trouve les réacteurs-échangeurs compacts dont les performances de transfert se révèlent prometteuses pour ce type de synthèse. L'application visée relevant de la chimie des silicones, une partie de ce chapitre lui est donc dédiée. Elle se concentre notamment sur la réaction d'hydrosilylation et sur les problématiques associées.

La démarche usuelle pour traiter la faisabilité d'une application dans un appareil spécifique consiste, avant toute étude en milieu réactionnel, en une étape de caractérisation des performances du réacteur sélectionné. Le chapitre II se consacre ainsi à cette tâche. La méthodologie s'applique au travers d'études sur l'hydrodynamique de l'appareil (pertes de charge, distributions des temps de séjour) et sur ses performances thermiques.

Ensuite, le chapitre III est consacré à la transposition en continu d'une réaction-type d'hydrosilylation, recensée comme l'une des plus exothermiques et donc la plus propice à la démonstration. L'étude de faisabilité de la synthèse s'articule en deux parties, à savoir dans le réacteur seul puis avec l'addition d'un réacteur spécialement conçu pour apporter du temps de séjour supplémentaire. Une modélisation des cinétiques de réaction mises en jeu est également proposée.

Il est parfois nécessaire de redescendre à un niveau d'échelle inférieur pour parvenir à comprendre la chimie de certaines réactions, en particulier celles qui sont très rapides. La microfluidique est un outil particulièrement adapté à cela. Ainsi, le chapitre IV s'intéresse à l'étude de l'hydrosilylation type à l'aide de technologies relevant de la microfluidique dans le but d'acquérir des informations sur la cinétique initiale.

Enfin, le cinquième chapitre clôture l'étude en présentant les perspectives d'utilisation du réacteur sous plusieurs aspects. Le premier concerne la caractérisation du réacteur en milieu liquide-liquide en vue de la transposition d'une autre réaction de la chimie des silicones : l'hydrolyse des chlorosilanes. En plus de présenter des problématiques identiques à celles de l'hydrosilylation, elle est confrontée au problème de corrosion et est susceptible d'être limitée par les problèmes de transferts en milieu liquide-liquide. La deuxième partie du chapitre est concentrée sur la proposition d'une démarche d'extrapolation industrielle de la réaction d'hydrosilylation.

CHAPITRE.I POSITIONNEMENT DE L'ÉTUDE

I. L'INTENSIFICATION DES PROCÉDÉS POUR DES RÉACTIONS RAPIDES ET EXOTHERMIQUES : ÉTAT DE L'ART

I.1. Un concept pour une usine du futur

Depuis une vingtaine d'années, le concept d'intensification des procédés vient bouleverser la chimie industrielle et proposer une réelle rupture face aux procédés industriels actuels. En effet, le secteur de la chimie a souffert et souffre encore d'une image ternie par les accidents industriels qui se sont produits au cours des dernières décennies. Parmi eux, on peut citer l'accident de Seveso du 10 juillet 1976 dû à un échauffement de réacteur ayant entraîné une réaction secondaire libérant un gaz hautement toxique sur le site industriel. En plus des dégâts humains, cet accident a entraîné la contamination du sol sur des milliers d'hectares. L'accident de Bophal du 3 Décembre 1984 est un autre exemple de catastrophe industrielle, dans lequel, l'emballement thermique d'un réacteur, dû à une réaction secondaire de l'un des réactifs avec un composé extérieur au procédé, a entraîné l'explosion de celui-ci. En outre du lourd bilan humain, il s'en est également suivi une pollution du sol et de la nappe phréatique. Enfin, le dernier accident qui reste en tête est bien sûr celui de l'explosion de l'usine AZF de Toulouse le 21 Septembre 2001 dont l'hypothèse majeure est celle de l'explosion d'un mélange de réactifs qui n'auraient pas dû être mis en contact.

La succession d'incidents industriels de ces dernières décennies ont ainsi rendu délicate l'association du terme Chimie Industrielle aux notions de sûreté et d'environnement. Un réel challenge s'est alors ouvert pour révolutionner les procédés de l'industrie chimique.

En plus de ces événements dramatiques, la notion de développement durable amène d'autant plus à repenser l'industrie chimique. En effet, ce concept, dont les termes ont été officiellement adoptés dans le monde entier suite au rapport de la commission Brundtland des Nations Unis en 1987, se définit par « un développement qui répond au besoin du présent sans compromettre la capacité des générations futures à répondre aux leurs ». Appliqué à la chimie, il donne naissance dans les années 1990 à la notion de « chimie verte » dont les 12 principes reposent sur « la conception, le développement et l'utilisation de produits chimiques et de procédés pour réduire ou éliminer l'usage ou la formation de substances dangereuses et/ou toxiques pour la santé et l'environnement ». Pour inciter les industriels à adopter ces principes, la directive européenne REACH (acronyme de Registration, Evaluation and Authorisation of CHEmicals) a été mise en œuvre en 2006. Elle pousse les industriels et chercheurs européens à réguler leur utilisation de produits chimiques et à prouver l'innocuité de ceux qu'ils mettent sur le marché.

En outre, l'industrie chimique en Europe subit depuis quelques années de plein fouet l'entrée en scène de pays émergents comme l'Inde ou la Chine entraînant une réelle compétitivité internationale. Le maintien d'une activité chimique forte doit donc passer par l'innovation à la fois dans les produits mais aussi dans les procédés.

C'est dans ce contexte alliant sécurité industrielle, préservation de l'environnement, innovation et performance qu'est né le concept d'Intensification des Procédés.

Il a tout d'abord été initié par Colin Ramshaw dans les années 1980, dont les premières recherches portaient principalement sur la réduction significative des équipements tout en maintenant leur capacité de production (Ramshaw, 1983 ; Cross et Ramswhaw, 1986). Le concept a ensuite été peu à peu étoffé et popularisé par Moulijn et Stankiewicz (Stankiewicz et Moulijn, 2002) pour aboutir à la définition suivante :

« Développement de méthodes et de dispositifs innovants qui, en comparaison avec l'existant, offrent :

- une amélioration significative de la qualité de production,
- une diminution significative du rapport taille/capacité,
- une diminution de la consommation d'énergie,
- une diminution de la production de déchets. »

L'intensification des procédés s'attache donc à concevoir de nouveaux équipements plus propres, plus sûrs et plus efficaces tout en diminuant la taille des unités en rapport avec leur volume de production, la consommation de ressources (énergie, eau, fossiles) et le coût de production. Elle s'impose donc pour la révolution de l'industrie chimique puisqu'elle nécessite une réelle transformation des usines et implique à repenser différemment les procédés.

L'intensification s'articule autour de deux axes. Un premier concerne les méthodes d'intensification qui reviennent par exemple à coupler plusieurs opérations unitaires pour aboutir à des procédés multifonctionnels, ou encore à détourner des équipements de leurs fonctions originelles. Un deuxième axe est relatif aux technologies d'intensification telles que les microtechnologies, dans lesquelles les phénomènes de transferts et de mélange sont intensifiés, ou encore aux technologies ayant recours à des matériaux innovants.

Une classification a été proposée par Stankiewicz pour résumer l'ensemble des stratégies d'intensification des procédés (cf. Figure I.1).

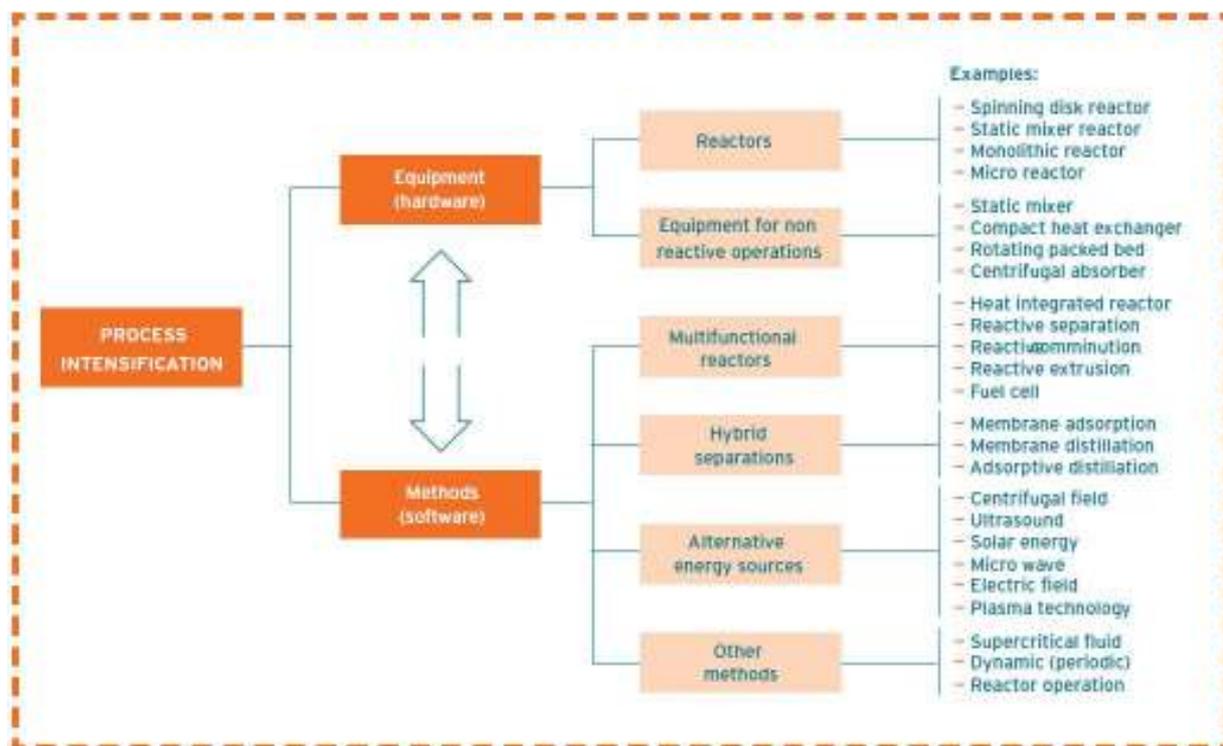


Figure I.1: Classification des différents axes de l'Intensification des Procédés, Stankiewicz et al, 2000

Une des grandes voies technologiques que sous-tend l'intensification des procédés consiste en leur miniaturisation. Elle est, dans la plupart des cas, associée à la transposition du mode batch au mode continu. La partie suivante est consacrée à développer ce concept de miniaturisation.

I.2. La miniaturisation, aspect majeur de l'intensification pour la transposition du batch au continu

I.2.1. Naissance du concept de miniaturisation

Même si, au cours des trois dernières décennies, le développement de composants miniaturisés a subi un important essor dans les domaines de l'optique, de l'électronique ou de la mécanique, la miniaturisation dans le domaine des procédés chimiques n'est quant à elle pas encore une procédure habituelle du génie des procédés. En effet la démarche naturelle dans l'étude et la conception de procédés consiste à partir de mécanismes de réactions à petite échelle (paillasse de laboratoire), puis à réaliser une extrapolation en passant par l'échelle pilote pour enfin mettre en place une installation industrielle de grande capacité (cf. Figure I.2). Cependant, étant donné l'enjeu en termes d'intensification des procédés, la miniaturisation connaît un grand essor depuis quelques années.

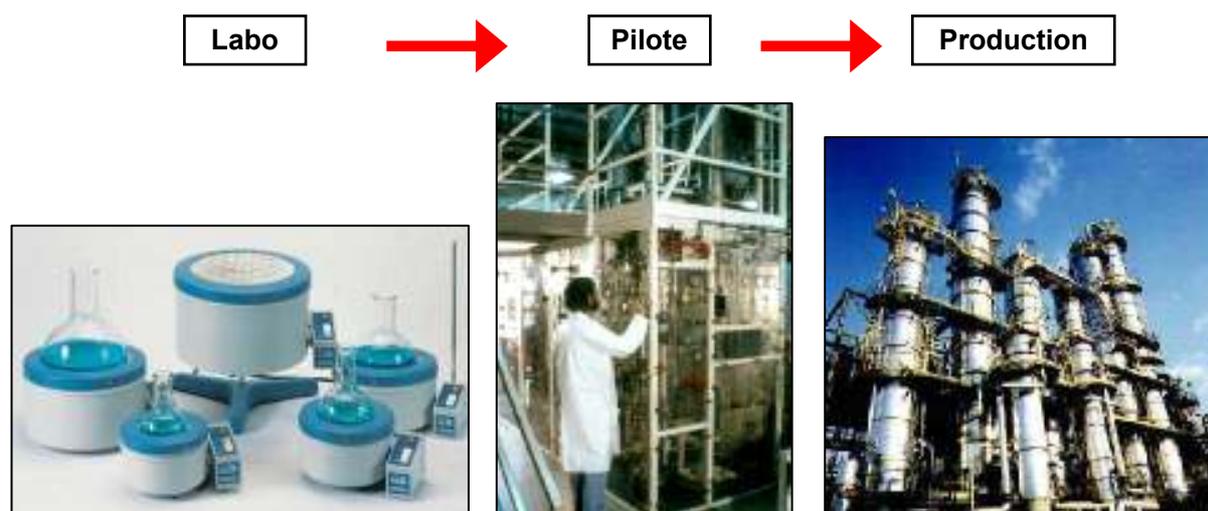


Figure I.2 : Approche « scale-up » pour la conception de procédés de production chimiques

Dans le domaine de la chimie fine ou de spécialités, la majorité des synthèses industrielles est menée avec des procédés fonctionnant en discontinu (mode batch), ceux-ci permettant de répondre à des exigences de polyvalence et de flexibilité. Ces réacteurs discontinus consistent, dans la plupart des cas, en des cuves réactionnelles où le mélange est effectué par un mobile d'agitation mécanique et l'échange thermique par une double enveloppe entourant la cuve. De manière générale, leur volume peut s'élever à des dizaines de mètres cubes, ce qui implique d'avoir une taille d'usine conséquente. Cependant, ces appareils présentent des limites certaines en termes d'échanges thermiques et de matière et plus globalement en termes de sécurité. Ils sont souvent impliqués dans les causes des accidents industriels.

Ainsi, de nombreuses synthèses sont en fait réalisées selon un mode semi batch, où l'un des réactifs est progressivement mis en contact avec les autres dans le réacteur afin d'éviter un emballement thermique (Ubrich et al., 1999). Ce mode de fonctionnement implique donc des temps de réactions très longs, ce qui peut favoriser l'apparition de réactions secondaires non désirées. De plus, il requiert souvent l'emploi d'une grande quantité de solvant jouant le rôle de tampon thermique. Une étape de séparation supplémentaire pour éliminer le solvant est donc nécessaire.

Dans certains cas, même les procédés semi-batch ne sont pas adaptés, ce qui entraîne l'impossibilité pour certaines synthèses chimiques d'être réalisées à l'échelle industrielle pour des raisons de sécurité. Il s'agit en particulier de réactions très rapides et très exothermiques qui nécessitent une excellente maîtrise du transfert thermique.

La miniaturisation des procédés vient répondre aux limites avérées des réacteurs batch et semi-batch en proposant de nouvelles microtechnologies dont une des particularités est de fonctionner en continu. L'idée n'est donc plus de passer par une approche scale-up pour extrapoler le procédé mais par une approche de « numbering up » en parallélisant ces microtechnologies (cf. Figure I.3).

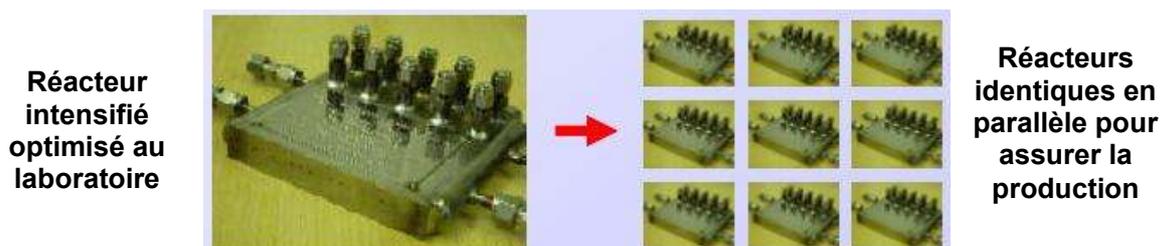


Figure I.3: Approche « numbering-up » pour la conception de procédés de production chimiques

Deux aspects majeurs de la miniaturisation des procédés concernent l'augmentation de la compacité des réacteurs, qui se traduit par une augmentation du ratio surface sur volume, et la microstructuration des procédés.

I.2.2. L'aspect réduction du ratio surface sur volume (S/V)

Le principe fondamental de la miniaturisation des appareils revient à accroître leur rapport surface d'échange sur volume, tout en maintenant leur capacité de production. Les premières conséquences majeures sont l'amélioration des transferts thermiques (grâce à une surface d'échange multipliée) et des transferts de matière (grâce à la diminution des longueurs caractéristiques de diffusion moléculaire).

Un meilleur échange de chaleur permet tout d'abord d'éviter le risque d'emballement thermique et donc d'offrir au procédé un caractère beaucoup plus sûr. Ensuite, l'intensification des transferts thermiques va permettre de s'affranchir de l'utilisation de solvant pour absorber l'exothermie d'une réaction. Cela est très intéressant d'un point de vue environnemental (réduction des déchets) et d'un point de vue du coût de la production puisque l'on peut ainsi éviter les étapes de séparation nécessaires à l'évacuation du solvant. En outre, la présence de points chauds dans un réacteur est souvent à l'origine de la dégradation de réactifs ou catalyseurs, les rendant ainsi moins efficaces mais également de l'apparition de réactions secondaires non désirées. En plus, pour pallier à cela, il est souvent nécessaire d'ajouter un réactif en excès, ce qui va à l'encontre de l'économie d'atomes et de l'aspect réduction de déchets qui sont quelques uns des principes de la chimie verte. Une bonne maîtrise de l'exothermie d'une réaction permet également de diminuer le risque de points chauds. L'impact est très intéressant sur le plan de la qualité du procédé.

L'amélioration des capacités de transfert de matière va quant à elle provoquer des temps de mélange beaucoup plus courts que dans un procédé normal, et cela malgré le caractère laminaire de l'écoulement. Le temps de contact entre les réactifs peut alors être mieux maîtrisé. Les réactions de type consécutives-compétitives ou parallèles vont ainsi voir leur sélectivité augmenter. Encore une fois, cette augmentation de performances a un impact positif sur la qualité du procédé.

I.2.3. L'aspect microstructuration

Les petites dimensions (des canaux) issues de la miniaturisation des procédés imposent un écoulement laminaire au sein des réacteurs et conduisent à de faibles temps de

séjour. Ce sont donc les diffusions moléculaire et thermique qui contrôlent le mélange et les échanges de chaleur.

C'est pourquoi la miniaturisation passe aussi par le développement de microstructures du type éléments statiques ou dynamiques de taille milli ou micrométrique à placer à l'intérieur des équipements afin d'augmenter les phénomènes de convection, voire de micromélange.

Parmi les problématiques auxquelles l'intensification des procédés, par l'intermédiaire de la miniaturisation, tente de répondre, nous pouvons en citer trois que l'on retrouve de manière récurrente, en particulier lorsqu'il s'agit de traiter des réactions fortement exothermiques et quasi instantanées : la question du mélange, la question du transfert thermique et la question du temps de séjour. Nous nous attachons, dans la partie suivante, à décrire ces problématiques et à expliquer les phénomènes physiques mis en jeu.

I.3. Les problématiques récurrentes auxquelles l'intensification des procédés doit faire face

I.3.1. Problématique de mélange

Le modèle de mélange idéal pour des réacteurs batch est celui du mélange réalisé par un réacteur parfaitement agité (RPA). Cependant, le mélange au sein des technologies batch industrielles atteint difficilement celui du RPA. Cela peut souvent engendrer des problèmes de sécurité mais aussi de qualité du procédé. Tout d'abord, un mauvais mélange est à l'origine d'une hétérogénéité de concentrations dans le réacteur qui peut être responsable de points chauds susceptibles de provoquer des emballements thermiques. Ensuite, un mauvais mélange vient limiter une réaction chimique par le ralentissement des transferts de matière au sein des fluides réactionnels. L'impact se ressent encore plus dans le cas de réactions quasi-instantanées.

La technique usuelle pour intensifier le mélange au sein des procédés miniaturisés repose sur la génération d'instabilités au sein de l'écoulement laminaire. Elles peuvent être créées dans un canal par sa micro-structuration, par l'insertion d'éléments statiques tels que des ailettes (Habchi et al, 2010 ; Mohand Kaci et al, 2010) ou par la présence de coudes (Anxionnaz, 2009). La création de tourbillons (ou vortex) longitudinalement ou transversalement à l'écoulement permet d'améliorer significativement le transfert en combinant les mécanismes principaux d'intensification à savoir le développement de couches turbulentes tridimensionnelles, la réduction de l'épaisseur de la sous-couche laminaire près de la paroi et l'intensification de la vorticité. Ainsi, ces instabilités permettent également d'obtenir des écoulements de type piston dans des réacteurs fonctionnant initialement en régime laminaire.

Le problème de mélange est d'autant plus accentué dans le cas de réactions visqueuses ou progressivement visqueuses. Le choix de la technologie à adopter pour ces réactions demande une attention particulière puisqu'elle devra répondre à une exigence de mélange tout en générant des pertes de charges acceptables.

I.3.2. Problèmes thermiques

En 2005, l'INERIS (Institut National de l'Environnement Industriel et des risques) constate dans un rapport d'étude sur la sécurité des procédés chimiques que 27 % des accidents de l'industrie chimique sont dus à des explosions liées à des emballages thermiques. Les origines d'un emballage thermique sont principalement la création de points chauds lorsque le mélange est mauvais ou la forte exothermie d'une réaction qui ne peut être maîtrisée.

La sécurité industrielle repose donc sur la nécessité d'une maîtrise parfaite de la température réactionnelle.

Le coefficient d'échange de chaleur local entre un fluide et la paroi d'un réacteur, h , est défini selon la formule suivante :

$$h = \frac{Nu \cdot \lambda}{d} \quad (\text{I-1})$$

Avec Nu le nombre de Nusselt,

λ , la conductivité thermique du fluide ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$),

d , la dimension caractéristique de la canalisation (m) (généralement équivalent au diamètre hydraulique du canal)

L'intensification des échanges thermiques se traduit par une augmentation du coefficient h et la miniaturisation revient à réduire la dimension caractéristique d .

L'autre solution, que l'on retrouve également dans l'intensification des transferts de matière, est de générer des turbulences au sein de l'écoulement laminaire par l'intégration d'éléments dans les réacteurs (Mohand Kaci et al, 2010). La résistance au transfert de chaleur entre un fluide et une surface, dont la température est contrôlée, est bien plus accentuée en régime laminaire qu'en turbulent. La couche limite peut devenir stagnante et freiner le transfert thermique, diminuant ainsi le coefficient global d'échange de chaleur. L'intensification peut être réalisée notamment en induisant des redistributions de fluides perpendiculairement à leur écoulement principal. Cela permet de réduire la couche limite thermique, voire d'induire sa rupture et donc d'homogénéiser le gradient de température au sein du fluide (Li et al, 1996).

Dans le cas de fluides visqueux, l'intensification des transferts de chaleur est encore plus délicate étant donné que l'épaisseur de la couche limite est augmentée par la viscosité.

I.3.3. Temps de séjour

Certaines réactions chimiques réalisées en batch nécessitent des temps de séjour longs pour pouvoir atteindre des conversions totales. Cela provoque parfois l'amorçage de réactions parasites. En raison de leurs dimensions réduites à l'échelle milli ou micrométrique et de leur mode de fonctionnement en continu, les technologies miniaturisées proposent naturellement des temps de séjour assez faibles par rapport aux réacteurs batch, allant de quelques millisecondes à quelques dizaines de minutes. En contre partie, l'amélioration des capacités de mélange et de transferts de matière au sein de ces équipements permet de diminuer significativement le temps de séjour nécessaire à une réaction. Cependant, il est parfois nécessaire de coupler la technologie miniaturisée choisie à un réacteur de type « réacteur à

cuve agitée en continu, (CSTR) » afin d'apporter le temps de séjour nécessaire pour achever la réaction. L'inconvénient de cette technologie est que toutes les particules de fluides entrant dans le réacteur n'ont pas le même temps de séjour. Afin de rester dans le cas d'un écoulement piston, d'autres technologies peuvent être utilisées pour apporter du temps de séjour. Il peut s'agir par exemple de réacteurs tubulaires continus ou encore de simples échangeurs à plaques.

Les réactions très rapides et exothermiques sont inévitablement concernées par ces problématiques. Les technologies issues de la miniaturisation des procédés viennent y répondre de manière remarquable. Elles permettent ainsi d'envisager la transposition en continu de telles réactions, tout en assurant des procédés sûrs, respectueux de l'environnement et sobres du point de vue énergétique.

II. LES TECHNOLOGIES INTENSIFIÉES RÉPONDANT AUX PROBLÉMATIQUES DES RÉACTIONS RAPIDES ET EXOTHERMIQUES

II.1. Classification et comparaisons des technologies

Au sein de ce que l'on appelle communément microtechnologies, on distingue en fait plusieurs échelles : l'échelle millimétrique (taille caractéristique des canaux de 1 à quelques millimètres) et l'échelle micrométrique (taille caractéristique des canaux de quelques μm à quelques centaines de μm). Selon l'application visée, le choix se portera plutôt sur l'une ou l'autre échelle. Par exemple, l'échelle micro permettra d'accéder à des données sur la réaction à très faibles temps de séjour et dans des conditions très proches de la chimie moléculaire. L'intérêt est de pouvoir obtenir des données cinétiques exactes car réalisées dans des conditions idéales, c'est-à-dire limitées par aucun problème de transfert. En revanche, malgré le principe du « numbering-up » visant à multiplier le nombre de micro-réacteurs agencés en parallèle, ces microtechnologies autorisent difficilement une production à l'échelle industrielle. Dans ce cas, on préfère l'échelle millimétriques (voire centimétrique) à l'échelle micro.

Le choix des microtechnologies à adopter dépend également des problématiques que soulèvent les réactions étudiées. Ce sont donc leurs performances (thermiques et de mélange) qui permettent de les discriminer.

Lors d'un consortium du BRITEST, P. Sharratt (2003) de l'université de Manchester a proposé une classification des technologies issues de la miniaturisation des procédés selon leurs performances en termes d'intensification des transferts thermiques et des transferts de matière (cf. Figure I.4). D'après ce diagramme, les technologies envisageables pour le cas des réactions rapides et fortement exothermiques, seraient donc le « Spinning disc reactor », les mélangeurs statiques (« Static mixer ») et les réacteurs échangeurs compacts (« milli and micro heat-exchanger reactor »).

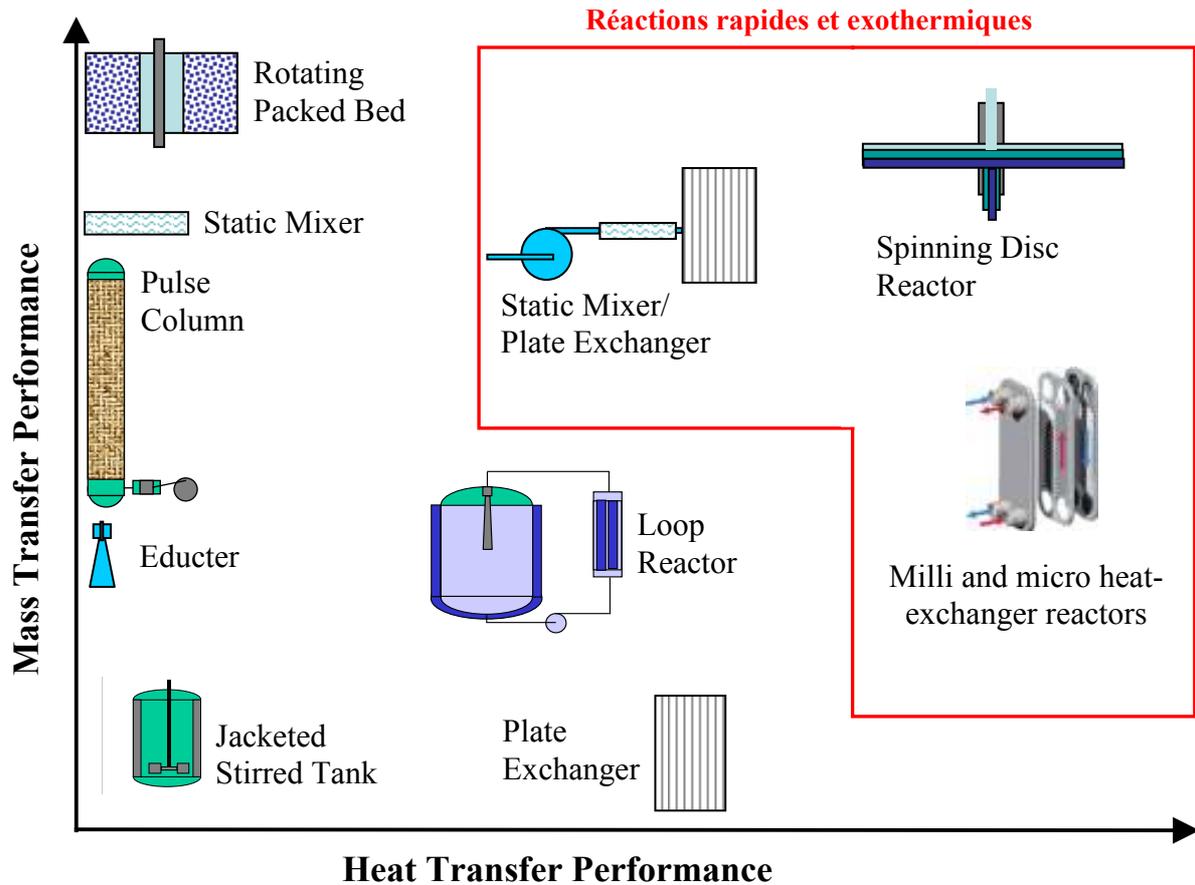


Figure I.4 : Classification des microtechnologies en fonction de leur performance thermique et de mélange, (Sharratt, 2003)

II.2. Les mélangeurs statiques

Les mélangeurs statiques sont composés d'un ensemble d'éléments structurés immobilisés en série à l'intérieur d'un corps tubulaire. Ils peuvent être placés dans une canalisation, une colonne ou un réacteur et sont alimentés en fluides grâce à un système de pompes. Ces inserts, à la géométrie bien particulière, ont l'avantage d'offrir un excellent mélange grâce à leur principe de division et de redistribution des fluides perpendiculairement à leur écoulement sans avoir recours à une énergie extérieure.

Les mélangeurs statiques sont donc des équipements moins consommateurs d'énergie qu'un agitateur conventionnel et nécessitent moins de maintenance étant donnée l'impossibilité des éléments à se déplacer dans le tube.

De nombreux mélangeurs statiques sont commercialisés de nos jours. Ils se distinguent par la géométrie de leurs éléments (hélicoïdale, à pales, lames en forme de V ou X, cf. Figure I.5) et peuvent être classés en quatre groupes, selon le type d'applications qu'ils proposent (Thakur et al., 2003) :

- 1) Mélange de fluides miscibles
- 2) Génération d'interface entre deux phases non miscibles
- 3) Transfert et homogénéisation thermique
- 4) Dispersion axiale

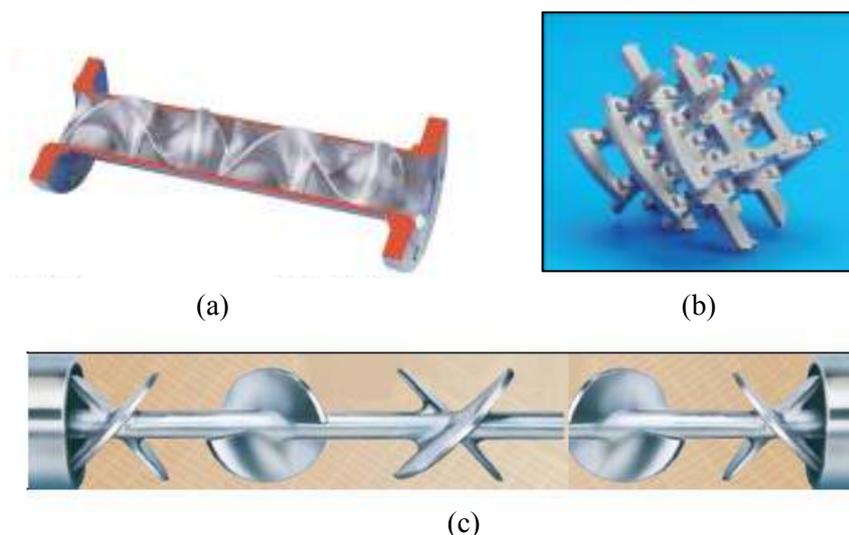


Figure I.5: Exemple de design de mélangeurs statiques : (a) Kenics (Chemineer), (b) SMX plus (Sulzer), (c) « Low Pressure Drop » static mixer (Charles Ross & Son)

Dans le cas de réactions rapides et exothermiques, le mélange et le transfert thermique étant primordiaux, ce sont essentiellement les catégories 1 et 2 qui sont concernées. Parmi les technologies regroupées dans ces catégories, nous allons présenter les mélangeurs SMX et SMXL ainsi que les mélangeurs SMR.

II.2.1. Les mélangeurs SMX

Ces mélangeurs consistent en un réseau de lamelles croisées en acier inoxydable, Inox 316 (Figure I.5.b) présentant un angle de 45° par rapport à l'axe du tube. Le nombre de lamelles par unité est compris entre 3 et 9 selon le type de SMX. Leur épaisseur peut également varier selon le modèle. Cependant, le ratio L/D représentant le rapport entre la longueur et le diamètre d'un élément est gardé constant à 1. Ces propriétés vont ainsi jouer sur l'efficacité des transferts et sur la perte de charge induite par l'élément.

En plus de générer des successions de divisions et redistributions radiales à l'écoulement favorable au mélange, les éléments des SMX sont disposés alternativement dans un sens puis dans l'autre avec une rotation de 90° (cf. Figure I.6). Visser et al. (1999) ont montré que cela permet d'accroître le phénomène et donc d'avoir une homogénéisation plus rapide des concentrations. Cela se traduit par un temps de mélange réduit à quelques millisecondes. Il a également montré que l'écoulement au sein des mélangeurs peut ainsi être considéré comme proche du comportement piston idéal.

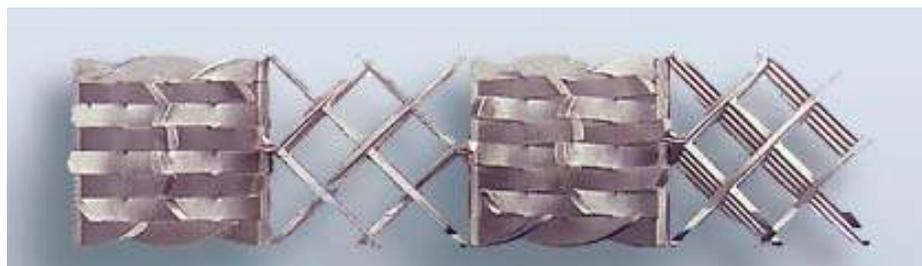


Figure I.6: Assemblage d'éléments SMX alternativement inversés à 90° .

Ce phénomène de division et recombinaison radiale des fluides permet également d'intensifier le transfert thermique au sein des SMX. Li et al., (1996) montrent que le coefficient global d'échange thermique est multiplié par 5 dans un SMX par rapport à un tube vide. L'augmentation des capacités d'échange thermique est également due au ratio surface/volume très élevé généré par le design des mélangeurs SMX.

II.2.2. Les mélangeurs SMXL

Il est aussi possible d'exploiter les capacités des SMX en les introduisant au sein d'un tube caloporteur pour constituer alors de véritables réacteurs-échangeurs. C'est le principe des mélangeurs SMXL. Ils sont soit utilisés sous la forme d'un monotube, pour le cas de faibles débits, soit sous la forme de multitubes, où le débit, plus important, est divisé en plusieurs flux au travers des tubes (cf. Figure I.7).

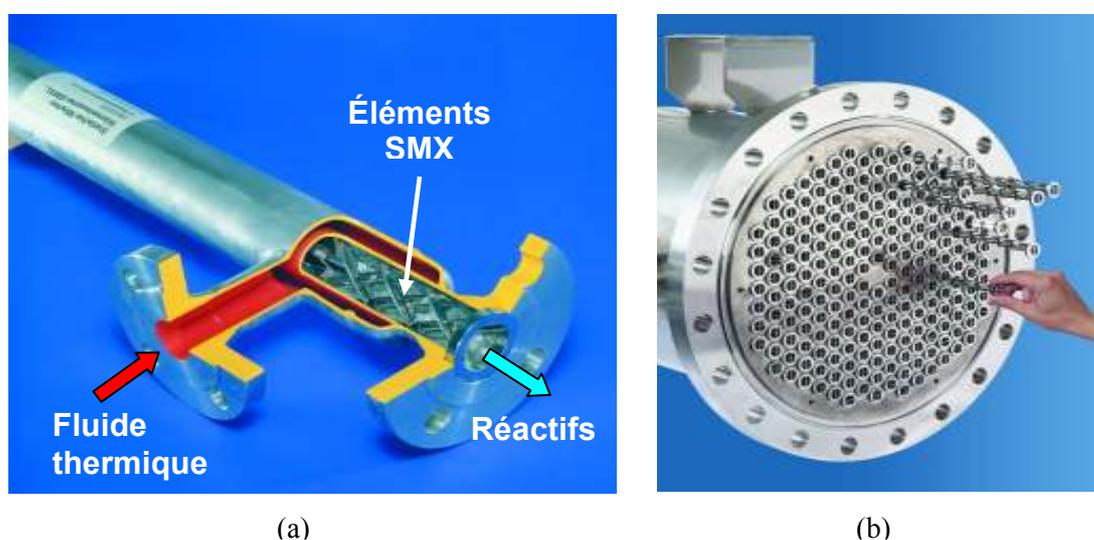


Figure I.7 : Le mélangeur statique SMXL: (a) SMXL monotube, (b) SMXL multitubes

II.2.3. Les mélangeurs SMR

Enfin, l'échange thermique peut également avoir lieu en interne. Les éléments statiques, dont la géométrie se base sur celle des SMX, jouent à la fois le rôle de mélangeurs mais aussi d'échangeurs thermiques puisqu'ils sont traversés de l'intérieur par un fluide caloporteur. Le fluide procédé circule lui à l'extérieur de ces éléments en X. C'est sur ce concept que reposent les mélangeurs statiques SMR (cf. Figure I.8). Ils sont ainsi de parfaits réacteurs-échangeurs adaptés aux réactions rapides, fortement exothermiques mais aussi aux réactions dont la viscosité croît au cours de leur avancement. Leur taille est généralement plus importante que celle des autres SMX.

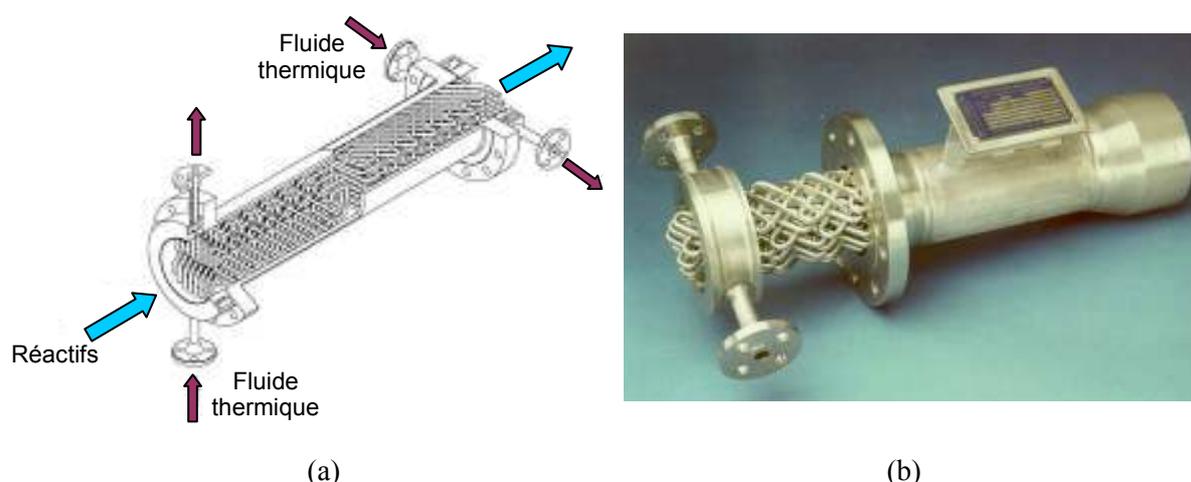


Figure I.8: Le mélangeur statique SMR: (a) Coupe schématique de l'intérieur, (b) photographie du SMR

La polymérisation en masse du polystyrène est un des exemples d'exploitation du SMR le plus connu. Ce procédé consiste en plusieurs réacteurs tubulaires mis en série et dont le premier est une boucle de recirculation dans lequel sont introduits des éléments de SMR (Tien et al, 1985). Ce procédé arrive à maîtriser avec succès l'exothermie que dégage la réaction de polymérisation.

Au final, les mélangeurs statiques de type SMX sont des technologies bien adaptées au passage de réactions visqueuses en régime laminaire par leur efficacité de mélange mais aussi aux réactions très exothermiques pour leur capacité à échanger la chaleur. Cependant leur utilisation peut être limitée par les problèmes de pertes de charges et d'encrassement au sein des éléments.

II.3. Le Spinning Disk Reactor (SDR)

Le Spinning Disk Reactor est un système dans lequel un disque thermostaté en rotation vient propulser un flux de réactifs injecté par le dessus, le long de l'axe de rotation. Le principe est basé sur l'utilisation de la force centrifuge pour générer des films de réactifs de très faible épaisseur (cf. Figure I.9).

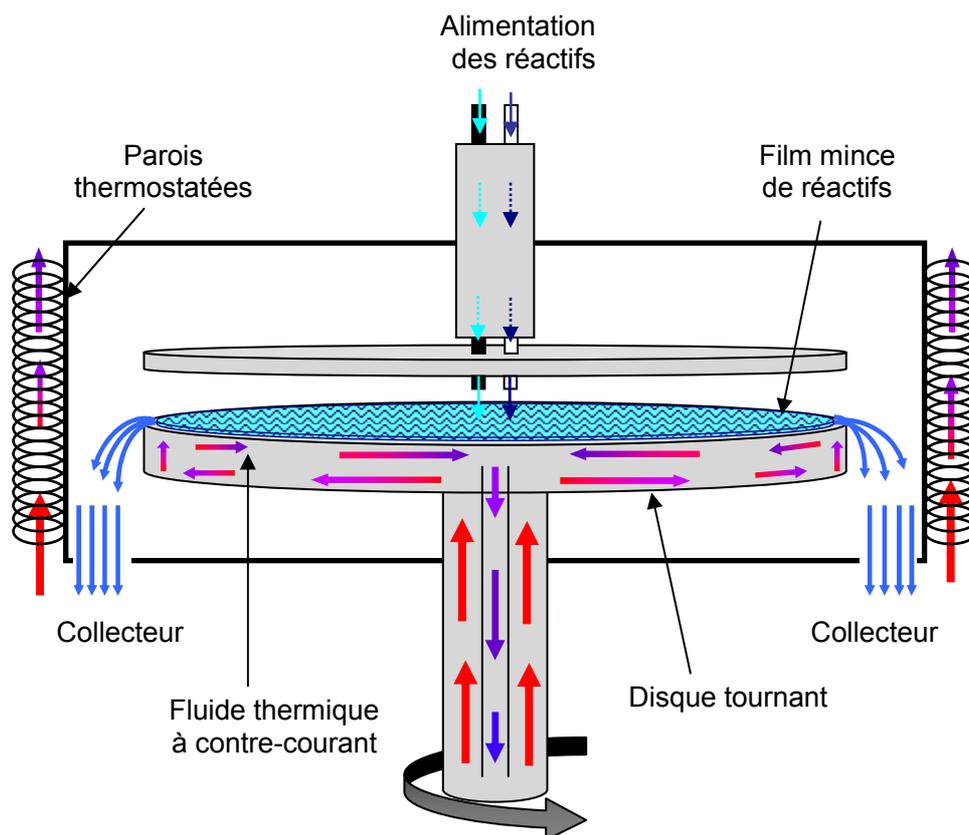


Figure I.9 : Schéma de principe du Spinning Disk Reactor

Détaillons le fonctionnement du SDR. Celui-ci est mis en rotation à l'aide d'un moteur électrique ou à air comprimé. Les réactifs sont alimentés au centre du disque à l'aide d'un système de pompe. Ils sont alors expulsés vers l'extérieur par la seule force centrifuge, générant un film mince d'une épaisseur pouvant descendre jusqu'à quelques dizaines de micromètres. Le fort cisaillement du flux induit par la vitesse de rotation va créer des ondulations au sein du film. Celui-ci retombe ensuite contre la paroi pour être collecté sur le côté du dispositif. Le disque ainsi que les parois du système sont maintenus en température par un fluide caloporteur qui les traverse.

L'infime épaisseur du film entraîne une réduction significative des longueurs de diffusion moléculaire et thermique, ce qui a pour conséquence d'intensifier considérablement les transferts de masse et de chaleur.

L'efficacité des transferts (Boodhoo et Al-Hengari, 2012) varie selon la vitesse de rotation (entre 100 et 6000 $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$), le débit d'alimentation (entre 1 et 15 $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$), le ratio des débits. L'étude de la distribution du temps de séjour pour les fortes valeurs de ces paramètres a démontré le rapprochement vers un caractère piston du SDR (Mohammadi et Boodhoo, 2012).

De plus, la surface du disque peut-être lisse ou striée par des canaux gravés afin d'accroître les turbulences au sein du film (cf. Figure I.10). Mohammadi et Boodhoo (2012) ont montré que les distributions de temps de séjour des SDR à surfaces striées étaient plus proches de celles d'un écoulement piston que celles des surfaces lisses. En effet, la présence de canaux induit des vortex dans le film qui vont avoir tendance à améliorer le mélange transversal et à homogénéiser plus rapidement les gradients de vitesse.

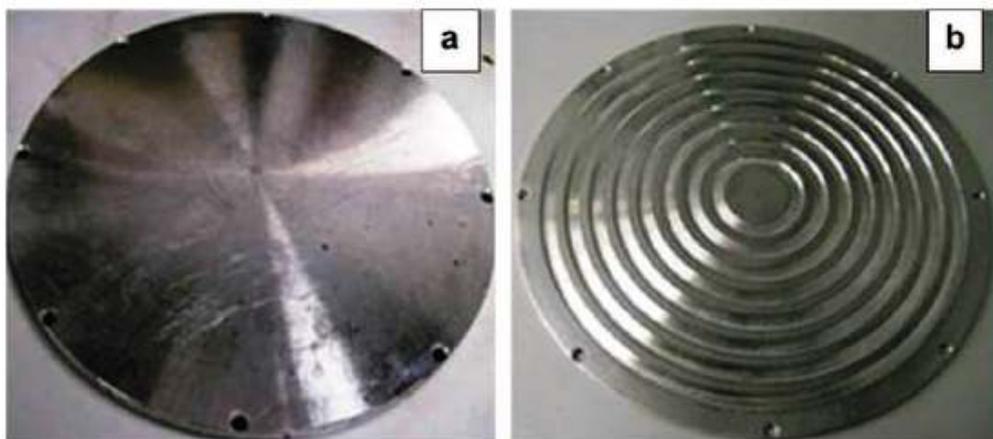


Figure I.10: Type de surface du SDR : (a) : lisse, (b) : striée (Mohammadi et Boodhoo, 2012)

Enfin, le diamètre du disque d'un SDR peut varier entre 0,06 m et 1 m. Il va conditionner le temps de séjour du réacteur qui se situe en moyenne autour de quelques secondes. Cela met alors en exergue l'un des principaux inconvénients du SDR : plus l'application visée requiert du temps de séjour, plus le diamètre du disque devra être grand. Cela pose évidemment un problème de taille d'équipement mais aussi de sécurité puisque de tels appareils rotatifs à grande échelle peuvent faire des dégâts importants en cas de dysfonctionnement. Pour ces raisons les industriels restent encore réticents à adopter ce type de système à grande échelle. L'utilisation du SDR sera donc limitée aux études de réactions aux faibles temps de séjour.

La technologie du SDR pu être utilisée dans le domaine de la polymérisation en continu (Boodhoo et Jachuck ; 1999 et 2000 ; Vicevic et al, 2008). Ces réactions sont souvent soumises aux problèmes de fortes exothermie et de limitation par transfert de masse due à une viscosité réactionnelle croissante. L'utilisation de réacteurs SDR permet de les synthétiser dans des conditions plus sûres et beaucoup plus efficaces en termes de conversion. Lors de son étude sur la cinétique de réaction de polymérisation du styrène, Vicevic et al. (2008) a démontré que l'utilisation du SDR permettait d'augmenter les vitesses des différentes étapes de la réaction par rapport à un réacteur batch classique. En particulier, l'efficacité de l'étape d'initiation du monomère, qui est souvent limitante, a pu être multipliée par 2,5.

Enfin le SDR peut traiter aussi bien des synthèses en phase homogène qu'en phase hétérogène liquide/liquide, gaz/liquide ou solide/liquide.

II.4. Les réacteurs échangeurs compacts

II.4.1. Présentation

La dernière catégorie de technologies intensifiées que nous présentons, et probablement la plus conséquente, concerne les réacteurs échangeurs compacts.

Le concept de ces équipements est à l'origine issu de celui des échangeurs de chaleur à plaques dans lesquels l'échange thermique entre deux fluides s'effectue au travers de la paroi des plaques. Les fonctions habituelles de ces échangeurs ont été détournées en concevant des plaques particulièrement adaptées pour supporter des réactions chimiques.

Ainsi un réacteur échangeur va se composer d'une alternance de plaques dites « procédé » au sein desquelles les flux de réactifs circulent et se rencontrent pour réagir et de plaques dites « utilité » parcourues par un fluide caloporteur externe (cf. Figure I.11). L'assemblage des plaques entre elles s'effectue soit grâce à des joints, soit par soudure, soit par des techniques de brasage. L'avantage de cette dernière technique réside dans l'augmentation de la tenue en pression du réacteur. En revanche, cette technique rend les plaques non démontables, ce qui peut être un inconvénient dans le cas de réactions très encrassantes, nécessitant un lavage particulier.

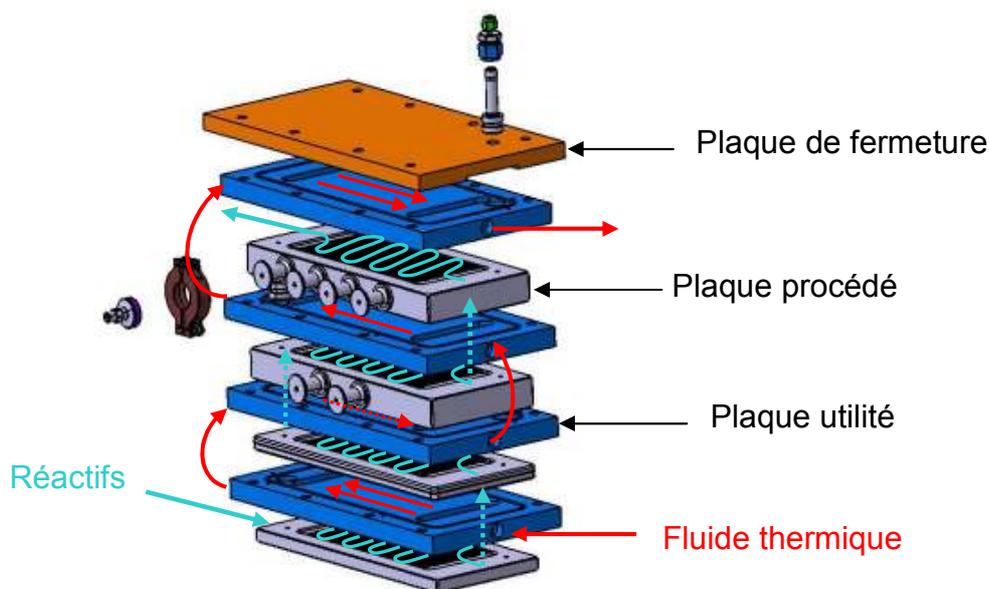


Figure I.11: Schéma de principe d'un réacteur échangeur compacte

La particularité du design des différentes plaques procédé et utilité des réacteurs échangeurs compacts leur confère d'excellentes propriétés de transfert thermique et de matière. Ce design est principalement constitué de canaux gravés dans les plaques et dont le diamètre hydraulique peut varier entre 0,5 mm et quelques millimètres. L'influence de la géométrie de ces canaux sur les performances des réacteurs-échangeurs compacts a fait l'objet des travaux de thèses de Zoé Anxionnaz (Anxionnaz, 2009). Les résultats obtenus seront discutés plus loin. Afin de générer de la turbulence au sein des fluides des plaques procédés, une plaque peut également être structurée par des inserts, tels que des ailettes ou des mousses métalliques, au lieu d'être gravée par des canaux (Ferouillat et al., 2006 ; Abanna-Bennani, 2008).

Le matériau des plaques joue également un rôle déterminant dans l'efficacité du transfert thermique. Parmi les matériaux les plus couramment exploités pour le design des plaques des réacteurs-échangeurs compacts, nous pouvons citer l'acier inoxydable (Inox), le verre, l'aluminium et le Carbure de Silicium (SiC). Ces matériaux peuvent également être couplés entre eux pour aboutir à des réacteurs dont les plaques procédés et utilités ne sont pas nécessairement faites du même matériau (Despènes et al., 2012).

De nombreuses études sur ces réacteurs échangeurs ont déjà été répertoriées dans la littérature et ont en particulier fait l'objet de travaux au sein du laboratoire (Anxionnaz et al, 2008). Des méthodologies ont ainsi été développées pour permettre de caractériser ces

réacteurs et de les classer en fonction de leurs différentes performances (Stankiewicz et Moulijn, 2003).

II.4.2. Intensification du transfert de matière et écoulement dans les réacteurs-échangeurs compacts

L'intensification des transferts de matière dans les réacteurs-échangeurs compacts est essentiellement réalisée grâce aux perturbations et instabilités générées par le design spécifique des canaux des plaques procédé. Elles jouent également un rôle important sur le comportement piston de l'écoulement dans les appareils. La méthodologie adoptée pour caractériser cet écoulement est la détermination des distributions de temps de séjour (DTS), (Villiermaux, 1996).

Lors de son étude de l'influence de la géométrie des canaux sur les performances des réacteurs échangeurs compacts, Anxionnaz (2009) a caractérisé les DTS de prototypes basés sur le réacteur Deanhex. Ce réacteur, développé à l'issue d'une collaboration entre le CEA et le Laboratoire de Génie chimique, est constitué de plaques possédant des canaux composés d'une succession de coudes.

Plusieurs prototypes, à largeur et épaisseur du canal variables, ont été étudiés. Anxionnaz a démontré le caractère piston pour chacune de ces géométries et a surtout mis en évidence l'importance du nombre adimensionnel de Dean sur les performances hydrodynamiques des réacteurs. Ce nombre a été introduit pour permettre de caractériser le degré d'intensité des boucles de recirculations secondaires créées par les courbures des canaux. Ces phénomènes de recirculation permettent d'accélérer l'homogénéisation radiale des champs de vitesse de l'écoulement et contribuent ainsi à l'établissement d'un écoulement piston. Anxionnaz montre que, malgré une variation de géométrie des canaux, tant que le nombre de Dean reste constant, l'allure des DTS est conservée. Ce résultat marquant est très intéressant pour les procédures d'extrapolation de ce type de réacteurs.

II.4.3. Intensification du transfert thermique dans les réacteurs-échangeurs compacts

L'intensification des phénomènes thermiques est primordiale pour traiter des réactions exothermiques. Tout comme pour l'intensification des transferts de matière, le design des canaux, pour lesquels le ratio S/V est très élevé (environ $2000 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$) est à l'origine de l'intensification des transferts thermiques dans les réacteurs-échangeurs compacts. La présence de vortex de Dean liée aux courbures des canaux permet également d'améliorer les performances thermiques en homogénéisant radialement les champs de température.

L'utilisation de matériau très conducteur pour la fabrication des plaques (comme le Carbure de Silicium ou l'Aluminium) va également faciliter les échanges de chaleur entre le fluide réactionnel et la paroi.

La caractérisation du transfert thermique passe par l'étude du coefficient global d'échange thermique U . Il est courant de s'intéresser au coefficient d'intensification UA/V , plutôt qu'au coefficient U pour prendre en compte la compacité des réacteurs, A étant l'aire d'échange et V , le volume de fluide procédé échangeant avec la paroi du réacteur.

Grâce à cette méthodologie, une classification a été proposée pour comparer plusieurs réacteur-échangeurs en fonction de leurs performances thermiques.

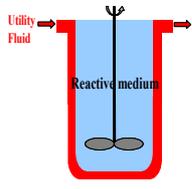
Prototype	Réacteur échangeur SiC/SiC	Réacteur échangeur SiC/Inox	Réacteur échangeur ShimTec (Chart)	Corning® advanced-flow™ glass reactor	Réacteur échangeur tubulaire	Réacteur batch
Références	Despènes et al, 2011	Despènes et al, 2011	Anxionnaz et al., 2010	Barthe & al., 2008		
Description						
Compacité de l'appareil (S/V) (m ² .m ⁻³)	2000	2000	2000	2750	400	2,5
Facteur d'intensification UA/V (kW.m ⁻³ .K ⁻¹)	10000	6000	2500	1650	200	1

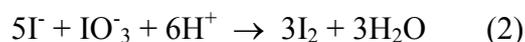
Tableau I.1 : Comparaison de performances thermiques de réacteurs échangeurs

Cette classification a été enrichie par l'étude réalisée par Despènes et al. (2012) sur plusieurs prototypes de réacteurs inspirés du Deanhex et conçus dans des matériaux différents. Ainsi, Despènes a comparé les performances de réacteurs entièrement en Carbone de Silicium, entièrement en Inox, en SiC côté procédé et Inox côté utilité et en SiC côté procédé et Aluminium côté utilité, qui, lui, a été caractérisé au cours des travaux de thèse présentés dans ce manuscrit. Les résultats obtenus ont mis en évidence l'excellente capacité d'échange thermique du SiC.

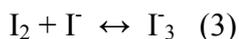
II.4.4. Intensification du mélange dans les réacteurs-échangeurs compacts

La mise en contact des fluides au sein des réacteurs-échangeurs peut être réalisée de différentes façons. Il peut s'agir d'une mise en contact par un mélangeur en T. C'est le cas du réacteur Deanhex et de ses dérivés en différents matériaux et du réacteur SchimTec. Le mélange de réactif peut également être effectué par des canaux millistructurés par des éléments tels que des mélangeurs en cœur que l'on retrouve exclusivement dans les réacteurs Corning. Tout comme pour la caractérisation du transfert de matière et de chaleur, il existe des méthodes pour caractériser l'efficacité du mélange d'un réacteur-échangeur, notamment en termes de micro-mélange.

Une technique standard et couramment utilisée pour la caractérisation du micro-mélange est celle du test de Villermaux/Dushman (Guichardon et Falk, 2000). Le principe repose sur la mise en œuvre des deux réactions parallèles suivantes:



L'iodure I₂ réagit instantanément avec l'iodure I⁻ pour former les ions triiodures I₃⁻ selon le schéma suivant :



La réaction 2 se fait de manière très rapide mais pas aussi rapidement que la réaction 1 qui, elle, est instantanée. Si le mélange est parfait, la réaction 2 ne devrait pas avoir lieu.

S'il n'est pas parfait, alors sera possible d'observer l'apparition de l'iodure I_2 (coloré) dans le milieu ainsi que des ions triiodures par spectrophotométrie.

Ainsi, en fonction de la quantité d'iodure formée (déduit de la somme des iodures restants avec les ions triiodures), il sera possible de calculer un indice de ségrégation caractéristique de la qualité du mélange.

Grâce à cette technique de caractérisation, il est possible de classer les réacteurs-échangeurs en termes de performances de mélange, de la même manière que cela a été fait pour le transfert thermique ou pour l'ensemble des technologies miniaturisées.

Cependant, dans le cas de réactions où le mélange des réactifs est un point crucial (réaction instantanées ou très rapides et sensibles au micromélange), il est également possible d'associer aux réacteurs-échangeurs des appareils microstructurés (ou micromélangeur) spécialement dédiés au mélange. Les performances de mélange des réacteurs-échangeurs vont donc dépendre du micromélangeur qui lui est associé.

Nous présentons une classification de ces micromélangeurs qui a été proposée par Falk et Commenge, la caractérisation utilisée étant celle du test de Villermaux/Dushman (cf. Figure I.12). Elle représente le temps caractéristique de mélange en fonction du nombre de Reynolds.

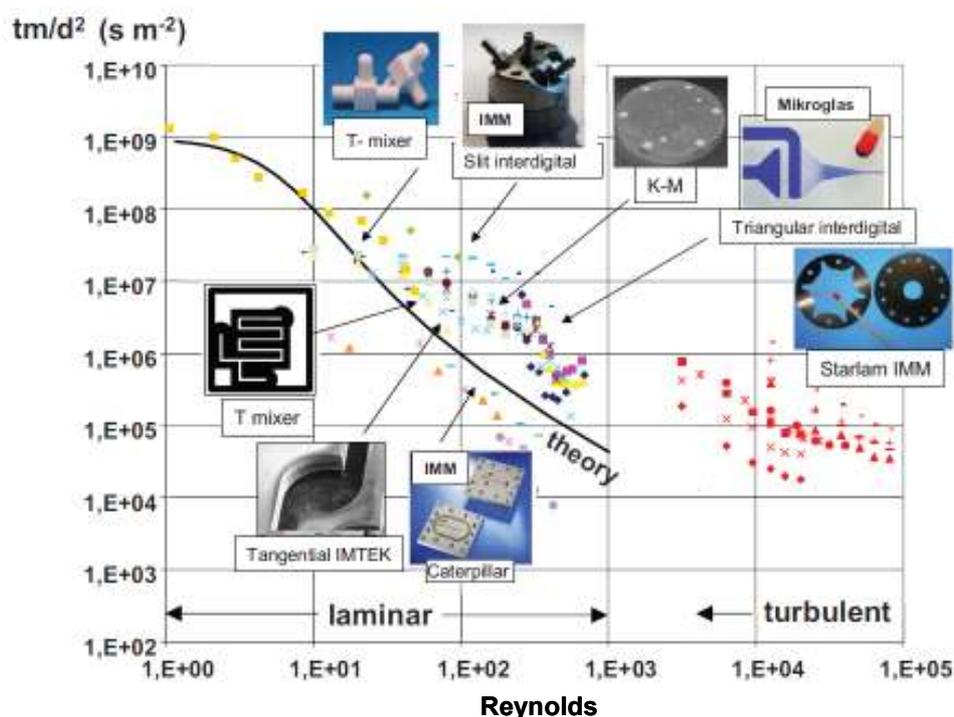


Figure I.12: Comparaison des performances de mélange de différents types de micromélangeurs, (Falk et Commenge, 2010)

Les techniques de mélange dans ces microstructures sont variées. Elles sont soit basées sur le principe de diffusion moléculaire, soit sur le principe d'advection chaotique. Elles vont d'une simple mise en contact des réactifs par des éléments en T ou Y (que l'on

retrouve dans certains réacteurs-échangeurs) jusqu'aux mélanges par cisaillement des flux dans des micromélangeurs microstructurés (IMM).

Ces technologies permettent d'atteindre des temps caractéristiques de mélange de l'ordre de la milliseconde et peuvent servir au pré-mélange des réactifs en amont des réacteurs échangeurs.

II.4.5. Les avantages des réacteurs échangeurs compacts

Grâce à leur échelle millimétrique, les réacteurs-échangeurs compacts permettent de travailler avec de faibles volumes de réactifs et donc de réduire les en-cours. Cela est très avantageux d'un point de vue sécurité puisqu'en cas d'emballement, peu de matière sera mise en jeu. L'opérateur est également moins en contact avec des substances potentiellement dangereuses.

Ensuite, ces réacteurs peuvent résister à de fortes pressions et températures, notamment grâce à leur technique de fabrication et à leur matériau. Encore une fois, il en va de la sécurité de l'opérateur et de son environnement.

Par leurs excellentes performances de transfert, il sera possible de s'affranchir de l'utilisation de solvant et de travailler avec des réactifs en milieu plus concentré. Ces derniers seront également moins soumis au risque de dégradation due au stress thermique donc ne devront pas obligatoirement être en condition d'excès (c'est en particulier le cas des catalyseurs sensibles), limitant ainsi le rejet de déchets et les étapes de séparation. Ces aspects environnementaux rendent bien compte du caractère « durable » de ce genre de procédé.

Enfin, l'efficacité de ce type d'équipement permet de réduire les coûts énergétiques du procédé dans lequel ils sont impliqués (réduction du nombre d'étapes de séparation, diminution des temps caractéristiques de fonctionnement des appareils, réduction d'apport d'énergie externe pour améliorer les transferts) et par conséquent les coûts globaux de production.

Si la littérature est riche en exemples de synthèses chimiques réalisées et caractérisées en microtechnologies, avec notamment celui de la fluoration de composés aromatiques (Hessel et al, 2000 ; Jähnisch et al, 2000 ; De Mas et al, 2001, 2003), elle l'est un peu moins en exemples de réactions réalisées en réacteur-échangeur compact (Ferouillat et al, 2006 ; Anxionnaz et al, 2010).

Cependant, un exemple de réactions s'est distingué puisqu'il a pu être réalisé avec succès jusqu'à l'échelle industrielle. Il s'agit de la réaction très exothermique de nitration des composés aromatiques.

II.4.6. Un exemple d'application : la nitration continue dans les réacteurs-échangeurs compacts

Plusieurs publications recensent l'étude de la nitration de composés aromatiques ou organiques en microréacteurs (Antes et al., 2003; Brocklehurst et al, 2011; Gage et al., 2012). Cependant, à notre connaissance, un seul procédé est parvenu à atteindre le stade de l'industrialisation complète de la nitration. Il s'agit du procédé de la société DSM, spécialisée en chimie fine et chimie pharmaceutique, en collaboration avec la société Corning (Braune et al., 2009).

La nitration d'un composé organique est une réaction de substitution électrophile au cours de laquelle un atome d'hydrogène lié à un atome de carbone est substitué par un groupement nitro $-NO_2$ pour former un dérivé nitré (Bouvet, 1982). L'électrophile utilisé pour la substitution est l'ion NO_2^+ (ion nitronium), produit in-situ. Le schéma réactionnel est le suivant (il est basé sur l'exemple de la nitration aromatique où le composé organique est le benzène) :

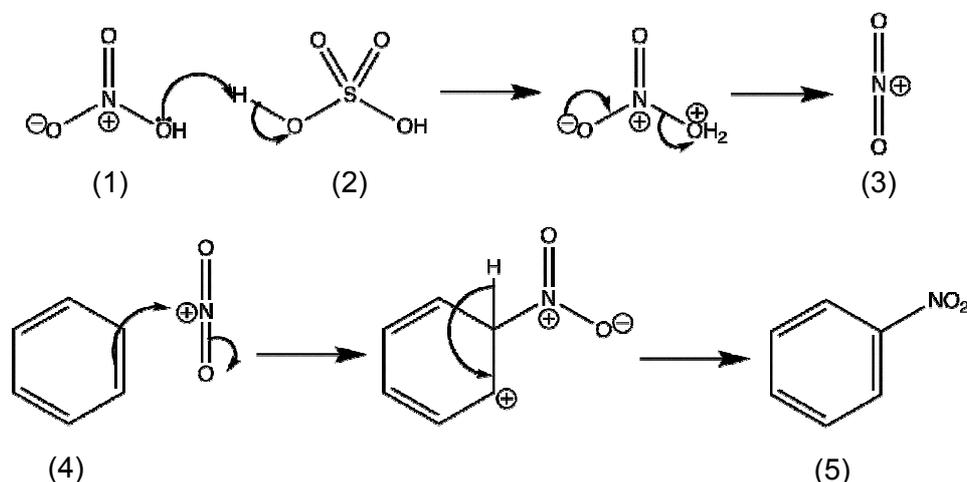


Figure I.13: Schéma réaction de la nitration aromatique du benzène

L'acide nitrique (1) est mis en contact avec de l'acide sulfurique (2) pour former l'ion nitronium (3). Ce dernier vient alors attaquer un carbone du cycle du benzène (4) sous la forme d'une addition électrophile et libère un proton H^+ . On obtient alors le produit fini nitré (5).

La nitration est dans la plupart des cas réalisée en milieu liquide-liquide avec une phase organique contenant le « substrat » organique et une phase aqueuse contenant l'acide nitrique.

La problématique majeure de la nitration concerne l'exothermie très importante liée à la décomposition des nitrates. En outre sont mis en jeu des produits très corrosifs en milieu très concentré. Enfin, par son caractère liquide-liquide, la nitration peut être confrontée à des problèmes de mélange des réactifs qui peut s'avérer très dangereux s'il n'est pas parfaitement réalisé car cela conduirait à des points chauds, susceptibles d'amorcer la décomposition des nitrates.

Industriellement, la nitration doit être réalisée en milieu dilué à l'aide d'un solvant mélangé à la phase organique. Cela permet d'absorber l'exothermie générée au cours du processus. Les contraintes de sécurité liées à la nitration ont conduit les chercheurs à s'intéresser à la transposition en continu de cette réaction en microréacteur-échangeur.

DSM et Corning ont ainsi développé un procédé en continu complet qui permet la transposition en continu d'une nitration sélective dans un microréacteur-échangeur constitué d'une succession de plaques en verre ayant chacune le rôle d'un réacteur-échangeur.

Le qualificatif « sélective » est relatif à la nitration d'une seule position du substrat organique pouvant être susceptible d'être attaqué en plusieurs positions. Cela implique de devoir extraire le composé mono-nitré une fois formé, instable dans le milieu et susceptible de subir une seconde nitration très fortement exothermique.

Ainsi, le procédé total englobe une partie réaction (réacteur Corning) et une partie séparation dans laquelle sont intégrés une colonne d'extraction, des extracteurs centrifuges et une colonne de distillation fonctionnant également en continu.

Le design de la partie « réactive » a retenu une attention toute particulière. Le schéma ci-dessous représente le procédé utilisé (Figure I.14) :

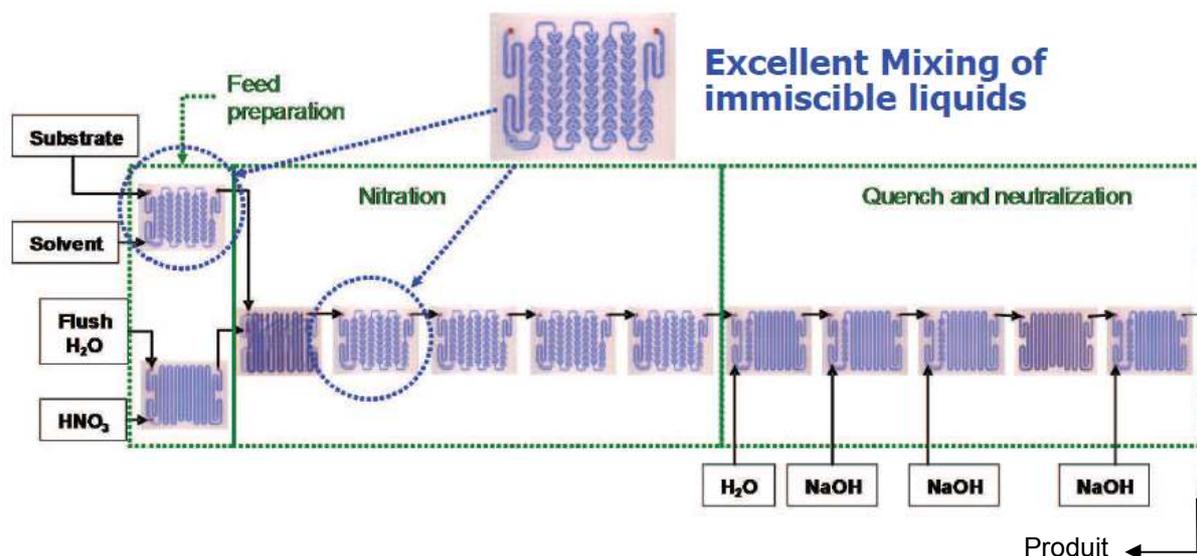


Figure I.14: Schéma de la partie réactive du procédé de nitration en continu, DSM&Corning (Braune et al., 2009)

Les deux phases sont d'abord indépendamment mises en température dans une plaque de préchauffage dans laquelle le substrat et le solvant de la phase organique sont pré mélangés. La phase aqueuse contient de l'acide nitrique concentré à 65 %.

Les phases sont ensuite mises en contact dans une plaque Corning spécialement dédiée au mélange de liquides non miscibles. Il s'agit d'une plaque où le canal est constitué d'une série d'éléments de mélange en cœur, permettant de générer de la turbulence. La réaction démarre rapidement et se propage dans une succession de plaques de mélange à cœur. L'efficacité de l'échange thermique dû au design spécifique de ces plaques permet de maîtriser complètement la température.

Le flux réactionnel va ensuite subir une étape de dilution à l'eau pour éviter la précipitation de sels qui pourrait avoir lieu lors de l'étape de neutralisation suivante, réalisée avec de la soude caustique. On récupère ensuite le produit final.

Les caractéristiques de fonctionnement du réacteur Corning utilisé sont présentées ci-dessous :

Volume interne total (mL)	Débit total (kg.h ⁻¹)	Pression totale (bars)	Nombre total de plaques Corning	Matériau des plaques
150	13	10	12	Verre

Tableau I.2 : Caractéristique du micro-réacteur Corning de la nitration sélective en continu d'un composé pharmaceutique

Afin d'extrapoler le procédé à une échelle de production industrielle, DSM et Corning ont employé la méthode du « numbering-up ». Ainsi, huit réacteurs identiques à celui décrit ci-dessus ont été placés en parallèle sur deux bancs de pilotage. En partant du principe que la perte de charge était la même dans chacun des réacteurs, il a été possible de réduire le nombre de pompes d'alimentation en utilisant des têtes de pompes multiples permettant de diviser le flux de manière uniforme. Seulement 8 pompes sont utilisées pour un système contenant 8 réacteurs avec 8 zones d'injection chacun (solvant, substrat, eau pour la purge du réacteur, acide nitrique, eau pour la dilution et trois alimentations de soude). La Figure I.15 présente une photo du montage final.



Figure I.15: Procédé industriel final d'une nitrification sélective en continu, DSM&Corning

Le procédé mis au point est un exemple concret d'intensification de procédé adaptée à une réaction rapide et présentant une exothermie importante. Il a permis de transposer une réaction de nitrification en continu dans un procédé plus sûr, grâce à la maîtrise de l'exothermie et plus propre, grâce à la diminution de la consommation de solvant. De plus, la quantité d'agents nitrants a également pu être réduite. L'excellent mélange généré par les plaques Corning a permis de créer des émulsions fines et ainsi d'atteindre une conversion très élevée. Enfin, le système étudié a pu rapidement être extrapolé et facilement transféré à l'échelle industrielle par parallélisation des réacteurs. La production finale atteinte est de 100 kg.h^{-1} , soit 800 tonnes par an.

Dans la même lignée que celle des nitrifications, l'application concernée par le projet HEXoSiC est une réaction qui fait à la fois face à un problème d'exothermie important et à un caractère quasi instantané. Elle a, en outre, la particularité de s'effectuer dans un milieu dont la viscosité est d'autant plus élevée que la réaction progresse. Le choix de la technologie pour la transposition en continu est donc primordial pour répondre à ces problèmes. L'étude s'est orientée vers un réacteur-échangeur compacte en Carbone de Silicium et Aluminium.

III. L'HYDROSILYLATION, UN CANDIDAT IDÉAL A L'INTENSIFICATION

III.1. Les silicones, définition et propriétés

III.1.1. Historique des silicones

Le Silicium est le deuxième élément le plus abondant à la surface de la terre, après l'oxygène. Il est présent à l'état de silice, de sable ou encore de roches siliceuses d'aluminosilicates.

L'élément Si a été isolé par Berzelius en 1823. Mendeleiev le classa ensuite dans le groupe IV.a de sa classification périodique. Le voisinage du Silicium avec le carbone laisse alors supposer une identité de propriétés et de comportements entre ces deux éléments, telle que la possibilité de former des polymères.

Le Silicium est introuvable à l'état pur. Ses applications industrielles apparaissent tardivement à cause de la complexité des étapes de transformations chimiques préalables nécessaires à son exploitation. Nous pouvons citer les exemples dans l'ordre chronologique suivants :

- Années 1940 : Synthèses des premiers polymères silicones
- 1955 : Valorisation des propriétés semi-conductrices du Si dopé dans les circuits imprimés pour l'électronique, la micro-électronique et la conversion d'énergie
- Années 1960 : Premières utilisation du Carbure de Silicium (SiC) et des Nitrures de Silicium (Si₃N₄) sous forme de poudres ou de fibres. Leurs propriétés thermomécaniques servent au développement de céramiques industrielles. La première application du Carbure de Silicium date de 1967 avec le procédé de gravure inventé par Henri Goetz (SCHORSCH, 1988).

III.1.2. Définitions et structure

Au milieu du XIXème siècle, F. Wöhler essaya de synthétiser des composés de Silicium analogue aux cétones de la chimie organique du carbone. Si l'analogie Carbone/Silicium ne s'est pas confirmée, le terme silicones en référence au terme « cétone » est resté pour désigner l'ensemble des molécules contenant des atomes de Si, C et O et dont l'architecture moléculaire peut-être représentée par la juxtaposition de n unités de formules générales :

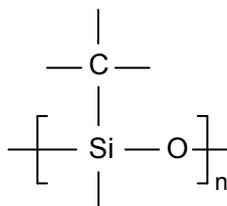


Figure I.16 : Structure d'un silicone

Le nom générique de silicones désigne par conséquent l'ensemble des molécules que la nomenclature chimique officielle appelle polyorganosiloxanes.

On distingue 4 motifs siloxaniques (cf. Figure I.17) dont la structure va conférer des propriétés différentes aux silicones :

- le motif M (monofonctionnel) : agit comme un bloqueur des chaînes linéaires ou comme un groupement fonctionnel dans les résines,
- le motif D (difonctionnel) : constituant majeur du squelette des chaînes linéaires ou de composés cycliques,
- le motif T (trifonctionnel) : permet d'obtenir des réseaux tridimensionnels par réticulation,
- le motif Q (tétrafonctionnel) : conduit à des produits tridimensionnels dont la structure est analogue à celle des silicates.

Lorsque le groupement R correspond un atome d'hydrogène, le symbole du motif est suivi d'un « ' ».

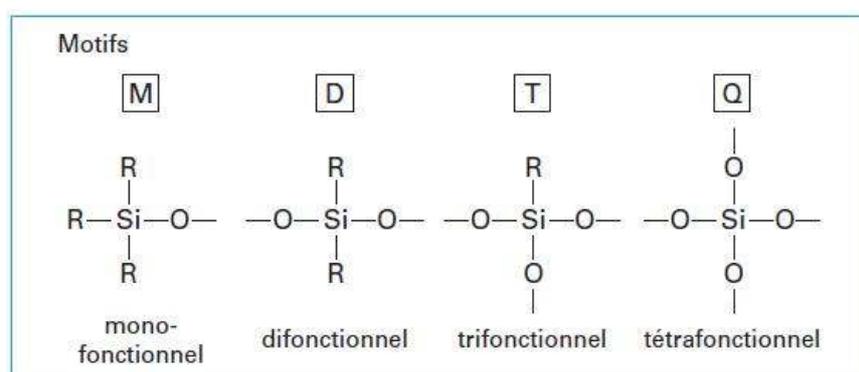


Figure I.17: Formule chimique des motifs siloxaniques

Ces structures permettent notamment de différencier les silicones en trois catégories selon leur niveau de réticulation: les huiles linéaires réactives ou non réactives, les élastomères et les résines. Elles se distinguent par des applications commerciales différentes.

III.1.3. Propriétés des silicones et applications

Le silicium forme avec l'oxygène une liaison forte dont l'énergie s'élève à 439 kJ.mol⁻¹. Cette énergie est supérieure à celle des liaisons C-C et C-O (353 et 336 kJ.mol⁻¹) rencontrées dans les polymères organiques non siliconés. En conséquence, les silicones révèlent des propriétés de stabilité thermique et chimique, de résistance au vieillissement naturel (à la lumière, à l'ozone). De plus, le caractère flexible et mobile des chaînes Si-O-Si offre aux silicones des propriétés modulables d'anti-adhérence ou au contraire d'adhésion, d'hydrophobie ou d'organophobie, ou encore des propriétés lubrifiantes et adoucissantes par traitement de surface. Enfin, d'autres avantages des composés siliconés sont leur biocompatibilité, leur insensibilité aux agressions environnementales et la conservation de leurs propriétés chimique, diélectrique et mécanique sur une large gamme de températures.

Ces nombreuses propriétés offertes par les silicones les positionnent comme des matériaux de choix pour de nombreux domaines. La gamme d'application des silicones est ainsi très vaste (Biron, 2007). Parmi les domaines couverts, nous pouvons citer l'électronique,

l'automobile, l'aéronautique, le bâtiment, le médical et paramédical, et le traitement du papier et textile.

III.1.4. Les huiles silicones

On distingue deux classes d'huiles silicones : les huiles silicones fonctionnelles et les huiles silicones à réactivité contrôlée.

III.1.4.1. Les huiles silicones fonctionnelles

La structure d'une huile fonctionnelle est présentée sur la Figure I.18. Selon la nature chimique du groupement R (alkyle, époxyde, alcool, ester, amine etc...) les propriétés d'usage seront différentes. L'éventail d'applications est vaste. En voici quelques exemples :

- Agents de mouillage (agriculture, textile, encres)
- Additifs pour applications anti-mousses
- Agent de contrôle de surface (peinture, revêtement)
- Lubrifiants
- Revêtements lipophobes
- Ecran Ultra-violet
- Traitement du textile

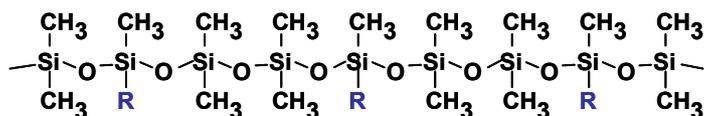


Figure I.18 : Structure d'une huile silicones fonctionnelles

Les huiles silicones fonctionnelles sont obtenues par hydrosilylation. Il s'agit d'une méthode fondamentale pour la synthèse industrielle de composés organosilicés et des dérivés organiques silylés. Le terme hydrosilylation fait référence à l'addition d'une liaison SiH sur une double liaison C=C.

III.1.4.2. Les huiles silicones à réactivité contrôlée

La réactivité de ces huiles est dépendante de la concentration en groupement silanol Si-OH sur le polymère silicone. Les huiles sont obtenues par réaction d'hydrolyse de chlorosilanes en mode liquide-liquide. Ce sont de grands intermédiaires des produits finis silicones qui représentent des tonnages importants de l'ordre de dizaines de milliers de tonnes par an. Un exemple bien connu est celui des huiles polydiméthylsiloxane (PDMS) à groupements silanol. Elles sont utilisées comme agents anti-structure dans la fabrication d'élastomères vulcanisables à chaud (EVC) en évitant le durcissement de l'EVC au cours du stockage. Des exemples d'applications de ces élastomères sont l'isolation à haute tension, l'isolation des câbles électriques, l'enduit anti-feu de textiles.

III.2. Procédé de fabrication d'huiles silicones fonctionnelles : réaction type d'hydrosilylation

Comme nous l'avons déjà vu, l'hydrosilylation est une des voies de synthèse fondamentales des huiles silicones. Elle consiste en l'addition oxydante d'un composé organosilylé présentant un motif Si-H sur une oléfine ou un dérivé acétylénique par formation d'une liaison carbone-silicium à l'aide d'un catalyseur. Le schéma réactionnel de la réaction d'hydrosilylation dans le cas des oléfines est présenté ci-dessous :

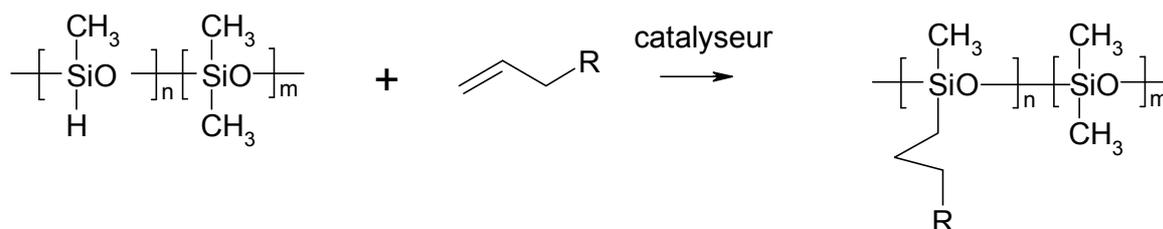


Figure I.19: Schéma réactionnel de l'hydrosilylation des oléfines

La faible électronégativité du silicium (1,9) comparée à celle de l'hydrogène (2,2) et au carbone (2,55) inverse la polarité de la liaison Si-H par rapport à la liaison C-H. La réaction d'hydrosilylation consiste donc en l'ouverture d'une liaison Si-H par une attaque nucléophile du silicium et/ou par une attaque électrophile de l'hydrogène. De plus, la faible valeur de l'énergie de liaison de Si-H (76 kcal.mol⁻¹) par rapport à celle de la liaison C-H (100 kcal.mol⁻¹) va favoriser la rupture homolytique de la liaison Si-H. De ce fait, la catalyse peut être initiée par un mécanisme radicalaire, ou de manière prédominante, par un mécanisme polaire. Ce dernier englobe la catalyse avec des nucléophiles, des acides de Lewis, des métaux supportés, ou encore la catalyse organométallique avec des métaux de transitions. Cette dernière catégorie est la plus couramment utilisée à cause de l'excellente efficacité des catalyseurs qui la composent (Marciniec, 2002). Elle est présentée dans le paragraphe suivant.

III.3. L'aspect catalytique des réactions d'hydrosilylation

III.3.1. Les différents catalyseurs métalliques présentés dans la littérature

La réaction est conventionnellement réalisée en présence d'un catalyseur avec des métaux de transition. La littérature est riche en exemples de catalyseurs métalliques utilisés pour l'activation de l'hydrosilylation. Les catalyseurs à base de Platine sont les plus courants. On peut citer en premier le catalyseur homogène de Speier, très sélectif pour l'hydrosilylation, ayant évolué ensuite en catalyseur de Karstedt, très actif pour les hydrosilylations (Lappert et Scott, 1995). Des études ont également porté sur des procédés de synthèse de catalyseurs de platine originaux, leur conférant ainsi une activité accrue par rapport aux catalyseurs commerciaux. Uccello-Barretta et al., (2008) ont mis au point un catalyseur dérivé de vapeurs de platine. La méthode consiste à faire co-condenser des vapeurs de platine avec des vapeurs de mesitylène et de 1,3-divinyltetramethyldisiloxane (DVS) pour former une solution stable, parfaitement homogène et incolore. Le complexe Pt/(DVS-mesitylène) obtenu a montré une réactivité vis-à-vis de l'hydrosilylation d'allyl-amines plus

élevée que les catalyseurs de type Karstedt, grâce à la présence de liaisons Pt-mesitylène facilement remplacées par un composé insaturé.

La catalyse hétérogène à base de platine a également fait l'objet de plusieurs études. Miao et al. (2003), a décrit un procédé dans lequel le platine de Karstedt est supporté sur une silice. Il a montré que ce type de catalyseur hétérogène pouvait ainsi être réutilisé plusieurs fois (jusqu'à 5 fois).

Le platine n'est pas le seul métal à être utilisé pour la catalyse d'hydrosilylation. Marciniak (2002, 2005), a proposé plusieurs revues sur la catalyse avec des métaux de transition pour l'hydrosilylation d'alcènes. Il s'est attaché à l'étude des différents mécanismes rentrant en jeu dans le cycle catalytique en fonction de la nature du métal étudié (Ru, Rh, Ir, Pt, Pd, Ni, Fe, Co).

Certains complexes à base de Rhodium se révèlent être tout aussi actifs voire plus que les complexes de platine pour la catalyse homogène de l'hydrosilylation. En revanche, lorsque les catalyseurs sont supportés (sur charbon actif, sur polystyrène ou encore sur des résines), le platine reste plus efficace que le Rhodium (Maciejewski et al., 2006 ; Pengfei et al., 1999).

Les complexes à base de Nickel ont également fait l'objet d'études pour la catalyse d'hydrosilylation et de déshydrogénation (Maciejewski et al., 2000). Ces complexes ont un comportement proche de celui du complexe de Karstedt. Ils sont cependant plutôt favorables aux réactions de déshydrogénation qu'à celles d'hydrosilylation.

Cependant, en raison des concentrations trop élevées de catalyseur mises en jeu lors de ces études, ou de l'instabilité de l'activité de ces catalyseurs, ils ne sont de nos jours que très peu utilisés industriellement. Ainsi, à ce jour, la plupart des réactions industrielles d'hydrosilylation sont catalysées par le complexe de Karstedt.

III.3.2. Le catalyseur de Karstedt

Le platine de Karstedt est un complexe de platine au degré d'oxydation 0. Sa formule générale est la suivante :

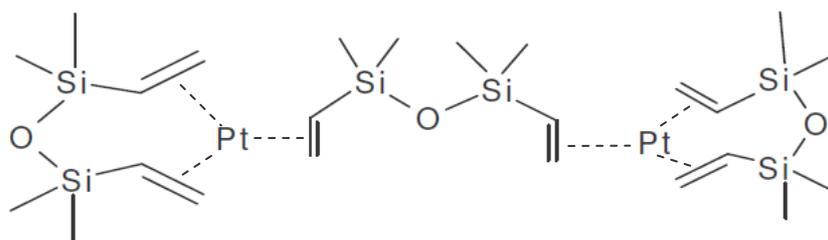


Figure I.20 : Formule chimique du catalyseur de Karstedt

Le Karstedt est obtenu par le traitement de l'acide hexachloroplatinique, $H_2[PtCl_6].xH_2O$, de degré d'oxydation IV (Speier) avec le vinylsiloxane en présence d'alcool et d'hydrogénocarbonates de sodium (Lappert et Scott, 1995). La quantité de platine dans le complexe de Karstedt est à hauteur de 10 % en poids. Les molécules de divinyl tétraméthylsiloxane qui l'entourent, jouent à la fois le rôle de ligand et de solvant du complexe. Il se présente sous forme liquide d'aspect jaunâtre.

Si sa forte activité vis-à-vis des hydrosilylations a largement été prouvée, il présente toutefois plusieurs inconvénients. Tout d'abord, ce catalyseur peut présenter des instabilités au cours de la réaction qui le rendent susceptible de se désactiver en précipitant sous forme de

colloïdes noirs insolubles dans le milieu. En plus d'avoir un effet catalytique fortement réduit, la présence de ces colloïdes entraîne la coloration des solutions finales, ce qui est peu apprécié par l'utilisateur. Ensuite, un inconvénient majeur du catalyseur de Karstedt réside dans la formation de sous-produits de la réaction d'hydrosilylation issus de réactions secondaires qu'il active. Enfin, le catalyseur de Karstedt n'est pas recyclé en sortie de procédé. Il est donc important de pouvoir minimiser les quantités mises en jeu.

Ces inconvénients viennent susciter l'intérêt porté à la catalyse hétérogène par du platine supporté. En effet, ce mode de catalyse pourrait résoudre les problèmes de teneur en métal dans les produits finis, de coloration et de désactivation du Karstedt.

III.3.3. Le mécanisme de catalyse des réactions d'hydrosilylation

Le mécanisme de la catalyse homogène des réactions d'hydrosilylation des oléfines par un complexe de Platine est un sujet délicat qui suscite encore à ce jour des divergences de points de vue à propos de l'explication des phénomènes. La discussion porte en particulier sur l'état physique du complexe lors de chaque étape du cycle catalytique. En effet, il est difficile de pouvoir se prononcer avec certitude sur la nature des espèces catalytiques qui peuvent présenter une forme mononucléaire ou polynucléaire, conduisant à la formation de colloïdes.

Toutefois, un mécanisme de référence a été proposé par Chalk et Harrod (1965), et qui, par la suite, a été largement adopté. Il a ensuite été modifié et a inspiré de nombreux auteurs pour tenter d'expliquer les différents stades par lesquels passent les espèces du catalyseur et surtout de comprendre les réactions secondaires mise en jeu (cf. Figure I.21).

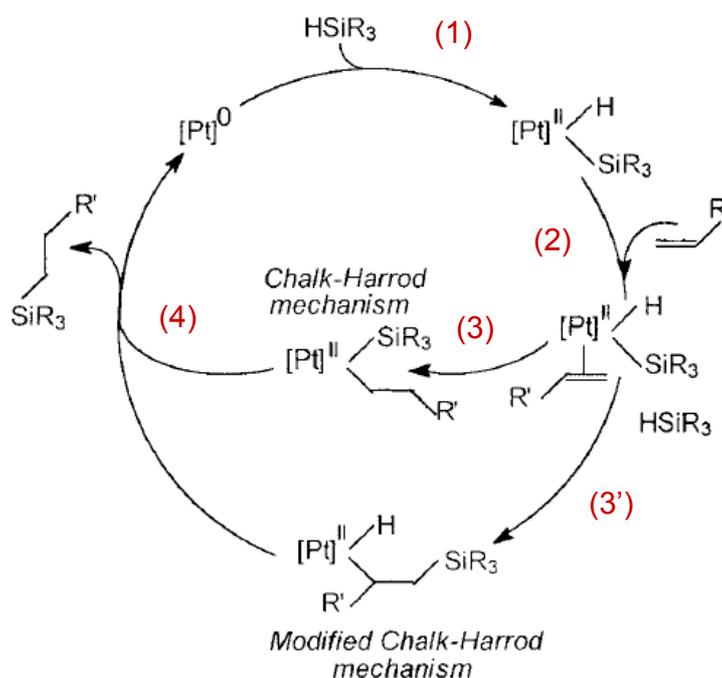


Figure I.21 : Cycle catalytique du Karstedt modifié de Chalk et Harrod

Les quatre étapes principales et définitivement admises du cycle de Chalk et Harrod sont :

- 1) L'addition oxydante de HSiR_3 ($\text{Pt}(n) \rightarrow \text{Pt}(n+2)$)
- 2) La coordination de l'oléfine ($=\text{R}'$)

- 3) L'insertion de l'oléfine ($=R'$)
- 4) L'élimination réductrice du composé $R'/\backslash\text{SiR}_3$

Le cycle modifié permet d'intégrer l'étape à l'origine de la formation de sous-produits (étape 3') qui est à la base de la synthèse de produits siliconés insaturés.

Le cycle de Chalk-Harrod modifié ne prend cependant pas en compte la période d'induction du complexe, la formation de colloïdes à l'origine de l'aspect coloré de la solution, et la réaction secondaire d'isomérisation. Stein et Lewis se sont penchés sur une étude d'approfondissement du mécanisme de catalyse afin de prendre en compte ces phénomènes (Stein et al 1999).

Ils ont mis en évidence la présence d'une période d'induction du catalyseur pour le rendre actif, pendant laquelle ses ligands DVS sont déplacés et hydrosilylés. Cela implique que le catalyseur de Karstedt sous sa forme initiale n'est qu'un « pré-catalyseur » qui a besoin d'être activé. L'induction dépend de la nature du complexe, de la structure de l'oléfine, de la structure de l'hydrogénosilane ainsi que de la concentration des réactifs et du pré-catalyseur.

Stein et Lewis ont également montré qu'en fin de cycle, le catalyseur pouvait subir une succession de transformations le faisant passer d'une forme mononucléaire à polynucléaire puis colloïdale, cette dernière étant inactive pour l'hydrosilylation. C'est lors de cette étape que la réaction secondaire d'isomérisation de l'oléfine a lieu. Elle est notamment favorisée par un excès d'hydrogénosilanes et par le caractère peu coordonnant de l'oléfine.

En conclusion, Stein et Lewis (1999) confirment que la catalyse de la réaction d'hydrosilylation avec le Karstedt est bien réalisée en phase homogène (espèces mononucléaires) mais que des colloïdes de platine peuvent se former et être responsables de l'apparition de sous-produits.

III.4. Les enjeux de la transposition de réaction d'hydrosilylation du batch vers le continu

III.4.1. Le procédé industriel

Industriellement, la synthèse d'hydrosilylation d'oléfines est réalisée en procédé semi-batch dans un réacteur agité d'un volume de 6 m^3 , muni d'une double enveloppe pour l'échange thermique et d'un système de coulée. L'huile hydrogénosilane est alimentée par coulée sur un pied contenant du solvant, l'alcène et le catalyseur. Le temps de coulée est d'environ une heure. Le système est ensuite chauffé à la température désirée. Le temps de réaction pour obtenir une conversion totale des SiH se situe entre 5 et 6 heures. Du catalyseur peut être rajouté en cours de processus pour réactiver la réaction.

III.4.2. Les problématiques de la réaction d'hydrosilylation

Les caractéristiques de la réaction d'hydrosilylation des oléfines soulèvent plusieurs problèmes qui rendent son industrialisation délicate.

Tout d'abord cette réaction appartient aux classes de réactions très rapides et fortement exothermiques ($\Delta rH_{\text{réaction}} \approx -100 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Cela nécessite donc des équipements adaptés pour un contrôle parfait de la température. Par ailleurs, les composés mis en jeu contenant des liaisons Si-H hautement réactives sont susceptibles de libérer de l'hydrogène.

De plus, elle est réalisée en catalyse homogène avec un métal précieux qui n'est pas recyclé. Une étape est nécessaire pour l'extraire du milieu final à l'aide de charbon actif. Il est ensuite considéré comme un déchet à incinérer. Le catalyseur étant sensible aux conditions de réactions, il peut facilement se désactiver pendant la réaction. Il est alors souvent nécessaire de rajouter du catalyseur en cours de processus, ce qui conduit à des concentrations de platine finales très élevées (entre 20 et 30 ppm).

Des réactions secondaires peuvent également se produire au cours de l'avancement de la réaction, telles que l'isomérisation de l'alcène. Ainsi, afin d'atteindre des objectifs de conversions des liaisons SiH supérieures à 99,7 %, il est impératif de travailler en excès d'alcène par rapport aux SiH. Cela implique une opération supplémentaire de séparation au cours de laquelle l'excès de réactifs et les produits secondaires sont dévolatilisés.

Au regard de ces problématiques, soulevant des contraintes de sécurité, d'environnement et de coûts de production, l'intérêt de la transposition d'une telle réaction en continu semble indéniable. Ainsi, à travers le projet HEXoSiC, Bluestar Silicones propose d'étudier la transposition d'une réaction type d'hydrosilylation au moyen de réacteurs-échangeurs compacts qui sont des équipements déjà bien reconnus de l'intensification des procédés. L'aspect innovant du réacteur-échangeur étudié dans ce travail est lié à son matériau en Carbure de Silicium, qui est très conducteur et résistant à l'agression des produits chimiques corrosifs. Nous reviendrons sur la particularité de ce matériau lors de la présentation du réacteur dans le chapitre II.

Le laboratoire de Génie chimique de Toulouse, au sein duquel ces travaux de thèse ont été réalisés, s'est intéressé à la transposition de l'hydrosilylation en catalyse homogène.

Le laboratoire de Génie des Procédés Catalytiques de Lyon s'est, quant à lui, consacré à la tâche de la transposition en catalyse hétérogène et en particulier à l'immobilisation du platine de Karstedt dans un réacteur-échangeur fonctionnant en continu.

III.4.3. Les brevets sur l'hydrosilylation en continu

On recense à ce jour 4 brevets déposés concernant des procédés d'hydrosilylation en continu mais quasiment aucune publication. Ils sont résumés ci-dessous.

- Le brevet de Goldschmidt, (Dröse et al 2001)

Le principe est basé sur un système contenant un circuit de réaction en boucle, couplé à un réacteur tubulaire pour terminer la réaction. Les deux appareils sont régulés en température par un système d'échange thermique avec une huile caloporteuse à la paroi. Le mélange des réactifs se fait grâce à l'intégration d'éléments de mélangeurs statiques ou dynamiques en entrée de la boucle de recirculation.

- Le brevet de Dow Corning, (Okuyama et al., 2002)

Le procédé inventé est constitué d'un réacteur tubulaire dans lequel sont intégrés des disques perforés en rotation afin de mélanger les réactifs et de générer un écoulement piston. Le réacteur est muni d'une double enveloppe pour assurer un bon contrôle de l'exothermie.

- Le brevet de McKellar et Hills PLLC, (Westall et al., 2004)

L'invention consiste à réaliser une réaction d'hydrosilylation dans un réacteur échangeur à plaques. Les plaques procédés dans lesquelles circulent les réactifs sont garnis d'éléments de type « ailettes » fixés aux plaques, conduisant ainsi le fluide réactionnel à circuler à travers des canaux de faible dimension. L'échange thermique se fait grâce à des plaques utilité adjacentes aux plaques procédé, dans lesquelles circule une huile caloporteuse.

Ce brevet est celui qui se rapproche le plus du procédé utilisé au cours de ce travail de thèse. Cependant, le brevet n'est pas très précis sur la taille, la géométrie des canaux et le matériau utilisé, d'autant plus qu'il englobe un grand nombre de procédés. De plus, l'aspect isomérisation des composés allylés n'est pas abordé.

- Le brevet de Wacker Chemie AG, (Geisberger et al., 2005)

Ce brevet revendique un système contenant un réacteur tubulaire auquel est couplée une boucle de circulation, qui est intégrée au milieu de ce réacteur. Le réacteur tubulaire est muni d'un mobile d'agitation et de chicane aux parois. Le mélange dans la boucle est effectué par des éléments de mélangeurs statiques. L'échange thermique est assuré dans le réacteur tubulaire et dans la boucle par des systèmes de double-enveloppe parcourus par un fluide thermique.

- Comparatifs des brevets

Les tableaux suivants récapitulent le descriptif des procédés (Tableau I.3) et les conditions expérimentales qui ont conduit aux résultats optimaux (Tableau I.4).

Brevet	Type de technologie	Intensification du mélange	Intensification du transfert thermique	Nature des réactifs concernés
A : Goldschmidt	Réacteur à boucle de recirculation	Eléments de mélangeur statique ou dynamique intégrés au circuit de la boucle, vitesse de recirculation élevée	Echange thermique à la paroi du réacteur avec une huile caloporteuse.	Composés organosiloxanes (SiH>1), composés organiques possédant des liaisons C-C multiples (état liquide)
B : Dow Corning	Réacteur tubulaire à disque rotatif	Pré-mélangeur en amont et mélangeur statique en sortie, rotation à grande vitesse des disques,	Double enveloppe du réacteur tubulaire et du mélangeur statique	Composés organosiloxanes (avec SiH>1), composés organiques allylés, (état liquide)

C : McKellar et Hills	Réacteur échangeur à plaques	Mélangeur statique en amont si réactifs non miscibles, turbulences créées par le design des plaques (ailettes)	Fluide thermique circulant dans les plaques « utilité » de l'échangeur, grand ratio S/V	Composés de formule: $R_3SiO(R'_2SiO)_x(R''_2SiO)_y$ SiR_3 avec $R=H$ ou C_nH_{n+2} , Composés organiques allylés, (état liquide)
D : Wacker Chemie	Réacteur tubulaire couplé à une boucle	Pré mélangeur en amont du tube, mélangeur statique ou dynamique dans le tube et la boucle, chicane en paroi du tube	Préchauffage en amont du réacteur, tube régulé en température, boucle intégrée dans un système d'échangeur externe	Composés organosiloxane de formule : $R''_cH_dSiO_{(4-c-d)/2}$, Composé organique allylé ou composé organosilicié avec groupement allyl de formule : $R_aR'_bSiO_{(4-a-b)/2}$, (état liquide)

Tableau I.3 : Comparaison des technologies pour l'hydrosilylation en continu présentées dans les brevets

Brevet	$T_{réaction}$ (°)	[catalyseur] (ppm)	Conditions expérimentales			
			Q_{total} (kg.h ⁻¹)	Temps de séjour (min)	Conversion des SiH (%)	Isomérisation de l'alcène (%)
A	130	2 (Pt)	1 puis 800 pour la recirculation	120	> 99	-
B	120	20 (Pt)	40 à 50	3-4	99,99	-
C	130-160	0,1 à 20* (Pt)	≈ 10	< 20	≈ 100	<0,1
D	60-120	1 à 500 (Pt, Rh, Pd, Ir), homogène ou hétérogène	Entre 10 et 1000	40	97,4	40

(*) : ppm par rapport au composé contenant les SiH. Les autres valeurs sont en ppm par rapport à la masse réactionnelle totale.

Tableau I.4 : Conditions expérimentales des brevets conduisant à des résultats optimaux

Si la transposition de l'hydrosilylation en continu a pu être revendiquée dans les procédés brevetés détaillés ci-dessus, elle n'a cependant encore jamais été abordée dans un réacteur-échangeur compact en matériau innovant. De plus, les quantités de catalyseur mises en jeu dans ces procédés restent parfois encore élevées. Cela est probablement lié au fait que l'échange thermique dans ces systèmes ne soit pas suffisamment optimisé et qu'il en résulte une désactivation du catalyseur du fait de températures trop élevées.

III.4.4. Essais préliminaires d'hydrosilylation continu en réacteur-échangeur compact à Bluestar Silicones

Nous présentons ici une étude préliminaire d'hydrosilylation réalisée à Bluestar Silicones (Elgue et al., 2009). Ces essais ont été menés en amont du projet HEXoSiC.

Le procédé utilisé est le réacteur-échangeur compact Deanhex entièrement composé en Carbure de Silicium (cf. Figure I.22). Les réactifs mis en jeu sont une huile polysiloxane à motifs SiH et le 1-octène. Le catalyseur étudié est le platine de Karstedt.

L'alcène et le catalyseur sont d'abord pré-mélangés avant d'être alimentés dans l'entrée principale du réacteur. L'huile SiH est alimentée grâce à un système d'injection qui l'amène directement sur le flux d'octène dans le réacteur. Le réacteur est chauffé par un fluide caloporteur circulant dans ses plaques utilités.

Afin de compléter la réaction, un réacteur de type réacteur parfaitement agité (CSTR) de 1 L et thermorégulé est placé en sortie du réacteur-échangeur. Cela permet d'apporter le temps de séjour nécessaire à la réaction pour atteindre 100 % de conversion des SiH.



Figure I.22 : Le réacteur-échangeur en Carbure de Silicium

Les gammes de conditions expérimentales sont présentées dans le tableau ci-dessous :

Température réactionnelle (°C)	Ratio molaire octène/SiH (mol.mol ⁻¹)	[catalyseur] (ppm)	Débit total (kg.h ⁻¹)	Temps de séjour dans le réacteur (s)
70 - 85	1 - 4,8	9-15	2,3 - 3,1	35-45

Tableau I.5 : Conditions opératoires du réacteur en SiC

Les résultats montrent que la conversion des SiH obtenue en sortie du réacteur-échangeur est comprise entre 90 et 94 % selon les conditions. De plus, le profil de températures relevé au sein du réacteur montre que l'exothermie est bien maîtrisée puisque la différence de température maximum relevée entre la température du fluide réactionnel et celle

de consigne est de 20 °C. Cependant, le nombre de thermocouples placés au démarrage de la réaction n'est peut-être pas suffisant pour suivre de manière précise l'évolution de la température et il se peut que le pic d'exothermie réel soit un peu plus élevé.

L'utilisation du CSTR permet d'obtenir une conversion légèrement supérieure à 99 % en 20 minutes de temps de séjour et de plus de 99,6 % en 60 min.

Les résultats de cette étude préliminaire ont été considérés comme prometteurs et ont constitué un point de départ pour les travaux réalisés au cours de cette thèse.

IV. CONCLUSION

Les réactions instantanées et exothermiques soulèvent de réelles problématiques en termes de transfert thermique et de mélange, ce qui vient contraindre les conditions de leur synthèse industrielle.

La miniaturisation, concept fondamental de l'intensification des Procédés, propose, depuis maintenant quelques années, de nouveaux outils dont la particularité réside dans la diminution significative de leur taille par rapport aux procédés industriels actuels et par leur fonctionnement en continu. Les réacteurs-échangeurs compacts sont un exemple caractéristique de la miniaturisation des procédés. Il a été démontré, grâce à la mise au point de méthodes de caractérisation, que ces technologies intensifiées se veulent être hautement plus efficaces en termes de transfert thermique et de transfert de matière, conduisant à des temps caractéristiques beaucoup plus courts. Ces appareils permettent de travailler dans des conditions plus sûres tout en étant moins consommateurs d'énergie et de matière.

Les réacteurs-échangeurs apparaissent donc comme parfaitement adaptés pour la transposition de réactions issues de la chimie des silicones telles que l'hydrosilylation et l'hydrolyse des chlorosilanes. Cependant, leur utilisation demeure encore au stade pilote et à l'échelle de faibles productions. Le passage à des productions industrielles plus élevées reste encore à démontrer. Les verrous de cette extrapolation sont en particulier :

- la tenue des réacteurs et de leur environnement technologique face à des pertes de charge très élevées liées à la viscosité du milieu,
- la résistance dans le temps des réacteurs face à la corrosion de certains réactifs,
- l'apport du temps de séjour nécessaire à la finition de la réaction sans multiplier le nombre d'équipements utilisés pour ne pas altérer l'avantage de la réduction des coûts de ces technologies.

Ainsi, au travers du projet collaboratif HEXoSiC proposé par Bluestar, ce travail de thèse s'attache à démontrer la faisabilité du passage au continu d'un exemple de réactions d'hydrosilylation dans un réacteur-échangeur compact en Carbure de Silicium.

CHAPITRE.II CARACTÉRISATION DU RÉACTEUR-ÉCHANGEUR SIC/ALU

Ce chapitre concerne la caractérisation du prototype de réacteur-échangeur utilisé pendant ces travaux en termes de performances hydrodynamiques et thermiques. Cette caractérisation vient compléter les travaux de thèse de Zoé Anxionnaz (2009) et de Laurène Despènes (Despènes et al., 2012) réalisés sur des réacteurs-échangeurs de géométries et de matériaux différents.

La caractérisation est une étape primordiale et incontournable puisqu'elle va permettre de valider le choix d'un tel réacteur pour la transposition d'une réaction d'hydrosilylation « type » qui soulève, comme on l'a vu précédemment, le problème de la maîtrise d'une forte exothermie et des pertes de charge élevées induites par une viscosité croissante du milieu réactionnel.

L'étude des performances hydrodynamiques portera sur la caractérisation des pertes de charge avec des fluides visqueux représentatifs du milieu de l'hydrosilylation. La caractérisation de la distribution des temps de séjour sera également abordée. L'étude des performances thermiques permettra de comparer les capacités du réacteur à celles d'autres types de réacteurs-échangeurs.

I. PRÉSENTATION DU RÉACTEUR-ÉCHANGEUR SIC/ALU

En collaboration avec la PME BOOSTEC, société du groupe Mersen, un premier prototype de réacteur a été développé dans l'objectif de répondre aux exigences requises par la réaction d'hydrosilylation, à savoir un très bon transfert thermique, un mélange efficace mais aussi une tenue à la pression face à un milieu réactionnel de plus en plus visqueux. Une attention particulière a donc été portée quant au choix du matériau et au dessin spécifique des plaques.

I.1. Un matériau céramique innovant : le Carbure de Silicium

I.1.1. Présentation

Le Carbure de Silicium est une céramique composée d'atomes de silicium et de carbone. Sa structure est constituée d'une famille de cristaux qui diffèrent par l'arrangement des atomes. Il existe plus de 200 formes de cristaux de SiC mais les plus communes sont les formes cubique et hexagonale. Cette structure cristallographique particulière est responsable des propriétés remarquables du SiC, à savoir des propriétés chimiques, thermiques et

mécaniques. La mise en évidence de ces propriétés a été présentée dans la littérature (Liu et Lin, 1996).

Le SiC est très rare à l'état naturel. Il est synthétisé à partir d'une poudre composée d'un mélange de carbone (C) et de silice (SiO₂), chauffée à 2200 °C selon la réaction suivante :



La poudre SiC ainsi obtenue va subir successivement les étapes présentées ci-dessous pour conduire à la formation de plaques en Carbure de Silicium (Boniface, 2010) :

- broyage pour aboutir à une granulométrie fine et homogène
- ajout d'additifs organiques pour rendre la poudre compactable et usinable
- compactage à l'aide de presses hydrauliques (1400 bars) pour former un bloc dit « cru »
- découpage du bloc cru en tranches
- usinage à l'aide d'une meule diamant (seul matériau de dureté supérieure à celle du SiC) pour dessiner la géométrie désirée
- frittage à 2000 °C pendant 1 à 2 semaines permettant la densification et la croissance des grains de SiC
- rectification pour « lisser » la surface et permettre un contact homogène entre les plaques
- brasage des plaques pour former une unité étanche entre deux plaques. La technique consiste à assembler deux plaques à l'aide d'un matériau (la brasure) principalement constitué de SiC réparti sur la surface des deux plaques. Il est d'abord mis à l'état liquide par chauffage à haute température, pendant lequel des liaisons physiques et chimiques vont se créer entre les 3 éléments. Il est ensuite re-solidifié par refroidissement tout en préservant les liaisons formées.

Toutes ces étapes vont jouer un rôle dans les propriétés finales du matériau SiC.

I.1.2. Propriétés chimiques

Le SiC est oxydé de manière passive par de l'O₂ pour former une couche de silice SiO₂ solide en surface. Cette couche va protéger le SiC vis-à-vis d'attaques acides ou oxydantes et lui confère ainsi sa propriété importante d'inertie chimique. C'est un aspect très intéressant pour l'utilisation de réactifs corrosifs.

I.1.3. Propriétés thermiques

Le SiC présente une conductivité thermique élevée par rapport aux autres matériaux couramment utilisés. Elle est de 170 W.m⁻¹.K⁻¹ à 20 °C et se rapproche de celle de l'aluminium (237 W.m⁻¹.K⁻¹). Cette propriété joue un rôle déterminant dans l'amélioration des transferts thermiques.

De plus, son faible coefficient de dilatation thermique (4.10⁻⁶ K⁻¹ entre 20 et 500 °C) lui permet d'être très résistant aux chocs thermiques.

I.1.4. Propriétés mécaniques

Enfin, le SiC possède l'avantage d'être très résistant vis-à-vis de l'usure grâce à sa dureté très élevée (22 GPa selon la définition de Vickers). Cette propriété présente cependant l'inconvénient de compliquer l'usinage des pièces en SiC.

En conclusion, si le Carbure de Silicium a pendant longtemps été dédié aux garnitures de pompes et à certains équipements industriels (échangeurs de chaleur), mais aussi aux instruments d'optique spatiale du fait de sa faible densité par rapport au verre (principale activité de BOOSTEC/Mersen), son utilisation s'est progressivement élargie vers d'autres applications, notamment dans le monde du génie chimique. Les plaques en Carbure de Silicium constituent ainsi une innovation importante, grâce aux propriétés avantageuses du matériau, que l'on ne retrouve pas dans l'acier inoxydable, l'émail ou encore le verre, matériaux classiques des appareillages de production en chimie fine.

I.2. Description du prototype

La configuration du prototype présenté ici est basée sur celle des réacteurs-échangeurs compacts. Le réacteur est constitué d'une alternance de plaques procédé en Carbure de Silicium et de plaques utilité en Aluminium. Il est communément appelé « réacteur SiC/Alu ». Le prototype en question possède 3 plaques procédé dans lesquelles ont lieu la réaction et 4 plaques utilité assurant le transfert thermique (cf. Figure II.1). Deux plaques de fermeture en Inox viennent compléter l'empilement des plaques.

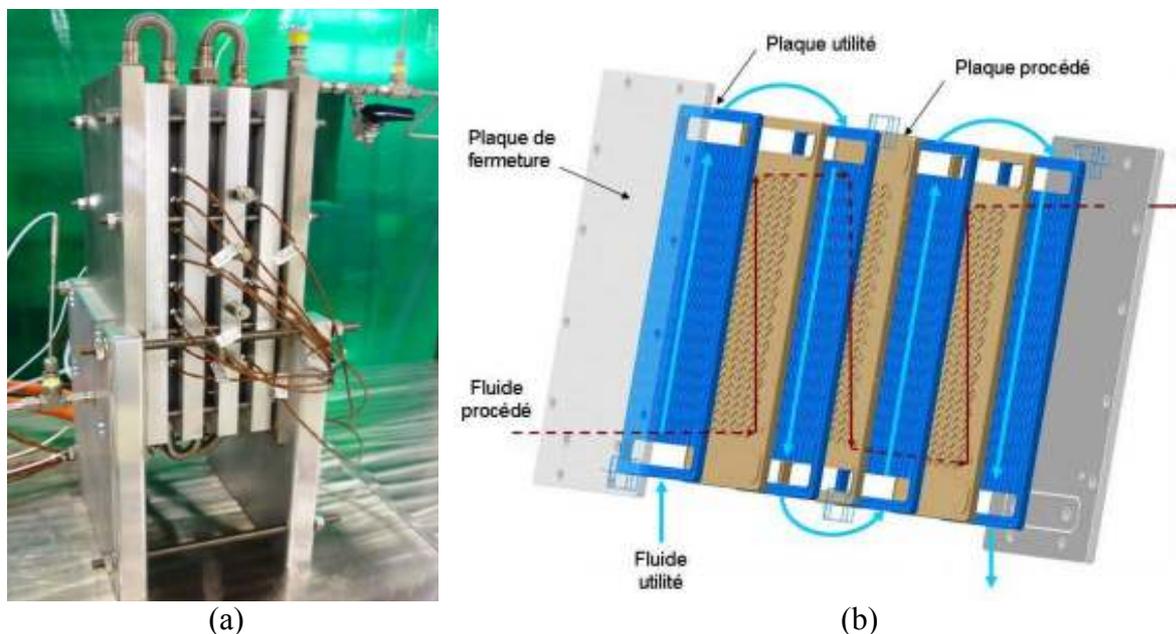


Figure II.1: Présentation du réacteur SiC/Alu, (a) photographie du réacteur, (b) vue en 3D de l'empilement des plaques

La géométrie d'une plaque procédé est basée sur celle du réacteur Deanhex (Anxionnaz, 2009). Une plaque est gravée de canaux coudés, de section carrée dont le diamètre hydraulique est de 2 mm (cf. Figure II.2). Ainsi, une plaque procédé possède un

volume de 9,5 mL et permet d'assurer un temps de séjour compris entre 10 et 20 secondes pour des débits variant de 1,5 à 3 kg/h.

Une plaque utilité est simplement creusée sur le côté pour constituer une piscine de 4 mm d'épaisseur dans laquelle circule un fluide caloporteur provenant d'un bain thermostaté.

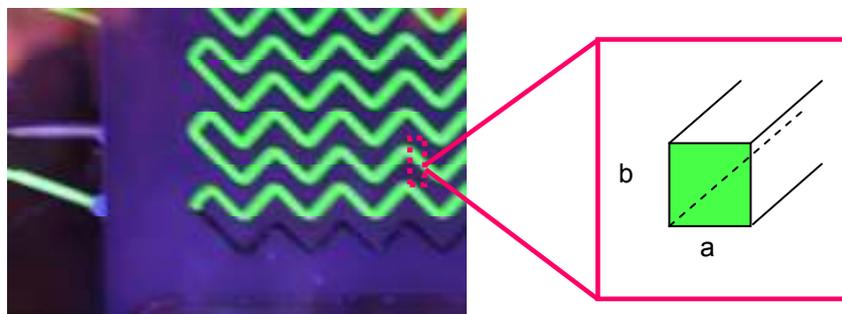


Figure II.2: Géométrie des canaux d'une plaque procédée du réacteur SiC/Alu, $a=b=2$ mm

Quatorze thermocouples sont répartis le long des plaques procédées pour obtenir le plus d'informations possible sur les profils de température le long du réacteur. Ils ne plongent pas directement dans le canal pour éviter de perturber l'écoulement et de générer des pertes de charge supplémentaires. Ils sont ainsi collés à la paroi et séparés du canal par une épaisseur de SiC égale à 1 mm. Nous pouvons ainsi supposer au vu de cette faible épaisseur que la température mesurée par le capteur est bien représentative de celle dans le canal.

La position des thermocouples dans la longueur du canal est détaillée dans le Tableau II.1. Les temps de séjour correspondants sont donnés à titre d'exemple pour un débit d'eau total de $2,2 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$.

	T_0	T_1	T_2	T_3	T_4	T_5	T_6	T_7	T_8	T_9	T_{10}	T_{11}	T_{12}	T_{13}
L (mm)	289	569	849	1129	1409	1689	1969	2249	2551	3390	4231	5110	5950	6790
Temps de séjour (s)	1,9	3,7	5,6	7,4	9,2	11,1	12,9	14,7	17,0	22,2	27,7	33,7	38,9	44,4

Tableau II.1 : Positionnement des capteurs de température par rapport à la longueur de canal et temps de séjour associé pour $Q_{\text{total}}=2,2 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$

De plus, des zones d'injection sont situées en 8 points différents du réacteur. Elles ont été percées dans les plaques utilité en aluminium pour des raisons techniques mais viennent déboucher dans le canal procédé de manière perpendiculaire au flux (cf. Figure II.3). Ainsi, le fluide procédé traversant cette zone d'injection n'est pas en contact avec le fluide utilité. Ces zones permettent à la fois d'injecter des réactifs supplémentaires mais aussi de prélever du mélange réactionnel. Elles sont indicées avec la lettre *i*. Le Tableau II.2 donne leur position dans la longueur du canal et le temps de séjour associé pour un débit d'eau de $2,2 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$.

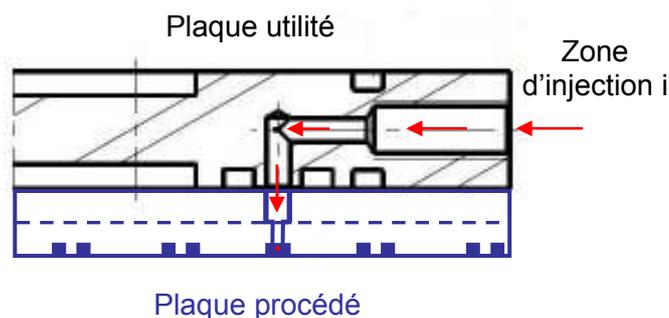


Figure II.3: Coupe schématique d'une zone d'injection

Zone d'injection	i1	i2	i3	i4	i5	i6	i7	i8
L (mm)	429	989	1549	2109	2819	3379	3939	4499
Temps de séjour (s)	2,8	6,5	10,1	13,8	18,5	22,1	25,8	29,5

 Tableau II.2 : Positionnement des zones d'injection dans le canal et temps de séjour associé, $Q_{total}=2,2 \text{ kg.h}^{-1}$

L'assemblage des plaques procédé a été réalisé par la technique de brasage évoquée en début de chapitre. Ce mode d'assemblage permet d'assurer une étanchéité optimale des plaques à des niveaux de pression élevés, conférant ainsi au réacteur une tenue en pression allant jusqu'à 80 bars, ce qui assure des conditions très confortables pour une grande gamme d'applications chimiques.

La caractérisation de ce prototype va permettre maintenant de mettre en évidence ses performances thermo-hydrauliques.

II. DESCRIPTION DU DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

Le banc d'essai utilisé pour la caractérisation du réacteur est équipé des éléments suivants :

- 2 pompes à engrenage munies de tête de pompes à entraînement magnétique (Verder®)
- 2 lignes d'alimentation en tube inox rejoignant les entrées du réacteur
- 2 débitmètres massiques à effet Coriolis (Micro Motion®)
- 2 capteurs de pression piézorésistifs après chaque débitmètre (Keller, type PR 21S)
- 1 bain thermostaté pour la circulation du fluide utilité (Lauda WKL4600)
- 1 bain thermostaté pour préchauffer le fluide procédé (Lauda Proline RP1290)
- 1 capteur de pression différentielle (Rosemount 2051C)
- Des capteurs de températures (sonde PT100) répartis sur chaque ligne (alimentation et utilité)
- 14 thermocouples répartis le long des plaques procédé du réacteur (Exotherm mesures, couple T, classe 1)
- Un système d'acquisition sur ordinateur des données de tous les capteurs dont l'interface est présenté sur la Figure II.4.

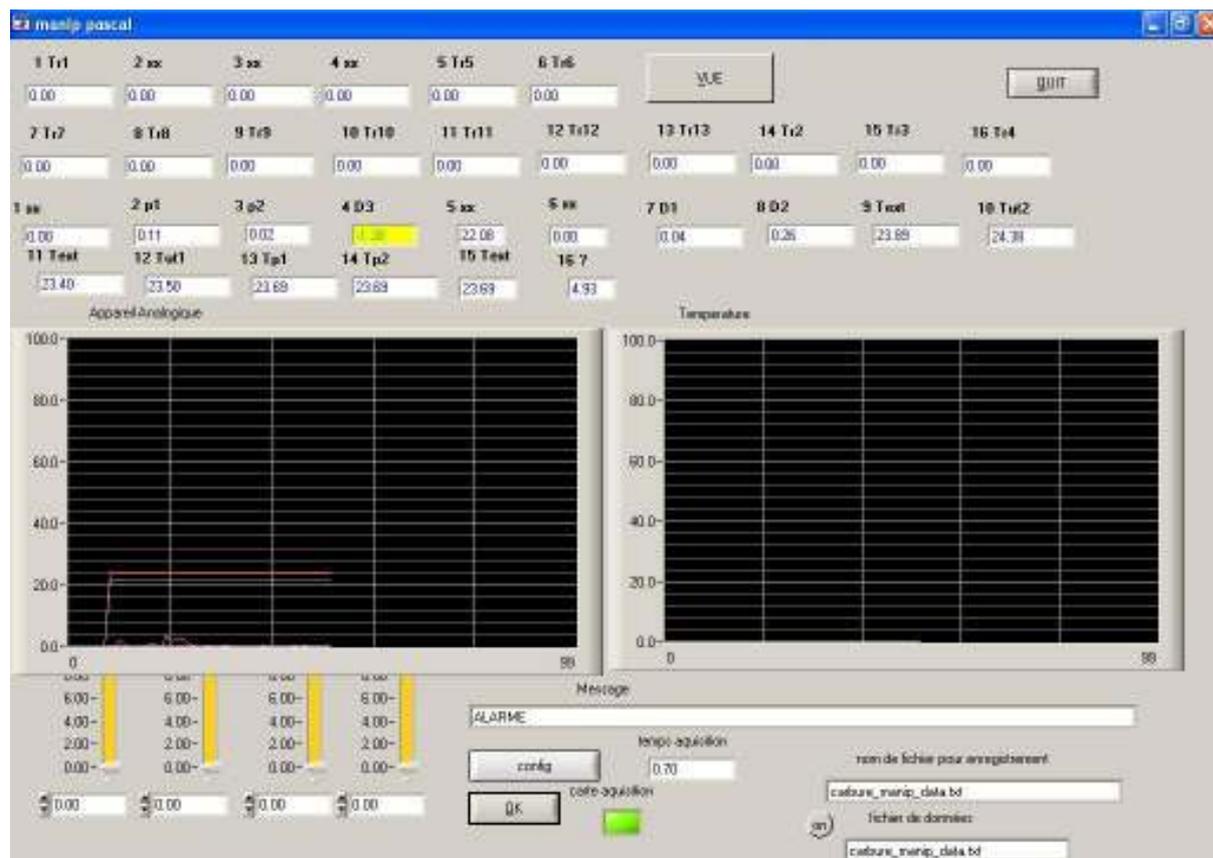


Figure II.4: Interface du logiciel d'acquisition des données du banc d'essais

Les caractéristiques techniques des capteurs utilisés sont détaillées dans le tableau ci-dessous :

Instruments	Gamme de mesure	Incertitude de mesure
Capteur de pression différentielle	-20,7 à 20,7 bars	0,065 %
Capteur de pression relative	0 à 16 bars	± 1 %
Sonde PT100	0 à 100 °C	± 0,2°C
Thermocouples (couple T, classe 1)	-200 à 350 °C	± 0,75 %
Débitmètre massiques Micro Motion procédé	0 à 15 kg.h ⁻¹	± 0,1 %
Tête de pompe série 1 ($\Delta P_{\max}=16$ bars)	0 à 3 kg.h ⁻¹	± 0,05 kg.h ⁻¹
Tête de pompe série 2 ($\Delta P_{\max}=12$ bars)	3 à 10 kg.h ⁻¹	± 0,05 kg.h ⁻¹

Tableau II.3 : Caractéristiques de l'instrumentation du pilote

L'ensemble de l'environnement technique du banc d'essai est présenté de façon schématique sur la Figure II.5.

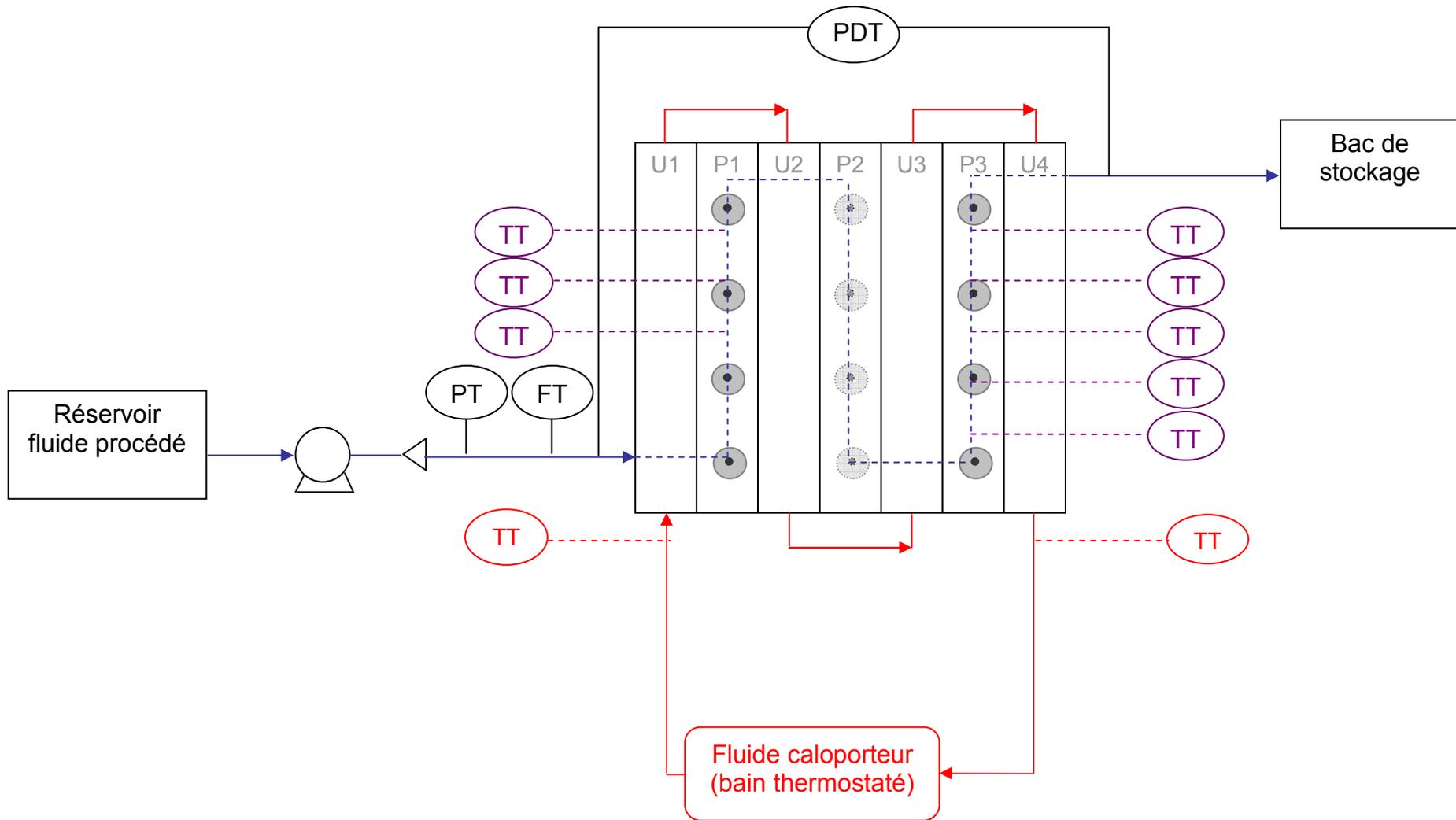


Figure II.5: Schéma du procédé du banc d'essai pour l'étude de la caractérisation du réacteur

III. ÉTUDE HYDRODYNAMIQUE DU RÉACTEUR

III.1. Pertes de charge

III.1.1. Choix des systèmes et méthode

Les mesures de perte de charge ont été réalisées grâce à un capteur différentiel de pression dont les prises de pression sont placées à l'entrée et à la sortie du réacteur. Plusieurs fluides ont été utilisés pour effectuer les mesures. Le toluène est utilisé pour la mesure de pertes de charge peu visqueuses. Cela permet de se placer dans la même gamme de Reynolds que celle des travaux d'Anxionnaz (Anxionnaz, 2009) et Despènes (Despènes et al., 2012) et donc de comparer les résultats. Le choix de l'eau est évité pour ne pas laisser de trace dans le pilote et le réacteur, qui pourrait interférer avec les réactifs lors de la réaction d'hydrosilylation.

Pour les mesures en milieux visqueux, des huiles silicones H47 à 20 cP et 1000 cP ont été utilisées. Plusieurs mélanges de ces huiles ont été préparés puis analysés au rhéomètre (rhéomètre AR 200 TA Instruments) pour connaître leur viscosité. L'objectif étant de se placer dans le cas de la réaction d'hydrosilylation dont la viscosité du mélange réactionnel final est estimée à 100 cP à 80°C (température de réaction).

La Figure II.6 présente les viscosités des différents mélanges préparés. La température de travail pour la mesure des pertes de charge étant autour de 20 °C, le mélange retenu est celui à 30 % d'huile à 1000 cP et 70 % à 20 cP dont la viscosité à 20 °C est autour de 100 cP.

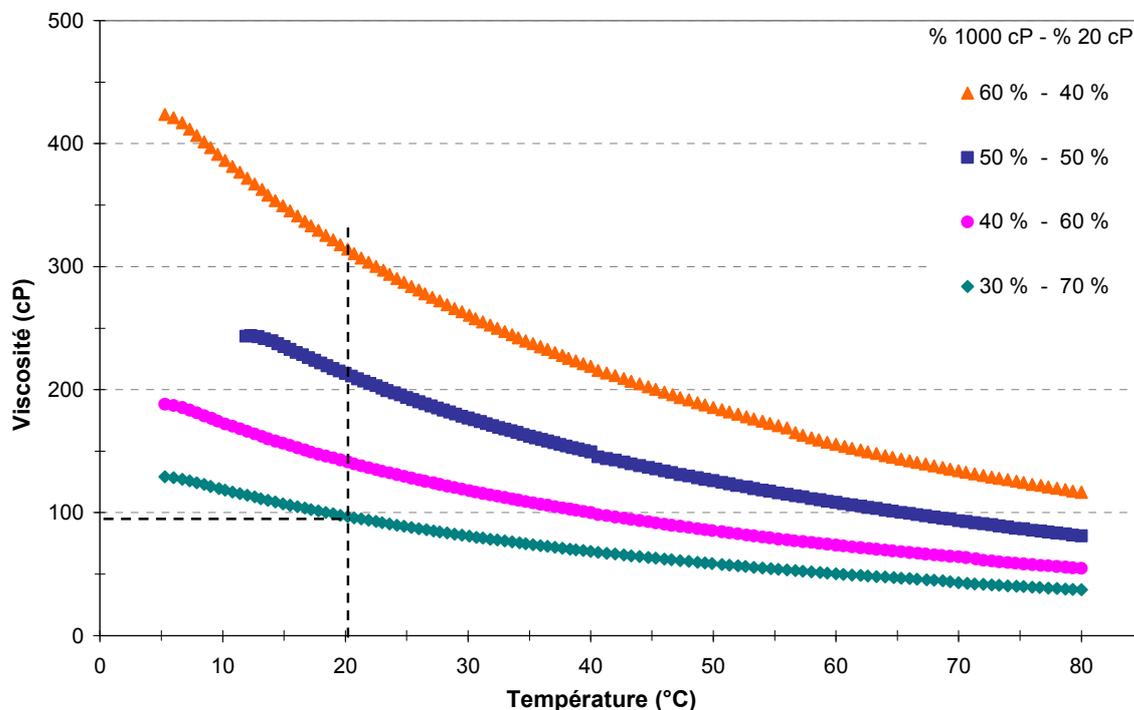


Figure II.6 : Mesure de viscosité pour différents mélange d'huiles silicones HV47

Enfin, après avoir choisi les systèmes d'étude, la démarche appliquée pour les essais est la suivante :

- mise en route de l'alimentation du fluide procédé (toluène ou mélange d'huile)
- vérification d'un profil isotherme le long du réacteur à 20 °C
- purge du capteur de pression
- établissement du zéro (à débit nul)
- remise en route de l'alimentation au débit souhaité (attendre sa stabilisation)
- relèvement de la mesure donnée par le capteur.

III.1.2. Résultats expérimentaux

Les résultats sont présentés sur la Figure II.7 en termes de perte de charge linéique en fonction du débit procédé. On observe une allure classique où les pertes de charge augmentent linéairement avec le débit ainsi qu'une forte influence de la viscosité du fluide sur celles-ci. La viscosité du mélange réactionnel de la réaction d'hydrosilylation va avoir un impact très important sur les pertes de charge et va donc limiter la gamme de débit des essais d'hydrosilylation

Cependant, si l'on considère que le débit total ne dépassera pas un débit nominal de 3 kg.h⁻¹ lors de la réaction, les pertes de charge pour les 3 plaques du réacteur, dont la longueur totale des canaux est de 7,2 m, ne dépassera donc pas 10 bars. De plus, cette valeur est surestimée puisque la viscosité de 100 cP correspond à celle du produit fini. En effet la viscosité du milieu réactionnel ne sera pas constante à 100 cP tout le long du réacteur mais inférieure. Le prototype étudié peut alors être considéré comme bien approprié pour l'étude de la réaction type d'hydrosilylation.

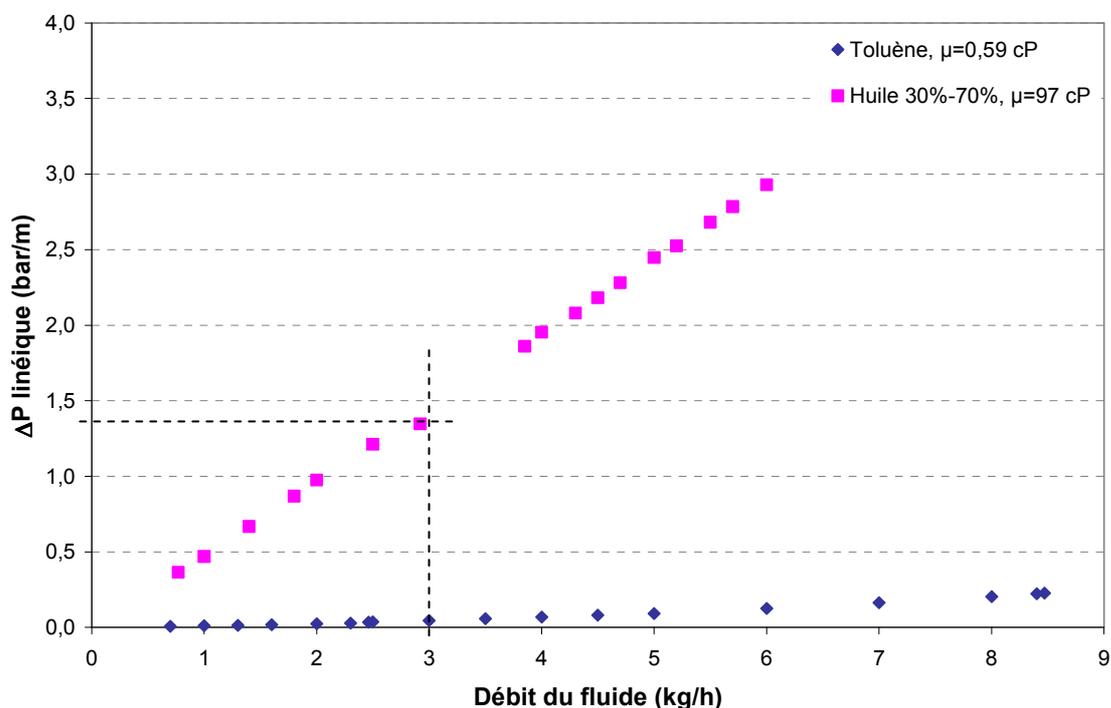


Figure II.7: Pertes de charge linéiques dans le réacteur SiC/Alu en fonction du débit de fluide

A partir des mesures de pertes de charge, le coefficient de Darcy, Λ peut être calculé selon l'équation de Darcy-Weisbach suivante :

$$\Delta P = \frac{1}{2} \cdot \rho \cdot v^2 \cdot \Lambda \cdot \frac{L}{d_h} \quad (\text{II-2})$$

Avec Λ , le coefficient de Darcy (-)
 d_h , le diamètre hydraulique des canaux (m)
 L , la longueur totale des canaux (m)
 v , la vitesse débitante ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)
 ρ , la masse volumique du fluide ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)

L'étude du coefficient de Darcy est très intéressante puisque celui-ci est caractéristique des différents régimes d'écoulement, de la géométrie et de l'état de surface de la canalisation.

Il existe dans la littérature des corrélations reliant le Darcy au Reynolds. Nous avons regroupé dans le Tableau II.4 les corrélations pour une canalisation de section carrée en régimes laminaire et turbulent.

Régime Laminaire (Re < 2100)	Régime Turbulent (Re > 10⁴)
$\Lambda = 0,9 \frac{64}{\text{Re}}$	$\Lambda = \frac{0,3164}{\text{Re}^{0,25}}$
(Hagen-Poiseuille)	(Blasius)

Tableau II.4: Corrélation entre le Darcy et le Reynolds pour une section carrée

La Figure II.8 trace l'évolution du Darcy obtenu pour les résultats dans le SiC/Alu en fonction du Reynolds. Les valeurs de Despènes et al. (2012), obtenues pour des viscosités plus faibles (1 à 64 cP), sont également présentées afin de comparer les résultats et de vérifier leur concordance. Elles ont été obtenues dans le réacteur SiC/Inox mais cela n'a pas d'incidence pour la comparaison des pertes de charge puisque le dessin au sein d'une plaque procédé est le même.

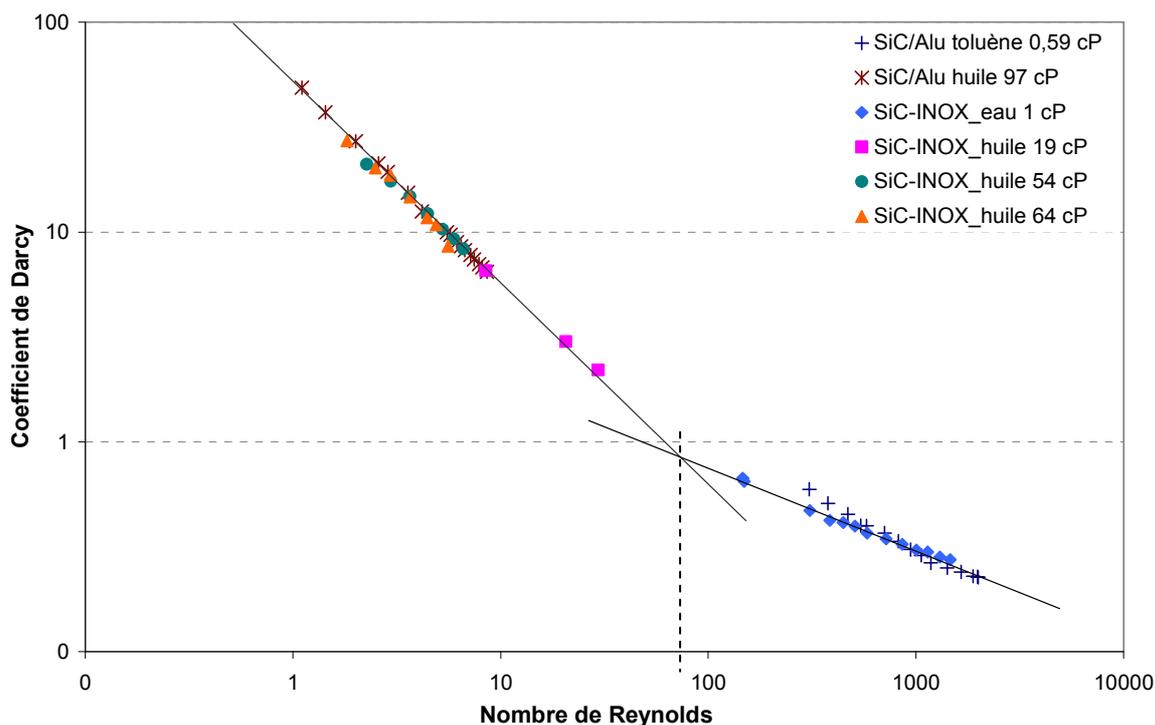


Figure II.8 : Evolution du coefficient de Darcy en fonction du Reynolds pour différentes viscosités

La courbe souligne un résultat classique déjà mis en valeur par Anxionnaz (2009) puis Despènes (2012) : l'évolution du nombre de Darcy met en évidence la présence de deux régimes d'écoulement dont la transition se trouve autour de $Re=100$. Cette valeur est bien plus faible que celle généralement observée pour des canaux droits ($Re=2100$). C'est la présence d'ondulations dans les canaux qui est à l'origine de cet abaissement de la transition laminaire/turbulent grâce à l'apparition des Vortex de Dean.

Du point de vue de l'intensification des procédés, ce résultat est extrêmement important puisqu'il laisse supposer que même aux faibles débits, le réacteur pourra assurer de bonnes performances de transfert.

Ainsi, dans le cas de canaux coudés, un autre nombre adimensionnel rentre en jeu, permettant de caractériser le degré d'intensité des boucles de recirculations secondaires créées par les ondulations. Il s'agit du nombre de Dean, De , défini selon la formule suivante (II-3) :

$$De = Re \sqrt{\frac{d_h}{R_c}} \quad (\text{II-3})$$

Avec R_c , le rayon de courbure des coudes
 d_h , le diamètre hydraulique du canal
 Re , le nombre de Reynolds

Les premières boucles de recirculation (appelées Vortex de Dean) apparaissent pour un Dean critique estimé à environ 150 (Anxionnaz, 2009).

Anxionnaz avait également montré que, selon le régime d'écoulement, le paramètre caractéristique de l'écoulement était soit le Reynolds (pour des Reynolds correspondant à des

Dean en-dessous du Dean Critique) soit le Dean si on se situe au-delà du Dean critique (estimé à environ 150). Il était alors possible d'établir des corrélations de la forme :

$$\Lambda = a Re^{-b} \quad (\text{II-4})$$

ou

$$\Lambda = a De^{-b} \quad (\text{II-5})$$

Le Tableau II.5 regroupe les corrélations établies par Anxionnaz pour des sections carrées.

$De < De_{critique}$	$De > De_{critique}$
$\Lambda = \frac{21,3}{Re^{0,78}}$	$\Lambda = \frac{3,68}{De_{int}^{0,38}}$

Tableau II.5: Corrélations entre le coefficient de Darcy et le nombre de Reynolds ou de Dean interne (Anxionnaz, 2009)

Dans ce travail, nous proposons une corrélation (II-6) établie pour le cas du réacteur SiC/Alu et en particulier pour les fortes viscosités, puisque c'est le régime qui nous intéresse pour l'étude de l'hydrosilylation. L'outil d'identification paramétrique (paramètres a et b) utilisé permet d'optimiser classiquement un critère défini à l'aide de la méthode des moindres carrés, soit :

$$\Lambda = 0,9 \frac{59,3}{Re^{0,98}} \quad (\text{II-6})$$

Les coefficients a et b sont assez différents de ceux d'Anxionnaz, et pourtant la géométrie des canaux est identique. Mais, de manière inattendue, on a déjà remarqué dans le passé que des différences notables étaient observées sur les valeurs de pertes de charge entre réacteurs-échangeurs assemblés par pressage ou collage et ceux assemblés par brasage (Despènes, 2010). Dans notre cas, les plaques sont brasées tandis que celles étudiées par Anxionnaz étaient simplement collées.

Remarquons que l'équation (II-6) se rapproche fortement de l'équation de Hagen-Poiseuille établie pour des canaux droits. A forte viscosité, il semble donc qu'il n'y ait que peu d'influence du dessin des canaux (présence de coudes) sur les pertes de charge.

III.2. Caractérisation de la distribution des temps de séjour (DTS)

On définit un écoulement idéal dans un réacteur continu comme un écoulement selon lequel toutes les particules de fluides entrées à un instant donné sortent au même instant et qu'elles aient donc le même temps de séjour dans le réacteur. Cet écoulement est appelé écoulement piston. En réalité, un tel réacteur idéal n'existe pas. Cet écart à l'idéalité est lié aux profils de vitesse, à la turbulence, à la diffusion moléculaire ... La dispersion axiale permet de traduire tous ces écarts à l'idéalité. De fait, toutes les particules ne traversent pas le réacteur avec le même temps. On parle alors de distribution des temps de séjour. La

caractérisation de l'écoulement d'un réacteur et de son écart à l'idéalité passe donc par la mesure de cette distribution des temps de séjour (DTS).

En plus de renseigner sur le type d'écoulement, la mesure de la DTS permet également de détecter la présence de courts-circuits ou de volumes morts au sein du réacteur.

Les résultats de caractérisation de la DTS présentés ci-après ont été réalisés au cours de la thèse de Laurène Despènes (2009) dans un réacteur en SiC de géométrie identique au réacteur SiC/Alu. Les résultats en termes d'écoulement sont donc extrapolables au cas du SiC/Alu.

III.2.1. Méthodologie

La méthodologie utilisée est celle mise au point par Zoé Anxionnaz au cours de ses travaux de thèse (2009). Le principe repose sur le suivi par spectrophotométrie de l'écoulement de particules de fluide colorées (traceur) dans le réacteur en mesurant leur concentration en entrée et en sortie de celui-ci.

La mesure est réalisée à l'aide d'un spectromètre UV (AvaSpec ULS2048 de la société Avantes) qui se compose d'une source lumineuse ($\lambda=525$ nm), et de deux fibres optiques placées dans une cellule de mesures où circulent les particules de traceurs. Deux cellules de mesures sont simultanément utilisées en entrée et en sortie du réacteur.

Le traceur choisi est le permanganate de potassium (KMnO_4) que l'on met en solution dans de l'eau à une concentration de 3.10^{-2} mol.L⁻¹. L'injection de ce traceur est réalisée par une seringue au travers d'un raccord en T muni d'un septum étanche. La zone d'injection est située juste en amont de la cellule de mesure placée en entrée du réacteur. Cela permet d'avoir une information sur la forme du signal d'entrée et sur la concentration exacte de traceur injecté. L'injection doit être la plus brève possible pour que le signal s'apparente à celui d'une impulsion Dirac, facilement exploitable par la suite. La cellule de mesure en sortie permet d'enregistrer la réponse à l'impulsion d'entrée après un passage dans le réacteur. Les spectres bruts obtenus correspondent à l'enregistrement de l'absorbance en fonction du temps. Une méthode d'étalonnage à partir de la loi de Beer-Lambert permet de revenir à la concentration en colorant à partir de l'absorbance.

Le signal d'entrée varie en fonction des conditions opératoires (qualité et reproductibilité de l'injection, débit utilisé). Ainsi, il n'est pas possible d'obtenir en entrée un Dirac pur pour chaque essai. Afin de s'affranchir de ces variations, il est donc nécessaire d'utiliser un logiciel de retraitement du signal. Il s'agit du logiciel DTS PRO.

A partir des données des signaux d'entrée (x(t)) et de sortie (y(t)) le logiciel effectue une déconvolution pour aboutir à la fonction DTS, E(t). Il en déduit alors la fonction de transfert du réacteur G(s) qui correspond à la transformée de Laplace du signal E(t), à partir d'un modèle de réacteurs agités continu (RAC) en cascade représentant le réacteur. Classiquement, il s'agit du modèle des bacs en cascade parfaitement agités. L'expression de G(s) s'écrit alors :

$$G(s) = \left(1 + \frac{\bar{t} \cdot s}{N} \right)^{-N} \quad \text{(II-7)}$$

Avec N , le nombre de bac en cascade du modèle,
 \bar{t} , le temps de séjour moyen (s)

s, la variable de Laplace

A partir des données expérimentales, il est alors possible d'identifier la valeur du nombre N de bacs en cascade du réacteur. Ce nombre renseigne sur l'écart de l'écoulement réel au comportement idéal piston. Si N tend vers l'infini, l'écoulement est considéré comme piston. Si N tend vers 1, alors le réacteur peut être considéré comme un cas également idéal de réacteur parfaitement agité. En général, il est admis de considérer un réacteur comme étant proche piston à partir de N=20. Le calcul de N permet également de pouvoir comparer plusieurs réacteurs entre eux.

III.2.2. DTS en milieu non visqueux

Des essais ont été réalisés pour 5 débits différents à température ambiante. Les conditions opératoires ainsi que les nombres N de bacs obtenus sont détaillés dans le tableau ci-dessous :

Débit (kg.h ⁻¹)	Re	Temps de séjour (s)	Nombre de bacs N
2,42	428	17,2	28
3,58	633	11,5	40
5,52	976	7,5	60
7,65	1353	5,3	87
9,4	1662	4,4	100

Tableau II.6 : Récapitulatif des expériences de DTS (Despènes, 2009)

Le nombre de bacs (RAC) évolue de manière croissante avec le nombre de Reynolds. De plus, quel que soit le débit, la valeur de N est supérieure à 20. Ces essais permettent donc de souligner le caractère piston de l'écoulement généré par le réacteur.

Un exemple de résultat de DTS obtenue par le logiciel DTS PRO pour un débit de 2,4 kg.h⁻¹ est présenté sur la Figure II.9. La forme de la réponse en sortie permet de s'assurer de l'absence de court-circuit ou de volume mort dans le réacteur. En effet on n'observe pas de pics parasites dans les temps situés bien avant ou bien après le pic de sortie.

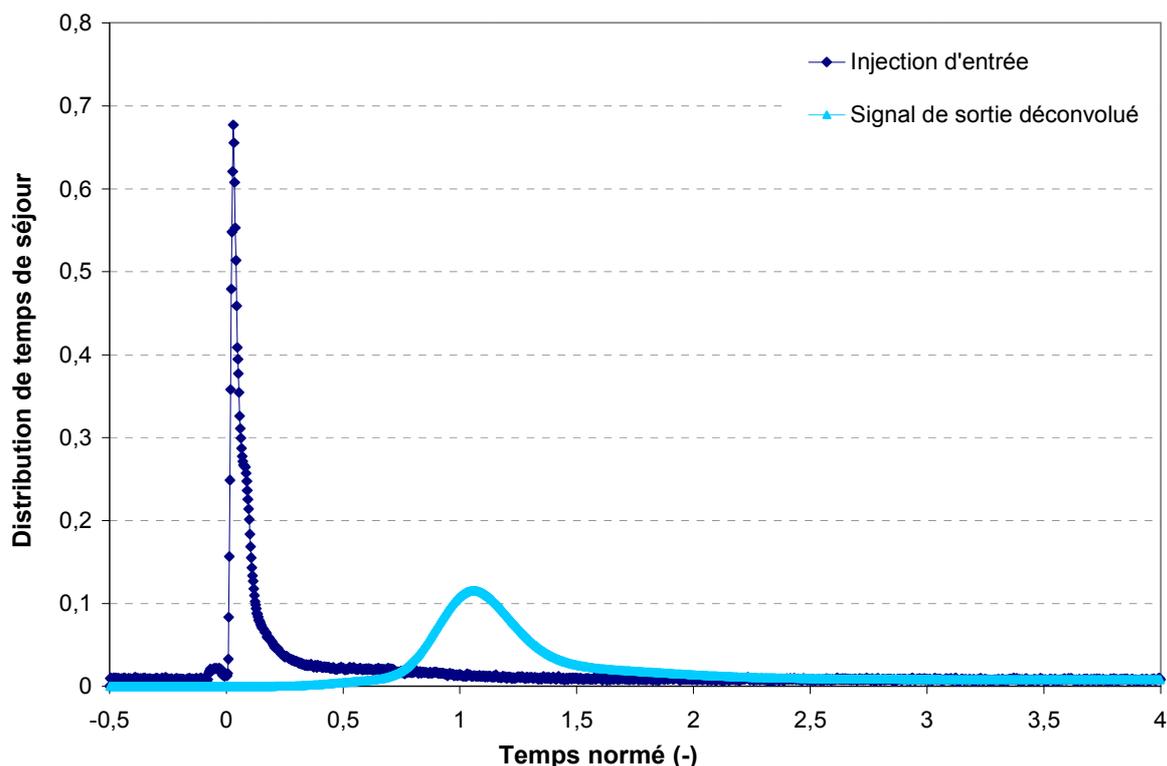


Figure II.9: Représentation d'une distribution de temps de séjour et de son injection d'entrée, $F_p=2,4 \text{ kg.h}^{-1}$, $Re=428$, $N=28$

Si le caractère piston du réacteur est démontré par l'étude de la DTS en milieu non visqueux, il reste à être prouvé pour les fluides visqueux. Dans ce cas, on s'attend logiquement à ce que les DTS présentent un écart à l'idéalité plus grand, traduit par une augmentation de la dispersion axiale.

III.2.3. DTS en milieu visqueux

Tout comme pour l'étude des pertes de charge, des essais de DTS ont été réalisés en milieu visqueux. Les fluides utilisés sont des huiles silicones de même type que celles utilisées pour les pertes de charge visqueuses. Le traceur doit pouvoir être miscible dans l'huile, ce qui n'est pas le cas du permanganate de potassium utilisé jusqu'à présent. Il a été choisi de le remplacer par une base colorante pour mastic fournie par Bluestar Silicones (Inducolor-Base colorante 1546/Rouge 130). Pour des raisons indéterminées, ce traceur crée un bruit important sur le signal de sortie du réacteur (cf. Figure II.10). Ce bruit empêche toute exploitation du signal. Il n'est donc pas possible de conclure sur les caractéristiques de l'écoulement d'un milieu visqueux dans le réacteur SiC/Alu.

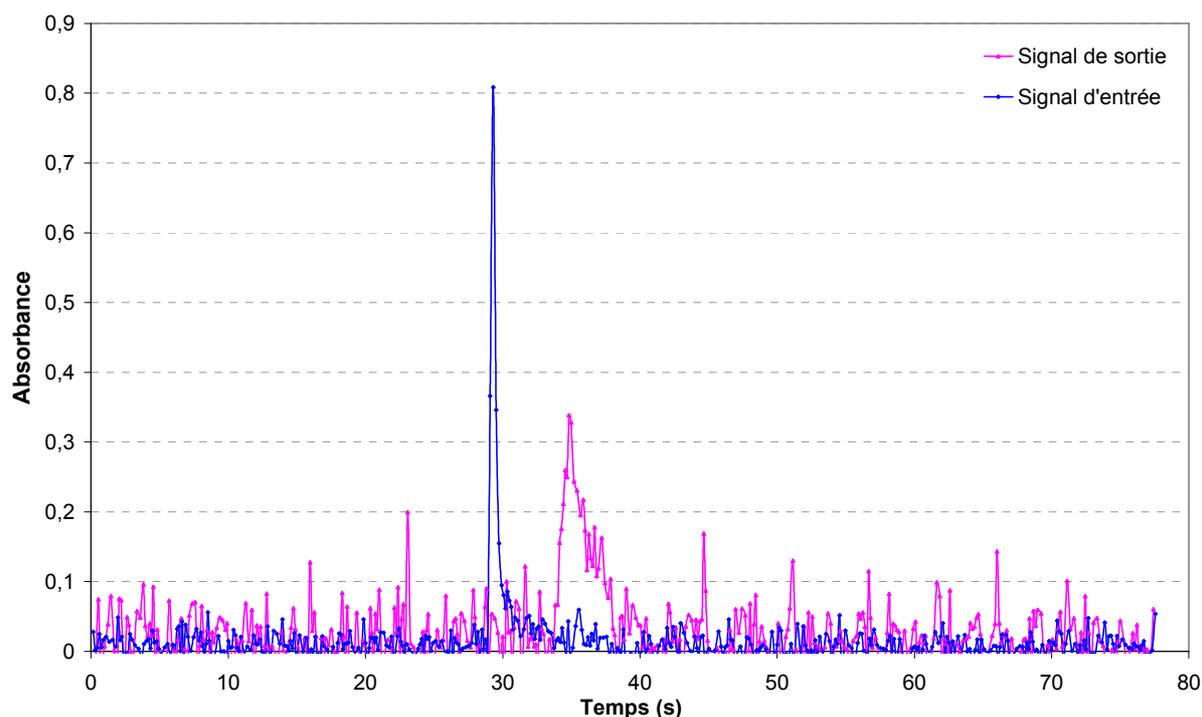


Figure II.10: Enregistrement spectrophotométrique d'une expérience de DTS visqueuse, $\mu=20$ cP, $F_p=6$ $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$, $Re=41$

Il serait alors intéressant de travailler avec un autre système visqueux qui permettrait de s'affranchir du bruit sur le signal de détection. Une partie de la thèse en cours de Maxime Moreau, réalisée au Laboratoire de Génie Chimique, s'attache à ce point et plus généralement à la modélisation des DTS en réacteurs-échangeurs intensifiés.

Des recherches bibliographiques ont également montré l'existence d'autres techniques pour la caractérisation des DTS en milieu visqueux. De nombreuses méthodes consistent à suivre non plus un colorant mais des particules solides en tant que traceurs et de les détecter à l'aide de phototransistors, de caméra rapide ou de capteurs piézoélectriques (Lede et al, 1987) ou encore à l'aide de capteurs à effet hall pour le cas de particules magnétiques (Tucker et Heydon, 1998). L'inconvénient de ces méthodes réside dans la taille des particules utilisées souvent trop importante pour qu'elles puissent être utilisées dans les canaux du réacteur SiC/Alu.

Ces méthodes auraient demandé du temps pour leur mise en place. Il ne nous a pas été possible de poursuivre l'étude des DTS en milieu visqueux.

IV. PERFORMANCES THERMIQUES

L'étude des performances thermiques du réacteur est une étape cruciale de la caractérisation puisqu'elle permet de vérifier les capacités du réacteur-échangeur à absorber de la chaleur et donc à maîtriser la forte exothermie de certaines réactions, comme celles d'hydrosilylation. De plus, cette étape va permettre de confirmer le choix du matériau utilisé pour les plaques procédé et utilité.

Une étude sur la comparaison des performances thermiques de milli réacteurs-échangeurs en fonction de leur matériau (Despènes et al, 2012) avait permis de démontrer que

le Carbure de Silicium détenait d'excellentes performances de transfert thermique en comparaison à l'Inox. De plus, une comparaison avec des plaques en plexiglas de référence avait révélé une forte part de conduction en plus de la convection lors de l'échange thermique.

La caractérisation du réacteur SiC/Alu a permis de compléter cette comparaison des différents matériaux constituant une plaque.

IV.1.1. Démarche expérimentale

L'objectif des expériences est de pouvoir déterminer le facteur d'intensification UA/V qui est défini selon l'équation de bilan suivante :

$$\frac{UA}{V} = \frac{Q}{V\Delta T_{ml}} \quad \text{(II-8)}$$

- (K) Avec U le coefficient de transfert de chaleur global ($W.m^{-2}.K^{-1}$)
 A , la surface d'échange (m^2)
 V , le volume du fluide dans la zone d'échange considéré (m^3)
 ΔT_{ml} , la moyenne logarithmique de température définie par l'équation (II-9)
 Q , la quantité de chaleur échangée donnée par l'équation (II-10) (W)

Ce coefficient est calculé dans l'hypothèse qu'il n'y a pas de réaction chimique ni de pertes thermiques.

Le fait de pondérer le coefficient global de transfert de chaleur par le ratio A/V permet de tenir compte de la compacité du réacteur et ainsi de pouvoir comparer différents réacteurs-échangeurs entre eux.

La moyenne logarithmique de température est calculée à partir de celle définie dans le cas d'un échange à co-courant. En effet, étant donné la complexité du type d'échange thermique, il est difficile d'appliquer un facteur de forme correctif sur cette moyenne logarithmique et nous décidons donc de nous placer dans le cas où l'échange est le plus défavorable, c'est-à-dire celui du co-courant. Ainsi, l'équation (II-9) s'écrit:

$$\Delta T_{ml} = \frac{(T_p^E - T_u^E) - (T_p^S - T_u^S)}{\ln\left(\frac{T_p^E - T_u^E}{T_p^S - T_u^S}\right)} \quad \text{(II-9)}$$

- Avec T_p^E , la température en entrée du fluide procédé
 T_p^S , la température en sortie du fluide procédé
 T_u^E , la température en entrée du fluide utilité
 T_u^S , la température en sortie du fluide utilité

L'équation (II-10) est la suivante :

$$Q = F_p C p_p (T_p^E - T_p^S) \quad \text{(II-10)}$$

Avec F_p le débit massique du fluide procédé ($\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$)
 $C_{p,p}$, la chaleur spécifique du fluide procédé ($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)

Des thermocouples sont placés de manière judicieuse pour pouvoir calculer le facteur d'intensification. La démarche pour relever les mesures de température est la suivante :

- 1) Mise en température du bain thermostaté contenant le serpentin qui permet de préchauffer le fluide procédé
- 2) Alimentation du fluide utilité aux débits et température souhaités
- 3) Alimentation du fluide procédé au débit de consigne
- 4) Attente du régime permanent jusqu'à stabilisation des températures (40 minutes)
- 5) Acquisition des températures
- 6) Changement de débit procédé pour un autre débit de consigne et retour à l'étape 4.
- 7) Fin des essais : arrêt du débit de l'utilité et attente (de l'ordre de 1h30) de la nouvelle stabilisation des températures (cette étape permet de mesurer la dynamique du réacteur).

Le récapitulatif des conditions expérimentales est présenté dans le Tableau II.7.

Fluide	Débit ($\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$)	T_{consigne}^E ($^{\circ}\text{C}$)
Procédé	3 à 10	80
Utilité	100	5

Tableau II.7: Conditions expérimentales pour le calcul du facteur UA/V

IV.1.2. Résultats expérimentaux

Si le choix des températures d'entrée pour le calcul de UA/V est assez évident puisque nous prendrons les thermocouples disposés à chacune des entrées, il n'en est pas de même pour la sortie. En effet, le pincement des profils de température (entre procédé et utilité) peut survenir en un point quelconque le long du réacteur selon les conditions opératoires, ce qui entraîne une indétermination pour ce que l'on considère comme sortie du réacteur dans l'équation (II.9). Cependant, si l'on regarde les profils de température le long du réacteur, on constate que la majorité de l'échange thermique se fait entre l'entrée et le premier thermocouple de la première plaque procédé, T_0 . La Figure II.11 montre un exemple de profil dans la première plaque procédé pour un débit procédé de $3 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$. Il s'agit des données de températures fournies par les capteurs placés sur la première plaque procédé (cf. Figure II.5). Le temps de séjour est recalculé à partir de la position de ces thermocouples dans le canal. Il sera donc imposé que T_p^S corresponde à T_0 . Il n'y a en revanche pas de donnée de température pour l'utilité au niveau de T_0 mais il est possible de la calculer à partir de la température en sortie de la plaque utilité T_u^S selon l'équation (II-10) appliquée côté utilité.

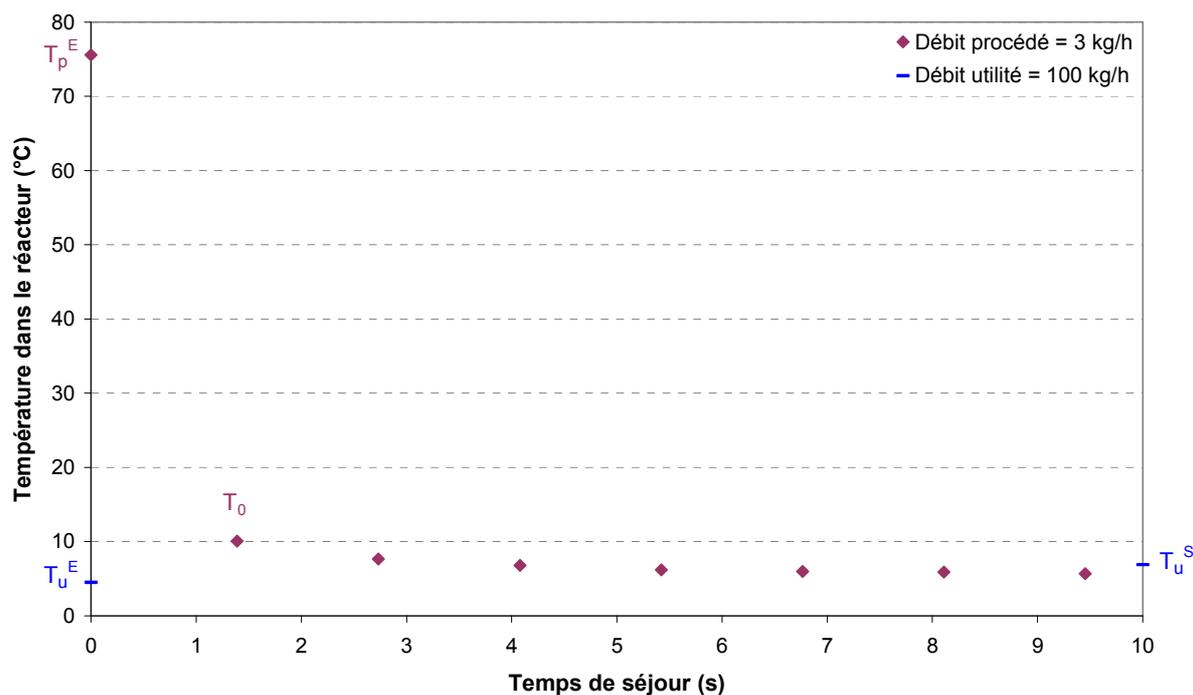


Figure II.11: Profil de température le long du réacteur pour la première plaque procédé

Sur la Figure II.12, l'évolution du facteur d'intensification, calculé à partir des équations (II-8) à (II-10), est représentée en fonction du débit du fluide procédé. Les résultats obtenus par Despènes pour différents matériaux sont ajoutés à ceux obtenus au cours de ce travail. La légende donne le matériau de la plaque procédé puis celui de la plaque utilité.

Le réacteur SiC/Alu possède un excellent coefficient de transfert, dont l'évolution et la valeur sont très proches de celles du réacteur SiC/SiC. Le faible écart observé peut être imputé à des différences de dessin des plaques utilité. En effet, les plaques en aluminium sont constituées d'un film mince par lequel passe le fluide utilité tandis que les plaques utilité en Carbone de Silicium sont constituées de canaux. Pour un débit nominal de $3 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ envisagé pour l'étude de l'hydrosilylation, on peut s'attendre à avoir un facteur d'intensification d'environ $10000 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{K}^{-1}$. On rappelle que pour un réacteur batch, UA/V a une valeur de $1 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{K}^{-1}$.

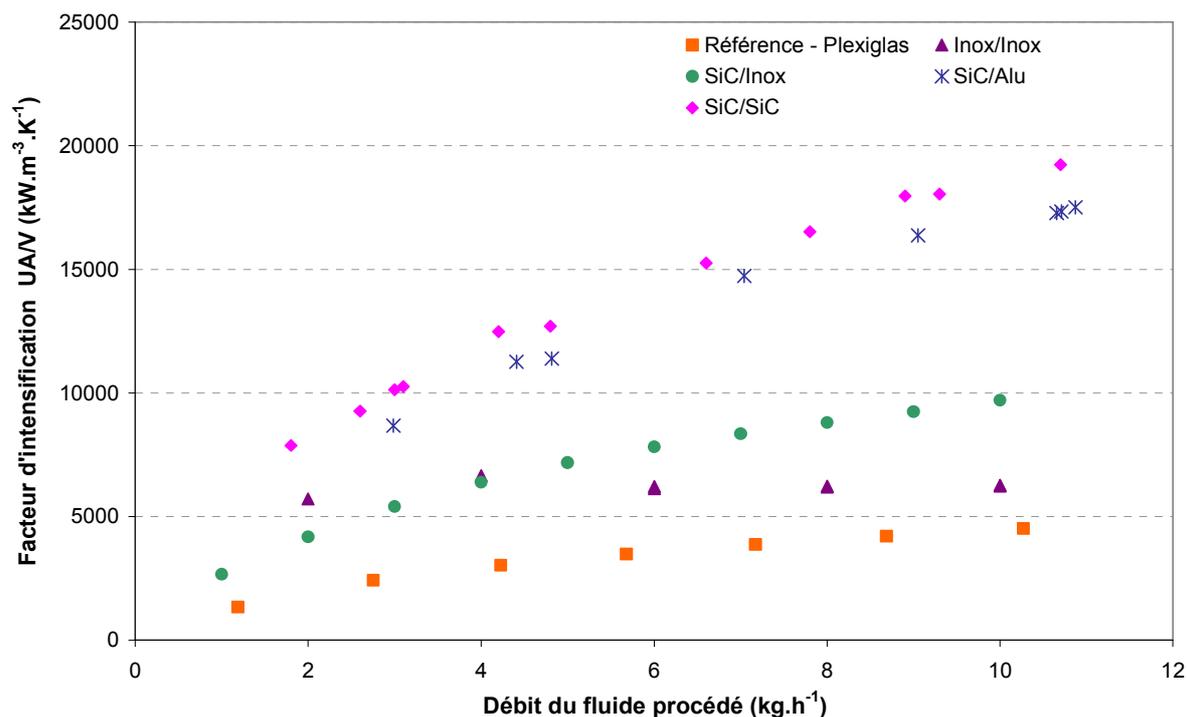


Figure II.12: Evolution du facteur d'intensification UA/V en fonction du débit procédé

Les réacteurs SiC/SiC et SiC/Alu semblent tous les deux tout aussi efficaces pour la transposition de la réaction d'hydrosilylation. Cependant, l'étude des dynamiques et en particulier de la capacitance thermique de ces réacteurs réalisée par Despènes (Despènes, 2012) permet de les discriminer.

Sur la Figure II.13 sont présentés le tracé des dynamiques au thermocouple T_0 pour les deux réacteurs face à un arrêt brusque de l'utilité (cf. point 7 de la démarche expérimentale). Le réacteur SiC/SiC a une cinétique de retour à la température d'équilibre (T_p^E) beaucoup plus rapide que le SiC/Alu. La faible inertie du SiC/SiC le rend moins intéressant d'un point de vue sécurité. Au contraire, une forte inertie permet de laisser plus de temps pour réagir en cas de problèmes sur le pilote, tels que le dysfonctionnement d'une pompe ou l'arrêt de l'utilité par exemple. En effet, si l'inertie est importante, la montée en température côté procédé dans le cas d'un de ces dysfonctionnements sera plus lente. Ces raisons confirment le choix du réacteur-échangeur SiC/Alu pour la conduite de réactions très exothermiques.

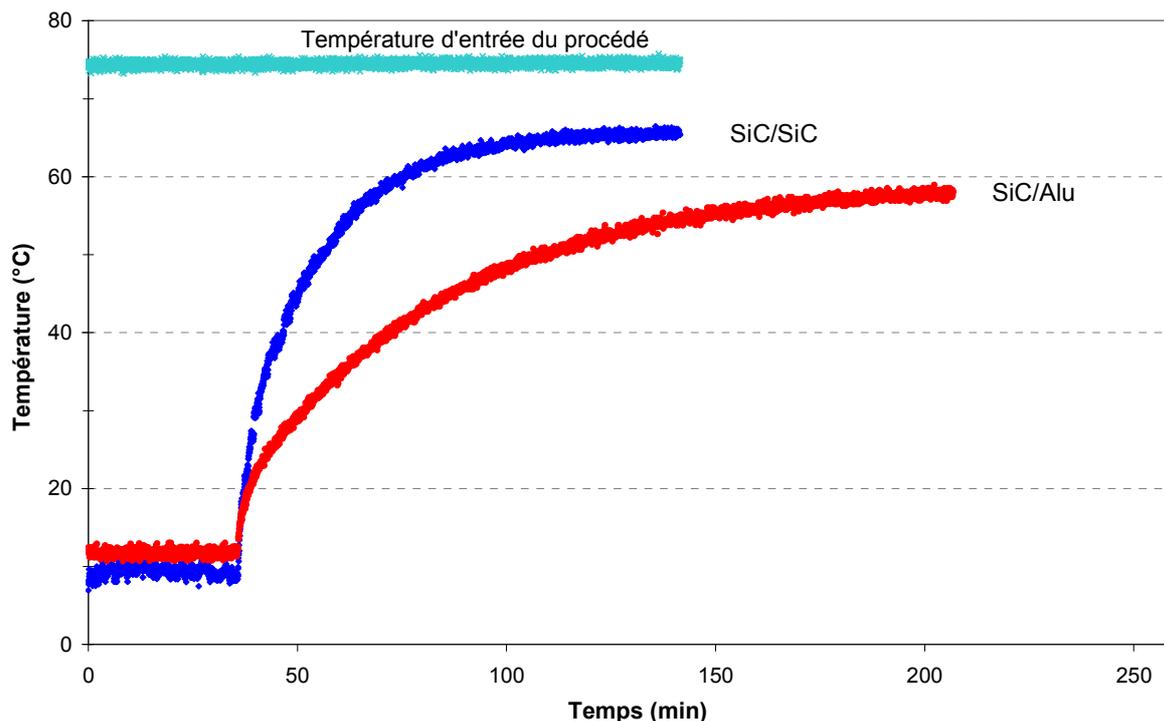


Figure II.13: Dynamiques des réacteurs SiC/Alu et SiC/SiC au premier thermocouple T_0

V. CONCLUSION

L'étape de caractérisation du réacteur-échangeur en Carbure de Silicium et Aluminium s'est articulée autour de deux axes : la caractérisation hydrodynamique et la caractérisation thermique. L'objectif était de justifier le choix d'un tel réacteur pour la transposition en continu d'une réaction classique d'hydrosilylation.

Une étude a permis de valider la tenue d'un tel réacteur face à des fortes pertes de charge générées par des milieux de plus en plus visqueux. Il a été possible de définir une gamme de travail pour le débit total admissible dans le réacteur. Celui-ci ne devra pas dépasser les $3 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ pour assurer des pertes de charge inférieures à 10 bars. Une corrélation entre le coefficient de Darcy et le Reynolds a pu être établie dans le cas de fortes viscosités, soit pour de très faibles Reynolds inférieurs à 10 :

$$\Lambda = 0,9 \frac{59,3}{\text{Re}^{0,98}} \quad (\text{II-11})$$

Dans le cas de très faibles Reynolds, le fluide suit donc un comportement proche de celui prédit par la loi de Hagen-Poiseuille et ce, même en présence de coudes dans le canal. Malgré un dessin de canaux favorisant des pertes de charge importantes, le réacteur SiC/Alu est donc apte à opérer des réactions en milieux à viscosité importante.

Ce même dessin est également à l'origine de l'excellente performance en transfert thermique du réacteur. Les matériaux Carbure de Silicium et Aluminium jouent également un rôle important dans cette capacité exceptionnelle à échanger de la chaleur, notamment grâce à

leur forte conductivité thermique ($\lambda_{\text{SiC}}=170 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et $\lambda_{\text{Al}}=237 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$). Le réacteur SiC/Alu offre ainsi un coefficient d'intensification UA/V plus important que ceux des réacteurs-échangeurs jusqu'à présents étudiés au sein du laboratoire.

De plus, du point de vue sécurité, l'inertie importante du réacteur échangeur SiC/Alu est un point positif puisqu'elle permet d'avoir un temps de latence pour réagir face à un dysfonctionnement qui engendrerait le risque d'une forte augmentation de température.

Le choix du réacteur SiC/Alu pour gérer une réaction très rapide et exothermique qu'est l'hydrosilylation d'huile SiH par l'octène apparaît donc bien approprié. Cela va être illustré par les résultats obtenus dans le chapitre suivant qui s'attache à démontrer la faisabilité de la transposition de cette réaction dans le réacteur SiC/Alu.

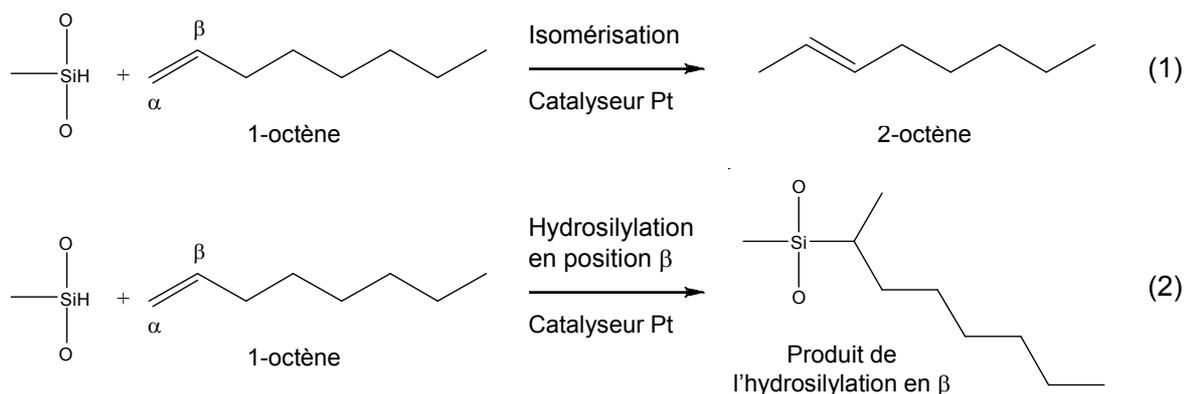


Figure III.1: Réactions secondaires de l'hydrosilylation

L'isomérisation (1) pose un réel problème de qualité puisqu'elle transforme le 1-octène en un isomère non réactif vis-à-vis de l'hydrosilylation. Industriellement, l'isomérisation consomme entre 10 et 30 % de l'octène.

La réaction en β de l'octène (2) pourra être considérée comme négligeable car elle n'a quasiment jamais été observée en batch et dans les essais préliminaires en continu.

- Enfin, le catalyseur de platine se désactive sous l'effet combiné de la chaleur à partir de 120°C et de son activité catalytique avec les SiH. Cette désactivation sera donc considérée comme une réaction secondaire à part.

Les objectifs industriels du projet en termes de qualité sont d'atteindre une conversion des SiH supérieure à 99,7 % et de réduire la quantité de catalyseur utilisée à 5 ppm au maximum. Pour parvenir à des résultats optimaux, quatre paramètres ont été retenus comme étant les plus influents pour la réaction d'hydrosilylation (Elgue et al, 2008, 2009) :

- Le ratio molaire d'octène par rapport au SiH, $r_{\text{Oct/SiH}}$
- La quantité de catalyseur en μg de Pt par g de masse réactionnelle, [cata] en ppm
- La température réactionnelle, T_r
- Le temps de séjour, indirectement régulé par le débit total, Q_{total}

II. DESCRIPTION DU PILOTE EXPÉRIMENTAL

II.1. Aspect sécurité : le risque SiH

La mise en place du pilote expérimental a essentiellement été focalisée sur la question de la sécurité. En effet, comme il a déjà été abordé dans le chapitre I, les composés à liaisons SiH sont extrêmement réactifs en présence de complexe de platine vis-à-vis d'autres composés tels que les composés insaturés, les alcools, l'eau. Ils peuvent également réagir violemment avec les espèces basiques ou les oxydants puissants sans nécessiter de catalyseur. Le risque majeur engendré par ces réactions est le dégagement d'hydrogène (cf. Figure III.2), gaz extrêmement inflammable et dont la Limite Inférieure d'Explosivité (LIE) est très basse (4%).

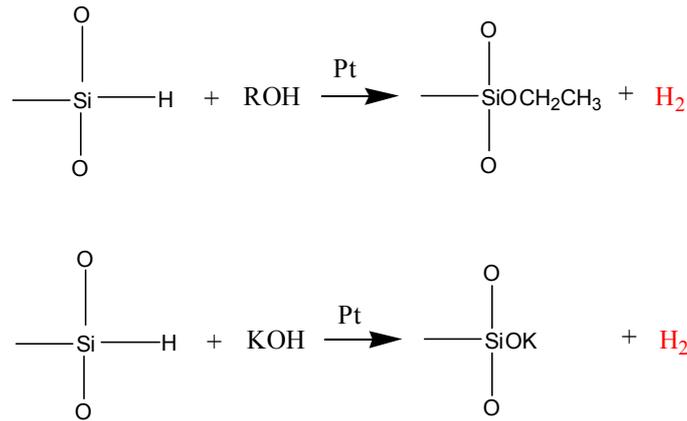


Figure III.2: Réactions avec des huiles SiH présentant un risque de dégagement d'hydrogène

De plus, si une huile SiH est stockée à l'air libre en présence de platine et d'oxygène, l'eau atmosphérique va pouvoir diffuser à la surface de l'huile et amorcer une réaction conduisant à la gélification de l'huile en surface.

Un deuxième risque provient de la dismutation des huiles SiH en cas de contact avec une base et un alcool conduisant à la formation de silanes (cf. Figure III.3). Ces composés sont spontanément inflammables avec une LIE extrêmement faible de 1%.

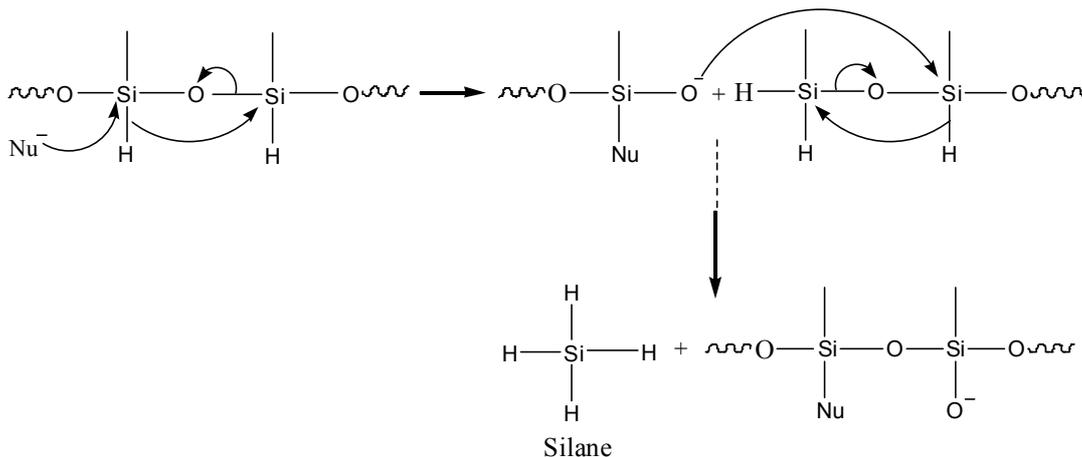


Figure III.3: Réactions avec des huiles SiH conduisant à la formation de silanes

Enfin, le risque lié à une forte exothermie est systématiquement présent quelle que soit la réaction des SiH.

Au vu de ces remarques, la conception du pilote d'hydrosilylation et de son environnement devra tenir compte de la gestion particulière des réactifs SiH et de tous les déchets contenant des liaisons SiH non réagies. Des mesures devront également être prises au niveau du protocole opératoire pour s'assurer que la réaction ne puisse pas démarrer en dehors d'une zone où l'exothermie pourrait être maîtrisée (c'est-à-dire en dehors du réacteur-échangeur).

II.2. Le pilote

Afin de répondre aux contraintes de sécurité citées dans le paragraphe précédent, le pilote expérimental est constitué de deux éléments principaux : le réacteur-échangeur SiC/Alu présenté au chapitre II destiné à résoudre le problème d'exothermie et un réacteur de « finition » pour détruire les liaisons SiH non réagies pendant la réaction et s'affranchir du risque SiH.

II.2.1. Préparation des réactifs

Le point crucial dans la mise au point du pilote concerne l'injection du catalyseur. Celui-ci peut être soit préparé au préalable dans un des réactifs, soit dilué en continu dans un de ces réactifs ou enfin soit être injecté en continu dans le flux réactionnel, après le mélange des deux réactifs. Cependant, les concentrations de catalyseur mises en jeu étant très faibles, le choix de l'alimenter en continu nécessite soit l'utilisation de pompes de haute précision à fortes pressions, soit de le diluer dans du solvant. Cette dernière option ne va pas dans le sens d'un procédé plus propre qui est un des objectifs du projet. Par ailleurs, les pompes, dont nous disposons au moment de l'étude, n'étaient pas assez précises pour travailler à faibles débits.

Nous avons donc opté pour préparer le catalyseur dans l'un des réactifs. Il est vivement déconseillé de prémélanger le catalyseur de Karstedt avec des composés SiH. En effet, si les huiles SiH sont très stables en elles-mêmes, elles ne le sont plus dès qu'elles sont en présence de platine pour les raisons de forte réactivité citées au premier paragraphe. Il a donc été choisi de mélanger le catalyseur dans une solution d'octène en amont du procédé. Néanmoins, il faut savoir que ce système nous contraint dans le degré de liberté du choix des autres paramètres. En effet, si l'on souhaite par exemple modifier le ratio molaire octène/SiH en continu, il faudra modifier le rapport des débits des réactifs, la concentration en catalyseur sera alors obligatoirement modifiée. Une nouvelle solution devra donc être préparée pour chaque changement de paramètre (exceptés la température et le débit total).

Ainsi, le catalyseur et l'octène sont préparés au préalable dans un erlenmeyer de 5 L. La quantité de catalyseur pesée doit tenir compte du débit total (octène+H68) qui sera choisi pour alimenter le réacteur. A titre d'exemple, le tableau ci-dessous donne une idée des quantités selon la concentration en catalyseur pour un débit total de 2,5 kg.h⁻¹ et un ratio molaire de 1,2 :

[catalyseur] (ppm)	m _{cata} (g)	m _{octène} (g)
9	0,400	3000

Tableau III.1 : Exemple de quantités pour la préparation de la solution octène+catalyseur, Q=2,5 kg.h⁻¹, r_{oct/SiH}=1,2

L'unité du catalyseur « ppm » équivaut à des µg de platine par g de mélange réactionnel. Il faut donc tenir compte de la teneur en poids du platine dans le catalyseur (10 %). L'erlenmeyer est placé sous hotte et est mécaniquement agité pendant toute la durée de l'expérience.

L'huile H68 ne nécessite pas de préparation particulière si ce n'est de s'assurer qu'elle ne contient pas de particules qui pourraient obstruer les canaux du réacteur ou gêner le fonctionnement des pompes. Le réservoir doit cependant se trouver sous aspiration et posséder un bouchon de décompression en cas de libération d' H_2 par décomposition des SiH dans le temps.

Enfin, chacune des alimentations est connectée à un réservoir de solvant de rinçage (heptane) à l'aide de vannes trois voies. Il est donc possible de nettoyer le réacteur après chaque expérience.

II.2.2. Alimentation des fluides

Les deux pompes à engrenage utilisées pour alimenter les réactifs sont les mêmes que celles qui ont servi à l'étape de caractérisation du réacteur. Cependant, leur tête de pompes ont été changées pour opérer dans des gammes de débit allant de 0 à 3 kg.h^{-1} .

Dans les conditions expérimentales choisies, le débit d'octène étant supérieur à celui de l'huile H68, il est favorable du point de vue du mélange, d'alimenter la solution octène+catalyseur dans l'entrée principale du réacteur et l'huile H68 dans la première injection de la première plaque procédé du réacteur (cf. Figure III.4). D'après la configuration des plaques du réacteur, la mise en contact des réactifs s'effectuera donc à l'aide d'un mode d'injection en T, l'huile arrivant perpendiculairement au flux d'octène.

Nous avons montré dans le chapitre précédent qu'un aller-retour dans une rangée était suffisant pour chauffer le fluide à la température désirée. La température du thermocouple T_0 pourra donc être assimilée à la température de réaction, T_r .

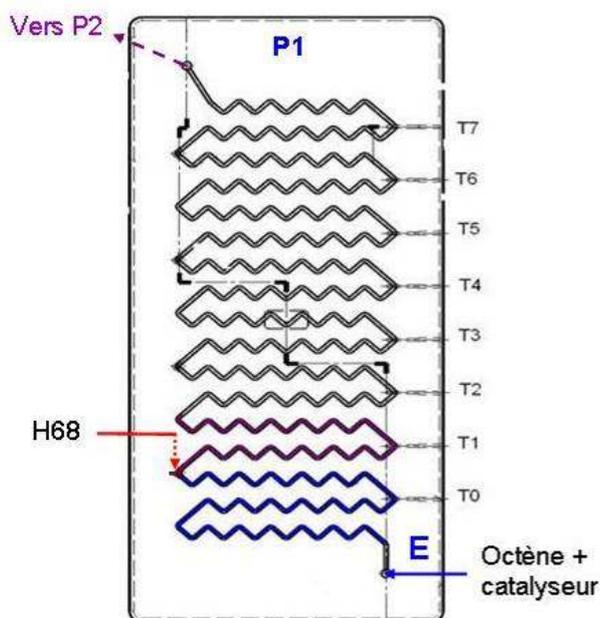


Figure III.4: Injection des réactifs dans la plaque procédé P1

Remarque : nous n'avons pas choisi d'utiliser de micromélangeur pour la mise en contact des réactifs pour des raisons de sécurité. En effet, le pic d'exothermie de la réaction a lieu quasiment instantanément après leur mise en contact. Aucun micro-mélangeur n'est

capable d'absorber une telle exothermie. Il est donc préférable que le mélange ait lieu à l'intérieur du réacteur en Carbure de Silicium.

II.2.3. Gestion des SiH : le réacteur finisseur

Ce réacteur a été mis en place pour la destruction des SiH non réagis. Il s'agit d'un réacteur en verre à double enveloppe, agité mécaniquement et d'un volume de 20 L (cf. Figure III.5).

Ce réacteur est relié à la sortie du réacteur SiC/Alu par un tube inox. Il est continuellement balayé à l'azote pour inerte le milieu et est muni d'un condenseur pour récupérer les vapeurs. Une sonde de température est plongée dans le réacteur afin de vérifier qu'il n'y ait pas d'emballement de la réaction. Enfin, un pied d'heptane est ajouté dans le réacteur pour augmenter la hauteur de liquide et assurer une bonne agitation mais aussi pour absorber d'éventuels pics d'exothermie.



Figure III.5: Réacteur finisseur pour la destruction des SiH

Une étude sur la sécurité réalisée à Bluestar a montré qu'un déchet de composés SiH pouvait être considéré comme un déchet à traiter normalement s'il contient moins de 300 ppm de SiH. Le réacteur finisseur est vidangé seulement après avoir vérifié par analyse que le mélange qu'il contient respecte cette norme de 300 ppm.

II.2.4. Le pilote final

La configuration du pilote final est présentée sur la photographie de la Figure III.6 et sur le schéma de la Figure III.7. La métrologie est la même que celle présentée dans le chapitre II. Il contient les éléments suivants :

- 2 pompes à engrenage munies de tête de pompes à entraînement magnétique (Verder®)
- 2 lignes d'alimentation en tube inox rejoignant l'entrée et la première injection du réacteur pour l'arrivée d'octène et d'huile H68 ou du solvant
- 2 débitmètres massiques à effet Coriolis (Micro Motion®)
- 2 capteurs de pression piézorésistif après chaque débitmètre (Keller, type PR 21S)
- 1 bain thermostaté pour la circulation du fluide utilité côté SiC/Alu (Lauda Integral XT150, fluide Kryo 55)
- 1 bain thermostaté pour la circulation du fluide utilité côté réacteur de finition (Lauda Integral XT 750, fluide Kryo 55)
- Un capteur de température (sonde PT100) sur chaque entrée de ligne (alimentation et utilité) et en sortie du SiC/Alu
- 14 thermocouples répartis le long des plaques procédé du réacteur SiC/Alu (Exotherm mesures, couple T, classe 1) : 8 dans la première plaque pour suivre l'exothermie de plus près et 3 dans chacune des plaques P2 et P3.
- Une vanne de surpression V_p en sortie du réacteur SiC/Alu pour stabiliser les débits lors de l'augmentation de la viscosité du milieu et éviter la formation de vapeurs d'octène
- Une vanne V_{03} adjacente à la vanne de surpression pour le prélèvement des échantillons analytiques
- 7 vannes V_{0i} disposées sur les différentes zones d'injection des plaques procédés pour des prélèvements au sein du réacteur
- Le même système d'acquisition sur ordinateur des données des capteurs que celui utilisé pour la caractérisation.

Une photographie du banc d'essai est représentée sur la figure ci-dessous :



Figure III.6: Réactions secondaires de l'hydrosilylation

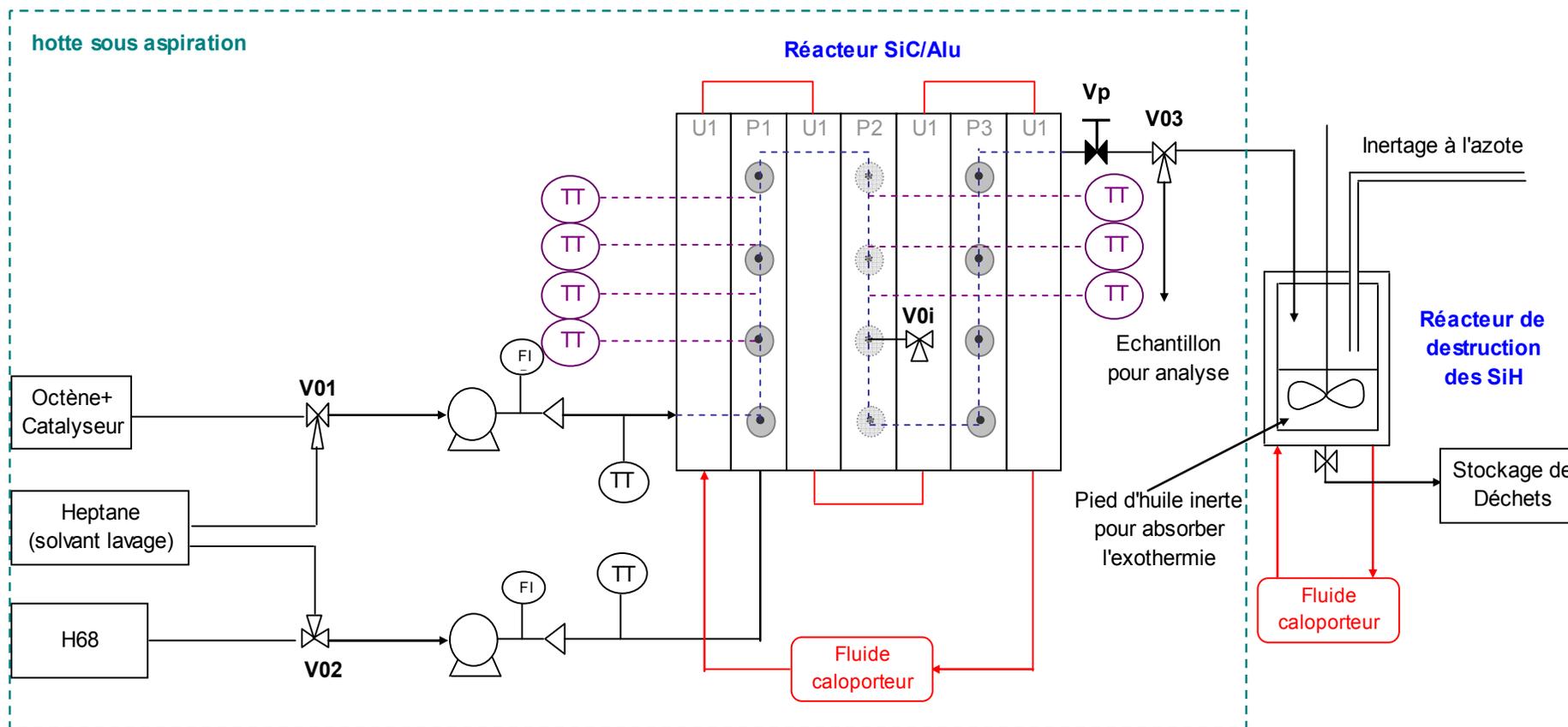


Figure III.7 : Schéma du pilote d'hydrosilylation en continu dans le réacteur SiC/Alu

Afin de travailler dans des conditions où la probabilité d'exposition au risque SiH soit la plus faible, nous avons mis au point le protocole expérimental suivant :

- Etape préliminaire avant une première utilisation du pilote
 - Nettoyage de toutes traces d'eau dans les canalisations à l'aide d'un débit d'éthanol
 - Inertage des canalisations avec un débit d'azote (2 bar)
- Démarrage
 - 1- Mise en route des bains thermostatés du réacteur SiC/Alu et du réacteur de finition à la température désirée
 - 2- Ouverture de la vanne d'arrivée d'azote dans le finisseur à 0,8 bar
 - 3- Ouverture du circuit d'eau alimentant le condenseur du finisseur
 - 4- Rinçage des lignes à l'heptane pendant 10 min à $3 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$
 - 5- Changement des débits pour se placer aux débits de réactifs désirés
 - 6- Changement de position de la vanne V01 pour l'alimentation de la ligne d'Octène+catalyseur. Attendre la stabilisation du débit et l'arrivée du fluide dans le réacteur de finition
 - 7- Changement de position de la vanne V02 pour l'alimentation de la ligne d'huile H68
 - 8- Ajustement de la vanne Vp pour avoir 6 bars de pression aux capteurs en sortie des pompes
 - 9- Observation de l'augmentation des températures dans le réacteur et attente de leur stabilisation ainsi que de celle des débits
 - 10- Une fois le régime permanent établi, attente de 5 fois le temps de séjour
 - 11- Prélèvement à la vanne d'échantillonnage V03 pendant 5 secondes dans un flacon de 10 mL
- Arrêt de l'installation
 - 1- Basculer la vanne d'alimentation de l'huile H68 sur la voie de l'heptane
 - 2- Attendre l'arrivée de l'heptane dans le réacteur de finition
 - 3- Basculer la vanne d'alimentation de l'octène sur la voie de l'heptane
 - 4- Rincer le réacteur à l'heptane pendant 15 minutes puis arrêter les deux pompes
 - 5- Vérifier la teneur en SiH dans le réacteur de finition. Lorsqu'elle est inférieure à 300 ppm, arrêter la chauffe et vidanger le réacteur dans le bidon de déchet approprié
 - 6- Arrêter l'azote du réacteur de finition.

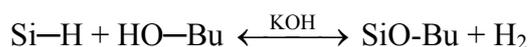
Remarque : il est impératif que l'huile H68 soit alimentée après la solution octène+catalyseur afin que les liaisons SiH aient toujours de la matière pour réagir et qu'il n'y ait pas de molécules de H68 entièrement non réagies qui arrivent dans le réacteur de finition.

II.3. Techniques analytiques

L'analyse du produit fini est réalisée par une méthode de gazométrie et peut être complétée par la technique de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN). Ce sont deux méthodes hors ligne qui nécessitent donc de réaliser un prélèvement dans le réacteur.

II.3.1. Analyse par gazométrie

La gazométrie est une méthode basée sur le dosage des groupements SiH non réagis par du butanol en présence de potasse. Le schéma réactionnel est le suivant :



La mesure du volume d'hydrogène dégagé permet d'en déduire le taux de transformation des groupements SiH lors de la réaction d'hydrosilylation. Pour réaliser ces mesures, le LGC a fait appel aux compétences de la société Verres Vagner pour la conception d'un montage de gazométrie (cf. Figure III.8). Il comprend les éléments suivants :

- un ballon bicol de 100 mL contenant un mélange de 50 mL d'alcool et de 3 g de potasse. Il est placé dans un cristalliseur rempli d'eau à température ambiante
- un système d'agitation mécanique pour homogénéiser le mélange du ballon
- une canalisation en verre de 2 mm de diamètre interne partant du ballon jusqu'à la burette
- un robinet placé au milieu de la canalisation pour ouvrir le système à l'extérieur lorsque le dégagement d'H₂ est terminé
- une burette graduée de 25 mL, intégrée à un système en forme de U plongeant dans un réservoir d'eau à température ambiante
- un deuxième réservoir rempli d'eau colorée par du bleu de bromothymol relié au tube en U par un tuyau en téflon. Il permet d'effectuer le niveau dans le U et ainsi de rééquilibrer la pression dans le système.

La procédure consiste à injecter le volume d'échantillon à analyser dans le ballon (1) à l'aide d'une seringue et au travers d'un bouchon à jupe rabattable en silicone. Ce dernier permet d'assurer l'étanchéité du ballon. Le volume injecté est compris entre quelques µL (pour l'huile H68 pure) et 3 mL. L'hydrogène est libéré et vient déplacer le volume d'eau de la burette. Lorsque le volume est stabilisé, le niveau dans le tube doit être refait à l'aide du réservoir d'eau colorée pour équilibrer les pressions. La mesure d'H₂ dégagé peut alors être réalisée par simple lecture du volume de fluide déplacé sur la burette graduée. Le temps d'analyse est estimé à 10 minutes.

Le mélange contenu dans le ballon est renouvelé toutes les 20 analyses. L'absence de fuite lorsque le système est fermé est effectué quotidiennement.

L'expression du calcul permettant de revenir à la conversion des SiH à partir du volume d'H₂ dégagé est la suivante :

$$\text{Nombre d'équivalents molaires de SiH par kg} = \frac{(V_{lu} - V_{inj})(Pa - F) * 273 * 1000}{22400 * 760 * (273 + T_{labo})M_{inj}} \quad \text{(III-1)}$$

Avec, V_{lu} , le volume d' H_2 lu sur la burette (mL)

V_{inj} , le volume d'échantillon injecté dans le ballon (mL)

Pa , la pression atmosphérique (mmHg)

T_{labo} , la température ambiante (°C)

M_{inj} , la masse de la prise d'essai (g)

F , la tension de vapeur entre le n-butanol et l'eau = 27 mmHg

Le nombre 22400 correspond au volume d'une mole de gaz dans les conditions standard de température (273 K) et de pression (760 mmHg). Il est exprimé en mL.mol⁻¹.

Puis, à partir de (III-1), il est possible de déterminer le taux de conversion des SiH (TT) :

$$TT = \frac{Eq_{SiH}^i - Eq_{SiH}^f}{Eq_{SiH}^i} \quad \text{(III-2)}$$

Avec Eq_{SiH}^i , l'équivalent molaire initial de SiH par masse réactionnelle (mol_{SiH}.kg⁻¹)

Eq_{SiH}^f , l'équivalent molaire final de SiH par masse réactionnelle (mol_{SiH}.kg⁻¹)

L'incertitude de la mesure est estimée à 2 %.

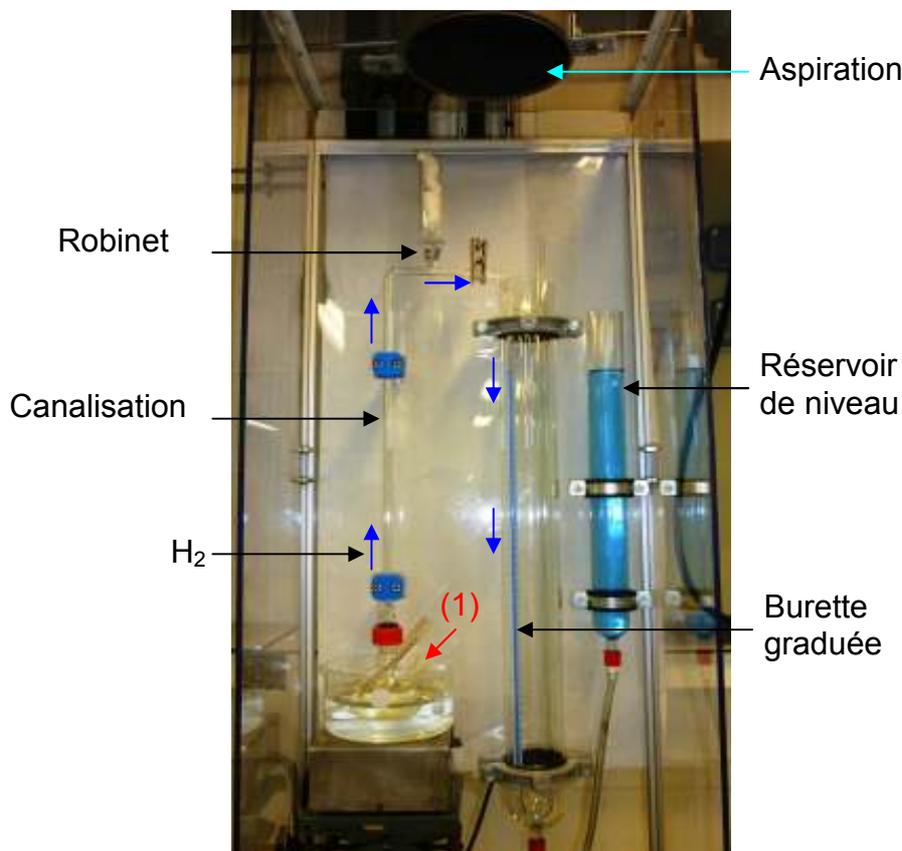


Figure III.8: Photographie du montage de gazométrie

La gazométrie est une méthode rapide et simple d'utilisation qui permet d'avoir une très bonne estimation du taux de conversion des SiH. Cependant, elle ne donne pas d'information sur la structure du produit final et sur la présence de produits issus de réactions secondaires.

II.3.2. Analyse par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

L'analyse RMN sert à la détermination structurale de composés moléculaires chimiques et à l'obtention d'informations sur l'environnement de leurs noyaux chimiques, c'est-à-dire sur la nature de leurs voisins proches. C'est une méthode très puissante et complète qui permet de confirmer les résultats de la gazométrie et d'observer l'apparition de l'isomérisation de l'octène.

II.3.2.1. Principe

Le principe de la RMN repose sur l'étude de la réponse du noyau d'un atome soumis à un champ magnétique. Certains atomes possèdent un champ magnétique nucléaire équivalent à un micro aimant et caractérisé par une grandeur quantique : le nombre de spin. Chaque spin est associé à un vecteur moment magnétique nucléaire μ .

Lorsque l'atome est soumis à un champ magnétique (B_0) puis à une onde électromagnétique (B_1), le moment magnétique μ est alors excité et va changer d'état d'énergie. Le retour à son état normal se traduit par l'émission d'une onde électromagnétique qui va être enregistrée sous forme d'un signal sinusoïdal amorti dans le temps, appelé FID (Free Induction Decay). Il est ensuite traité par Transformée de Fourier pour donner un spectre en fonction de la fréquence. C'est la réponse à l'excitation (appelée relaxation) qui permet de différencier les atomes car elle dépend de l'environnement électronique des noyaux. Il y aura donc sur le spectre RMN autant de fréquences (ν_i) que d'environnements différents pour le type de noyau étudié.

Afin que les spectres obtenus ne dépendent pas du champ B_0 , c'est-à-dire de l'appareil utilisé, un paramètre sans dimension a été défini à partir de la fréquence ν_i . Il s'agit du déplacement chimique δ . Son expression est présentée ci-dessous :

$$\delta_i = \frac{(\nu_i - \nu_{réf})}{\nu_{réf}} \quad (\text{III-3})$$

avec $\nu_{réf}$, la fréquence de résonance de référence (MHz)

ν_i , la fréquence du noyau i (Hz)

δ_i , le déplacement chimique du noyau i (ppm).

La référence la plus utilisée est le tétraméthylsilane (TMS) en raison de l'équivalence chimique de tous ses protons et de leur fort blindage lié à la faible électronégativité de l'atome de silicium qui les porte.

Enfin, chaque pic correspondant à un déplacement chimique δ possède une aire dont la surface est proportionnelle au nombre de protons correspondants. L'intégration de cette aire va permettre d'acquérir des informations sur la nature des groupements de protons répondant à ce déplacement.

II.3.2.2. Préparation de l'échantillon

La procédure de préparation d'un échantillon est la suivante :

- Prélèvement de 90 mg d'échantillon dans un tube à hémolyse
- Dilution avec 0,75 mL de solvant CDCl_3
- Agitation du tube pour obtenir un milieu homogène
- Transvasement de l'échantillon dans un tube spécialement conçu pour la RMN
- Analyse de l'échantillon.

L'appareil utilisé est le spectromètre Brücker AVANCE 300 MHz disponible au LGC (cf. Figure III.9a). Il se compose d'un cryo-aimant activement blindé (Ultra Shield). Celui-ci est composé des éléments suivants :

- une bobine supraconductrice dont le champ magnétique nominal B_0 qu'elle délivre est de 7,05 T
- une unité de régulation de température de type BCU05 contenant un fluide cryogénique (Hélium liquide) pour maintenir la température de tous les essais à 20 °C
- une bobine de Shim qui permet de corriger les homogénéités du champ B_0
- une sonde de mesure directe de type QNP ^1H qui permet l'émission du champ B_1 ainsi que la mesure du phénomène de relaxation grâce à deux bobines d'Helmholtz
- Un réservoir de type Dewar contenant de l'azote liquide pour refroidir l'ensemble des éléments cités ci-dessus.

L'ensemble de ces éléments est schématisé sur la Figure III.9b.

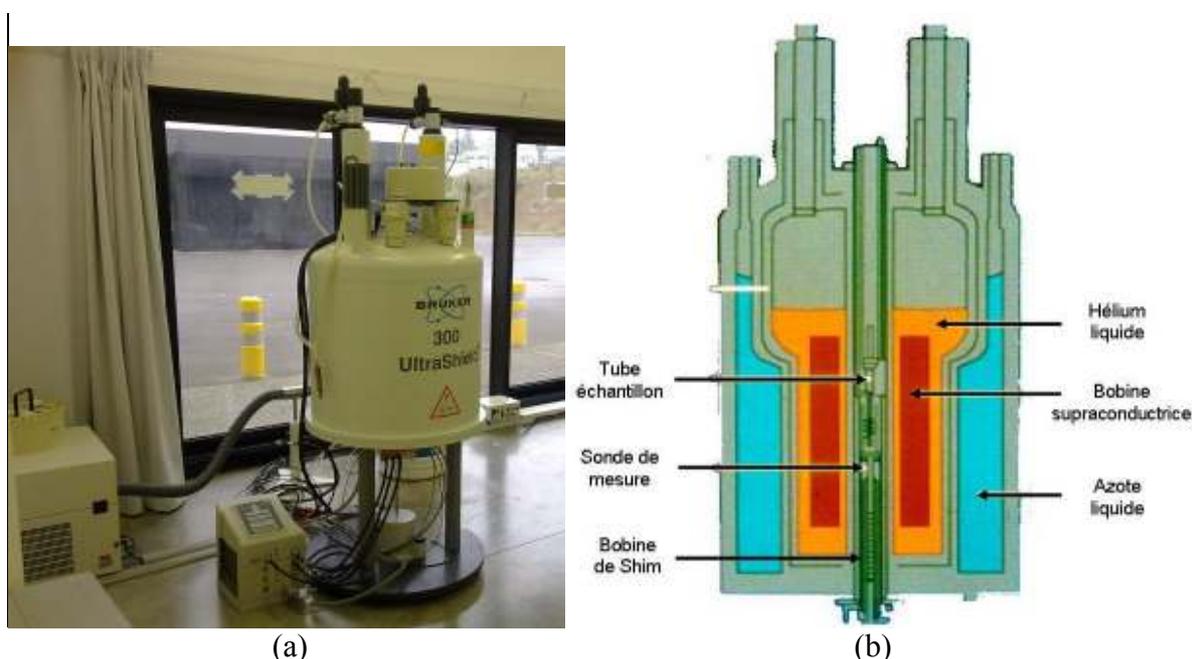


Figure III.9: (a) Photographie du spectromètre de RMN Brücker Avance 300 MHz, (b) schéma du cryo-aimant

II.3.2.3. Détermination des taux de conversion et d'isomérisation

Le détail des différents pics de protons des spectres du produit final et des réactifs est présenté en annexe A. L'attribution des protons de chaque pic a été réalisée grâce à des

données fournies par Bluestar Silicones. Elle a été validée en la comparant à celle de spectres RMN trouvés dans la littérature (Michael et al. 2002 ; Srividhya et al, 2006 ; Uccello-Barretta, 2008).

Quatre pics sont importants car leur aire intervient dans le calcul des taux de conversion et d'isomérisation. L'aire utilisée n'est pas l'aire absolue du spectre mais une aire normée par celle du pic des protons terminaux Si-CH₃. En effet, ces protons ne subissent pas de modification pendant la réaction. Pour un nombre de motifs n=50, leur nombre par molécule reste égal à 168.

Ainsi, il est possible de calculer le taux de conversion des SiH grâce à l'aire des pics des protons Si-CH₂ et de l'aire des protons Si-H selon la formule suivante :

$$TT = \frac{A_{SiCH_2} / 2}{(A_{SiCH_2} / 2) + A_{SiH}} * 100\% \quad (\text{III-4})$$

Quant au pourcentage d'isomérisation, il correspond au pourcentage de 2-octène formé par rapport à la quantité d'octène initial. Il est déterminé de la manière suivante :

$$\%I = \frac{A_{CH=CH,2-oct} / 2}{A_{CH=CH,2-oct} / 2 + A_{CH=CH,1-oct} / 2 + A_{Si-CH_2,1-oct} / 2} * 100\% \quad (\text{III-5})$$

La précision de la RMN est estimée à plus ou moins 2 %.

La RMN permet également de contrôler le nombre de motifs n d'une molécule d'huile H68 pure. Il est important de connaître sa valeur puisqu'il est impliqué dans le calcul de la conversion mais aussi dans le calcul des débits d'octène et de H68, par l'intermédiaire du ratio Octène/SiH.

En conclusion, la RMN est une méthode d'analyse simple et rapide qui a l'avantage de ne pas nécessiter d'étalonnage externe. Elle permet de mettre en évidence des réactions qui rentrent en compétition avec l'hydrosilylation mais aussi de valider le titrage par gazométrie.

Seule la RMN du proton a été utilisée pour ces travaux de thèse. Cependant, il est également possible d'utiliser la RMN du Silicium pour approfondir l'analyse. Cette RMN permet de déterminer le squelette des molécules des produits et de donner des renseignements sur la nature de la liaison SiH et donc de son enchainement sur l'huile finale. C'est une technique très intéressante pour situer les liaisons SiH non réagies sur la chaîne et observer si l'attaque de l'octène sur les SiH suit un processus particulier ou complètement aléatoire. Elle a déjà été recensée dans plusieurs publications (Kupce et Wrackmeyer, 2010 ; Ramirez-Oliva et al, 2006).

II.3.3. Préparation des échantillons

La méthode de quench classique consiste en une stabilisation thermique des échantillons en les refroidissant instantanément avec de la glace ou de la carboglace si le prélèvement est volumineux. Si cette technique est bien adaptée pour la gazométrie qui peut être effectuée immédiatement après le prélèvement, elle l'est moins pour la RMN. En effet, il a été constaté que l'échantillon pouvait continuer à évoluer dans le temps, or l'analyse RMN peut nécessiter parfois plusieurs jours avant de pouvoir être réalisée.

Une deuxième méthode a donc été mise au point. Elle consiste à « tuer » le catalyseur avec un poison, la triéthylphosphite (cf. Figure III.10). Grâce au doublet non liant donc riche en électron du phosphore, la triéthylphosphite est un très bon ligand du platine. Ainsi, s'il est utilisé en fort excès, cela aura pour conséquence de bloquer l'activité du platine vis-à-vis de l'hydrosilylation.

Des tests de quench avec ce poison ont été réalisés et ont montré que pour un prélèvement de 5 mL, une goutte de poison déposée à l'aide d'une seringue de 1 mL (soit 0,05 mL) est suffisante pour stopper immédiatement la réaction.

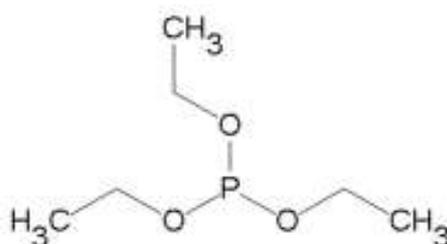


Figure III.10: formule chimique de la triéthylphosphite

III. FAISABILITÉ DE L'HYDROSILYLATION DANS LE RÉACTEUR SIC/ALU SEUL

III.1. Vérification de la reproductibilité

L'objectif de la première étape de cette étude est de vérifier la reproductibilité des essais. Cela consiste d'abord à estimer au bout de combien de temps la prise d'échantillon doit être réalisée pour pouvoir considérer qu'elle est représentative du milieu. Ensuite, cela permet de confirmer la stabilité de l'échantillon après avoir été quenché par la méthode d'empoisonnement du catalyseur citée dans le paragraphe précédent. Enfin, la reproductibilité de l'analyse gazométrique est également contrôlée lors de cette étape.

Le choix des conditions expérimentales a été guidé par les essais réalisés par Elgue et Jolivet lors des tests en continu à Bluestar Silicones (Elgue et al, 2008). Les essais EP_5 et EP_6 ont fait l'objet de prélèvements toutes les 10 minutes (à partir de la stabilisation des débits) pendant 30 minutes. Le Tableau III.2 présente les résultats obtenus par gazométrie pour un débit total de $2,2 \text{ kg.h}^{-1}$, correspondant à un temps de séjour de 48 secondes.

Nom de l'essai	[cata] (ppm)	T_r (°C)	$r_{\text{Oct/SiH}}$ (mol.mol ⁻¹)	Conversion des SiH (%)		
				10 min	20 min	30 min
EP_5	9,1	81	1,1	75,6	74,8	75,1
EP_6	9,1	95,5	1,1	86,5	85,5	85,5

Tableau III.2: Essais pour la validation du temps de mise en régime permanent, $Q=2,2 \text{ kg.h}^{-1}$

La conversion est constante pour les trois temps. Par la suite, le prélèvement pourra donc être réalisé au bout de 10 minutes après stabilisation des débits.

Ensuite, l'essai prélevé à 10 minutes pour les expériences EP_5 et EP_6 a été analysé deux fois : à t_0 , correspondant au temps pour lequel le prélèvement est effectué et à t_0+10 minutes. Les résultats sont donnés dans le Tableau III.3.

Nom de l'essai	Conversion des SiH (%)	
	t_0	t_0+10 min
EP_5	75,6	74,8
EP_6	86,5	85,5

Tableau III.3 : Essais pour vérifier la stabilité d'un échantillon pour l'analyse gazométrique

L'écart de conversion observé fait partie de l'incertitude de la mesure au gazomètre. La conversion n'évolue donc pas pendant 10 minutes à partir la prise d'échantillon. Les analyses pourront donc être réalisées dans cet intervalle de temps.

Ces derniers résultats montrent également que deux analyses successives au gazomètre (le temps d'analyse étant estimé à 10 minutes) donnent le même résultat. Cela témoigne de la bonne reproductibilité du gazomètre.

III.2. Profil de température

Un premier essai a été mené dans le réacteur SiC/Alu à partir des conditions expérimentales de Elgue et Jolivet (2008). Les résultats sont présentés dans le Tableau III.4 ci-dessous :

Nom de l'essai	[cata] (ppm)	$T_{\text{utilité}}$ (°C)	T_r (°C)	$r_{\text{Oct/SiH}}$ (mol.mol ⁻¹)	Temps de séjour (s)	Conversion des SiH (%)
Elgue&Jolivet	9,1	85	110 ^(*)	1,1	38	94,0
CF_3 (ce travail)	9,1	85	85,3	1,1	37	88,7

(*) Cette température correspond à la température en bas de la première plaque procédé mais la longueur exacte dans le canal à laquelle est placé le thermocouple n'est pas connue

Tableau III.4 : Comparaison de deux essais réalisés dans le SiC/SiC (Elgue&Jolivet) et dans le SiC/Alu, $Q_{\text{total}}=2,9$ kg.h⁻¹

Les résultats de conversions présentent un même ordre de grandeur avec un écart de 5 % observé entre les deux types d'essais. Il n'est pas approprié d'essayer de comparer les deux études car elles n'ont pas pu être réalisées dans des conditions strictement identiques. En effet, en raison de la variation de configuration entre les pilotes (débit, matériau et géométrie des plaques utilité différents) la température au sein du réacteur n'est pas la même.

Ainsi, dans le cas d'Elgue et Jolivet, la température dans le réacteur avait atteint au moins 110 °C tandis qu'elle ne dépasse pas les 90 °C pour les essais réalisés au LGC. Cela est confirmé par l'enregistrement du profil de température le long du réacteur SiC/Alu (cf. Figure III.12). Pour obtenir un tel profil, nous traçons tout d'abord l'évolution de l'ensemble des thermocouples du réacteur au cours de l'expérience (cf. Figure III.11).

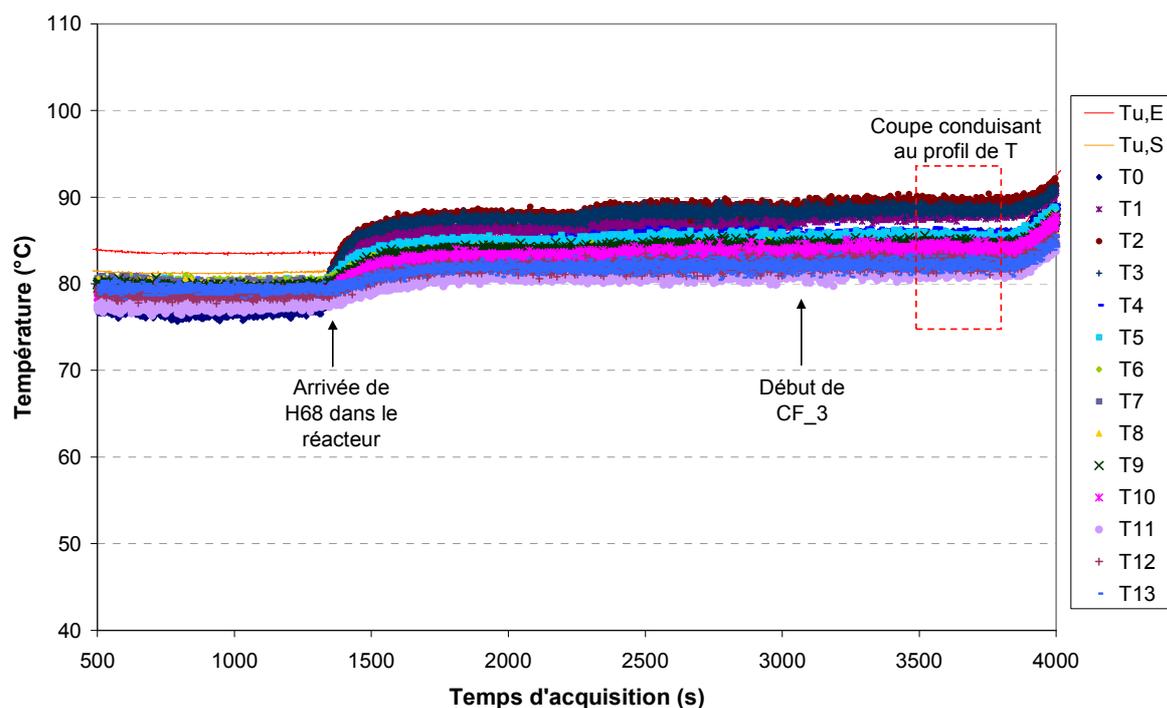


Figure III.11: Enregistrement des températures du réacteur pour la gamme d'essai contenant CF₃

Une coupe est réalisée sur une moyenne de 300 secondes après établissement du régime permanent. Elle permet alors de tracer le profil thermique dans le réacteur à un instant t , en fonction du temps de séjour recalculé pour chacun des thermocouples selon leur emplacement dans le canal procédé (cf. Figure III.12).

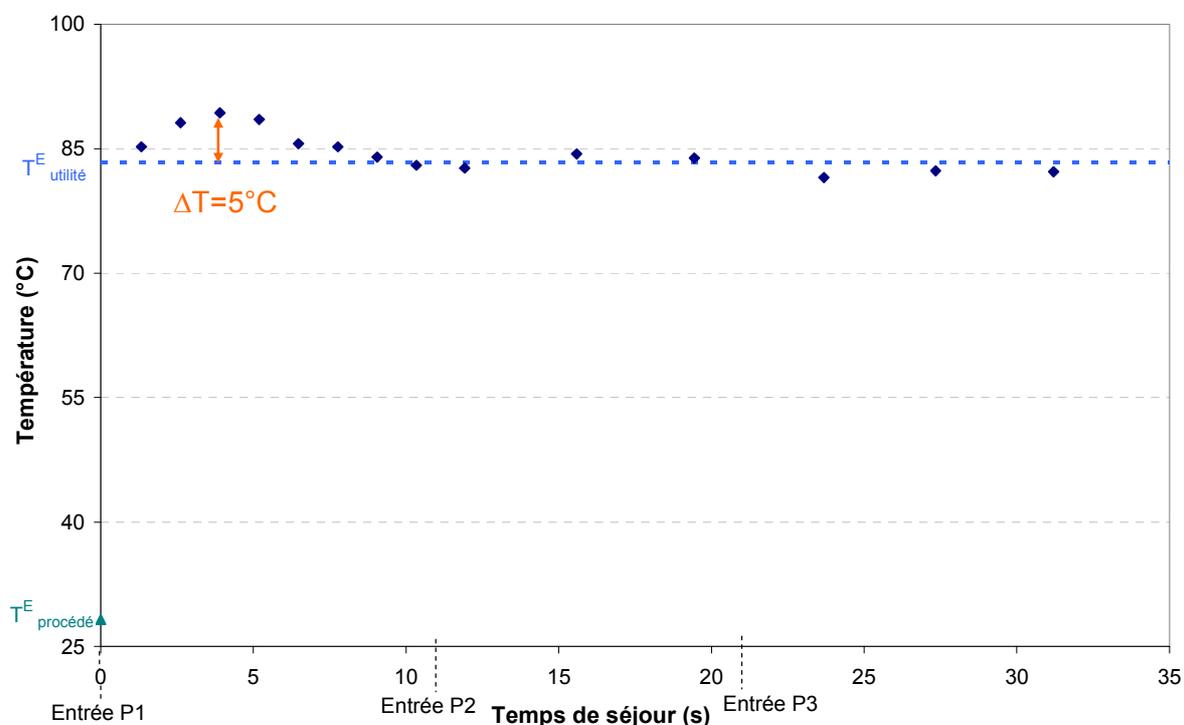


Figure III.12: Profil de température d'hydrosilylation le long du réacteur SiC/Alu, $Q_{\text{total}}=2,8 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$, $[\text{cata}]=9,1 \text{ ppm}$, $r_{\text{Oct/SiH}}=1,1$

L'emplacement des plaques procédé P1 à P3 est précisé sur le graphique pour donner une idée du positionnement dans le réacteur.

Ce profil permet d'observer la rapidité de la réaction. En effet, le pic d'exothermie est détecté au troisième thermocouple (T_2), ce qui correspond à un temps de séjour de 0,8 secondes par rapport à l'injection de l'H68.

De plus, l'écart maximal de température observé entre l'utilité et la température de réaction n'est que de 5 °C. Nous rappelons que l'exothermie habituelle de la réaction génère une différence de température adiabatique, ΔT_{ad} de 340°C. Toute la chaleur de réaction a été absorbée. Il ressort donc de ce profil de température que l'exothermie est parfaitement maîtrisée.

Cela met en évidence l'excellente performance du réacteur échangeur SiC/Alu en terme de transfert thermique et nous rend très optimiste quant à la perspective d'essais industriels à plus hauts débits.

Une étude systématique a ensuite été menée pour observer l'influence des paramètres de la réaction sur la conversion des SiH.

III.3. Étude de l'influence des paramètres de réaction

III.3.1. Influence de la concentration en catalyseur

Ce paramètre joue un rôle crucial dans la démonstration de la faisabilité de la réaction en continu. En effet, un des objectifs est de pouvoir réduire significativement l'utilisation du catalyseur qui impose, industriellement, une étape supplémentaire de séparation en sortie de réacteur pour son recyclage.

Différentes concentrations ont été testées dans une gamme comprise entre 2 et 9,1 ppm et dans les conditions suivantes : $Q_{tot}=2,2$ kg/h, $r_{Oct/SiH}=1,1$, $T_{utilité}=100^\circ\text{C}$. Les conditions opératoires des essais et les conversions obtenues sont détaillées dans le Tableau III.5.

Nom de l'essai	[cata] (ppm)	T_r (°C)	Conversion des SiH (%)
CF_17	2	96,6	77,9
CF_13	3	97,1	81,5
CF_7	5	97,4	85,0
MI_CF_13	7	97,4	87,0
CF_4	9,1	98,3	89,8

Tableau III.5 : Conditions opératoires des essais pour l'influence du catalyseur

Le graphe ci-dessous (Figure III.13) permet d'illustrer les résultats de conversion en sortie du réacteur en fonction de la concentration en catalyseur:

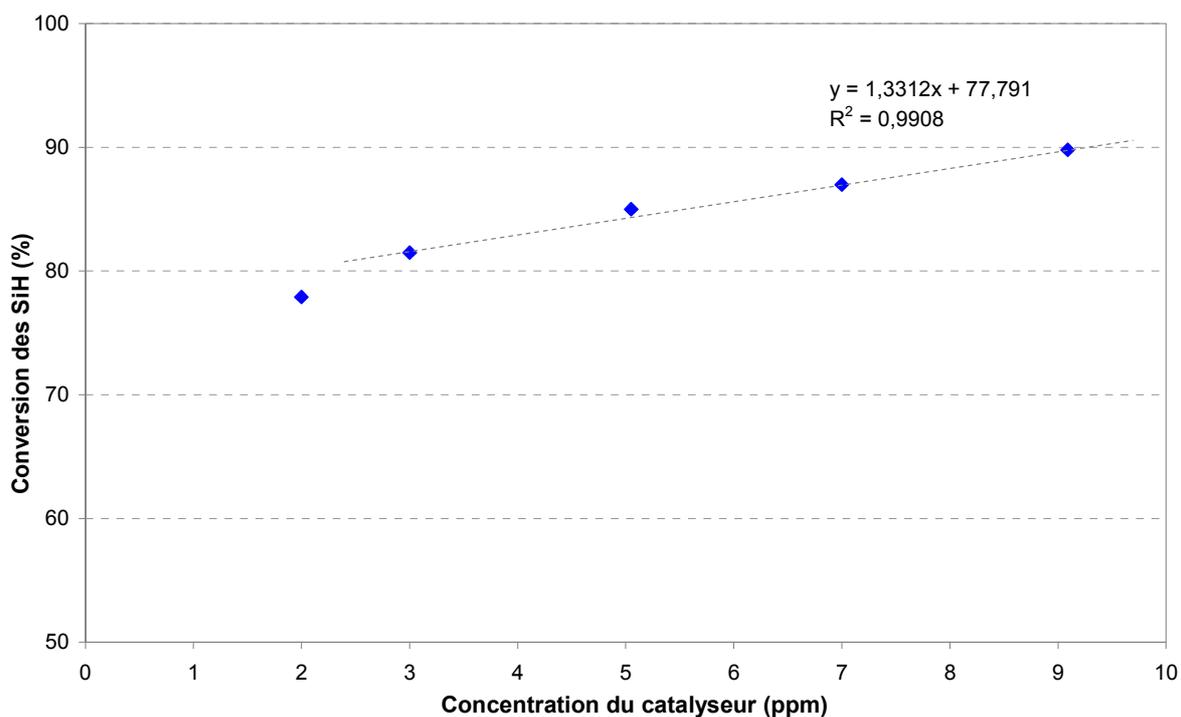


Figure III.13: Influence de la concentration en catalyseur sur la conversion des SiH, $Q_{total}=2,2 \text{ kg.h}^{-1}$, temps de séjour=48 s, $r_{Oct/SiH}=1,1$, $T_{utilité}=100^{\circ}\text{C}$

Comme on pouvait s'y attendre, il ressort de ce graphe que plus la concentration en catalyseur est élevée, plus la conversion est améliorée.

On remarque qu'entre 3 et 9,1 ppm, l'évolution de la conversion en fonction de la concentration en catalyseur est pratiquement linéaire. En deçà, elle chute plus rapidement. Concernant des valeurs supérieures à 9,1 ppm, un essai a été réalisé (à 31 ppm), dans les mêmes conditions mais avec un ratio de 1,2. La conversion obtenue est de 95,8%. Le gain en conversion (6 %) est faible par rapport à la quantité de catalyseur ajoutée (ratio de 3) qui s'éloigne fortement de la quantité maximale exigée.

Un des objectifs étant de diminuer cette concentration à 5 ppm, d'autres facteurs sont à optimiser pour atteindre l'objectif des 99,7 % de conversion.

Cependant, il est encourageant de voir que l'écart de conversion entre 5 et 9 ppm n'est que de 4,3 % sachant que l'on peut espérer le réduire encore en ajoutant du temps de séjour supplémentaire.

III.3.2. Influence de la température

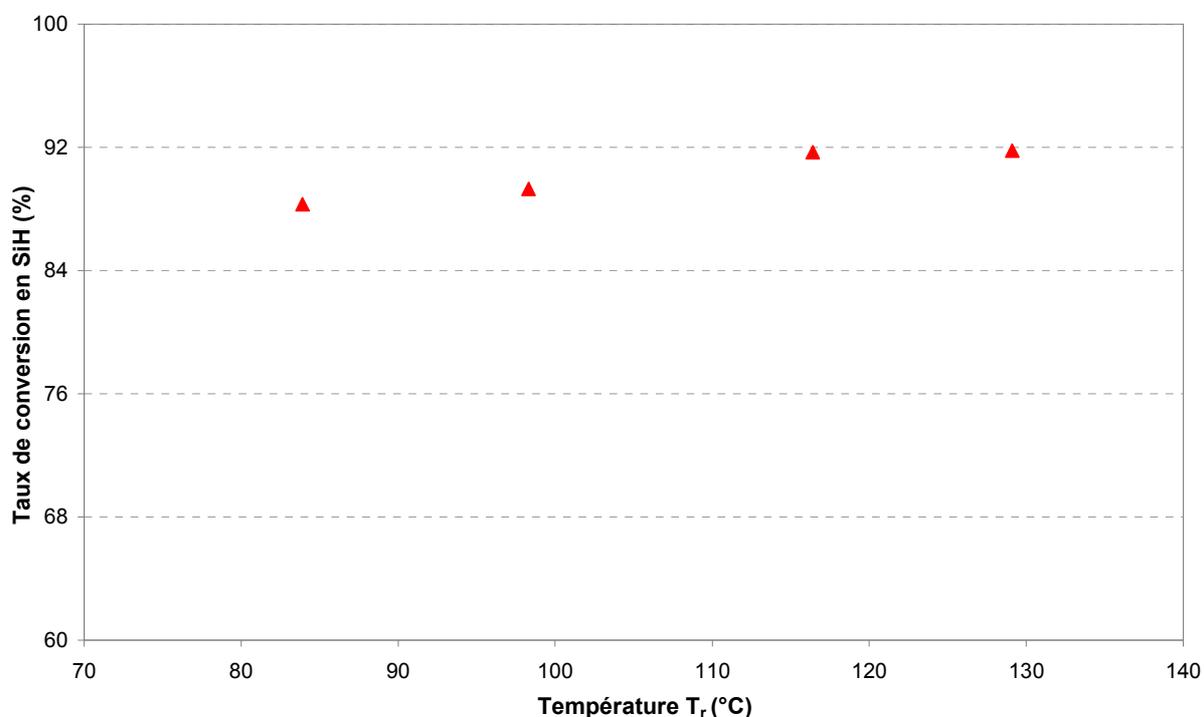
Il a été constaté, lors de l'essai comparatif entre les résultats du LGC et ceux obtenus chez Bluestar Silicones, que la température réactionnelle jouait sur la conversion finale.

La température de réaction est contrôlée en modifiant la température du fluide circulant dans les plaques utilité. Cette dernière est fixée par régulation de la température du bain thermostaté qui alimente l'utilité. Quatre températures du bain thermostaté ont été testées dans les conditions suivantes: $Q_{total}= 2,2 \text{ kg/h}$, $r_{Oct/SiH}=1,1$, $cata= 9,1 \text{ ppm}$. Les résultats sont explicités dans le tableau ci-dessous :

Nom de l'essai	T _{utilité} (°C)	T _r (°C)	Conversion des SiH (%)
CF_1	85	83,9	88,3
CF_4	100	98,3	89,3
CF_10	120	116,4	91,7
CF_15	135	129,1	91,8

Tableau III.6 : Conditions opératoires des essais pour l'influence de la température

Le tracé des résultats montre que la conversion n'évolue que légèrement avec l'augmentation de la température (cf. Figure III.14). Seulement 2,4 % de conversion sont gagnés en augmentant la température de 35 °C. De plus, au-delà de 120°C, la conversion semble ne plus être améliorée. Il faut noter qu'au-delà de cette température, il existe un risque de désactivation du catalyseur qui pourrait expliquer la stabilité de la conversion après 120 °C.

Figure III.14: Influence de la température réactionnelle sur la conversion des SiH, Q_{total}=2,2 kg.h⁻¹, temps de séjour=48 s, r_{Oct/SiH}=1,1, [cata]=9,1 ppm

III.3.3. Influence du ratio molaire

Le paramètre ratio molaire est donné par le ratio des débits d'octène et de H68. Cependant, si l'on se contente de modifier ces débits pour faire varier le ratio, alors la quantité de catalyseur sera également modifiée. Il est donc nécessaire de préparer une nouvelle solution octène+catalyseur pour chaque valeur de ratio souhaitée. Cela a contraint l'étude de l'influence de ce paramètre. Néanmoins, nous présentons dans le Tableau III.7 quelques valeurs de ratio testés pour deux concentrations de catalyseur.

Nom de l'essai	$r_{\text{Oct/SiH}}$ (mol.mol ⁻¹)	[cata] (ppm)	T _r (°C)	Q _{total} (kg.h ⁻¹)	Conversion des SiH (%)
CF_6	1,1	9,1	98,9	2,8	89,3
CF_24	1,2	9,1	98,2	2,8	90,1
CF_19	1,1	3,2	97,8	2,8	81,9
CF_20	1,5	3,5	96,5	2,8	83,8
CF_21	1,7	3,6	96,1	3	84,4

Tableau III.7 : Essais pour tester l'influence du ratio Octène/SiH

Les résultats montrent une légère influence du ratio sur la conversion. Lorsqu'il augmente, la conversion est améliorée. Cela est logique car, statistiquement, pour un même temps de séjour, plus le nombre de moles d'octène est grand, plus les sites SiH de l'huile H68 auront de probabilités d'être attaqués. De plus, souvenons nous que la réaction d'isomérisation vient consommer de l'octène. Il doit donc être introduit en excès pour compenser cette consommation parasite.

Cependant, ce ratio ne doit pas être augmenté indéfiniment puisqu'il faut pouvoir séparer l'octène de l'huile finale par la suite.

Pour la suite des essais, un ratio de 1,2 sera pris pour référence.

III.3.4. Influence du temps de séjour

Le nombre de plaques procédé du réacteur est fixe dans notre étude. Il ne nous a donc pas été possible de jouer sur la longueur totale du canal pour faire varier le temps de séjour. Celui-ci ne peut donc être modifié qu'indirectement par variation du débit total.

Cependant, la gamme de débit total testée est restreinte par la technologie des pompes utilisées et est comprise entre 2,2 et 2,9 kg.h⁻¹. Cela correspond à des temps de séjour compris entre 37 et 45 secondes, soit une variation faible des temps de séjour. Dans ces conditions, il n'est donc pas aisé d'observer une influence du temps de séjour sur la conversion des SiH.

Afin d'observer l'influence du temps de séjour sur des temps plus longs, il s'avère donc nécessaire d'ajouter en sortie de réacteur SiC/Alu un appareil spécialement conçu à cet effet. Nous y reviendrons.

III.3.5. Conclusion préliminaire sur l'influence des paramètres

En conclusion, il ressort de ces essais que la réaction d'hydrosilylation entre l'huile H68 et le 1-octène est quasi instantanée et parvient très facilement à 90 % de conversion. En revanche, il est difficile de trouver des conditions pour lesquelles la conversion approche les 100 %. Une première hypothèse peut venir de l'augmentation de la viscosité du milieu qui vient ralentir la diffusion des molécules. Une autre explication concerne la difficulté des liaisons SiH restantes à être attaquées par l'octène à cause de la gêne stérique engendrée par les chaînes octyl qui les entourent. Enfin, une dernière hypothèse met en avant la désactivation du catalyseur pendant la réaction. Même si l'activité du catalyseur n'est fortement dégradée qu'à partir de 120°C, sa désactivation peut commencer dès lors que le cycle catalytique d'hydrosilylation a démarré. De plus, l'absence de thermocouple à l'endroit où les deux réactifs se rencontrent, nous empêche d'affirmer que le pic d'exothermie ne soit pas plus élevé en réalité et ne dépasse pas les 120 °C.

Des essais de multi-injection du catalyseur pourraient permettre de vérifier cette hypothèse. En effet, si le catalyseur est réellement dégradé par un pic d'exothermie, alors l'ajout de catalyseur par une injection multiple située après ce pic devrait permettre de relancer la réaction.

De plus, des analyses complémentaires en RMN sur deux essais (CF18 et CF20) montrent que l'octène s'isomérisé à un taux avoisinant les 10 %. Il serait donc intéressant d'injecter l'octène en plusieurs fois pour voir si ce taux diminue et si l'on obtient ainsi une meilleure conversion.

III.4. Multi-injection de l'octène et du catalyseur

III.4.1. Multi-injection du catalyseur pur

L'objectif de cette étude est d'étudier l'intérêt ou non d'une multi-injection de catalyseur le long du réacteur, à quantité totale de catalyseur fixée. La première zone d'injection dans la première plaque procédé est naturellement située en aval du point où les deux réactifs se rencontrent.

III.4.1.1. Adaptation du pilote

Etant donné la faible quantité de catalyseur utilisé (quelques ppm), l'appareil utilisé pour la multi-injection de catalyseur est une pompe pousse-seringue de la société Harvard, de type PHD 2000, permettant de monter en pression tout en assurant de faibles débits. Les seringues utilisées sont des seringues en INOX de 2 et 8 mL.

Un premier problème a été rencontré d'un point de vue technique puisque les zones d'injection ne sont pas bien adaptées aux faibles débits. En effet, le fluide injecté traverse d'abord la plaque utilité qui contient une grande zone à remplir (environ 3 mL), avant d'arriver dans le canal de la plaque procédé. Une pièce en téflon a donc été conçue pour boucher cette zone et éviter ainsi que le catalyseur stagne dans cette zone. Elle a ensuite été creusée de manière à y insérer un tube inox reliant la sortie de la seringue et l'entrée de l'injection (cf. Figure III.15).

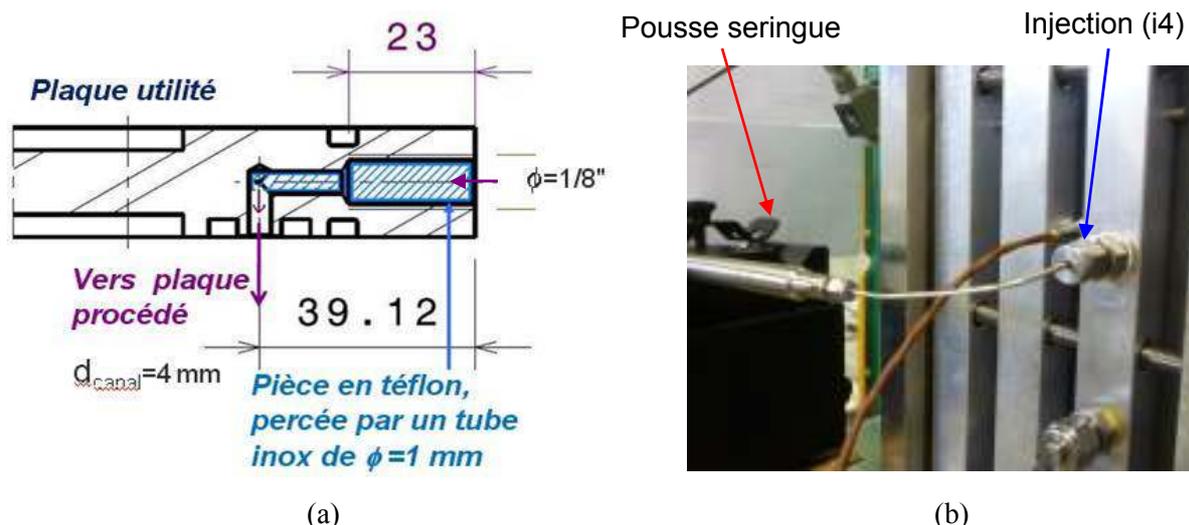


Figure III.15: (a) schéma côté utilité de la zone d'injection, (b) photographie de la zone d'injection

L'injection se fait à la fin de la première plaque procédée (i4), de manière à ne pas être trop rapproché de l'injection de l'H68 mais pour qu'il y ait encore suffisamment de temps de séjour après l'injection et de mettre en évidence l'effet de la multi-injection. Le temps de séjour au niveau d'i4 est donné dans le tableau ci-dessous:

Q_{total} (kg.h ⁻¹)	Temps de séjour à i4 (s)	Temps de séjour total (s)
2,2	12	48
2,8	10	38

Tableau III.8 : Temps de séjour avec la configuration de multi-injection

III.4.1.2. Résultats de la double injection de catalyseur pur

Des essais préliminaires ont été réalisés avec la seringue de 2 mL. Le catalyseur est pur dans la seringue. Les conditions et résultats sont regroupés sur le Tableau III.9. Le terme $[cata]_1$ correspond à la concentration en catalyseur dans le milieu réactionnel avant l'injection d'une seconde quantité, $[cata]_2$, au niveau de i4. Nous précisons que le catalyseur 1 est en solution avec le flux d'octène et est envoyé dans l'entrée principale du réacteur, selon la même configuration que celle des essais présentés dans le paragraphe précédent (III.3). Le terme $Q_{cata,PPS}$ correspond au débit de catalyseur envoyé par la pompe pousse-seringue.

Essai	$r_{Oct/SiH}$ (mol.mol ⁻¹)	T_r (°C)	$[cata]_1$ (ppm)	$[cata]_2$ (ppm)	$Q_{cata PPS}$ (μ L.min ⁻¹)	Q_{total} (kg.h ⁻¹)	Conversion (%)
MI_CF1	1,1	97,2	3	2	0,75	2,2	81,9
MI_CF2	1,1	92,0	0	5	1,87	2,2	72,5
CF_7	1,1	97,4	5,1	0	0	2,2	85,0

Tableau III.9 : Essais préliminaires dans le cas de la multi-injection du catalyseur pur

L'essai MI_CF2 permet de vérifier la faisabilité de l'injection i4. En présentant une conversion déjà bien avancée (72,5 %), il montre que le catalyseur parvient bien à traverser le tube en téflon. Par contre, la conversion n'est pas aussi bonne que dans le cas où les 5 ppm avaient été injectés dès le début (85% avec essai CF_7).

Ces premiers essais n'ont pas pu être davantage approfondis car le réacteur s'est bouché au niveau de l'injection i4, ce qui s'est traduit par d'importantes fluctuations de pression dans le réacteur et donc de débits.

Après rinçage du réacteur au niveau de i4, il a été mis en évidence que le catalyseur avait été surchauffé : on constate sur la Figure III.16 qu'il y a eu formation de colloïdes noirs de catalyseur, probablement en raison du fait que celui-ci stagne dans la zone d'injection. En effet, le débit de la pompe pousse-seringue est trop faible (goutte à goutte) par rapport au volume de la zone d'injection à remplir avant d'atteindre la plaque procédé et ceci malgré la restriction du volume avec la pièce en téflon présentée sur la Figure III.15a.



Figure III.16: Photographie de colloïdes catalyseur dégradé sous l'effet de la température

Il est donc nécessaire de diluer le catalyseur pour avoir un débit plus important à assurer au niveau de la pompe pousse-seringue. Nous choisissons de réaliser la dilution dans de l'octène pour ne pas faire intervenir de solvant. Par la suite, une seringue de 8 mL a été utilisée étant donné les valeurs de débits plus élevées.

III.4.1.3. Résultats de la double injection de catalyseur dilué

La deuxième injection du catalyseur s'effectue dans la même zone que précédemment (i4). Plusieurs essais ont été réalisés à différentes concentrations de catalyseur. Les conditions expérimentales ont été choisies de manière à pouvoir comparer ces essais avec ceux pour lesquels le catalyseur est amené en une seule fois en entrée du réacteur. Le Tableau III.10 donne les débits de la pompe pousse-seringue correspondant à chaque concentration de catalyseur. Le débit total est maintenu à 2,2 kg/h.

[cata] ₂ (ppm)	Q _{cata PPS} (μL.min ⁻¹)	Dilution du Cata ₂ dans l'octène (%)
2	80	1,28
3	120,1	1,28
4	160,2	1,28

Tableau III.10 : Débits de la pompe pousse-seringue en fonction de la quantité de catalyseur, Q_{total}=2,2 kg.h⁻¹

Remarque : la quantité d'octène apportée par la pompe pousse-seringue est très faible et n'a donc pas d'impact sur le ratio molaire octène/SiH ou sur le débit total.

Sur un premier graphe (cf. Figure III.17), sont regroupés les résultats en termes de conversions obtenues pour une quantité de catalyseur $[cata]_1$ donnée et en fonction de la quantité supplémentaire $[cata]_2$ injectée. Logiquement, même si l'effet reste modeste, l'apport de catalyseur par l'injection i4 fait augmenter la conversion. Cela signifie au moins que le système d'injection mis au point en mode dilué fonctionne.

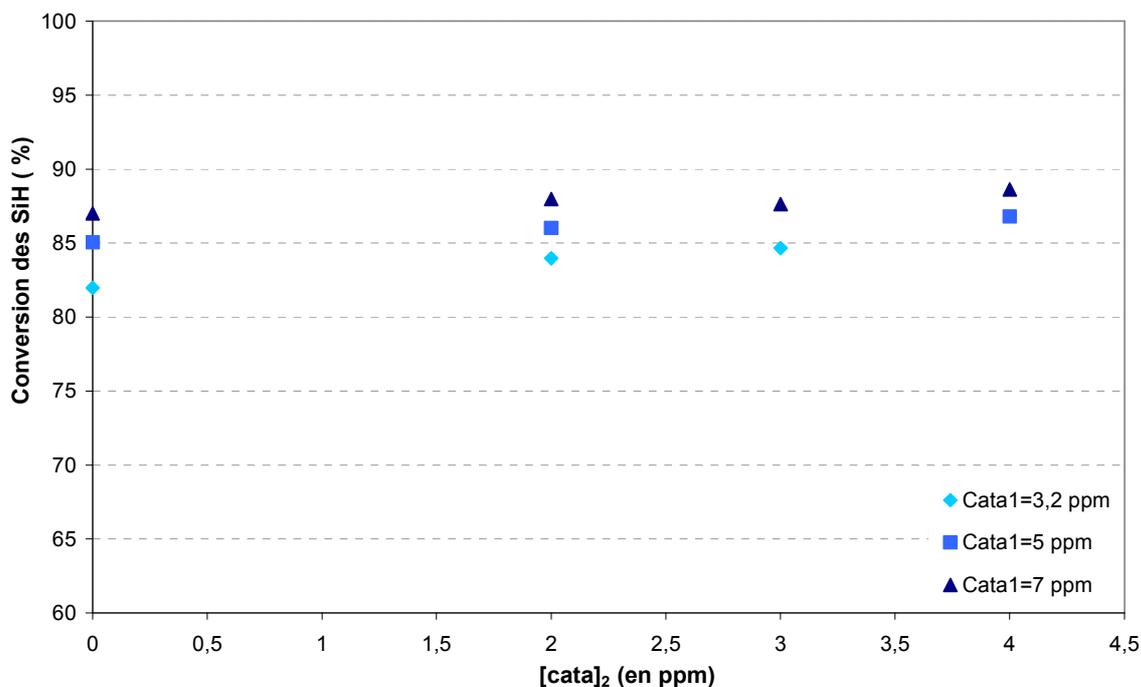


Figure III.17: Evolution de la conversion en fonction de la quantité de $cata_2$ injectée, pour une quantité de $cata_1$ donnée, $Q_{total}=2,2 \text{ kg.h}^{-1}$, $r_{Oct/SiH}=1,1$, $T_{utilité}=100^\circ\text{C}$

L'ensemble des résultats (avec et sans multi-injection) ont été regroupés sur le graphe présenté sur la Figure III.18. On distingue en bleu les barres correspondant au cas de la « mono-injection » et celles en rose au cas de la « double-injection ». Cela permet de mieux comparer les deux configurations.

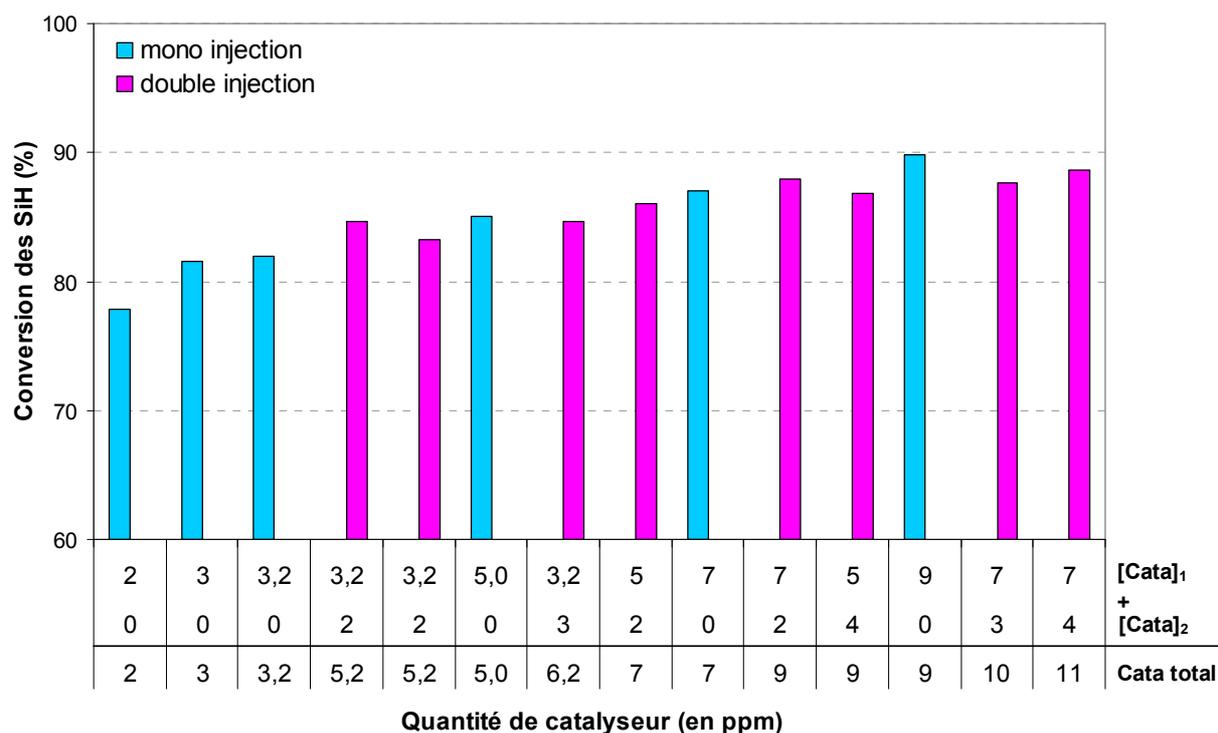


Figure III.18: Comparaison des résultats obtenus avec et sans la multi-injection du catalyseur, $Q_{\text{total}}=2,2 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$, $r_{\text{Oct/SiH}}=1,1$, $T_{\text{utilité}}=100^\circ\text{C}$

Il ressort que, pour une quantité totale de catalyseur donnée, la conversion est systématiquement meilleure si le catalyseur est injecté en une seule fois plutôt qu'en deux fois.

Une hypothèse pour expliquer ce résultat peut provenir de l'écart important entre le débit total et le débit de catalyseur $Q_{\text{cata,PPS}}$. En effet, le calcul du ratio du plus haut débit sur le plus petit révèle un ordre de 10^3 . Dans ces conditions, il se peut donc que le mélange entre les deux fluides ne soit pas optimal.

Au final, il apparaît que l'addition du catalyseur dans le réacteur à travers un système de multi-injection ne permet pas d'améliorer la conversion de la réaction d'hydrosilylation. Le catalyseur envoyé avec l'octène à l'entrée principale du réacteur n'est donc a priori pas désactivé lors du pic d'exothermie de la réaction.

III.4.2. Multi-injection de l'octène pur

La multi-injection de l'octène a également été testée, le catalyseur étant entièrement envoyé en une seule fois avec le premier flux d'octène en entrée du réacteur.

Pour cela, la configuration actuelle a été complétée avec un deuxième banc contenant deux pompes à engrenage Verder®, deux débitmètres massiques Micro Motion et un système d'acquisition sur ordinateur. Les têtes de pompes ont une plage de fonctionnement comprise entre 0 et $3 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ et les débitmètres ont une gamme de mesure entre 0 et $10 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$.

Il n'a pas été nécessaire d'utiliser la pièce en téflon précédemment décrite puisque les débits mis en jeu sont suffisamment importants pour que l'octène ne stagne pas dans la zone « morte ».

Il a été choisi de répartir l'octène dans la première et la deuxième plaque procédé aux zones i3 et i6, ce qui correspond à des temps de séjour respectivement de 7 et 16 secondes pour un débit total de $2,8 \text{ kg.h}^{-1}$. Les différentes lignes d'octène sont nommées de la manière suivante :

- Ligne 1a = Ligne principale d'octène qui arrive à l'entrée principale du réacteur
- Ligne 1b= Ligne d'octène arrivant au niveau de i3
- Ligne 1c= Ligne d'octène arrivant au niveau de i6.

La présentation des conditions des essais et de leurs résultats est faite à l'aide de schémas simples permettant de décrire la configuration de multi-injection choisie (cf. Figure III.19). Les termes P1, P2, P3 correspondent aux trois plaques procédés. Le premier schéma représente un essai de référence sans multi-injection. Tous les essais ont été réalisés dans les conditions suivantes :

- $r_{\text{Oct/SiH}}=1,2$
- $T_{\text{utilité}}=100^{\circ}\text{C}$
- $[\text{cata}]=9 \text{ ppm}$ (tout le catalyseur arrive par la ligne d'octène 1a)
- $Q_{\text{H68}}=0,89 \text{ kg.h}^{-1}$ (l'injection de H68 est maintenue dans la zone d'injection i1)
- $Q_{\text{total}}=2,8 \text{ kg/h}$

Le nouveau pilote permet de tester plusieurs configurations d'injection. L'octène est ainsi alimenté en 1, 2 ou 3 injections avec variation de la proportion de chaque débit, tout en gardant le débit total constant, pour ne pas modifier la quantité de catalyseur, qui, rappelons-le, dépend de la masse réactionnelle totale au travers de son unité en μg de Pt par g de mélange réactionnel.

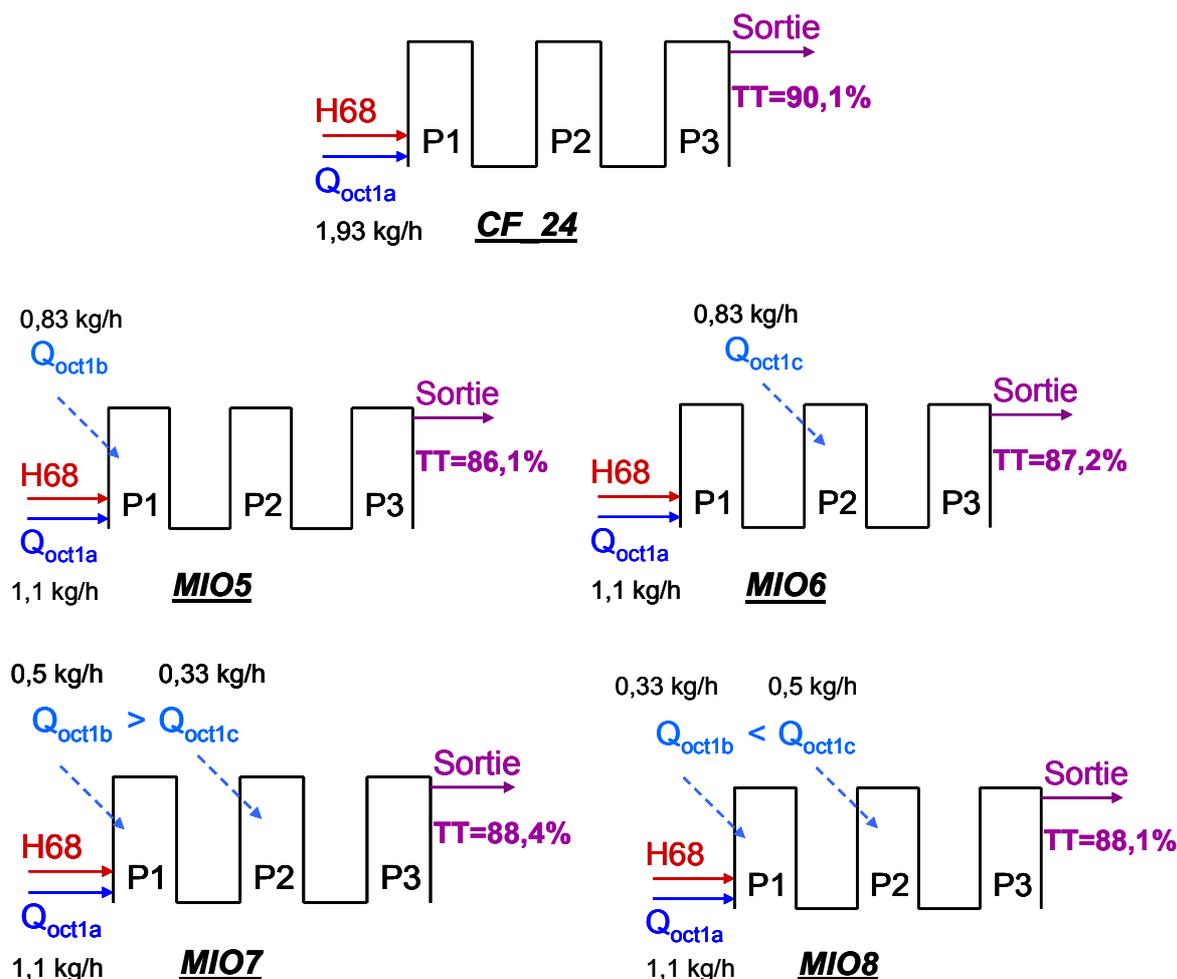


Figure III.19: Différentes configurations de multi injection d'octène dans le réacteur et conversions associées (TT)

Il apparaît tout d'abord que l'injection de l'octène en trois fois semble conduire à une conversion légèrement meilleure qu'en deux fois. L'écart des conversions est cependant trop faible (0,3 %) pour pouvoir conclure quant à la proportion optimale des débits amenant à la conversion la plus élevée.

En revanche, on peut toutefois conclure que la multi-injection de l'octène (en 2 ou 3 fois) est systématiquement moins intéressante qu'une injection unique par la ligne principale 1a. Cette conclusion partielle nous a poussés à tester la multi-injection du catalyseur et de l'octène simultanément.

III.4.3. Multi-injection du flux octène+catalyseur

Le principe est le même que pour la partie précédente sauf que cette fois-ci, le catalyseur n'est pas seulement envoyé par la ligne d'octène en entrée du réacteur (1a) mais aussi par les lignes 1b et 1c. Cela suppose de réajuster les proportions de catalyseur dans les préparations « octène+ catalyseur ».

Les résultats sont également regroupés sur des schémas simplifiés du réacteur (cf. Figure III.20). Les conditions de réactions sont les suivantes :

- $r_{\text{Oct/SiH, total}}=1,2$
- $T_{\text{utilité}}=100^{\circ}\text{C}$
- $[\text{cata}]_{\text{total}}=9$ ppm (tout le catalyseur arrive par la ligne d'octène 1a)
- $Q_{\text{H68}}=0,89$ kg/h (injection en i1)
- $Q_{\text{total}}=2,8$ kg/h

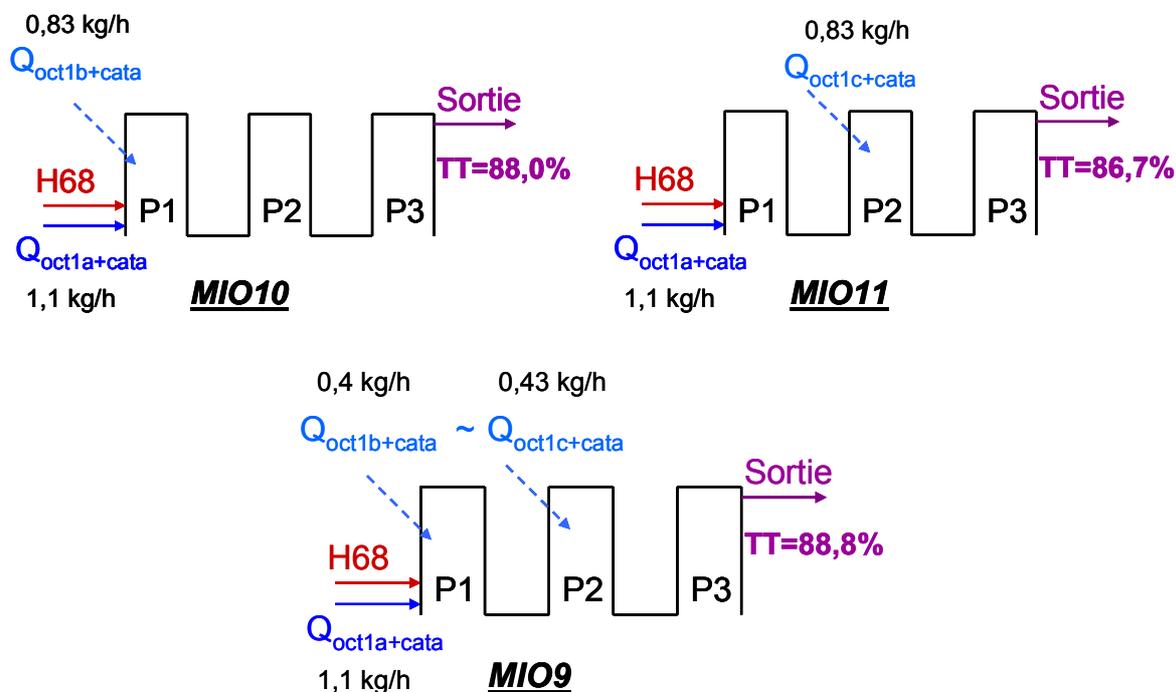


Figure III.20: Différentes configurations de multi injection d'octène+catalyseur dans le réacteur et conversions associées (TT)

Encore une fois, on observe qu'il est préférable d'injecter en trois fois, plutôt que deux. Même si la multi-injection d'octène+catalyseur conduit à de meilleurs résultats que celle de l'octène seule, les taux de conversions restent toujours plus faibles que ceux obtenus en injectant tout en entrée du réacteur (CF_24).

On peut classer tous les résultats de multi-injection selon un ordre décroissant de conversion :

$$\text{CF}_{24} > \text{MIO9} > \text{MIO7} > \text{MIO8} > \text{MIO10} > \text{MIO6} > \text{MIO11} > \text{MIO5}$$

En conclusion de ces essais, la multi-injection du catalyseur, de l'octène ou des deux ensembles ne donne pas de résultats plus intéressants au niveau de la conversion. Il faut noter que le temps de séjour restant après les multi-injections est de l'ordre de la dizaine de seconde. Il serait intéressant de d'observer l'impact de la multi-injection avec du temps de séjour supplémentaire.

III.5. Conclusion sur la faisabilité de l'hydrosilylation dans le SiC/Alu seul

En conclusion, cette partie permis de mettre en évidence la faisabilité de la réaction d'hydrosilylation dans le réacteur SiC/Alu. Les profils de températures obtenus dans le réacteur illustrent une parfaite maîtrise de l'exothermie générée par la réaction.

Tous les paramètres de la réaction ont été testés, y compris le mode d'injection des réactifs. Il en est ressorti que la conversion pouvait facilement atteindre 90 %. En revanche, aucun essai n'a permis de franchir la barre des 99,7 %. Il reste alors à étudier l'impact du temps de séjour.

L'étude cinétique de la réaction n'est pas réalisable dans le réacteur car elle est extrêmement rapide. De plus, nous avons essayé de faire des prélèvements aux zones d'injection i du réacteur pour observer l'évolution de la conversion dans le réacteur. Cependant, étant donné la pression dans le réacteur, le prélèvement au sein de celui-ci entraîne une diminution de la pression et vient perturber le fonctionnement des pompes. Il a été constaté que le débit d'octène n'était alors pas maintenu et donc que les conditions de réactions n'étaient plus respectées. Une autre approche devra être entreprise pour l'étude cinétique de cette première phase. Elle sera détaillée au chapitre IV.

Pour parvenir à comprendre l'étape de finition, qui est limitante pour le procédé, une étude cinétique a été menée grâce à un système permettant d'apporter du temps de séjour à la réaction. C'est ce à quoi nous nous sommes attachés dans la partie suivante.

IV. ÉTUDE DE LA FINITION DE LA RÉACTION EN CONTINU

IV.1. Nouvelle configuration du pilote

Il a été démontré dans la partie précédente que l'exothermie de la réaction est entièrement maîtrisée par la première plaque du réacteur SiC/Alu. L'équipement apportant du temps de séjour supplémentaire ne requiert donc pas d'avoir des capacités d'échange thermique aussi importantes que pour la première phase de la réaction. Un simple réacteur tubulaire avec une double enveloppe peut convenir.

Ainsi, un serpentin en inox a été conçu. Il est constitué de tubes simples à double enveloppe et disposés en série. Un élément de tube a une longueur de 6 mètres et un diamètre interne de 6 mm, correspondant à un volume réactionnel de 170 mL. Il présente des annelures à l'intérieur, au nombre de 5 annelures par cm. Elles permettent de rendre les tubes souples pour pouvoir les enrouler sur eux-mêmes. La Figure III.21 présente une section de tube.

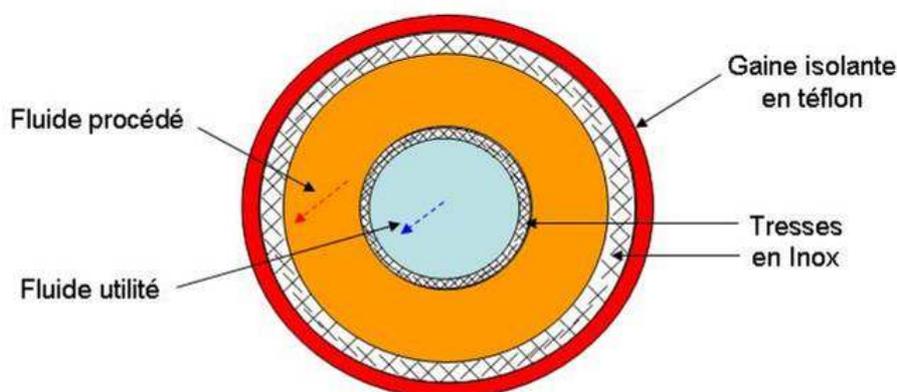


Figure III.21: Vue d'une coupe du réacteur tubulaire (serpentin) pour l'apport de temps de séjour

L'entrée procédé du serpentin est reliée à la sortie du fluide procédé du SiC/Alu tandis que la sortie du serpentin est connectée au réacteur finisseur.

Deux configurations de serpents ont été utilisées. La première est constituée de 6 éléments de tube en série. Côté utilité, l'entrée du serpent est alimentée par la sortie de l'utilité du réacteur SiC/Alu. La sortie de l'utilité du serpent retourne vers le bain thermostaté. La température du serpent est donc dépendante de celle choisie pour l'utilité du SiC/Alu. Enfin, des vannes de prélèvement sont intégrées en sortie de chaque tube pour réaliser un suivi cinétique de la réaction (cf. Figure III.22). Le temps de séjour apporté par cette configuration est de 25 min à un débit de $2,3 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$.

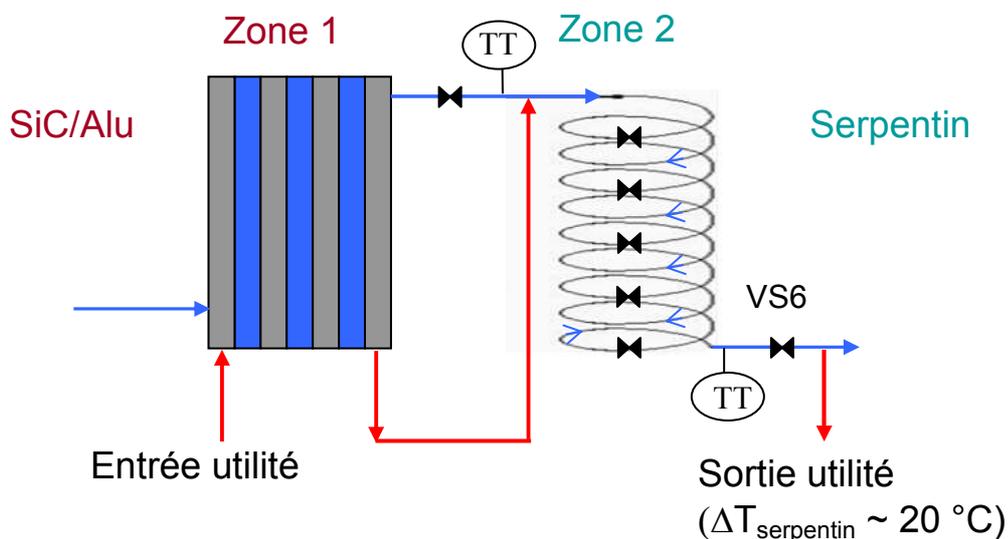


Figure III.22: Configuration 1 pour l'apport de temps de séjour

La deuxième configuration a été mise en place à l'issue d'une série d'essais réalisés avec la première. Le principe reste le même sauf que celle-ci contient 7 tubes et est alimentée à contre-courant par un deuxième fluide utilité géré indépendamment du réacteur SiC/Alu à l'aide d'un deuxième bain thermostaté (cf. Figure III.23). Cette configuration permet un contrôle de température indépendant du réacteur SiC/Alu et, en conséquence permet d'assurer un profil de température plus constant dans le serpent. En effet, dans la configuration 1, les différences de température entre l'entrée et la sortie du serpent vont de 18 à 25 °C tandis que dans la configuration 2, cette différence n'excède pas 9 °C. Le temps de séjour apporté par cette configuration est de 29 min à $2,3 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$.

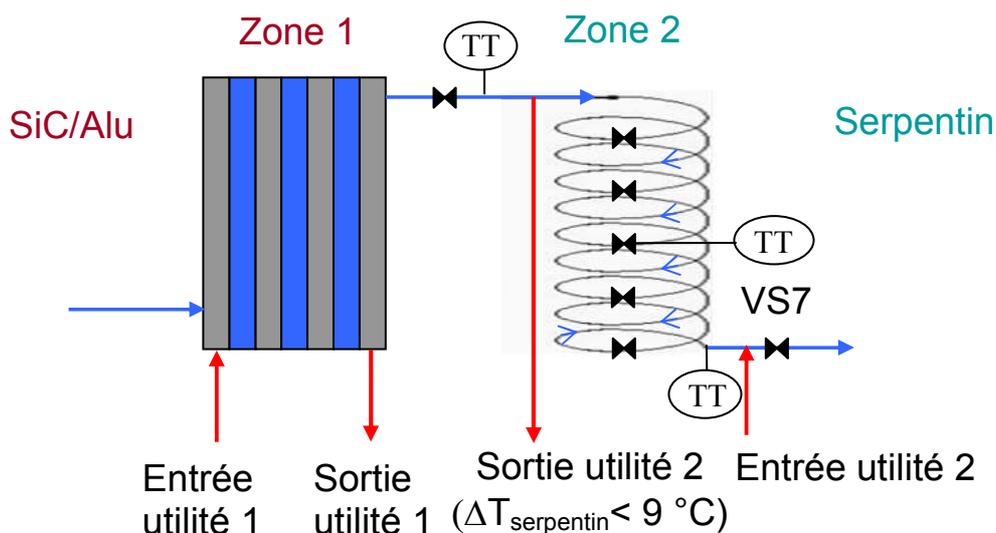


Figure III.23: Configuration 2 pour l'apport de temps de séjour

La procédure expérimentale avec ces configurations est la même que celle des essais sans serpentin. Cependant, l'attente du régime permanent est beaucoup plus longue. Afin de respecter l'attente de 5 fois le temps de séjour avant prélèvement, il faudrait alors attendre entre 2h et 2h30 selon la configuration pour pouvoir avoir un échantillon. Cependant, des essais réalisés en sortie de serpentin ont montré qu'avec la configuration 1, la conversion n'évolue plus à partir d'une heure de mise en régime et au bout de 1h30 avec la configuration 2 (car elle comporte un tube en plus).

Les prélèvements sont effectués aux vannes dans l'ordre du plus grand temps de séjour au plus petit pour ne pas perturber l'écoulement aval à chaque ouverture de vanne.

IV.2. Résultats expérimentaux

Une série d'essais a été effectuée pour chacune des configurations afin d'examiner l'apport du temps de séjour sur la conversion ainsi que de mettre en évidence l'influence des paramètres principaux sur la conversion avec un temps de séjour plus long (29 minutes au lieu de 40 secondes).

Les résultats des essais réalisés avec les deux configurations sont présentés simultanément. Les essais CFS1 à CFS5 ont été réalisés avec la configuration 1 tandis que les essais CFS6 à CFS11 avec la configuration 2.

IV.2.1. Influence du catalyseur

Quatre quantités de catalyseur ont été testées. Les conditions expérimentales sont regroupées ci-dessous :

Essais	[cata] (ppm)	T _r (°C)	T _{serpentin} ^e (°C)	T _{tube 3} ^s (°C)	T _{serpentin} ^s (°C)
CFS1	9	97,4	84	-	59
CFS4	7	97,1	84	-	64
CFS3	5,2	96,1	83	-	64
CFS13	4	93,4	89	81	81
CFS9	3	92,8	89	80	80

Tableau III.11 : Conditions opératoires des essais pour l'influence de la concentration, $Q_{\text{total}}=2,3 \text{ kg.h}^{-1}$, $r_{\text{Oct/SiH}}=1,2$, $T_{\text{utilité 1}}=100^\circ\text{C}$, $T_{\text{utilité 2}}=100^\circ\text{C}$

Les profils de conversion obtenus pour ces essais sont tracés sur la Figure III.24.

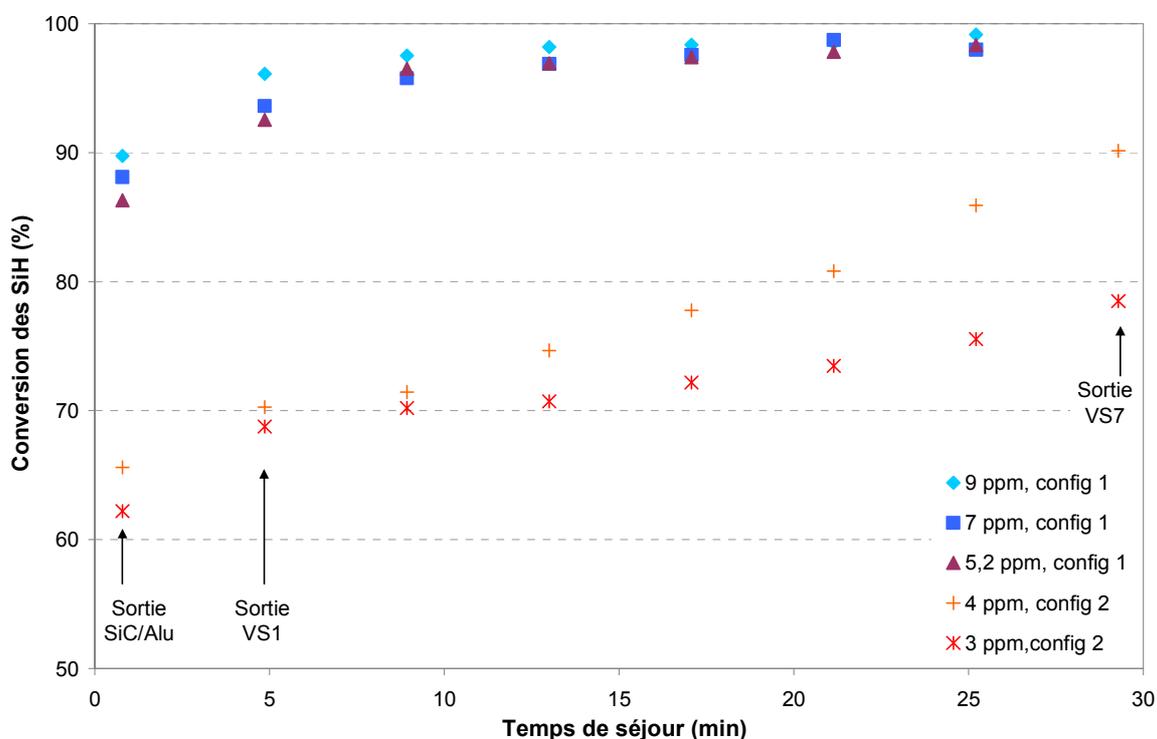


Figure III.24: Profils de conversion pour différentes concentrations de catalyseur, $r_{\text{Oct/SiH}}=1,2$, $Q_{\text{total}}=2,3 \text{ kg.h}^{-1}$, $T_{\text{utilité 1}}=100^\circ\text{C}$, $T_{\text{utilité 2}}=100^\circ\text{C}$

Il est très intéressant de noter, qu'entre 5 et 9 ppm de catalyseur, la conversion finale au bout de 25 min est quasiment la même, malgré un écart en sortie du réacteur SiC/Alu. Cela est encourageant pour aller dans le sens d'une diminution de la quantité de catalyseur. Des essais ont ensuite été réalisés avec la configuration 2 à 3 et 4 ppm pour voir si l'on pouvait atteindre la même conversion en sortie du serpentin. Cette fois-ci, on est limité à des conversions beaucoup plus faibles. Seulement 80 % et 90 % (respectivement pour 3 et 4 ppm) de conversion finale sont atteints. Cela est en désaccord avec les essais réalisés auparavant sans le serpentin où la conversion parvenait à la valeur de 81,5 % dès la sortie de réacteur SiC/Alu (cf. paragraphe II.3.2.1).

Des essais à 5,2 et 7 ppm ont été menés avec la configuration 2 pour infirmer ou confirmer cette différence de comportement observée entre les deux séries d'essais et ont

confirmé un écart de conversion, dès la sortie du réacteur SiC/Alu compris entre 10 et 20 % par rapport à la configuration 1.

Le bilan de tous les paramètres pouvant jouer sur cet écart entre les deux configurations a été dressé : la différence de température dans le serpentin, le nombre de tubes, l'âge du catalyseur (4 mois d'écart entre les deux gammes d'essais) et le temps d'attente du régime permanent. Cependant, ils ne peuvent en aucun cas prétendre d'expliquer cette différence nette de conversion dès la sortie du réacteur SiC/Alu. Le seul paramètre qui pourrait expliquer cet écart est le catalyseur. C'est pourquoi, nous avons mené une étude approfondie sur sa désactivation en présence d'octène. Elle sera détaillée dans le chapitre suivant.

A ce stade, pour poursuivre l'étude paramétrique dans le serpentin, nous ne comparerons que des essais réalisés avec la même configuration.

IV.2.2. Influence de la température

Trois températures réactionnelles ont été testées avec la configuration 1 dans les conditions opératoires suivantes : $Q_{\text{total}}=2,3 \text{ kg.h}^{-1}$, $r_{\text{Oct/SiH}}=1,2$, $[\text{cata}]=9 \text{ ppm}$. Les résultats sont présentés ci-dessous (Figure III.25) :

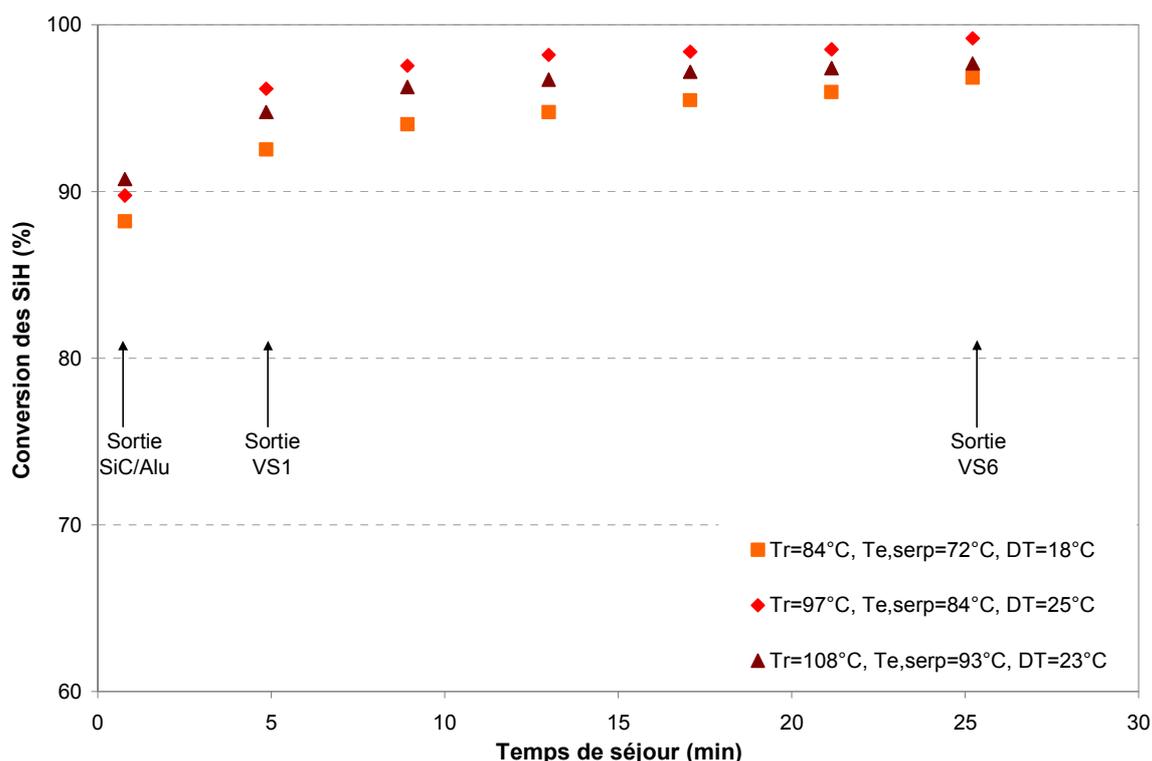


Figure III.25: Profil de conversion pour différentes températures réactionnelles dans le SiC/Alu (T_r) et le serpentin ($T_{e,\text{serp}}$), $r_{\text{Oct/SiH}}=1,2$, $Q_{\text{total}}=2,3 \text{ kg.h}^{-1}$

Nous pouvons constater que ce n'est pas l'essai le plus chaud ($T_{\text{serpentin}}^e=93^\circ\text{C}$) qui conduit à la meilleure conversion finale en sortie du serpentin mais l'essai intermédiaire ($T_{\text{serpentin}}^e=84^\circ\text{C}$). Sur un long temps de séjour, la température ne peut donc pas être augmentée indéfiniment pour améliorer la conversion (comme l'avait montré la première étude de la réaction). On peut imaginer qu'une température trop élevée, accompagnée d'un

grand temps de séjour, favoriserait l'isomérisation au détriment de l'hydrosilylation. Cela a d'ailleurs été confirmé par des analyses RMN, dont les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous (cf. Tableau III.12) où l'on constate que le taux d'isomérisation le plus élevé est obtenu pour l'essai le plus chaud ($T_{\text{serpentin}}^e=93^\circ\text{C}$).

Essais	T_r ($^\circ\text{C}$)	$T_{\text{serpentin}}^e$ ($^\circ\text{C}$)	Taux d'isomérisation (%)	
			Sortie SiC/Alu	Sortie Serpentin
CFS2	84	72	11,5	14,1
CFS1	97	84	13,8	16,3
CFS5	108	93	14,9	18,2

Tableau III.12 : Taux d'isomérisation obtenus par analyse RMN pour les essais sur l'influence de la température

De plus, lors des essais de la première étude, la température optimale se trouvait autour de 120°C alors que les essais avec le serpentin montrent qu'une température au-delà de 93°C , conduit à des taux de conversion en sortie du serpentin plus faibles. Cela met en évidence qu'il y a donc deux températures à optimiser, celle de début de réaction (dans le SiC/Alu) et celle de finition de la réaction.

IV.2.3. Influence du ratio molaire octène/SiH

Des essais avec 3 ratios octène/SiH ont été réalisés avec la configuration 2. Les conditions opératoires sont les suivantes :

Essais	$r_{\text{Oct/SiH}}$ (mol.mol^{-1})	[cata] (ppm)	T_r ($^\circ\text{C}$)	$T_{\text{serpentin}}^e$ ($^\circ\text{C}$)	$T_{\text{tube 3}}^s$ ($^\circ\text{C}$)	$T_{\text{serpentin}}^s$ ($^\circ\text{C}$)
CFS7	1	9	83	77	76	69
CFS6	1,2	9	83	77	76	69
CFS14	1,3	9	81	79	75	75
CFS11	1,4	9	81	80	75	74

Tableau III.13 : Conditions opératoires des essais pour tester l'influence du ratio Oct/SiH

Les résultats montrent des profils assez différents (cf. Figure III.26). Pour un ratio de 1, l'ajout du temps de séjour ne présente pas d'intérêt puisque le profil est plat. Cela signifie qu'une partie de l'octène s'est déjà isomérisée dans le SiC/Alu et qu'il n'y a plus d'octène pour réagir avec les SiH restants. Cela est confirmé en RMN par un taux d'octène restant inférieur à 1 %.

L'essai avec un ratio de 1,2 présente un profil habituel avec un début de palier sur la fin. En revanche, les essais à $r=1,3$ et $r=1,4$ sont assez particuliers puisqu'ils ont une conversion très basse en sortie de SiC/Alu mais réagissent très bien dans le serpentin et présentent la meilleure conversion finale.

L'écart en sortie de SiC/Alu entre le ratio 1,2 et ceux supérieurs pourrait s'expliquer par le fait que dans le cas $r=1,2$, on a un bon compromis entre l'activation et la stabilisation du catalyseur par les ligands de l'octène tandis que dans le cas $r>1,2$, le catalyseur serait trop

stabilisé par l'importante quantité d'octène. La période d'induction est par conséquent plus longue mais conduit à un catalyseur finalement plus actif.

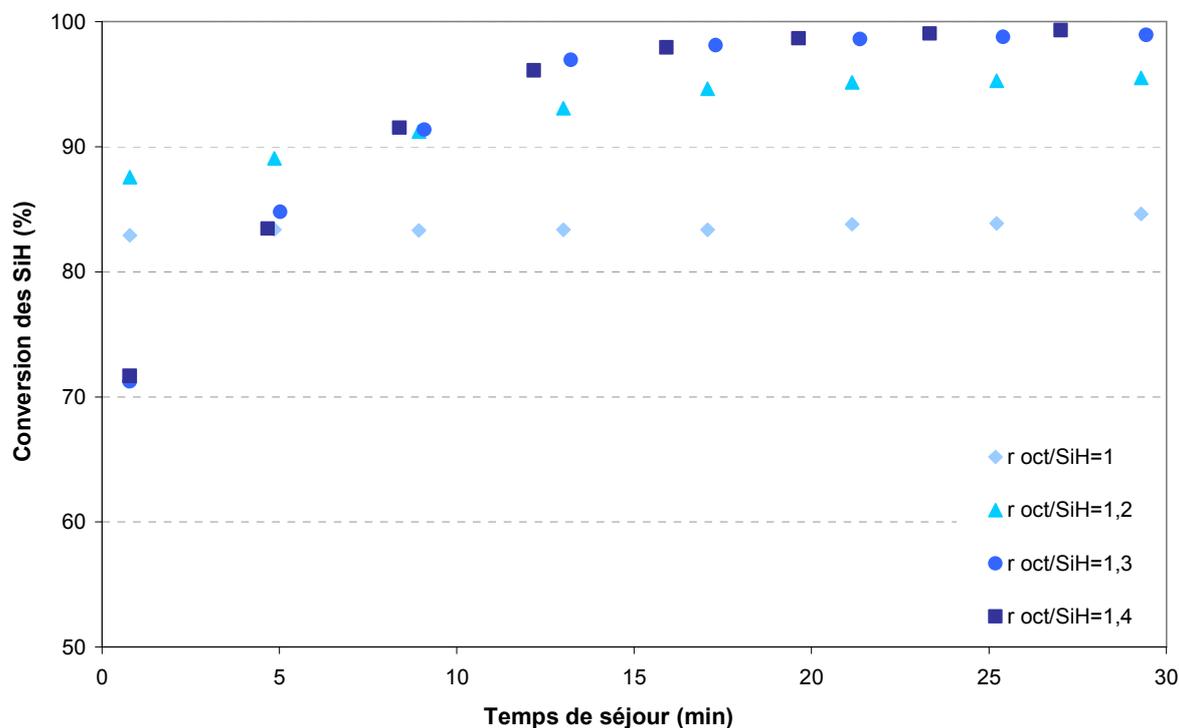


Figure III.26: Profil de conversion pour différents ratios Oct /SiH, [cata]=9 ppm, $Q_{total}=2,3 \text{ kg.h}^{-1}$, $T_{utilité 1}=100^{\circ}\text{C}$ et $T_{utilité 2}=100^{\circ}\text{C}$

En conclusion de cette deuxième étude d'hydrosilylation avec du temps de séjour supplémentaire, il a été démontré tout d'abord que l'ajout de temps de séjour pour atteindre l'objectif de 99,7 % de conversion était indispensable. Il est possible d'atteindre 99,3 % de conversion en 29 minutes de temps de séjour. Tout laisse à penser qu'avec quelques minutes supplémentaires, la conversion pourra dépasser l'objectif de 99,7 %.

Il est également très encourageant de voir que la quantité de catalyseur peut être diminuée sans dommage à 5 ppm tout en ayant une conversion supérieure à 99 %.

En outre, avec cette configuration, la réaction est plus sensible aux hautes températures et il semble nécessaire d'optimiser deux températures différentes, l'une pour le réacteur SiC/Alu et l'autre dans le serpent.

Enfin, le ratio molaire Octène/SiH optimal a été confirmé à 1,2.

Il faut toutefois rester prudent avec ces résultats car nous avons souligné l'écart dans les résultats entre les 2 campagnes d'essais. Nous pointons là un effet du catalyseur qui, rappelons le, a une activité très complexe lors de l'hydrosilylation.

Tous ces essais nous ont également permis d'alimenter une étude sur la modélisation des cinétiques de réactions rentrant en jeu lors de l'hydrosilylation. Cette étude fait l'objet de la partie suivante.

V. MODÉLISATION DE LA RÉACTION D'HYDROSILYLATION

La cinétique de la réaction d'hydrosilylation n'a été encore que très peu étudiée. Des données réalisées en batch ont pu être obtenues à Bluestar Silicones mais aucune étude menée en continu n'a été recensée. Pourtant, le passage de synthèses chimiques en continu dans un réacteur-échangeur compact permet de travailler dans des conditions mieux maîtrisées (réacteur isotherme, amélioration du mélange). Ainsi, en améliorant les connaissances du procédé et en s'affranchissant des limitations par le transfert, il est possible d'obtenir des données cinétiques différentes de celles obtenues en batch et plus proches de la chimie réelle de la réaction étudiée.

L'objectif de cette partie est d'estimer les constantes cinétiques de l'hydrosilylation en continu afin de définir les conditions de mise en œuvre et de conduite optimale pour un futur pilotage industriel.

V.1. Etude cinétique de l'étape de finition en semi-batch

Nous faisons tout d'abord référence à un travail de modélisation cinétique en mode semi continu, réalisé à Bluestar Silicones par Feng Chen (2007), à la suite des travaux de Carole Jolivet. Les conditions opératoires et les résultats sont détaillés dans cette première partie. Les éléments du procédé utilisé par Chen sont brièvement décrits ci-dessous :

- Microréacteur-échangeur continu IMM couplé à un réacteur parfaitement agité (RPA) de 800 mL
- [cata]=10 ppm
- Températures: 70, 90, 110°C
- Ratio molaire octène/SiH : $1 < r_{\text{Oct/SiH}} < 1,4$

Des prélèvements réguliers dans le RPA ont été réalisés pendant 4 heures à partir du temps t_0 , correspondant à la fin du remplissage du RPA. A l'aide d'un outil informatique d'identification stoechio-cinétique, des données cinétiques de la réaction d'hydrosilylation et de la désactivation du catalyseur ont été obtenues. Elles sont résumées dans le tableau ci-dessous :

Réaction	$\ln k_0$ ($L^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$)	Ea ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	n_{SiH}	$n_{\text{Octène}}$	n_{Pt}
Hydrosilylation	20,804	37,64	1	1	1
Désactivation du catalyseur	16,409	42,11	1	-	1

Tableau III.14 : Données stoechio-cinétiques de l'hydrosilylation obtenues en semi-batch

Ces essais ont servi de référence pour la mise au point de la méthode de modélisation de cinétique présentée dans la partie suivante.

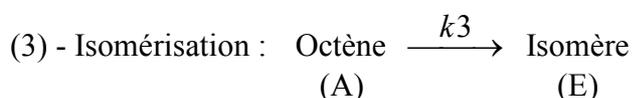
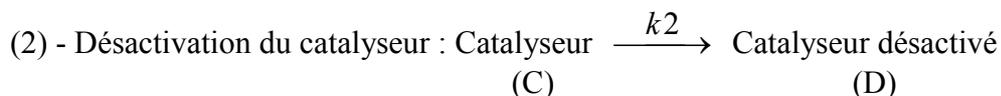
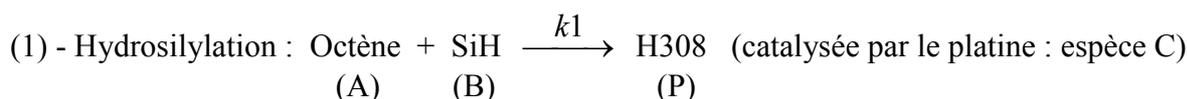
V.2. Mise au point d'une méthode de modélisation

Dans sa publication sur l'étude des taux de réactions de l'hydrosilylation et de l'isomérisation d'oléfines, Podol'skii a montré que les ordres des réactions changeaient au cours du cycle d'hydrosilylation et qu'en conséquence, la vitesse de réaction ne pouvait pas être calculée à partir d'une seule équation (Podol'skii et al, 1981). Cela semble être illustré par la présence des deux étapes réactionnelles d'hydrosilylation décrites dans les parties précédentes : une première étape extrêmement rapide et une deuxième étape lente correspondant à la finition de la réaction.

Le développement de la méthode permettant d'obtenir des données cinétiques sur la réaction s'est donc déroulé en deux étapes distinctes. La première a consisté à modéliser la première phase de la réaction, (se déroulant dans le réacteur SiC/Alu) tandis que la seconde s'est focalisée sur la modélisation de la finition de la réaction, (qui intervient dans le serpentin apportant le temps de séjour supplémentaire).

Les essais expérimentaux présentés dans la partie précédente ont révélé la présence de la réaction d'isomérisation de l'octène. De plus, la désactivation du catalyseur au cours de la réaction est inévitable et doit donc être prise en compte.

Ainsi, la modélisation s'est portée sur les trois réactions suivantes :



V.2.1. Bilan matière

Un bilan matière a alors pu être écrit de la manière suivante :

$$\frac{dC_B}{dt} = -k_1(T) * C_A * C_B * C_C \quad (\text{III-6})$$

$$\frac{dC_C}{dt} = -k_2(T) * C_B * C_C \quad (\text{III-7})$$

$$\frac{dC_E}{dt} = +k_3(T) * C_A^a * C_B^b * C_C^c \quad (\text{III-8})$$

$$C_A(t) = C_{A,t0} - (C_{B,t0} - C_B(t)) - (C_E(t) - C_{E,t0}) \quad (\text{III-9})$$

$$C_p(t) = C_{B,t0} - C_B(t) \quad (\text{III-10})$$

$$C_D(t) = C_{D,t0} + (C_C(t) - C_{C,t0}) \quad (\text{III-11})$$

Avec $k_i = k_{0i} \cdot \text{Exp}(-E_a/RT)$, la constante de vitesse ($L^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot s^{-1}$) selon la loi d'Arrhenius,

a, b et c les ordres de réaction de l'isomérisation à déterminer. Les autres ordres de réaction ont été fixés en se référant à ceux obtenus lors de l'étude en semi-batch.

V.2.2. Bilan thermique

V.2.2.1. Cinétique de début de réaction

Le bilan thermique dans le réacteur SiC/Alu est réalisé sur la base de celui d'un réacteur piston. Il s'effectue donc sur un petit élément de volume dV du réacteur (cf. Figure III.27) qui peut être traduit par un élément de temps de séjour dt . Chaque petit élément peut être considéré comme un petit réacteur batch parfaitement mélangé. Nous supposons que seule la réaction d'hydrosilylation dégage de la chaleur.

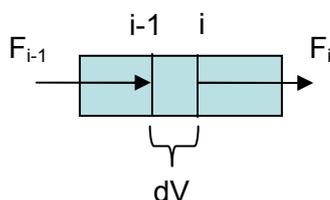


Figure III.27: Élément d'intégration pour le bilan thermique dans le réacteur SiC/Alu

Avec F_{i-1} et F_i , les débits massiques respectivement entrant et sortant.

Le bilan thermique pour un réacteur piston s'écrit de manière générale:

$$-r \cdot \Delta_r H \cdot dV = \sum_j (F_j C_{p_j} dT) + \dot{q} \quad (\text{III-12})$$

Avec r , la vitesse de réaction ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$)

$\Delta_r H$, l'enthalpie de réaction ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)

\dot{q} , la puissance reçue (W)

F_j , le débit massique du composé j ($\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$)

C_{p_j} la chaleur spécifique du composé j ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

Si l'on suppose que la chaleur spécifique reste constante et égale à une valeur moyenne C_{p_m} , alors le premier membre de droite devient :

$$\sum_j (F_j C_{p_j} dT) = F_m C_{p_m} (T^i - T^{i-1}) \quad (\text{III-13})$$

Avec C_{p_m} , la chaleur spécifique massique moyenne ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

T^{i-1} et T^i , les températures du fluide en entrée et sortie du petit élément de volume (K)

F_m , le débit massique moyen ($\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$)

Le terme de gauche de l'équation (III-12) varie le long du réacteur piston, c'est à dire pour chaque élément dV . Il s'écrit donc selon l'expression suivante :

$$-r \Delta_r H \cdot dV = -\sum_l r_l \Delta H_l dV \quad (\text{III-14})$$

Avec l , l'indice correspondant aux différentes réactions ($1 < l < 3$)

D'autre part, le réacteur subit un échange thermique à la paroi. La chaleur échangée q s'écrit alors :

$$q = \sum_i UA_i \cdot (T_{paroi} - T^i) \quad (\text{III-15})$$

Avec U le coefficient global d'échange de chaleur ($\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$)
 A , la surface d'échange (m^2)

En intégrant les équations (III-14) et (III-15) sur un petit élément dV entre i et $i-1$, alors on aboutit à l'expression finale suivante :

$$\frac{UA}{V} \cdot (T_{paroi} - T^i) dV + r \cdot dV \cdot \Delta_r H = F_m C_{p_m} (T^i - T^{i-1}) \quad (\text{III-16})$$

Il est alors possible d'extraire T^i de cette équation et de calculer sa valeur pour chaque volume élémentaire dV . Le pas d'intégration a été choisi de manière à ce qu'un bac de volume dV représente un temps de séjour de 1 seconde. Le temps de séjour dans le SiC/Alu étant de 46 secondes, cela impose un nombre de bacs égal à 46, ce qui est de l'ordre de grandeur des valeurs obtenues avec les mesures de DTS (cf. Chapitre II).

V.2.2.2. Cinétique de finition

La température n'est pas modélisée à cette étape. La température est estimée de manière simpliste à partir des données des 3 thermocouples dans le serpentin. Le pas d'intégration est le même que pour la cinétique de début de réaction, soit 1 seconde.

V.2.3. Méthode d'optimisation

A partir du bilan matière et du bilan thermique, nous avons développé un simulateur sous Excel afin d'identifier les valeurs des constantes cinétiques k_i et E_{a_i} à partir des données expérimentales. Le simulateur permet de calculer les concentrations de tous les composés mis en jeu ainsi que la température de réaction (pour la cinétique de début de réaction) pour chaque avancement de pas dV .

La méthodologie utilisée ensuite pour accéder au modèle cinétique le plus fiable, repose sur la minimisation d'un critère par la méthode des moindres carrés. Le critère utilisé est la somme (pour tous les essais) des écarts au carré entre les valeurs expérimentales et celles obtenues avec le modèle. Il est calculé en relatif, de manière à pondérer l'écart et ainsi à donner plus d'importance aux faibles valeurs de concentrations, correspondant à des taux de conversion des SiH élevés. Sa formule est présentée ci-dessous :

$$\text{Critère} = \sum_{j=1}^3 \left(\sum_{n=1}^5 \left(\sum_{k=1}^7 \frac{(C_{j,\text{exp}}^k - C_{j,\text{modèle}}^k)^2}{C_{j,\text{exp}}^k} \right) \right) / n_{\text{essais}} \quad (\text{III-17})$$

Avec j , l'indice du réactif pour lequel la concentration est calculée et dont la valeur expérimentale est connue (SiH, octène ou isomère)

n , le nombre d'essais pris en compte (ici, ce sont les 5 essais CFS1 à CFS5)

k , le nombre de données par essai (ici, 7 analyses sont réalisées par essai : à la sortie du SiC/Alu et aux 6 vannes du serpent)

n_{essais} le nombre total de points expérimentaux utilisés pour calculer le critère

Enfin, avec une méthode d'optimisation, les paramètres k_{0i} et Ea_i sont déterminés de manière à minimiser ce critère. En réalité, l'optimisation se fait sur les paramètres $\ln k_{0i}$ et $Ea/RT_{\text{réf}}$ afin d'avoir le même ordre de grandeur pour les quatre paramètres et donc la même sensibilité ($T_{\text{réf}}=363\text{K}$). Les paramètres a , b et c sont initialement fixés puis ajustés manuellement.

V.3. Modélisation de la cinétique en continu

Nous avons choisi de travailler avec les essais de la configuration 1 du serpent car ce sont ceux qui sont le plus en accord avec les essais réalisés dans le réacteur SiC/Alu seul.

V.3.1. Résultats sur la cinétique de début de réaction

Les valeurs données pour l'initialisation des paramètres sont celles du modèle tiré des expériences de Chen (2007). Les conditions initiales de concentrations sont imposées par le choix des conditions expérimentales de chaque essai. Les constantes de la modélisation sont détaillées ci-dessous :

$\Delta_r H$ (kJ.mol ⁻¹)	U (W.m ⁻² .K ⁻¹)	A (m ² .plaque ⁻¹)	F_m (kg.h ⁻¹)	C_{p_m} (J.kg ⁻¹ .K ⁻¹)	dt (s)
-118,56	3800	$1,91.10^{-2}$	2,3	1700	1

Tableau III.15 : Données fixes servant à l'outil de modélisation

Les données expérimentales à disposition sont les données de conversion des SiH et de taux d'isomérisation en sortie du réacteur. Nous ne disposons donc d'informations qu'en entrée et en sortie du réacteur SiC/Alu. Cependant, l'enregistrement du profil thermique est un indicateur de l'avancement de la conversion des SiH. La comparaison entre ce profil expérimental et celui issu de la modélisation du profil de température permet donc de valider les données cinétiques fournies par le modèle.

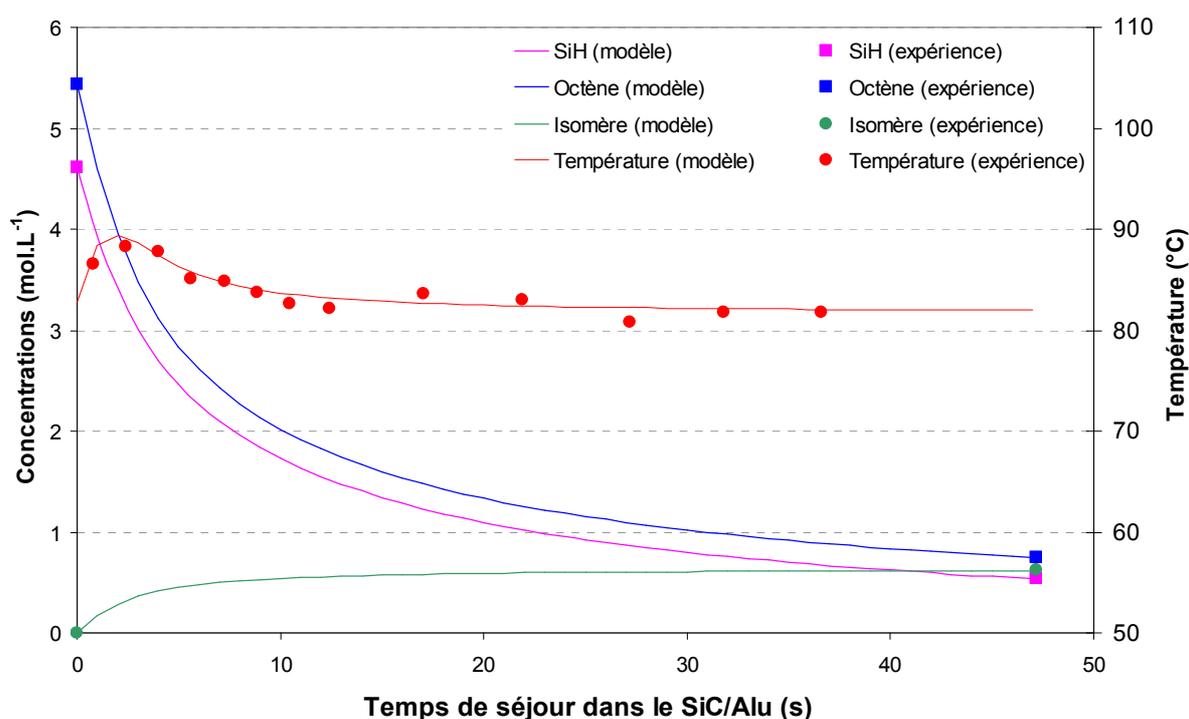
Finalement, après minimisation du critère d'optimisation, un jeu de paramètres cinétiques a été obtenu (cf. Tableau III.16). Les ordres partiels de l'hydrosilylation et de la désactivation sont fixés. En revanche, les ordres partiels de la réaction d'isomérisation ont été optimisés manuellement. Il a été choisi de mettre un ordre partiel sur les SiH supérieur à 0 car l'isomérisation n'a pas lieu sans la présence d'hydrosilane (Podol'skii et al, 1981) et la concentration des SiH joue sur la vitesse d'isomérisation (Jondi, 1996).

Réaction	$\ln k_0$ ($L^2 \cdot mol^{-2} \cdot h^{-1}$)	E_a ($kJ \cdot mol^{-1}$)	n_{SiH}	$n_{Octène}$	n_{Pt}
Hydrosilylation	20,69	17,59	1	1	1
Désactivation du catalyseur	22,68	151,98	1	-	1
Isomérisation	33,83	33,3	1	2	2

Tableau III.16 : Résultats de la modélisation cinétique de la première phase d'hydrosilylation

Les constantes obtenues pour la cinétique de désactivation du catalyseur n'ont pas réellement pu être optimisées car l'expérience ne donne pas d'informations sur la concentration du catalyseur ni du catalyseur désactivé.

Un exemple de représentation graphique de la modélisation montre que les profils thermiques issus de l'expérience et du modèle sont en bon accord (cf. Figure III.28). Il s'agit de l'essai CFS2 réalisé dans les conditions suivantes : $[cata]=9$ ppm, $r_{Oct/SiH}=1,2$, $T_r=84$ °C.


Figure III.28: Résultat de la modélisation pour l'essai CFS2, $[cata]=9$ ppm, $r_{Oct/SiH}=1,2$, $Q_{total}=2,3$ kg.h⁻¹, Critère= $7,47 \cdot 10^{-3}$

Il serait maintenant intéressant de valider ce modèle avec des données expérimentales sur la concentration des réactifs dans les premiers instants de contact, soit entre 0 et 40 secondes de temps de séjour. Cependant, cela n'est pas possible avec le procédé actuel, la réaction démarrant beaucoup trop rapidement. Nous y reviendrons dans le chapitre suivant.

V.3.2. Résultats sur la cinétique de finition de la réaction

Les valeurs données pour l'initialisation des paramètres sont celles obtenues pour le début de la réaction. Les conditions initiales sont prises égales aux conditions mesurées en sortie du réacteur SiC/Alu. Les données constantes servant à l'établissement du modèle sont les mêmes que celle de la première cinétique (cf. Tableau III.15).

Les données expérimentales sur lesquelles s'appuie le modèle sont les données de concentration des SiH aux 6 vannes du serpentin mais aussi des données sur la concentration de l'isomère issues de l'analyse RMN. Seuls 2 points par expérience ont pu être analysés par RMN, sauf pour l'essai CFS5 où l'analyse a pu être complète. La concentration expérimentale de l'octène est déduite par bilan matière de celle de l'isomère.

L'optimisation du critère prend en compte les essais CFS1 à CFS5, excepté les valeurs du taux d'isomérisation de l'essai CFS4 à 7 ppm pour lequel l'analyse RMN semble inexacte. En effet, les résultats montrent que l'isomérisation n'a pas lieu entre l'entrée et la sortie du serpentin, ce qui n'est pas le cas pour les essais à 5 ppm et à 9 ppm. L'hypothèse d'une erreur d'analyse RMN sur l'essai CFS4 semble la plus probable. Enfin, le nombre de points expérimentaux à n_{essais} , pris en compte pour ce modèle est égal à 51.

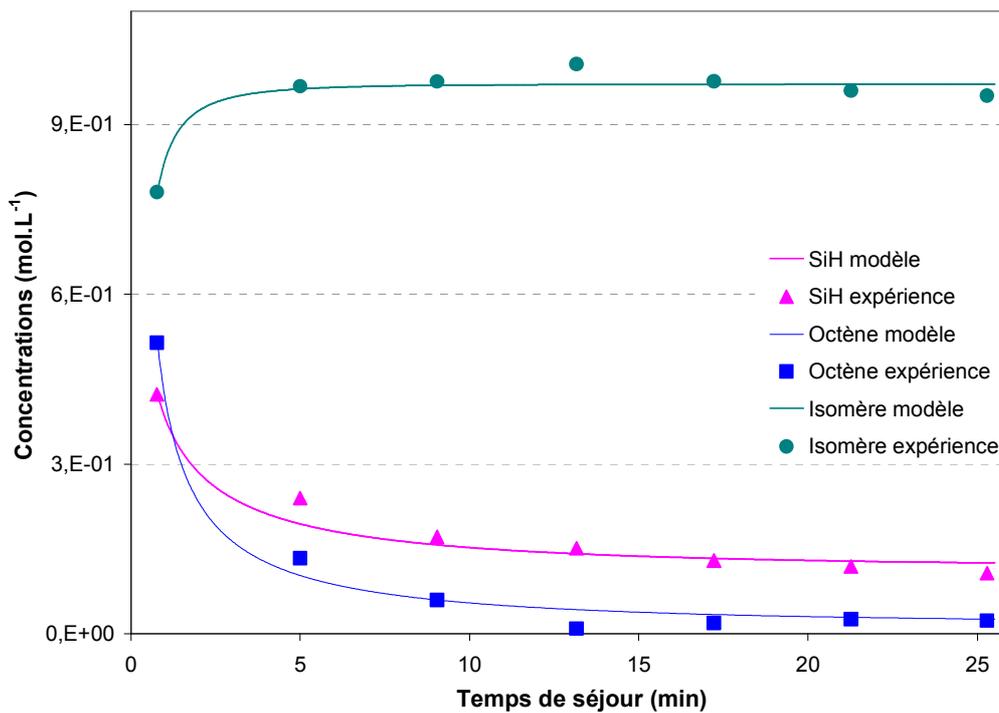
Finalement, après minimisation du critère, un deuxième jeu de données cinétiques associé à l'étape de finition est obtenu (cf. Tableau III.17).

Réaction	Ln k_0 ($L^2 \cdot mol^{-2} \cdot h^{-1}$)		Ea ($kJ \cdot mol^{-1}$)		n_{SiH}	$n_{Octène}$	n_{Pt}	critère
	continu	Semi-batch	continu	Semi-batch				
Hydrosilylation	41,02	20,80	80,55	37,64	1	1	1	
Désactivation du catalyseur	9,29	16,41	204,5	42,11	1	-	1	$3,28 \cdot 10^{-3}$
Isomérisation	73,89	-	146,5	-	1	2	2	

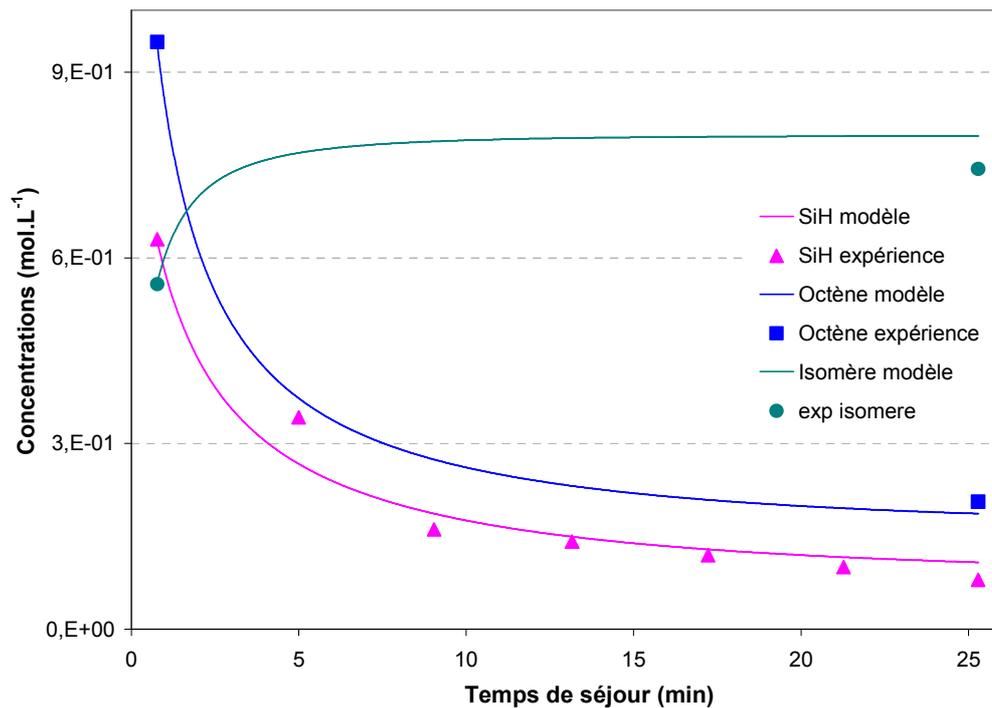
Tableau III.17 : Résultats de la modélisation cinétique de la réaction de finition de l'hydrosilylation et comparaison avec les données semi-batch

Il ressort de cette modélisation que les constantes cinétiques obtenues sont assez éloignées de celles obtenues en semi-batch. La première explication provient du fait que l'isomérisation n'a pas été prise en compte en semi-batch. De plus, pour les essais en semi-batch, le réacteur RPA utilisé avait été rempli de 800 mL d'une solution de mélange réactionnel arrivant en continu depuis un micromélangeur. Le temps de remplissage du RPA était de 20 minutes puis des prélèvements étaient réalisés toutes les 30 minutes. Ainsi, toutes les molécules de fluide n'ont pas eu le même temps de séjour, ce qui a pu fausser les résultats analytiques. Enfin, le procédé utilisé n'est pas le même pour les deux modélisations (réacteur RPA et réacteur tubulaire piston), ce qui signifie que les conditions opératoires ne sont pas maîtrisées de la même manière. Cela peut donc expliquer l'écart de résultats sur les constantes cinétiques.

Les résultats de modélisation pour les essais CFS5 et CFS3 sont présentés sur la Figure III.29.



(a)



(b)

Figure III.29: Profils cinétiques obtenus par modélisation, (a) CFS5, [cata]=9 ppm, $r_{\text{Oct/SiH}}=1,2$, $T_r=108$ °C
 (b) CFS3, [cata]=5,2 ppm, $r_{\text{Oct/SiH}}=1,2$, $T_r=96$ °C, Critère= $3,28.10^{-3}$

Les résultats de simulation sont en bon accord avec les résultats expérimentaux de CFS5, et un peu moins pour CFS3, l'écart restant acceptable.

Les données expérimentales utilisées pour valider le modèle sont réalisées à différentes températures et quantités de catalyseur. Pour affiner le modèle, il faudrait compléter ces données avec des données obtenues pour différents ratio molaire Octène/SiH.

Cependant, les essais à différents ratio obtenus avec la configuration 2 du serpentins sont trop éloignés de ceux obtenus avec la configuration 1. Ainsi, les constantes cinétiques du modèle ne sont pas en accord avec les essais de la configuration 2. Il n'est donc pas possible de trouver un modèle qui soit valide pour les deux configurations.

Au final, ces résultats soulignent bien les différences entre la première étape d'hydrosilylation et la seconde, dite de finition. Le Tableau III.18 présente les deux jeux de paramètres obtenus par identification paramétrique.

Réaction	Ln k ₀ (L ² .mol ⁻² .h ⁻¹)		Ea (kJ.mol ⁻¹)	
	Première phase	Deuxième phase	Première phase	Deuxième phase
Hydrosilylation	20,69	39,35	17,59	76,44
Désactivation du catalyseur	22,68	9,29	151,58	204,5
Isomérisation	33,83	73,00	33,30	144,7

Tableau III.18 : Comparaison des constantes cinétiques obtenues pour les deux étapes réactionnelles

Les constantes identifiées sont très éloignées entre les deux étapes de la réaction. Il faudrait cependant approfondir l'étude de la première phase en parvenant à obtenir des données expérimentales sur la concentration des réactifs en plus du profil thermique. Il serait intéressant par la suite d'arriver à coupler les deux cinétiques obtenues pour n'avoir qu'une seule cinétique globale, physiquement interprétable.

V.3.3. Application du modèle de finition de la réaction pour l'estimation du temps de séjour nécessaire à l'objectif de conversion

Nous nous proposons de mettre en application le modèle de la cinétique de finition afin d'estimer le temps de séjour nécessaire pour atteindre l'un des objectifs principaux du projet qui est d'obtenir une conversion des SiH de 99,7 %.

Pour cela, la première hypothèse consiste à supposer que la cinétique identifiée est valable jusqu'à 100 % de conversion. La seconde hypothèse est de considérer la température réactionnelle de la finition comme étant constante. Enfin, les données exploitées sont les conditions initiales des différentes expériences ainsi que les valeurs des 6 paramètres du modèle obtenu (k_{0i} et Ea_i). A partir de là, il est possible, grâce à l'outil de simulation mis au point, de calculer la conversion pour un temps donné. En l'occurrence, le calcul est réitéré jusqu'à la valeur de 99,7 % pour obtenir la valeur du temps de séjour ainsi que du taux d'isomérisation correspondants.

Les conditions initiales correspondent aux valeurs en sortie du SiC/Alu obtenues expérimentalement pour chacun des essais. Elles ont été obtenues pour des températures réactionnelles dans le SiC/Alu différentes. En revanche, le calcul est effectué avec une température constante dans le serpentins. Le modèle a été testé pour plusieurs températures. Le ratio octène/SiH est pris constant et égal à 1,2 car nous rappelons que le modèle n'a pu être établi qu'avec une seule valeur de ce ratio. Les résultats sont présentés ci-dessous :

[cata] (ppm)	T _{r, finition} (°C)	Temps de séjour (min)	Taux d'isomérisation (%)
5	90	164	16,9
	88	74	16,7
	87	65	16,4
	85	56	16
	84	54	15,7
	82	53	15,6
	81	53	14,8
	80	53	15,2
	79	54	14,5
	78	56	16,9
	75	61	16,7
7	70	78	16,4
	87	142	16,9
	85	82	16,5
	84	71	16,4
	82	61	16
	80	58	15,6
	79	55	15,9
	78	58	15,3
	77	59	15,1
	75	62	14,8
9	70	75	14
	85	134	16,9
	84	87	16,7
	82	63	16,4
	80	56	16
	78	54	15,7
	77	54	15,6
	75	56	15,2
70	66	14,5	

Tableau III.19 : Résultats de l'application du modèle cinétique de finition pour l'estimation du temps de séjour final tel que TT=99,7 %, avec $r_{Oct/SiH}=1,2$

Le constat est très intéressant. Tout d'abord, pour chacun des essais, le temps le plus court correspond à une température intermédiaire dans la gamme étudiée. Le modèle permet donc de mettre en évidence la présence du point optimum de température cité dans le paragraphe IV.2.2 lors de l'étude de l'influence de la température dans le serpentin. Le graphe de la Figure III.30 permet d'illustrer la présence de cet optimum. De plus, il ressort de ces calculs prévisionnels que selon la concentration en catalyseur, l'optimum n'est pas le même. Plus la quantité de catalyseur est faible, plus la température optimale est élevée. En contre partie, cela permet d'atteindre l'objectif de conversion plus rapidement puisque le minimum de temps de séjour optimal (53 min) a été obtenu pour la plus faible concentration de catalyseur (5 ppm).

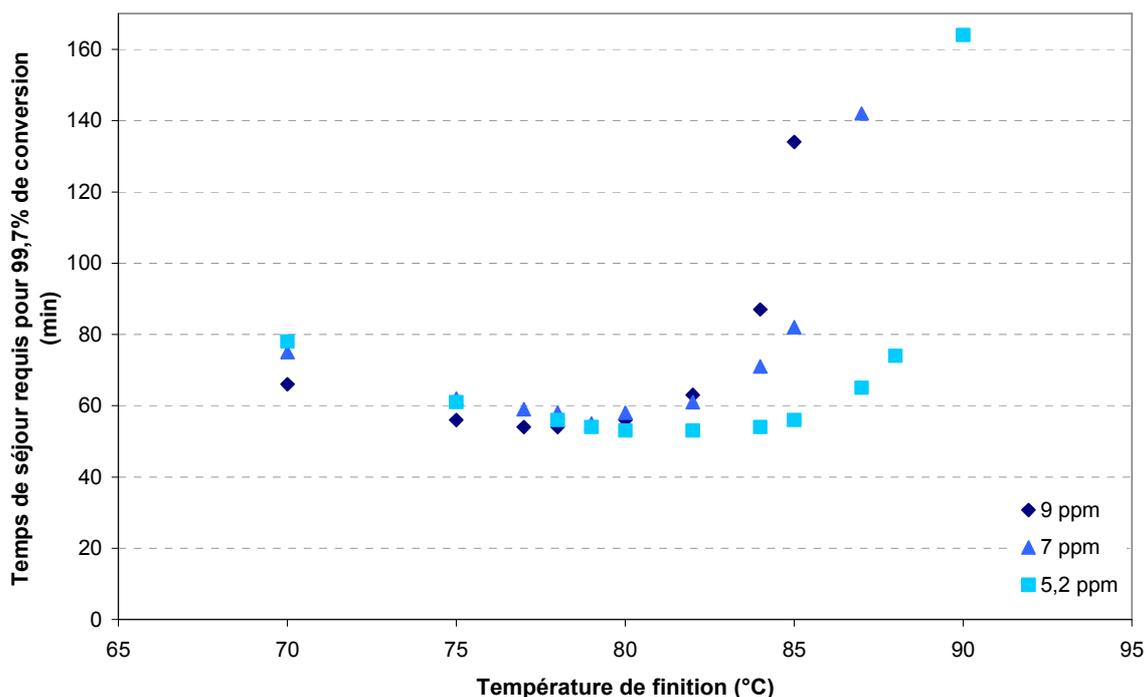


Figure III.30: Estimation du temps de séjour nécessaire pour atteindre 99,7 % de conversion en fonction de la température de finition et pour différentes concentrations de catalyseur

En conclusion, la mise en application du modèle cinétique a permis de révéler la présence d'un point de température optimum. Nous constatons qu'il est non seulement possible de diminuer la quantité de catalyseur (5 ppm), conformément aux exigences industrielles mais que nous pouvons également espérer atteindre cette conversion avec un temps de séjour plus faible, en contrepartie d'une température légèrement plus élevée. Par ailleurs, les valeurs du taux d'isomérisation final soulignent le fait qu'une augmentation de la température réactionnelle, pour une même quantité de catalyseur, joue en faveur de la formation d'isomère de l'octène. L'interprétation consiste donc à supposer qu'en-dessous de la température optimale, l'activation thermique de la réaction suit un processus lent tandis qu'au-dessus de cette température, la réaction d'isomérisation devient prédominante par rapport à l'hydrosilylation. Cela souligne alors un problème de sélectivité que l'on pensait pouvoir négliger. Ce constat reste bien sûr prospectif et demanderait à être confirmé par des essais expérimentaux complémentaires.

VI. CONCLUSION

La réaction d'hydrosilylation de l'octène avec une huile à liaisons SiH a été menée en continu dans le réacteur-échangeur compact en Carbone de Silicium et en Aluminium. La faisabilité de la transposition de la réaction en continu a été clairement démontrée. En particulier, l'étude du profil de température dans le réacteur a souligné l'excellente capacité du réacteur à maîtriser entièrement la forte exothermie de la réaction. Cela laisse donc présager de la possibilité d'une industrialisation en toute sécurité.

La réaction suit un processus très rapide dès la mise en contact des réactifs. Il est possible d'atteindre des conversions des SiH autour de 90 % en 40 secondes seulement. Cependant, l'avancement de la réaction est ensuite freiné et des difficultés se font jour pour atteindre 100 % de conversion. Cela est en partie lié à la désactivation du catalyseur au cours du processus mais aussi à l'augmentation de la viscosité du milieu réactionnel ainsi qu'à la difficulté pour l'octène à accéder aux derniers sites SiH non réagis.

Un système a été mis au point pour apporter du temps de séjour à la réaction. Il se compose d'une succession de réacteurs tubulaires à double enveloppe mis en série. En moins de 30 minutes, la réaction parvient à atteindre 99,3 % de conversion. Ce résultat est très encourageant au regard du temps de réaction en réacteur semi-batch industriel habituellement aux alentours de 5 heures. De plus, il est possible de réduire la concentration de catalyseur à 5 ppm sans altérer la conversion finale des SiH.

Une étude de l'influence des paramètres de la réaction a permis de souligner la présence de conditions optimales. Pour essayer de s'en rapprocher, une modélisation de la cinétique de réaction a été réalisée et exploitée à l'aide d'un outil de simulation. Des données sur les constantes cinétiques k_{0i} et E_{ai} ont été obtenues pour les deux étapes de la réaction. Elles ont permis par la suite d'estimer le temps de séjour nécessaire pour parvenir à l'objectif de 99,7 % de conversion des SiH. Le temps minimum requis pour cet objectif a été déterminé à 53 minutes et pour la concentration de catalyseur la plus faible, soit 5 ppm. Ce résultat est très prometteur puisqu'un des enjeux du projet HEXoSiC concerne justement la réduction des quantités de catalyseur mises en jeu, dans le but d'un procédé plus propre.

Toutefois, afin d'exploiter plus précisément ces données cinétiques dans un logiciel de simulation, pour éventuellement trouver des conditions où le temps de séjour optimal pourrait être encore réduit, il serait intéressant d'arriver à coupler les deux phases de la réaction pour n'obtenir qu'un unique couple (k_{0i} , E_{ai}). Pour cela, il paraît nécessaire d'approfondir la connaissance de la première phase de la réaction. Celle-ci étant très rapide, il n'est pas possible d'observer son profil dans le réacteur SiC/Alu. La microfluidique semble être un outil pertinent pour acquérir des informations sur cette première phase de réaction. Le chapitre suivant s'attache à décrire l'utilisation d'outils de la microfluidique pour l'obtention de données cinétiques rapides sur la réaction d'hydrosilylation.

Enfin, le suivi analytique de la réaction a été effectué en mode hors ligne à l'aide d'une méthode de gazométrie et de la technologie RMN ^1H . Afin de s'affranchir de la lourdeur des méthodes hors ligne, il serait intéressant de mettre en place une méthode de suivi en ligne dans le réacteur SiC/Alu, à l'instar de la technique Raman en ligne qu'a développée Despènes dans le réacteur SiC/Inox au cours de ses travaux de thèse (2009).

A titre d'exemple, dans le brevet de Wacker Chemie AG (Geisberger et al., 2006) présenté dans le chapitre I, deux techniques en ligne ont été utilisées : le Raman et la technologie Infra Rouge.

Une étude préliminaire a été réalisée à l'aide d'une technique de spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (FTIR) en ligne munie d'une sonde à immersion (Tensor 27 de la société Brücker). Par des essais réalisés sur les réactifs et sur le mélange réactionnel final, il a été montré que l'on peut observer la disparition du pic des liaisons SiH situé à 2167 cm^{-1} . Cela permet ainsi de suivre l'avancement de la réaction. Cependant, la sonde utilisée

était une sonde en diamant. Par sa structure cristalline, celui-ci a la particularité d'absorber une partie du signal entre 2000 et 2200 cm^{-1} , ce qui confère un bruit dans cette zone du spectre. Ainsi, pour des taux de conversion des SiH supérieurs à 90 %, le pic des SiH commence à se confondre avec le bruit de la sonde. La mesure n'est donc pas assez précise. Pour cette raison, l'étude du suivi en ligne n'a pas été poursuivie. A l'avenir, il serait intéressant de tester d'autres types de sondes n'émettant pas de bruit dans la zone du pic des SiH telles que des sondes en Silicium.

CHAPITRE.IV ÉTUDE DE LA CINÉTIQUE INITIALE EN MICROFLUIDIQUE

Le chapitre précédent a traité l'étude de la transposition d'une réaction-type d'hydrosilylation en continu dans un milli réacteur-échangeur. Des essais ont été entrepris en vue d'obtenir un modèle cinétique sur les réactions mises en jeu.

Cependant, plusieurs problèmes ont été soulevés entraînant l'impossibilité d'accéder à un modèle complet et fiable. Tout d'abord, l'hydrosilylation étant très rapide, il ne nous a pas été possible d'acquérir des données cinétiques aux très faibles temps de séjour. De plus, l'instabilité récurrente des débits due à l'augmentation de la viscosité du milieu au cours de la réaction a suscité le doute sur la maîtrise d'un ratio octène/SiH constant. Enfin, la réaction pourrait s'avérer sensible au micromélange en particulier parce qu'elle est quasi instantanée et qu'elle a lieu en milieu visqueux.

L'utilisation de systèmes relevant de la microfluidique présente alors tout son intérêt ici. En effet, il a été mis en avant (chapitre I, partie I.IV) que la miniaturisation à l'échelle micro permet, en réduisant considérablement le diamètre de canalisation, d'atteindre des temps de séjour très faibles. De plus, le recours à de faibles quantités de fluide dans ces structures permet un temps de mélange très court malgré le caractère laminaire de l'écoulement (différents dispositifs de micro-mélange seront néanmoins mis en place dans cette étude). Grâce à un ratio surface sur volume considérablement augmenté, les microréacteurs assurent un très bon transfert de chaleur et permettent ainsi de maintenir des profils de température isothermes. Enfin, l'utilisation de pompes pousse-seringue stables pour alimenter ces microréacteurs autorise un bon contrôle du ratio octène/SiH.

I. DÉMARCHE POUR LE CHOIX DE LA CONFIGURATION MICROFLUIDIQUE

La mise au point d'un système microfluidique permettant de conduire une réaction chimique peut se révéler complexe lorsque la réaction implique de se plier à certaines contraintes.

Dans le cas de la réaction d'hydrosilylation, la contrainte majeure concerne l'augmentation importante des pertes de charge due à la viscosité du mélange réactionnel. L'autre contrainte importante est le maintien d'un profil isotherme le long du canal.

Les paramètres à choisir pour définir notre système microfluidique sont tout d'abord des paramètres propres au microréacteur. Il s'agit du matériau mais aussi des paramètres de dimension comme le diamètre et la longueur du canal. Viennent ensuite des paramètres relatifs aux performances du réacteur, nous entendons ici, le choix du mode d'évacuation de la chaleur, du mode de mélange, du type d'écoulement (débit total). C'est au travers du choix de ces paramètres qu'il sera possible de répondre aux contraintes cités ci-dessus.

I.1. Estimation des pertes de charge

La perte de charge ΔP est évaluée à l'aide de la classique relation (IV-1):

$$\Delta P = \Lambda \frac{L}{d_h} \cdot \frac{\rho v^2}{2} \quad (\text{IV-1})$$

Avec Λ , le coefficient de Darcy (-)

L , la longueur totale du capillaire (m)

d_h , le diamètre hydraulique du capillaire (m)

ρ , la masse volumique du mélange réactionnel (kg.m^{-3})

v , la vitesse du fluide réactionnel (m.s^{-1})

Le canal utilisé étant de section circulaire, le coefficient de Darcy peut être calculé à partir du nombre de Reynolds selon la relation d'Hagen-Poiseuille suivante :

$$\Lambda = \frac{64}{\text{Re}} \quad (\text{IV-2})$$

Afin de déterminer le nombre de Reynolds, il est nécessaire de connaître la viscosité du mélange réactionnel.

La viscosité du mélange final provenant de plusieurs échantillons obtenus en sortie du réacteur SiC/Alu a été mesurée au rhéomètre (AR 200 TA Instruments) pour différents taux de conversion afin d'estimer les pertes de charges prévues dans le microcanal. Le Tableau IV.1 récapitule les viscosités mesurées pour chaque échantillon, pour des températures réactionnelles comprises entre 70 et 95°C.

Nom de l'essai	Conversion des SiH (%)	Ratio octène/SiH (mol.mol^{-1})	Viscosités (cP)			
			à 70 °C	à 80 °C	à 90 °C	à 95 °C
CFS11VS7	99,3	1,4	98	83	73	69
CFS11VS2	91,5	1,4	53	-	37	35
CFS11VS1	83,5	1,4	36	32	29	28
CFS11	71,7	1,4	37	33	29	28
CFS9	63,3	1,2	40	36	32	31
CF29a	79,9	1,2	37	33	30	28

Tableau IV.1: Viscosités du mélange réactionnel selon la conversion et la température

Il est difficile d'estimer les pertes de charges à partir d'une seule viscosité puisque celle-ci évolue au cours de l'avancement de la réaction et donc le long du canal. Cependant, nous pouvons déjà supposer que dans le cas de notre système microfluidique, la conversion n'atteindra pas les 70 % puisque le but est d'étudier la réaction aux faibles temps de séjour. Au vu des valeurs de viscosité obtenues, nous pouvons faire l'hypothèse de prendre une viscosité moyenne à 35 cP pour les calculs de ΔP .

A titre d'exemples d'estimation de ΔP , le Tableau IV.2 donne les valeurs de perte de charge en fonction des caractéristiques choisies. Ces pertes de charge sont surestimées puisque la viscosité ne sera pas constante à 35 cP tout le long du canal mais inférieure du fait d'une conversion plus faible en amont.

Diamètre (μm)		250		530				
		Débit						
L_{canal}	2 mL/min		5 mL/min		2 mL/min		5 mL/min	
	1 m	122 bars	304 bars	6 bars	15 bars			
3 m	365 bars	913 bars	18 bars	45 bars				
5 m	608 bars	1520 bars	30 bars	75 bars				

Tableau IV.2: Estimation de la perte de charge dans le capillaire pour différents choix de diamètres et longueurs de canal

Les pompes pousse-seringue dont nous disposons (qui seront décrites en détail dans la partie description du pilote final, paragraphe I.3) peuvent supporter au maximum 50 bars. Au vu de ces estimations de perte de charge, il n'est donc pas envisageable de prendre un capillaire de diamètre 250 μm ni de prendre une longueur égale ou supérieure à 5 m, les conditions correspondant aux cellules colorées du tableau n'étant pas réalisables en pratique, et donc à éviter.

I.2. La question de l'exothermie

Pour résoudre le problème d'évacuation de la chaleur dégagée par la réaction, le capillaire choisi est entièrement plongé dans un bain d'huile thermostaté. En termes de matériau, des capillaires en silice fondue seront privilégiés par rapports aux capillaires en téflon puisqu'en cas de points chauds accidentels, ceux-ci ne résisteraient pas.

Ensuite, afin d'assurer un profil isotherme de température, une vitesse importante et une grande longueur de tube doivent être favorisées, ce qui ne va pas dans le sens de faibles pertes de charge. Il y a donc un réel compromis à faire entre le maintien d'un profil isotherme le long du réacteur et des pertes de charges acceptables pour les pompes.

Enfin, les deux capillaires d'alimentation doivent être préchauffés dans le bain avant d'atteindre le canal principal pour s'assurer que le mélange soit bien à la température réactionnelle ainsi que pour réduire l'écart de viscosité entre les deux réactifs lors du mélange.

I.3. Description du pilote final

Le système microfluidique adopté au final se compose donc d'un tube capillaire en silice fondue de longueur L variable (inférieure à 5 m), enroulé en spire sur un support de type

colonne de chromatographie. Celui-ci est plongé dans un bain d'huile thermostaté afin d'absorber la chaleur dégagée par la réaction. Un capillaire plus fin sera placé de manière coaxiale dans le capillaire principal afin d'injecter l'huile dans l'octène. Ce dernier rejoindra le canal principal à l'aide d'un élément en forme de T en téflon (cf. Figure IV.1).

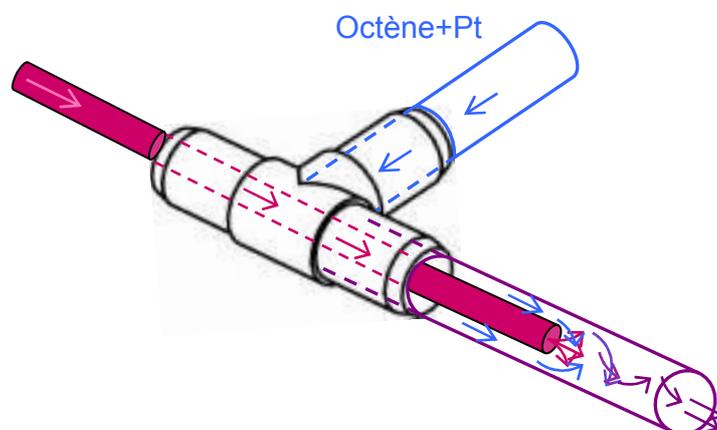


Figure IV.1 : Schéma du connecteur en forme de T permettant le mélange coaxial des réactifs

Quatre pompes pousse-seringue de précision (NeMESYS High Pressure syringe pumps) développées par la société Cetoni sont installées afin d'alimenter les deux réactifs (le catalyseur étant préparé dans l'octène au préalable) et d'avoir la possibilité d'envoyer du solvant de rinçage (heptane) sur chaque ligne. Les systèmes de pompes Nemesis se composent d'une seringue (en verre ou Inox) disposée sur module contenant un moteur, ayant le rôle de « pousse-seringue ». Tous les blocs sont reliés entre eux par des câbles afin d'être connectés à un système informatique disposant d'un logiciel fourni par la société Cetoni. A partir de l'interface de ce logiciel, il est possible piloter automatiquement les pompes.

Plusieurs tailles de seringues sont disponibles. Plus elles sont petites, plus leur capacité de monter en pression est élevée. Cependant, le débit choisi conditionne également le volume des seringues puisqu'il faut veiller à pouvoir réaliser un essai entier avec un seul remplissage de seringue. Les seringues choisies pour les réactifs ont un volume de 20 mL. Celle de l'heptane du côté de la ligne de l'huile H68 a un volume de 100 mL.

Les caractéristiques des pompes sont résumées ci-dessous (Tableau IV.3).

Type de pompe	Matériau	Pression max (bar)	Débit min (mL.min ⁻¹)	Débit max (mL.min ⁻¹)
20 mL	INOX	50	0,019	206,4
100 mL	INOX	12	0,075	825,3

Tableau IV.3 : Caractéristiques des pompes pousse-seringue NeMESYS

En plus de permettre un rinçage du réacteur, les pompes d'heptane permettent d'éviter la remontée des réactifs dans les canaux lors de l'arrêt des alimentations. En effet, lorsque le premier réactif est arrêté (huile H68), la forte pression à l'intérieur du canal principal va inciter l'octène à remonter préférentiellement dans le canal d'alimentation de l'huile. Il y a alors un risque que la réaction se produise à l'extérieur du canal, là où il n'y a plus de système pour absorber l'exothermie. Pour éviter cela, lors de l'arrêt de l'huile, l'heptane est

immédiatement envoyé dans le canal à la place de l'huile. De plus, par sécurité, une vanne 4 voies est placée sur l'alimentation en H68. Elle permet d'alimenter soit en huile, soit en heptane et peut les délivrer soit dans le capillaire qui rejoint la zone d'injection, soit dans un canal plongeant dans un bac de déchets.

Ensuite, pour que la réaction ne soit pas ralentie dans la zone où le capillaire sort du bain thermostaté, un système de chauffage par air chaud a été mis au point. Il consiste à insérer une gaine en silicone autour de cette partie du capillaire et de la chauffer par de l'air chaud réglé à la température désirée et envoyé depuis un souffleur. Ainsi, la prise d'échantillons pour analyse pourra se faire directement à la sortie du capillaire. Ce maintien en température est également très important pour éviter une augmentation de la viscosité du milieu, ce qui augmenterait encore plus les pertes de charges.

La prise d'échantillon s'effectue dans des flacons de 1 mL, contenant une goutte du même poison de catalyseur que pour l'étude avec le réacteur SiC/Alu (triéthylphosphite), afin de stopper immédiatement la réaction. L'analyse réalisée sur les échantillons s'effectue toujours par gazométrie et est complétée par de l'analyse RMN.

Une photographie du pilote est présentée sur la figure IV.2.

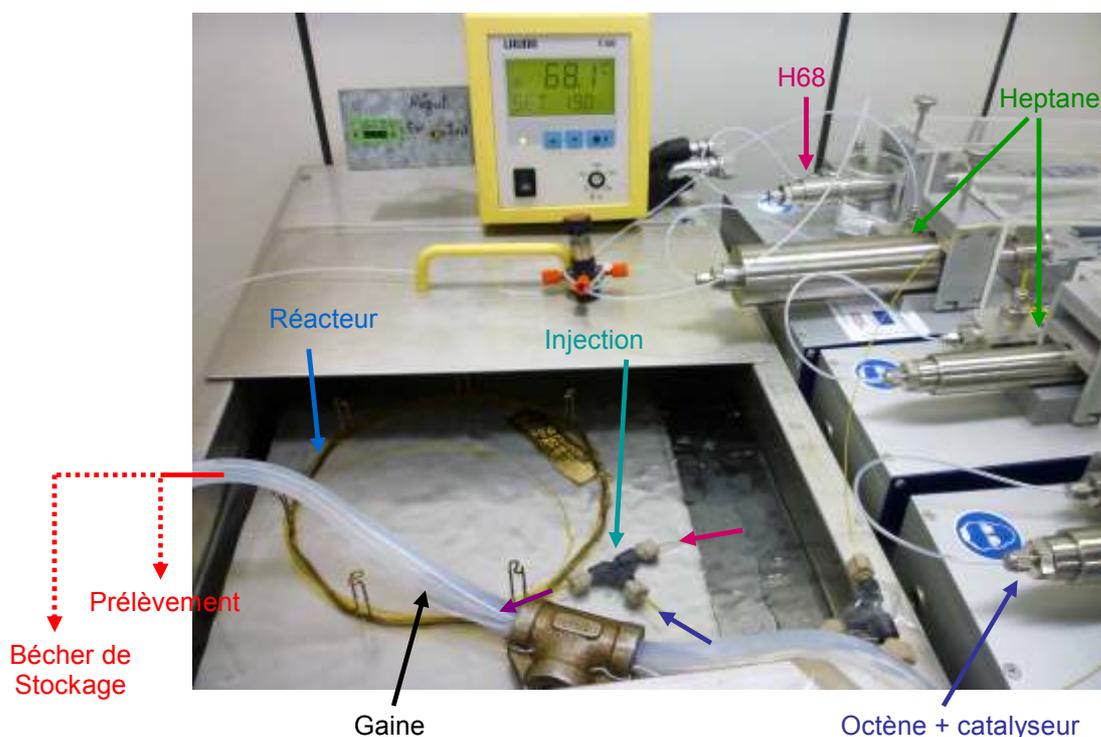


Figure IV.2 : Photo du pilote pour l'étude de l'hydrosilylation en microfluidique

L'ensemble des caractéristiques du système sont regroupées dans le Tableau IV.4.

Canal principal	Diamètres du capillaire (μm)		Longueur de base du canal principal (m)	Nombre de spires du capillaire	Gamme de débit total (mL/min)
	Alimentation de l'octène	Alimentation de l'huile H68			
530	530	180	2,89	5,5	1,3 à 5

Tableau IV.4: Caractéristiques du système microfluidique

Enfin, la procédure de démarrage mise au point pour mener les essais est la suivante :

- 1) *Mise en route du bain thermostaté à la température désirée*
- 2) *Mise en marche du système de chauffage de la gaine contenant la partie du capillaire extérieure au bain*
- 3) *Remplissage des seringues à un débit de 1 mL.min⁻¹ (débit réglé pour éviter l'aspiration de bulles d'air)*
- 4) *Purge de l'air des lignes d'octène et d'H68 pour chasser l'air présent et mettre en pression les lignes.*
- 5) *Arrêt de la purge lorsque l'interface du liquide s'arrête à la vanne 4 voies côté H68 et au T d'injection côté octène.*
- 6) *Positionnement de la vanne 4 voies sur l'arrivée d'heptane*
- 7) *Alimentation des deux lignes par l'heptane*
- 8) *Diminution progressive du débit de la pompe d'heptane côté octène et alimentation progressive de l'octène au débit souhaité*
- 9) *Arrêt de la pompe d'heptane côté H68*
- 10) *Positionnement de la vanne 4 voies sur l'arrivée d'huile H68*
- 11) *Alimentation de l'H68 au débit souhaité*
- 12) *Attente du régime permanent (environ 6 fois le temps de séjour)*
- 13) *Prise d'échantillon dans un vial de 1 mL*

La procédure d'arrêt s'effectue de la manière suivante :

- 1) *Diminution du débit d'H68 pour que la pression diminue progressivement*
- 2) *Arrêt du débit d' H68*
- 3) *Positionnement de la vanne 4 voies sur l'arrivée d'heptane*
- 4) *Lancement du débit d'heptane*
- 5) *Diminution progressive du débit d'octène et alimentation en parallèle de l'heptane*
- 6) *Rinçage du réacteur à l'heptane pendant 5 min*

II. INFLUENCE DU TYPE DE MÉLANGE

Dans le cas de réactions chimiques quasi instantanées, le mélange des réactifs est une étape cruciale. Dans les systèmes microfluidiques, l'écoulement est presque toujours laminaire et le mélange s'effectue seulement par transport par diffusion moléculaire, obéissant à la loi de Fick.

Le temps caractéristique de mélange $t_{mél}$ dans un microcanal de longueur infinie peut être estimé en fonction de la longueur caractéristique de diffusion l_c d'un fluide et du coefficient de diffusion moléculaire D de celui-ci selon la relation suivante :

$$t_{mél} = \frac{l_c^2}{D} \quad (IV-3)$$

Dans le cas du mélange coaxial, la longueur caractéristique de diffusion s'écrit :

$$l_c = \frac{d_{oct} - d_{H68}}{2} \quad (IV-4)$$

Avec d_{oct} , le diamètre du capillaire d'alimentation de l'octène (530 μm)
 d_{H68} , le diamètre du capillaire d'alimentation de l'huile H68 (180 μm)

La valeur du coefficient de diffusion de l'huile H68 dans l'octène n'est pas connue mais son ordre de grandeur peut être estimé à une valeur classique en milieu liquide de $10^{-8} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$. Après calcul, l'ordre de grandeur du temps de mélange par diffusion dans le système microfluidique étudié est estimé à quelques secondes, ce qui n'est pas négligeable pour des réactions chimiques quasi instantanées.

Ainsi, sans phénomène de convection forcée, tel qu'un système de coudes identique au réacteur SiC/Alu créant des boucles de recirculations favorables au mélange, la qualité du mélange au sein du microcanal peut parfois être insatisfaisante.

Une solution pour diminuer ce temps de mélange serait de diminuer la largeur du canal. Cependant, comme il a été montré dans la partie I de ce chapitre, cette solution n'est pas envisageable pour des raisons de pertes de charges trop élevées.

Le mélange des réactifs doit donc se faire de manière optimale dès leur injection.

Trois types de mélange ont ainsi été étudiés : un mélange coaxial, un mélange en T par injection perpendiculaire et un mélange par multilamination. Les paramètres de réaction étudiés sont les mêmes que ceux étudiés avec le réacteur échangeur SiC/Alu, c'est-à-dire, la température, le ratio molaire octène/SiH et la concentration en catalyseur.

II.1. Etude avec le mélangeur coaxial

Cette première configuration de mélange a été présentée dans la partie description du pilote. Avant de s'intéresser à l'influence des différents paramètres de réaction, des essais ont été menés à plusieurs débits, mais pour une seule même longueur de tube, $L=2,89 \text{ m}$. Les autres paramètres sont fixés dans la même gamme que celle de l'étude dans le réacteur SiC/Alu. Trois débits sont testés pour trois températures différentes.

Les conditions sont regroupées dans le Tableau IV.5. Les essais ont été réalisés à 7,6 ppm de catalyseur et à un ratio molaire octène/SiH de 1,2.

Nom de l'essai	v (m.s^{-1})	Q (mL.min^{-1})	τ (s)	T _{bain} (°C)	Conversion des SiH (%)
CFM22	0,10	1,29	10	75	40,0
CFM23	0,14	1,80	21	75	44,8
CFM24	0,29	3,81	29	75	50,2
CFM8	0,10	1,29	10	85	49,2
CFM6	0,14	1,80	21	85	54,0
CFM7	0,29	3,81	29	85	53,4
CFM34	0,10	1,29	10	100	56,6
CFM35	0,14	1,80	21	100	55,9
CFM36	0,29	3,81	29	100	51,1

Tableau IV.5 : Conditions expérimentales pour l'étude de l'influence du débit total sur la conversion

Les résultats de ces essais en termes de conversion des SiH sont tracés sur un graphe en fonction du temps de séjour, imposé par la vitesse (cf. figure IV.3).

Pour une température égale à 100 °C, on constate que la vitesse a peu d'impact sur la conversion. Cette dernière augmente légèrement lors que la vitesse diminue. Cela tient au fait que le temps de séjour est plus grand pour les plus faibles vitesses (à même longueur, L).

En revanche, pour des températures inférieures à 100 °C, la tendance s'inverse. En effet, curieusement, plus le temps de séjour est important, plus la conversion est faible. En d'autres termes, plus la vitesse est élevée, plus la conversion est importante. Cela vient du fait qu'en augmentant la vitesse, le mélange est vraisemblablement amélioré. La vitesse optimale pour cette configuration doit donc être supérieure ou égale à 0,29 m.s⁻¹.

Cependant, il n'est pas possible de prendre une vitesse très supérieure à celle-ci pour des raisons de pertes de charge trop fortes.

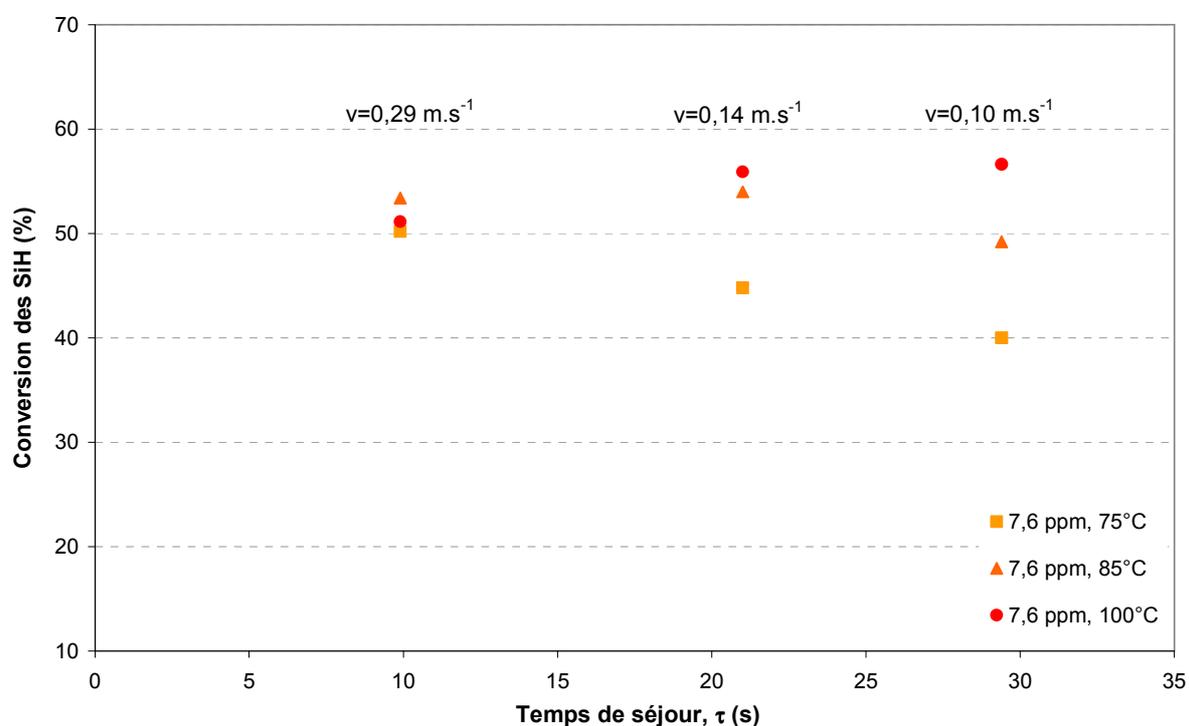


Figure IV.3 : Influence de la vitesse sur la conversion des SiH, pour 7,6 ppm de catalyseur, $r_{\text{oct/SiH}}=1,2$

Afin de dissocier les effets du temps de séjour et de la vitesse et de ne s'intéresser qu'à l'effet de la vitesse seul, des essais ont été réalisés à deux vitesses différentes à iso temps de séjour. Pour respecter cette contrainte, deux longueurs de tube ont dû être utilisées. Les conditions expérimentales sont données dans le Tableau IV.6. Les essais ont été réalisés à 7,6 ppm de catalyseur et $r_{\text{oct/SiH}}=1,2$.

Nom de l'essai	v (m.s ⁻¹)	L (m)	τ (s)	T _{bain} (°C)	Conversion des SiH (%)
CFM49	0,14	1,35	10	75	12,1
CFM24	0,29	2,89	10	75	50,2
CFM51	0,14	1,35	10	100	29,3
CFM36	0,29	2,89	10	100	51,0

Tableau IV.6: Conditions expérimentales pour l'étude de l'influence de la vitesse à τ constant

Le tracé du taux de conversion en fonction de la vitesse pour ces essais (cf. figure IV.4) montre que la conversion augmente considérablement avec la vitesse, ceci malgré un même temps de séjour entre les essais. Cela prouve encore une fois que le mélange n'est pas optimal et est influencé par la vitesse du fluide réactionnel.

Il est également intéressant de noter que pour une forte vitesse, la température semble ne pas avoir d'influence sur la conversion alors qu'elle l'améliore aux plus faibles vitesses.

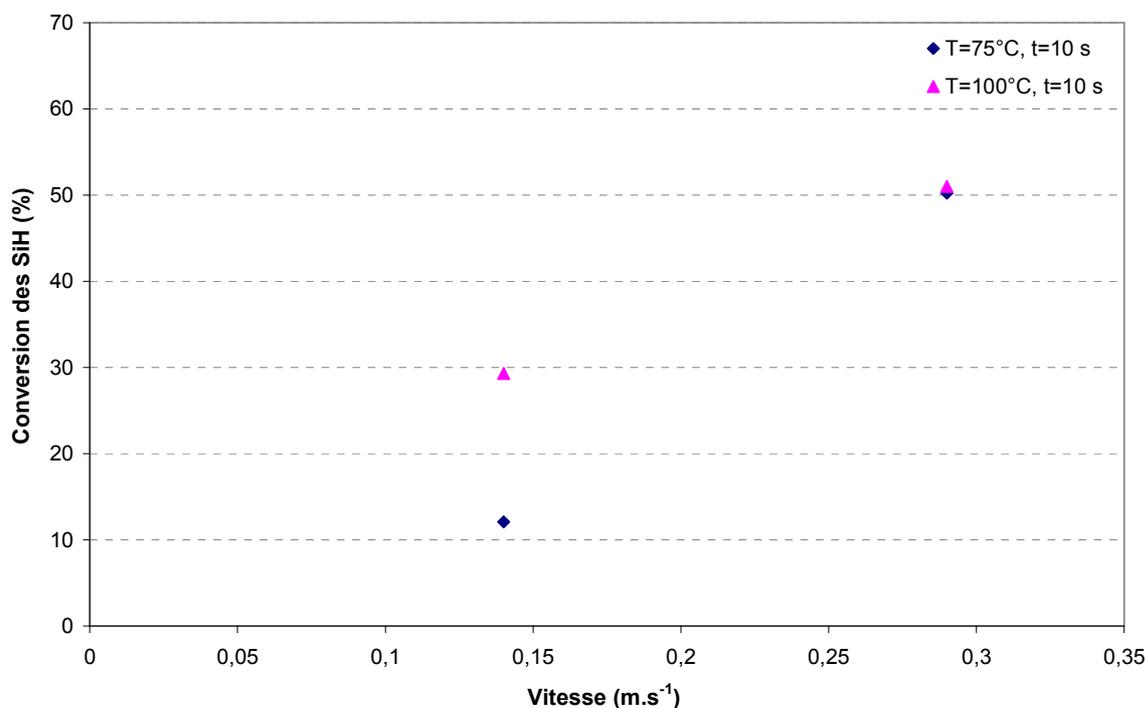


Figure IV.4: Influence de la vitesse sur la conversion pour un mélange coaxial et un même temps de séjour, [cata]=7,6 ppm, $r_{\text{oct/SIH}}=1,2$

Un autre type d'injection a alors été mis en œuvre afin d'améliorer le mélange et de ne plus être contraint par cette dépendance à la vitesse.

II.2. Etude avec le mélangeur en T

Le mélange en T est réalisé à l'aide du même élément en T que pour l'injection coaxiale mais dans lequel, le flux d'octène vient percuter le flux d'huile H68 perpendiculairement. Pour cela, le capillaire d'huile H68 a été changé en un capillaire de diamètre identique à celui de l'octène, soit 530 μm . Les deux fluides vont ainsi se rencontrer au milieu du T (cf. Figure IV.5). Ce type de mélange s'apparente à celui effectué à l'intérieur des canaux du SiC/Alu.

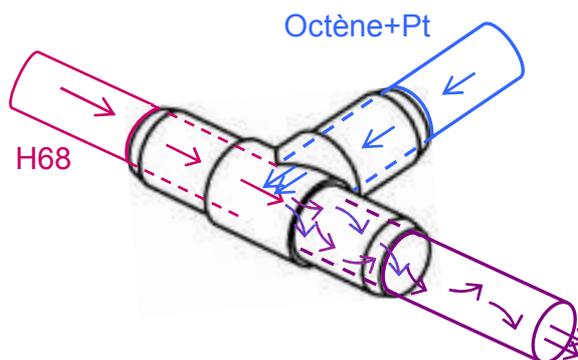


Figure IV.5: Mélangeur en T à injection perpendiculaire

La même étude sur l'influence de la vitesse que celle conduite pour le mode d'injection coaxiale a été réalisée. Le capillaire de l'huile ayant un diamètre plus large dans le cas de ce mode de mélange en T, les pertes de charges ont ainsi été réduites et il a donc été possible de tester des vitesses supérieures à la vitesse maximale admissible avec l'injection coaxiale ($v=0,29 \text{ m.s}^{-1}$).

Plusieurs essais ont été menés à des températures différentes dont les conditions sont regroupées dans le Tableau IV.7. La longueur de capillaire est fixée à $L=1,35 \text{ m}$ et la concentration de catalyseur à $7,6 \text{ ppm}$.

Nom de l'essai	v (m.s^{-1})	τ (s)	T_{bain} ($^{\circ}\text{C}$)	Conversion des SiH (%)
CFM60	0,14	10	75	11,4
CFM61	0,29	4,7	75	38,3
CFM62	0,14	10	85	20,0
CFM63	0,29	4,7	85	40,7
CFM64	0,38	3,8	85	38,9
CFM66	0,14	10	100	33,0
CFM67	0,21	6,6	100	47,4
CFM68	0,29	4,7	100	46,0
CFM69	0,38	3,8	100	46,8

 Tableau IV.7: Essais réalisés avec l'injecteur en T, $L=1,35 \text{ m}$, $[\text{cata}]=7,6 \text{ ppm}$, $r_{\text{oct}/\text{SiH}}=1,2$

Les résultats de conversion sont présentés sur un graphe en fonction de la vitesse (cf. Figure IV.6). Les résultats des essais obtenus avec l'injection coaxiale y sont ajoutés afin de pouvoir les comparer.

Comme pour l'injection coaxiale, la vitesse a une influence sur la conversion en sortie de réacteur. Plus elle est importante, plus la conversion est forte. Il semblerait qu'il y ait un palier à partir de $0,29 \text{ m.s}^{-1}$, au delà duquel la conversion n'évolue plus. Cela semble se retrouver pour les trois températures.

De plus, il n'y a pas de différence de conversion significative entre les deux modes d'injection. La conversion de l'essai à $0,21 \text{ m.s}^{-1}$ pour l'injection en T est légèrement au-dessus de celle de l'essai avec injection coaxiale, mais au vu des résultats qui se superposent aux autres vitesses, on peut considérer que cet écart relève de l'incertitude expérimentale. Il en résulte donc que les configurations d'injection étudiées n'ont pas d'influence sur la

conversion. Cela peut s'expliquer par le caractère quasi-instantané de la réaction : la réaction démarre très rapidement quel que soit le mode de contact des réactifs.

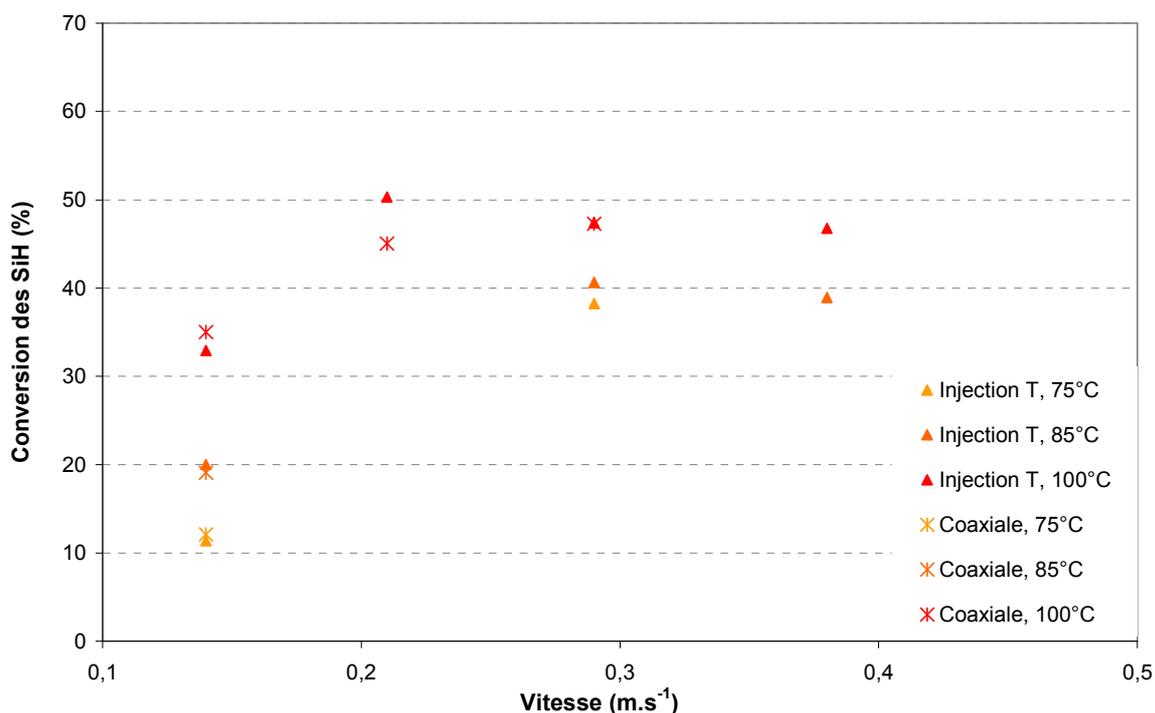


Figure IV.6: Influence de la vitesse sur la conversion pour un mélange en T et coaxial, 7,6 ppm, $r_{oct/SIH}=1,2$

En revanche, il a été montré que le mélange n'était pas optimal avec les vitesses utilisées puisque pour deux vitesses différentes mais un même temps de séjour, la conversion obtenue n'est pas la même. Il faudrait donc augmenter la vitesse encore plus fortement pour voir si le palier se confirme et si à partir de ces vitesses, le mélange ne peut plus être amélioré. Cependant, pour des raisons de pertes de charges et de tailles de seringues, il n'a pas été possible d'augmenter encore plus la vitesse. Au lieu de cela, un troisième mode de mélange a alors été testé. Il s'agit cette fois d'utiliser un micromélangeur à la place de l'élément en T.

II.3. Mélange avec un micromélangeur

II.3.1. Présentation de l'outil

L'outil utilisé pour ce type de mélange est le micromélangeur SIMM-V2 développé par la société IMM GmbH (Institut für Mikrotechnik Mainz, Allemagne) (Figure IV.7). Il s'agit d'un micromélangeur dont le principe repose sur le mélange par multilamination (cf. Figure IV.8) : les deux flux de réactifs sont divisés en une multitude de films de plus petites dimensions qui viennent se rencontrer frontalement sur des épaisseurs de film très faibles. Chaque film (ou microcanal) est alterné avec un film de l'autre réactif. Le mélange des réactifs se fait alors très aisément par diffusion du fait de la faible épaisseur (cf. équation (IV-3)). Les deux fluides ressortent alors ensemble dans un même microcanal perpendiculairement à leur arrivée.

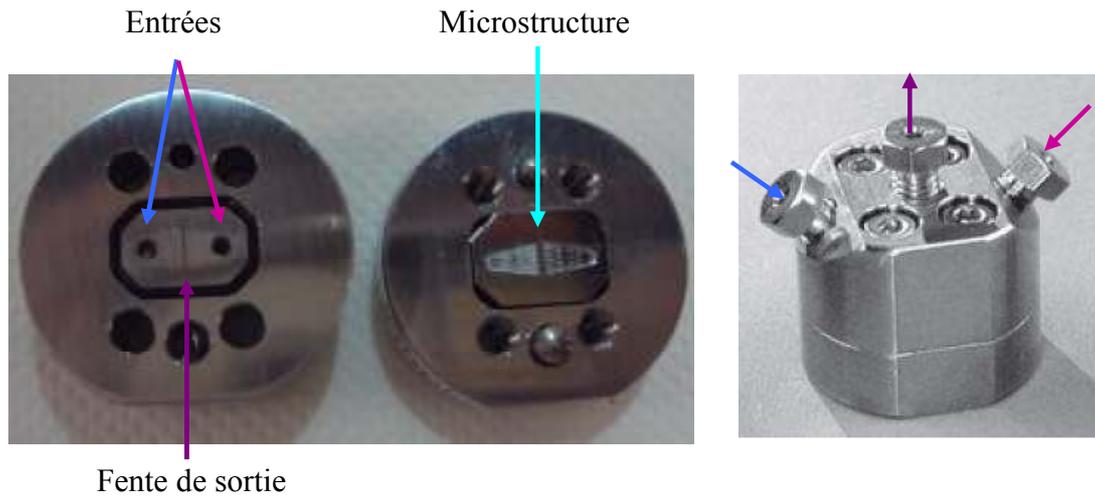


Figure IV.7: Photographie du micromélangeur SIMM-V2 ouvert (à gauche) et fermé (à droite)

Le micromélangeur est composé de deux entrées, une microstructure où a lieu la multilamination des flux, une zone de mélange et une sortie.

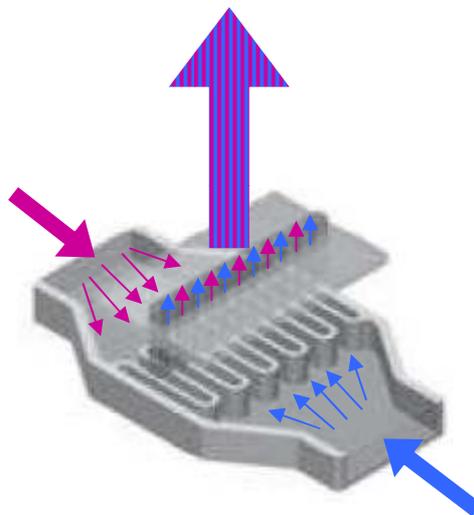


Figure IV.8: Principe de multilamination dans le SIMM-V2

En outre, les caractéristiques du micromélangeur sont répertoriées dans le Tableau IV.8.

Matériau	Inox
Taille des canaux de la microstructure (μm)	45 x 20
Volume interne (μL)	8
Nombre d'éléments pour la division des flux	15
Gamme de débits ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)	0,7 - 41
Temps de séjour (ms)	14 - 720

Tableau IV.8 : Caractéristiques du micromélangeur SIMM-V2

Une étude expérimentale a été réalisée dans les mêmes conditions que celles des deux modes de mélange précédents. Pour cela, le micromélangeur vient remplacer le T et est connecté aux mêmes capillaires qui étaient raccordés à ce dernier. Aucune dimension de capillaires n'est modifiée. Enfin, pour assurer un bon échange de chaleur, l'appareil est plongé dans le bain thermostaté.

II.3.2. Résultats de l'étude avec le SIMM-V2

Les essais au sein de ce micromélangeur ont été réalisés à deux vitesses différentes mais à même longueur de tube. Les conditions expérimentales sont prises à partir de celles utilisées pour les autres injecteurs (Tableau IV.9).

Nom de l'essai	v ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)	$\tau_{\text{SIMM-V2}}$ (s)	τ_{canal} (s)	T_{bain} ($^{\circ}\text{C}$)	Conversion des SiH (%)
CFM92	0,14	0,28	10	75	48,8
CFM112	0,29	0,13	4,7	75	33,9
CFM102	0,14	0,28	10	85	47,0
CFM103	0,29	0,13	4,7	85	38,9
CFM97	0,14	0,28	10	100	56,2
CFM98	0,29	0,13	4,7	100	50,7

 Tableau IV.9: Essais réalisés avec le micromélangeur SIMM-V2, $L=1,35$ m, $[\text{cata}]=7,6$ ppm, $r_{\text{oct/SiH}}=1,2$

La conversion a été tracée sur le graphique présenté sur la Figure IV.9. A l'inverse des autres modes de mélange, cette fois-ci une augmentation de la vitesse entraîne bien une diminution de la conversion. L'effet du temps de séjour se fait donc ressentir : à plus forte vitesse, le temps de séjour diminue, la réaction est donc moins avancée en sortie de réacteur. Cela est valable quelle que soit la température.

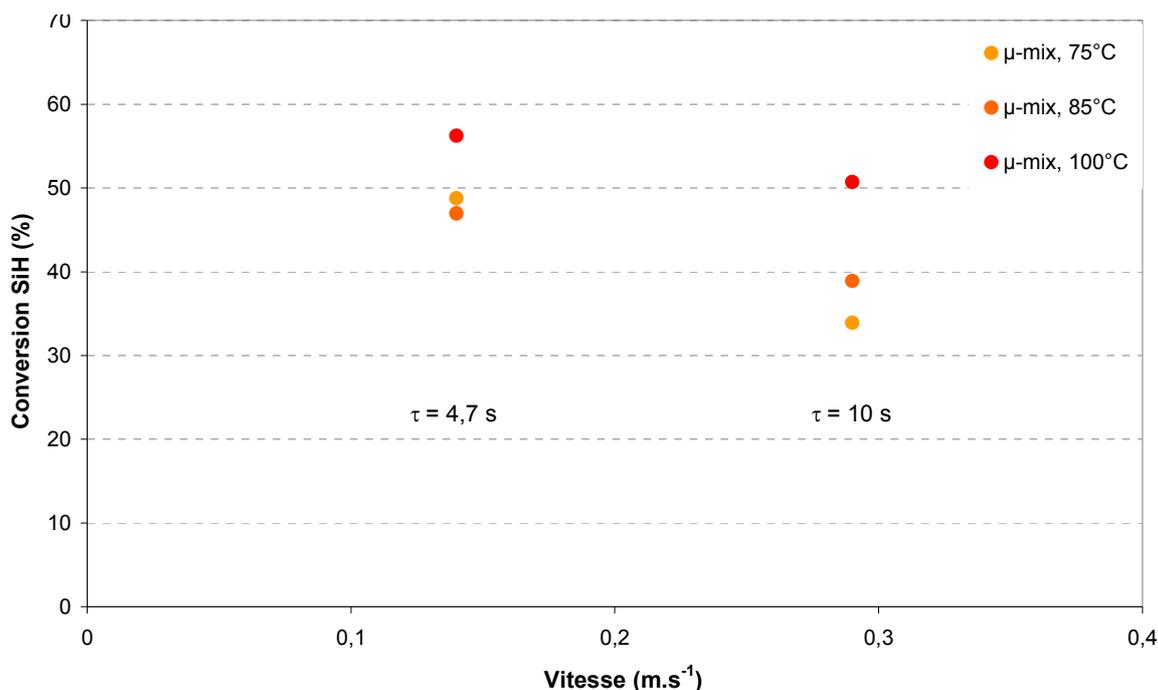


Figure IV.9: Influence de la vitesse sur la conversion pour un mélange avec le SIMM-V2, 7,6 ppm, $r_{oct/SiH}=1,2$

Ces résultats sont comparés en termes de temps de séjour par rapport à ceux obtenus avec les deux autres modes de mélange (cf Figure IV.10). Etant donné qu'il n'y avait pas d'écart entre les modes coaxiaux et en T, seuls les résultats du mélangeur en T sont rajoutés sur le graphique, pour une meilleure lisibilité.

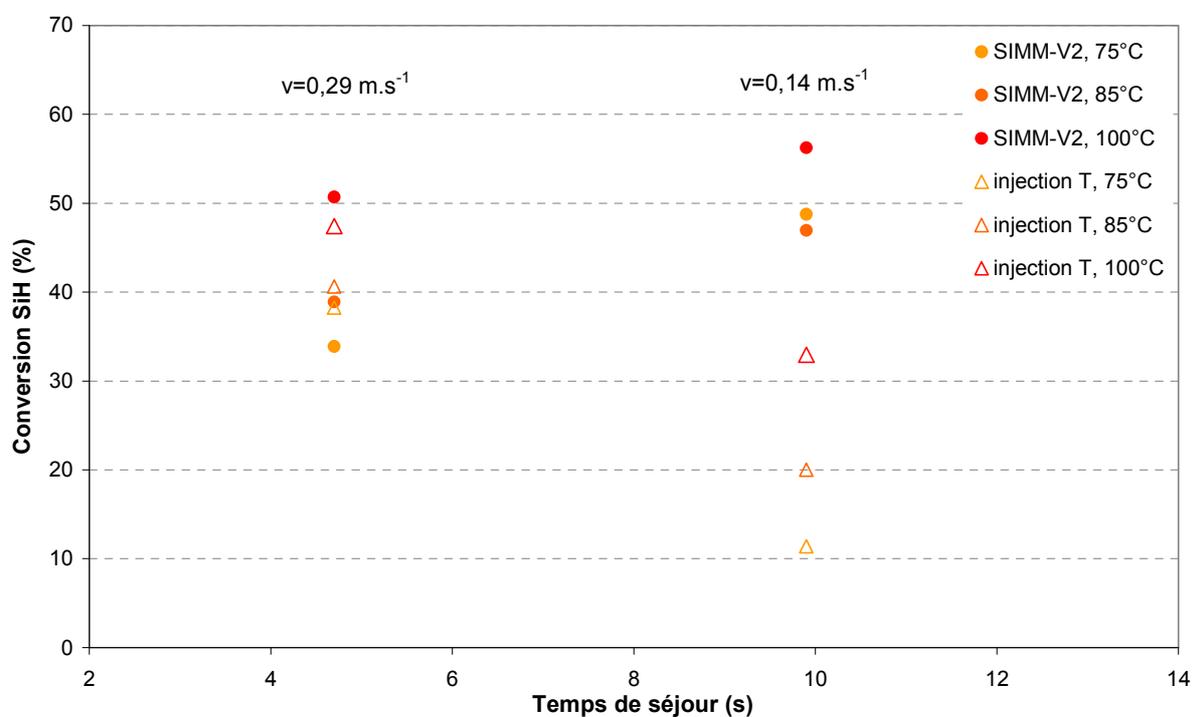


Figure IV.10: Comparaison de l'influence des modes de mélange sur la conversion

Il y a une forte influence du mode de mélange selon que l'on considère les deux configurations précédentes ou le micromélangeur. En effet, pour les mêmes conditions expérimentales, les essais avec le SIMM-V2 offrent une conversion bien meilleure. Cet écart de conversion s'observe encore plus fortement aux faibles vitesses, c'est-à-dire lorsque le mélange n'est pas du tout optimisé avec les modes d'injection coaxiale ou en T.

Ce résultat est très important parce qu'il souligne le fait que la réaction d'hydrosilylation est sensible au micromélange, ce qui n'avait pas été mis en évidence avec le réacteur SiC/Alu.

La suite des essais pour l'étude des différents paramètres de la réaction sera donc réalisée avec le micromélangeur. Il serait possible de gérer le temps de séjour en jouant seulement sur le débit, mais pour s'affranchir d'une influence éventuelle de la vitesse sur d'autres paramètres telles que la température, nous jouerons sur le temps de séjour en changeant la longueur du capillaire. Les essais seront donc toujours réalisés ensuite à un seul débit, $Q = 3,8 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

III. ASPECT CATALYTIQUE DE L'ÉTUDE

III.1. Mise en évidence de la désactivation du catalyseur 1

Lors des études dans le réacteur SiC/Alu, la solution octène+catalyseur était préparée en quantité importante (5 L). Le catalyseur était pesé avec une balance de précision puis directement dilué dans l'octène. La solution était ensuite immédiatement utilisée pour alimenter le réacteur.

Dans le cas du système microfluidique, étant donnée la très faible quantité de matière utilisée à chaque fois, la quantité nécessaire est d'environ 20 mL. A titre d'exemple, pour obtenir une solution à 7,6 ppm de catalyseur, la quantité de catalyseur à apporter est extrêmement faible, égale à 1,68 mg. Cela demande une balance extrêmement précise qui n'était pas à notre disposition au moment de cette étude. La solution octène+catalyseur est donc préparée en quantité de 150 mL environ.

De ce fait, plusieurs essais réalisés à des temps différents ont pu être effectués avec la même solution. Il a été rapidement observé que pour une solution dont l'âge est égal à 2,5 jours, la conversion devient nulle. Il semble alors que le catalyseur ne soit plus actif et que la réaction n'ait donc pas lieu.

Ce résultat inattendu a incité à étudier plus en profondeur l'activité du catalyseur en fonction de son âge dans la solution octène+catalyseur. On définit t_0 , le temps à partir duquel le catalyseur est dilué dans l'octène et l'âge du catalyseur comme le temps qui s'est écoulé entre t_0 et le début de l'alimentation du microréacteur en solution octène+catalyseur. Les expériences sont réalisées à 7,6 ppm de catalyseur et un ratio de 1,2. Le Tableau IV.10 récapitule les conditions des essais ainsi que leur résultat respectif en termes de conversion.

Nom de l'essai	Q (mL.min ⁻¹)	T _{bain} (°C)	Age_cata (min)	Conversion (%)
CFM24	3,816	75	50	50,2
CFM37	3,816	75	60	38,2
CFM41	3,816	75	120	15,4
CFM14	3,816	75	300	20,6
CFM2bis	3,816	85	3600	0

Tableau IV.10 : Désactivation du catalyseur en fonction de son âge dans la solution octène+catalyseur

Le catalyseur se désactive donc très fortement et de manière très rapide. Sa désactivation a une tendance exponentielle décroissante (voir Figure IV.11). La désactivation ralentit à partir d'un âge de 120 min. Cette observation est très contraignante pour la suite des essais car selon le temps de préparation pour chaque essai, les résultats de conversion peuvent être différents.

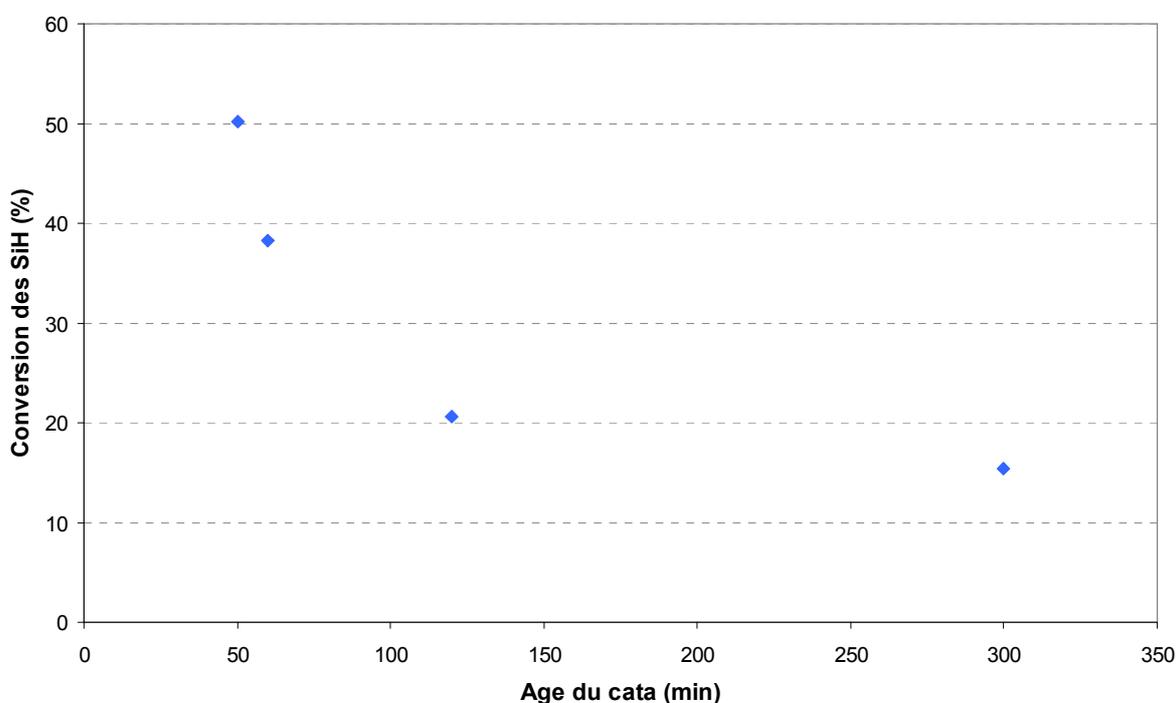


Figure IV.11 : Evolution de la conversion des SiH en fonction de l'âge du catalyseur dans la solution

Une première hypothèse quant à cette désactivation peut venir de l'âge même du catalyseur pur. En effet, celui étudié date de 2 ans, or le Karstedt est sensible à la lumière et se dégrade au cours du temps. Il a donc semblé judicieux de tester un catalyseur neuf.

III.2. Comparaison de la désactivation avec un catalyseur neuf, catalyseur 2

Un nouveau catalyseur neuf (cata 2) a été utilisé dans les mêmes conditions qu'avec le précédent (cata 1). Des premiers essais, réalisés pour un même âge de catalyseur, ont d'abord permis de valider le fait que les deux catalyseurs donnent bien les mêmes résultats de

conversion (cf. Figure IV.12). Les faibles écarts observés relèvent de l'incertitude expérimentale.

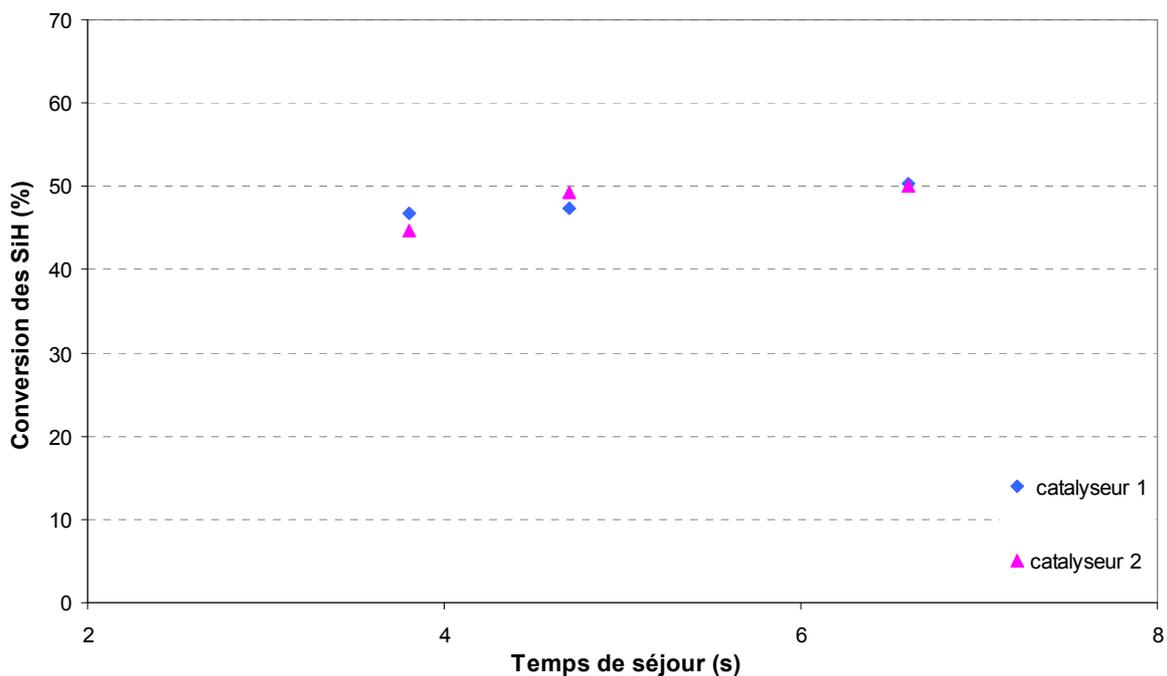


Figure IV.12: Comparaison des conversions obtenues pour les deux catalyseurs, $Q=3,816 \text{ ml.min}^{-1}$, 7,6 ppm, $r_{\text{oct/SiH}}=1,2$

Il a alors ensuite été possible de comparer les désactivations des deux catalyseurs. Pour cela, des essais à différents âges du catalyseur 2 ont été réalisés. Les résultats sont regroupés sur la Figure IV.13. Les résultats obtenus avec le catalyseur 1 sont rajoutés afin de comparer la désactivation des deux lots de catalyseur. Il en ressort que la désactivation a également lieu pour le catalyseur 2, bien qu'il soit neuf. Elle semble en revanche légèrement plus lente que pour le catalyseur 1.

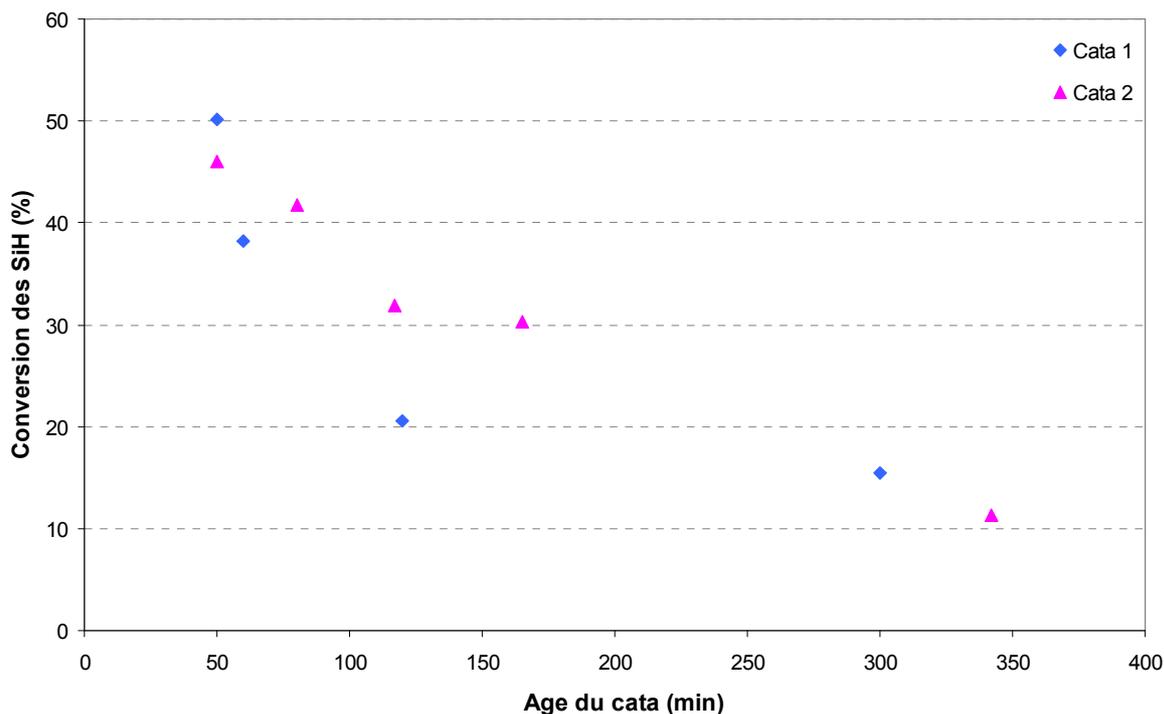


Figure IV.13 : Comparaison de la désactivation des deux catalyseurs, 7,6 ppm, $T=75^{\circ}\text{C}$, $r_{\text{oct/SiH}}=1,2$

La vieillesse du catalyseur pur n'est donc pas la cause de la désactivation de celui-ci, même si elle contribue à l'accélérer.

Une autre hypothèse plus probable serait la désactivation du catalyseur par l'octène présent en excès. Des essais réalisés à Bluestar Silicones à des concentrations de Pt de l'ordre de 35000 ppm (correspondant à 50 équivalents molaires d'octène) avaient montré que l'octène ne déplaçait pas les ligands vinylsiloxanes (DVTMS) du catalyseur de Karstedt. Cependant, dans le cas de la microfluidique, la dilution du catalyseur est beaucoup plus importante. En effet, celui-ci est dilué dans l'octène à 10 ppm environ. Il se pourrait alors qu'avec ces concentrations, le platine soit désactivé par l'octène en déplaçant ses ligands DVTMS en ligands d'octène. Cela conduirait à une espèce qui serait rapidement très réactive mais sur un temps très court. Or le temps minimum de préparation des essais est de 40 min. La désactivation de cette espèce serait alors déjà largement entamée.

Cette hypothèse a été confortée par des essais de désactivation réalisés à différentes concentrations de catalyseurs (pour le catalyseur 2). En effet, la désactivation est plus rapide lorsque la concentration en catalyseur diminue. Autrement dit, plus le catalyseur est dilué dans la solution octène+catalyseur, plus la désactivation est rapide. Cela va donc dans le sens de l'hypothèse que plus l'excès molaire d'octène par rapport au Pt est important, plus l'octène déplacera facilement les ligands DVTMS. Le catalyseur sera donc plus fortement désactivé. Cela est illustré sur la Figure IV.14, tous les essais ayant été réalisés avec le micromélangeur.

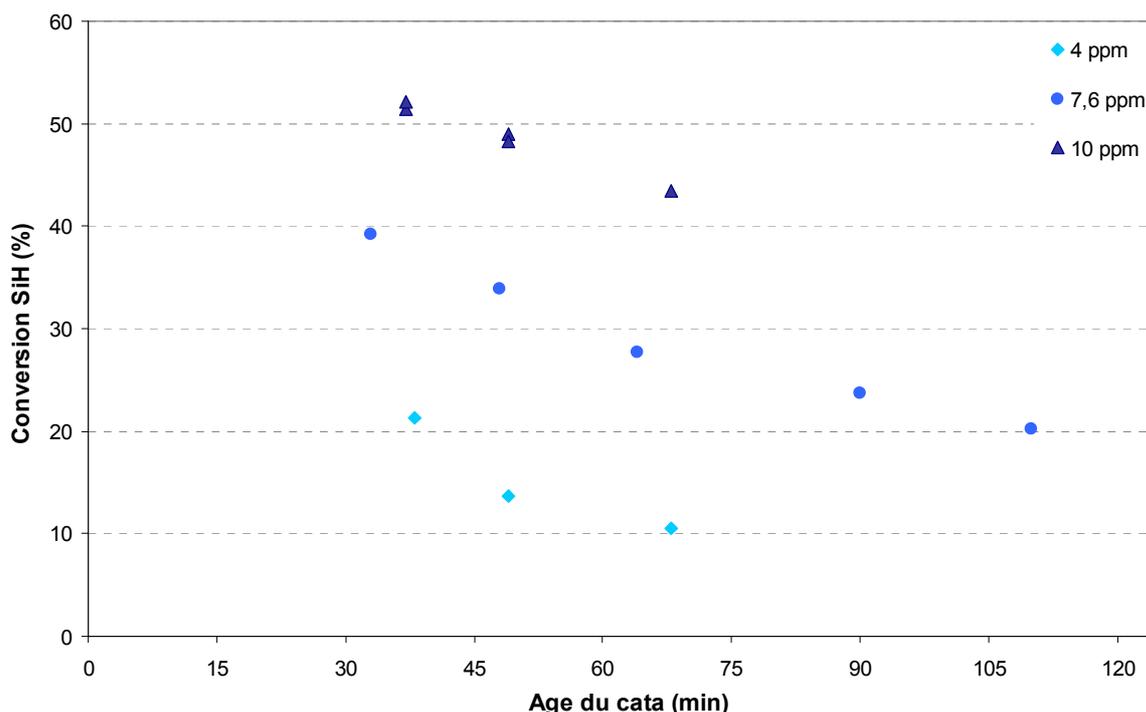


Figure IV.14 : Effet de la concentration du catalyseur sur sa désactivation dans la solution octène+cata, $T=75^{\circ}\text{C}$, $v=0,29 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $r_{\text{oct/SiH}}=1,2$

Il aurait été intéressant de déterminer une loi permettant de prendre en compte cette désactivation et donc de recalculer la vraie quantité de catalyseur pour chaque essai, connaissant l'âge du catalyseur. Cependant, le fait que le catalyseur ne se désactive pas à la même vitesse selon sa concentration rend difficile la détermination d'une seule et même loi. Ce résultat important est contraignant pour la suite des essais.

Une autre solution a alors été testée pour modifier le mode d'injection du catalyseur. Il s'agit de le concentrer dans l'octène et de le diluer au dernier moment par un flux d'octène pur pour obtenir la quantité de catalyseur désirée lors de la réaction.

III.3. Étude avec injection du catalyseur en milieu concentré

III.3.1. Appareil et méthode

Pour cette nouvelle configuration, le pilote expérimental a du être réadapté. La solution octène+catalyseur est alimentée par une pompe pousse-seringue de 20 mL. L'octène qui servira à la dilution est alimenté par une autre pompe pousse-seringue de 20 mL. Les deux flux se rencontrent au travers d'un élément en T, identique à celui utilisé pour les modes d'injection coaxiale et d'injection perpendiculaire en T. Le flux d'octène vient percuter le flux d'octène+catalyseur perpendiculairement à celui-ci. Le flux sortant vient alors rencontrer l'huile H68 dans le micromélangeur. Le schéma du pilote modifié est présenté sur la Figure IV.15.

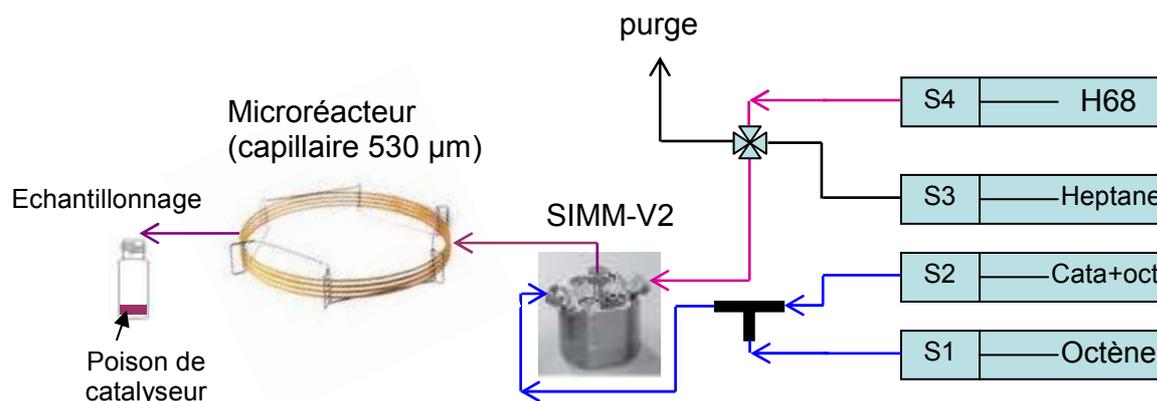


Figure IV.15: Schéma de l'installation pour la configuration d'une injection de catalyseur concentré

La problématique de cette étude est d'arriver à trouver une concentration en catalyseur dans l'octène qui soit à la fois assez élevée pour éviter la désactivation de celui-ci au cours du temps mais suffisamment faible pour que le débit de la solution à envoyer ne soit pas trop petit.

En effet, il a été montré dans le paragraphe précédent que si la concentration en catalyseur est trop faible, celui-ci se désactiverait avec le temps. Cependant, plus cette concentration est élevée, plus le débit de solution octène+catalyseur doit être faible et celui de l'octène pur diluant la solution doit être important. La première limite vient de la pompe pousse-seringue qui est limitée en débit bas à $0,019 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. L'autre problème envisagé est un mauvais mélange entre la solution octène+catalyseur et l'octène pur. En effet si l'écart des débits est trop important, le mélange risque d'être altéré. Enfin, un débit trop faible impliquerait un temps d'attente du régime permanent trop long qui entraînerait la consommation entière des seringues des autres réactifs avant de pouvoir faire un premier prélèvement. Il y a donc un compromis à rechercher.

III.3.2. Résultats de l'étude avec un catalyseur « pré concentré »

Des premiers essais ont été effectués à des concentrations de 791 et 400 ppm. Les conditions expérimentales sont présentées dans le Tableau IV.11. Le terme $[\text{cata}]_{\text{concentré}}$ correspond à la concentration du catalyseur dans la solution octène+catalyseur. Le terme $[\text{cata}]_{\text{final}}$ correspond à la concentration du catalyseur après dilution par le flux d'octène, soit la vraie concentration de catalyseur utilisée pour la réaction. La différence entre les essais CFM124 et CFM124bis relève seulement du fait que deux solutions octène+catalyseur différentes ont été utilisées pour ces essais, mais dans les mêmes concentrations. La température du bain est de 75°C et le ratio molaire de 1,2.

Nom de l'essai	Q_{total} ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)	$Q_{\text{oct+cata}}$ ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)	$Q_{\text{octène}}$ ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)	$[\text{cata}]_{\text{concentré}}$ (ppm)	$[\text{cata}]_{\text{final}}$ (ppm)
CFM124 et CFM124bis	3,816	0,041	2,803	791	7,6
CFM127	3,816	0,080	2,764	400	7,6

Tableau IV.11: Essais réalisés en « pré concentrant » le catalyseur dans l'octène, $T=75^\circ\text{C}$, $r_{\text{oct}/\text{SiH}}=1,2$

Quelle que soit la « pré concentration » du catalyseur, la conversion évolue de manière aléatoire selon l'âge du catalyseur (cf Figure IV.16). De plus, la deuxième série de l'essai CFM124bis n'a donné lieu qu'à une très faible conversion quel que soit l'âge du catalyseur. Il n'y a donc aucune fiabilité ni reproductibilité des essais.

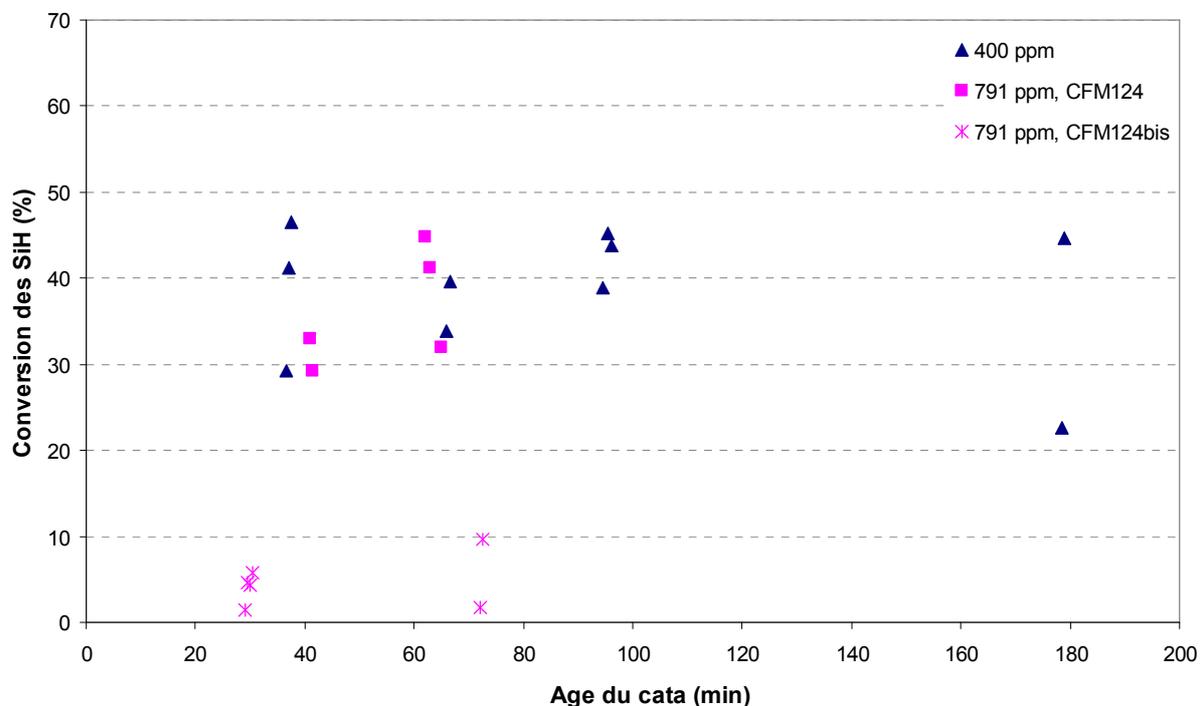


Figure IV.16 : Conversions obtenues en fonction de l'âge du catalyseur pour des essais avec un catalyseur « pré concentré », $T=75^{\circ}\text{C}$, $r_{\text{oct/SiH}}=1,2$, $[\text{cata}]=7,6$ ppm

En outre, lors de certains essais réalisés dans les mêmes conditions que CFM124, l'alimentation du catalyseur dans cette nouvelle configuration a conduit à un bouchage du micromélangeur. Il s'agit d'un phénomène de gélification de l'huile qui a probablement eu lieu lorsque les réactifs font face à de fortes concentrations de catalyseur. Cela témoigne d'une probable instabilité du très faible débit d'alimentation de la solution octène + catalyseur. D'autre part, l'écart entre les débits $Q_{\text{octène+catalyseur}}$ et $Q_{\text{octène}}$ (facteur 40) est trop important et empêche d'avoir un mélange optimal du catalyseur.

Cette méthode d'injection du catalyseur n'est donc pas optimisée pour le moment. Il serait possible de poursuivre l'étude en diminuant la « pré concentration » du catalyseur, afin d'augmenter le débit $Q_{\text{octène+catalyseur}}$ et réduire ainsi l'écart avec le débit d'octène. Cependant le risque est de devoir atteindre une concentration trop faible, pour laquelle le catalyseur commence à se désactiver. Il y a donc là encore un compromis à trouver.

Pour l'ensemble de ces raisons, cette configuration ne sera pas adoptée pour la suite des essais. Ils seront donc réalisés avec la première configuration, où le catalyseur est totalement dilué à la concentration désirée dès la mise en contact avec l'octène. Il faudra alors prendre des précautions pour s'assurer de faire des prélèvements à des âges de catalyseur identiques afin de pouvoir comparer les essais entre eux.

III.4. Conclusion sur la désactivation

Le passage à l'échelle microfluidique a permis de soulever un point très important qui est lié à la désactivation du catalyseur par l'octène lorsque celui-ci est dilué à des concentrations faibles (dizaines de ppm). Ce résultat n'a jamais été mis en évidence lors de l'étude dans le réacteur SiC/Alu où le temps de séjour est de 40 secondes environ. En revanche il peut fournir une explication aux variations de conversion obtenues lors de l'étude avec du temps de séjour supplémentaire. En effet, entre les deux gammes de mesures dont les résultats diffèrent, un 7ème tube avait été rajouté au serpentin. En conséquence, le temps d'attente du régime permanent a dû être augmenté de 25 minutes (temps qui correspond à 6 fois le temps de séjour dans ce tube supplémentaire). Le catalyseur a ainsi eu plus de temps pour se désactiver, ce qui expliquerait les conversions plus faibles en sortie du réacteur SiC/Alu.

Cette observation remet alors en cause le mode d'injection du catalyseur, habituellement dilué dans l'octène avant l'alimentation des réactifs. Ce point est une information importante pour la conception des installations industrielles. En effet jusqu'à présent, pour des raisons de solubilité, la ligne de catalyseur est conçue pour que le catalyseur soit prémélangé dans l'octène. Il va donc falloir séparer les lignes et réaliser la dilution au dernier moment à partir d'une ligne de catalyseur concentré. De plus, la dilution devra se faire hors conditions de réaction, car il peut y avoir un risque de gélification locale qui conduit au bouchage de la ligne de catalyseur, compte tenu de la faible vitesse de l'alimentation de celui-ci.

IV. OPTIMISATION DU PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL

Dans la configuration finale adoptée pour obtenir des données fiables avec le système microfluidique, le catalyseur sera donc alimenté par dilution complète de celui-ci dans une solution d'octène préparée au préalable et le mélange des réactifs s'effectuera à l'aide d'un micromélangeur.

Suite aux observations sur la désactivation du catalyseur, des essais de détermination du régime permanent et de reproductibilité ont été menés avec cette configuration finale.

IV.1. Etablissement du régime permanent

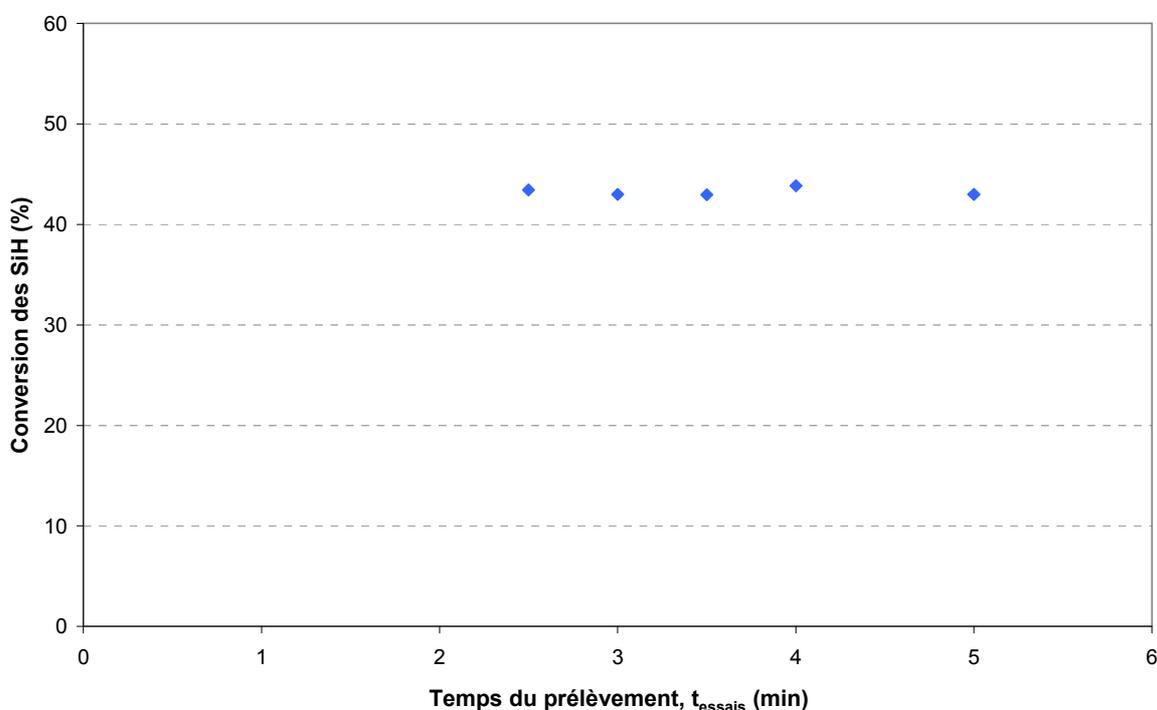
Afin de réaliser des prises d'échantillon représentatives du milieu à analyser, il est important de s'assurer que le régime permanent est atteint. La méthode utilisée consiste à prélever plusieurs échantillons successivement pendant un certain temps et de détecter le temps pour lequel le résultat analytique n'évolue plus.

Un essai a été réalisé à 100 °C, 7,6 ppm de catalyseur et $r_{\text{octène/SiH}}$ égal à 1,2. Les conditions expérimentales en termes de temps de mesures sont présentées dans le Tableau IV.12. Le terme t_{essai} correspond au temps écoulé entre l'alimentation des réactifs et la prise d'échantillon.

Nom de l'essai	Q (mL.min ⁻¹)	Age_cata (min)	t _{essai} (min)
CFM101a	3,816	112	2,5
CFM101b	3,816	112,5	3
CFM101c	3,816	113	3,5
CFM101d	3,816	114	4
CFM101e	3,816	115	5

Tableau IV.12 : Détermination du régime permanent

La conversion reste constante quel que soit le temps auquel a été fait le prélèvement. Le temps nécessaire à la mise en régime permanent est donc estimé à 2,5 minutes. La FigureIV.17 vient illustrer ces résultats.



FigureIV.17 : Conversions obtenues pour des essais réalisés à différents temps de prélèvement pour l'étude du régime permanent, $Q=3,8 \text{ mL.min}^{-1}$, $T_{\text{bain}}=100 \text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{cata}]=7,6 \text{ ppm}$, $r_{\text{oct/SiH}}=1,2$

En outre, le temps nécessaire à la préparation de l'ensemble d'un essai est estimé à 45 minutes, prenant en compte la préparation de la solution et le remplissage des pompes. L'âge du catalyseur pris pour la suite de l'étude sera autour de 50 minutes (deux à trois minutes d'écart pouvant être tolérées sans avoir à prendre en compte la désactivation du catalyseur entre les essais), tout en respectant les 2,5 min de temps de régime permanent.

IV.2. Essai de répétabilité

A partir des mêmes conditions expérimentales, des essais ont été menés avec deux solutions de catalyseur préparées séparément. Les essais et les résultats sont reportés dans le

Tableau IV.13. Ils sont tous réalisés à 75 °C, 7,6 ppm de catalyseur et un ratio molaire octène/SiH de 1,2. Deux âges de catalyseur ont été testés.

Nom de l'essai	Nom de la solution oct+cata	Q (mL.min ⁻¹)	Age_cata (min)	Conversion (%)	Ecart relatif (%)
CFM107	S18	3,816	48	35,5	4,5
CFM112	S19	3,816	48	33,9	
CFM109	S18	3,816	110	17,7	12,4
CFM115	S19	3,816	110	20,2	

Tableau IV.13: Essais de reproductibilité avec la configuration finale du système microfluidique

Pour des conditions expérimentales identiques et deux solutions de catalyseur différentes, les conversions obtenues sont proches avec un écart absolu d'environ 3 % de conversion. Le système peut être considéré comme répétable en tenant compte de l'écart relatif qui peut atteindre la valeur de 12 %.

V. RÉSULTATS DE L'ÉTUDE EXPÉRIMENTALE ET COMPARAISON AVEC LES RÉSULTATS OBTENUS DANS LE RÉACTEUR SIC/ALU

Dans cette partie, les quatre paramètres influençant la réaction sont testés : la température, la concentration du catalyseur, le ratio octène/SiH et le temps de séjour. Pour jouer sur ce dernier paramètre, différentes longueurs de tube ont été utilisées.

V.1. Effet de la température

Trois températures de bain thermostaté sont testées entre 75 °C et 100 °C. Nous rappelons que l'objectif de cette étude est d'obtenir des données aux faibles conversions. La réaction étant déjà très rapide à 100 °C et aux faibles temps de séjour, l'étude n'a donc pas été prolongée à des températures plus élevées.

L'absence de capteur de température dans le système ne nous permet pas de contrôler localement la température mais la démarche d'optimisation du système a permis de se mettre dans des conditions où l'on peut considérer que le microréacteur a un profil isotherme.

Les conditions opératoires des essais sont détaillées dans le Tableau IV.14.

Nom de l'essai	T _{bain} (°C)	Temps de séjour (s)	Age_cata (min)	Conversion (%)
CFM112	75	4,7	48	34
CFM143	75	10	50	42
CFM103	85	4,7	52	39
CFM148	85	10	49	52
CFM98	100	4,7	52	51
CFM149	100	10	49	58

Tableau IV.14 : Conditions opératoires pour l'influence de la température, [cata]=7,6 ppm, r_{Oct/SiH}=1,2

Les résultats de conversion confirment une tendance classique de l'effet de la température, que l'on retrouve également avec le réacteur SiC/Alu : plus celle-ci est élevée, plus la conversion des SiH est améliorée. Cela provient du fait qu'une augmentation de température vient accélérer la cinétique réactionnelle. La Figure IV.18 est une illustration de ce résultat.

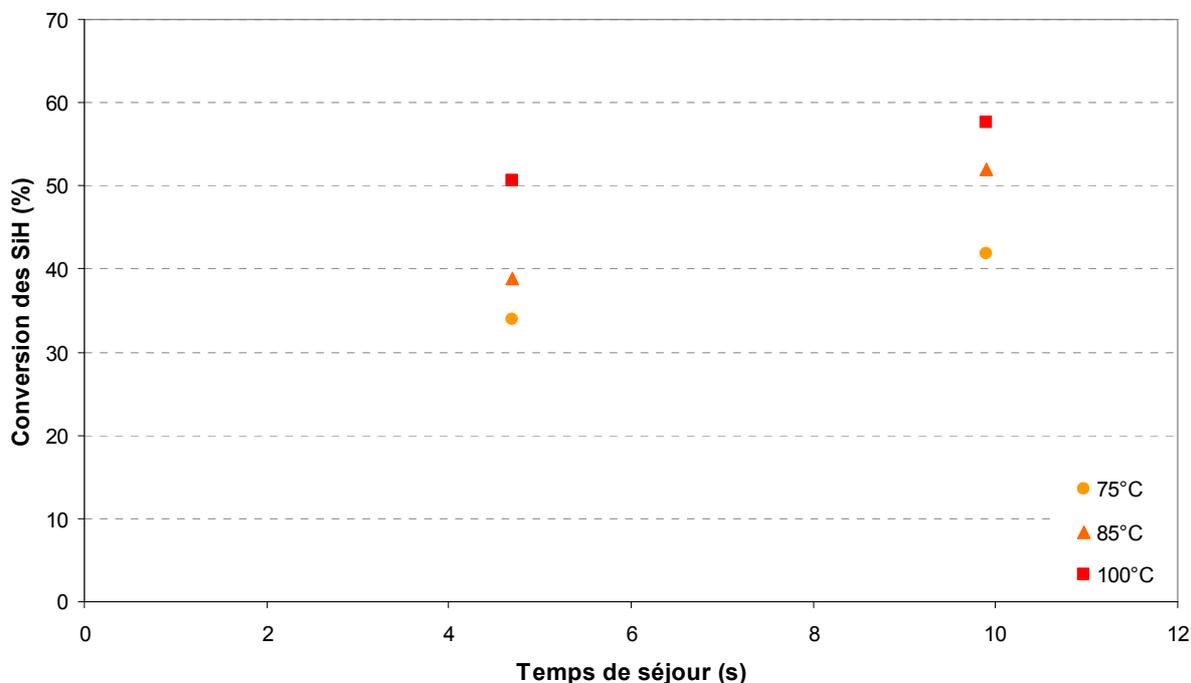


Figure IV.18: Influence de la température sur la conversion, [cata]=7,6 ppm, $r_{\text{ocuSiH}}=1,2$, $Q=3,8 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$

V.2. Effet de la concentration en catalyseur

Afin d'observer l'effet du catalyseur, trois concentrations différentes ont été choisies, avec pour référence les essais réalisés dans le SiC/Alu. La température est fixée à 75 °C et le ratio molaire à 1,2. Le Tableau IV.15 vient détailler l'ensemble des conditions opératoires et les valeurs des conversions obtenues.

Nom de l'essai	[cata] (ppm)	Temps de séjour (s)	Âge cata (min)	Conversion des SiH (%)
CFM120	4	4,7	49	14
CFM147	4	10	48	17
CFM112	7,6	4,7	52	34
CFM143	7,6	10	49	42
CFM117	10	4,7	49	49
CFM144	10	10	49	45

Tableau IV.15 : Conditions opératoires pour l'étude de l'influence de la concentration du catalyseur

La Figure IV.19 montre un réel impact de la quantité de catalyseur, même à faible temps de séjour. Comme cela avait déjà été montré dans le réacteur SiC/Alu, l'augmentation de la concentration en catalyseur augmente la conversion. Cette augmentation se retrouve quel

que soit le temps de séjour (dans la gamme de temps de séjour étudiés). En revanche, à 10 ppm, si on tient compte de l'incertitude expérimentale, on peut considérer que la conversion n'évolue pas entre 4,7 s et 10 s de temps de séjour.

Il serait intéressant de regarder à plus grande échelle de temps de séjour pour voir si la conversion n'évolue réellement pas ou bien si l'évolution est trop faible entre les deux temps de séjour pour pouvoir la distinguer.

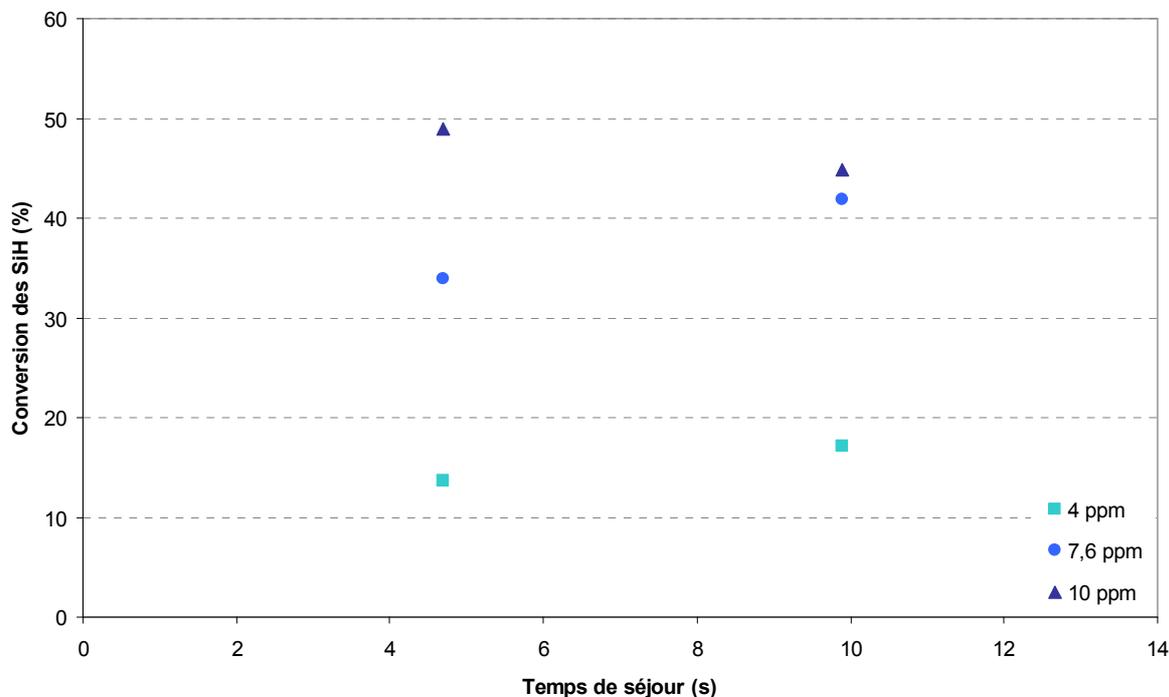


Figure IV.19: Influence de la concentration de catalyseur, $T=75^{\circ}\text{C}$, $r_{\text{oct}/\text{SiH}}=1,2$, $Q=3,8\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$

V.3. Effet du ratio molaire octène/SiH

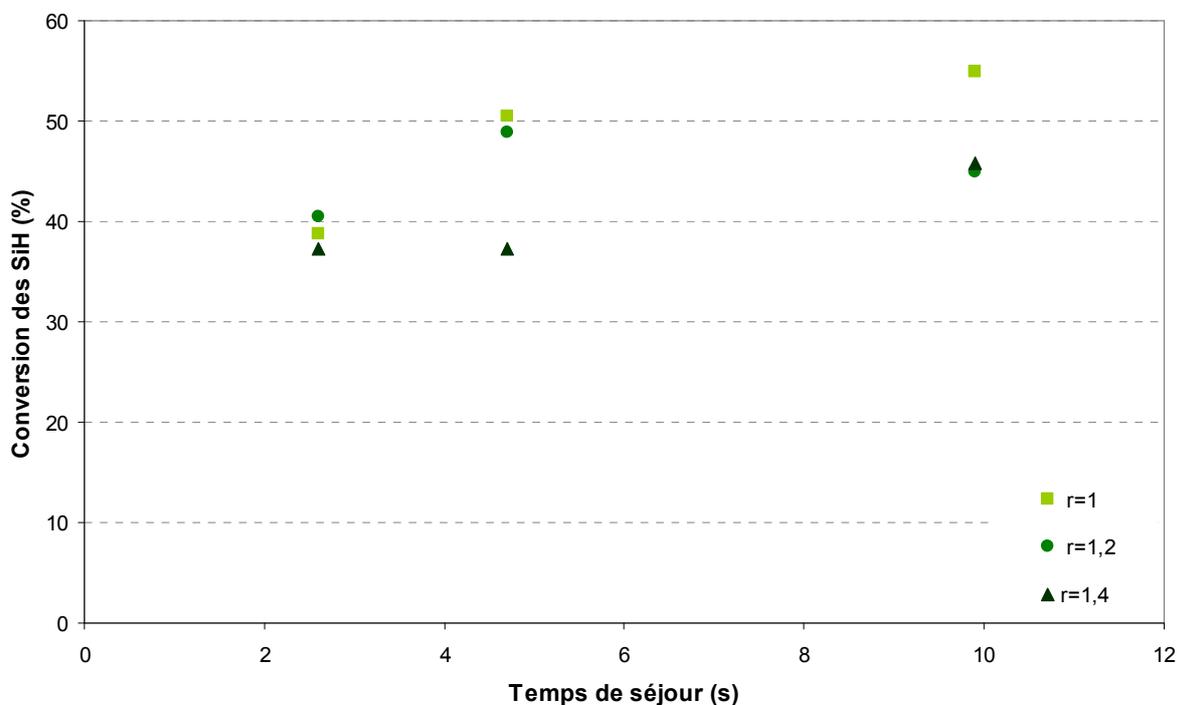
Lors de l'étude avec le réacteur SiC/Alu, un doute avait été soulevé quant à la précision et l'exactitude du ratio molaire d'octène par rapport aux SiH. En effet, du fait de l'instabilité occasionnelle des débits de réactifs, il était difficile d'assurer un ratio constant. L'utilisation de systèmes microfluidiques et en particulier de pompes pousse-seringues permet d'offrir des débits parfaitement constants (à condition d'être dans la gamme de débits de fonctionnement) et ainsi d'assurer un maintien du ratio octène/SiH.

L'influence de celui-ci a donc pu être étudiée, pour trois valeurs différentes de ratio. Celui-ci n'a pas été testé à des valeurs inférieures à 1 car il est connu que pour ces valeurs de ratio, il y a des risques de gélification, ce qui boucherait très facilement le micromélangeur. L'étude a été réalisée à trois temps de séjours différents, pour une température de 75°C et une concentration en catalyseur de 10 ppm. Les conditions sont rappelées ci-dessous (Tableau IV.16) :

Nom de l'essai	$r_{\text{oct/SiH}}$ (mol.mol ⁻¹)	Temps de séjour (s)	Âge cata (min)	Conversion (%)
CFM134	1	2,6	48	39
CFM132	1	4,7	48	51
CFM146	1	10	50	55
CFM135	1,2	2,6	48	41
CFM117	1,2	4,7	49	49
CFM144	1,2	10	49	45
CFM133	1,4	2,6	48	37
CFM131	1,4	4,7	48	37
CFM145	1,4	10	50	46

Tableau IV.16 : Conditions opératoires pour l'étude de l'influence du ratio oct/SiH

Les résultats donnés sur la Figure IV.20 montrent premièrement que l'influence du ratio ne semble pas perceptible aux temps de séjours très faibles (inférieurs à 3 secondes). Ensuite, il est difficile de dégager une tendance en fonction de la valeur du ratio mais il semblerait cependant qu'un ratio de 1 favoriserait la conversion. Il faut toutefois garder en tête que les temps de séjours ici sont faibles. Plus ils sont importants, plus la réaction secondaire d'isomérisation de l'octène peut avoir lieu. Il est donc nécessaire d'avoir un léger excès d'octène pour compenser la perte par isomérisation et pouvoir atteindre des conversions quasi totales. Cela a été confirmé dans le cas du réacteur SiC/Alu, pour lequel la meilleure conversion était obtenue avec un ratio de 1,2. Il semblerait donc que l'effet du ratio molaire sur la conversion aux faibles temps de séjour ne soit pas le même que celui pour des temps de séjours plus longs.


 Figure IV.20 : Influence du ratio oct/SiH sur la conversion, T=75 °C, [cata]=7,6 ppm, Q=3,8 mL.min⁻¹

Des analyses RMN ont pu être réalisées lors de la première phase de cette étude en microfluidique, c'est-à-dire avec le mélangeur en T. Les résultats ont montré que l'isomérisation avait bien lieu dans le microréacteur à hauteur d'un pourcentage compris entre 4 et 10 %. Elle est, de plus, favorisée par une augmentation de température. Des exemples de résultats sont donnés dans le tableau ci-dessous :

[cata] (ppm)	T (°C)	Temps de séjour	Vitesse (m.s ⁻¹)	Conversion des SiH (%)	Isomérisation (%)
7,6	75	10	0,29	16	4
7,6	75	21	0,14	27	6
7,6	85	10	0,29	53	8
7,6	85	21	0,14	54	9
7,6	100	21	0,14	56	9
4	75	10	0,29	22	4
4	75	21	0,14	24	5
4	85	10	0,29	19	5
4	85	21	0,14	27	6

Tableau IV.17 : Exemple de valeurs de taux d'isomérisation obtenues en RMN avec le mélangeur en T, $r_{\text{Oct/SiH}}=1,2$

Ces résultats viennent confirmer le fait de devoir ajouter de l'octène en excès pour achever la réaction. L'analyse n'a pas pu être réalisée pour les essais avec le micromélangeur mais on peut espérer s'attendre à des taux d'isomérisation plus faibles avec cette configuration. L'analyse RMN permet également de vérifier l'exactitude du ratio molaire d'octène par rapport aux SiH.

V.4. Profils de conversion obtenus et comparaison SiC/Alu

Certains points expérimentaux des études précédentes ont été réalisés à des temps de séjour plus faibles, afin d'obtenir un profil de conversion le long du réacteur. En réduisant le capillaire à une longueur de 44 cm, il a été possible d'atteindre des temps de séjour de 1,5 secondes. Au total, quatre temps de séjour ont été étudiés grâce à quatre longueurs de tube différentes : 10 s, 4,7 s, 2,6 s et 1,5 s. Les essais, dont les conditions expérimentales sont répertoriées dans le Tableau IV.18, ont tous été réalisés à ces quatre temps de séjour et pour un débit total de 3,816 mL.min⁻¹.

Nom de l'essai	[cata] (ppm)	Température (°C)	$r_{\text{Oct/SiH}}$ (mol.mol ⁻¹)
CFM103, 138, 139, 148	7,6	85	1,2
CFM144, 117, 135	10	75	1,2
CFM146, 132, 134	10	75	1

Tableau IV.18 : Points expérimentaux dont le profil de conversion a été étudié, $v=0,29\text{m.s}^{-1}$

Les expériences à 10 ppm de catalyseur pour un temps de séjour de 1,5 secondes ont donné des résultats incohérents car beaucoup trop élevés en conversion (environ 60 %). Une explication de ces résultats erronés provient de la longueur de tube hors bain. En effet, cette longueur est à peu près constante quelle que soit la longueur totale du capillaire et égale à 30 cm environ pour des raisons techniques relatives à la prise d'échantillons. Pour une longueur

de tube de 44 cm, cela signifie que 70 % du réacteur se situe en dehors du bain. Une grande part de la réaction aura donc lieu dans cette zone sans que le dégagement de chaleur dû à l'exothermie ne puisse être contrôlé. Il y a donc probablement un pic d'exothermie qui apparaît, d'où les conversions plus fortes que pour des longueurs de tubes plus élevées. Cela se ressent surtout pour les conditions de fortes concentrations en catalyseur où la réaction démarre plus rapidement. Mais ce phénomène a aussi été illustré lors d'essais à 100 °C (non présentés), où il a été observé que le milieu réactionnel entrainait en ébullition. Ces observations mettent en exergue les limites du système et indiquent qu'il ne sera pas possible de descendre à des temps de séjour plus bas.

Les profils de conversion des expériences sont tracés en fonction du temps de séjour (cf. Figure IV.21). On obtient des profils cinétiques cohérents où la conversion augmente avec le temps de séjour. De plus, la rapidité de la réaction est encore une fois démontrée par l'essai à 1,5 s de temps de séjour où la réaction atteint déjà 30 % de conversion. Cependant, il aurait été intéressant de poursuivre les essais à des longueurs de tube plus grandes afin d'avoir des données à des temps de séjour plus importants compris entre 10 s et 40 s, soit le temps de séjour dans le SiC/Alu.

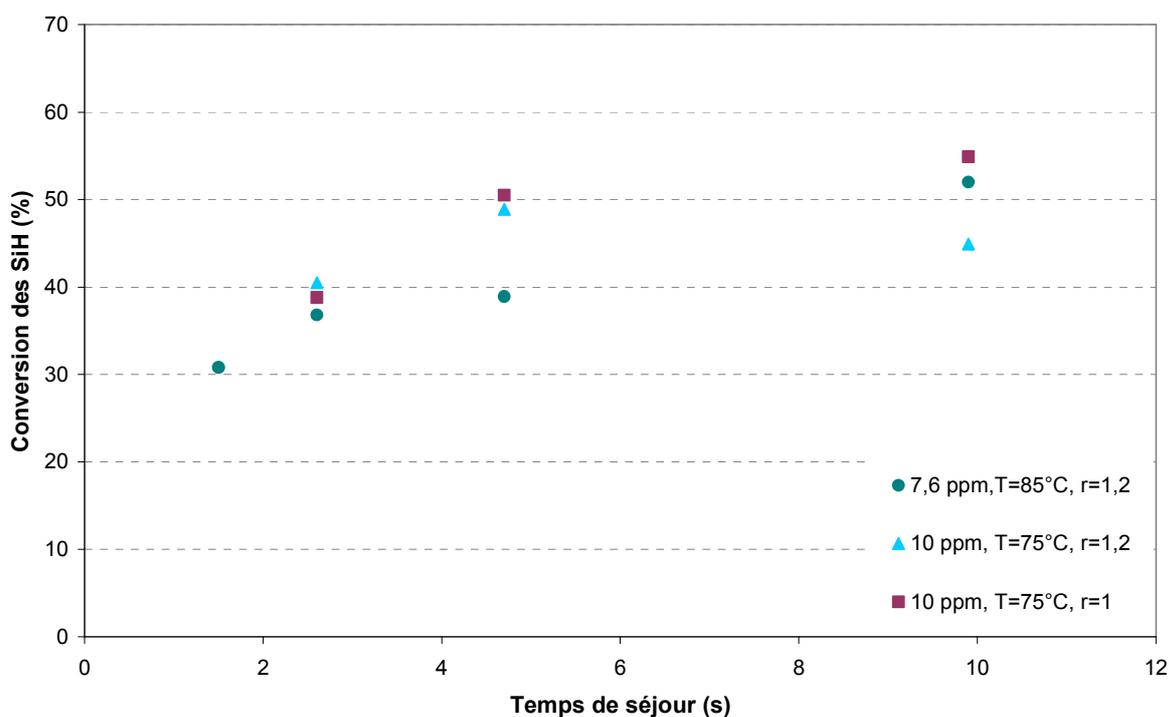


Figure IV.21 : Profil de conversion des SiH dans le microréacteur pour différents temps de séjour, $Q=3,8 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$

Enfin, nous avons cherché à regrouper sur un même graphe les profils cinétiques obtenus en microsystemes et ceux obtenus dans le SiC/Alu. La Figure IV.22 en est une illustration.

Les essais couplés sont l'essai CFS16 réalisé à 7 ppm de catalyseur, 100°C et un ratio de 1,2 dans le SiC/Alu et l'essai CFM149 mené dans les mêmes conditions avec le système microfluidique.

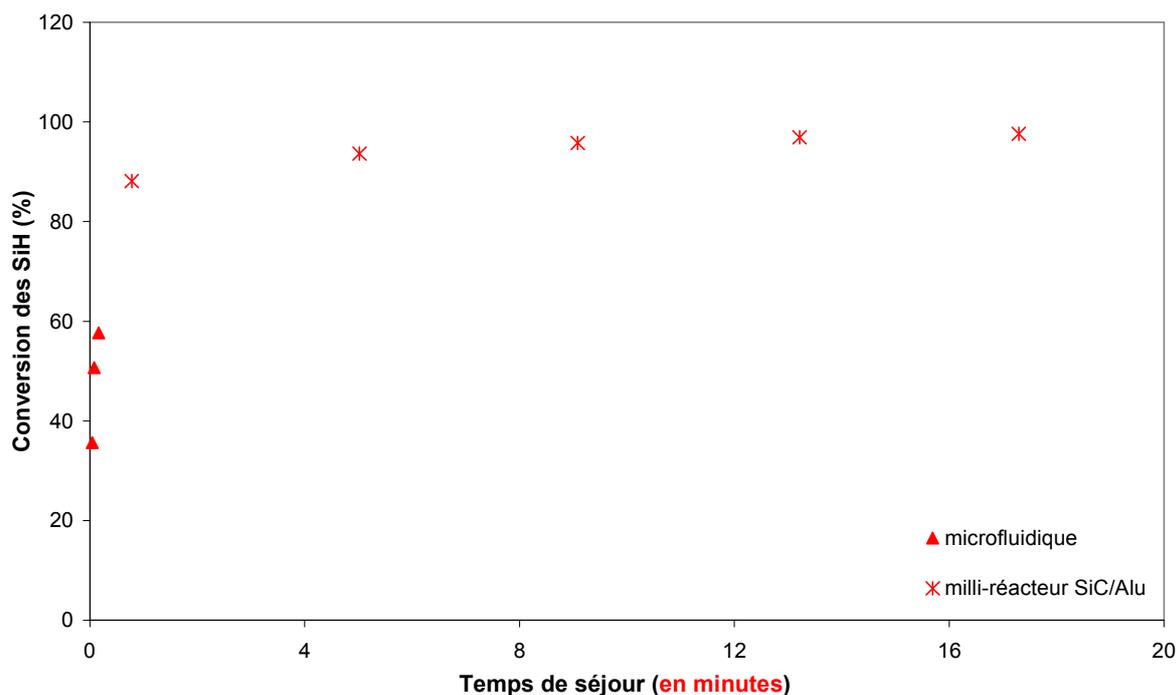


Figure IV.22: Couplage des profils de conversion en microsystème et en milli-réacteur, 100°C, 7 ppm, $r_{\text{oct/SiH}}=1,2$

A première vue, même s'il manque encore des points intermédiaires, le résultat ne paraît pas aberrant : les deux profils semblent bien se raccorder, avec une cinétique qui démarre très rapidement et qui vient s'atténuer dès les 80 % de conversion.

Pour prolonger l'étude plus en avant, les essais expérimentaux obtenus en microfluidique à différents temps de séjour ont été comparés au modèle cinétique de la première phase de la réaction, établi dans le chapitre III. L'outil de simulation a été exploité à partir des conditions expérimentales des essais du Tableau IV.18 et avec la même démarche que celle entreprise dans le chapitre III, à l'exception de la température, qui est considérée cette fois constante le long du capillaire.

Ainsi, le modèle fournit pour chacune des conditions, l'évolution du profil de conversion au cours du temps.

La comparaison des résultats du modèle et de l'expérience est présentée sur la Figure IV.23.

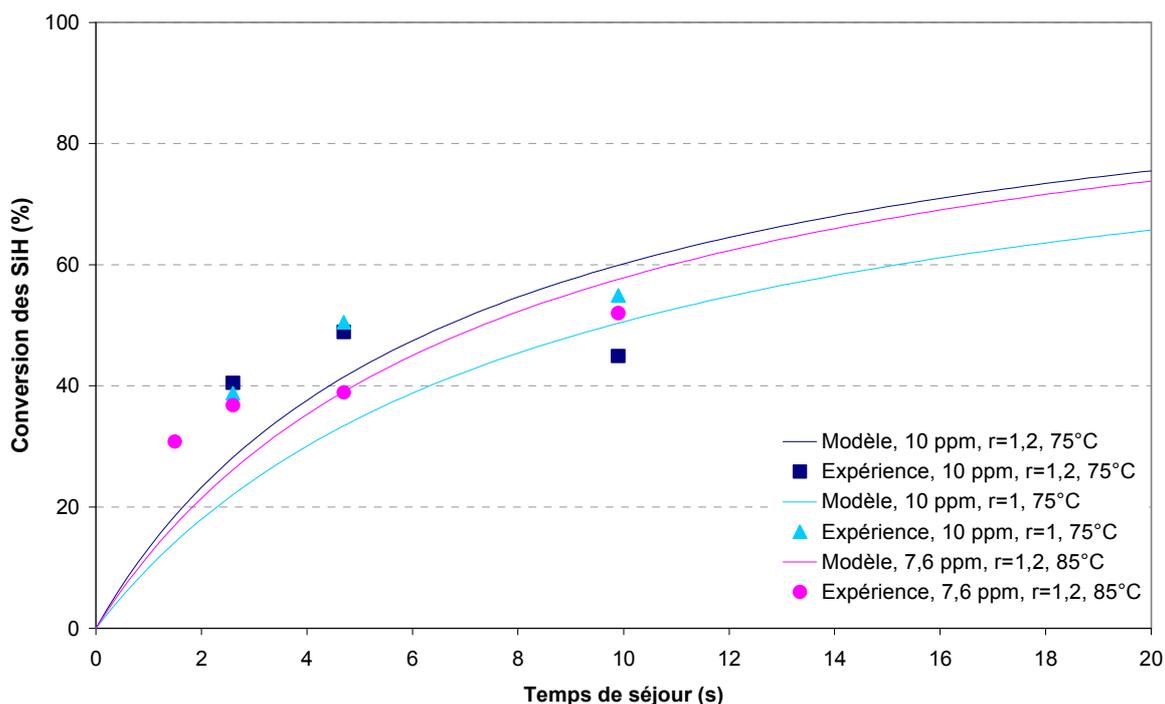


Figure IV.23: Comparaison des résultats de conversion aux faibles temps de séjour entre l'expérience microfluidique et le modèle cinétique obtenu dans le SiC/Alu.

La comparaison modèle-expérience ne conduit pas à des résultats réellement satisfaisants : le modèle présente un écart relativement important par rapport aux valeurs expérimentales. Il prédit une cinétique initiale plus lente que celle des essais expérimentaux. En fait, cela n'est pas vraiment surprenant dans le sens où les conditions de réactions ne sont pas strictement identiques entre les deux études. En effet, le mélange des réactifs est effectué avec un micromélangeur pour les essais en microfluidique alors qu'il n'était réalisé qu'au moyen d'une injection s'apparentant à un simple T dans le réacteur SiC/Alu, dont on sait que les performances en matière de mélange sont moindres. En microfluidique, les limites de la réaction vis-à-vis du micromélange étant repoussées grâce au micromélangeur, la réaction va pouvoir s'exécuter plus aisément. Cela explique donc l'écart de conversion entre le modèle et l'expérience, particulièrement important dans les premiers temps de séjour.

De plus, si l'enregistrement du profil thermique dans le réacteur SiC/Alu a pu démontrer l'absence de pic d'exothermie au cours des essais, l'hypothèse d'un profil isotherme dans le capillaire n'a quant à elle pas pu être démontrée. Or une température plus importante que prévue au démarrage de la réaction peut avoir un impact sur celle-ci en favorisant une conversion plus élevée.

Finalement, à ce jour, on ne peut pas prétendre que le modèle établi pour la première phase de l'hydrosilylation ait été réellement validé par les essais réalisés en microfluidique. Il serait intéressant de pouvoir compléter ces premiers essais dans la gamme de 50 et 80 % de conversion pour connaître le profil complet de cette première phase et de reconstruire un modèle à partir de là.

VI. CONCLUSION SUR L'ÉTUDE EN MICROFLUIDIQUE

Le recours à un système microfluidique pour l'étude de la réaction d'hydrosilylation en continu a été très enrichissant puisque cela a permis de soulever des problèmes encore jamais mis en évidence et d'apporter des informations supplémentaires sur la réaction.

Le premier point très important qui a été démontré concerne la désactivation du catalyseur lorsqu'il est en contact avec l'octène en très faible concentration (dizaines de ppm). Cela vient remettre en cause le mode d'injection du catalyseur. D'un point de vue industriel, il sera très important de diluer le catalyseur le plus tard possible dans la ligne d'octène.

Ensuite, grâce à l'emploi de différents types de mélangeurs, il a été montré que la réaction d'hydrosilylation était sensible au micromélange. Cette information est très importante puisqu'elle implique qu'il y a un travail d'optimisation à faire au niveau de la mise en contact des fluides dans le réacteur SiC/Alu. Pour cela il serait intéressant de penser à un système qui pourrait « disperser » l'huile sur le flux d'octène, au lieu de seulement l'impacter.

Enfin, l'étude en microsystème a montré l'extrême rapidité de la réaction d'hydrosilylation. En seulement 2 secondes de temps de séjour, la réaction atteint déjà 30 % de conversion. L'analyse RMN a également souligné le fait que l'isomérisation est déjà présente à ce stade là de la réaction.

L'objectif était également d'acquérir assez de données de conversion aux faibles temps de séjour pour pouvoir déterminer un modèle cinétique qui compléterait celui obtenu dans le réacteur SiC/Alu. Cependant, la complexité de la mise au point du système n'a pas permis de prolonger l'étude assez loin pour avoir toutes les données nécessaires à la modélisation. De plus, la désactivation du catalyseur encore mal maîtrisée laisse une incertitude quant aux valeurs expérimentales obtenues. Une perspective d'étude serait de modéliser cette désactivation afin de pouvoir connaître la valeur exacte de la concentration de catalyseur actif pour chaque essai, quel que soit l'âge du catalyseur dans l'octène.

CHAPITRE.V PERSPECTIVES D'UTILISATION DU RÉACTEUR- ÉCHANGEUR SiC/ALU

Au cours des chapitres précédents, une réaction a été étudiée au sein du réacteur SiC/Alu. Il s'agit d'une réaction-type d'hydrosilylation en milieu homogène. Les résultats, très concluants au regard de la maîtrise de l'exothermie et des objectifs de conversion de la réaction, encouragent à poursuivre l'étude vers la transposition à d'autres réactions, de façon à évaluer le caractère polyvalent de cette technologie. Parmi les réactions d'intérêt pour Bluestar Silicones, nous avons envisagé en particulier soit des réactions présentant des problèmes de sélectivité (hydrosilylation de l'alcool allylique) soit des réactions en milieu hétérogène liquide-liquide (hydrolyse des chlorosilanes), ce qui correspond à des classes de problématiques d'intérêt plus général.

Ce chapitre constitue une première tentative de dresser des perspectives pour la démonstration de la polyvalence du réacteur SiC/Alu. Dans une première partie, la caractérisation en milieu liquide-liquide non réactif sera préalablement abordée. La seconde partie présente les différentes perspectives d'optimisation du réacteur, notamment en termes de mélange et d'extrapolation.

I. PERSPECTIVE EN MILIEU LIQUIDE-LIQUIDE : CARACTÉRISATION DU RÉACTEUR

I.1. Avant propos

Certaines réactions pour la synthèse de silicones ont la particularité d'avoir lieu en milieu liquide-liquide avec transfert de matière. C'est par exemple le cas des réactions d'hydrolyse des chlorosilanes que nous allons décrire ci-dessous :

Il s'agit d'une synthèse fondamentale pour la formation d'huiles silicones à réactivité contrôlée possédant des groupements Si-OH. Ces huiles peuvent facilement réagir pour former des composés organosiloxanes Si-O-Si (comme ceux utilisés pour l'hydrosilylation de composés insaturés).

L'hydrolyse des chlorosilanes est une réaction mettant en jeu deux liquides non miscibles : une phase organique chlorosilane et une phase aqueuse dont le pH est contrôlé. Le schéma réactionnel est présenté ci-dessous :

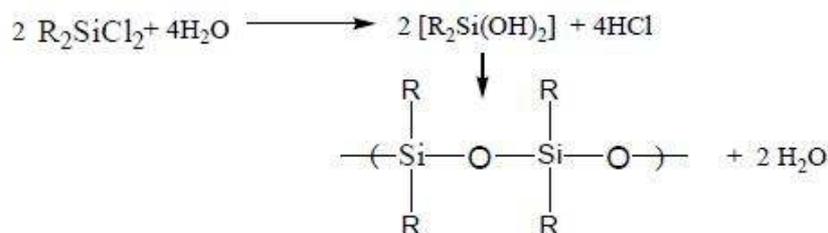


Figure V.1: Hydrolyse des chlorosilanes

Les chlorosilanes sont d'abord transformés en un composé intermédiaire silanol instable, accompagné d'un dégagement de HCl. Immédiatement, les molécules de HCl vont jouer le rôle de catalyseur pour activer l'autocondensation des silanols, conduisant ainsi à la formation d'organosiloxanes. Il est nécessaire de contrôler l'allongement des chaînes Si-O-Si afin de conserver le nombre de fonctions Si-OH désiré selon l'application du produit fini visée.

Les hydrolyses sont des réactions très exothermiques et soumises à des contraintes de sécurité dues à la libération d'un produit très corrosif : l'acide chlorhydrique. Par leur caractère hétérogène, elles requièrent une qualité de mélange élevée leur offrant une excellente dispersion des fluides, traduite par une grande aire interfaciale.

Industriellement, les réacteurs dans lesquels sont réalisées les hydrolyses sont des réacteurs en boucles munis d'un échangeur de chaleur où le mélange est assuré par du cisaillement généré par des mélangeurs de type rotor-stator. Afin de contrôler les phénomènes de coalescence, la phase dispersée est diluée soit dans un large excès de phase continu, soit dans un solvant polaire. Cela conduit à des rejets environnementaux non négligeables.

Ainsi, les hydrolyses des chlorosilanes apparaissent également comme des candidats intéressants pour la transposition en continu. L'intensification devra se focaliser sur les aspects suivants :

- Maitrise de la forte exothermie
- Amélioration du mélange de fluides immiscibles
- Gestion de la formation de produits corrosifs
- Maintien d'une dispersion pendant toute la réaction

Le matériau Carbure de Silicium semble tout particulièrement adapté pour répondre au problème d'exothermie et de corrosion.

Par ailleurs ces réactions requièrent un procédé permettant la génération d'émulsions fines et stables qui sera une étape déterminante pour assurer une bonne aire d'échange entre les réactifs et donc un bon transfert de matière.

La problématique liquide-liquide en intensification des procédés a déjà fait l'objet de plusieurs travaux de recherches dans notre laboratoire. Lobry et Théron (2011) ont notamment étudié la dispersion liquide-liquide en continu dans les mélangeurs statiques SMV. Au cours de ses travaux de thèse, Lobry s'est également attachée à transposer en continu une polymérisation en suspension dans des réacteurs de type colonnes pulsées COBR (« Continuous Oscillatory Baffled Reactor ») en régime turbulent (Lobry, 2012). L'influence des différents paramètres physico-chimiques tels que la tension interfaciale, le rapport des

masses volumiques et des viscosités sur la distribution granulométrique des émulsions a été étudiée de manière exhaustive. Les travaux se sont également concentrés sur l'influence du taux de phase dispersée sur les pertes de charge et le diamètre moyen de la population de gouttes. Jusqu'à une concentration de 60 % en phase dispersée, le diamètre moyen ne semble pas être modifié dans la gamme des tailles étudiées ($20 \mu\text{m} < d_{32} < 70 \mu\text{m}$). Enfin, l'étude a été réalisée à l'aide de deux techniques granulométriques : une technique hors ligne basée sur la diffraction laser (Mastersizer 2000, Malvern) et une technique en ligne basée sur la mesure de la transmission et rétrodiffusion de la lumière (Turbiscan, Formulaction). Ces deux techniques se sont révélées être en accord et complémentaires.

Enfin, Théron et Anxionnaz-Minvielle (Théron et al, 2012) se sont attachées à mener une étude d'un procédé d'encapsulation par polycondensation interfaciale en continu. Le système utilisé fait appel à un mélangeur statique SMX en tant que pré-émulsificateur et au réacteur-échangeur Deanhex, dont la géométrie des canaux est semblable à celle du réacteur-échangeur SiC/Alu, (Anxionnaz, 2009). Les résultats analytiques montrent que la granulométrie des capsules est conservée lors du passage dans le Deanhex en présence d'une concentration de tensioactif (Tween 80) supérieure à la CMC. Sans tensioactif, le passage en continu dans le Deanhex a conduit à des tailles de capsules plus élevées, mais avec des distributions granulométriques qui demeurent cependant monomodales.

La caractérisation du fonctionnement en milieu liquide-liquide du milli-réacteur SiC/Alu reste à faire. L'objectif de cette partie sera donc de réaliser une étude préliminaire de caractérisation avec un système liquide-liquide modèle non réactionnel dans la perspective de transposer la réaction d'hydrolyse des chlorosilanes en continu. Cette caractérisation consiste à générer des émulsions de granulométries différentes et à observer les capacités du réacteur à conserver la répartition granulométrique initiale.

L'étude portera tout d'abord sur l'utilisation du réacteur SiC/Alu seul. Elle se poursuivra ensuite avec l'utilisation d'un pré-émulsificateur en amont du réacteur SiC/Alu pour générer la dispersion liquide-liquide. Il s'agit du micromélangeur Caterpillar CPMM-V1.2-R600 de chez IMM.

L'analyse reposera sur la détermination de la répartition granulométrique et du diamètre moyen de Sauter, d_{32} avec une technique hors ligne, la granulométrie laser par diffraction (Mastersizer 2000, Malvern). Le d_{32} ainsi obtenu sera comparé avec celui obtenu par une mesure effectuée en ligne basée sur la transmission et la rétrodiffusion de la lumière (Turbiscan, Formulaction).

I.2. Choix du système liquide-liquide

Afin de démontrer les performances du réacteur à fabriquer et à maintenir une émulsion, il est nécessaire de choisir un système qui ne soit pas déjà complètement stable, c'est-à-dire susceptible de subir des phénomènes de coalescence. Il doit cependant être suffisamment stable ou susceptible d'être stabilisé lors de l'échantillonnage afin de ne pas évoluer avant d'être analysé au granulomètre Mastersizer 2000. Un compromis adapté devra donc répondre à ces deux contraintes.

Nous avons opté pour un système connu de la littérature et qui a fait l'objet d'une étude d'inversion de phase au sein de notre laboratoire : **Eau+méthanol/Tween 80/Cyclohexane** (Phase continue/ Tensioactif /Phase dispersée).

Ce système a déjà été qualifié en termes de mesures de tensions interfaciales, concentration micellaire critique et mesures granulométriques.

Pour des contraintes inhérentes aux précédentes études (inversion de phase), du méthanol avait été ajouté à la phase aqueuse à hauteur de 10 % volumique. Ce constituant permet également d'abaisser la masse volumique de cette phase pour se rapprocher de celle de la phase organique et ainsi diminuer le risque de crémage lors de la prise d'échantillon. Etant donné la toxicité du méthanol, des mesures de sécurité ont été mises en place pour sa manipulation. Celle-ci se fait donc exclusivement avec le port d'équipements adaptés et systématiquement sous hotte ventilée.

Le Tween 80 ou polysorbate 80 est un tensioactif de nature non ionique à liaison ester R-CO-O-R' (cf. Figure V.2). Il s'agit d'un ester d'acides gras dérivé du tensioactif Span 80. La balance hydrolipidique (« HLB »), qui correspond au degré d'hydrophilie d'un tensioactif non ionique, est de 14,9 pour le Tween 80 (valeur entre 0 et 20 selon la méthode de calcul de Griffin). Cela signifie qu'il s'agit d'un tensioactif hydrophile et par conséquent qu'il est dispersible dans l'eau. Il favorise donc la stabilisation des émulsions huile dans eau (H/E).

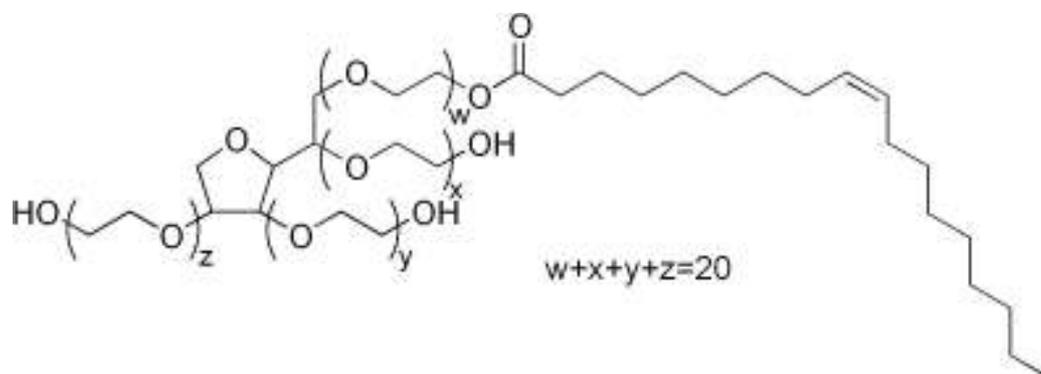


Figure V.2: Formule semi-développée de la molécule de Tween 80 (Polysorbate 80)

Le choix de la concentration en Tween 80 est primordial puisque la stabilité de l'émulsion générée va en dépendre. La concentration micellaire critique (CMC) de notre système a été déterminée au cours de l'étude d'inversion de phase citée en début de paragraphe. La technique utilisée est celle de la méthode de la goutte pendante, réalisée à l'aide du tensiomètre Balance 3S (GBX Instruments). La valeur de la CMC estimée est la suivante :

$$C_{CMC}=5.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

Afin de travailler avec un système sensible aux conditions d'écoulement, la concentration en Tween 80 à choisir doit avoisiner cette CMC, voire être inférieure.

Lors de la mise en solution d'un tensioactif dans un milieu homogène liquide-liquide, celui-ci va spontanément migrer à l'interface des deux liquides. Il existe alors un équilibre entre des phénomènes d'adsorption et de désorption du tensioactif (Rondon, 2006). Une modélisation de cet équilibre a été proposée par Graciaa et al (1983). Elle décrit le partage d'un mélange de tensioactif entre les phases coexistantes en équilibre en supposant un mélange tertiaire composé des phases suivantes : tensioactif en phase dispersée/tensioactif pur/tensioactif en phase continue.

Lors de la mesure avec la goutte pendante, on peut supposer que la concentration du tensioactif en solution initiale, C_s est égale à la concentration à l'équilibre définie ci-dessus, $C_{\text{éq}}$. Il s'agit de la concentration en phase aqueuse après atteinte de l'équilibre adsorption-désorption du tensioactif à l'interface de la goutte. En effet, pour une seule goutte, on peut considérer que la quantité de tensioactif à l'interface est négligeable devant celle du tensioactif en solution.

En revanche, dans le cas de nos émulsions concentrées, compte tenu du nombre très élevé de gouttelettes formées, nous ne pouvons plus considérer l'égalité des concentrations. Il est donc nécessaire de recalculer la concentration C_s réelle pour chaque condition. Cela permet de s'assurer que le taux de recouvrement du tensioactif correspond bien, dans chaque cas, à celui de la concentration à l'équilibre souhaitée. Pour cela, un bilan matière sur le tensioactif a été effectué (voir annexe B) et permet d'obtenir la relation suivante :

$$C_s = C_{\text{éq}} + \Gamma_{\text{éq}} \frac{6\varphi}{d_{32}} \left(\frac{\varphi}{1-\varphi} \right) \cdot 10^{-3} \quad (\text{V-1})$$

Avec $\Gamma_{\text{éq}}$ le recouvrement de l'interface par le tensioactif à l'équilibre (mol.m^{-2})
 φ la fraction volumique de la phase dispersée (-)
 C_s la concentration en solution initiale (mol.L^{-1})
 $C_{\text{éq}}$ la concentration à l'équilibre (mol.L^{-1})
 d_{32} le diamètre moyen de Sauter (m)

Le recouvrement à l'équilibre est quant à lui déterminé grâce à l'isotherme d'adsorption de Langmuir selon la relation suivante :

$$\Gamma_{\text{éq}} = \frac{\Gamma_{\infty} C_{\text{éq}}}{C_{\text{éq}} + B} \quad (\text{V-2})$$

Avec Γ_{∞} le recouvrement pour une concentration infinie de tensioactif
 B une constante à déterminer

L'identification de Γ_{∞} et B a été réalisée à partir d'une identification paramétrique prenant en considération les valeurs de la tension interfaciale obtenues à différentes concentrations pour la mesure de la CMC. Le détail du calcul est présenté en annexe C.

Le calcul de la concentration C_s réelle implique également de connaître le d_{32} de l'émulsion. Or lors du choix de la concentration C_s , la valeur du d_{32} n'est pas *a priori* connue. Nous choisissons initialement de l'estimer à partir de valeurs obtenues lors d'études précédentes avec ce système. Par la suite, il est nécessaire de corriger la valeur de C_s après analyse granulométrique qui fournit la valeur réelle du d_{32} .

I.3. Matériel et méthode

Une étude préliminaire en batch a été menée en utilisant comme émulsificateur l'ultra-Turrax T25 basé sur le principe de cisaillement à l'aide d'un système de rotor-stator, à différentes concentrations en tensioactif et différentes fractions volumiques de phase dispersée.

Ensuite, il aurait été possible d'utiliser également l'Ultra-Turrax pour générer les émulsions en amont du milli-réacteur, mais cela aurait demandé une mise au point complexe

pour fonctionner en continu. En effet, cela implique de créer l'émulsion dans une cuve puis de l'entraîner à l'aide d'une pompe pour l'amener jusqu'au réacteur. Il y a donc un risque de perturber l'émulsion lors du passage dans la tête de pompe. De plus, cette configuration augmente la longueur de tube et donc le temps entre la création de l'émulsion et l'entrée du réacteur. La coalescence risque d'y être favorisée.

Nous avons donc opté pour un nouvel émulsificateur qui fonctionne en continu et qui peut être directement raccordé à l'entrée du milli-réacteur. C'est ce que nous décrivons dans ce qui suit.

I.3.1. Le pilote

Pour ces essais en continu, le pilote utilisé est le même que celui qui a servi aux caractérisations en milieu homogène présenté dans le chapitre II. Il a cependant été légèrement réadapté. En effet, le système a été modifié pour pouvoir placer un pré-émulsificateur en entrée du réacteur. De plus, l'analyse en ligne avec le Turbiscan nécessite également de modifier les raccordements pour pouvoir placer la cellule de mesure alternativement en entrée ou en sortie du réacteur SiC/Alu. Enfin, des vannes de prélèvement sont disposées également en entrée, au milieu et en sortie du SiC/Alu pour l'analyse au granulomètre hors ligne. Elles sont toutes de nature identique pour s'assurer que le prélèvement s'effectue bien de la même manière quel que soit l'endroit où il est fait.

Le schéma du pilote modifié est présenté sur la Figure V.3. Une photographie vient illustrer ce schéma sur la Figure V.4.

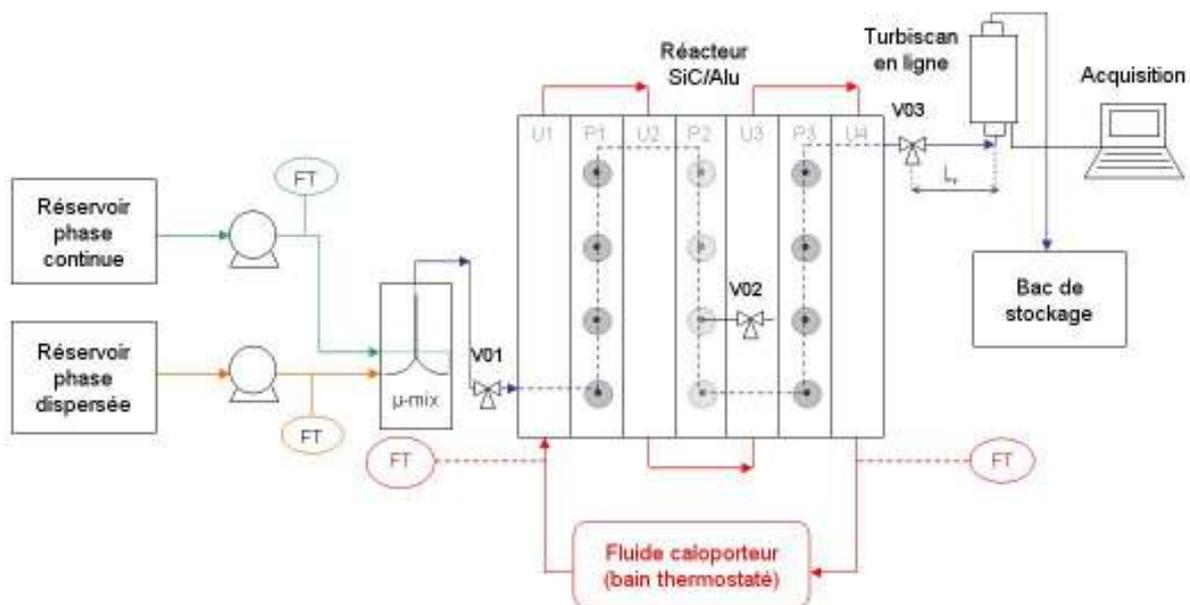


Figure V.3 : Schéma du pilote modifié pour la caractérisation liquide-liquide du réacteur SiC/Alu

Le terme « μ -mix » représente l'émulsificateur. Les vannes de prélèvement pour l'analyse granulométrique avec le Mastersizer 2000 sont nommées V0i. Le terme L_r désigne la longueur de raccordement entre le point de prélèvement en sortie du réacteur pour l'analyse effectuée au Mastersizer (vanne V03) et l'entrée de la cellule du Turbiscan.

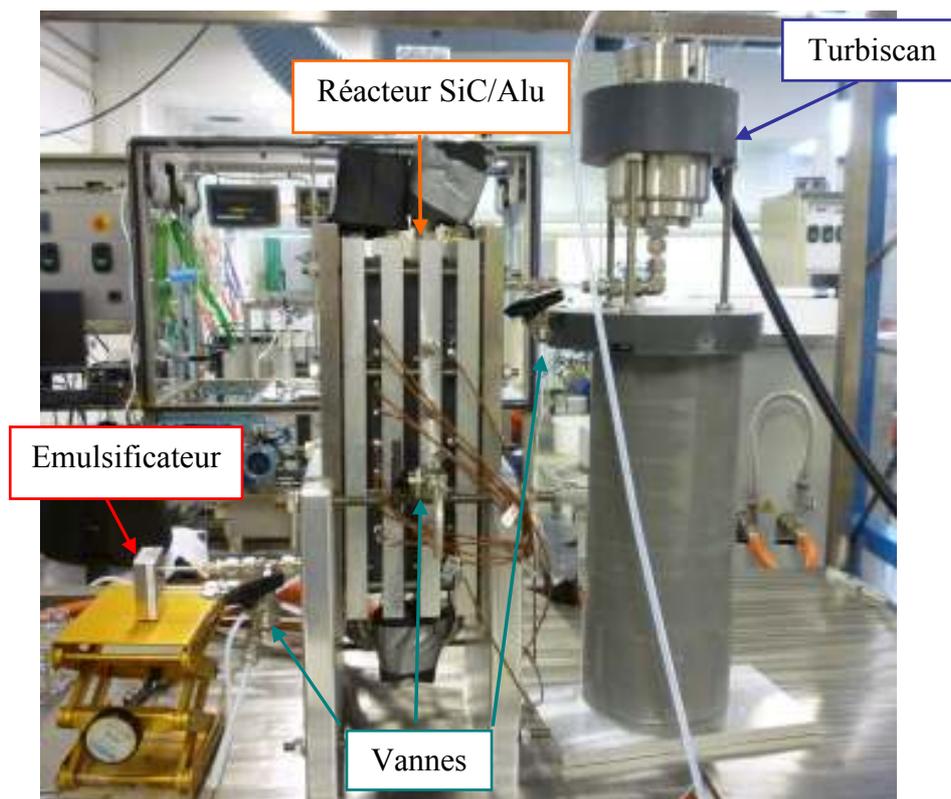


Figure V.4: Photographie du pilote pour la caractérisation liquide-liquide du réacteur SiC/Alu

Le protocole opératoire est le suivant :

- Alimentation de la phase continue au débit souhaité
- Alimentation de la phase dispersée au débit souhaité
- Stabilisation des débits
- Attente du régime permanent pendant 5 fois le temps de séjour
- Enregistrement de l'acquisition du Turbiscan pendant une minute
- Prélèvement en sortie du réacteur SiC/Alu pour l'analyse au Mastersizer 2000
- Prélèvement en entrée du réacteur SiC/Alu pour analyse au Mastersizer 2000
- Rinçage à l'eau de l'ensemble du système

I.3.2. Choix de l'émulsificateur continu

Lors de leurs travaux sur la polycondensation interfaciale en continu, Théron et Anxionnaz-Minvielle (2012) avaient utilisé, en amont du réacteur Deanhex, un mélangeur statique SMX qui nécessite de travailler à des débits élevés ($> 150 \text{ kg.h}^{-1}$). Afin de pouvoir envoyer des débits de l'ordre de 5 kg.h^{-1} au sein du Deanhex, elles ont mis au point un système de division du flux principal sortant du mélangeur statique afin que seule une portion de ce flux aille dans le réacteur et que le reste du flux soit recyclé dans le bac contenant les liquides à disperser. Ce système demande une mise au point complexe et laisse une incertitude sur la stabilité du débit envoyé dans le Deanhex. De plus, une partie de la dispersion circule plusieurs fois à travers la pompe et peut donc subir des perturbations.

Pour ces raisons, l'appareil choisi dans cette étude pour jouer le rôle d'émulsificateur n'est pas un mélangeur statique mais un micromélangeur permettant de travailler à de faibles

débites et possédant deux entrées distinctes : il s'agit du Caterpillar CPMM-V1.2-R600 de chez IMM (cf. Figure V.6). Cet appareil est différent de celui utilisé pour l'étude en microfluidique, le SIMM-V2 car ce dernier a un débit maximal de fonctionnement de $2,5 \text{ L.h}^{-1}$ seulement (cf. chapitre IV).

Le Caterpillar fait partie des micromélangeurs basés sur le principe de multilamination des flux en série ou « split and recombine ». Cela consiste en une succession de divisions et étirements d'un flux puis de recombinaisons afin de réduire l'épaisseur du flux et ainsi diminuer la longueur de diffusion moléculaire (cf. Figure V.5).

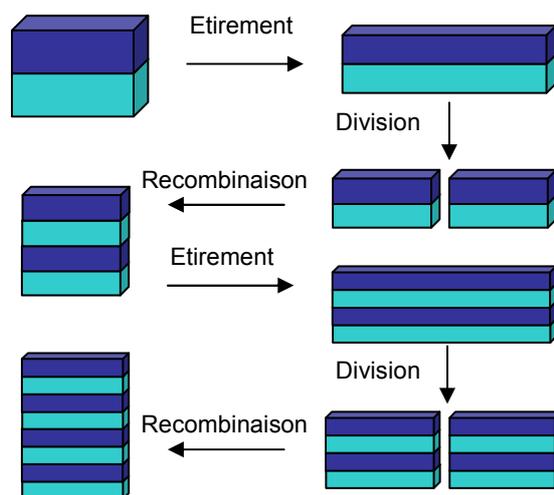


Figure V.5: Principe de multilamination en série (« split-and-recombine »)

Le Caterpillar possède deux canaux d'entrée, un pour la phase continue et l'autre pour la phase dispersée qui se rejoignent vers le canal principal microstructuré où a lieu la dispersion. Ce canal, de section carrée de dimensions $600 \times 600 \mu\text{m}$, se compose de 12 éléments de mélange répartis sur une longueur de 1,5 cm. L'ensemble des canaux internes, dont la forme évoque celle d'une ancre de bateau, est représenté sur la Figure V.6.

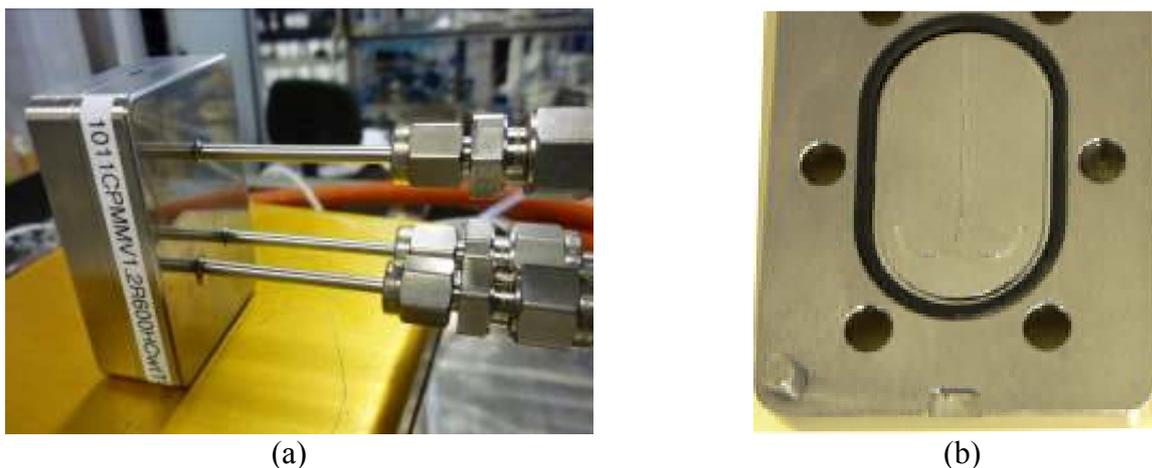


Figure V.6: Photographies de l'IMM Caterpillar R600. a : vue de l'extérieur. b : canaux internes

Enfin, les conditions de fonctionnement de ce disperseur sont détaillées ci-dessous (cf. Tableau V.1) :

Gamme de Température (°C)	Pression maximale (bars)	Gamme de débit total (L.h ⁻¹)	Temps de séjour (ms)	Volume interne (μL)
-40 - 200	100	2 - 40	2,25 - 45	25

Tableau V.1 : Caractéristiques opératoires du CPMM-V1.2-R600

I.3.3. Présentation des techniques analytiques

Comme il a été précisé en introduction de ce chapitre, deux appareils analytiques ont été utilisés pour cette étude : le Mastersizer 2000 (hors ligne) et le Turbiscan (en ligne).

I.3.3.1. Le Mastersizer 2000 de Malvern

- *Principe de la mesure*

Le Mastersizer 2000 permet de mesurer la granulométrie d'une dispersion par diffraction laser. Le principe de la mesure repose sur la détection de l'interaction entre un ensemble de particules et le faisceau laser incident par l'analyse de la tache de diffraction du faisceau (cf. Figure V.7). Ensuite, le spectre des angles de diffraction est traité grâce à des algorithmes de traitement d'images qui permettent de le convertir en distribution granulométrique.

La théorie qui sous-tend ce traitement est la théorie de Mie. Elle permet de proposer une solution des équations de Maxwell décrivant la diffusion de la lumière pour des particules sphériques. Elle part du postulat que plus la taille des particules est grosse, plus l'intensité du rayon diffusé vers l'avant est importante.

Elle s'applique lorsque le phénomène de diffusion intervient en plus de la diffraction, c'est-à-dire lorsque la dimension des particules analysées avoisine la longueur d'onde du rayon incident. Elle nécessite la connaissance de l'indice de réfraction des particules et de la phase continue ainsi que de leur indice d'absorption.

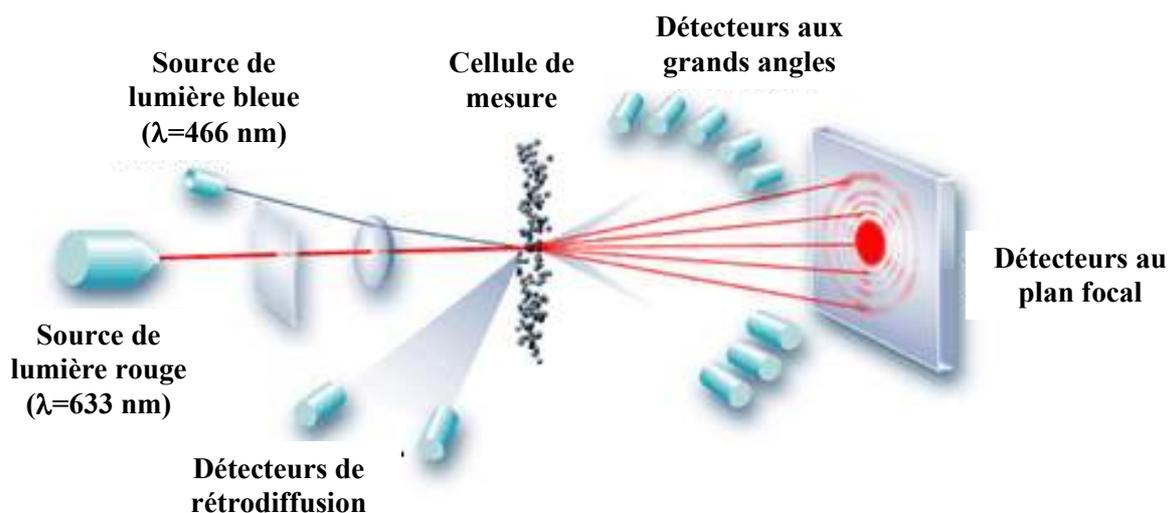


Figure V.7: Principe de mesure granulométrique par diffraction laser

- *Grandeurs mesurées*

Le granulomètre Malvern permet de caractériser la distribution de taille de gouttes (en nombre, masse ou volume) et d'en déduire tous les diamètres moyens de la distribution.

D'une manière générale, le diamètre moyen le plus couramment utilisé pour caractériser une dispersion est le diamètre de Sauter, d_{32} :

$$d_{32} = \frac{\sum_i n_i d_i^3}{\sum_i n_i d_i^2} \quad (\text{V-3})$$

avec n_i , le nombre de gouttes ayant le même diamètre d_i .

Enfin, il est intéressant de pouvoir quantifier la polydispersité d'une émulsion. La notion de nombre de SPAN a ainsi été introduite. Elle permet de mesurer l'étalement d'une distribution de taille de gouttes. Le SPAN est défini de la manière suivante :

$$SPAN = \frac{d_{90} - d_{10}}{d_{50}} \quad (\text{V-4})$$

Avec d_{90} , d_{50} et d_{10} , les diamètres de gouttes pour lesquels respectivement 90 %, 50 % et 10 % en volume de la phase dispersée ont un diamètre inférieur à leur valeur.

- *Dispositif expérimental*

Le Mastersizer 2000 peut fonctionner selon deux modes : un mode automatique et un mode manuel. Pour des émulsions relativement instables et sensibles au cisaillement, il est préférable de choisir le mode manuel et d'utiliser un système extérieur pour véhiculer l'émulsion jusqu'à la cellule.

Le système se compose d'un entonnoir directement relié à la cellule de mesure et dans lequel est versée la dispersion. Une pompe péristaltique, placée en aval de la cellule de mesure, vient aspirer la dispersion pour la faire circuler à travers la cellule. Ainsi, la dispersion n'est pas perturbée par la pompe avant d'être traversée par le laser du granulomètre. La sortie de la pompe péristaltique est dirigée vers un bac de récupération des déchets. Le schéma ci-dessous illustre le dispositif mis en place :

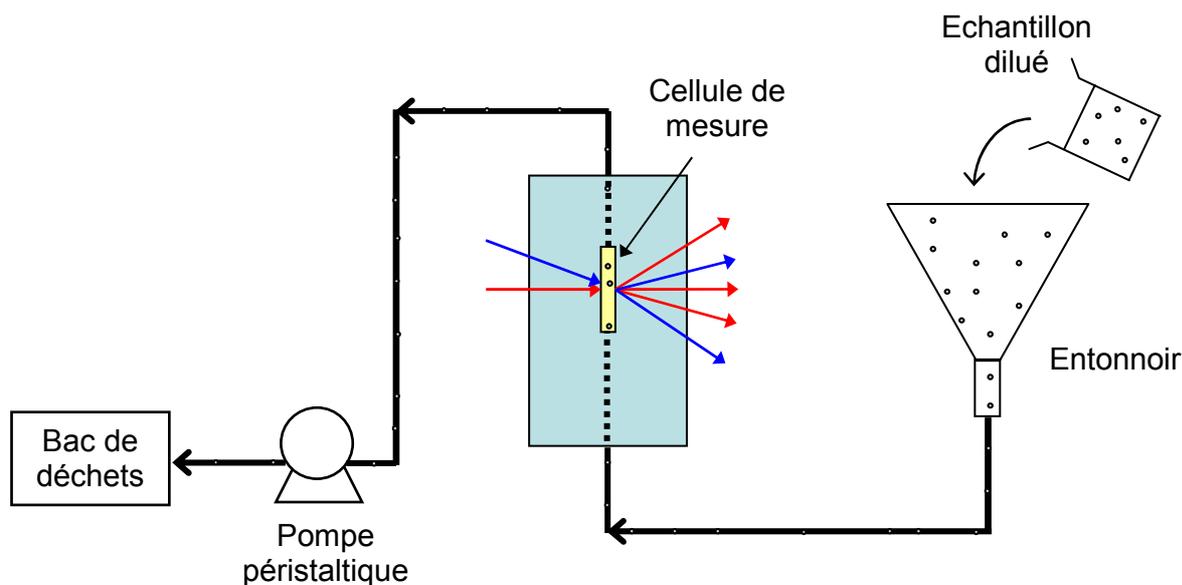


Figure V.8: Principe de mesure granulométrique par diffraction laser

L'échantillonnage pour la mesure au Mastersizer 2000 se déroule en plusieurs étapes. Un premier prélèvement est effectué au niveau de la vanne V0i du pilote qui nous intéresse (cf. Figure V.3). Il est directement dilué dans 10 mL de phase continue concentrée en tensioactif ($> 30 \cdot \text{CMC}$) afin de stabiliser l'émulsion et d'éviter qu'elle n'évolue entre le temps du prélèvement et le temps où elle est réellement analysée.

Ensuite, afin de respecter les hypothèses nécessaires à l'application de la théorie de Mie, il est impératif de diluer l'échantillon jusqu'à ce qu'il ait un aspect quasi transparent. Cette dilution est réalisée avec de l'eau distillée. L'échantillon est alors immédiatement versé dans l'entonnoir (cf. Figure V.8), encore une fois afin que l'émulsion n'ait pas le temps d'évoluer.

La pompe est alors mise en route et aspire la dispersion diluée à un débit tel que l'on n'observe pas de crémage dans l'entonnoir mais tel qu'il y ait assez de volume de liquide pour effectuer plusieurs mesures avec le laser. Pour chaque analyse d'échantillon, un cycle de dix mesures peut être effectué successivement à un intervalle de 20 secondes (le temps aux deux émissions laser, rouge et bleue, de balayer la cellule). Une fois l'analyse terminée, 9 des 10 mesures (la première étant classiquement supprimée car considérée comme une mise en régime) sont moyennées pour obtenir la distribution granulométrique finale.

I.3.3.2. Le Turbiscan

- *Principe de la mesure*

Contrairement au Mastersizer, le principe de la mesure avec le Turbiscan repose sur l'analyse de la diffusion multiple de la lumière. Un rayon laser de longueur d'onde proche de l'infrarouge (850 nm) est envoyé à travers un échantillon de particules. Les photons de ce laser subissent de multiples diffusions avant de sortir de l'échantillon et d'être analysés par deux types de détecteurs : un pour la mesure du flux de photons transmis (T) et un autre pour la mesure du flux de photons rétrodiffusés (BS) (cf. Figure V.9). Ces flux sont directement reliés à la trajectoire moyenne des photons dans la dispersion, λ pour la transmission et λ^* pour la rétrodiffusion, par les relations suivantes :

$$BS \approx \left(\frac{1}{\lambda^*} \right)^2 \text{ et } T \approx \exp\left(-\frac{r}{\lambda}\right) \quad (\text{V-5})$$

Avec r le rayon de la cellule de mesure.

Dans le cas d'un échantillon de dispersion concentrée, c'est le flux de rétrodiffusion qui importe. Nous nous intéresserons donc qu'à la lumière rétrodiffusée.

Il est possible de relier la longueur moyenne de photon λ^* au diamètre moyen de la dispersion grâce à la relation suivante :

$$\lambda^* = \left[\frac{2d}{3\varphi(1-g)Q_s} \right] \quad (\text{V-6})$$

Avec d qui représente le diamètre moyen de Sauter (m),

φ , la fraction volumique de la phase dispersée (% vol)

g , le facteur d'asymétrie optique qui caractérise la diffusion anisotrope de la lumière (-)

Q_s , le facteur d'efficacité de diffusion (-).

Le diamètre moyen d_{32} peut donc être calculé à partir du flux de rétrodiffusion BS. Par contre, d'après la formule précédente, BS dépend également de la fraction volumique de la phase dispersée. Il est donc nécessaire de fournir sa valeur au Turbiscan pour qu'il puisse calculer le d_{32} .

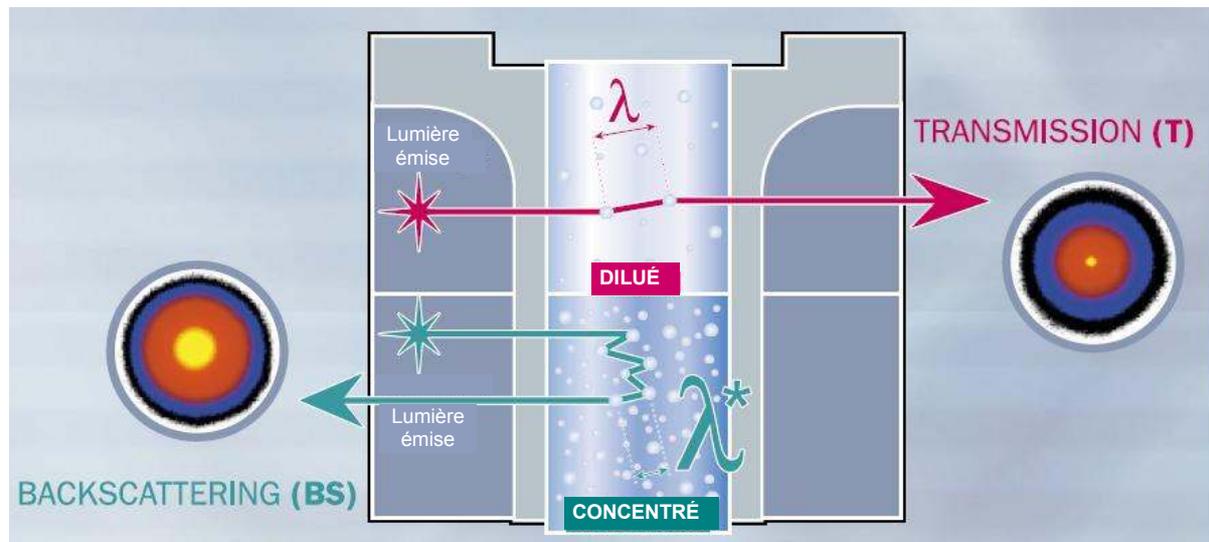


Figure V.9: Principe de diffraction multiple de la lumière

- *Précaution pour le dispositif expérimental*

Le positionnement de la cellule du Turbiscan en ligne a été montré dans la partie description du pilote pour la caractérisation liquide-liquide (Figure V.3). Le flux de la dispersion liquide-liquide sortant du réacteur circule dans une canalisation raccordée à la cellule en ligne du Turbiscan, cellule qu'il vient traverser de bas en haut. Une source de lumière infrarouge envoie un rayon laser qui vient balayer le flux. Le signal reçu par les détecteurs est converti par un transmetteur propre au Turbiscan puis est envoyé vers un logiciel d'acquisition des données. Un enregistrement de la mesure est effectué toutes les 0,5

secondes. Grâce à ce logiciel, il est possible de suivre en ligne l'évolution des flux de lumière rétrodiffusée et transmise. Il permet également de détecter des dérives ou des perturbations des flux.

L'installation du Turbiscan a nécessité d'observer un certain nombre de précautions afin d'avoir une mesure de flux représentative du flux de sortie du réacteur SiC/Alu et également de pouvoir comparer les deux techniques analytiques entre elles. Tout d'abord, il a fallu réduire le plus possible la distance L_r (définie sur le schéma du pilote, Figure V.3) entre le point d'analyse pour le Mastersizer et la cellule de mesure du Turbiscan de façon à éviter tout risque d'évolution de l'émulsion entre les deux points d'analyse. De même, la présence d'obstacles (tels que des coudes, des rétrécissements, etc.) est évitée pour ne pas perturber l'émulsion. Enfin, le diamètre de la canalisation est pris le plus faible possible (4 mm interne) afin que la vitesse de la dispersion n'y soit pas trop réduite, ce qui pourrait conduire à des phénomènes de crémage.

Finalement, les caractéristiques des deux techniques analytiques peuvent être résumées dans le tableau ci-dessous (Tableau V.2).

Caractéristiques	Mastersizer 2000 (Malvern)	Turbiscan (Formulation)
Mode d'analyse	Hors ligne	En ligne
Principe de mesure	Diffraction laser	Diffusion de la lumière multiple (transmission et rétrodiffusion)
Source de lumière	Lasers bleu et rouge	LED infrarouge
Paramètres mesurés	d_{moyens} , distribution de taille de goutte	d_{32} ou φ
Concentration de la dispersion	Très diluée, transparente	0 à 60 % volumique
Tailles des gouttes	0,02 μm à 2 mm	0,1 μm à 5 mm
Avantages	Accès à la granulométrie complète	Simplicité et rapidité du fait du caractère « en ligne », dilution non nécessaire
Inconvénients	Echantillonnage, dilution préalable nécessaire, temps d'analyse long	Pas de distribution de tailles de goutte, débit dans la cellule 50 et 400 $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$, connaissance exacte de la fraction volumique φ

Tableau V.2 : Comparaison des deux techniques analytiques (Mastersizer et Turbiscan)

I.4. Emulsification en continu avec le réacteur SiC/Alu seul

Il a été précisé en introduction de ce chapitre, que cette première étape a pour but d'observer les performances du réacteur SiC/Alu à générer lui même une émulsion et à la maintenir.

Nous nous sommes d'abord placés dans des conditions de dispersion stable, c'est-à-dire défavorables à la coalescence. Les conditions expérimentales sont les suivantes :

$$[\text{Tween 80}] = 4,27 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}, Q_{\text{total}} = 3,5 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}, \varphi = 20 \% \text{ et } 40\%$$

Ces conditions ont déjà été utilisées au cours d'essais en batch avec un agitateur de type rotor-stator, lors de l'étude d'inversion de phase citée en début de chapitre. Les essais ont permis de valider la stabilité de l'émulsion pendant plusieurs minutes. Le tableau ci-dessous (Tableau V.3) montre les valeurs du d_{32} obtenues en batch avec le Mastersizer 2000 pour une concentration en Tween égale à $9,74 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. On constate que le d_{32} n'évolue absolument pas avec le temps, le système est donc stable. Cela laisse présager qu'avec une concentration en Tween 80 choisie égale à $4,27 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, le système sera d'autant moins susceptible de coalescer.

$\varphi=20 \%$	Temps d'analyse (min)	3	12	21
	d_{32} (μm)	6	6	6
$\varphi=40 \%$	Temps d'analyse (min)	5	17	32
	d_{32} (μm)	5	5	5

Tableau V.3 : Validation de la stabilité de la dispersion pour $[\text{Tween } 80]=9,74 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

Lors du premier essai d'émulsification avec le réacteur SiC/Alu dans les conditions citées ci-dessus, nous pouvons déjà observer visuellement en sortie de réacteur que l'émulsion n'est pas homogène en taille et contient des gouttes à l'échelle millimétrique. Cette observation est confirmée par les distributions de tailles de gouttes (DTG) données par l'analyse granulométrique réalisée avec le Mastersizer. Les distributions obtenues pour l'essai à 20 % en phase dispersée sont présentées sur la Figure V.10.

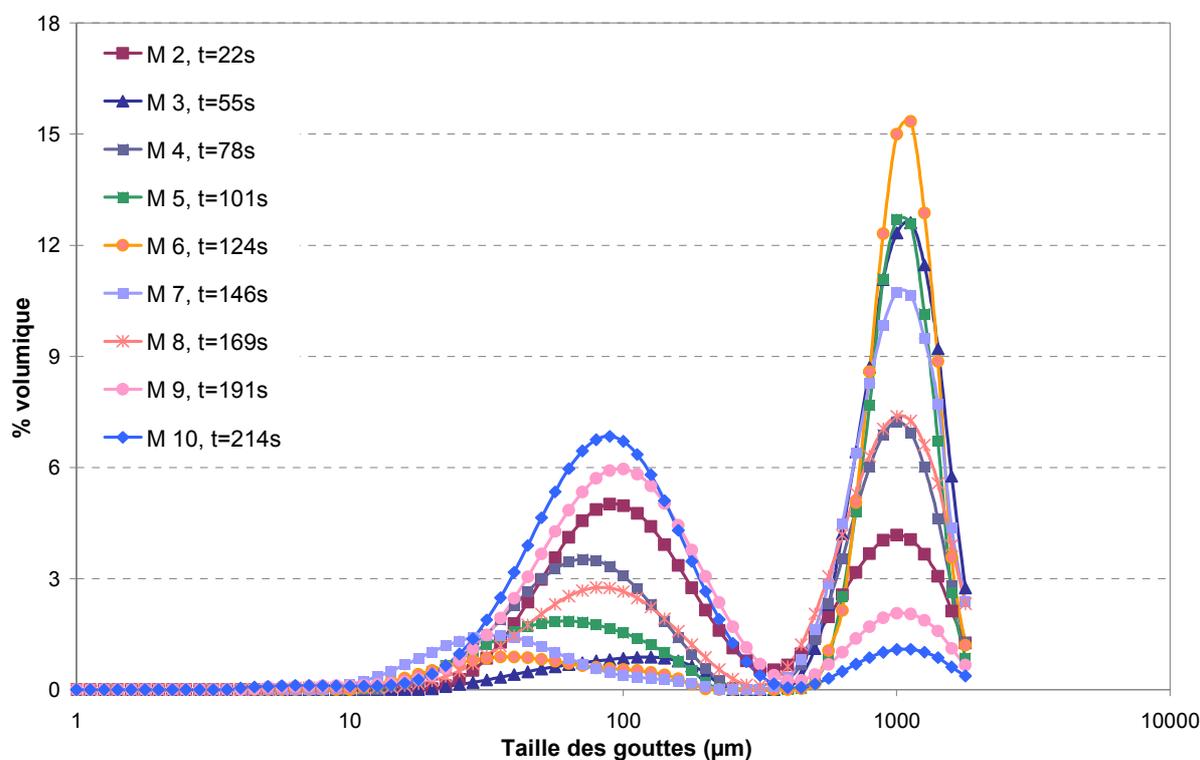


Figure V.10 : Distribution de tailles de gouttes pour une émulsion générée par le réacteur SiC/Alu seul,

$$[\text{Tween 80}] = 4,27 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}, Q_{\text{total}} = 3,5 \text{ kg.h}^{-1}, \varphi = 20 \%$$

Nous pouvons en premier lieu observer le caractère bimodal de l'émulsion avec 2 pics autour de 100 et 1000 μm . En outre, les 10 mesures successives donnent des courbes de DTG assez différentes et qui n'évoluent pas de manière logique mais plutôt aléatoirement avec le temps (sur une plage de mesure d'une durée de 2 minutes environ). Il ne serait pas correct de dégager une moyenne de ces essais. Cela témoigne du caractère non homogène de l'émulsion et le calcul du d_{32} n'est pas pertinent dans ces conditions.

Il semble donc que, dans les régimes hydrodynamiques choisis, les conditions d'injection des phases dans le réacteur SiC/Alu ne fournissent pas assez d'énergie pour générer une émulsion fine et analysable. Pour la suite des essais, nous travaillerons en permanence avec l'émulsificateur Caterpillar en amont du réacteur.

I.5. Utilisation d'un pré-émulsificateur

I.5.1. Mise au point et comparaison des deux méthodes analytiques

Afin de mettre au point et comparer les différentes méthodes analytiques, nous nous sommes d'abord placés dans le cas d'un système stable grâce à des concentrations élevées en Tween 80 ($> 25 \cdot \text{CMC}$). Cela permet de lever tout doute quant à l'évolution de l'échantillon avant son analyse au granulomètre.

La Figure V.11 compare des résultats en terme de diamètres de Sauter d_{32} obtenus pour chacune des analyses.

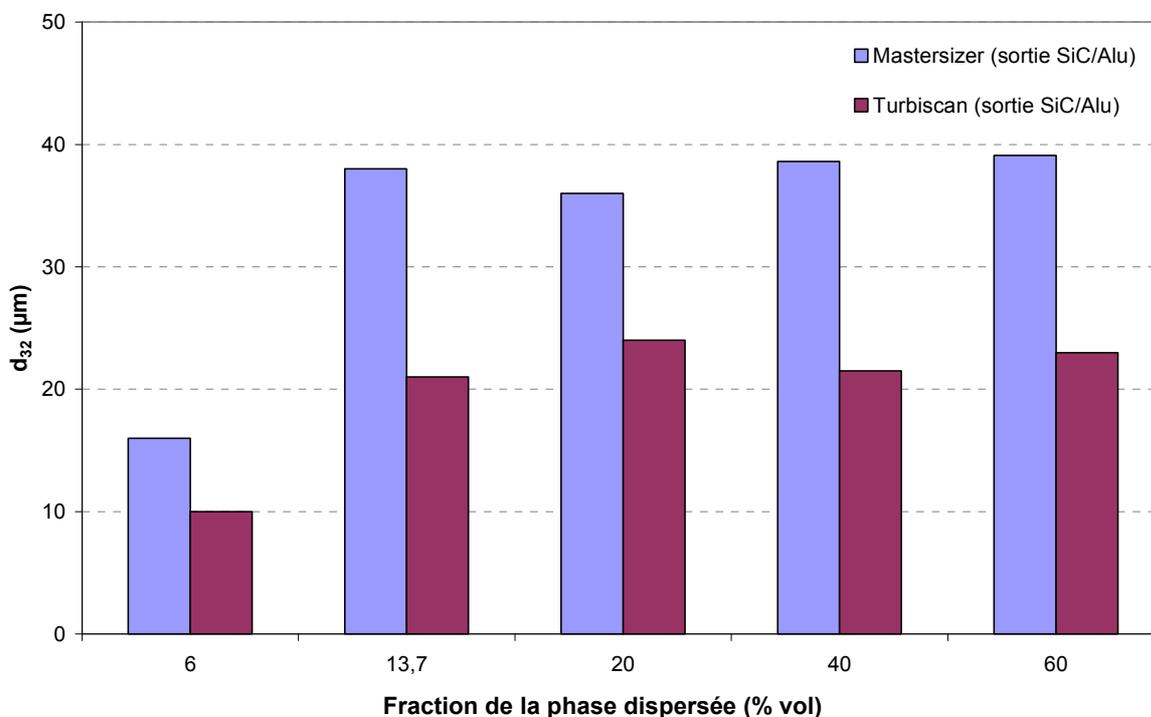


Figure V.11 : Comparaison des d_{32} obtenus en sortie du SiC/Alu par les deux types d'analyses pour une concentration en Tween 80 de $1,23 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et un débit total de $3,5 \text{ kg.h}^{-1}$

Contrairement aux résultats obtenus dans des études précédentes (Lobry, 2012), les deux résultats analytiques s'avèrent différents pour chacun de nos essais. Quel que soit le pourcentage volumique de la phase dispersée, le Turbiscan donne un d_{32} moyen plus faible que le Mastersizer avec un écart relatif compris entre 33 et 45 %. Etant donné les conditions expérimentales peu favorables à la coalescence, nous pouvons supposer qu'il n'y a pas eu évolution du d_{32} entre la stabilisation des prélèvements et leur analyse au Malvern. En outre, un essai a été réalisé dans des conditions identiques en concentration de tensioactif ($[Tween\ 80]=1,23.10^{-3}\text{ mol.L}^{-1}$), pour un débit total de 5 kg.h^{-1} et une fraction ϕ de 4,5 % et prélevé en entrée du SiC/Alu puis analysé deux fois à deux temps différents (t_0 et $t_0+10\text{ min}$). Les diamètres obtenus sont identiques (cf. Tableau V.4), ce qui prouve bien que la stabilisation des échantillons par de la phase continue concentrée en tensioactif est efficace. Cela vient conforter les résultats donnés par le granulomètre Malvern. Cependant, il n'est pas possible de savoir si l'émulsion a eu le temps d'évoluer rapidement entre le moment du prélèvement (ouverture de la vanne) et l'étape de stabilisation. Si l'échantillonnage est constamment fait de manière reproductible, nous pouvons considérer que l'analyse au granulomètre Malvern est fiable.

Nom de l'essai	d_{32} à $t=2\text{ min}$	d_{32} à $t=10\text{ min}$
CFL_20b	11	10

Tableau V.4 : Démonstration de la stabilité d'un échantillon dans les conditions de concentration en Tween 80 égale à $1,23.10^{-3}\text{ mol.L}^{-1}$, $\phi=4,5\%$

Nous émettons alors un doute quant aux mesures effectuées avec le Turbiscan, et ce pour plusieurs raisons.

Tout d'abord, la cellule en ligne de celui-ci est adaptée pour travailler avec des forts débits ($> 50\text{ kg.h}^{-1}$). Nous nous situons donc loin de ces conditions nominales. Néanmoins, sachant que Lobry (Lobry, 2012) avait réussi à opérer à des débits inférieurs à 10 kg.h^{-1} , il était alors tentant d'envisager des débits encore plus faibles. Rappelons que la cellule a un diamètre interne de 10 mm contre un diamètre de 2 mm pour les canaux du milli réacteur et de 4 mm pour la canalisation qui arrive en entrée du Turbiscan. Lors de son entrée dans la cellule, le fluide va donc être soumis à un élargissement, la vitesse des particules va diminuer, ce qui peut entraîner une déstabilisation de l'émulsion. Cependant, cette déstabilisation devrait logiquement aller dans le sens d'une augmentation de la taille de goutte, ce qui n'est finalement pas le cas (taille mesurée systématiquement inférieure avec le Turbiscan).

Par ailleurs, une autre source d'erreur pourrait provenir du fait que la fraction volumique de la phase dispersée, ϕ , doit être fournie au Turbiscan pour pouvoir calculer le d_{32} . Or une petite erreur sur cette fraction peut jouer de manière significative sur le calcul du d_{32} par le Turbiscan. Nous avons essayé de quantifier l'écart que cela pouvait induire. A titre d'exemple, nous avons retraité au Turbiscan les résultats d'un essai (CFL17a) dont les conditions et résultats sont rappelés ci-dessous :

$$[Tween\ 80]=1,23.10^{-3}\text{ mol.L}^{-1}, Q_{\text{total}}=5\text{ kg.h}^{-1}, \phi=6\%$$

Analyses	Malvern	Turbiscan
d_{32} (μm)	16	10

Tableau V.5 : Diamètre moyen de l'essai CFLL17a obtenu pour les deux types d'analyse

Si maintenant, l'on inverse la démarche de calcul du Turbiscan, c'est-à-dire qu'on lui impose un d_{32} égal à celui obtenu par le Malvern (16 μm) et qu'on lui demande de calculer la fraction volumique correspondante, on obtient alors une fraction de 9 % (contre 6 % en réalité). Dans ce calcul, l'écart des fractions n'est pas si important que cela. Mais, dans tous les cas, il est important d'avoir la connaissance la plus exacte possible de cette fraction. Si une dérive sur les débits se produit, alors cela pourrait expliquer l'écart des d_{32} entre les analyses. Cependant, de manière encore inexplicée, il est peu probable que l'écart important relevé aux grandes valeurs de d_{32} ($> 30 \mu\text{m}$) puisse être imputé à une seule erreur sur la fraction volumique, découlant d'une instabilité sur les débits.

En conclusion, bien que très avantageux pour sa fonctionnalité en ligne et donc sa simplicité de mise en œuvre, le Turbiscan donne des résultats pour lesquels nous avons des doutes certains et ne sera donc pas exploité dans la suite de l'étude. Les analyses seront exclusivement réalisées avec le Malvern.

I.5.2. Effet de la concentration en Tween 80

Plusieurs concentrations en Tween 80 ont été testées de manière décroissante jusqu'à 20 fois en dessous de la CMC. L'objectif est de voir si le réacteur est capable de maintenir l'émulsion quelle que soit la concentration en tensioactif ou bien s'il y a existence d'une concentration limite en-dessous de laquelle l'émulsion est trop instable pour être conservée. Les conditions opératoires des différents essais sont répertoriées dans le Tableau V.6. La ligne en pointillée délimite les essais réalisés en-dessous de la CMC de ceux réalisés au-dessus.

Nom de l'essai	Concentration en Tween 80 initiale (mol.L^{-1})	Débit total (kg.h^{-1})	Temps de séjour dans le Caterpillar (s)	Temps de séjour dans le SiC/Alu (s)
CFLL_47	0	5,04	$16,8.10^{-3}$	21
CFLL_27	$1,23.10^{-5}$	5,04	$16,8.10^{-3}$	21
CFLL_31	$2,43.10^{-5}$	5,05	$16,8.10^{-3}$	21
CFLL_37	$8,40.10^{-5}$	5,03	$16,9.10^{-3}$	21
CFLL_39	$3,20.10^{-4}$	5,08	$16,7.10^{-3}$	21
CFLL_22	$1,23.10^{-3}$	5,05	$16,8.10^{-3}$	21

Tableau V.6: Conditions opératoires pour l'étude de l'effet de la concentration en Tween 80, $\phi=20$ %

Comme il a été expliqué dans la partie I.1 de ce chapitre, la concentration à l'équilibre diffère de la concentration initiale après adsorption des molécules de tensioactif. La concentration réelle à l'équilibre a été recalculée à partir des diamètres moyens d_{32} obtenus en sortie du Caterpillar. Cependant, d'après l'isotherme de Langmuir obtenu lors de l'étude d'inversion de phase citée plus haut, l'écart de concentration calculé entre C_s et C_{eq} n'entraîne

pas un écart significatif de tension interfaciale. Cela ne doit donc pas interférer sur la granulométrie de l'émulsion. Les résultats en termes de diamètre moyen sont présentés dans le Tableau V.7.

Nom de l'essai	Concentration en Tween 80 initiale (mol.L ⁻¹)	Concentration en Tween 80 à l'équilibre (mol.L ⁻¹)	d ₃₂	
			Entrée du SiC/Alu (µm)	Sortie du SiC/Alu (µm)
CFL_47	0	0	62	150
CFL_27	1,23.10 ⁻⁵	7,86.10 ⁻⁶	48	99
CFL_31	2,43.10 ⁻⁵	1,91.10 ⁻⁵	41	69
CFL_37	8,40.10 ⁻⁵	7,75.10 ⁻⁵	33	39
CFL_39	3,20.10 ⁻⁴	3,10.10 ⁻⁴	22	23
CFL_22	1,23.10 ⁻³	1,21.10 ⁻³	12	11

Tableau V.7: Résultats expérimentaux pour l'étude de l'effet de la concentration en Tween 80, φ=20 %

De manière cohérente, plus le tensioactif est concentré, plus le diamètre moyen diminue, que ce soit en entrée ou en sortie du réacteur. Les différentes concentrations choisies pour l'étude présentent un écart suffisamment important pour observer une différence de tension interfaciale entre les deux phases de chaque essai. Ainsi, plus la quantité de tensioactif imposée est importante, plus la tension interfaciale entre les deux phases va diminuer et plus la rupture sera favorisée par rapport à la coalescence.

Nous observons une augmentation significative du d₃₂ entre l'entrée et la sortie du milli-réacteur pour les faibles concentrations.

En revanche, en admettant une incertitude expérimentale de 5 % environ, nous pouvons considérer qu'à partir de la concentration de 3,2.10⁻⁴ mol.L⁻¹, le diamètre moyen d₃₂ est conservé.

Ces résultats sont regroupés sous forme graphique sur la Figure V.12 afin d'illustrer l'évolution du diamètre moyen.

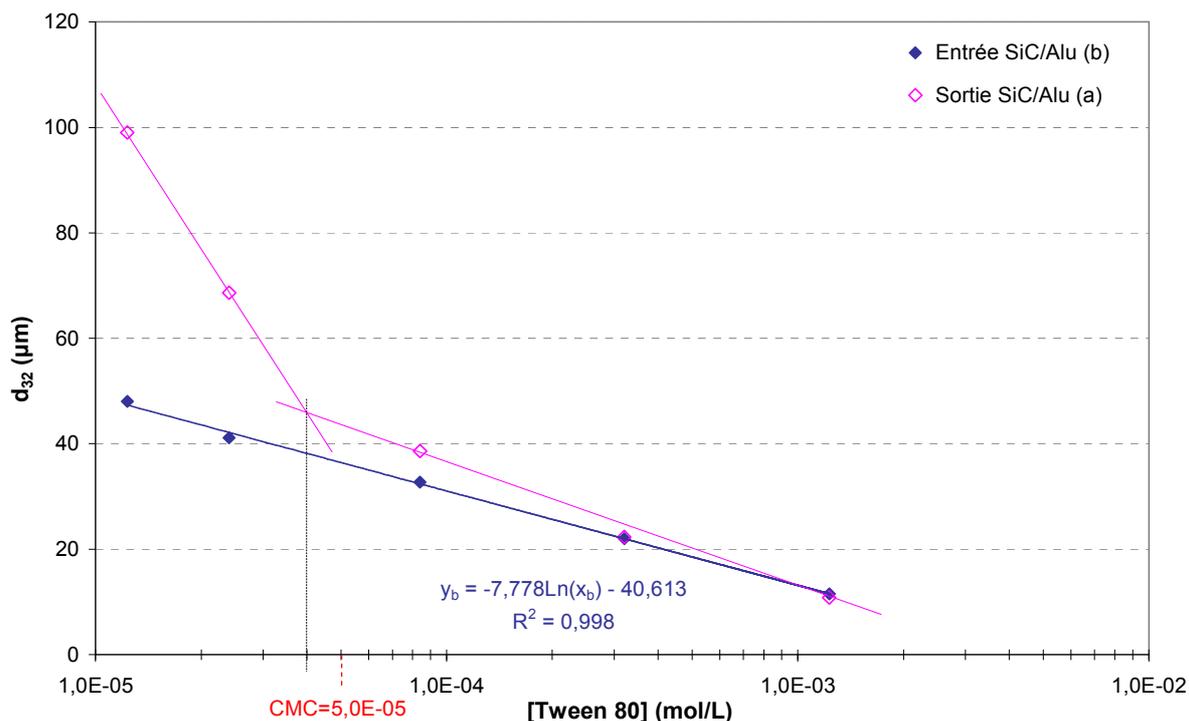


Figure V.12: Influence de la concentration en Tween 80 sur l'évolution du d_{32} en entrée et sortie du réacteur SiC/Alu, $\phi=20\%$

En traçant le graphe sur une échelle logarithmique en abscisse, nous pouvons distinguer deux zones : une zone d'instabilité de l'émulsion et une zone où le d_{32} est conservé. Il est intéressant de noter que le changement de zone a lieu pour une concentration proche de la CMC (estimée à $5,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$). De plus, en sortie du Caterpillar, le d_{32} diminue de manière linéaire en fonction du log de la concentration en CMC.

Rappelons que l'objectif est de montrer que le réacteur SiC/Alu est capable de conserver une émulsion stable. Au vu de ces premiers résultats, il semblerait que le réacteur ne puisse pas conserver les émulsions contenant des concentrations faibles en tensioactifs (\leq CMC).

Les distributions de taille de goutte (DTG) viennent confirmer ces premières conclusions. Sur la Figure V.13 sont présentées les DTG en entrée et sortie du milli-réacteur pour une concentration choisie dans chacune des deux zones citées au dessus.

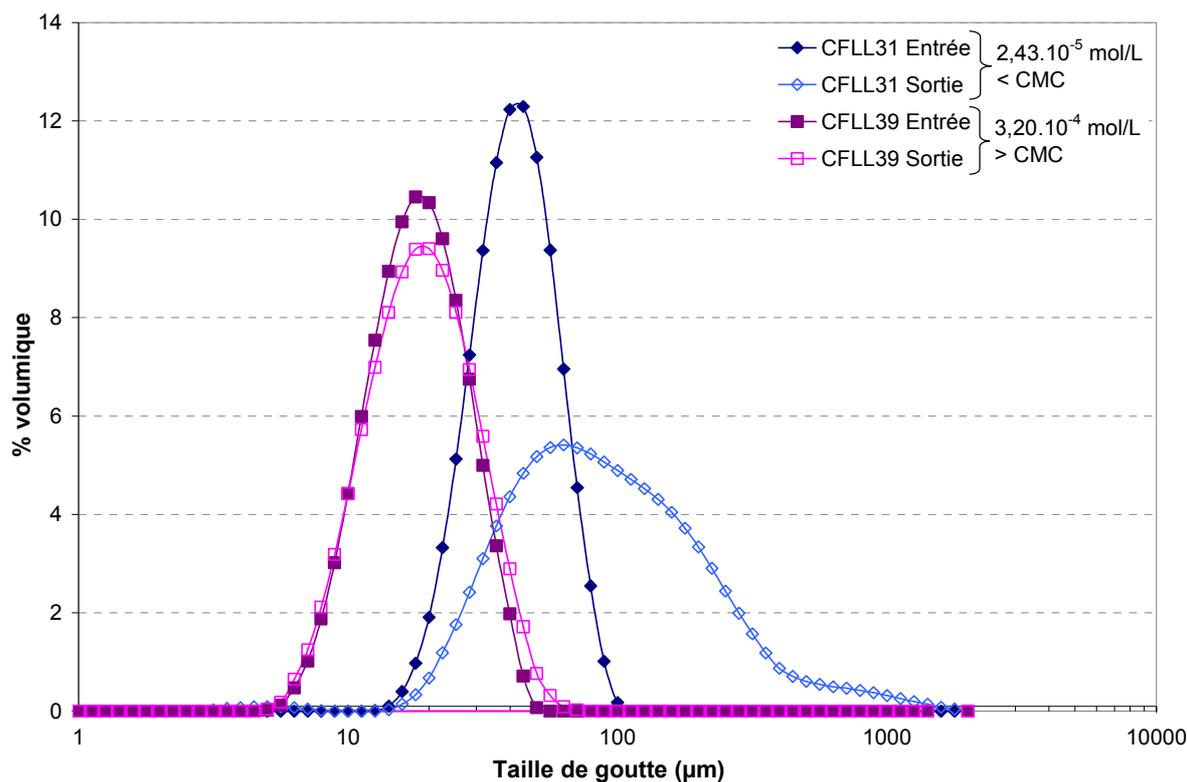


Figure V.13: Evolution de la distribution de taille de goutte entre l'entrée et la sortie du réacteur SiC en fonction de la concentration en Tween 80

Pour l'essai à une concentration inférieure à la CMC, la distribution est fortement modifiée entre l'entrée et la sortie. Elle s'est élargie et est décalée vers les plus grosses tailles, ce qui témoigne de phénomènes de coalescence.

En revanche, pour une concentration en tensioactif élevée, la distribution n'est que très peu modifiée, seul un léger élargissement est observable.

En conclusion, les performances du milli-réacteur SiC/Alu pour conserver la granulométrie des émulsions ont été démontrées mais uniquement pour des concentrations supérieures à la concentration micellaire critique. En revanche, lorsque l'on se situe à des concentrations inférieures à cette CMC, la dispersion est plus difficilement maintenue.

Les essais présentés sont réalisés à 20 % volumique de phase dispersée. La fraction volumique de cette dernière va maintenant être étudiée afin d'observer l'existence d'une éventuelle fraction en-dessous de laquelle l'émulsion est maintenue même à faible concentration en tensioactif.

I.5.3. Influence de la fraction volumique de la phase dispersée, φ

La fraction volumique de la phase dispersée est imposée par le ratio des débits des deux phases. En conservant un débit total autour de 5 kg/h, le pourcentage de phase dispersée a été balayé dans un intervalle compris entre 6 et 40 % pour deux concentrations de Tween 80 (inférieure et supérieure à la CMC). Le Tableau V.8 regroupe les conditions opératoires des différents essais.

Nom de l'essai	Fraction de la phase dispersée (% vol)	Concentration en Tween 80 initiale (mol.L ⁻¹)	Débit total (kg.h ⁻¹)	Temps de séjour dans le Caterpillar (ms)	Temps de séjour dans le SiC/Alu (s)
CFLL_21	4,3	1,23.10 ⁻³	4,82	17,6	22
CFLL_25	6,6	1,23.10 ⁻³	4,92	17,3	21
CFLL_26	14,4	1,23.10 ⁻³	5,28	16,1	20
CFLL_22	20	1,23.10 ⁻³	4,99	17,0	21
CFLL_24	30	1,23.10 ⁻³	4,96	17,1	21
CFLL_23	40	1,23.10 ⁻³	4,97	17,1	21
CFLL_29	6,3	2,04.10 ⁻⁵	4,62	18,4	23
CFLL_30	14,4	2,21.10 ⁻⁵	4,86	17,5	22
CFLL_31	20	2,43.10 ⁻⁵	5,05	16,8	21
CFLL_32	30	3,09.10 ⁻⁵	5,04	16,8	21

Tableau V.8 : Conditions expérimentales pour l'étude sur l'effet de la fraction volumique de la phase dispersée

Le débit total n'a pas toujours pu être rigoureusement maintenu à 5 kg/h mais l'écart reste raisonnable et on peut supposer que cela n'influe pas sur les tendances. Les diamètres moyens obtenus pour chaque essai sont présentés dans le Tableau V.9. Afin d'avoir une concentration à l'équilibre réelle peu différente entre chaque essai, les concentrations initiales en Tween 80 choisies sont légèrement différentes entre chaque essai.

Nom de l'essai	Fraction de la phase dispersée (% vol)	Concentration en Tween 80 initiale (mol.L ⁻¹)	Concentration en Tween 80 à l'équilibre (mol.L ⁻¹)	d ₃₂	
				Entrée du SiC/Alu (µm)	Sortie du SiC/Alu (µm)
CFLL_21	4,3	1,23.10 ⁻³	1,23.10 ⁻³	10	9
CFLL_25	6,6	1,23.10 ⁻³	1,23.10 ⁻³	-	10
CFLL_26	14,4	1,23.10 ⁻³	1,22.10 ⁻³	-	10
CFLL_22	20	1,23.10 ⁻³	1,21.10 ⁻³	12	11
CFLL_24	30	1,23.10 ⁻³	1,19.10 ⁻³	13	13
CFLL_23	40	1,23.10 ⁻³	1,15.10 ⁻³	14	14
CFLL_29	6,3	2,04.10 ⁻⁵	1,90.10 ⁻⁵	13	24
CFLL_30	14,4	2,21.10 ⁻⁵	1,80.10 ⁻⁵	25	53
CFLL_31	20	2,43.10 ⁻⁵	1,92.10 ⁻⁵	42	73
CFLL_32	30	3,09.10 ⁻⁵	2,11.10 ⁻⁵	56	93

Tableau V.9: Influence de la fraction volumique de la phase dispersée sur le d₃₂

Pour des raisons techniques, l'entrée du réacteur à 6,6 et 14,4 % pour une concentration de Tween à 1,23.10⁻³ mol.L⁻¹ n'a pas pu être analysée. En revanche la sortie du réacteur est connue pour ces points, ce qui aide à dégager une tendance pour le d₃₂ en sortie du SiC/Alu. La concentration à l'équilibre recalculée pour chaque essai diffère légèrement pour les essais à faible concentration en Tween 80. Encore une fois, on peut supposer que cela n'a pas d'impact significatif sur la génération de l'émulsion et que l'étude de la fraction volumique se fait à concentration en Tween 80 constante. Le graphique sur la Figure V.14 montre l'effet de la fraction volumique de la phase dispersée sur le d₃₂ et l'impact entre la sortie et l'entrée du SiC/Alu.

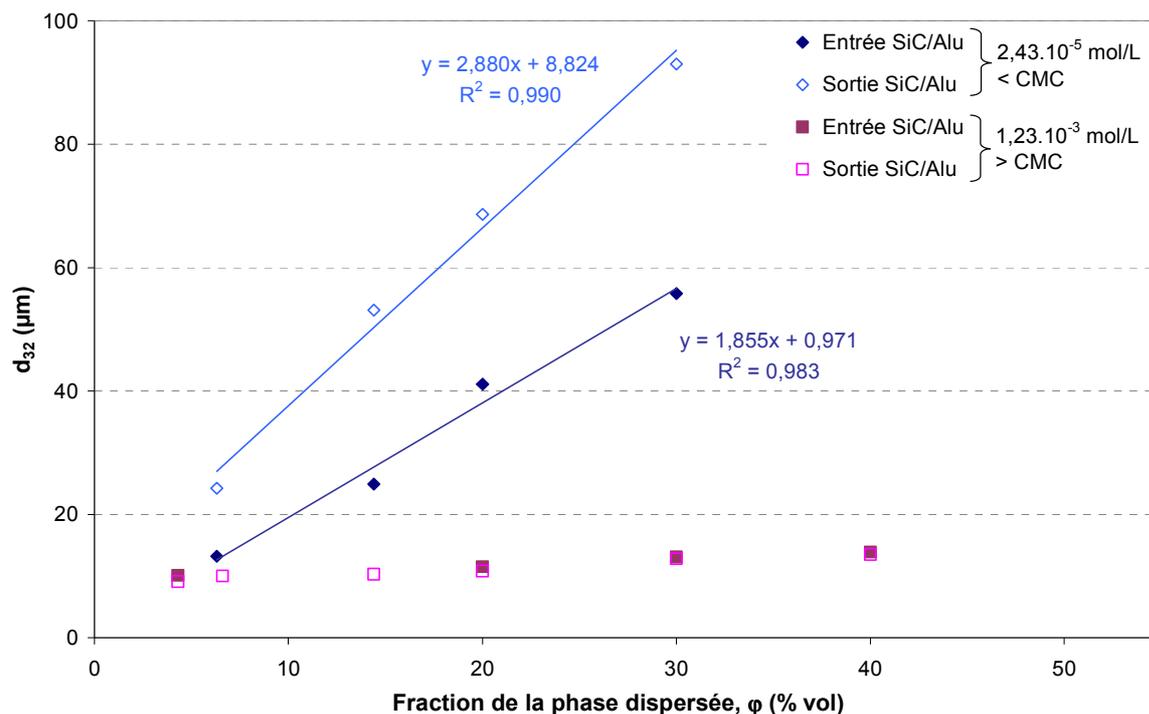


Figure V.14: Effet de la fraction volumique de la phase dispersée sur le d_{32} et sur la stabilité de l'émulsion

L'effet de la fraction en phase dispersée sur l'évolution du d_{32} et de la granulométrie n'est pas la même selon la concentration en Tween 80.

Pour une concentration faible en tensioactif, la fraction de la phase dispersée a une influence très forte sur le d_{32} . Celui-ci augmente fortement avec ϕ de manière linéaire que ce soit en entrée ou en sortie du réacteur. En effet, plus le système est concentré, plus les gouttelettes auront des probabilités de se rencontrer et de coalescer. Même dans des conditions peu favorables à la coalescence (faible fraction volumique), le diamètre moyen n'est pas conservé entre l'entrée et la sortie du SiC/Alu. L'émulsion générée avec cette concentration en Tween 80 est très instable et l'hydrodynamique du réacteur ne permet pas de combattre les phénomènes de coalescence pour maintenir l'émulsion.

En revanche, pour une forte concentration en tensioactif, le diamètre moyen est conservé entre l'entrée et la sortie du réacteur quelle que soit la fraction volumique. De plus, on note que cette fraction n'a que très peu d'influence sur le d_{32} .

Les distributions granulométriques des essais à la concentration inférieure à la CMC, sont présentées sur la Figure V.15 et confirment les tendances précédentes.

En entrée du réacteur, plus la fraction volumique est importante, plus la distribution est décalée vers les grandes tailles de gouttes. Curieusement, plus la fraction est grande, plus les distributions sont resserrées. Lorsque la fraction de la phase dispersée augmente, la viscosité du milieu est plus importante et entraîne un cisaillement dans le micromélangeur plus homogène. Cela peut expliquer le resserrement des DTG aux plus fortes fractions volumiques en entrée du SiC/Alu.

En revanche, en sortie du SiC/Alu, cette tendance s'inverse : plus la fraction volumique de la phase dispersée augmente, plus la distribution se retrouve élargie. Cela souligne une nouvelle fois la difficulté du réacteur à maintenir l'émulsion. Il est même

possible d'observer la coalescence avec apparition d'un second pic vers 100 μm qui grossit au fur et à mesure de l'augmentation de la fraction, jusqu'à ne former qu'un seul pic large. Cela s'explique par le fait que plus la fraction volumique de la phase dispersée est grande, plus la fréquence de collision des gouttes de phase dispersée est grande également.

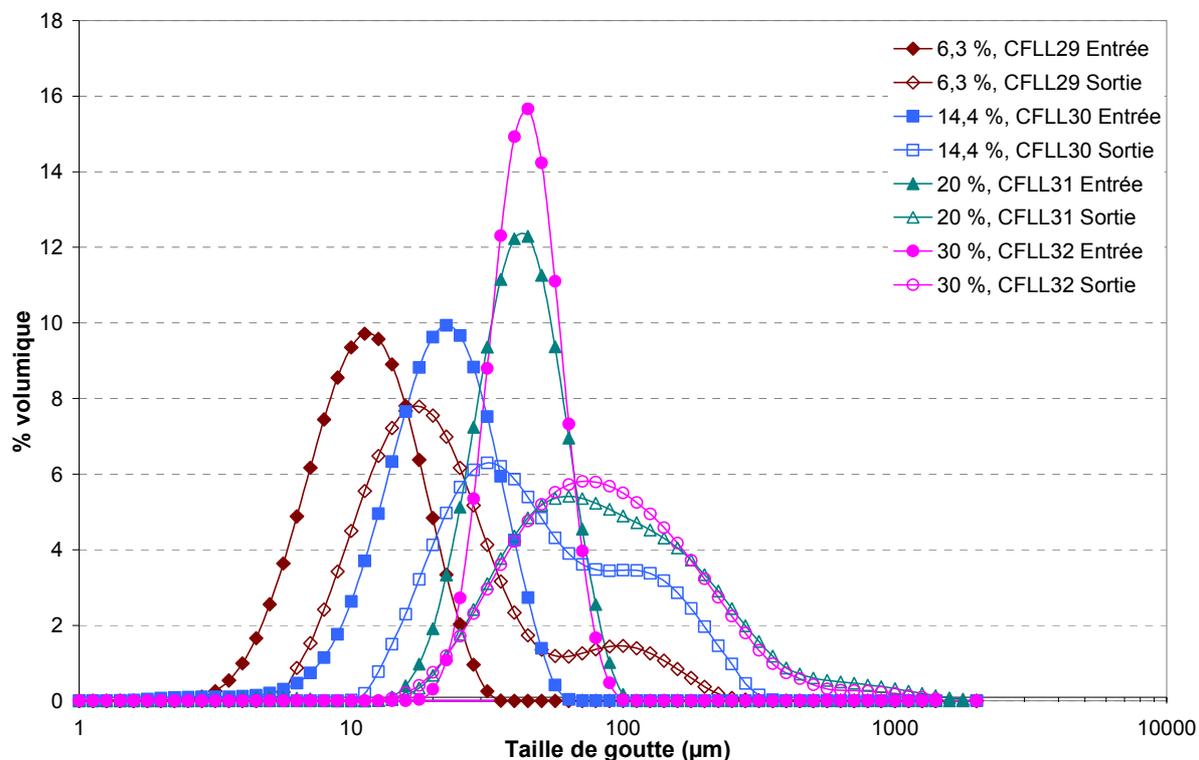


Figure V.15: Effet de la fraction volumique de la phase dispersée sur la distribution de taille de gouttes

I.5.4. Influence du débit total

Il est intéressant de voir quel comportement peut avoir le réacteur SiC/Alu à différents débits totaux massiques. Trois débits ont été testés pour une fraction volumique de la phase dispersée égale à 20 % et une concentration initiale en tensioactif supérieure à la CMC et égale à $8,43 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. Les conditions des essais sont présentées dans le Tableau V.10.

Nom de l'essai	Débit total (kg.h^{-1})	$Re_{\text{SiC/Alu}}$	Temps de séjour dans le Caterpillar (ms)	Temps de séjour dans le SiC/Alu (s)
CFLL_49	3,02	417	28,1	35
CFLL_37	5,02	697	16,9	21
CFLL_51	6,81	946	12,5	15

Tableau V.10: Conditions expérimentales pour l'étude de l'influence du débit total

Sur la Figure V.16, l'évolution des d_{32} est tracée en fonction du débit massique total. Plus le débit augmente, plus le taux d'énergie dissipée va être important, accélérant ainsi les phénomènes de rupture (au sein du micromélangeur) et entraînant une diminution de la taille des gouttes. On remarque que le d_{32} diminue de manière parfaitement linéaire avec

l'augmentation du débit. Cette tendance se retrouve quasiment à l'identique en sortie du SiC/Alu mais translatée vers des d_{32} plus élevés (+ $7\mu\text{m}$). L'augmentation du débit dans cette gamme ne permet donc pas au réacteur SiC/Alu de mieux maintenir l'émulsion. Nous n'avons pas pu tester de débit au-delà de 7 kg/h car la perte de charge dans le microréacteur IMM devenait alors trop importante.

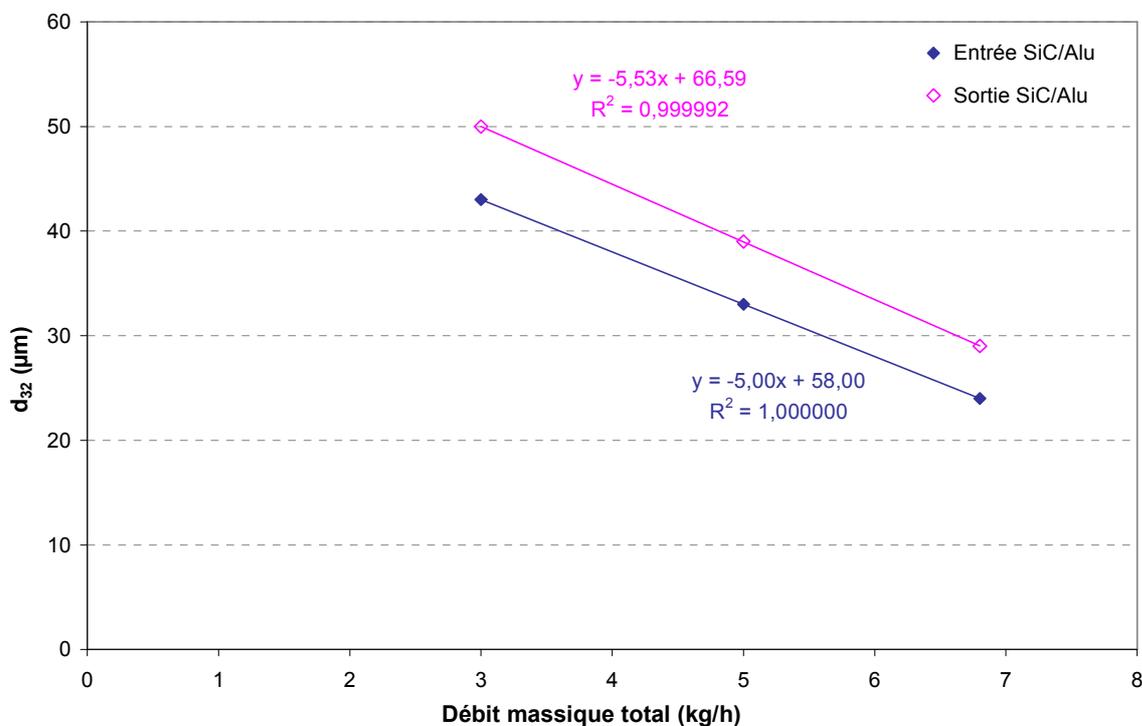


Figure V.16: Effet du débit total sur le d_{32}

Les distributions granulométrique des tailles de gouttes (cf. Figure V.17) montrent que les distributions sont décalées vers les plus grosses tailles lorsqu'on diminue le débit que ce soit en entrée ou en sortie du réacteur. En revanche on observe un effet inverse entre l'entrée et la sortie concernant l'élargissement des distributions. En effet, en sortie du micromélangeur, plus le débit est fort, plus la distribution est resserrée (comme le confirment les valeurs du SPAN données dans le Tableau V.11). Au contraire, après passage dans le SiC/Alu, on remarque que plus le débit est fort, plus les distributions sont élargies. De plus, un deuxième pic semble vouloir se dessiner autour de $100\mu\text{m}$, d'autant plus que le débit est important, témoignant de l'apparition de coalescence.

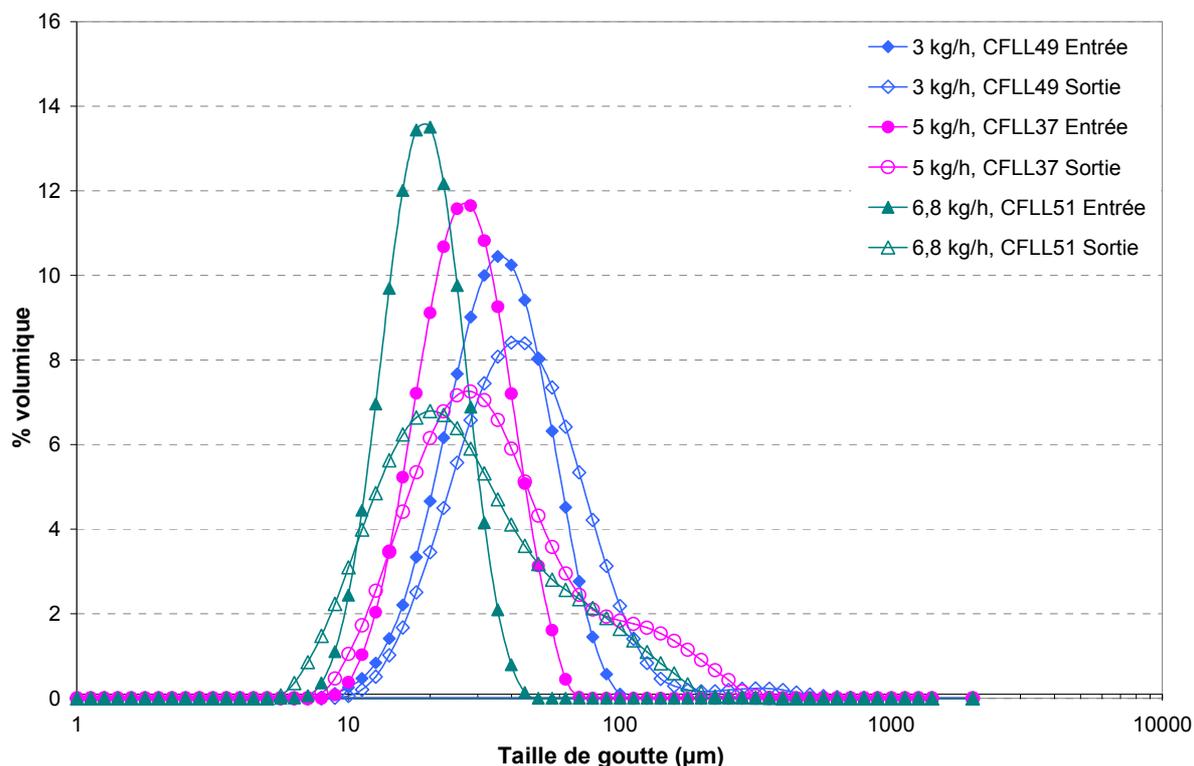


Figure V.17 : Distributions granulométriques pour l'étude de l'influence du débit total

Nom de l'essai	Débit total (kg.h ⁻¹)	d ₃₂		SPAN	
		Entrée du SiC/Alu (µm)	Sortie du SiC/Alu (µm)	Entrée du SiC/Alu (µm)	Sortie du SiC/Alu (µm)
CFL_49	3,02	43	50	1,1	1,5
CFL_37	5,02	33	39	1,0	2,5
CFL_51	6,81	24	29	0,9	2,2

Tableau V.11: Diamètre de Sauter et nombre de SPAN pour l'étude de l'effet du débit total

I.5.5. Profil d'évolution de l'émulsion

Au vu des résultats sur la non conservation du d_{32} dans le cas de concentrations faibles en tensioactif, il est apparu intéressant de regarder de manière qualitative à quelle rapidité a lieu l'évolution de la granulométrie. Pour cela, la présence d'une troisième vanne située au milieu du réacteur (milieu de la deuxième plaque procédé) a permis de réaliser un prélèvement intermédiaire entre l'entrée et la sortie du SiC/Alu. Ce prélèvement a été réalisé pour deux conditions expérimentales détaillées dans le tableau ci-dessous.

Nom de l'essai	Débit total (kg.h ⁻¹)	[Tween 80] _s (mol.L ⁻¹)	Fraction volumique (%)
CFL_36	5,07	2,43.10 ⁻⁵	20
CFL_40	5,08	3,28.10 ⁻⁴	30

Tableau V.12 : Conditions opératoires pour l'étude du profil d'évolution de l'émulsion dans le SiC/Alu

Les résultats en termes de d_{32} sont fournis ci-dessous :

Nom de l'essai	[Tween 80] _s (mol.L ⁻¹)	d_{32} (μm)
CFLL_36 Entrée		51
CFLL_36 Milieu	< CMC	65
CFLL_36 Sortie		70

CFLL_40 Entrée		24
CFLL_40 Milieu	> CMC	26
CFLL_40 Sortie		33

Tableau V.13 : Résultats de d_{32} pour l'étude du profil d'évolution de l'émulsion dans le SiC/Alu

Le diamètre augmente plus rapidement lorsque la concentration en tensioactif est inférieure à la CMC (essai CFLL36). En revanche, pour l'essai où la concentration est supérieure à la CMC, la majeure partie de l'évolution du d_{32} a lieu dans la deuxième moitié du réacteur.

Les distributions de tailles de gouttes confirment ces observations (cf. Figure V.18). Pour l'essai CFLL_36 à faible concentration en Tween, la distribution est déjà très élargie dès le milieu du réacteur. Elle n'évolue quasiment pas entre le milieu et la sortie du réacteur. En revanche, pour l'essai CFLL_40 à une plus forte concentration en Tween 80 (6*CMC), l'étalement de la distribution se fait plus lentement et de manière proportionnelle à l'avancement dans le canal. En d'autres termes, à la moitié de la longueur du canal, la distribution a subi la moitié de son étalement final environ.

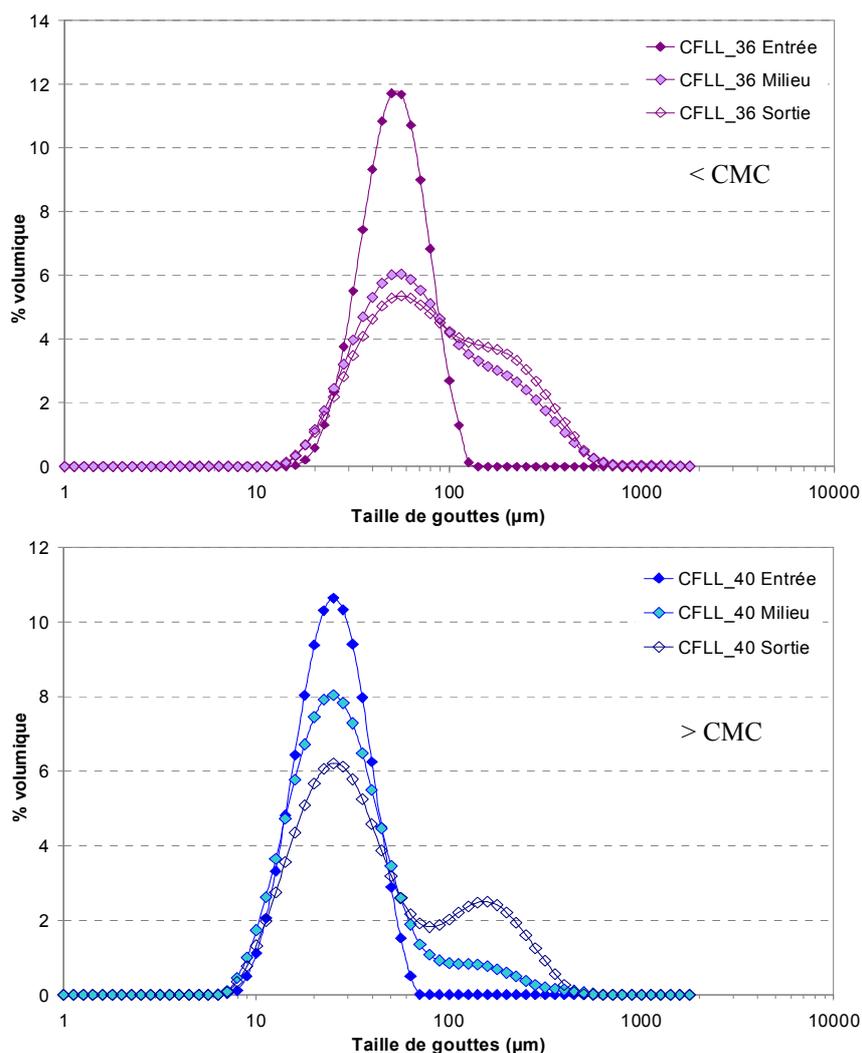


Figure V.18 : Evolution de la distribution de taille de gouttes dans le SiC/Alu

I.5.6. La mouillabilité

Afin de donner une explication aux phénomènes qui peuvent rentrer en jeu pour expliquer la non conservation du d_{32} lors de l'émulsification en continu dans un système « pré-émulsificateur+réacteur SiC/Alu », nous avons considéré les propriétés de mouillabilité du Carbure de Silicium.

Nous avons fait l'expérience de déposer une goutte de notre phase continue, de notre phase dispersée et d'eau pure sur une surface en Carbure de Silicium. La photo sur la Figure V.19 met en exergue la différence de mouillabilité des deux phases vis-à-vis du SiC : le cyclohexane mouille parfaitement le matériau tandis que la phase aqueuse s'étale mal sur le matériau.

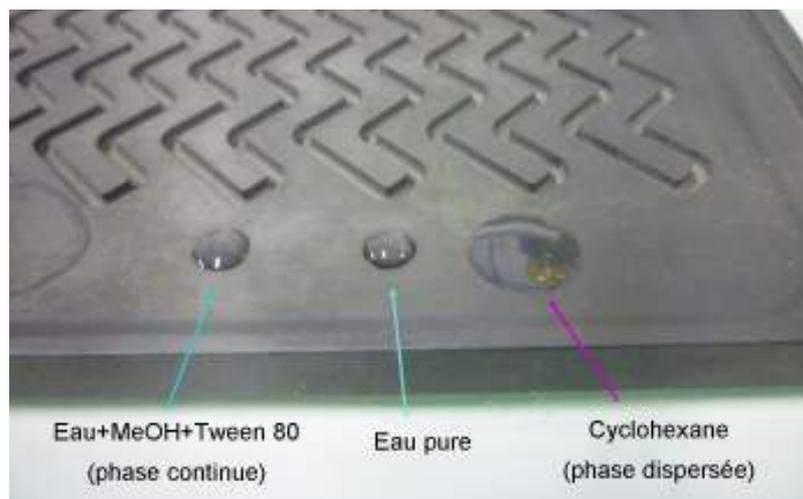


Figure V.19: photographie de la mouillabilité des différentes phases sur le SiC

Des mesures d'angle de contact au microscope Zeiss sont venues compléter ces résultats (cf. Tableau V.14). Le cyclohexane a un angle de contact égal à zéro, ce qui signifie que sa mouillabilité vis-à-vis du SiC est parfaite. En revanche, l'angle de contact de la phase aqueuse est plus élevé. Cela traduit une mouillabilité très moyenne de la phase continue vis-à-vis du SiC.

Phase	Angle de contact sur le SiC (°)
Cyclohexane	0
Eau+MeOH+Tween 80	45

Tableau V.14: Angle de contact des différentes phases sur le SiC

Ces observations viennent apporter une interprétation supplémentaire à nos résultats de caractérisation en milieu liquide-liquide. En effet, dans tout procédé d'émulsification, il est admis qu'il n'est pas favorable que la phase dispersée soit celle qui mouille préférentiellement le matériau avec lequel elle est amenée à être en contact. Cela a été démontré dans plusieurs publications (Baroud et Willaime, 2004 ; Xu et al., 2006). Nous pouvons citer également les travaux de Maté et al. (Maté et al., 1996), menés dans notre laboratoire sur l'étude de l'impact de la mouillabilité de la phase dispersée sur l'écoulement d'une dispersion, en fonction du matériau constituant le garnissage d'une colonne pulsée.

En effet, les gouttelettes risquent d'adhérer à la paroi du matériau et de coalescer jusqu'à générer un film en surface. L'émulsion est alors complètement modifiée. Cette différence de mouillabilité a un impact important en particulier dans le cas des faibles concentrations en tensioactif et des faibles débits. Ce phénomène sera d'autant plus important que la fraction de la phase dispersée sera élevée.

De plus, cette tendance à la mouillabilité peut être à l'origine du fait qu'à fort débit, les distributions granulométriques en sortie du SiC/Alu soient plus fortement élargies qu'à faible débit. En effet, la forte mouillabilité du cyclohexane sur le SiC conduit à la formation d'un film de cyclohexane en surface. A faible débit, ce film n'est peut-être pas arraché et reste sous forme de film. Nous ne voyons sur la distribution de taille de gouttes que les petites gouttes qui n'ont pas coalescé en film, d'où une distribution qui paraît peu élargie. Cependant, même

à faible débit, ce film devrait finir par être évacué du réacteur, ce que l'on n'observe pas sur les DTS. En revanche, un fort débit peut engendrer « l'arrachement » de ce film et ainsi recréer des gouttes de phase dispersée mais de tailles plus grosses que celles des gouttes générées par le Caterpillar. Cela expliquerait l'élargissement de la distribution de taille de gouttes en sortie du SiC/Alu.

Le réacteur SiC/Alu n'est donc pas adapté pour conserver des émulsions huile dans eau. Il serait alors intéressant d'essayer d'inverser les phases afin de voir si les performances du réacteur à maintenir l'émulsion sont meilleures dans cette configuration.

I.5.7. Inversion des phases continue et dispersée

Pour cette étude, la phase continue est désormais le cyclohexane et la phase dispersée est l'eau+méthanol. Le tensioactif ne peut plus être dilué dans l'eau car les concentrations utilisées dans la partie précédente ne seraient pas respectées. Il est donc dissous dans le cyclohexane. Même si le Tween 80 n'est pas entièrement miscible dans le cyclohexane, les travaux de Davies et al. (1987), ont montré qu'il était cependant possible de générer des émulsions eau dans cyclohexane.

Des essais ont été réalisés de manière à favoriser l'émulsion eau dans huile, c'est-à-dire en prenant une fraction volumique de phase dispersée (aqueuse) modérée. Les essais sont regroupés dans le Tableau V.15.

Nom de l'essai	Débit total (kg.h ⁻¹)	Fraction de la phase aqueuse (% vol)	Concentration en Tween 80 initiale dans le cyclohexane (mol.L ⁻¹)
CFLL_43	5,03	20	8,43.10 ⁻⁵
CFLL_34	4,98	14,4	8,43.10 ⁻⁵
CFLL_45	5,04	20	0

Tableau V.15: Conditions expérimentales des essais d'inversion de phase

La méthode de prise d'échantillon est identique à celle utilisée dans le cas d'une émulsion huile dans eau. En revanche, la stabilisation des prélèvements se fait avec du cyclohexane (concentré en tensioactif).

Afin de s'assurer que l'émulsion obtenue soit bien une émulsion eau dans huile, une partie de l'échantillon est dilué dans un flacon contenant une solution cyclohexane+Tween 80 et l'autre partie dans un autre flacon contenant une solution eau+Tween 80. On observe facilement que la phase continue est miscible avec la solution stabilisatrice contenant du cyclohexane. Cela vient confirmer que la phase dispersée est bien la phase aqueuse.

Le point crucial de cette étude concerne l'analyse granulométrique. Celle-ci doit être entièrement réadaptée de la manière suivante :

- la dilution des échantillons ne doit plus se faire avec de l'eau mais avec du cyclohexane ;
- le joint de la lentille où le laser fait sa mesure ainsi que l'ensemble des tuyaux impliqués dans le circuit de mesure doivent être changés afin d'être aptes à recevoir du cyclohexane ;
- le circuit entier doit être rincé à l'éthanol puis au cyclohexane afin d'éliminer toute trace d'eau. Cette procédure de nettoyage doit également être réalisée entre chaque mesure.

Malgré cette réadaptation de l'analyse, il s'est avéré impossible de parvenir à un signal d'intensité du laser propre et constant. Il semblerait qu'il reste des traces d'eau en permanence ou que le cyclohexane ne soit pas complètement pur. De plus, lors d'essais de mesure, le cyclohexane entraîne très difficilement les gouttelettes d'eau à analyser, du fait de sa densité inférieure à celle de l'eau. Celles-ci semblent s'accumuler en bas de la cellule de mesure. Il est donc difficile d'avoir une analyse représentative de l'échantillon et donc de pouvoir interpréter les résultats en termes de d_{32} .

Il y a donc un long travail supplémentaire de mise au point du granulomètre Malvern à réaliser pour pouvoir caractériser des essais d'émulsions d'eau dans le cyclohexane. Dans le temps qui nous était imparti, nous n'avons pas pu achever cette étude.

I.6. Conclusion sur la caractérisation liquide-liquide

Dans la perspective de démontrer la polyvalence du réacteur, un autre type de caractérisation a été mené. Elle a consisté à s'intéresser aux capacités du réacteur à opérer en diphasique liquide, et, de par son design spécifique, à maintenir une émulsion de granulométrie donnée.

L'étude, avec un système modèle d'émulsion huile dans eau, a révélé, dans le cas où le système est concentré en tensioactif (concentration supérieure à la concentration micellaire critique), que la granulométrie de l'émulsion était parfaitement conservée après passage dans le réacteur. Ce résultat est prometteur pour la suite, même s'il faut rappeler qu'un des intérêts de la transposition en continu de ce type de réaction est de pouvoir s'affranchir de l'utilisation de tensioactif pour stabiliser le système.

Ensuite, l'étude réalisée pour des concentrations faibles en tensioactifs a montré que le réacteur ne permettait pas de conserver la granulométrie de l'émulsion à l'identique. Des phénomènes importants de coalescence rentrent en jeu au sein du réacteur. Ce résultat est accentué par le fait que la phase dispersée organique mouille parfaitement le matériau Carbone de Silicium qui possède un caractère hydrophobe. Cela n'est pas favorable au maintien d'une émulsion huile dans eau. Il sera donc difficile de transposer la réaction d'hydrolyse des chlorosilanes où l'espèce organique, le dichlorométhylvinylsilane, est dispersée dans l'eau. Il serait alors intéressant de travailler sur le traitement de la surface en Carbone de Silicium afin de la rendre hydrophile. Des essais ont déjà été réalisés chez BOOSTEC. Ils consistent à déposer une couche de Biosane (scientifiquement nommé hydrofluoralcane) sur la surface du SiC. L'angle de contact obtenu a pu être diminué jusqu'à la valeur de 10° . Cependant, le procédé reste à être amélioré car au bout de quelques passages à l'eau, la surface SiC reprend son caractère hydrophobe.

Enfin un protocole d'analyse granulométrique hors ligne (Mastersizer 2000) a pu être mis en œuvre et conduire à des résultats fiables. Un autre point de cette étude consistait à mettre en place une technique d'analyse granulométrique en ligne, le Turbiscan, permettant de déterminer le diamètre moyen d_{32} . Nous avons montré que la cellule de Turbiscan en ligne ne s'accordait pas avec l'analyse hors ligne du Mastersizer. Bien que très puissant pour l'analyse en ligne des dispersions liquide-liquide, le Turbiscan est un outil qui ne permet pas d'accéder à la granulométrie d'une émulsion et nécessite la connaissance exacte de la fraction

volumique de la phase dispersée mise en jeu. Il ne semble donc pas adapté dans notre cas. Cependant, une fois la connaissance du système bien maîtrisée, la technique du Turbiscan peut s'apparenter à une méthode de contrôle permettant de détecter d'éventuelles dérives du procédé, ce qui la rend alors très avantageuse par rapport aux techniques hors ligne.

II. PERSPECTIVE D'OPTIMISATION DU REACTEUR SIC/ALU

Au cours de ces travaux de thèse, plusieurs verrous concernant la transposition de la réaction d'hydrosilylation ont été mis en exergue. Il s'agit en particulier du catalyseur qui présente non seulement une activité complexe à appréhender mais également des phénomènes de désactivation en dehors du processus d'hydrosilylation. La dépendance de la réaction aux effets de micromélange a également été mise en évidence lors de l'étude en microfluidique. Enfin, si les pertes de charge générées par la réaction sont restées acceptables dans la gamme des débits étudiés, elles peuvent devenir un réel problème lors de l'extrapolation du procédé à un débit visé industriellement de l'ordre de 50 kg.h^{-1} .

Il y a donc une réelle optimisation du réacteur et plus généralement du procédé à entreprendre en prenant en compte tous les facteurs cités ci-dessus.

Cette dernière partie s'attache à énoncer les préconisations et à décrire les lignes directrices pour une optimisation du réacteur en vue de son pilotage industriel.

II.1. Aspect injection des fluides

II.1.1. Injection du catalyseur

Lors de l'étude de l'hydrosilylation en microfluidique, un point très important a été soulevé. Il concerne la perte d'activité du catalyseur lorsqu'il est dilué dans l'octène. Cette désactivation va jouer un rôle très important dans la conception du pilote industriel final. Il sera donc primordial de ne diluer le catalyseur qu'au dernier moment dans la ligne d'octène.

D'autres part, afin de réduire la période d'induction du catalyseur qui a lieu en présence des réactifs avant son activation, il est préférable que le catalyseur soit pré-mélangé dans l'octène (Cancouët et al, 2000). Ainsi, afin de coupler ces deux contraintes, le catalyseur devra d'abord être injecté dans la ligne d'octène puis éventuellement pré-mélangé avec celui-ci dans un micromélangeur (type Caterpillar de chez IMM). Le flux octène+catalyseur rejoindra ensuite l'entrée du réacteur. L'huile SiH sera alimentée par la première zone d'injection du réacteur. Le point délicat de cette configuration concerne le débit de catalyseur. En effet, étant donné les faibles quantités de catalyseur pur mises en jeu dans l'octène, le débit sera en conséquence très faible (de l'ordre de $1 \mu\text{L.min}^{-1}$). Par conséquent, il faudra utiliser une pompe de type pousse-seringue permettant de maintenir ce débit.

II.1.2. Ordre d'injection des SiH

L'ensemble de l'étude menée sur l'hydrosilylation en continu a été réalisé en injectant, comme à l'accoutumée, le plus petit débit de réactif dans le courant le plus fort : le débit

d'octène étant 2 fois plus grand que celui des SiH, il a donc été convenu d'injecter les SiH sur le flux d'octène+catalyseur par la zone i1.

Or, des essais d'inversion du mode d'injection ont été réalisés par la suite. Dans cette configuration, les SiH sont alimentés en entrée du réacteur et l'octène par la zone d'injection i1, le catalyseur étant toujours dans le flux d'octène. Il a été trouvé que la conversion gagnait environ 3 % dans cette configuration. Le tableau ci-dessous illustre ce résultat:

Type d'injection	Débit total (kg.h ⁻¹)	Conversion de SiH (%)
1)-SiH sur octène	2,9	84,9
2)- octène sur SiH	2,9	87,9

Tableau V.16 : Comparaison de l'ordre d'injection des réactifs, $Q_{total}=2,9 \text{ kg.h}^{-1}$, [cata]=9 ppm, $r_{oct/SiH}=1,1$

Il apparaît, dans ce cas là, préférable d'injecter l'octène sur l'huile SiH. Ce résultat n'était pas attendu. Cela peut s'expliquer par le fait qu'avec cette configuration, l'huile est préchauffée pendant une ligne de canal. Les SiH sont alors à la température $T_0 = 89 \text{ °C}$ lorsque l'octène est injecté. On peut supposer que la viscosité est diminuée de par cette augmentation de température. En conséquence, l'écart de viscosité entre les deux réactifs est réduit, ce qui jouerait en faveur du mélange. La viscosité de l'huile SiH à 89°C a pu être estimée grâce à la corrélation établie par Nikitine et al. (2011) :

$$\mu_{H68}(T) = A.Exp\left(\frac{B}{T}\right) \quad (\text{V-7})$$

avec $A=3,6.10^{-4} \text{ Pa.s}$

$B=1276 \text{ K}$

T, la température mesure (K)

La viscosité de l'huile H68 obtenue par le calcul est de 12 cP à 90 °C au lieu de 26 cP à 25 °C, ce qui est non négligeable en termes d'impact sur les conditions de mélange. En outre, le fait d'injecter le débit le plus important (octène) sur le plus petit (H68) peut également aller dans le sens d'une amélioration du mélange par des effets cinétiques au niveau de l'injecteur.

Le préchauffage des réactifs avant leur mise en contact ayant donc un impact positif sur la réaction, une première proposition pour le procédé final serait de rajouter une plaque en entrée du réacteur dans laquelle l'huile serait préchauffée. Compte tenu de l'efficacité du SiC à échanger la chaleur, il n'est pas nécessaire que cette plaque ait un dessin de canaux complexe avec des coudes. Un simple canal droit effectuant des allers-retours dans la plaque conviendrait. L'autre proposition serait de modifier le dessin de la première plaque de telle sorte que les deux réactifs aient chacun une ligne de canal supplémentaire dans cette plaque pour être préchauffés avant d'être mis en contact au niveau de l'entrée du canal principal.

II.2. Aspect mélange

L'utilisation de différents types de mélangeurs pour la mise en contact des réactifs dans le cas de l'étude en microfluidique a mis en exergue la dépendance de l'hydrosilylation vis-à-vis du micromélange. En effet, un micromélangeur de chez IMM basé sur le principe de la multilamination a conduit à des taux de conversion très supérieurs à ceux obtenus avec un injecteur de type en T ou coaxial (56 % contre 35 % à 100 °C) pour un même temps de séjour de 10 secondes. Dans le cas du réacteur SiC/Alu, la configuration de l'injection s'apparente à celle d'un T. Il apparaît donc crucial d'optimiser cette mise en contact pour favoriser le mélange dès le départ afin que la réaction ne soit pas limitée par celui-ci. Cela est d'autant plus important que la viscosité du milieu va augmenter avec l'avancement de la réaction.

Nous avons déjà évoqué dans le chapitre III le fait que le mélange des réactifs ne puisse pas être réalisé en amont du réacteur par un micromélangeur indépendant car l'exothermie se produirait alors en dehors du SiC/Alu et ne serait pas efficacement maîtrisée. Cela aurait pour conséquence de dégrader le catalyseur.

La perspective envisagée de ce point de vue est donc d'optimiser l'injection en interne. Pour cela, plusieurs solutions peuvent être proposées pour modifier le canal sur une longueur de traversée :

- Ajout d'inserts dans le canal : cela permettrait de générer de la turbulence supplémentaire. Cependant, la géométrie reste délicate à imaginer au vu de la faible dimension du canal ($d_h=2\text{mm}$)
- Gravure du canal : plusieurs idées de gravure peuvent être envisagées. La première consiste à dessiner dans le canal une tuyère avec des restrictions. Le choix de la position de l'injection en amont ou en aval de la restriction étant à déterminer. Dans la littérature, ce type d'injecteur est souvent présenté pour améliorer le mélange de fluides grâce aux boucles de recirculation parallèles à la direction du flux qu'ils génèrent (Yang et al., 2012). Plusieurs géométries de restrictions sont envisageables : circulaire, carré, rectangulaire, elliptique ou en croix. Cette dernière apparaît comme la plus efficace vis-à-vis du mélange.

La seconde proposition de gravure serait de dessiner une géométrie à l'instar des structures que l'on retrouve dans les plaques en verres dédiées au micromélange de l'industriel Corning. Cette solution paraît être la plus envisageable puisqu'un prototype de réacteur en Carbure de Silicium avec les géométries à cœurs de Corning a déjà été conçu. La technique d'usinage est donc déjà au point.

II.3. Aspect corrosion

La configuration actuelle du réacteur est telle que le flux réactionnel est obligé de traverser les plaques utilité en Aluminium pour passer d'une plaque procédé à l'autre. La longueur totale de canal en Aluminium traversée est de 8 cm, correspondant à un volume de 1 mL et à une surface d'Aluminium de 10 cm². Si le Carbure de Silicium se présente comme un matériau très résistant vis-à-vis de la corrosion des produits chimiques, ce n'est pas le cas de l'Aluminium. Dans la perspective de travailler avec des réactions où le milieu réactionnel est très corrosif, cette partie en aluminium risque d'être dégradée. Il s'agit en particulier du cas de l'hydrolyse des chlorosilanes pour lequel le problème de corrosion se présente à la fois pour l'un des réactifs (les chlorosilanes) et pour l'un des produits de la réaction (l'acide

chlorhydrique). Il est donc nécessaire d'apporter une modification du canal traversant la plaque utilité.

Une proposition consiste à intégrer des inserts cylindriques en SiC dans ces zones afin d'isoler la paroi de l'Aluminium du flux réactionnel. BOOSTEC possède le savoir-faire pour concevoir ces pièces et les insérer dans le réacteur.

En ce qui concerne les huit zones d'injection « i » qui se trouvent également dans les plaques utilité, BOOSTEC propose d'y couler des pièces en téflon pour les obstruer et éviter que le flux corrosif vienne dans ces zones. Dans le cas où une injection de réactif serait nécessaire, la technique reste à être optimisée.

II.4. Démarche d'extrapolation à des débits plus élevés (> 10 kg.h⁻¹)

Un des objectifs du projet repose sur l'aspect industrialisation du procédé d'hydrosilylation en continu. La cible de production est de 50 kg.h⁻¹. L'étude du procédé au LGC a été réalisée avec des débits situés autour de 3 kg.h⁻¹. Le point clé de cette extrapolation concerne l'accroissement inévitable des pertes de charges. La question est de savoir si le prototype actuel du réacteur SiC/Alu serait capable de supporter une telle montée en débit, sans perdre ses performances.

Une démarche est proposée ici pour, en premier lieu, estimer le débit maximal qui pourrait être utilisé dans ce prototype. Pour cela, un calcul d'estimation des pertes de charge avec le débit extrapolé sera réalisé à partir d'une corrélation entre le Darcy et le Reynolds établie par Anxionnaz (2009). La suite de la démarche consiste à proposer une nouvelle géométrie de canaux permettant de supporter le débit de production ciblé industriellement (50 kg.h⁻¹). La méthode utilisée se base sur les lois d'extrapolation établies par Anxionnaz au cours de son travail de thèse.

Mais avant d'entreprendre cette démarche d'extrapolation, une estimation des pertes de charges (ΔP) induites par la réaction d'hydrosilylation dans le prototype SiC/Alu a été réalisée. L'objectif est d'avoir une ΔP de référence pour pouvoir calculer la ΔP finale issue de l'extrapolation.

II.4.1. Estimation de la perte de charge dans le réacteur SiC/Alu à partir de la viscosité du milieu réactionnel

Lors des essais d'hydrosilylation dans le SiC/Alu, une vanne de surpression avait été placée en sortie du réacteur afin de fixer la pression à 6 bars. Il s'agissait d'éviter la formation de vapeur dans le réacteur ainsi que la fluctuation des débits. La perte de charge générée par le milieu réactionnel était donc « dissimulée » derrière cette surpression. Il n'a donc pas été possible de la mesurer.

Cependant, elle peut être estimée à partir de la corrélation établie pour $1 < Re < 10$ lors de la caractérisation des pertes de charges du réacteur (cf. Chapitre II) que nous rappelons ici :

$$\Lambda = 0,9 \frac{59,3}{Re^{0,98}} \quad (\text{V-8})$$

Toutefois, cette corrélation s'applique dans l'hypothèse d'une viscosité de mélange constante. Or, cette hypothèse n'est pas vérifiée dans le cas de la réaction d'hydrosilylation.

Le calcul des pertes de charges est donc faussé. Pour pallier à cela, l'évolution de la viscosité dans le réacteur au cours de l'avancement de la réaction a été estimée.

Nikitine et al. (2011) ont montré que la viscosité d'un mélange ternaire contenant de l'octène, de l'huile H68 et de l'huile finale H308 dépend essentiellement de la température de réaction ainsi que de la fraction massique d'octène dans le mélange. Ainsi, à l'aide d'un plan d'expériences de type factoriel 2^3 résolu sous Matlab, Nikitine a établi la corrélation présentée ci-dessous :

$$\ln(\mu) = a_0 + a_1 \cdot \omega_{oct} \quad (\text{V-9})$$

$$\text{avec } a_0 = -2,29 \cdot 10^{-2} T + 5,93, \text{ T en K} \quad (\text{V-10})$$

$$\text{et } a_1 = 2,06 \cdot 10^{-2} T - 13,4, \text{ T en K} \quad (\text{V-11})$$

Elle s'applique dans les conditions suivantes : $20 \text{ }^\circ\text{C} < T < 80 \text{ }^\circ\text{C}$, $0,1 < \omega_{oct} < 0,8$ et $0,02 < \omega_{H68} < 0,2$.

Nous avons ensuite relié ω_{oct} au taux de conversion (TT) de la réaction de la manière suivante :

$$\omega_{oct} = 1 - \omega_{H68} - \omega_{PF} \quad (\text{V-12})$$

Avec ω_{H68} , la fraction massique d'huile H68

ω_{PF} , la fraction massique d'huile H308

Ensuite, ω_{H68} et ω_{PF} peuvent s'écrire en fonction de TT selon les équations (V-13) et (V-14).

$$\omega_{H68}^t = \frac{Q_{H68}^i}{Q_{total}} (1 - TT) \quad (\text{V-13})$$

$$\text{et } \omega_{PF}^t = \frac{Q_{H68}^i}{Q_{total}} * \left(\frac{M_{PF}}{M_{H68}} \right) TT \quad (\text{V-14})$$

avec M_{PF} , la masse molaire de l'huile H308

M_{H68} , la masse molaire de l'huile H68,

Q_{H68}^i , le débit massique initial d'huile H68

Q_{total} , le débit massique total

Ainsi, en incorporant (V-13) et (V-14) dans (V-12), on obtient :

$$\omega_{oct} = 1 - \frac{Q_{H68}^i}{Q_{total}} \left(1 - TT \left(1 - \frac{M_{PF}}{M_{H68}} \right) \right) \quad (\text{V-15})$$

Puis, en remplaçant l'expression de ω_{oct} de l'équation (V-15) dans (V-9), la viscosité peut s'exprimer uniquement en fonction de la température et de la conversion:

$$\ln(\mu) = a_0 + a_1 * \left(1 - \frac{Q_{H68}^i}{Q_{total}} \left(1 - TT \left(1 - \frac{M_{PF}}{M_{H68}} \right) \right) \right) \quad (\text{V-16})$$

Ensuite, à l'aide du modèle cinétique présenté dans le chapitre III, l'évolution du taux de conversion en fonction du temps de séjour est déterminée. Il est donc possible, grâce à la relation (V-16) de relier la viscosité μ au temps de séjour dans le réacteur. Il reste alors à relier la viscosité aux pertes de charges (ΔP).

Nous rappelons l'expression de ΔP en fonction du coefficient de Darcy :

$$\Delta P = \frac{1}{2} \cdot \frac{L}{d_h} \cdot \Lambda \cdot \rho \cdot v^2 \quad (\text{V-17})$$

En intégrant dans (V-17) la corrélation (V-8) entre le coefficient de Darcy et le Reynolds, simplifiée à $b=1$ au lieu de $b=0,98$, nous obtenons la relation entre les pertes de charges et la viscosité suivante :

$$\Delta P(t) = \frac{1}{2} * \frac{L}{d_h^2} * v * 53,4 * \mu(t, T) \quad (\text{V-18})$$

Ainsi, avec le même type de démarche que pour l'obtention des données cinétiques, il est possible de calculer les pertes de charges pour un petit élément de canal de volume dV , traduit par un avancement de temps de séjour dt par la relation suivante :

$$\Delta P(t + dt) = \Delta P(t) + \frac{1}{2} * \frac{L_{dt}}{d_h^2} * v * 53,4 * \mu(t + dt, T) \quad (\text{V-19})$$

Le pas d'intégration est le même que celui utilisé pour la modélisation cinétique, soit $\delta t=1s$. La longueur L_{dt} correspond à la longueur du petit élément d'intégration ayant pour temps de séjour δt . Le calcul de la viscosité à chaque avancement de pas δt est réalisée à partir des valeurs de la conversion et de la température modélisées dans le chapitre III. Puis, à partir de la viscosité, il est possible d'en déduire la valeur de ΔP .

Le Tableau V.17 présente les résultats des pertes de charge totales dans le réacteur estimées à partir des équations (V-16) et (V-19) pour les essais réalisées avec la configuration de temps de séjour supplémentaire CFS1 à CFS5.

Essai	T_r (°C)	[cata] (ppm)	T finale sortie SiC/Alu (%)	μ mélange initial entrée SiC/Alu (cP)	μ mélange final sortie SiC/Alu (cP)	ΔP total (bars)
CFS1	97,4	9	89,8	1,6	22	1,34
CFS2	83,8	9	88,2	1,8	27	1,53
CFS3	96,7	5,2	86,3	1,6	19	1,07
CFS4	97,1	7	88,1	1,6	22	1,25
CFS5	107,8	9	90,7	1,4	18	1,12

Tableau V.17 : Estimation des pertes de charges dans le réacteur lors de la réaction d'hydrosilylation, $Q_{total}=2,3 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$, $r_{oct/SiH}=1,2$

Les pertes de charges estimées sont plus faibles que celles attendues. En effet, jusqu'à présent, elles étaient calculées à partir de l'équation (V-8) avec une viscosité moyenne surestimée à 35 cP en moyenne. Cette viscosité moyenne était issue de mesures de viscosités expérimentales sur des échantillons issues des essais CFSi (cf. Chapitre IV). Cependant, ces mesures n'avaient pu être réalisées qu'un mois après les essais. Il est donc possible que

pendant ce temps, une partie de l'octène se soit évaporée des échantillons, conduisant ainsi à une viscosité supérieure à la valeur de l'échantillon réelle. En conséquence, les pertes de charges calculées étaient surévaluées.

En conclusion, les pertes de charges estimées sont relativement faibles et ne posent pas de problème particulier pour la tenue en pression du pilote. A partir de ces valeurs, il est maintenant possible d'estimer les pertes de charges résultant d'une extrapolation du débit.

Il faut toutefois noter que la corrélation établie par Nikitine et al. permettant de calculer la viscosité n'est valide que pour des températures inférieures à 80 °C. Or nous l'avons exploitée pour des températures entre 80 et 108 °C. Il existe donc une incertitude sur les valeurs des viscosités. De plus, le calcul des pertes de charge a été réalisé sur des essais ne dépassant pas 90 % de conversion. Il faut s'attendre à des pertes de charges plus élevées si la conversion dans le réacteur est supérieure à 90 %. Néanmoins, une augmentation du débit de production ne devrait pas augmenter la conversion en sortie du réacteur puisque le temps de séjour sera plus faible. De plus, il a été montré dans le chapitre III que la finition de la réaction peut se faire dans un réacteur tubulaire dont le diamètre hydraulique est plus important que celui du réacteur SiC/Alu. Ainsi, les pertes de charges générées par l'augmentation de la viscosité en fin de réaction ne seront pas limitantes.

II.4.2. Estimation du débit de production maximal admissible avec le prototype SiC/Alu

Les pertes de charges engendrées dans le prototype SiC/Alu par le débit ciblé de 50 kg.h⁻¹ ont tout d'abord été estimées. Dans un tel cas, le Reynolds est tel que la corrélation (V-8) ne peut pas être utilisée. Nous choisissons la corrélation d'Anxionnaz établie en « turbulent » :

$$\Lambda = 3,86.De_i^{-0,38}, \text{ pour } Re > 200 \quad (\text{V-20})$$

$$\text{Avec } De_i = Re \sqrt{\frac{d_h}{R_{c_i}}} \quad (\text{V-21})$$

Le temps de séjour étant très faible à 50 kg.h⁻¹ (t_s=2 s), la viscosité peut être supposée constante égale à 3 cP. Le résultat de calcul est présenté ci-dessous :

Q_{total} (kg.h ⁻¹)	t _s (s)	μ _{mélange final} (cP)	Re	De _i	ΔP _{total} (bars)
50	2	3	2314	4630	36

Tableau V.18 : Prévion des pertes de charge dans le réacteur SiC/Alu pour le débit cible industriel

Les pertes de charges obtenues sont extrêmement élevées et ne tiennent pas compte de celles qui devront être ajoutées par le réacteur de finition pour compléter la réaction. Comme on pouvait s'en douter, il n'est donc pas envisageable d'atteindre la cible de 50 kg.h⁻¹ avec le prototype actuel.

Néanmoins, à ce stade, il est possible de calculer le débit maximal que pourrait supporter le réacteur SiC/Alu en vue de son exploitation sur le site industriel de Bluestar

Silicones. Le facteur limitant du pilote industriel est la tenue en pression des pompes qui est de 18 bars.

La même démarche que précédemment est adoptée pour calculer les pertes de charge en fonction du débit mais en prenant compte l'évolution de la viscosité. Celle-ci est ajustée pas à pas avec l'équation (V-16) à partir du taux de conversion et de la température, tous deux estimés par le modèle cinétique. Cette estimation est réalisée sous l'hypothèse que l'avancement de la réaction ne soit pas modifié par le débit. Ces valeurs ont été obtenues à partir des données expérimentales de CFS2 (cf. Tableau V.17). De plus, le pas d'intégration est ajusté pour chaque débit, de manière à ce que le nombre d'intégrations $N_{\text{intégration}}$ soit maintenu constant et égal à celui utilisé pour le modèle cinétique, dont nous rappelons la valeur de 46.

Enfin, selon la valeur du Reynolds calculée à chaque avancement de dt , les pertes de charges sont calculées soit à partir de (V-20), soit à partir de l'équation (V-22) établie par Anxionnaz pour $20 < Re < 200$.

$$\Lambda = \frac{21,3}{Re^{0,78}}, \text{ pour } 20 < Re < 200 \quad (\text{V-22})$$

Le Tableau V.19 présente le détail des résultats.

Q_{total} ($\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$)	t_s (s)	TT_{finale} sortie SiC/Alu (%)	$\mu_{\text{mélange final}}$ (cP)	Re_{final}	$De_{i,\text{final}}$	ΔP_{total} (bars)
10	9	58	10,4	133	267	3,3
15	6	48	7,6	273	546	5,7
20	5	42	6,1	452	904	8,6
30	3	33	4,6	902	1804	15,0
35	2	29	4,2	1170	2340	19,0
40	2	27	3,8	1451	2901	23,1

Tableau V.19 : Prévion des pertes de charges en fonction du débit industriel fixé

Les pertes de charges estimées en fonction de la pression ont été tracées sur la Figure V.20. Les pertes de charges calculées en supposant la viscosité constante, à partir de la corrélation (V-20) sont présentées sur le même graphe.

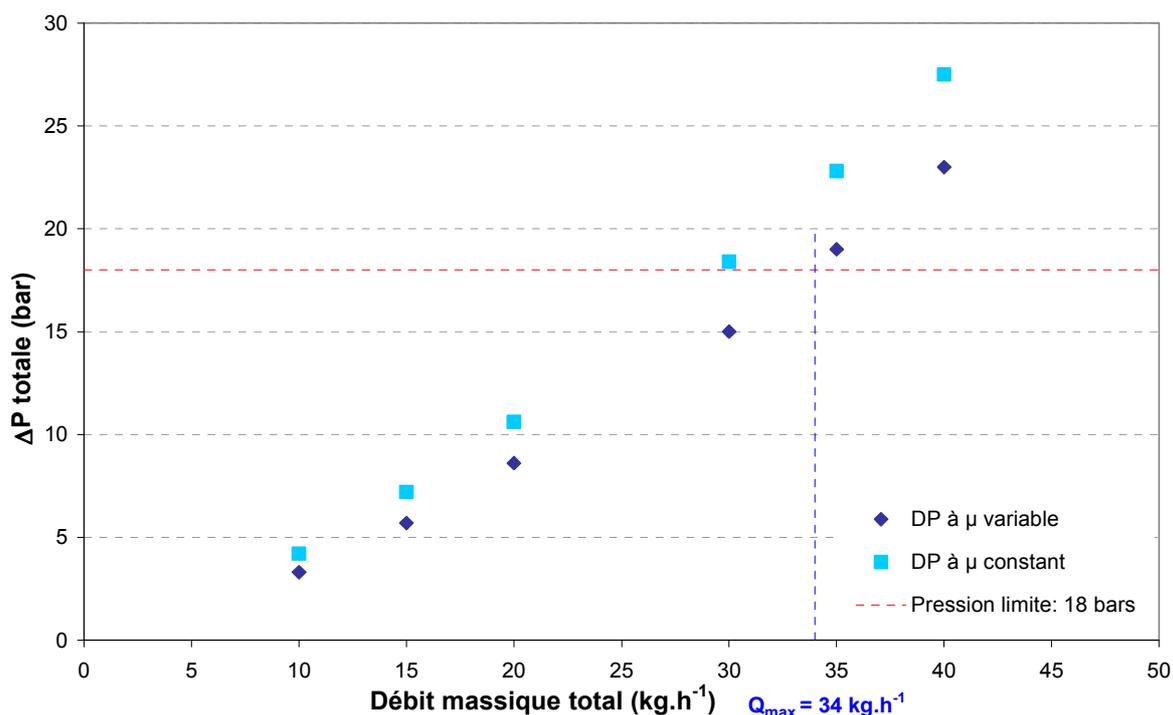


Figure V.20: Estimation des pertes de charges dans le réacteur SiC/Alu en fonction du débit total

Il apparaît clairement que l'estimation des pertes de charges, calculées en tenant compte de l'évolution de la viscosité, permet d'autoriser un débit maximal de production plus important que celui estimé à viscosité constante (34 kg.h^{-1} contre 29 kg.h^{-1}). Cependant, nous avons conscience que ce débit est un débit maximal admissible en termes de technologie. Il est toutefois important de noter qu'avec ce débit, la conversion en sortie du réacteur n'atteindra que 29 % et qu'il sera donc nécessaire d'apporter du temps de séjour. De plus, pour une conversion de 29 %, il reste encore une quantité importante de chaleur à dégager. Cela nécessiterait donc d'apporter des plaques en SiC supplémentaire. L'étude serait donc à compléter en intégrant les pertes de charges supplémentaires selon le type de réacteur de finition utilisé en aval du SiC/Alu.

II.4.3. Estimation des performances avec un nouveau prototype basé sur une extrapolation de la géométrie des canaux.

Une autre démarche d'extrapolation consisterait à ne plus se contenter d'une simple augmentation du débit total mais à concevoir un prototype avec une géométrie extrapolée.

L'objectif de cette partie est d'estimer l'évolution des pertes de charges mais aussi des performances thermiques dans le cas d'un nouveau prototype de réacteur avec des canaux de plus grande dimension.

Anxionnaz (2009) a montré que les distributions de temps de séjour et le temps de mélange n'étaient pas limitants en extrapolant la taille des canaux. En effet, en régime laminaire, l'augmentation de la taille des canaux à iso-vitesse ou iso-Reynolds renforce le caractère piston de l'écoulement, avec un nombre de bacs qui augmente à hauteur de 1 bac par coude. Ce résultat s'explique par le fait que c'est le nombre de Dean interne (calculé avec le rayon de courbure interne) qui régit l'écoulement. Tant que celui-ci est conservé, les

performances ne sont pas dégradées. Il en est de même pour le temps de mélange qui est même diminué par une augmentation des canaux à iso-vitesse ou iso-Reynolds. En ce qui concerne l'extrapolation des pertes de charge, les deux corrélations établies selon le nombre de Reynolds ont été présentées plus haut (cf.(V-20) et (V-22)). Enfin, la caractérisation des performances thermiques a permis d'aboutir à une corrélation reliant le nombre de Nusselt, Nu au nombre de Prandtl et de Dean :

$$\frac{Nu}{Pr^{0,33}} = 0,45.De_i^{0,43} \quad , \text{ pour } Re > 200 \quad (\text{V-23})$$

A partir de ces résultats, une démarche a été proposée pour estimer les performances du réacteur extrapolé selon les paramètres que l'on souhaite fixer. Le raisonnement s'applique en faisant intervenir le rapport des paramètres après (indice 2) et avant extrapolation (indice 1). Ainsi, 8 équations sont établies :

$\frac{V_2}{V_1} = \frac{F_2}{F_1} \cdot \frac{t_{s2}}{t_{s1}} \quad (1)$	$\frac{V_2}{V_1} = \frac{S_2}{S_1} \cdot \frac{L_2}{L_1} \quad (2)$
$\frac{S_2}{S_1} = \left(\frac{d_{h2}}{d_{h1}} \right)^2 \quad (3)$	$\frac{v_2}{v_1} = \frac{F_2}{F_1} \cdot \left(\frac{S_2}{S_1} \right)^{-1} \quad (4)$
$\frac{Re_2}{Re_1} = \frac{v_2 d_{h2}}{v_1 d_{h1}} \quad (5)$	$\frac{De_{i2}}{De_{i1}} = \frac{Re_2}{Re_1} \left(\frac{d_{h2}/d_{h1}}{R_{c2}/R_{c1}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (6)$
$\frac{\Delta P_2}{\Delta P_1} = \frac{L_2}{L_1} \cdot \frac{d_{h1}}{d_{h2}} \left(\frac{v_2}{v_1} \right)^2 \cdot \left(\frac{De_{i2}}{De_{i1}} \right)^{-0,38} \quad (7)$	$\frac{h_{p2}}{h_{p1}} = \frac{d_{h1}}{d_{h2}} \cdot \left(\frac{De_{i2}}{De_{i1}} \right)^{0,43} \quad (8)$

Tableau V.20 : Équations permettant de prédire les performances d'un réacteur de géométrie extrapolée

Trois paramètres peuvent être fixés par cas d'extrapolation, à savoir, le temps de séjour, la longueur développée et le diamètre hydraulique ou le débit volumique.

Dans notre cas, le paramètre obligatoirement fixé est le débit ciblé industriellement, $Q=50 \text{ kg.h}^{-1}$. Nous pouvons alors choisir de fixer soit le temps de séjour, soit le diamètre hydraulique, soit la longueur. Au final, trois niveaux de choix s'imposent (N1 à N3). Pour clarifier les possibilités qui sont offertes, l'ensemble des choix d'extrapolation est présenté sur le schéma ci-dessous (cf. Figure V.21). Les lettres correspondent à des paramètres sans dimension définis comme le rapport entre la valeur extrapolée et la valeur initiale du paramètre en question, par exemple, $L=L_2/L_1$. Les cases colorées en dégradé d'orange correspondent aux paramètres fixés tandis que les cases bleues précédées d'une flèche correspondent aux paramètres déduits de ceux fixés. Les équations du Tableau V.20 servant à leur calcul sont précisées entre parenthèses. Nous ne présentons pas le cas où la longueur est fixée en deuxième ordre car il est plus commun de raisonner en terme d'extrapolation de temps de séjour ou de diamètre (extrapolation A ou B).

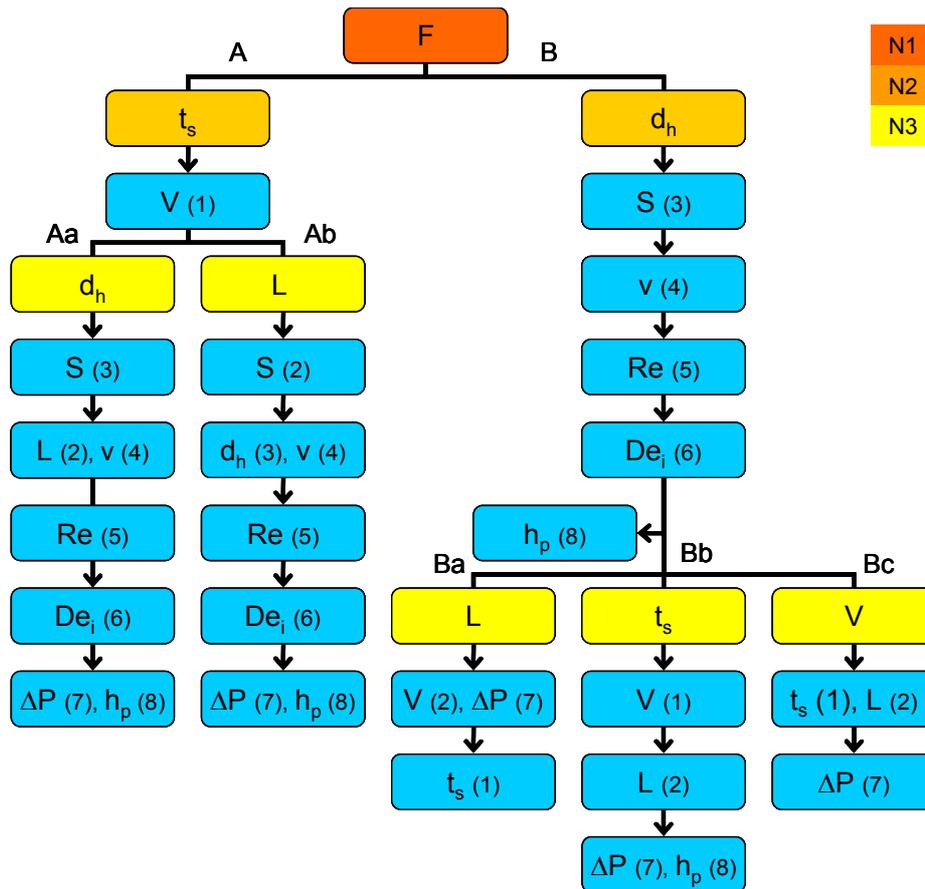


Figure V.21 : Démarche dans le choix des paramètres pour l'extrapolation de la géométrie

F représente le ratio des débits volumiques ; h_p , le coefficient de transfert de chaleur local côté procédé.

A partir de ce schéma une multitude d'extrapolations peuvent être traitées selon les exigences industrielles. Nous présentons 4 scénarii qui pourraient être envisagés :

- Cas 1 a : F et t_s fixés, puis d_h fixé à 4 mm \rightarrow Extrapolation Aa

On souhaite un débit de 50 kg.h^{-1} en conservant le même temps de séjour que celui du réacteur SiC/Alu afin que la chimie soit identique. Alors, F est fixé à 21,7 et t_s est fixé à 1. On décide également d'augmenter le diamètre de 2 à 4 mm (le rayon de courbure étant fixé à 4 mm pour rester dans le même cas que celui traité par Anxionnaz). Le paramètre d_h est donc fixé à 2.

- Cas 1 b : F et t_s fixés, puis d_h fixé à 5 mm \rightarrow Extrapolation Aa
- Cas 1 c : F et t_s fixés, puis d_h fixé à 6 mm \rightarrow Extrapolation Aa

Ce cas permet de voir l'influence de d_h sur les résultats de l'extrapolation.

- Cas 2 a : F et d_h fixés, puis L fixée à 1 \rightarrow Extrapolation Ab

On souhaite toujours avoir un débit de 50 kg.h^{-1} et conserver le temps de séjour mais on impose maintenant de conserver la longueur. Ainsi, $L=1$.

- Cas 2 a : F et d_h fixés, puis L fixée à 2 \rightarrow Extrapolation Ab

Ce cas permet de tester l'effet d'une augmentation de longueur sur les résultats de l'extrapolation.

L'ensemble des résultats sont répertoriés dans le tableau ci-dessous (Tableau V.21). La deuxième colonne correspond aux valeurs des paramètres dans le cas de nos essais avec le réacteur SiC/Alu. Les colonnes suivantes ne correspondent plus à une valeur mais au rapport des paramètres entre la géométrie extrapolée (2) et les valeurs de la géométrie initiale (1).

Paramètres	Valeur initiale (1)	Rapports des paramètres (2)/(1)				
		Cas 1a	Cas 1b	Cas 1c	Cas 2a	Cas 2b
t_s (s)	48	1	1	1	1	1
F (kg.h ⁻¹)	2,3	21,7	21,7	21,7	21,7	21,7
L (m)	7,17	5,43	3,48	2,42	1	2
d_h (m)	$2 \cdot 10^{-3}$	2	2,5	3	4,66	3,3
V (m.s ⁻¹)	0,17	5,43	3,48	2,42	1	2
S (m ²)	$4 \cdot 10^{-6}$	4	6,25	9	21,74	10,87
A (m ²)	$4,5 \cdot 10^{-2}$	10,87	8,7	7,25	4,66	6,59
V (mL)	28,8	21,74	21,74	21,74	21,74	21,74
$R_{c,i}$ (m)	$3 \cdot 10^{-3}$	0,67	0,5	0,33	0,39	0,23
Re	12,2	10,9	8,7	7,3	4,7	6,6
De_i	10,0	18,8	19,4	21,7	16,1	18,4
ΔP (bars)	1,5	26,3	5,45	1,46	0,08	0,72
Facteur d'intensification ($h_p A/V$)	-	0,88	0,6	0,40	0,15	0,37
Productivité maximale ($F \cdot h_p \cdot A/V$)	-	19,2	12,6	9,1	3,3	7,95
Puissance de pompage ($F \cdot \Delta P/V$)	-	26,3	5,45	1,46	0,08	0,72

Tableau V.21 : Estimation des performances du réacteur lors de l'extrapolation de la géométrie d'après (Anxionnaz, 2009)

$R_{c,i}$ correspond au rayon de courbure interne. Il est défini à partir du rayon de courbure et du diamètre hydraulique de la manière suivante :

$$R_{c,i} = R_c - \frac{d_h}{2} \quad (\text{V-24})$$

Le rayon de courbure R_c est fixé à 4 mm. Il est cependant réajusté si nécessaire pour satisfaire à la contrainte technologique qui impose que le diamètre hydraulique soit inférieur à deux fois le rayon de courbure (pour éviter d'avoir un rayon de courbure interne négatif).

La première constatation intéressante issue du Tableau V.21 concerne le facteur des pertes de charge, ΔP . En effet, excepté pour le cas 1a, ce facteur est relativement faible ou

inférieur à 6 ce qui est de bon augure pour l'industrialisation. Le cas 1a présente un facteur élevé (26,5) parce que les choix sur les paramètres initiaux ont abouti à une longueur de canal très élevée (multipliée par 5,4 soit environ 39 mètres). Il n'est donc pas intéressant.

Ensuite, les performances thermiques sont généralement affectées par l'extrapolation. Il serait intéressant de voir si, malgré cette réduction, elles resteraient suffisamment efficaces pour gérer l'exothermie de l'hydrosilylation.

Si l'on s'intéresse maintenant à la productivité traduite par l'estimation d'une productivité maximale, on constate que l'extrapolation favorise une augmentation de cette pseudo-productivité. La puissance de pompage peut être réduite à condition d'élargir les canaux.

Finalement, les cas 1b et 1c semblent être les plus intéressants pour la conception d'un nouveau réacteur-échangeur de géométrie différente puisque leur facteur d'intensification est le moins affecté et qu'ils présentent une productivité maximale élevée, en augmentant raisonnablement les pertes de charge. Leurs caractéristiques ont pu être déterminées à partir des calculs d'extrapolation. Elles sont présentées-ci-dessous après avoir été ajustées à des valeurs exploitables technologiquement :

Q_{total} (kg.h ⁻¹)	t_s (s)	d_h (mm)	Rc (mm)	L (m)	V (mL)	ΔP_{total} (bars)
50	48	5	4	24,9	623	8,18
50	48	6	4	17,3	623	2,19

Tableau V.22 : Caractéristiques du premier réacteur proposé pour l'extrapolation industrielle

Remarque : L'extrapolation par la voie B revient à faire les mêmes choix de paramètres que la voie A mais dans un ordre différent. Cela peut être intéressant si les contraintes ne sont pas les mêmes. Ainsi, la voie B peut être privilégiée si l'on est contraint à un diamètre hydraulique fixé pour des raisons technologiques de fabrication.

II.5. Conclusions sur les perspectives d'extrapolation industrielle de l'hydrosilylation

Cette partie a constitué un premier pas vers l'optimisation du réacteur et de son extrapolation à l'échelle industrielle.

En premier lieu, plusieurs améliorations sur le réacteur SiC/Alu ont été proposées. Le point crucial concerne le mélange des réactifs. L'étude en microfluidique ayant révélé une dépendance de la réaction au micromélange, il est nécessaire de prévoir une amélioration du mélange dans la zone de mise en contact des réactifs. Les solutions proposées requièrent un changement de la géométrie du canal dans la zone en question. Un exemple de modification est celui de la géométrie à cœur de Corning dans des plaques en Carbure de Silicium. Le problème de corrosion que peuvent engendrer certaines réactions telles que l'hydrolyse des chlorosilanes peut être résolu par la mise en place d'inserts en SiC dans les zones sensibles aux attaques corrosives.

En ce qui concerne la configuration du pilote, il a été retenu qu'une injection optimale des réactifs consiste tout d'abord à injecter le débit de catalyseur dans le débit d'octène, puis de préchauffer l'huile H68 et l'octène séparément, avant leur mise en contact.

Ensuite, en prenant en compte l'évolution de la viscosité en fonction de l'avancement de la réaction, les pertes de charge dans le réacteur SiC/Alu ont été calculées égales à 1,5 bars environ. Cette valeur est relativement faible et ne pose donc pas de problème de tenue en pression. En revanche, celles engendrées par le débit visé industriellement, dont nous rappelons la valeur de $50 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$, sont estimées à 36 bars. Or le pilote industriel mis en place à Bluestar Silicones est capable de supporter une pression maximale de 18 bars. Si l'on souhaite travailler avec ce débit industriellement, le prototype SiC/Alu n'est donc plus adapté. Néanmoins, nous avons estimé qu'il pourrait accepter un débit maximal de $34 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$, mais à l'encontre du maintien du temps de séjour qui ne serait alors plus que de 3 secondes. Il ne serait donc pas industriellement intéressant d'utiliser un tel débit.

Une démarche d'extrapolation de la géométrie du réacteur a été réalisée à partir des lois proposées par Anxionnaz au cours de ses travaux de thèse (2009). Il est possible, à partir de 3 paramètres fixés, de déterminer la géométrie complète du réacteur extrapolé et surtout de prédire ses performances. Deux géométries ont été retenues comme particulièrement intéressantes. Elles sont rappelées ci-dessous :

Q_{total} ($\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$)	t_s (s)	d_h (mm)	Rc (mm)	L (m)	V (mL)	ΔP_{total} (bars)
50	48	5	4	24,9	623	8,18
50	48	6	4	17,3	623	2,19

En conclusion, cette démarche permet d'ouvrir des portes vers l'extrapolation de la réaction à l'échelle industrielle en décrivant les lignes directrices pour le choix d'un futur réacteur. Le prototype SiC/Alu est actuellement à l'étude sur le pilote industriel de Bluestar Silicones afin de tester des débits plus importants, supérieurs à $15 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

La technologie des réacteurs-échangeurs intensifiés a déjà fait ses preuves en tant qu'outil pour la démonstration de transposition de synthèses appartenant au secteur de la chimie fine (Despènes, 2010). Au travers de l'étude présentée dans ce manuscrit, cette technologie a une nouvelle fois été le cœur d'une proposition de transposition de synthèses industrielles en continu et a permis de mettre en exergue la pertinence de l'utilisation de ces nouveaux équipements.

Les travaux se sont déroulés au sein d'un projet collaboratif nommé HEXoSiC impliquant deux industriels, Bluestar Silicones et BOOSTEC, société du groupe MERSEN, ainsi que deux laboratoires universitaires, le Laboratoire de Génie des Procédés Catalytiques (LGPC) et le Laboratoire de Génie Chimique (LGC) dans lequel cette thèse a été réalisée. Inscrit dans le cadre du programme ANR CP2D (Chimie et Procédés pour le Développement Durable), ce projet a conjugué le savoir-faire et l'expertise de ses quatre partenaires pour étudier la transposition du batch au continu de réactions de la chimie des silicones au moyen d'un procédé intensifié alliant une efficacité remarquable à la sûreté, au respect de l'environnement et à une consommation réduite en énergie.

Le choix du procédé s'est ainsi porté vers un réacteur-échangeur compact en Carbure de Silicium et en Aluminium. Dans le but de réaliser une démonstration de l'efficacité du réacteur qui soit transposable à d'autres réactions, le cas d'application considéré est celui d'une réaction industrielle de la chimie des silicones qui englobe les problématiques de forte exothermie couplée à une cinétique rapide, de viscosité évolutive, de sélectivité mais aussi de sécurité engendrée par les risques liés aux réactifs. Il s'agit de la réaction d'hydrosilylation du 1-octène par une huile silicone à motifs SiH (H68).

Ainsi, une première préoccupation de cette étude a consisté à caractériser le prototype de réacteur-échangeur, le SiC/Alu, dans la logique de celles réalisés par Anxionnaz (2009) et Despènes (2010) au cours de leur travaux de thèse. La méthodologie de caractérisation appliquée s'est articulée autour de deux axes : l'étude de l'hydrodynamique et l'étude des performances thermiques. En démontrant les capacités du réacteur en Carbure de Silicium à maintenir un comportement proche du piston idéal et à autoriser de fortes pertes de charge engendrées par une viscosité élevée, le choix d'un tel réacteur est apparu totalement légitime pour la conduite de réactions d'hydrosilylation. Ce choix a été renforcé par l'étude des performances thermiques du réacteur. En effet, celle-ci a souligné la capacité exceptionnelle de l'appareil à échanger de la chaleur grâce au design spécifique de ses canaux qui lui offre un rapport surface/volume très élevé mais aussi grâce aux matériaux Carbure du Silicium et Aluminium qui présentent une forte conductivité thermique ($\lambda_{SiC}=170 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et $\lambda_{Al}=237 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$). Par ailleurs, l'inertie importante du réacteur apporte un avantage supplémentaire en termes de sécurité en autorisant un temps de latence pour réagir à des dérives de

températures liées à d'éventuels dysfonctionnements. C'est donc avec confiance que l'étude d'une réaction type d'hydrosilylation dans ce réacteur a pu être entreprise par la suite.

La préoccupation suivante du projet, et non des moindres, a résidé dans l'étude de la faisabilité de la mise en œuvre en continu de la réaction d'hydrosilylation choisie dans le réacteur SiC/Alu. Une étude préliminaire a souligné les capacités de celui-ci à maîtriser avec succès l'importante exothermie de la réaction, quantifiée habituellement par une différence de température adiabatique s'élevant à 340 °C. Ce premier résultat est illustré par un profil thermique dans le réacteur pratiquement isotherme que nous souhaitons rappeler ci-dessous :

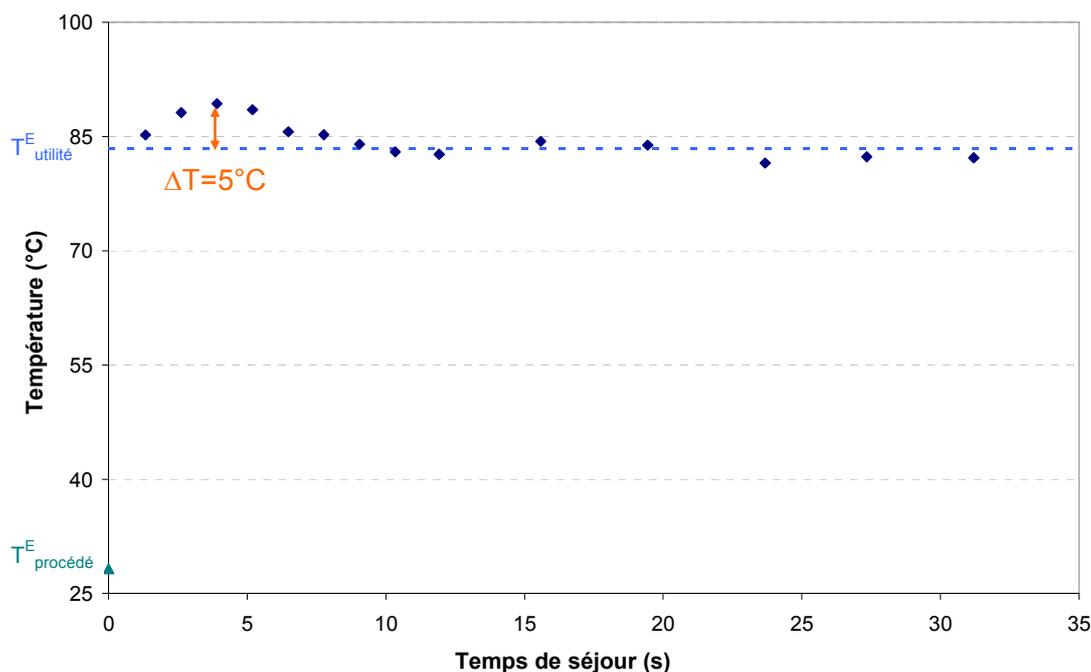


Figure Conclusion 1: Exemple de profil de température de la réaction d'hydrosilylation dans le réacteur-échangeur SiC/Alu

Une étude paramétrique a révélé la capacité à atteindre aisément 90 % de conversion. Toutefois, il a été nécessaire d'apporter du temps de séjour supplémentaire pour compléter la réaction et observer la présence d'une deuxième phase réactionnelle plus lente entre 90 et 100 % de conversion. L'intérêt porté à cette deuxième phase a permis de démontrer que la réaction pouvait atteindre une conversion supérieure à 99 % en seulement 25 minutes de temps de séjour. De plus, la quantité de catalyseur mise en jeu a pu être réduite sans affecter cette conversion.

Afin d'estimer le temps optimal pour atteindre l'objectif industriel de 99,7 % de conversion, un modèle de la cinétique de la réaction a été proposé. Les résultats prédisent un temps de séjour de 53 minutes. Un autre point crucial qui se dégage du modèle concerne la mise en évidence d'une valeur optimum de la température pour la deuxième phase réactionnelle. En effet, le couplage d'un temps de séjour long et d'une température élevée favorise la réaction secondaire d'isomérisation de l'octène au détriment de l'hydrosilylation. La température optimale varie selon la quantité de catalyseur mais elle se situe aux environs de 80 °C pour la quantité de catalyseur la plus faible (5 ppm) qui rappelons-le, faisait partie des autres objectifs à atteindre. Ce constat vient soulever un troisième point qui concerne la

problématique de sélectivité de la réaction. Pour ces raisons, la réaction ne peut avoir lieu en proportions stœchiométriques et un ratio molaire octène/SiH d'une valeur de 1,2 est préconisé.

L'acquisition de données supplémentaires sur l'étape de début de la réaction, c'est-à-dire, celle qui a lieu dans le réacteur SiC/Alu, pourrait permettre d'établir un modèle complet de l'hydrosilylation. A partir de celui-ci, on serait alors capable de déterminer avec précision les conditions opératoires optimales pour atteindre les objectifs de conversion dans un temps le plus court possible. Pour cette étude, la démarche a consisté à faire appel aux technologies de la microfluidique qui permettent de se rapprocher de la chimie intrinsèque de la réaction, c'est-à-dire lorsqu'elle n'est plus limitée par les transferts.

Le recours à un système microfluidique a été très enrichissant dans la compréhension de la réaction en soulevant des problèmes encore jamais identifiés. En effet, cet outil a mis en évidence la désactivation du catalyseur en amont de la réaction, dès lors qu'il se trouve en contact d'octène. Ce résultat crucial est venu remettre en cause le mode d'injection du catalyseur dans le réacteur-échangeur. D'un point de vue industriel, il sera primordial de veiller à ce que le catalyseur soit mélangé à l'octène le plus tard possible dans la ligne d'alimentation. En outre, l'utilisation de différents types de micromélangeurs a fait ressortir la sensibilité de la réaction au micromélange.

En contrepartie, la mise en exergue de ces différents problèmes a rendu complexe l'étude cinétique de la réaction en microfluidique. La comparaison du modèle cinétique obtenu dans le réacteur SiC/Alu avec les résultats expérimentaux obtenus en microfluidique ne permet pas d'avoir des résultats totalement satisfaisants. Elle est néanmoins très intéressante puisqu'elle permet d'illustrer le résultat cité plus haut, qui indique l'importance du micromélange sur la réaction d'hydrosilylation. Par conséquent elle implique qu'un travail d'optimisation sera nécessaire pour réaliser pour la mise en contact des fluides dans le réacteur SiC/Alu.

Enfin, ces travaux se sont achevés sur une dernière partie dont l'objectif était de dresser des perspectives pour la démonstration de la polyvalence du réacteur SiC/Alu. Dans un premier temps cela a consisté à s'intéresser aux capacités du réacteur à opérer en milieu diphasique liquide-liquide, et, par son design spécifique, à maintenir une émulsion de granulométrie donnée. L'application visée est celle d'un autre type de réactions de la chimie des silicones : l'hydrolyse des chlorosilanes. L'étude a pointé du doigt les difficultés du réacteur à conserver une dispersion lorsque l'on est en présence d'une faible quantité de tensioactif (inférieure à la concentration micellaire critique). Une étude de la mouillabilité des phases vis-à-vis du SiC a montré l'excellente mouillabilité de la phase dispersée organique ainsi que le caractère hydrophobe du SiC. Ce résultat n'est pas favorable au maintien d'une émulsion huile dans eau. La transposition du réacteur pour la mise en œuvre de la réaction d'hydrolyse devra donc d'abord passer par le choix d'un matériau pertinent ou par une étude de surfacage du Carbure de Silicium. Cette dernière solution est certainement la plus favorable car le SiC est parfaitement adapté à l'aspect exothermique et corrosif des réactions d'hydrolyses. Une dernière possibilité serait d'inverser la phase dispersée lors de la réaction d'hydrolyse, pour s'affranchir du problème de mouillabilité. Toutefois pour étudier cette alternative, cela demanderait une attention toute particulière, notamment dans l'adaptation de la technique d'analyse granulométrique et cela conduirait alors à une étude à part entière.

Dans un second temps, une démarche d'optimisation et d'extrapolation du réacteur SiC/Alu a été proposée en vue de l'industrialisation en continu des deux cas de réactions évoquées dans cette thèse. L'optimisation du réacteur SiC/Alu pour le cas de l'hydrosilylation concerne en priorité l'amélioration du mélange des réactifs. Pour cela, une modification de la zone d'injection des réactifs sur une longueur de canal est proposée. Elle pourrait consister en un design évoquant celui des micromélangeurs IMM étudiés ou celui des plaques de mélange à cœur de Corning. Le choix du type d'injection du catalyseur est également primordial pour éviter sa désactivation en amont de la réaction. Un mélange tardif avec l'octène est préconisé mais il doit toutefois se situer en amont du mélange avec les SiH. Enfin, dans le cas où les réactifs des réactions envisagées présenteraient un aspect corrosif, il sera nécessaire de compléter les zones réactionnelles en Aluminium par des inserts en SiC.

Le cas de l'extrapolation de la réaction à un débit industriel de 50 kg.h^{-1} a ensuite été traité en tenant compte de l'évolution de la viscosité du mélange réactionnel au cours de la réaction. Cette évolution a un impact important sur les pertes de charge attendues à cette échelle. Des calculs prédictifs basés sur les corrélations établies par Anxionnaz (2009) ont permis d'estimer le débit technologique maximum admissible pour le pilotage industriel à 34 kg.h^{-1} , soit 3 secondes de temps de séjour. Cette valeur ne peut être considérée comme un cas d'étude d'hydrosilylation à l'échelle industrielle car la réaction ne peut pas avoir lieu en si peu de temps.

Si l'on veut pouvoir prétendre aux objectifs de débit industriel visé, il est nécessaire d'envisager une extrapolation de la géométrie des canaux du réacteur. Les lois d'extrapolation déterminées par Anxionnaz ont été le point de départ pour proposer une nouvelle géométrie, respectant à la fois les contraintes de pertes de charge, une meilleure productivité et un maintien des performances thermiques. Selon les paramètres que l'on souhaite fixer (temps de séjour, longueur, diamètre hydraulique), il est possible d'aboutir à une configuration optimale. Dans notre cas, où le débit est fixé à 50 kg.h^{-1} , le compromis à réaliser se trouve entre une augmentation de la longueur du canal et de son diamètre pour la préservation du temps de séjour, et des pertes de charge acceptables ainsi que le maintien de l'efficacité des performances thermiques. Deux propositions de géométrie sont détaillées dans le tableau ci-dessous.

Q_{total} (kg.h^{-1})	t_s (s)	d_h (mm)	Rc (mm)	L (m)	V (mL)	ΔP_{total} (bars)	UA/V ($\text{kW.m}^{-3}.\text{K}^{-1}$)
50	48	5	4	24,9	623	8,18	6000
50	48	6	4	17,3	623	2,19	5000

Tableau Conversion 1 : Proposition de géométrie pour l'extrapolation du réacteur SiC/Alu

En résumé de ce travail, nous avons réussi à démontrer la transposition de la réaction d'hydrosilylation en atteignant la plupart des objectifs demandés à l'échelle du réacteur-échangeur SiC/Alu. Il faut noter que ces travaux ont également permis de soulever de nombreux verrous sur la réaction que l'on croyait initialement maîtriser. Il a donc été nécessaire de développer des connaissances supplémentaires sur celle-ci, en particulier grâce à la microfluidique.

Ce travail de thèse pourrait être complété par l'étude des différents points suivants :

- Il serait intéressant de mettre en œuvre l'optimisation du réacteur SiC/Alu proposée, et en particulier sur la modification du design du canal d'entrée pour le mélange des réactifs. Au vu de l'amélioration de la conversion obtenue en microfluidique grâce à l'utilisation d'un micromélangeur, on peut espérer s'attendre à des conversions bien plus élevées en sortie du SiC/Alu avec un tel design.
- Dans l'objectif de l'étude de réaction en milieu diphasique liquide-liquide, une attention particulière devra être portée aux solutions envisageables pour modifier la surface du SiC et le rendre hydrophile.
- L'aspect catalytique a un rôle prépondérant dans les réactions d'hydrosilylation. La compréhension de l'activité du catalyseur devient nécessaire avant d'entreprendre toute poursuite de l'étude. Un travail supplémentaire serait d'utiliser la microfluidique pour la compréhension et le développement d'une modélisation de la désactivation du catalyseur en présence d'octène. En parallèle, l'étude de catalyseurs solides pour une réaction en catalyse hétérogène a été l'objet du travail de LGPC au cours du projet HEXoSiC. L'idée est de développer une méthode pour déposer ce catalyseur sur des plaques procédé en SiC. L'intérêt est de s'affranchir de l'étape de séparation du catalyseur homogène mais surtout de réduire considérablement la quantité de catalyseur utilisé. Les résultats sont prometteurs mais il reste un problème récurrent à résoudre qui est la chute de l'activité du catalyseur solide après 4 ou 5 passages des réactifs.
- Les calculs pour l'extrapolation à des débits plus importants proposés dans le chapitre V représentent un premier pas vers l'extrapolation. Cependant, les corrélations utilisées, issues de la thèse d'Anxionnaz (2009), ont été établies à partir d'un faible nombre de géométries différentes. Une étude plus systématique concernant l'extrapolation des réacteurs-échangeurs permettrait de compléter les corrélations proposées par Anxionnaz. Il s'agirait d'étudier plusieurs géométries de canaux de tailles différentes pour améliorer ces corrélations et accroître la fiabilité des calculs d'extrapolation.
- Cette étude a également ouvert la voie à d'autres synthèses de la chimie des silicones pour leur transposition industrielle. Une réaction envisagée est l'hydrosilylation de l'alcool allylique qui présente les problématiques de l'hydrosilylation de l'octène mais avec un problème de sélectivité encore plus prononcé. L'aspect amélioration du mélange sera d'autant plus important. De plus, la dangerosité de l'alcool allylique et le risque important d'hydrogène qui peut être dégagé au cours de cette réaction la rendent très délicate à mettre en œuvre. Une étude particulière concernant la sécurité du procédé devra donc être mise en place.

BIBLIOGRAPHIE

ABANNA-BENNANI M., Apport des mousses métalliques en réacteur continu intensifié, Thèse de doctorat en Génie des Procédés et de l'Environnement, Institut National Polytechnique de Toulouse, 256 p., 2008.

ANTES J., BOSKOVIC D., KRAUSE H., LOEBBECKE S., LUTZ N., TUERCKE T., GAGE J.R., GUO X., Tao J., ZHENG C., High Output Continuous Nitration, Organic Process Research and Development, vol.16, pp.930–933, 2012

ANXIONNAZ Z., CABASSUD M., GOURDON C., TOCHON P., Heat exchanger/reactors (HEX reactors): Concepts, technologies: State-of-the-art, Chemical Engineering and Processing, vol. 47, pp.2029-2050, 2008

ANXIONNAZ Z., CABASSUD M., GOURDON C., TOCHON P., Transposition of an exothermic reaction from a batch reactor to an intensified continuous one, Heat Transfer Engineering, vol.31(9), pp.788-797, 2010

ANXIONNAZ Z., Etude de l'influence de la géométrie des canaux sur les performances d'un réacteur/échangeur, Thèse de doctorat en Génie des Procédés et de l'Environnement, Institut National Polytechnique de Toulouse, 220 p., 2009.

BAROUD C.N, WILLAIME H., Multiphase flows in microfluidics, C.R Physique, vol. 5, pp.547-555, 2004

BARTHE P., GUERMEUR C., LOBET O., MORENO M., WOEHL P., ROBERGE D.M., BIELER N., ZIMMERMANN B., Continuous Multi-Injection Reactor for Multipurpose Production – Part I, Chemical Engineering and Technology, vol.31, No. 8, pp.1146-1154, 2008

BIRON M., Silicones ou siloxanes – Structures et propriétés, Techniques de l'ingénieur, N2882, 2007

BIRON M., Silicones ou siloxanes – Applications, Techniques de l'ingénieur, N2882, 2007

BONIFACE B., Modélisation thermo-mécanique et fiabilité des échangeurs réacteurs en Carbure de Silicium, Thèse de Doctorat en génie mécanique, Institut National Polytechnique de Toulouse, 188 p., 2010.

BOODHOO K.V.K., AL-HENGARI S.R., Micromixing Characteristics in a Small-Scale Spinning Disk Reactor, *Chemical and Engineering Technology*, vol.35, No.7, pp.1229–1237, March 2012.

BOODHOO K.V.K., JACHUCK R.J., Process intensification: spinning disk reactor for styrene polymerisation, *Applied Thermal Engineering*, vol.20, pp.1127-1146, 2000

BOUVET P., Nitration des composés aromatiques, *Techniques de l'Ingénieur*, J5720, 1982.

BRAUNE S., PÖCHLAUER P., REINTJENS R., STEINHOFER S., WINTER M., LOBET O., GUIDAT R., WOHL P., GUERMEUR C., Selective nitration in a microreactor for pharmaceutical production under cGMP conditions, *Chemistry Today*, vol.27 No.1, 2009

BROCKLEHURST C.R., LEHMANN H., LA VECCHIA L., Nitration Chemistry in Continuous Flow using Fuming Nitric Acid in a Commercially Available Flow Reactor, *Organic Process Research and Development*, vol.15, pp.1447–1453, 2011

CANCOUËT P., PERNIN S., HÉLARY G., SAUVET G., Functional Polysiloxanes. II. Neighboring Effect in the Hydrosilylation of Poly(hydrogenmethylsiloxane-co-dimethylsiloxane)s by Allylglycidylether, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, vol.38, pp.837–845, 2000

CHALK A.J., HARROD J.F., Homogeneous catalysis. II. The mechanism of the hydrosilylation of olefins catalyzed by group VIII metal complexes, *Journal of the American Chemical Society*, vol.87(1), pp 16–21, 1965

CHEN F., Intensification des procédés: Développement d'un procédé continu de synthèse d'huile silicone : apport de l'intensification dans l'amélioration de la productivité et de la sécurité du procédé, Rapport de stage de fin d'études d'ingénieur, Bluestar Silicones Saint-Fons, 2007

CROSS W.T., RAMSHAW C., Process intensification-Laminar flow heat transfer, *Chemical Engineering Research & Design*, vol.64(4), pp.293-301, 1986

DAVIES R., GRAHAM D.E., VINCENT B., Water-cyclohexane-“span 80”-“tween 80” systems: solution properties and water/oil emulsion formation, *Journal of Colloid and Interfaces Science*, vol.116, No.1, March 1987

DE MAS N., JACKMAN R. J., SCHMIDT M. A., JENSEN K. F., Microchemical systems for direct fluorination of aromatics, in *microreaction technology. IMRET 5: Proceedings of the Fifth International Conference on Microreaction Technology*, Springer, Berlin, pp. 60–67, 2001

DE MAS N., GÜNTHER A., SCHMIDT M.A., JENSEN K.F., Microfabricated multiphase reactors for the selective direct fluorination of aromatics, *Industrial Engineering and Chemical Research*, vol.42 (4), pp.698–710, 2003

DESPENES L., ELGUE S., GOURDON C., CABASSUD M., Impact of the material on the thermal behaviour of heat exchangers reactors, *Chemical Engineering and Processing* vol.52, pp.102-111, 2012

DESPENES L., Intensification et passage en continu d'une synthèse pharmaceutique en réacteur-échangeur, Thèse de doctorat en Génie des Procédés et de l'Environnement, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2010 (Thèse confidentielle)

DRÖSE J., Process and apparatus for continuous hydrosilylation, Goldschmidt AG, US6291622, 2001

ELGUE S., FERRATO M., GOURDON C., JOLIVET C., MEILLE V., RAMDANI K., Silicon carbide equipments for process intensification of silicon reactions, 2nd International Congress on Green Process Engineering, 2nd European Process Intensification Conference, Venise, Italie, 14-17 June 2009

ELGUE S., JOLIVET C., GOURDON C., RAMDANI K., CABASSUD M., Intensification of hydrosilylation process according to a theoretical and experimental methodology, International Conference on process Intensification & Nanotechnology, Albany, New York State, USA, 15-18 ,September 2008

ERPI, European Roadmap for Process Intensification, Creative Energy-Energy Transition, www.creative-energy.org, 2nd September, 2008

FALK L., COMMENGE J-M., Performance comparison of micromixers, Chemical Engineering Science, vol.65, pp.405-411, 2010

FERROUILLAT S., TOCHON P., DELLA VALLE D., PEERHOSSAINI H., Open loop thermal control of exothermal chemical reactions in multifunctional heat exchangers, International Journal of Heat and Mass Transfer, vol.49, pp.2479–2490, 2006

FERROUILLAT S., TOCHON P., PEERHOSSAINI H., Micromixing enhancement by turbulence: Application to multifunctional heat exchangers, Chemical Engineering and Processing, vol.45, pp.633–640, 2006

GEISBERGER G., Continuous hydrosilylation Process, Wacker Chemie AG, US0116525 A1, 2006

GRACIAA A., LACHAISE J., SAYOUS J.G., GRENIER P., YIV S., SCHECHTER R.S., WADE W.H., The partitioning of complex surfactant mixtures between oil/water/microemulsion phases at high surfactant concentrations, Journal of Colloid and Interfaces Science, vol.93, No.2, 1983

GUICHARDON P., FALK L., Characterisation of micromixing efficiency by the iodide-iodate reaction system. Part I: experimental procedure, Chemical Engineering Science, vol.55, pp.4233-4243, 2000

HABCHI C., LEMENAND T., DELLA VALLE D., PEERHOSSAINI H., Turbulent mixing and residence time distribution in novel multifunctional heat exchangers-reactors, Chemical Engineering and Processing vol.49, pp.1066–1075, 2010

HABCHI C., LEMENAND T., DELLA VALLE D., PEERHOSSAINI H., Alternating mixing tabs in multifunctional heat exchanger-reactor, Chemical Engineering and Processing vol.49, pp.653–661, 2010

HESEL V., EHRFELD W., GOLBIG K., HAVERKAMP V., LÖWE H., STORZ M., WILLE C., GRUBER A. E., JÄHNISCH K., BAERNS M., Gas/liquid microreactors for direct fluorination of aromatic compounds using elemental fluorine, in microreaction technology: industrial prospects. IMRET 3: Proceedings of the Third International Conference on Microreaction Technology, Springer, Berlin, pp. 526–540, 2000

INERIS, Formalisation du savoir et des outils dans le domaine des risques majeurs–La sécurité des procédés chimiques, Rapport d'étude No.56933-17, Avril 2005, www.ineris.fr

JACHUCK R., Process Intensification for Responsive Processing, Trans IChemE, vol.80, Part A, pp.223-238, 2002

JÄHNISCH K., BAERNS M., HESSEL V., EHRFELD W., HAVERKAMP V., LÖWE H., WILLE C., GUBER A., Direct fluorination of toluene using elemental fluorine in gas/liquid microreactors, Journal of Fluorine Chemistry vol.105, pp.117–128, 2000

JONDI W.J., Cluster Catalysis of Olefin Hydrosilylation and Isomerization Thermal Reaction Using $\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\text{PPh})_2$, An-Najah University, Journal of Research., vol.4, No.10, pp.42-70, 1996

KUPCE E., WRACKMEYER B., Multiple receiver experiments for NMR spectroscopy of organosilicon compounds, Applied Organometallic Chemistry, 2010

LAPPERT M.F., SCOTT F.P.A., The reaction pathway from Speier's to Karstedt's hydrosilylation catalyst, Journal of Organometallic Chemistry, vol.492, PP.C11-C13, 1995

LEDE J., LI Z., SOULIGNAC F., VILLERMAUX J., Measurement of solid particle residence time in a cycle reactor: a comparison of four methods, Chemical Engineering and Processing, vol.22, pp. 215-222, 1987

LI, H.Z., FASOL C., CHOPLIN L., Hydrodynamic and heat transfer of rheologically complex fluids in a Sulzer SMX static mixer, Chemical Engineering Science, vol.51, No.10, pp.1947-1955, 1996

LI, H.Z., FASOL C., CHOPLIN L., Pressure drop of Newtonian and non-Newtonian fluids across a Sulzer SMX static mixer, Trans IChemE, vol.75, Part A, November 1997

LIU D.M., LIN B.W., Thermal Conductivity in hot pressed Silicon Carbide, Ceramics International, vol.22, pp.407-414, 1996

LOBRY E., THERON F., GOURDON C., LESAUZE N., XUEREB C., LASUYE T., Turbulent liquid–liquid dispersion in SMV static mixer at high dispersed phase concentration, Chemical Engineering Science, vol. 66, pp.5762-5774, 2011

LOBRY E., Batch to continuous vinyl chloride suspension polymerization process : a feasibility study, Thèse de doctorat en Génie des Procédés et de l'Environnement, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2012

MACIEJEWSKI H., WAWRZYNCZAK A., DUTKIEWICZ M., FIEDOROW R., Silicone waxes—synthesis via hydrosilylation in homo- and heterogeneous systems, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol.257, pp.141–148, 2006

MACIEJEWSKI H., MARCINIEC B., KOWNACKI I., Catalysis of hydrosilylation: Part XXXIV, High catalytic efficiency of the nickel equivalent of Karstedt catalyst [$\{\text{Ni}(\eta\text{-CH}_2=\text{CHSiMe}_2)_2\text{O}\}_2\{\mu\text{-}(\eta\text{-CH}_2=\text{CHSiMe}_2)_2\text{O}\}$], *Journal of Organometallic Chemistry*, vol.597, pp.175–181, 2000

MARCINIEC B., Hydrosilylation : a comprehensive review on recent advances (Advances in silicon science), ed. Springer, 2008

MARCINIEC B., Catalysis by transition metal complexes of alkene silylation – recent progress and mechanistic implications, *Coordination Chemistry Reviews*, vol.249, pp.2374–2390, 2005

MARCINIEC B., Catalysis of hydrosilylation of carbon-carbon multiple bonds: Recent progress, *Silicon Chemistry*, vol.1, pp.155–175, 2002

MATÉ A., MORCHAIN J., MASBERNAT O., GOURDON C., A transient method for the study of wetting in a liquid-liquid contactor, *Chemical Engineering Science*, vol.51, No.24, pp.5313-5323, 1996

MIAO Q.J., FANG Z-P., CAI G.P., Silica-supported Karstedt-type catalyst for hydrosilylation reactions, *Catalysis Communications*, vol.4, pp.637–639, 2003

MOHAMMADI S., BOODHOO K.V.K., Online conductivity measurement of residence time distribution of thin film flow in the spinning disc reactor, *Chemical Engineering Journal*, 2012, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.07.120> (in press)

MOHAND KACI H., HABCHI C., LEMENAND T., DELLA VALLE D., PEERHOSSAINI H., Flow structure and heat transfer induced by embedded vorticity, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol.53, pp.3575–3584, 2010

OKUYAMA T., Continuous hydrosilylation method for production of a modified liquid organosilicon compound, Dow Corning, US6410772, 2002

PENGFEEI F., YUANYIN C., LING H., QIUSHENG L., Synthesis, characterization and catalytic hydrosilylation activity of [60] Fullerene n-propylamine platinum, rhodium complex, Wuhan University, *Journal of Natural Sciences*, vol.4, No.1, pp.82-84, 1999

PLATZER N., DALLERY L., Résonance magnétique nucléaire, *Aspects théoriques*, *Techniques de l'Ingénieur*, P2880, 2006

PODOL'SKII A.V., CHEREZOVA T.G., KACHALKOV V.P., Hydrosilylation and isomerization of olefins, Institute of Chemistry, Ural Scientific Center, Academy of Sciences of the USSR, Sverdlovsk, Plenum Publishing Corporation, No.2, pp.401-404, 1981

RAMIREZ-OLIVA E., CUADRADO. I, CASADO C.M., LOSADA J., ALONSO B., Functionalization of linear and cyclic siloxanes and a dendritic carbosilane with $(\eta^5\text{-})$

$C_5H_5)Fe(CO)_2Si(CH_3)_2CH=CH_2$ via hydrosilylation reaction, *Journal of Organometallic Chemistry*, vol.691, pp. 1131-1137, 2006

RAMSHAW C., Hige distillation – an example of process intensification, *The chemical Engineer*, London, vol.389, pp.13-14, 1983

SCHORSCH G., *Les silicones, Production et Application*, Rhones-Poulenc département silicones, Ed. Techno-Nathan, 1988

SHARRATT P.N. and BORLAND J.N., AICHE Annual meeting, San Fransisco, November, Paper 145b, 2003

SRIVIDHYA M., MADHAVAN K., REDDY B.S.R., Synthesis of novel soluble poly(imide-siloxane)s via hydrosilylation: Characterization and structure property behaviour, *European Polymer Journal*, vol.42, pp. 2743-2754, 2006

STANKIEWICZ A., MOULIJN J.A., *Process Intensification*, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol.41, pp.1920-1924, 2002

STANKIEWICZ A., MOULIJN J.A, *Re-Engineering the Chemical Processing Plant: Process Intensification*, 2003

STEIN J., LEWIS L.N., GAO Y., SCOTT R.A., In situ determination of the active catalyst in hydrosilylation reactions using highly reactive Pt(0) catalyst precursors, *Journal of the American Chemical Society*, vol.121, No.15, pp.3693-3703, 1999

THAKUR R.K., VIAL Ch., NIGAM K.D.P., NAUMAN E. B. and DJELVEH G., *Static mixers in the process industry-a review*, *Trans IChemE*, vol. 81, Part A, August 2003

THERON F., ANXIONNAZ-MINVIELLE Z., LESAUZE N., CABASSUD M., *Transposition from a batch to a continuous process for microencapsulation by interfacial polycondensation*, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, vol. 54, pp.42-54, April 2012

TUCKER G., HEYDON C., *Food particle residence time measurement for the design of commercial tubular heat exchangers suitable for processing suspensions of solids in liquids*, *Trans IChemE*, vol.76, part C., 1998

UBRICH O., SRINIVASAN B., LERENA P, BONVIN D., STOESSEL F., *Optimal feed profile for a second order reaction in a semi-batch reactor under safety constraints: Experimental study*, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* vol.12, pp.485–493, 1999

UCCELLO-BARRETTA G.,BALZANO F., EVANGELISTI C., RAFFA P., MANDOLI A., NAZZI S., VITULLI G., *A new platinum vapor-derived highly efficient hydrosilylation catalyst: NMR structural investigation*, *Journal of Organometallic Chemistry* vol.693, pp.1276–1282, 2008

VICEVIC M., NOVAKOVIC K., BOODHOO K.V.K., MORRIS A.J., Kinetics of styrene free radical polymerisation in the spinning disc reactor, *Chemical Engineering Journal* vol.135 pp.78–82, 2008

VILLERMAUX, Réacteurs chimiques: Principes, Techniques de l'ingénieur, J4010, 1996

VISSER J.E., ROZENDAL P.F., HOOGSTRATEN H.W., BEENACKERS A.A.C.M., Three-dimensional numerical simulation of flow and heat transfer in the Sulzer SMX static mixer, *Chemical Engineering Science*, vol.54, pp.2491-2500, 1999

WESTALL S., Hydrosilylation Process, McKellar Stevens and Hills PLLC, US0220420, 2004

XU J. H., LUO G. S., LI S. W. and CHEN G. G., Shear force induced monodisperse droplet formation in a microfluidic device by controlling wetting properties, *Royal Society of Chemistry, Lab on a Chip*, vol.6, pp.131–136, 2006

YANG X., LONG X., YAO X., Numerical investigation on the mixing process in a steam ejector with different nozzle structures, *International Journal of Thermal Sciences*, vol.56, pp.95-106, 2012

NOMENCLATURE

ABBREVIATIONS

ALU	Aluminium
ANR	Agence Nationale de la Recherche
CMC	Concentration Micellaire Critique
CP2D	Chimie et Procédés pour le Développement Durable
DTS	Distribution des Temps de Séjour
DTG	Distribution de Taille de Goutte
H308	Huile polyorganosiloxane (produit fini de l'hydrosilylation)
H68	Rhodorsil Hydrofugent 68 ou polyméthylhydrogénosiloxane
LGC	Laboratoire de Génie Chimique
LGPC	Laboratoire de Génie des Procédés catalytique
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
SiC	Carbure de Silicium
SiH	Liaison chimique silicium-hydrogène

NOTATIONS

Lettres romaines

a,b,c	Ordres de réaction partiels de l'isomérisation	[-]
A	Aire de la surface d'échange	[m ²]
C _s (t)	Concentration du tensioactif en phase dispersée	[mol.L ⁻¹]
C _{éq} (t)	Concentration du tensioactif à l'équilibre	[mol.L ⁻¹]
C _p	Chaleur spécifique	[J.kg ⁻¹ .K ⁻¹]
C _{pp}	Chaleur spécifique du fluide procédé	[J.kg ⁻¹ .K ⁻¹]
d _h	Diamètre hydraulique	[m]
d ₃₂	Diamètre de Sauter	[m]
De	Nombre de Dean	[-]
De _i	Nombre de Dean interne	[-]
E _a	Energie d'activation	[kcal.mol ⁻¹]
E(t)	Distribution des temps de séjour	[s ⁻¹]
F _{pj}	Débit molaire du réactif j	[kg.h ⁻¹]
F _m	Débit massique moyen	[kg.h ⁻¹]
I	Zone d'injection du réacteur	[-]
k	Constante cinétique	[m ³ .mol ⁻¹ .s ⁻¹]
L	Longueur des canaux	[m]
m	Masse	[kg]
N	Nombre de bac	[-]

Q_{total}	Débit massique relatif à l'hydrosilylation	[kg.h ⁻¹]
Q	Quantité de chaleur échangée	[W]
$r_{\text{Oct/SiH}}$	Ratio molaire Octène/SiH	[mol.mol ⁻¹]
R_c	Rayon de courbure	[m]
R_{ci}	Rayon de courbure interne	[m]
Re	Nombre de Reynolds	[-]
S	Section du canal	[m ²]
t	Temps	[s]
T	Température	[K]
T_r	Température réactionnelle	[K]
TT	Taux de conversion des SiH	(% mol)
v	Vitesse linéaire moyenne de la phase liquide	[m.s ⁻¹]
U	Coefficient de transfert de chaleur global	[W.m ⁻² .K ⁻¹]
V	Volume entre entrée du réacteur et le thermocouple	[m ³]
w	Fraction massique	[-]

Lettres grecques

ΔH	Enthalpie de réaction	[J.mol ⁻¹]
ΔP	Pertes de charge	[Pa]
ΔT_{ml}	Différence de température logarithmique	[°C]
ΔT_{ad}	Différence de température adiabatique	[°C]
Λ	Coefficient de Darcy (facteur de friction de Darcy)	[-]
φ	Fraction volumique de la phase dispersée	[-]
δ	Déplacement chimique	[ppm]
μ	Viscosité	[Pa.s]
S	Tension interfaciale	[N.m ⁻¹]
τ	Temps de séjour	[min]
λ	Conductivité thermique	[W.m ⁻¹ .K ⁻¹]
ρ	Masse volumique	[kg.m ⁻³]
ν	Fréquence de résonance	[Hz]
$\Gamma_{\text{éq}}$	Taux de recouvrement de l'interface	[mol.m ⁻²]

Indices

i	indice d'un élément dV du réacteur
j	réactifs mis en jeu dans la réaction
l	indice des différentes réactions au cours de l'hydrosilylation
m	Moyen
p	Procédé
u	Utilité
∞	Infini

Exposants

E	Entrée
S	Sortie

TABLE DES FIGURES

Figure I.1: Classification des différents axes de l'Intensification des Procédés, Stankiewicz et al, 2000	9
Figure I.2 : Approche « scale-up » pour la conception de procédés de production chimiques	10
Figure I.3: Approche « numbering-up » pour la conception de procédés de production chimiques.....	11
Figure I.4 : Classification des microtechnologies en fonction de leur performance thermique et de mélange, (Sharratt, 2003).....	15
Figure I.5: Exemple de design de mélangeurs statiques : (a) Kenics (Chemineer), (b) SMX plus (Sulzer), (c) « Low Pressure Drop » static mixer (Charles Ross & Son)	16
Figure I.6: Assemblage d'éléments SMX alternativement inversés à 90°	16
Figure I.7 : Le mélangeur statique SMXL: (a) SMXL monotube, (b) SMXL multitubes	17
Figure I.8: Le mélangeur statique SMR: (a) Coupe schématique de l'intérieur, (b) photographie du SMR.....	18
Figure I.9 : Schéma de principe du Spinning Disk Reactor	19
Figure I.10: Type de surface du SDR : (a) : lisse, (b) : striée (Mohammadi et Boodhoo, 2012)	20
Figure I.11: Schéma de principe d'un réacteur échangeur compacte.....	21
Figure I.12: Comparaison des performances de mélange de différents types de micromélangeurs, (Falk et Commenge, 2010)	24
Figure I.13: Schéma réaction de la nitration aromatique du benzène	26
Figure I.14: Schéma de la partie réactive du procédé de nitration en continu, DSM&Corning (Braune et al., 2009)	27
Figure I.15: Procédé industriel final d'une nitration sélective en continu, DSM&Corning.....	28
Figure I.16 : Structure d'un silicone	29
Figure I.17: Formule chimique des motifs siloxaniques	30
Figure I.18 : Structure d'une huile silicones fonctionnelles.....	31
Figure I.19: Schéma réactionnel de l'hydrosilylation des oléfines	32
Figure I.20 : Formule chimique du catalyseur de Karstedt	33
Figure I.21 : Cycle catalytique du Karstedt modifié de Chalk et Harrod	34
Figure I.22 : Le réacteur-échangeur en Carbure de Silicium	39
Figure II.1: Présentation du réacteur SiC/Alu, (a) photographie du réacteur, (b) vue en 3D de l'empilement des plaques	45
Figure II.2: Géométrie des canaux d'une plaque procédé du réacteur SiC/Alu, a=b=2 mm	46
Figure II.3: Coupe schématique d'une zone d'injection.....	47
Figure II.4: Interface du logiciel d'acquisition des données du banc d'essais	48
Figure II.5: Schéma du procédé du banc d'essai pour l'étude de la caractérisation du réacteur	49
Figure II.6 : Mesure de viscosité pour différents mélange d'huiles silicones HV47	50
Figure II.7: Pertes de charge linéiques dans le réacteur SiC/Alu en fonction du débit de fluide	51

Figure II.8 : Evolution du coefficient de Darcy en fonction du Reynolds pour différentes viscosités.....	53
Figure II.9: Représentation d'une distribution de temps de séjour et de son injection d'entrée, $F_p=2,4 \text{ kg.h}^{-1}$, $Re=428$, $N=28$	57
Figure II.10: Enregistrement spectrophotométrique d'une expérience de DTS visqueuse, $\mu=20 \text{ cP}$, $F_p=6 \text{ kg.h}^{-1}$, $Re=41$	58
Figure II.11: Profil de température le long du réacteur pour la première plaque procédé	61
Figure II.12: Evolution du facteur d'intensification UA/V en fonction du débit procédé	62
Figure II.13: Dynamiques des réacteurs SiC/Alu et SiC/SiC au premier thermocouple T_0	63
Figure III.1: Réactions secondaires de l'hydrosilylation.....	68
Figure III.2: Réactions avec des huiles SiH présentant un risque de dégagement d'hydrogène	69
Figure III.3: Réactions avec des huiles SiH conduisant à la formation de silanes	69
Figure III.4: Injection des réactifs dans la plaque procédé P1.....	71
Figure III.5: Réacteur finisseur pour la destruction des SiH	72
Figure III.6: Réactions secondaires de l'hydrosilylation.....	73
Figure III.7 : Schéma du pilote d'hydrosilylation en continu dans le réacteur SiC/Alu	74
Figure III.8: Photographie du montage de gazométrie.....	77
Figure III.9: (a) Photographie du spectromètre de RMN Brücker Avance 300 MHz, (b) schéma du cryo-aimant.....	79
Figure III.10: formule chimique de la triéthylphosphite	81
Figure III.11: Enregistrement des températures du réacteur pour la gamme d'essai contenant CF_3	83
Figure III.12: Profil de température d'hydrosilylation le long du réacteur SiC/Alu, $Q_{total}=2,8 \text{ kg.h}^{-1}$, $[cata]=9,1 \text{ ppm}$, $r_{Oct/SiH}=1,1$	83
Figure III.13: Influence de la concentration en catalyseur sur la conversion des SiH, $Q_{total}=2,2 \text{ kg.h}^{-1}$, temps de séjour=48 s, $r_{Oct/SiH}=1,1$, $T_{utilité}=100^\circ\text{C}$	85
Figure III.14: Influence de la température réactionnelle sur la conversion des SiH, $Q_{total}=2,2 \text{ kg.h}^{-1}$, temps de séjour=48 s, $r_{Oct/SiH}=1,1$, $[cata]=9,1 \text{ ppm}$	86
Figure III.15: (a) schéma côté utilité de la zone d'injection, (b) photographie de la zone d'injection.....	89
Figure III.16: Photographie de colloïdes catalyseur dégradé sous l'effet de la température....	90
Figure III.17: Evolution de la conversion en fonction de la quantité de $cata_2$ injectée, pour une quantité de $cata_1$ donnée, $Q_{total}=2,2 \text{ kg.h}^{-1}$, $r_{Oct/SiH}=1,1$, $T_{utilité}=100^\circ\text{C}$	91
Figure III.18: Comparaison des résultats obtenus avec et sans la multi-injection du catalyseur, $Q_{total}=2,2 \text{ kg.h}^{-1}$, $r_{Oct/SiH}=1,1$, $T_{utilité}=100^\circ\text{C}$	92
Figure III.19: Différentes configurations de multi injection d'octène dans le réacteur et conversions associées (TT).....	94
Figure III.20: Différentes configurations de multi injection d'octène+catalyseur dans le réacteur et conversions associées (TT).....	95
Figure III.21: Vue d'une coupe du réacteur tubulaire (serpentin) pour l'apport de temps de séjour	96
Figure III.22: Configuration 1 pour l'apport de temps de séjour	97
Figure III.23: Configuration 2 pour l'apport de temps de séjour	98
Figure III.24: Profils de conversion pour différentes concentrations de catalyseur, $r_{Oct/SiH}=1,2$, $Q_{total}=2,3 \text{ kg.h}^{-1}$, $T_{utilité 1}=100^\circ\text{C}$, $T_{utilité 2}=100^\circ\text{C}$	99
Figure III.25: Profil de conversion pour différentes températures réactionnelles dans le SiC/Alu (T_r) et le serpentin (T_e, serp), $r_{Oct/SiH}=1,2$, $Q_{total}=2,3 \text{ kg.h}^{-1}$	100
Figure III.26: Profil de conversion pour différents ratios Oct /SiH, $[cata]=9 \text{ ppm}$, $Q_{total}=2,3 \text{ kg.h}^{-1}$, $T_{utilité 1}=100^\circ\text{C}$ et $T_{utilité 2}=100^\circ\text{C}$	102

Figure III.27: Elément d'intégration pour le bilan thermique dans le réacteur SiC/Alu	105
Figure III.28: Résultat de la modélisation pour l'essai CFS2, [cata]=9 ppm, $r_{\text{Oct/SiH}}=1,2$, $Q_{\text{total}}=2,3 \text{ kg.h}^{-1}$, Critère= $7,47.10^{-3}$	108
Figure III.29: Profils cinétiques obtenus par modélisation, (a) CFS5, [cata]=9 ppm, $r_{\text{Oct/SiH}}=1,2$, $T_r=108 \text{ }^\circ\text{C}$ (b) CFS3, [cata]=5,2 ppm, $r_{\text{Oct/SiH}}=1,2$, $T_r=96 \text{ }^\circ\text{C}$, Critère= $3,28.10^{-3}$	110
Figure III.30: Estimation du temps de séjour nécessaire pour atteindre 99,7 % de conversion en fonction de la température de finition et pour différentes concentrations de catalyseur ...	113
Figure IV.1 : Schéma du connecteur en forme de T permettant le mélange coaxial des réactifs	120
Figure IV.2 : Photo du pilote pour l'étude de l'hydrosilylation en microfluidique.....	121
Figure IV.3 : Influence de la vitesse sur la conversion des SiH, pour 7,6 ppm de catalyseur, $r_{\text{Oct/SiH}}=1,2$	124
Figure IV.4: Influence de la vitesse sur la conversion pour un mélange coaxial et un même temps de séjour, [cata]=7,6 ppm, $r_{\text{Oct/SiH}}=1,2$	125
Figure IV.5: Mélangeur en T à injection perpendiculaire	126
Figure IV.6: Influence de la vitesse sur la conversion pour un mélange en T et coaxial, 7,6 ppm, $r_{\text{Oct/SiH}}=1,2$	127
Figure IV.7: Photographie du micromélangeur SIMM-V2 ouvert (à gauche) et fermé (à droite).....	128
Figure IV.8: Principe de multilamination dans le SIMM-V2.....	128
Figure IV.9: Influence de la vitesse sur la conversion pour un mélange avec le SIMM-V2, 7,6 ppm, $r_{\text{Oct/SiH}}=1,2$	130
Figure IV.10: Comparaison de l'influence des modes de mélange sur la conversion.....	130
Figure IV.11 : Evolution de la conversion des SiH en fonction de l'âge du catalyseur dans la solution	132
Figure IV.12: Comparaison des conversions obtenues pour les deux catalyseurs, $Q=3,816 \text{ mL.min}^{-1}$, 7,6 ppm, $r_{\text{Oct/SiH}}=1,2$	133
Figure IV.13 : Comparaison de la désactivation des deux catalyseurs, 7,6 ppm, $T=75^\circ\text{C}$, $r_{\text{Oct/SiH}}=1,2$	134
Figure IV.14 : Effet de la concentration du catalyseur sur sa désactivation dans la solution octène+cata, $T=75^\circ\text{C}$, $v=0,29 \text{ m.s}^{-1}$, $r_{\text{Oct/SiH}}=1,2$	135
Figure IV.15: Schéma de l'installation pour la configuration d'une injection de catalyseur concentré.....	136
Figure IV.16 : Conversions obtenues en fonction de l'âge du catalyseur pour des essais avec un catalyseur « pré concentré », $T=75^\circ\text{C}$, $r_{\text{Oct/SiH}}=1,2$, [cata]=7,6 ppm	137
Figure IV.17 : Conversions obtenues pour des essais réalisés à différents temps de prélèvement pour l'étude du régime permanent, $Q=3,8 \text{ mL.min}^{-1}$, $T_{\text{bain}}=100 \text{ }^\circ\text{C}$, [cata]=7,6 ppm, $r_{\text{Oct/SiH}}=1,2$	139
Figure IV.18: Influence de la température sur la conversion, [cata]=7,6 ppm, $r_{\text{Oct/SiH}}=1,2$, $Q=3,8 \text{ mL.min}^{-1}$	141
Figure IV.19: Influence de la concentration de catalyseur, $T=75^\circ\text{C}$, $r_{\text{Oct/SiH}}=1,2$, $Q=3,8 \text{ mL.min}^{-1}$	142
Figure IV.20 : Influence du ratio oct/SiH sur la conversion, $T=75 \text{ }^\circ\text{C}$, [cata]=7,6 ppm, $Q=3,8 \text{ mL.min}^{-1}$	143
Figure IV.21 : Profil de conversion des SiH dans le microréacteur pour différents temps de séjour, $Q=3,8 \text{ mL.min}^{-1}$	145
Figure IV.22: Couplage des profils de conversion en microsystème et en milli-réacteur, 100°C , 7 ppm, $r_{\text{Oct/SiH}}=1,2$	146
Figure IV.23: Comparaison des résultats de conversion aux faibles temps de séjour entre l'expérience microfluidique et le modèle cinétique obtenu dans le SiC/Alu.	147

Figure V.1: Hydrolyse des chlorosilanes.....	152
Figure V.2: Formule semi-développée de la molécule de Tween 80 (Polysorbate 80).....	154
Figure V.3 : Schéma du pilote modifié pour la caractérisation liquide-liquide du réacteur SiC/Alu.....	156
Figure V.4: Photographie du pilote pour la caractérisation liquide-liquide du réacteur SiC/Alu.....	157
Figure V.5: Principe de multilamination en série (« split-and-recombine).....	158
Figure V.6: Photographies de l'IMM Caterpillar R600. a : vue de l'extérieur. b : canaux internes.....	158
Figure V.7: Principe de mesure granulométrique par diffraction laser.....	159
Figure V.8: Principe de mesure granulométrique par diffraction laser.....	161
Figure V.9: Principe de diffraction multiple de la lumière.....	162
Figure V.10 : Distribution de tailles de gouttes pour une émulsion générée par le réacteur SiC/Alu seul, $[\text{Tween } 80] = 4,27 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, $Q_{\text{total}} = 3,5 \text{ kg.h}^{-1}$, $\varphi = 20 \%$	164
Figure V.11 : Comparaison des d_{32} obtenus en sortie du SiC/Alu par les deux types d'analyses pour une concentration en Tween 80 de $1,23 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et un débit total de $3,5 \text{ kg.h}^{-1}$	165
Figure V.12: Influence de la concentration en Tween 80 sur l'évolution du d_{32} en entrée et sortie du réacteur SiC/Alu, $\varphi = 20 \%$	169
Figure V.13: Evolution de la distribution de taille de goutte entre l'entrée et la sortie du réacteur SiC en fonction de la concentration en Tween 80.....	170
Figure V.14: Effet de la fraction volumique de la phase dispersée sur le d_{32} et sur la stabilité de l'émulsion.....	172
Figure V.15: Effet de la fraction volumique de la phase dispersée sur la distribution de taille de gouttes.....	173
Figure V.16: Effet du débit total sur le d_{32}	174
Figure V.17 : Distributions granulométriques pour l'étude de l'influence du débit total.....	175
Figure V.18 : Evolution de la distribution de taille de gouttes dans le SiC/Alu.....	177
Figure V.19: photographie de la mouillabilité des différentes phases sur le SiC.....	178
Figure V.20: Estimation des pertes de charges dans le réacteur SiC/Alu en fonction du débit total.....	189
Figure V.21 : Démarche dans le choix des paramètres pour l'extrapolation de la géométrie.....	191

TABLE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : Comparaison de performances thermiques de réacteurs échangeurs	23
Tableau I.2 : Caractéristique du micro-réacteur Corning de la nitration sélective en continu d'un composé pharmaceutique	27
Tableau I.3 : Comparaison des technologies pour l'hydrosilylation en continu présentées dans les brevets	38
Tableau I.4 : Conditions expérimentales des brevets conduisant à des résultats optimaux	38
Tableau I.5 : Conditions opératoires du réacteur en SiC	39
Tableau II.1 : Positionnement des capteurs de température par rapport à la longueur de canal et temps de séjour associé pour $Q_{total}=2,2 \text{ kg.h}^{-1}$	46
Tableau II.2 : Positionnement des zones d'injection dans le canal et temps de séjour associé, $Q_{total}=2,2 \text{ kg.h}^{-1}$	47
Tableau II.3 : Caractéristiques de l'instrumentation du pilote	48
Tableau II.4: Corrélation entre le Darcy et le Reynolds pour une section carrée.....	52
Tableau II.5: Corrélations entre le coefficient de Darcy et le nombre de Reynolds ou de Dean interne (Anxionnaz, 2009).....	54
Tableau II.6 : Récapitulatif des expériences de DTS (Despènes, 2009)	56
Tableau II.7: Conditions expérimentales pour le calcul du facteur UA/V	60
Tableau III.1 : Exemple de quantités pour la préparation de la solution octène+catalyseur, $Q=2,5 \text{ kg.h}^{-1}$, $r_{oct/SiH}=1,2$	70
Tableau III.2: Essais pour la validation du temps de mise en régime permanent, $Q=2,2 \text{ kg.h}^{-1}$	81
Tableau III.3 : Essais pour vérifier la stabilité d'un échantillon pour l'analyse gazométrique	82
Tableau III.4 : Comparaison de deux essais réalisés dans le SiC/SiC (Elgue&Jolivet) et dans le SiC/Alu, $Q_{total}=2,9 \text{ kg.h}^{-1}$	82
Tableau III.5 : Conditions opératoires des essais pour l'influence du catalyseur	84
Tableau III.6 : Conditions opératoires des essais pour l'influence de la température	86
Tableau III.7 : Essais pour tester l'influence du ratio Octène/SiH.....	87
Tableau III.8 : Temps de séjour avec la configuration de multi-injection	89
Tableau III.9 : Essais préliminaires dans le cas de la multi-injection du catalyseur pur	89
Tableau III.10 : Débits de la pompe pousse-seringue en fonction de la quantité de catalyseur, $Q_{total}=2,2 \text{ kg.h}^{-1}$	90
Tableau III.11 : Conditions opératoires des essais pour l'influence de la concentration, $Q_{total}=2,3 \text{ kg.h}^{-1}$, $r_{Oct/SiH}=1,2$, $T_{utilité 1}=100^{\circ}\text{C}$, $T_{utilité 2}=100^{\circ}\text{C}$	99
Tableau III.12 : Taux d'isomérisation obtenus par analyse RMN pour les essais sur l'influence de la température	101
Tableau III.13 : Conditions opératoires des essais pour tester l'influence du ratio Oct/SiH	101
Tableau III.14 : Données stoechio-cinétiques de l'hydrosilylation obtenues en semi-batch	103
Tableau III.15 : Données fixes servant à l'outil de modélisation.....	107
Tableau III.16 : Résultats de la modélisation cinétique de la première phase d'hydrosilylation	108

Tableau III.17 : Résultats de la modélisation cinétique de la réaction de finition de l'hydrosilylation et comparaison avec les données semi-batch.....	109
Tableau III.18 : Comparaison des constantes cinétiques obtenues pour les deux étapes réactionnelles.....	111
Tableau III.19 : Résultats de l'application du modèle cinétique de finition pour l'estimation du temps de séjour final tel que $TT=99,7\%$, avec $r_{Oct/SiH}=1,2$	112
Tableau IV.1: Viscosités du mélange réactionnel selon la conversion et la température.....	118
Tableau IV.2: Estimation de la perte de charge dans le capillaire pour différents choix de diamètres et longueurs de canal.....	119
Tableau IV.3 : Caractéristiques des pompes pousse-seringue NeMESYS.....	120
Tableau IV.4: Caractéristiques du système microfluidique.....	121
Tableau IV.5 : Conditions expérimentales pour l'étude de l'influence du débit total sur la conversion.....	123
Tableau IV.6: Conditions expérimentales pour l'étude de l'influence de la vitesse à τ constant.....	124
Tableau IV.7: Essais réalisés avec l'injecteur en T, $L=1,35\text{ m}$, $[cata]=7,6\text{ ppm}$, $r_{oct/SiH}=1,2$	126
Tableau IV.8 : Caractéristiques du micromélangeur SIMM-V2.....	129
Tableau IV.9: Essais réalisés avec le micromélangeur SIMM-V2, $L=1,35\text{ m}$, $[cata]=7,6\text{ ppm}$, $r_{oct/SiH}=1,2$	129
Tableau IV.10 : Désactivation du catalyseur en fonction de son âge dans la solution octène+catalyseur.....	132
Tableau IV.11: Essais réalisés en « pré concentrant » le catalyseur dans l'octène, $T=75^\circ\text{C}$, $r_{oct/SiH}=1,2$	136
Tableau IV.12 : Détermination du régime permanent.....	139
Tableau IV.13: Essais de reproductibilité avec la configuration finale du système microfluidique.....	140
Tableau IV.14 : Conditions opératoires pour l'influence de la température, $[cata]=7,6\text{ ppm}$, $r_{Oct/SiH}=1,2$	140
Tableau IV.15 : Conditions opératoires pour l'étude de l'influence de la concentration du catalyseur.....	141
Tableau IV.16 : Conditions opératoires pour l'étude de l'influence du ratio oct/SiH.....	143
Tableau IV.17 : Exemple de valeurs de taux d'isomérisation obtenues en RMN avec le mélangeur en T, $r_{Oct/SiH}=1,2$	144
Tableau IV.18 : Points expérimentaux dont le profil de conversion a été étudié, $v=0,29\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	144
Tableau V.1 : Caractéristiques opératoires du CPMM-V1.2-R600.....	159
Tableau V.2 : Comparaison des deux techniques analytiques (Mastersizer et Turbiscan)	163
Tableau V.3 : Validation de la stabilité de la dispersion pour $[Tween\ 80]=9,74\cdot 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	164
Tableau V.4 : Démonstration de la stabilité d'un échantillon dans les conditions de concentration en Tween 80 égale à $1,23\cdot 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\varphi=4,5\%$	166
Tableau V.5 : Diamètre moyen de l'essai CFL17a obtenu pour les deux types d'analyse..	167
Tableau V.6: Conditions opératoires pour l'étude de l'effet de la concentration en Tween 80, $\varphi=20\%$	167
Tableau V.7: Résultats expérimentaux pour l'étude de l'effet de la concentration en Tween 80, $\varphi=20\%$	168
Tableau V.8 : Conditions expérimentales pour l'étude sur l'effet de la fraction volumique de la phase dispersée.....	171
Tableau V.9: Influence de la fraction volumique de la phase dispersée sur le d_{32}	171
Tableau V.10: Conditions expérimentales pour l'étude de l'influence du débit total.....	173

Tableau V.11: Diamètre de Sauter et nombre de SPAN pour l'étude de l'effet du débit total	175
Tableau V.12 : Conditions opératoires pour l'étude du profil d'évolution de l'émulsion dans le SiC/Alu	175
Tableau V.13 : Résultats de d_{32} pour l'étude du profil d'évolution de l'émulsion dans le SiC/Alu	176
Tableau V.14: Angle de contact des différentes phases sur le SiC	178
Tableau V.15: Conditions expérimentales des essais d'inversion de phase.....	179
Tableau V.16 : Comparaison de l'ordre d'injection des réactifs, $Q_{total}=2,9 \text{ kg.h}^{-1}$, $[cata]=9 \text{ ppm}$, $r_{oct/SiH}=1,1$	182
Tableau V.17 : Estimation des pertes de charges dans le réacteur lors de la réaction d'hydrosilylation, $Q_{total}=2,3 \text{ kg.h}^{-1}$, $r_{oct/SiH}=1,2$	186
Tableau V.18 : Prévion des pertes de charge dans le réacteur SiC/Alu pour le débit cible industriel	187
Tableau V.19 : Prévion des pertes de charges en fonction du débit industriel fixé.....	188
Tableau V.20 : Équations permettant de prédire les performances d'un réacteur de géométrie extrapolée.....	190
Tableau V.21 : Estimation des performances du réacteur lors de l'extrapolation de la géométrie d'après (Anxionnaz, 2009)	192
Tableau V.22 : Caractéristiques du premier réacteur proposé pour l'extrapolation industrielle	193

ANNEXE A : ANALYSE DES SPECTRES RMN

Les différents protons des réactifs et produits finis sont attribués de la manière suivante :

Déplacement chimique, δ (ppm)	Proton H correspondant
0,0-0,15	Si-CH ₃ (l,k)
0,45	Si-CH ₂ - (o)
0,84-0,98	CH ₃ -CH ₂ -(R) octènes (e), octyl (q)
1,22	CH ₂ - octyl (d) et octènes (p)
1,6	CH ₃ -CH=CH- 2-oct (r)
1,92-2,00	(R')-CH ₂ -CH=CH- 1-oct (c), 2-oct (t)
4,65	Si-H (m)
4,92	CH ₂ =CH- 1-oct (a)
5,36	R''-CH=CH-CH ₃ 2-oct (s)
5,77	CH ₂ =CH- 1-oct (b)

Les figures des molécules ci-dessous permettent d'illustrer cette attribution :

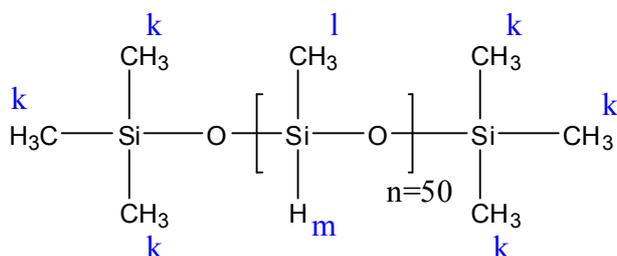


Figure Annexe A. 1 : Formule de l'huile H68 et de ses protons correspondants

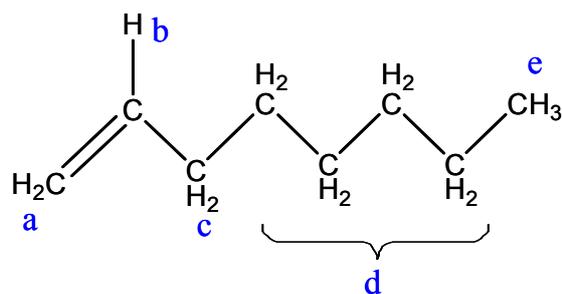


Figure Annexe A. 2 : Formule du 1-octène et de ses protons correspondants

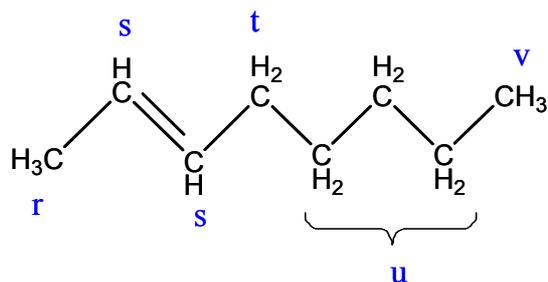


Figure Annexe A. 3 : Formule du 2-octène et de ses protons correspondants

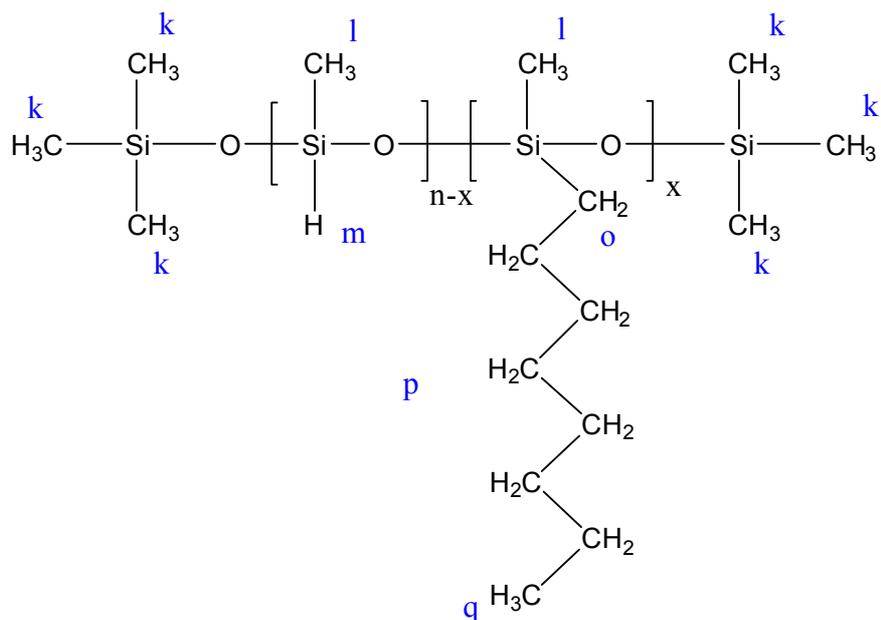


Figure Annexe A. 4 : Formule de l'huile finale H308V750 et de ses protons correspondants

Les protons u et v du 2-octène (isomère) ressortent aux mêmes déplacements chimiques que les protons d et e du 1-octène.

Un exemple de spectre RMN obtenu pour l'essai CFS_1 est présenté sur la figure ci-dessous :

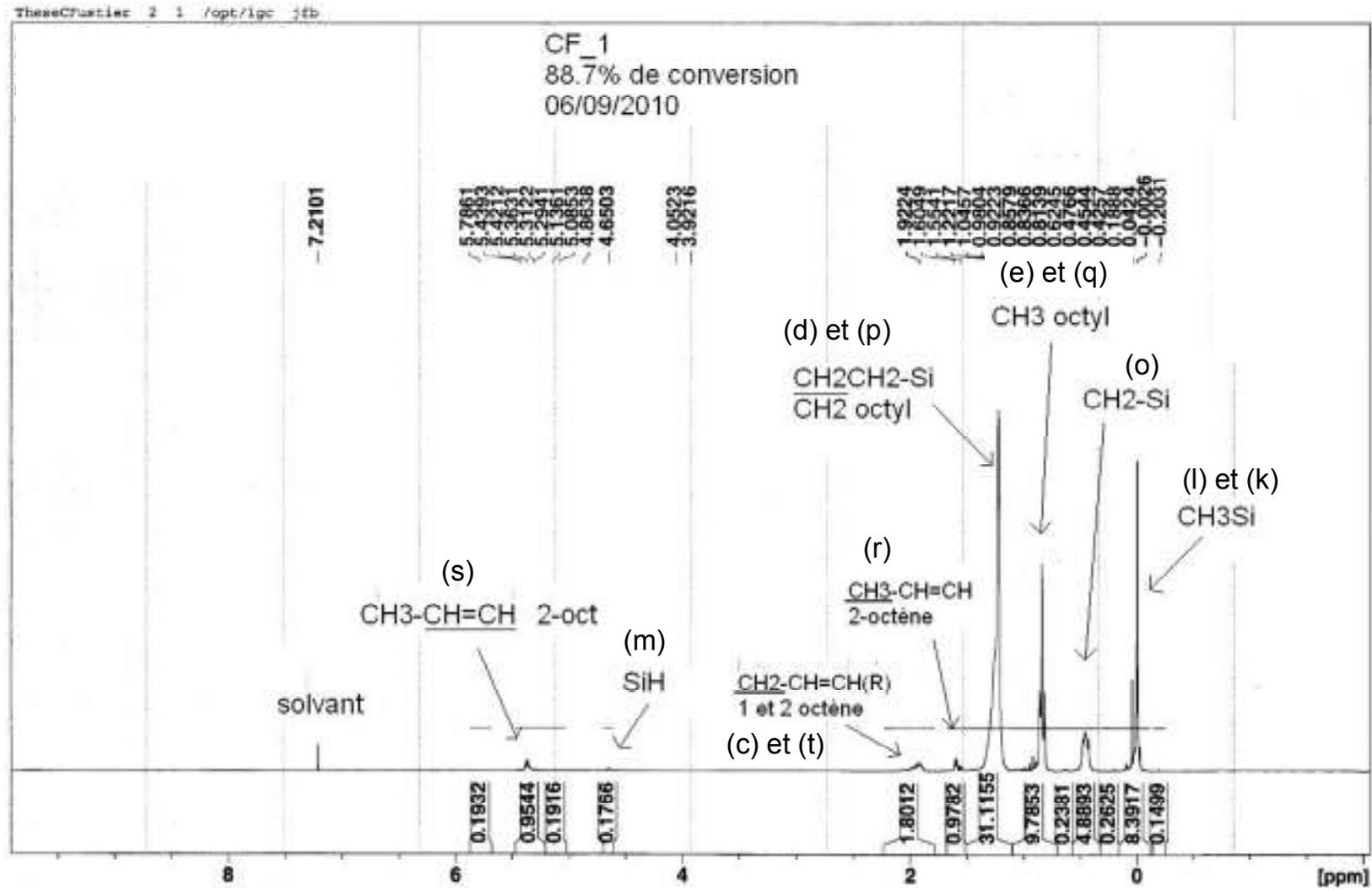


Figure Annexe A. 5 : Exemple d'un spectre RMN d'un mélange réactionnel à 88,7 % de conversion

ANNEXE B : CALCUL DE LA CONCENTRATION INITIALE EN SOLUTION DU TENSIOACTIF, C_s

La figure A.II.1 illustre une cellule contenant de la phase continue (eau) et des gouttelettes de phase dispersée ainsi que du tensioactif dans la phase continue. Il s'agit de l'état d'équilibre, c'est-à-dire lorsque le tensioactif ne vient plus s'adsorber sur les gouttelettes de phases dispersées.

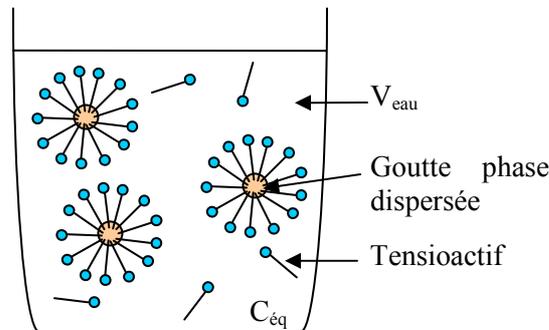


Figure Annexe B. 1 : état d'équilibre d'un système eau/tensioactif/cyclohexane

Soit C_s , la concentration initiale du tensioactif en solution (mol.L^{-1})
 $C_{\text{éq}}$, la concentration du tensioactif à l'équilibre correspondant à la concentration en solution après adsorption du tensioactif à l'interface des gouttes. (mol.L^{-1})
 V_{eau} , le volume d'eau dans lequel se trouvent les gouttes (L)
 $\Gamma_{\text{éq}}$, le recouvrement de l'interface par le tensioactif à l'équilibre (mol.m^{-2})
 S_{gouttes} , la surface des gouttes (m^2)

Un premier bilan de matière sur le tensioactif permet d'obtenir l'équation suivante :

$$C_s \cdot V_{\text{eau}} = C_{\text{éq}} V_{\text{eau}} + \Gamma_{\text{éq}} \cdot S_{\text{gouttes}} \quad (\text{B-1})$$

La surface totale des gouttes peut être définie de la manière suivante :

$$S_{\text{gouttes}} = \frac{6\varphi}{d_{32}} V_{\text{dispersée}} \quad (\text{B-2})$$

Avec $V_{\text{dispersée}}$ le volume de la phase dispersée, soit de l'ensemble des gouttes (m^3)
 d_{32} , le diamètre moyen de Sauter (m)
 φ , la fraction volumique de la phase dispersée (-)

Si l'on reporte cette expression de la surface dans l'équation A.II-1, alors on obtient la relation suivante :

$$C_s = C_{\dot{e}q} + \Gamma_{\dot{e}q} \cdot \frac{6\varphi}{d_{32}} * \frac{V_{dispersée} \cdot 10^3}{V_{eau}} \quad (\text{B-3})$$

Or la fraction volumique de la phase dispersée peut être exprimée en fonction du volume de la phase dispersée et de la phase continue :

$$\varphi = \frac{V_{dispersée}}{V_{eau} + V_{dispersée}} \quad (\text{B-4})$$

Si l'on incorpore A.II-4 dans A.II-3, on obtient finalement l'expression finale de C_s :

$$C_s = C_{\dot{e}q} + \Gamma_{\dot{e}q} \frac{6\varphi}{d_{32}} \left(\frac{\varphi}{1-\varphi} \right) \cdot 10^{-3} \quad (\text{B-5})$$

ANNEXE C : IDENTIFICATION DES CONSTANTES Γ_∞ ET B POUR LE CALCUL DE C_s REELLE

L'isotherme de Gibbs permet de relier la tension interfaciale σ au potentiel chimique μ :

$$d\sigma = -\Gamma d\mu_i \quad (\text{C- 1})$$

De plus, par définition, le potentiel chimique s'écrit :

$$\mu_i = \mu_o + RT \log(a_i) \quad (\text{C- 2})$$

$$\text{Avec } a_i = \gamma_i \frac{C_i}{C_o} \quad (\text{C- 3})$$

Si la concentration d'un soluté est faible, son coefficient d'activité γ est égal à 1. De plus, C_o , la concentration de référence est égale par convention à 1 mol.L^{-1} . Ainsi, l'activité chimique du tensioactif a_s peut être considérée égale à sa concentration C_s .

Après avoir inséré l'équation (C- 2) dans (C- 1) et après intégration, nous obtenons l'expression suivante :

$$\sigma_o - \sigma = RT \cdot \Gamma_\infty \ln\left(1 + \frac{C_s}{B}\right) \quad (\text{C-4})$$

Avec Γ_∞ , le recouvrement de l'interface par le tensioactif pour une concentration infinie (mol.m^{-2})

B une constante à déterminer (mol.L^{-1})

R, la constante des gaz parfait ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

σ_o , la tension interfaciale pour une concentration en tensioactif nulle ($\text{N.m}^{-1} = \text{J.m}^{-2}$)

$$\text{Si } \frac{C_{\text{éq}}}{B} \ll 1, \text{ alors } \sigma_o - \sigma \approx RT \cdot \Gamma_\infty \frac{C_s}{B} \quad (\text{C-5})$$

Ainsi, le tracé de $\sigma_0 - \sigma$ en fonction de C_s permet déterminer la valeur de $\frac{\Gamma_\infty}{B} = \alpha$ par le calcul de la pente aux faibles valeurs de C_s . Il manque alors une équation pour dissocier les deux valeurs.

On reporte la valeur de α dans (C-4) pour obtenir l'équation suivante :

$$\sigma = \sigma_0 - RT \cdot \Gamma_\infty \ln\left(1 + \frac{C_s \cdot \alpha}{\Gamma_\infty}\right) \quad (\text{C-6})$$

Puis cette équation est résolue à l'aide d'une identification paramétrique à partir des points expérimentaux obtenus par Roddy Mackay avec la méthode de la goutte pendante et permettant de tracer σ en fonction de C_s .

Cette identification permet d'obtenir les valeurs suivantes :

$$\begin{aligned} \Gamma_\infty &= 7,1 \cdot 10^{-7} \text{ mol.m}^{-2} \\ B &= 5,6 \cdot 10^{-17} \text{ mol.L}^{-1} \end{aligned}$$

Il est important de remarquer que cette méthode n'est pas précise puisque seulement 3 points sont utilisables pour l'identification. Cependant, cela permet de raisonner justement pour le calcul de $C_{s, \text{réelle}}$.

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE TOULOUSE
Délivré par l'**Institut National Polytechnique de Toulouse**
Ecole doctorale **MEGeP**
Spécialité **Génie des Procédés et de l'Environnement**
Date de soutenance : **3 Décembre 2012**
Par **Céline Fustier**

**DÉVELOPPEMENT D'UN RÉACTEUR INTENSIFIÉ EN CARBURE DE SILICIUM
POUR LA TRANSPOSITION EN CONTINU DE RÉACTIONS
D'HYDROSILYLATION**

De nos jours, les limites du réacteur batch, outil conventionnel de l'industrie de la chimie fine, en termes de transfert thermique et de transfert de matière, conduisent à envisager le passage en continu de réactions dont les problématiques d'exothermicité et de rapidité rendent leur industrialisation difficile. Les réacteurs-échangeurs compacts sont un exemple de technologies intensifiées continues alliant les performances d'un échangeur de chaleur couplées à un bon mélange ainsi qu'à un comportement de type piston offert par le design spécifique de leurs canaux.

L'objectif de ces travaux est de démontrer la faisabilité de la transposition en continu d'une réaction fondamentale de la chimie des silicones, recensée comme l'une des plus exothermiques, dans un réacteur-échangeur intensifié conçu dans un matériau innovant : le Carbure de Silicium.

La démarche a consisté à étudier les différentes phases de la réaction à plusieurs échelles afin de construire un modèle cinétique. L'exploitation de ce modèle a permis de définir les conditions optimales de la réaction permettant de répondre aux contraintes industrielles en termes de conversion, de consommation de catalyseur et de production industrielle. Enfin, une démarche d'optimisation et d'extrapolation du réacteur a été mise en place pour le pilotage industriel de la réaction étudiée.

Mots-clés : Intensification des procédés, réacteurs-échangeurs, carbure de silicium, hydrosilylation

**DEVELOPMENT OF SILICON CARBIDE EQUIPMENTS FOR THE
TRANSPOSITION OF HYDROSILYLATION REACTIONS FROM BATCH TO
CONTINUOUS**

Nowadays in the field of fine chemistry, limitations of conventional batch reactors in term of heat and mass transfer lead to increase the interest in the transposition of reactions from batch to continuous mode. It is particularly the case of fast and highly exothermic reactions as they raise safety issues in batch reactor. Compact heat-exchanger reactors (HEX reactor) are an example of continuous intensified technologies as they offer the heat transfer performances of heat exchangers coupled with high mixing and plug-flow behaviour, thanks to specific designs of channels.

The aim of this work is to demonstrate the feasibility of the transposition of a fast and highly exothermic hydrosilylation reaction, a fundamental method for the industrial synthesis of organosilicon compounds, into a continuous heat-exchanger reactor made of a very innovative material: the silicone carbide.

The methodology adopted consists in investigating hydrosilylation kinetics studies at different residence time scales. Then kinetics modelling and optimisation allow defining the features for process industrialization. Industrial objectives in terms of conversion and catalyst reduction are reached with a shorter time. Moreover the outstanding heat transfer performances of the HEX reactor, which entirely absorb the high exothermicity, successfully demonstrate the feasibility of the transposition into continuous.

Keys-words: Process Intensification, heat exchanger reactor, silicon carbide, hydrosilylation