

Suivi thermique d'un front de polymérisation pour un procédé gel

Julien RIGOLINI¹, Florine BOMBLED¹, Francis EHRENFELD¹, Bruno GRASSL¹, Yves LE GUER², Kamal EL OMARI²

¹ Institut Pluridisciplinaire de Recherche en Environnement et Matériaux (IPREM UMR 5244) - Equipe de Physique et Chimie des Polymères (EPCP),

² Laboratoire de Thermique Energétique et Procédés (LaTEP),

^{1,2} Université de Pau et des Pays de l'Adour (UPPA) – Hélioparc – Avenue P. Angot – 64000 Pau

Résumé -

L'objet de ce travail concerne le suivi thermique d'une réaction de polymérisation frontale conduisant à la formation d'un gel physique de polymères hydrosolubles. Ce procédé de polymérisation est utilisé pour synthétiser du polyacrylamide qui sert à formuler ensuite des fluides aqueux au comportement rhéologique choisi. Le réacteur de synthèse est de type plan et l'amorçage chimique est assisté par ultrasons. Un suivi de la température de surface du réacteur de synthèse par thermographie infra-rouge (IR) a permis de quantifier la forme et la vitesse du front de polymérisation. Un modèle thermique 2D a été établi pour valider l'information restituée par les images IR de manière à analyser si l'information restituée par les cartographies en température correspond bien aux températures du milieu réactionnel et rend bien compte de la cinétique du front de polymérisation.

1. Introduction

Le procédé de polymérisation étudié est utilisé pour synthétiser du polyacrylamide qui sert à formuler ensuite des fluides aqueux au comportement rhéologique choisi, ici épaississant en concentration et fluidifiant sous l'effet d'un cisaillement. Ces fluides sont principalement utilisés pour la récupération tertiaire du pétrole, en tant que fluides de forage ou de fracturation, ou encore pour réduire les pertes de charge lors d'écoulements. Ce procédé gel, par rapport à d'autres procédés de synthèse, permet d'éliminer l'étape de chauffe nécessaire à l'élaboration du polymère par un amorçage localisé de la polymérisation par les ultrasons, puis propagation de celle-ci tout le long du réacteur sous l'effet de sa propre exothermicité [1]. Ce procédé réduit l'énergie à mettre en œuvre et diminue ainsi l'impact environnemental. Un réacteur de synthèse de forme parallélépipédique a été construit, il permet, sur l'une de ses faces externes, un suivi des évolutions de températures à l'aide d'une caméra infra-rouge (IR). L'énergie d'activation de la réaction est obtenue par un amorçage chimique assisté par ultrasons a en un point de la solution concentrée de monomère. Le front de propagation de la réaction en se déplaçant conduit à la formation d'un gel physique de polymère. L'objectif final des travaux est de caractériser les propriétés du polymère formé en fonction des paramètres thermiques qui gouvernent la réaction. Il est en effet important de connaître l'influence de ces paramètres sur la cinétique de propagation du front de polymérisation qui conditionne les propriétés d'homogénéité du polymère formé. Nous donnons les distributions des masses molaires et leur homogénéité qui est liée à la longueur des chaînes polymériques. Celles-ci sont mesurées par chromatographie d'exclusion stérique (CES). Les résultats numériques donnés par un modèle thermique 2D, établi sur la face externe du réacteur, montre que les températures enregistrées par thermographie IR correspondent bien à celles du milieu réactionnel et que les vitesses du front de polymérisation sont bien prédites.

2. Moyens expérimentaux

2.1 Réacteur de polymérisation et produits utilisés

Le réacteur de synthèse est de type plan, de forme parallélépipédique et de volume variable. Ses dimensions internes sont : $300 \times 100 \times 15 \text{ mm}^3$ (0,45 litre) ou $300 \times 300 \times 15 \text{ mm}^3$ (1,35 litre), il est représenté sur le schéma de la Figure 1. Il est composé d'un cadre support en aluminium, de deux plaques en acier inoxydable d'épaisseur 2 mm, d'un cadre plastique en forme de U séparant les deux plaques et de deux joints toriques assurant l'étanchéité. L'ensemble du système est dimensionné pour un démoulage aisé du gel formé en fin de procédé gel. Les plaques sont peintes en noir mat sur leur face externe de manière à se rapprocher de l'émissivité d'un corps noir (estimée à 0,92). Le volume réactif total utile peut être réduit par diminution du volume fluide ou en introduisant latéralement des plaques de polystyrène extrudé. Le réacteur est placé verticalement sur la tranche, la surface horizontale du liquide réactif est à l'air libre et la sonde ultrasonore est plongée dans le liquide à 50 mm de ce niveau.

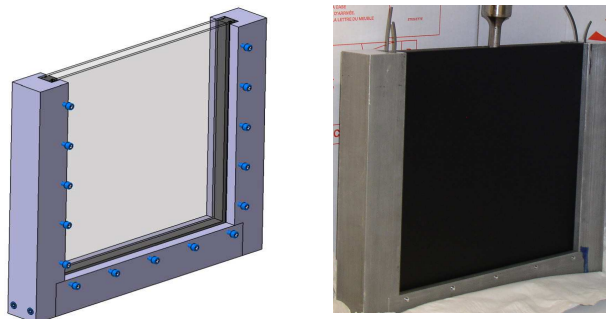


Figure 1 : Schéma et photographie du réacteur de polymérisation. Sur la photo, apparaît la sonde de sonication qui est positionnée en haut du réacteur au niveau de la surface libre.

Les synthèses sont réalisées pour des solutions aqueuses préparées à partir d'un mélange d'acrylamide (AM, 35 % en masse) et d'un amorceur hydrosoluble (le Vazo 56). De l'eau déionisée et filtrée est utilisée. Le polyacrylamide (PAM) est obtenu par une méthode de polymérisation radicalaire classique. Différents volumes de solution sont préparés en fonction de la géométrie du réacteur que l'on choisit d'étudier.

2.2 Sonde ultrasonore et caméra infra-rouge

La sonde ultrasonore (US) utilisée pour assister le démarrage de la polymérisation est du type Vibra Cell 72408 (400 W, 20 kHz). Elle a un diamètre de 13 mm (cf. Figure 1) et est positionnée au centre du niveau de la surface libre. Son extrémité est plongée de 50 mm en dessous de celle-ci. La puissance est réglée à 40 W, cela suffit pour provoquer un échauffement de la solution. Dès que l'échauffement dû à cette phase d'amorçage est visualisé, la sonde US est arrêtée, la réaction se poursuit alors sans assistance par sa seule exothermicité. Le suivi de la réaction de polymérisation se fait à l'aide d'une caméra thermique infra-rouge de type FLIR Thermacam SC500 équipé du logiciel ThermaCAM Researcher pour l'acquisition des images thermiques. La précision de cette caméra est de $\pm 0.5^\circ\text{C}$ dans la gamme de températures 40 à 500°C . L'axe optique de la caméra est positionné à 90° de la plaque du réacteur à 1 m environ de ce dernier. L'ensemble est confiné dans une enceinte protégée du rayonnement extérieur. Les images thermiques sont acquises sur une durée assez longue pour enregistrer aussi les évolutions de température dans la phase de refroidissement du gel formé.

3. Résultats expérimentaux

3.1 Suivi thermique

Sur la Figure 2, on peut suivre un exemple d'évolution des températures sur la face externe du réacteur de géométrie $300 \times 300 \times 15 \text{ mm}^3$. On remarque tout d'abord que le premier spot de température apparaît au niveau de l'extrémité de la sonde US, au milieu du réacteur dans la partie haute, là où le réchauffement consécutif à l'émission US qui provoque l'amorçage de la polymérisation est le plus important (#1). La température monte ensuite rapidement (en une dizaine de secondes) à une valeur proche de 100 °C (#2). Le front de polymérisation associé au front thermique se propage ensuite dans toutes les directions de l'espace de façon relativement isotrope dans un premier temps (de #1 à #2) puis anisotrope dans un deuxième temps (de #2 à #6). On remarque la présence de forts gradients thermiques lorsque le front de polymérisation se rapproche des parois du réacteur (fond et bords latéraux) qui sont formés d'un isolant en U. Vers le haut, au dessus de la sonde US, la propagation du front de polymérisation se fait dans un premier temps puis est complètement inhibée du fait d'un échange par convection avec l'air ambiant au niveau de la surface libre non isolée et aussi de par la présence du corps métallique de la sonde US (non active mais toujours présente dans le milieu) qui constitue un puits thermique. La polymérisation finit alors par se faire dans cette partie du réacteur lorsque le gel chaud déjà formé réchauffe par conduction le fluide encore présent. La vitesse de propagation du front thermique dans la direction verticale portée par l'axe de la sonde US est mesurée à 45 mm/min . Au bout d'une dizaine de minutes, la température est relativement homogène et proche de 100 °C dans tout le réacteur (excepté dans les régions pariétales et au niveau de la sonde US), la polymérisation est alors étendue dans tout le réacteur.

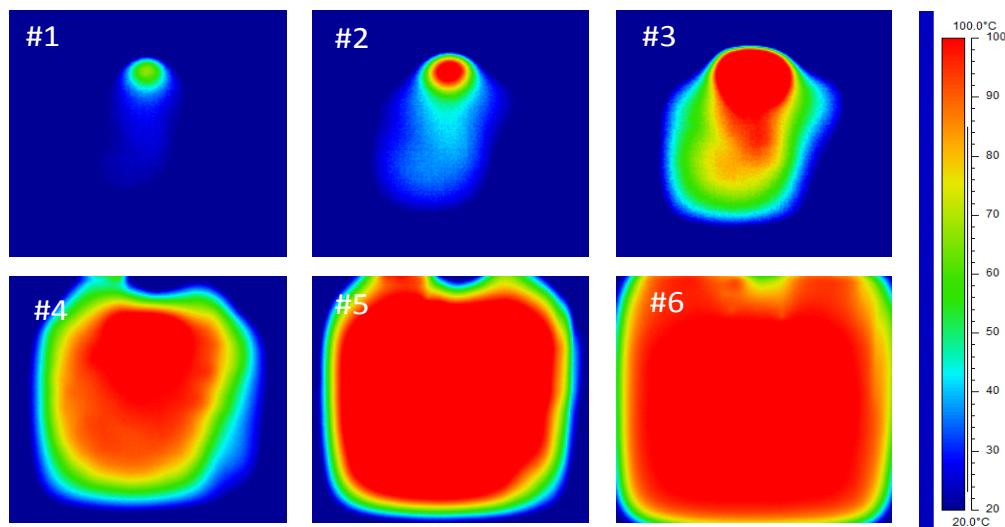


Figure 2 : Cartographies de température IR (réacteur de dimensions $300 \times 300 \times 15 \text{ mm}^3$ - sélection de taille $250 \times 250 \text{ mm}^2$). Les images correspondent aux temps suivants : $t_0 + 10$ (#1), 40 (#2), 170 (#3), 290 (#4), 320 (#5) et 380 (#6) s (l'instant t_0 est choisi arbitrairement).

3.2. Evolutions spatio-temporelles

A partir des images thermiques enregistrées au cours du temps il est possible de construire des cartographies 3D (Figure 3 (a)) ou spatio-temporelles (Figure 3 (b)) représentant les évolutions en température dans le temps. Le cas représenté ci-dessous correspond aux expériences obtenues au sein du réacteur de forme rectangulaire ($300 \times 150 \times 15 \text{ mm}^3$), pour lequel de la mousse isolante a été positionnée latéralement de chaque côté du réacteur. L'enregistrement des températures correspond à la ligne verticale centrale portée par la sonde

US. Le temps 0 min est arbitraire, il correspond au début des enregistrements par la caméra IR. La polymérisation débute là aussi au voisinage de la sonde US vers 23 min, la température croît d'abord assez lentement de 20 °C à 40 °C puis beaucoup plus rapidement ensuite pour atteindre les 100 °C (en 2 min environ). L'évolution du front étant très bien marquée, sa vitesse de propagation peut être déduite aisément de la représentation spatio-temporelle. Dans la partie basse du réacteur (120-240 mm de profondeur), la phase de propagation est linéaire et correspond à une vitesse de 45 mm/mn, valeur également trouvée pour la géométrie de réacteur carrée (cf. Figure 2). Dans la partie haute du réacteur correspondant à la zone proche de la sonde US, plongée ici à 50 mm de profondeur, les perturbations liées à la convection thermique et à la sonde sont visualisées : le front de propagation est distordu et on a constaté que la température à la surface n'excédait jamais 90°C.

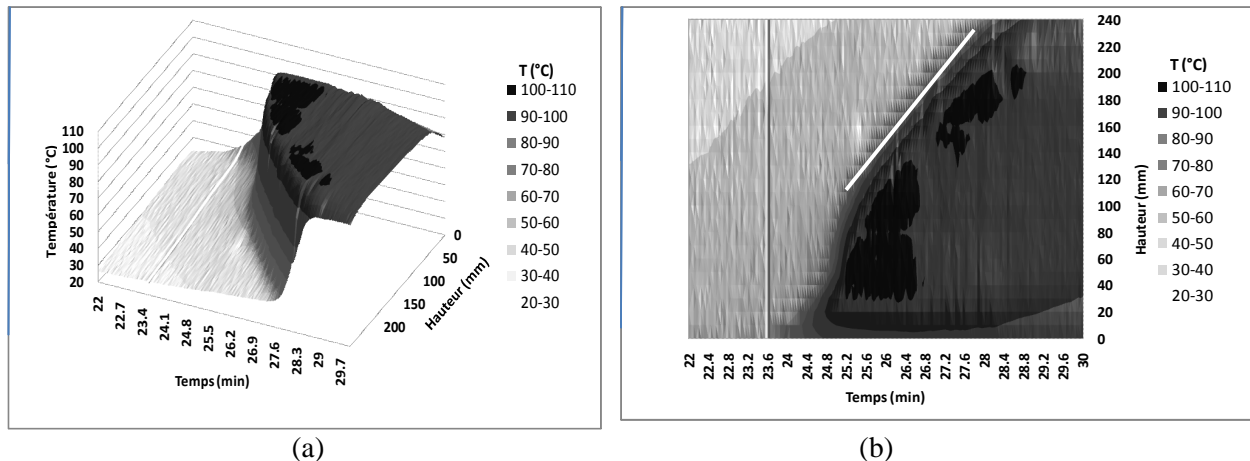


Figure 3 : (a) Visualisation 3D des températures et (b) image spatio-temporelle construite à partir de l'évolution de la température dans le temps sur une ligne verticale portée par l'axe de la sonde ultrasonore (au centre du réacteur plat de forme rectangulaire $300 \times 150 \times 15 \text{ mm}^3$) lors de la polymérisation de l'acrylamide (35 % en masse).

3.3 Gels de PAM formés et analyse chromatographique

Un exemple de gel de PAM obtenu après polymérisation frontale est donné sur la Figure 4 (a) dans le cas de la synthèse décrite précédemment en Figure 2 (réacteur de géométrie $300 \times 300 \times 15 \text{ mm}^3$). Le gel formé est compact et collant. Lors de la synthèse, des crépitements et un dégagement gazeux de diazote (dû à la décomposition de l'amorceur) apparaissent. Une fois la polymérisation terminée, le produit contient de nombreuses bulles de gaz (visibles sur la Figure 4), le volume du gel augmente peu (environ 5%). Des prélèvements sont ensuite réalisés à l'emporte-pièce aux positions référencées sur la figure. Les échantillons de PAM sont ensuite dissous dans l'eau, dilués dans le solvant de chromatographie, filtrés à 0,45 mm et analysés en CES couplée à de la diffusion de la lumière [2]. Les résultats des distributions des masses molaires obtenues ainsi pour les échantillons répartis sur les axes horizontal et vertical sont illustrés sur la Figure 4 (b) et 4 (c). Les masses molaires obtenues sont de l'ordre de quelques millions de grammes par mole et les distributions se superposent relativement bien, ce qui traduit une homogénéité des échantillons. La synthèse au sein du réacteur s'est faite de façon isotrope et présente les caractéristiques adaptées aux applications envisagées décrites en introduction. On note un prolongement sur les distributions vers les petites masses molaires similaire à celle déjà observée dans des conditions classiques de polymérisation radicalaire (en solution et en milieu dilué).

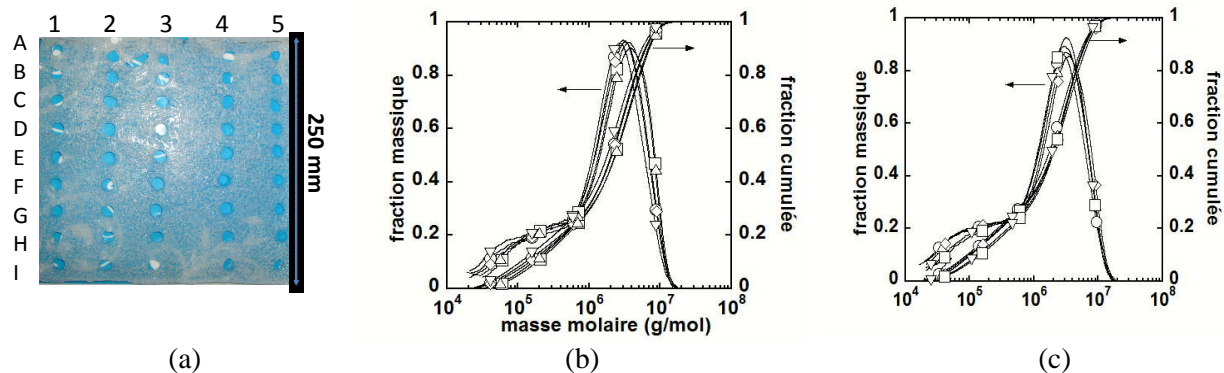


Figure 4: (a) Gel de PAM formé avec références et positions des prélèvements. Superposition des distributions en masse molaire selon (b) un axe vertical 3A-3I (O,3A; \diamond ,3C; \square ,3E; \triangle ,3F; ∇ ,3I) et (c) un axe horizontal 1E-5E (O,1E; \diamond ,2E; \square ,3E; \triangle ,4E; ∇ ,5E).

4. Modèle thermique numérique

Un modèle de transfert thermique 2D instationnaire à travers la plaque du réacteur a été mis en œuvre. En effet la localisation du front de polymérisation via les images IR présentées précédemment dépend de la transmission de la chaleur par conduction à travers la plaque d'acier du réacteur mais aussi des échanges interne (au sein du polymère) et externe (avec l'air ambiant). Ce front correspond à une source de chaleur mobile d'un côté de la plaque d'acier et, il est nécessaire de vérifier que les images IR enregistrées de l'autre côté de celle-ci reflètent la position réelle du front, qu'il n'est pas en avance en raison de la conductivité ou en retard à cause de l'inertie thermique. L'objectif des simulations n'est pas de reproduire le phénomène de polymérisation mais d'imposer une source de chaleur qui se déplace le long de la plaque du côté interne (en contact avec le polymère) et d'observer la réponse en température du côté extérieur de la plaque. Pour ce faire, l'équation de l'énergie est résolue par une méthode des volumes finis, en utilisant des schémas de discrétisation spatiale centré d'ordre deux en précision et implicite du second ordre en temps. Ces méthodes et le code utilisé sont détaillés dans une publication récente [3]. Le modèle 2D considéré ici est représenté sur l'épaisseur de la plaque d'acier de 2 mm. Le domaine spatial considéré sera donc un rectangle de 300 mm par 2 mm, le maillage est de 300 x 40 et le pas de temps de calcul fixé à 0,25 s. Initialement la plaque est à 20 °C, sa face externe à l'air libre est soumise à de la convection et du rayonnement (h estimé à $20 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$). Sur la face interne, côté polymère, les conditions imposées sont un front de largeur 10 mm qui dissipe un flux de chaleur constant dans le temps et des conditions adiabatiques de part et d'autre du front. La condition d'adiabaticité est justifiée par les raisons suivantes : en amont du front, la plaque est en contact avec le gel de PAM, la convection thermique n'est pas possible et la conductivité thermique du gel est petite en comparaison à celle de l'acier; en aval du front (au dessous), il y a une stratification thermique car la source de chaleur est située au dessus, alors la convection naturelle ne peut pas se développer et par ailleurs, le réacteur est symétrique (deux plaques d'acier parallèles), ainsi on rencontre une condition de flux nul au centre du réacteur (à 7,5 mm de chacune des plaques).

La valeur de la densité de flux est estimée en prenant en compte le dégagement de chaleur correspondant à une masse de produits réactifs contenue dans un volume de dimensions 10 mm x 7.5 mm x 1 m rapporté à une surface de 10 mm x 1 m pendant la durée de la réaction. Pour étudier les effets induits par la vitesse de propagation du front sur les températures, deux vitesses ont été considérées : 300 mm parcourus en 10 min ou en 1 min, ce qui donne respectivement, $q''=3 \times 10^4$ et $3 \times 10^5 \text{ W/m}^2$. Ces deux temps ont été choisis à partir des vitesses expérimentales observées qui se situent toutes entre ces deux valeurs (cf. Figure3). Les

maillages ont été raffinés et les pas de temps optimisés jusqu'à ce que les résultats ne dépendent plus de leur valeur. Sur la Figure 5, ont été tracés les profils de température le long des faces interne et externe de la plaque pour différents instants pour un déplacement du front de polymérisation pendant 10 min. Les courbes présentent un pic de température qui correspond à la position du front avec une queue aval vers les hautes températures et une queue amont vers les basses températures qui rejoignent très rapidement (spatialement) la température initiale. Que ce soit en aval ou en amont du front, les températures des faces internes et externes sont parfaitement superposées, ce qui indique que les informations thermiques véhiculées des deux côtés de la plaque sont identiques. Nous observons aussi (non représenté ici) la même parfaite coïncidence entre les distributions de température et les positions des pics dans le cas d'une vitesse de front plus rapide (300 mm en 1 min) excepté une différence de quelques degrés enregistrée au niveau des pics. A partir de ces résultats, nous pouvons estimer que les températures données sur les cartographies IR par la caméra thermique à la surface externe de la plaque du réacteur sont représentatives des évolutions de températures au sein du réacteur.

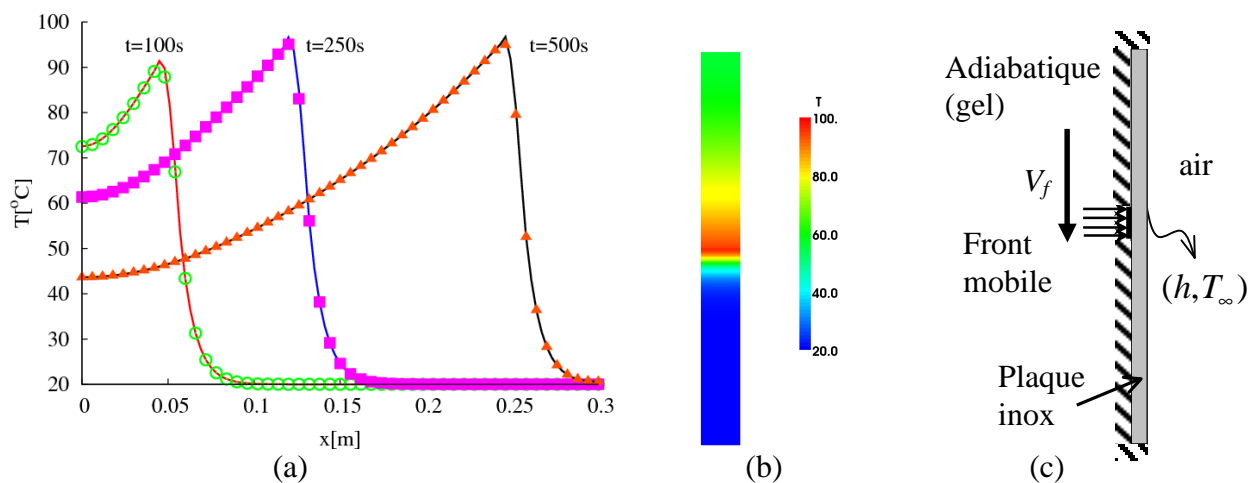


Figure 5 : Résultats numériques : (a) Profils de températures à la surface de la plaque d'acier du réacteur pour différents temps. Lignes continues : surface interne. Symboles : surface externe. (b) Distribution de température sur la surface externe ($t = 30\text{ s}$). Ici la vitesse de propagation du front choisie est fixée à 30 mm par min. (c) Schéma du modèle thermique 2D avec conditions aux limites.

5. Conclusion

Une nouvelle méthode de polymérisation a été présentée. Ce travail a montré qu'il est possible d'effectuer un suivi thermique de son front de propagation à l'aide d'une caméra IR. Un modèle thermique a permis, avec les hypothèses considérées, de valider les informations obtenues par les cartographies thermiques. Cette méthode constitue une aide précieuse pour l'optimisation de la géométrie des réacteurs de synthèse. En effet, la géométrie, de part l'efficacité des échanges thermiques au sein du réacteur et avec l'extérieur, conditionne la qualité du polymère formé.

Références

- [1] Williams, P. A., *Handbook of Industrial Water Soluble Polymers*. Blackwell Publishing Ltd.: Oxford: 2007; p 332.
- [2] Dupuis, G.; Rigolini, J.; Clisson, G.; Rousseau, D.; Tabary, R.; Grassl, B. *Anal Chem* 2009, 81, (21), 8993-9001.
- [3] El Omari, K.; Le Guer, Y. *Int. J. of Heat and Mass Transfer* 2010, 53, 123-134.