



**HAL**  
open science

# Sécurité des procédés chimiques : Caractérisation par calorimétrie réactionnelle de milieux réactionnels chimiques exothermiques

Laurent Balland

## ► To cite this version:

Laurent Balland. Sécurité des procédés chimiques : Caractérisation par calorimétrie réactionnelle de milieux réactionnels chimiques exothermiques. Génie des procédés. Université de Rouen Normandie, 2011. <tel-02290607>

**HAL Id: tel-02290607**

**<https://normandie-univ.hal.science/tel-02290607v1>**

Submitted on 17 Sep 2019

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire HAL, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



HAL Authorization

# HABILITATION À DIRIGER DES RECHERCHES

présentée à

**la Faculté des Sciences et Techniques de l'Université de Rouen**

Discipline : **Physique**

Spécialité : **Génie des Procédés**

par

**LAURENT BALLAND**

Maître de Conférences

---

**SÉCURITÉ DES PROCÉDÉS CHIMIQUES :**

**CARACTÉRISATION PAR CALORIMÉTRIE  
DE MILIEUX RÉACTIONNELS  
CHIMIQUES EXOTHERMIQUES**

---

Soutenue le 25 novembre 2011 devant le jury composé de :

---

- Rapporteurs : M. CABASSUD, Professeur, IUT Toulouse  
P. GUIGON, Professeur, UTC  
D. RONZE, Professeur, Université Lyon 1
- Examineurs : M. A. ABDELGHANI-IDRISSI, Professeur, IUT Rouen  
T. CACHOT, Professeur, IUT Nancy-Brabois  
N. MOUHAB, Professeur, IUT Rouen  
C. PORTE, Professeur, CNAM, Paris  
B. TAOUK, Professeur, INSA Rouen

Habilitation à Diriger des Recherches préparée au sein  
du Laboratoire de Sécurité des Procédés Chimiques  
Université de Rouen/INSA de Rouen



## ***Curriculum Vitæ***

|                             |  |
|-----------------------------|--|
| Nom patronymique            | <b>Balland</b>   |
| Prénom                      | <b>Laurent</b>   |
| Date et lieu de naissance   | <b>5 décembre 1969, Paris 15<sup>e</sup></b>   |
| Nationalité                 | <b>française</b>   |
| Situation de famille        | <b>marié</b>   |
| Adresse personnelle         | <b>Apt134<br/>9 rue J Boutrolle<br/>76130 Mont Saint Aignan</b>  |
| Téléphone personnel         | <b>02.32.10.30.79</b>  |
| Adresses professionnelles   | Recherche :<br><b>LSPC – INSA de Rouen<br/>Avenue de l'Université<br/>76801 Saint-Étienne-du-Rouvray cedex</b><br><br>Enseignement :<br><b>IUT de Rouen<br/>Dépt Génie Chimique-Génie des Procédés<br/>rue Lavoisier<br/>76131 Mont Saint Aignan cedex</b> |
| Téléphones professionnels   | Recherche :<br><b>02.32.95.66.54<br/>02.32.95.66.51 (secrétariat)</b><br><br>Enseignement :<br><b>02.35.52.29.94<br/>02.35.14.61.28 (secrétariat)</b>  |
| Courriel                    | <b>Laurent.Balland@univ-rouen.fr</b>   |
| Laboratoire de rattachement | <b>Laboratoire Sécurité des Procédés Chimiques<br/>INSA de Rouen / Université de Rouen<br/>Évaluation AERES n°S2UR120001204, note globale : B</b>  |
| Fonctions                   | <b>Maître de conférences<br/>Responsable des études – Département Génie Chimique-Génie<br/>des Procédés – IUT de Rouen</b>   |
| Domaine de recherche        | <b>Génie des Procédés : sécurité des procédés chimiques</b>  |

### **Formation**

- 06/1992 Ingénieur INSA de Rouen, département Chimie Fine et Ingénierie, option Ingénierie et Informatique Industrielle.
- 09/1992 DEA Aérothermochimie et Énergétique, option Systèmes Chimiques, Université de Rouen, mention bien : *Conception et réalisation d'un réacteur piston pour la synthèse industrielle d'un intermédiaire pharmaceutique*, responsable Pr Ph. Hobbes.
- 11/1997 Diplôme de Doctorat de l'Université de Rouen, en Génie des Procédés : *Contribution à l'estimation des paramètres cinétiques et énergétiques de systèmes chimiques, en milieux homogène et hétérogène, dans un réacteur calorimétrique*, PSOPIC, directeur Pr L. Estel, mention très honorable avec les félicitations du jury ; rapporteurs : Pr. A. Delacroix, Pr. F. Roger ; examinateurs : Pr. A. Turck, J.-P. Cyr, L. Estel, J. Houriez.

### **Déroulement de carrière**

- 1993-1994 Vacataire à l'INSA de Rouen, département Chimie Fine et Ingénierie
- 1994-1996 Service National actif en coopération
- 1996-1998 ATER à temps complet à l'IUT de Rouen, département Génie Chimique-Génie des Procédés
- 1998-... Maître de conférences à l'IUT de Rouen, département Génie Chimique-Génie des Procédés

# Table des matières

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Curriculum Vitæ</b>   | <b>3</b>  |
| <b>Introduction générale</b>   | <b>9</b>  |
| <b>Activités d'enseignement</b>  | <b>13</b> |
| I. Formation initiale.....   | 13        |
| I.A. Université de Rouen.....  | 14        |
| I.A.1. IUT de Rouen – Département Génie Chimique-Génie des Procédés.....                           | 14        |
| I.A.2. Faculté des Sciences et Techniques.....   | 15        |
| I.B. INSA de Rouen.....  | 15        |
| II. Formation continue.....  | 15        |
| III. Perspectives.....   | 15        |
| <b>Responsabilités collectives et administratives</b>  | <b>17</b> |
| I. Laboratoire de recherche.....   | 17        |
| II. Commissions de Spécialistes et Comités de Sélection.....                                       | 17        |
| III. Département Génie Chimique-Génie des Procédés.....  | 17        |
| III.A. Direction des études.....   | 17        |
| III.B. Autres tâches.....  | 18        |
| <b>Formation par la recherche</b>  | <b>19</b> |
| I. Bilan.....  | 19        |
| II. Thèses.....  | 19        |
| III. Masters.....  | 19        |
| IV. Participation à des jurys.....   | 20        |
| <b>Thème de recherche</b>  | <b>21</b> |
| I. Méthodologie de caractérisation de cinétiques de réactions de synthèse et de décomposition..... | 22        |
| I.A. Objectifs de la méthode.....  | 22        |
| I.B. Principe de la méthode.....   | 24        |
| I.B.1. Puissance expérimentale.....  | 24        |
| I.B.2. Modélisation de la puissance.....   | 27        |
| I.B.3. Principe de l'estimation.....   | 27        |

|   |     |
|---|-----|
| <i>I.C. Mise au point d'un logiciel d'estimation</i> .....                          | 27  |
| I.C.1. Choix du logiciel.....   | 27  |
| I.C.2. Résolution du système d'équations.....                                       | 28  |
| I.C.3. Technique d'estimation des paramètres.....                                   | 28  |
| II. Caractérisation de réactions de synthèse exothermiques.....                     | 41  |
| II.A. Systèmes étudiés.....   | 41  |
| II.B. Milieu homogène liquide.....  | 42  |
| II.B.1. Modélisation.....   | 42  |
| II.B.2. Milieu homogène liquide avec solvant : procédé industriel de nitration..... | 47  |
| II.B.3. Milieu homogène liquide sans solvant.....                                   | 50  |
| II.B.4. Conclusion.....   | 65  |
| II.C. Milieu hétérogène liquide-liquide.....  | 66  |
| II.C.1. Introduction.....   | 66  |
| II.C.2. Modélisation.....   | 67  |
| II.C.3. Application à l'hydrolyse du benzoate de méthyle.....                       | 71  |
| II.C.4. Conclusion.....   | 90  |
| III. Caractérisation de réactions de décomposition.....                             | 91  |
| III.A. Introduction.....  | 91  |
| III.B. Méthodologie.....  | 91  |
| III.C. Décomposition de l'AIBN.....   | 93  |
| III.D. Décomposition d'hydrazones.....  | 96  |
| III.D.1. Choix des hydrazones.....  | 96  |
| III.D.2. Mesures calorimétriques.....   | 96  |
| III.D.3. Modélisation.....  | 98  |
| III.D.4. Estimation des paramètres.....   | 100 |
| III.E. Décomposition de peroxydes organiques.....                                   | 104 |
| III.E.1. Choix de la réaction.....  | 104 |
| III.E.2. Mesures calorimétriques.....   | 104 |
| III.E.3. Analyse chimique et mécanisme réactionnel.....                             | 107 |
| III.E.4. Modélisation.....  | 109 |
| III.E.5. Estimation des paramètres.....   | 110 |
| III.F. Conclusion.....  | 111 |
| IV. Conclusion et perspectives des activités de recherche.....                      | 112 |
| IV.A. Réactions de synthèse : étude en réacteur calorimétrique.....                 | 112 |
| IV.B. Réactions de décomposition : étude en microcalorimètre.....                   | 113 |
| IV.C. Perspectives.....   | 113 |
| V. Notations.....   | 115 |

|  |            |
|--|------------|
| VI. Bibliographie.....   | 117        |
| <b>Transfert technologique</b>   | <b>123</b> |
| I. Contrats industriels.....   | 123        |
| II. Séminaires à vocation industrielle.....  | 123        |
| <b>Production scientifique</b>   | <b>125</b> |
| I. Bilan.....  | 125        |
| II. Publications dans des revues.....  | 125        |
| III. Publications dans des congrès internationaux avec actes et comité de lecture..... | 126        |
| IV. Publications dans des congrès nationaux avec actes et comité de lecture.....       | 126        |
| V. Communications sans actes.....  | 127        |
| VI. Rapports de contrat.....   | 127        |
| <b>Publications significatives</b>   | <b>129</b> |

# Introduction générale

Ce mémoire présente mes activités d'enseignant-chercheur suivant les trois missions qui lui sont confiées.

Mes **activités d'enseignement** seront développées dans la première section. J'ai été nommé maître de conférences à l'IUT de Rouen au département Génie Chimique-Génie des Procédés en septembre 1998. J'assure depuis cette date la majeure partie de mes enseignements dans ce département. J'interviens également dans les enseignements du Master Sécurité des Procédés Industriels et Maîtrise des Risques à l'Unité de Formation et de Recherche des Sciences et Techniques de l'Université de Rouen.

Les **responsabilités administratives** auxquelles j'ai pris part tant au niveau du département de Génie Chimique-Génie des Procédés de l'IUT où je suis responsable des études 1<sup>e</sup> et 2<sup>e</sup> année, qu'au niveau de l'animation de l'équipe de recherche, sont ensuite présentées.

Enfin, les **activités de recherche**, regroupant la formation par la recherche, la thématique de recherche, ainsi que ma contribution au transfert technologique, sont développées dans ce document.

Mes activités de recherche ont débuté en octobre 1991, tout d'abord dans le cadre d'un stage de DEA, ensuite dans le cadre d'une préparation de thèse que j'ai soutenue le 18 novembre 1997 avec la mention très honorable et les félicitations du jury. Cette thèse a été dirigée par les professeurs Ph. Hobbes puis L. Estel et menée dans la « Plate-forme de Simulation et d'Optimisation des Procédés de l'Industrie Chimique » (PSOPIC), laboratoire de l'INSA de Rouen. Le thème de recherche sur lequel nous avons travaillé appartient au domaine de la sécurité des procédés chimiques. Les activités de recherche de cette plate-forme dirigée à l'origine par le professeur Ph. Hobbes étaient plus orientées vers l'automatisation de procédés, continus et discontinus. Après le départ en 1994 du professeur Ph. Hobbes vers l'industrie, ce laboratoire s'est restructuré et a recentré ses activités de recherche dans les domaines de la Maîtrise des Risques, des Procédés de Séparation et de l'Intensification des Procédés. En 2007, l'INSA de Rouen et l'Université de Rouen ont décidé de mettre en place un laboratoire commun « Laboratoire de Sécurité des Procédés Chimiques » dans une démarche de fédération et de mutualisation des ressources et des moyens humains et matériels des deux établissements. Ce laboratoire est dirigé par le professeur B. Taouk et a obtenu la note B lors de son évaluation en novembre 2010 par l'AERES.

Dans le cadre de mon stage de DEA (1991-1992) en collaboration avec la société ORIL S.A. (Bolbec) nous avons travaillé sur la *Conception et réalisation d'un réacteur piston pour la synthèse industrielle d'un intermédiaire pharmaceutique*. Il s'agissait d'optimiser la sécurité d'un procédé de synthèse utilisant un composé particulièrement dangereux, effectué en production dans un réacteur de 5 m<sup>3</sup>. Pour cela nous avons proposé un procédé continu que nous avons dû concevoir, simuler et réaliser : un réacteur piston à alimentation étagée à l'échelle pilote. Ce sujet m'a permis de me

confronter à la problématique de la sécurité à l'échelle industrielle. De plus, il a été soulevé certains problèmes que nous avons étudiés par la suite : la détermination des cinétiques, la problématique des milieux sans solvant ou le contrôle de la thermicité.

Dans le cadre de ma thèse, débutée en octobre 1992, nous nous sommes intéressés au risque d'emballement thermique de réacteurs chimiques. En effet, un des objectifs de la chimie organique fine est de produire aux meilleurs coûts, dans des conditions de sécurité de plus en plus réglementées. Cette réglementation, tant nationale qu'européenne, impose aux industriels de quantifier les risques les plus importants avant toute mise en œuvre d'un procédé chimique à l'échelle industrielle.

Au cours de ces dernières décennies, le grand développement de l'industrie chimique a entraîné une augmentation de la complexité des installations, par leur taille, la diversité des composants réactifs mis en œuvre, les techniques associées aux procédés et les modes opératoires. Par conséquent, le nombre d'accidents a sensiblement augmenté, selon les statistiques fournies dans les travaux de Toulouse (Toulouse, **1999**). Parmi les causes principales de ces accidents, l'emballement thermique des masses réactionnelles est l'une des plus courantes (250 accidents dans la période allant de 1976 à 1999 (Giovannini, **2000**)). Sa prévention nécessite donc :

- d'une part, la connaissance précise du comportement et de l'évolution des milieux réactionnels pour des fonctionnements normaux et dégradés. Ce comportement dynamique des réacteurs chimiques conditionne celui des installations auxquelles ils sont associés. Dans ce sens, le développement de modèles de connaissance est souvent incontournable. En effet, les paramètres de ces modèles ont une signification physico-chimique et aident à mieux cerner la structure interne des procédés afin de mieux estimer les variables d'état non mesurables, mais également fort utiles pour les calculs d'extrapolation ou de sûreté des installations (simulation des emballements thermiques, dérive adiabatique). La fiabilité de ces modèles dépend fortement de la connaissance de leurs paramètres parfois évoluant avec l'avancement réactionnel et qui sont dans la plupart des cas indisponibles dans la littérature.
- d'autre part, l'étude de la stabilité des milieux réactionnels à des niveaux de température obtenus en raison d'un fonctionnement dégradé.

Ces études permettront ensuite d'optimiser le fonctionnement et la sécurité des installations de production. Plusieurs solutions sont à la disposition de l'ingénieur :

- soit adapter les modes opératoires de façon à obtenir un procédé intrinsèquement sûr, pour lequel aucune déviation ne sera susceptible de conduire à l'emballement ;
- soit concevoir des outils capables de détecter rapidement les déviations de paramètres importants pour la sécurité.

À partir de cette analyse, nous avons mené nos recherches dans une direction permettant de répondre en partie à ces orientations réglementaires. La quasi-totalité de mes travaux de recherche, ceux de la thèse puis ceux de l'encadrement de recherche, se situent dans le domaine de la

caractérisation de cinétique des réactions de synthèse exothermiques se déroulant aussi bien en milieu homogène qu'hétérogène et de réactions de décomposition (détermination des paramètres cinétiques et énergétiques associés aux transformations physico-chimiques mises en jeu).

Dans le cadre de ma thèse nous nous sommes intéressés à la caractérisation des réactions de synthèse. Nous avons développé une méthode d'estimation des paramètres cinétiques chimiques et physiques et des énergies associés aux transformations physico-chimiques mises en jeu. Ces paramètres sont généralement indisponibles dans la littérature d'où la nécessité d'une détermination expérimentale. La méthode de caractérisation de réaction de synthèse exothermique développée repose sur l'utilisation de la puissance thermique dégagée par le milieu réactionnel. Elle utilise un réacteur à double enveloppe : le réacteur calorimétrique RC1 de Mettler Toledo, uniquement utilisé jusqu'alors pour la détermination des chaleurs de réactions au cours des études de sécurité des réactions chimiques. Cette méthode consiste à reconstruire ce profil de puissance à l'aide d'un modèle traduisant les bilans instantanés d'énergie et de matière et de le comparer à celui obtenu expérimentalement pour un jeu de valeurs de ses paramètres.

Cette thèse, qui entre dans le cadre du Génie de la Réaction Chimique, est intitulée ***Contribution à l'estimation des paramètres cinétiques et énergétiques de systèmes chimiques, en milieux homogène et hétérogène, dans un réacteur calorimétrique.***

Suite à cette formation, j'ai été recruté sur un poste de maître de conférences au département Génie Chimique-Génie des Procédés de l'IUT de Rouen en 1998 et à travers les encadrements de recherche j'ai poursuivi mes travaux dans le même domaine de la caractérisation des milieux réactionnels exothermiques. La méthode développée dans le cadre de mes travaux de thèse, avec entre autre des outils numériques spécifiques et originaux, a été appliquée à d'autres synthèses complexes et étendue aux réactions de décomposition. En effet, lors d'une dérive de température, les composés chimiques présents dans le milieu réactionnel peuvent se dégrader en raison de leur faible stabilité. Cette décomposition peut engendrer un dégagement de chaleur qui accélère la dérive de température. Il est important de connaître la cinétique de décomposition afin de calculer le temps avant l'emballement, temps disponible pour que les opérateurs du procédé puissent reprendre le contrôle de la température. Ces réactions de décomposition, en raison de leur exothermicité et des risques associés d'élévation brutale de la pression, sont étudiées dans des microcalorimètres.

Mes activités de recherche sont présentées en trois parties principales. La première est dédiée à la Méthodologie de caractérisation de cinétiques de réactions de synthèse et de décomposition, ainsi qu'aux méthodes numériques mises au point pour l'estimation des paramètres. Les deuxième et troisième parties sont consacrées à la présentation des systèmes étudiés respectivement pour les réactions de synthèse et pour les réactions de décomposition.

# Activités d'enseignement

## I. Formation initiale

Mes activités d'enseignement (Cours, Travaux Dirigés, Travaux Pratiques) relèvent essentiellement de la discipline génie chimique - génie des procédés. Ces enseignements ont été dispensés à deux niveaux : technicien et ingénieur/Master.

Le tableau suivant résume mes activités d'enseignement. Les volumes horaires indiqués depuis 1998 n'ont pas été identiques chaque année, mais représentent une moyenne.

| Année scolaire         | Statut                | Établissement                     | Département  | Enseignement   | Niveau d'étude | Volume horaire (éq. TD/an) |
|------------------------|-----------------------|-----------------------------------|--|--|----------------|----------------------------|
| 1993/1994              | Vacataire             | INSA de Rouen                     | Chimie Fine et Ingénierie  | T.P. Informatique Industrielle   | M2             | 67                         |
|                        |                       |                                   |  | T.P. Maths Appliquées  | L3             | 80                         |
| 1996/1997<br>1997/1998 | A.T.E.R.              | IUT de Rouen                      | Génie Chimique<br>Génie des Procédés                                     | T.P. Génie Chimique  | L1             | 32                         |
|                        |                       |                                   |  | T.P. Génie Chimique  | L2             | 160                        |
| Depuis 1998            | Maître de Conférences | IUT de Rouen                      | Génie Chimique<br>Génie des Procédés                                     | Cours / T.D.<br>Extraction liquide-liquide, Absorption, Adsorption, Membranes<br>Sécurité des Procédés   | L2             | 90                         |
|                        |                       |                                   |  | Cours / T.D.<br>Cinétique chimique, Bilan de matière et d'énergie  | L1             | 27                         |
|                        |                       |                                   |  | T.P. Génie Chimique :<br>mécanique des fluides, thermodynamique, transfert thermique, opérations solide-fluide, cinétique chimique, thermochimie, bilans, traitements des eaux | L1             | 53                         |
|                        |                       |                                   |  | T.P. Génie Chimique :<br>opérations unitaires (distillation, extraction liquide-liquide, absorption), techniques membranaires, réacteurs                                       | L2             | 101                        |
|                        |                       | Université de Rouen (depuis 2001) | Master SPIMR (Sécurité des Procédés Industriels et Maîtrise des Risques) | Cours / T.D.<br>Cinétique et Risque d'emballage thermique de réacteurs chimiques   | M2             | 25                         |
|                        |                       |                                   |  | Cours / T.D.<br>Bilans matière et énergie, Opérations Unitaires  | M1             | 15                         |

Au niveau technicien, mes enseignements ont été dispensés au département Génie Chimique-Génie des Procédés de l'IUT. Ce département a été créé en 1995 avec un nombre réduit d'enseignants de la spécialité. De plus, il n'y a pas de vacataires de la spécialité sur le campus de Rouen. C'est pourquoi les permanents du département sont amenés à faire un grand nombre d'heures.

Les enseignements de niveau master et ingénieur ont été assurés à l'UFR Sciences et Techniques de l'université de Rouen et à l'INSA de Rouen.

## **I.A. Université de Rouen**

### **I.A.1. IUT de Rouen – Département Génie Chimique-Génie des Procédés**

#### **1.a. Création d'enseignements**

Lors de mes premières années d'enseignement, j'ai été amené à créer des cours et travaux dirigés (polycopiés et diaporamas) de 2<sup>e</sup> année en opérations unitaires (extraction liquide-liquide, solide-liquide, absorption, adsorption), ainsi qu'en techniques membranaires.

Lors de la création du département, l'accent avait été mis sur le thème de la sécurité : interventions de professionnels de la sécurité civile, des pompiers, etc. J'ai ainsi développé un cours (polycopié et diaporama) axé sur la sécurité des procédés, avec une première partie sur les méthodes d'analyse des risques (arbre des causes, AMDEC, HAZOP) et une seconde sur le risque d'emballement thermique. Cette originalité du département de Rouen est maintenant intégrée dans le programme national des départements Génie Chimique-Génie des Procédés.

Avec l'augmentation au fil des années des effectifs des étudiants, il a fallu concevoir de nouveaux TP. J'ai créé les travaux pratiques concernant la microcalorimétrie (détermination de propriétés thermodynamiques, suivi de cinétique), la cinétique de réaction par suivi de conductivité, l'utilisation de logiciels spécifiques (fonctions avancées du tableur, ProPhy), les bilans sur les colonnes d'extraction liquide-liquide, l'ultrafiltration.

Chaque année, je prépare de nouveaux enseignements. Ainsi au cours des dernières années, j'ai construit les enseignements de TP de bureautique, les cours et travaux dirigés de cinétique chimique, les cours et travaux dirigés de bilan de matière et d'énergie, ainsi que les TD/TP de dimensionnement.

#### **1.b. Autres enseignements**

Je participe à l'encadrement des travaux pratiques de 1<sup>e</sup> année et de 2<sup>e</sup> année en mécanique des fluides, thermodynamique, transfert de chaleur, opérations solide-fluide, cinétique chimique, thermochimie, traitement des eaux, bilans, opérations unitaires (distillation, extraction liquide-liquide, absorption), techniques membranaires, réacteurs. Le nombre d'installations étant limité pour chaque matière, les enseignements de travaux pratiques sont organisés en regroupant plusieurs matières de façon à permettre des permutations : cela oblige les enseignants à maîtriser un grand nombre d'installations.

Avec l'équipe enseignante de la spécialité, j'encadre chaque année des projets tutorés et des stages de 2<sup>e</sup> année et des Projets Personnels Professionnels (PPP) de 1<sup>e</sup> année.

## **I.A.2. Faculté des Sciences et Techniques**

Depuis 2001, j'interviens en M2, Sécurité des Procédés Industriels et Maîtrise des Risques de l'université de Rouen, pour un cours sur le risque d'emballement thermique des réacteurs chimiques (20h C/TD/an).

En 2008-2009, le niveau M1 de ce même master a ouvert, et j'interviens dans le cadre des cours et travaux dirigés de bilans de matière et d'énergie et d'initiation aux opérations unitaires (15h C/TD/an).

Les étudiants en master de chimie organique et polymères suivent chaque année une formation Hygiène et Sécurité, au cours de laquelle je fais une conférence d'une heure sur le risque d'emballement thermique d'un réacteur chimique.

## **I.B. INSA de Rouen**

Dans le domaine de l'informatique, au cours de ma thèse (1993/1994), j'ai assuré des vacances en dernière année de cycle ingénieur à l'INSA de Rouen des travaux pratiques d'informatique industrielle, ainsi que des travaux pratiques de mathématiques appliquées (résolution d'équations à l'aide d'outils numériques) (147h éq.TD/an).

## **II. Formation continue**

Depuis 2000, je participe aux enseignements de chimie industrielle du centre régional associé de Rouen du CNAM aux niveaux A (15h de C/TD/an) et B (20h de TP/an), en fonction de l'ouverture de ces filières.

## **III. Perspectives**

Avec le professeur Nordine Mouhab, je suis co-responsable du projet de création de licence professionnelle : « Conduite et Gestion des Procédés ». L'ouverture est programmée pour la rentrée 2012. La formation visera des assistants ingénieurs techniques (niveau II) ayant pour mission la conduite et la gestion des ateliers de production des industries chimiques, pharmaceutiques ou des industries de l'environnement.

# Responsabilités collectives et administratives

## I. Laboratoire de recherche

Avec le professeur N. Mouhab, je suis co-responsable de l'équipe sécurité des procédés. C'est à ce titre que j'ai pris une part active dans l'élaboration du dossier de reconnaissance du LSPC.

Au sein du laboratoire de recherche, je suis responsable du réseau informatique et du serveur. Je suis le correspondant informatique du laboratoire auprès des services informatiques de l'INSA.

## II. Commissions de Spécialistes et Comités de Sélection

J'ai été membre des Commissions de Spécialistes :

- 30-60-62° sections de l'Université de Rouen depuis 2001 ;
- 62° section de l'INSA de Rouen depuis 2001.

Lors de la campagne de recrutement du printemps 2010, j'ai été membre de trois comités de sélection : Université de Rouen, INSA de Rouen, Université de Technologie de Compiègne. En 2011, j'ai été membre d'un comité de sélection de l'Université de Caen.

## III. Département Génie Chimique-Génie des Procédés

### III.A. Direction des études

Depuis mon entrée au sein du département Génie Chimique-Génie des Procédés de l'IUT, j'ai participé à diverses tâches administratives nécessaires au bon fonctionnement du département. Depuis 2002, j'assume la fonction de responsable des études 1<sup>e</sup> et 2<sup>e</sup> année. Les différentes tâches de cette fonction sont :

- construire l'emploi du temps : les nombres de groupes évoluant chaque année et de nombreuses salles de TP dépendant d'autres départements, cela demande beaucoup de travail de négociation auprès des enseignants et des départements ;
- définir en cohérence avec l'équipe pédagogique les modules complémentaires de 2<sup>e</sup> année en respectant le programme pédagogique national ;
- rechercher les intervenants et les vacataires nécessaires, en particulier dans les matières de la spécialité ;
- organiser les sessions d'examen ;

- collecter les notes auprès des enseignants et calculer les moyennes ;
- organiser la répartition des sujets de projet tutoré auprès des étudiants de 2<sup>e</sup> année, et organiser le planning des soutenances ;
- coordonner le déroulement des Projets Personnels Professionnels (PPP) des étudiants de 1<sup>e</sup> année avec l'enseignante de formation générale ;
- assister le chef de département dans les conseils des enseignants de 1<sup>e</sup> et 2<sup>e</sup> année et dans les assemblées de chefs de département au niveau national (2 réunions par an).

### **III.B. Autres tâches**

De plus, en cohérence avec mes activités pédagogiques et mes compétences, j'ai pour tâche de :

- diriger la commission de recrutement chargée d'examiner les dossiers des candidats bacheliers pour le DUT Génie Chimique-Génie des Procédés en formation classique ;
- participer au jury du diplôme de DUT Génie Chimique-Génie des Procédés par Validation des Acquis de l'Expérience (VAE) ;
- coordonner les enseignements des travaux pratiques liés à la spécialité Génie Chimique (1<sup>e</sup> et 2<sup>e</sup> année) :
  - planification de la disponibilité des installations (de nombreuses installations sont partagées avec le département Chimie de l'IUT),
  - rotation des binômes étudiants (binômes tournants) ;
- coordonner le réaménagement des halls du Technicum libérés par le déménagement de l'INSA au Madrillet. Il s'agit de monter des dossiers de demande subvention pour ré-équiper les halls en matériel pédagogique, en particulier dans la thématique de la sécurité des procédés. Il faut également prévoir la disposition des installations afin d'améliorer la sécurité des halls ;
- former les étudiants aux règles de sécurité dans les halls techniques ;
- former les étudiants aux bons usages du réseau informatique, leur distribuer leur compte informatique ;
- assurer la disponibilité du serveur de fichiers, d'impression et d'accès Internet ;
- présider des jurys de baccalauréat STI ou professionnel suivant les années.

# Formation par la recherche

## I. Bilan

Ma contribution aux encadrements de travaux de recherche est résumée dans le tableau ci-dessous :

| <i>Thèses</i> | <i>Masters recherche</i> | <i>Masters ingénieurs<br/>CNAM</i> | <i>Jurys</i>                  |
|---------------|--------------------------|------------------------------------|-------------------------------|
| ➤ 1 soutenue  | ➤ 7 soutenus             | ➤ 2 soutenus<br>➤ 1 en cours       | ➤ 1 thèse<br>➤ 2 masters CNAM |

## II. Thèses

J'ai encadré les travaux de thèses suivants :

- I. Ben Talouba : (soutenue le 1<sup>er</sup> juillet 2008) *Caractérisation par calorimétrie de réactions chimiques en milieu hétérogène liquide-liquide et produisant un hydrotrope*. J'ai participé à l'ensemble du suivi de la thèse, depuis la recherche de financement jusqu'à la soutenance. Je suis intervenu dans tous les domaines, en collaboration avec le professeur N. Mouhab.
- J'ai également participé au début des travaux de thèse de L. Gicquel (soutenue le 28 mai 2010) intitulée *Étude des mécanismes et cinétiques d'interactions sodium-CO<sub>2</sub> : contribution à l'évaluation d'un système de conversion d'énergie au CO<sub>2</sub> supercritique pour les réacteurs rapides à caloporteur sodium* en collaboration avec le CEA de Cadarache. Cette thèse vise à déterminer la réactivité du CO<sub>2</sub> supercritique sur le sodium en cas de microfuite au sein d'un échangeur. J'ai apporté mon expertise sur les méthodes de suivi de réaction applicables dans un tel système. Cette thèse étant encadrée par le professeur A. Saboni, je n'ai plus participé aux travaux suite à son départ pour l'Université de Pau et des Pays de l'Adour.
- Une thèse financée par le gouvernement algérien pour N. Ben Sahla va démarrer au mois d'octobre 2011 portant sur la conversion énergétique de la biomasse par la gazéification, en particulier sur l'étude des propriétés de la biomasse lors des conversions thermochimiques. J'ai participé à son recrutement et je la co-encadrerai avec le professeur N. Mouhab.

## III. Masters

Mes encadrements de niveau master sont synthétisés dans le tableau suivant :

| <i>Nom</i> | <i>Titre</i>   | <i>Taux</i> | <i>Co-encadrant</i> | <i>Date et lieu de soutenance</i>               |
|------------|--|-------------|---------------------|---|
| Th. Monge  | <i>Simulation et commande de réactions chimiques dans une maquette thermofluide.</i> | 50%         | Ph. Hobbes          | Septembre 1993, DEA de Génie des Procédés (UTC) |

| <i>Nom</i>     | <i>Titre</i>  | <i>Taux</i> | <i>Co-encadrant</i>       | <i>Date et lieu de soutenance</i>                    |
|----------------|---|-------------|---------------------------|--|
| C. Loyer       | <i>Conception et réalisation d'une commande multivariable.</i>  | 50%         | Ph. Hobbes                | Septembre 1994, DEA de Génie des Procédés (UTC)      |
| S. Moreau      | <i>Optimisation de procédés discontinus à l'aide du principe de Pontryagin.</i>   | 50%         | Ph. Hobbes                | Septembre 1994, DEA de Génie des Procédés (UTC)      |
| E. Biscaye     | <i>Modélisation d'un réacteur à recyclage pour la synthèse de résines.</i>  | 33%         | Ph. Hobbes et J.M. Cosmao | Septembre 1994, DEA de Génie des Procédés (UTC)      |
| B. Valogne     | <i>Détermination et modélisation des enthalpies d'excès d'un système quaternaire.</i>   | 33%         | J.M. Cosmao et N. Mouhab  | Septembre 1995, DEA de Génie des Procédés (UTC)      |
| F. Bégaud      | <i>Détermination de cinétique par mesures dans un microcalorimètre (DSC).</i>   | 50%         | J.M. Cosmao               | Septembre 1998, DEA de Génie des Procédés (UTC)      |
| M. Bertrand    | <i>Étude par calorimétrie des réactions chimiques en milieu hétérogène liquide-liquide auto-accélérées par les espèces produites.</i> | 33%         | J.M. Cosmao et N. Mouhab  | 13 juin 2006, master ingénieur CNAM de Rouen         |
| S. Renault     | <i>Étude et modélisation de réactions de décomposition par microcalorimétrie.</i>   | 50%         | J.M. Cosmao               | 19 juillet 2007, master ingénieur CNAM de Rouen      |
| R. Lemos Rossi | <i>Étude calorimétrique d'hydrolyse d'esters en milieu hétérogène.</i>  | 50%         | I. Ben Talouba            | 12 juillet 2011, master INSA de Rouen                |
| D. Bertrand    | <i>Étude calorimétrique sous haute pression. Application à l'hydrogénation catalytique.</i>   | 50%         | N. Mouhab                 | prévue décembre 2011, master ingénieur CNAM de Rouen |

## **IV. Participation à des jurys**

J'ai participé en tant qu'examinateur aux jurys suivants :

- Thèse I. Ben Talouba, 1<sup>er</sup> juillet 2008, Rouen.
- Master ingénieur CNAM S. Renault, 19 juillet 2007, Rouen.
- Master ingénieur CNAM M. Bertrand, 13 juin 2006, Rouen.

## Thème de recherche

### Sécurité des procédés chimiques : Caractérisation par calorimétrie de milieux réactionnels chimiques exothermiques

L'activité de recherche est présentée en trois parties :

- Dans la première partie dédiée à la Méthodologie de caractérisation de cinétiques de réactions de synthèse et de décomposition, nous développerons la méthodologie employée et en particulier les méthodes numériques mises au point pour réaliser l'estimation des paramètres [ACL4] (Balland *et al.*, 2000).
- Dans la deuxième partie dédiée à la Caractérisation de réactions de synthèse exothermiques, nous appliquerons cette méthodologie à l'estimation des paramètres cinétiques et énergétiques de réactions de synthèse étudiées dans un réacteur calorimétrique. Parmi les nombreuses applications traitées, seulement trois sont présentées dans ce mémoire. Tout d'abord, un exemple sur un procédé industriel en milieu homogène avec solvant, avec un schéma stœchiométrique complexe et des produits très corrosifs ( $H_2SO_4/HNO_3$ ) [ACL6] (Balland, Cosmao, *et al.*, 2002). Ensuite, nous illustrerons la problématique des milieux sans solvant, avec l'hydrolyse de l'anhydride acétique par un alcool, dont les paramètres cinétiques et énergétiques évoluent avec l'avancement de la réaction [ACL5] (Balland, Mouhab, *et al.*, 2002). Nous nous sommes également intéressés, en particulier dans le cadre de la thèse de M. I. Ben Talouba, aux réactions en milieu hétérogène liquide-liquide. Nous présenterons ici le cas particulier de réaction produisant un hydrotrope et un cosolvant : ces produits modifient la cinétique de transfert de matière au fur et à mesure de leur apparition [ACL7] (Mouhab, Balland *et al.*, 2007).
- Dans la troisième partie dédiée à la Caractérisation de réactions de décomposition, nous étendrons cette méthodologie à l'étude des réactions de décomposition à l'aide de mesures en microcalorimètre. Nous montrerons que la combinaison de mesures de profil de puissance thermique en modes isotherme et dynamique (rampe de température) permet d'identifier le mécanisme réactionnel, en les couplant à des informations d'analyse chimique [ACL10] (Ben Talouba, Balland, Mouhab, et Abdelghani-Idrissi, 2011a).

# I. Méthodologie de caractérisation de cinétiques de réactions de synthèse et de décomposition

## I.A. Objectifs de la méthode

Les méthodes classiques de caractérisation de cinétiques utilisent des bilans de matière pour suivre l'évolution des concentrations au sein d'un milieu réactionnel. Celles-ci nécessitent, à intervalles réguliers, un suivi analytique difficilement applicable au cas des réactions rapides et à celles se déroulant en milieu hétérogène liquide-liquide. Dans le premier cas, les prises d'échantillon doivent être effectuées à des intervalles très rapprochés et la réaction doit être stoppée au sein des échantillons immédiatement après ; ceci peut être délicat à réaliser expérimentalement. Dans le second cas, la difficulté réside dans la séparation des phases pour leurs analyses respectives. De plus des méthodes analytiques fiables, pour une grande partie des réactifs ou des produits, peuvent également faire défaut. Cette difficulté peut disparaître en utilisant des méthodes optiques, où des sondes (spectrométrie IR, UV RAMAN) plongeant dans le milieu réactionnel permettent le suivi en temps réel des concentrations des espèces chimiques. Cependant, dans le cas de milieu hétérogène, il faut veiller à ce que la phase dispersée ne vienne pas perturber les mesures au sein de la phase continue.

Par ailleurs, lorsque les réactions sont suffisamment exothermiques, il est possible d'utiliser des méthodes reposant sur l'exploitation du bilan d'énergie. Ces méthodes sont utilisées depuis de nombreuses années ((Ozawa, 1970), (Karlsen *et al.*, 1984) (Fiaty, 1991) (Zaldívar *et al.*, 1996) (Zogg, 2003)) et l'évolution des techniques a entraîné la mise au point de différents types d'appareillage.

Les premières méthodes reposent sur l'Analyse Thermique Différentielle (A.T.D.). Hans Borchardt (Borchardt et Daniels, 1957) a utilisé en 1957 des résultats d'A.T.D. pour calculer la cinétique de décomposition d'un sel de diazonium benzénique. L'appareillage consiste en deux tubes à essais de 60 mL plongeant dans un bain dont la température augmente. Un tube sert de référence, et l'autre est utilisé en réacteur fermé. À la température initiale, la réaction est supposée ne pas avoir démarré. L'intégration de la courbe de différence de température entre la référence et le réacteur permet d'obtenir le facteur pré-exponentiel, l'énergie d'activation et l'enthalpie de la réaction.

Grâce à l'amélioration de la qualité des capteurs et des modules de régulation, des méthodes fondées sur le calcul du flux de chaleur ont été développées. En 1968, Kambe (Kambe *et al.*, 1968) propose l'utilisation d'un appareil de D.S.C. (Differential Scanning Calorimeter) pour calculer une cinétique de polymérisation dans des milieux visqueux. Deux cellules fermées sont utilisées, l'une servant de référence, l'autre de réacteur, d'une capacité de 70 mg de produits. La régulation permet de travailler en isotherme. Cette technique impose un volume réactionnel aussi faible que possible

de manière à contrôler au mieux l'ensemble des paramètres du milieu. L'apport d'énergie nécessaire pour maintenir l'isothermicité représente l'enthalpie de réaction.

Ces techniques microcalorimétriques telles que la D.S.C., l'A.R.C. (Accelerated Rate Calorimeter) sont toujours couramment employées et sont, par exemple, indispensables au suivi de réactions de décomposition. Leurs principaux inconvénients résident, non seulement dans l'absence d'un système d'agitation, mais encore dans l'obligation de travailler en réacteur fermé, ce qui empêche tout suivi analytique permettant d'accéder à des informations complémentaires telles que les avancements de réactions. Il est bien souvent nécessaire d'introduire les réactifs à l'état solide à basse température dans les capsules de mesure. La réaction risque alors de se produire dans un état de mélangeage très différent de celui de la réaction industrielle, le mélangeage des réactifs ne se faisant qu'au fur et à mesure de la fusion des réactifs.

Depuis un certain nombre d'années, de nombreux auteurs ((Regenass, **1978**), (de Vallière et Bonvin, **1990**), (Zogg, **2003**)) se sont intéressés à l'étude de réacteurs double enveloppe de laboratoire, d'une capacité de 0,1 à 2 litres, qui permettent d'effectuer des ajouts et des soutirages contrôlés et qui sont équipés des capteurs nécessaires à l'établissement des bilans d'énergie. De plus, la présence d'un système d'agitation permet une homogénéisation du milieu réactionnel.

Bonvin et de Valières ((Bonvin *et al.*, **1989**), (de Vallière et Bonvin, **1989**) et (de Vallière et Bonvin, **1990**)) ont développé un modèle dynamique du comportement thermique d'un réacteur calorimétrique de 2,5 L en verre. Ils se sont intéressés à l'estimation en ligne des paramètres du modèle. Pour cela, le modèle a été linéarisé, puis un filtre de Kalman étendu a été appliqué. Cependant, l'estimation des paramètres cinétiques en ligne ne donnait pas de bons résultats.

Zogg (Zogg, Stoessel, *et al.*, **2004**) propose une comparaison des avantages et inconvénients des différentes techniques employées pour l'identification des paramètres cinétiques. Pour sa part, Zogg (Zogg, Fischer, *et al.*, **2004**) a développé une méthode d'estimation de paramètres cinétiques et énergétiques à partir de mesures calorimétriques dans un calorimètre de réaction (25 à 45 mL) couplées à des informations de suivi de composition obtenues par une sonde IR-ATR.

Notre étude sur la caractérisation des réactions de synthèse utilise un réacteur calorimétrique double enveloppe de 2 L fonctionnant en mode semi-fermé (le calorimètre de réaction RC1 de Mettler Toledo). Il est ainsi possible de travailler dans des conditions de température et de concentration proches de celles de synthèses mises en œuvre dans l'industrie et d'obtenir simultanément les cinétiques et les paramètres énergétiques associés. Cela permet d'écrire des modèles fiables pour le comportement du milieu réactionnel fort utiles pour les calculs d'extrapolation ou de sûreté des installations (simulation des emballements thermiques, dérive adiabatique).

Pour la caractérisation des réactions de décomposition, du fait de leur forte exothermie et du risque de montée brutale en pression en cas de dégagement d'espèces gazeuses, nous avons utilisé un microcalorimètre type DSC (Q1000 TA Instrument). Les mesures en mode isotherme permettent de détecter la présence ou non d'un mécanisme auto-catalytique, mais sont difficiles à simuler du fait des incertitudes concernant la température au cours des premiers instants. Par contre, les mesures en

rampe de température (mode dynamique) sont utilisables pour estimer les paramètres cinétiques, une fois le mécanisme réactionnel identifié.

## I.B. Principe de la méthode

### I.B.1. Puissance expérimentale

Dans ces travaux, il s'agit d'estimer les paramètres cinétiques et thermodynamiques associés aux transformations physico-chimiques à partir du bilan instantané d'énergie effectué soit dans un réacteur à double enveloppe (le réacteur calorimétrique RC1 de Mettler Toledo) dans le cas de réactions de synthèse, soit dans un microcalorimètre (DSC Q1000 de TA Instrument) dans le cas de réactions de décomposition.

#### 1.a. Réacteur calorimétrique

Le réacteur calorimétrique RC1 a été développé par le fabricant pour la détermination des chaleurs de réactions au cours des études de sécurité de réactions chimiques. Nous avons développé une méthode pour extraire des informations sur la cinétique des phénomènes mis en jeu dans le milieu réactionnel à partir du signal de puissance mesuré.

Le réacteur calorimétrique (Illustration 1) est constitué d'un réacteur double enveloppe, d'une capacité de deux litres et équipé d'une sonde de température Pt100, d'une résistance chauffante étalonnée, d'un module d'agitation (ancrage ou turbine avec quatre contre-pales) et d'un système d'ajout. Le système de régulation de température utilise un fluide unique travaillant dans une gamme de température allant de  $-15^{\circ}\text{C}$  à  $+200^{\circ}\text{C}$ , qui permet d'asservir de manière très correcte la température du milieu réactionnel, même en cas d'exothermie.

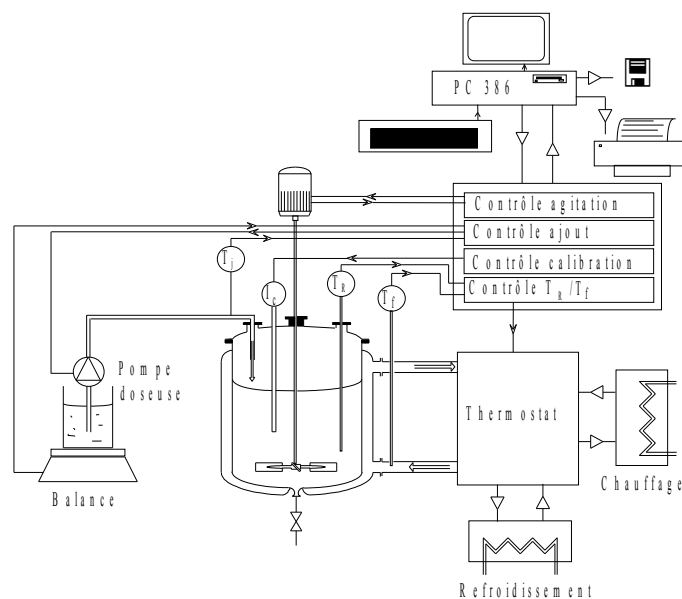


Illustration 1 : Réacteur calorimétrique RC1.

Le logiciel d'exploitation du réacteur établit toutes les 2 secondes le bilan thermique sur le milieu réactionnel, basé sur les termes de l'équation (1) :

$$q_F + \sum_j q_{aj,j} + q_{cond} + q_{pertes} + q_C + q_{mes} = q_{acc} + q_{ins} \quad (1)$$

Les différents termes correspondent à :

- $q_F$  : puissance échangée entre le milieu réactionnel et le thermofluide circulant à la température  $T_F$  dans la double enveloppe :

$$q_F = U \cdot A \cdot (T_F - T_R) \quad (2)$$

avec  $U$  le coefficient global de transfert de chaleur,  $A$  la surface d'échange et  $T_R$  la température du milieu réactionnel. Pour prendre en compte l'inertie de la paroi du réacteur,  $T_F$  est remplacée par une température  $T_a$  calculée avec un polynôme fonction des températures  $T_F$  et  $T_R$  précédentes. Ce polynôme a été établi par le fabricant en fonction de la constante de temps du réacteur.

- $\sum_j q_{aj,j}$  : puissance apportée par les ajouts, en prenant  $T_0 = 0$  K :

$$q_{aj,j} = \frac{d m_{aj,j}}{dt} \cdot Cp_j \cdot T_j \quad (3)$$

avec  $\frac{d m_{aj,j}}{dt}$  le débit d'ajout de l'espèce  $j$  à la température  $T_j$  et de chaleur spécifique  $Cp_j$ .

- $q_{cond}$  : puissance cédée par les vapeurs au niveau du condenseur :

$$q_{cond} = \frac{d m_{cond}}{dt} \cdot Cp_{eau} \cdot \Delta T_{cond} \quad (4)$$

où  $\frac{d m_{cond}}{dt}$  est le débit d'eau circulant dans le condenseur et  $\Delta T_{cond}$  la différence de température entre l'entrée et la sortie de l'eau dans le condenseur.

- $q_{pertes}$  : puissance échangée entre le milieu réactionnel et l'extérieur à travers le couvercle :

$$q_{pertes} = U_{couv} \cdot A_{couv} \cdot (T_{amb} - T_R) \quad (5)$$

avec  $U_{couv} \cdot A_{couv}$  la conductance thermique globale du couvercle et  $T_{amb}$  la température du milieu extérieur.

- $q_C$  puissance fournie par la résistance électrique étalonnée :

$$q_C = U_C \cdot I_C \quad (6)$$

avec  $U_C$  et  $I_C$  les tension et intensité générées par le module de calibration.

- $q_{mes}$  puissance mesurée.
- $q_{acc}$  puissance accumulée par le milieu réactionnel de masse  $m_R$  et de chaleur spécifique  $Cp_R$ .

$$q_{acc} = m_R \cdot Cp_R \cdot \frac{dT_R}{dt} + \frac{dm_R}{dt} \cdot Cp_R \cdot T_R \quad (7)$$

avec dans le cas du mode semi-fermé :  $\frac{dm_R}{dt} = \sum_j \frac{dm_{aj,j}}{dt}$ .

- $q_{ins}$  puissance accumulée par les éléments (mobile d'agitation, sondes, etc.) plongeant dans le milieu réactionnel de capacité calorifique  $m_{ins} \cdot Cp_{ins}$  et dépendant du volume du milieu réactionnel.

$$q_{ins} = m_{ins} \cdot Cp_{ins} \cdot \frac{dT_R}{dt} \quad (8)$$

La puissance mesurée  $q_{mes}$  est constituée d'une part d'un bruit de fond  $q_{base}$  résultant de tous les éléments non mesurés et d'autre part de la puissance  $q_R^{exp}$  dégagée ou absorbée par les phénomènes physico-chimiques se déroulant dans le milieu réactionnel. En dehors des périodes au cours desquelles ces phénomènes physico-chimiques se déroulent dans le milieu réactionnel,  $q_R^{exp}$  est nul et  $q_{mes} = q_{base}$ . Cette valeur de  $q_{base}$  reste très faible et peut être interpolée entre le début et la fin. Ainsi la puissance thermique expérimentale  $q_R^{exp}$  se déduit de :

$$q_R^{exp} = q_{mes} - q_{base} \quad (9)$$

### 1.b. Microcalorimètre DSC

Lorsque la réaction étudiée est trop exothermique ou qu'elle engendre des dégagements de gaz brutaux, il n'est plus possible de l'étudier sur de gros volume comme dans le réacteur calorimétrique RC1. C'est en particulier le cas pour les réactions de décomposition. Le suivi du bilan thermique peut alors se faire dans des microcalorimètres, suivant différentes technologies : calorimétrie différentielle à balayage (DSC), analyse thermogravimétrique (TGA), calorimétrie adiabatique (ARC).

Dans le cas d'un microcalorimètre DSC, le principe de mesure repose sur la différence mesurée entre un creuset vide (R), servant de référence pour prendre en compte l'inertie du creuset, et un creuset contenant le milieu réactionnel à étudier (S) positionnés dans un four comme il est indiqué sur l'illustration 2. L'ordre de grandeur de la masse de l'échantillon est de quelques milligrammes.

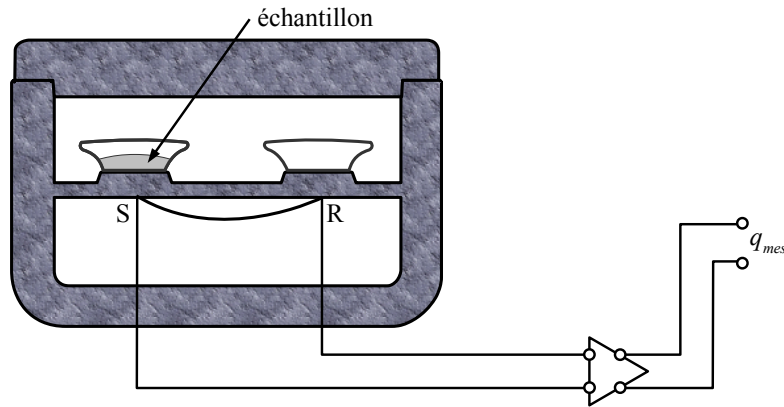


Illustration 2 : Principe d'un microcalorimètre DSC.

Le four est contrôlé en température, soit en mode isotherme, soit en mode rampe de température (mode dynamique). Lorsqu'un phénomène thermique a lieu au sein de l'échantillon (changement de phase, réaction chimique) une différence de température est mesurée entre les deux creusets et convertie en flux de chaleur dégagée ou absorbée  $q_{mes}$ .

Les mesures sont effectuées dans un microcalorimètre DSC Q1000 de TA Instrument, permettant de travailler entre  $-40\text{ °C}$  et  $800\text{ °C}$  suivant l'équipement utilisé pour contrôler la température (cryostat pour les basses températures, refroidissement à air pour les hautes températures). Les creusets sont fermés et ne peuvent être agités du fait de leur taille.

Comme pour le réacteur calorimétrique, le signal mesuré  $q_{mes}$  est entaché d'un bruit de fond  $q_{base}$ , qu'il faut évaluer à l'aide du logiciel d'exploitation et qu'il faut retirer pour obtenir la puissance dégagée par les phénomènes physico-chimiques se déroulant dans le creuset  $q_R^{exp}$  :

$$q_R^{exp} = q_{mes} - q_{base} \quad (10)$$

## I.B.2. Modélisation de la puissance

La puissance dégagée ou absorbée par les phénomènes physico-chimiques peut être modélisée en prenant en compte les chaleurs suivantes :

- chaleur de mélange  $q_{mél}$ ,
- chaleur de changement d'état  $q_{\Delta état}$ ,
- chaleurs des réactions chimiques  $q_{réac}$  :

$$q_R^{calc} = q_{mél} + q_{\Delta état} + \sum_i q_{réac,i} \quad (11)$$

La modélisation employée pour calculer  $q_R^{calc}$  sera détaillée dans les parties suivantes en fonction des applications.

### I.B.3. Principe de l'estimation

L'estimation des paramètres cinétiques et énergétiques du modèle consiste à modifier la valeur des paramètres recherchés et de comparer la réponse du modèle  $q_R^{calc}(t)$  à l'expérience  $q_R^{exp}(t)$ , jusqu'à ce que les deux coïncident. L'écart entre le modèle et l'expérience correspond au critère qu'une méthode de recherche d'extremum doit minimiser. Cette méthode de recherche d'extremum, ou méthode de minimisation dans notre cas, doit être très performante d'autant plus que le modèle est fortement non linéaire (loi d'Arrhénius).

## I.C. Mise au point d'un logiciel d'estimation

### I.C.1. Choix du logiciel

Lors du démarrage de la thèse, le besoin s'est fait ressentir d'un logiciel de calcul pour d'une part simuler le comportement thermique du milieu réactionnel et d'autre part estimer les paramètres cinétiques et énergétiques du modèle. À cette période, peu d'outils étaient disponibles et il nous a semblé le plus approprié de développer notre propre outil, programmé en langage C++.

Nous avons développé un logiciel baptisé *KINBUILD* qui n'a cessé d'être amélioré au cours des années. Il sert maintenant de logiciel de calcul pour tous nos travaux portant sur la caractérisation de cinétiques de réaction.

### I.C.2. Résolution du système d'équations

Le comportement thermique du réacteur chimique est régi par un système d'équations traduisant les bilans instantanés de matière dans la ou les phases présentes dans le milieu réactionnel et le bilan d'énergie. Le modèle comporte à la fois des équations algébriques (calcul de la température et de la masse ajoutée à partir des données expérimentales) et des équations différentielles ordinaires (cinétique des réactions chimiques et cinétique de transfert de matière dans le cas des réactions chimiques en milieu hétérogène). Lors de l'estimation des paramètres, la méthode employée peut être amenée à appliquer des valeurs extrêmes aux paramètres cinétiques. Afin de ne pas bloquer les calculs, cela exige une extrême robustesse et une grande efficacité de la méthode d'intégration du système algébro-différentiel. En effet, la méthode d'estimation requiert le plus souvent un grand nombre d'évaluations de la fonction et ceci dans un très grand intervalle de variation des paramètres.

Pour résoudre les systèmes algébro-différentiels, les premières méthodes qui ont été développées ont consisté à séparer le système en deux, l'un comportant les équations algébriques et l'autre les équations différentielles ordinaires. En 1971, Gear (Gear, 1971) a développé une méthode permettant de résoudre simultanément les deux systèmes, en particulier pour les problèmes dits raides (*stiff*) comme celui posé par l'intégration des équations cinétiques. Ses travaux ont abouti à l'éclosion de nombreux codes, dont les plus célèbres sont LSODI (Hindmarsh, 1980) et DASSL (Petzold, 1982). C'est ce code DASSL qui a été intégré dans le logiciel.

### I.C.3. Technique d'estimation des paramètres

#### 3.a. Démarche

La démarche de la méthode d'estimation est décrite sur l'illustration 3. La mesure dans un calorimètre (RC1 ou DSC) permet d'obtenir l'évolution de la puissance dissipée  $q_R^{exp}(t)$  en fonction de l'évolution de la température et du contenu du système réactionnel. Le logiciel va recalculer cette puissance  $q_R^{calc}(t)$  et comparer aux valeurs expérimentales. L'écart entre ces deux profils de puissance correspond au critère, qui peut également prendre en compte plusieurs expériences. La méthode d'estimation va utiliser la valeur du critère pour modifier les paramètres cinétiques et énergétiques du modèle, en considérant que plus la valeur du critère est faible, meilleure est la simulation.

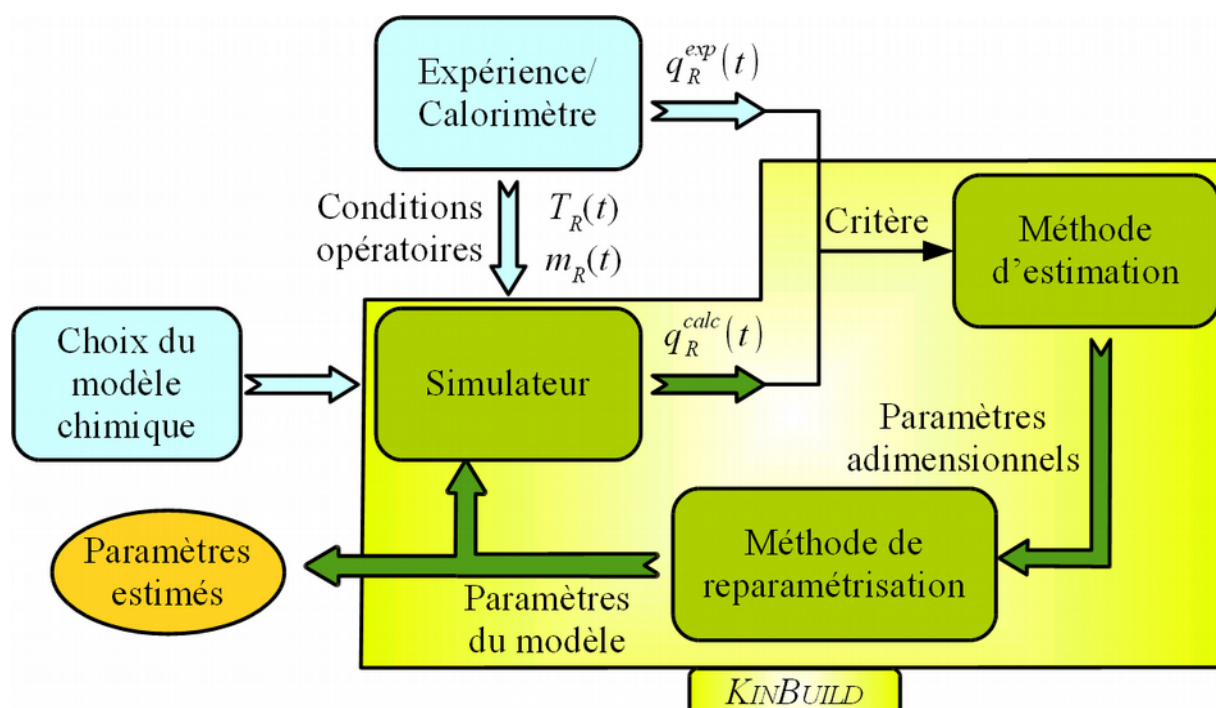


Illustration 3 : Principe de la méthode d'estimation.

#### 3.b. Choix du critère

Le problème de l'estimation de paramètres est équivalent au problème de la recherche du minimum d'une fonction critère. Il nous faut donc choisir avec soin la fonction critère, pour que celle-ci rende compte au mieux de la justesse du jeu de valeurs testées des paramètres. Les méthodes classiques, fondées sur la résolution des bilans de matière, fournissent des profils de concentrations qu'il faut dériver pour obtenir des profils de débits de production. Ce sont ces débits de production qui sont linéairement reliés aux vitesses et donc aux constantes cinétiques. Notre méthode a l'avantage d'utiliser directement le profil de puissance, qui est proportionnelle aux vitesses de réactions et donc aux constantes cinétiques. L'information exploitée est donc plus intéressante qu'un simple profil de concentration puisqu'elle ne nécessite pas d'autre traitement numérique risquant d'atténuer

la sensibilité du signal. De plus, les calorimètres fournissent un grand nombre de données expérimentales et le signal peut presque être considéré comme continu.

Le calcul de l'écart entre le profil expérimental et le profil calculé de la puissance se base sur la surface entre les deux courbes, c'est-à-dire sur une énergie, telle qu'elle apparaît sur l'illustration 4 en bleu cyan.

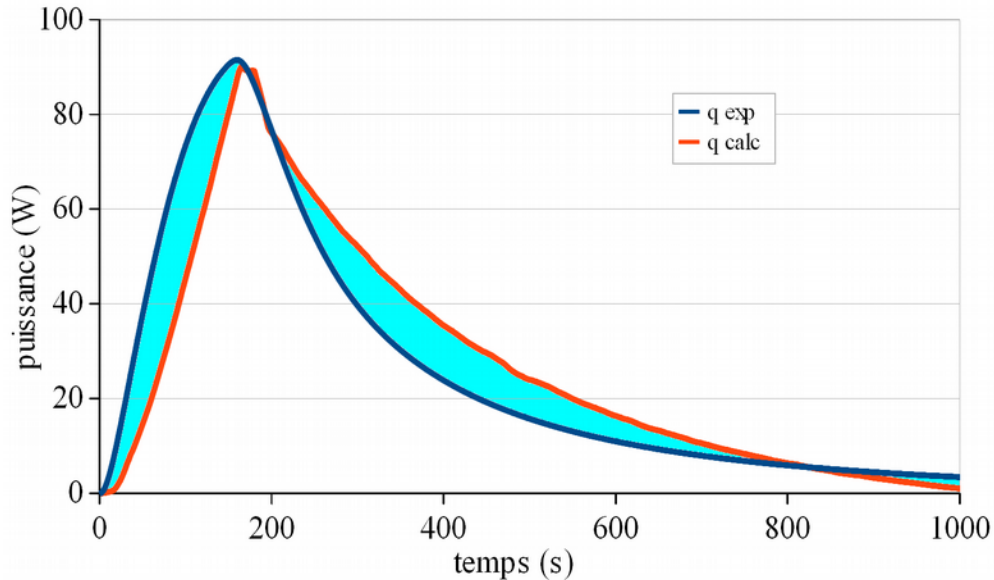


Illustration 4 : Écart entre les profils.

Ainsi le critère d'une expérience se calcule par la formule :

$$f = \sum_{t=\text{début}}^{\text{fin}} |q_R^{\text{exp}}(t) - q_R^{\text{calc}}(t)| \cdot \Delta t \quad (12)$$

Où  $\Delta t$  est l'intervalle de temps entre deux points expérimentaux.

Il est intéressant d'utiliser un critère qui a un sens physique. Ainsi dans notre cas, la surface représente une énergie à laquelle il est possible d'ajouter toute autre énergie représentant également l'imperfection de la courbe calculée par rapport à la courbe expérimentale. Si les valeurs des paramètres cinétiques testés pour le calcul du profil sont trop faibles, alors la réaction n'est pas complète. En ajoutant l'énergie non dégagée en fin de réaction, le critère est capable de pénaliser les simulations n'aboutissant pas au même avancement final que l'expérience :

$$f = \left( \sum_{t=\text{début}}^{\text{fin}} |q_R^{\text{exp}}(t) - q_R^{\text{calc}}(t)| \cdot \Delta t \right) + n_0 \cdot \sum_{i=1}^{NR} |\chi_i^{\text{exp}}(\text{fin}) - \chi_i^{\text{calc}}(\text{fin})| \cdot \Delta H_i \quad (13)$$

Ainsi le logiciel peut affecter un critère très élevé aux simulations pour lesquelles les cinétiques seraient trop lentes.

Le logiciel *KINBUILD* permet de prendre simultanément en compte plusieurs expériences. Il peut également, pour chaque expérience et indépendamment les unes des autres, réduire le domaine dans lequel sera calculée l'écart expérience - modèle. Si les réactions sont consécutives, il est ainsi

possible d'effectuer séparément l'identification de chacune des réactions. Ainsi pour un ensemble d'expériences, le critère se calcule selon la formule :

$$f = \sum_{k=1}^{NE} p_k \cdot \left( \sum_{t=\text{début}_k}^{\text{fin}_k} |q_{R,k}^{\text{exp}}(t) - q_{R,k}^{\text{calc}}(t)| \cdot \Delta t + n_0 \cdot \sum_{i=1}^{NR} |\chi_{i,k}^{\text{exp}}(\text{fin}_k) - \chi_{i,k}^{\text{calc}}(\text{fin}_k)| \cdot \Delta H_i \right) \quad (14)$$

$p_k$ , compris entre 0 et 100%, représente la confiance portée en l'expérience  $k$ . Il peut également servir à donner de l'importance à des expériences qui ont peu de points. En effet, comme il n'est pas possible d'obtenir une période d'échantillonnage inférieure à deux secondes, les expériences rapides auront moins de points que les expériences plus longues. En outre, plus une expérience a de points, plus elle risque d'avoir un critère partiel important. Les poids peuvent donc servir à corriger le déséquilibre entre les expériences, provoqué par la différence de nombre de points expérimentaux ou la quantité de réactifs mis en jeu.

### 3.c. Reparamétrisation

#### 3.c.1. Logarithme

Lorsque l'ordre de grandeur d'un paramètre n'est pas connu, il peut être intéressant de chercher à estimer le logarithme de ce paramètre plutôt que le paramètre lui-même. Cela peut être éclairé par l'exemple suivant :

Prenons le cas d'un paramètre  $x$  à estimer sur une plage allant de 1 à  $10^{10}$ . Si la valeur de  $x$  est utilisée au lieu du logarithme de  $x$ , alors les 98% centraux de la plage vont de  $10^8$  à  $9,9 \cdot 10^9$ . Cela signifie que toute la partie entre 1 et  $10^8$  ne sera pratiquement pas explorée car les méthodes numériques ont parfois des difficultés à explorer les bordures de l'espace de recherche. Par contre, lors de l'estimation de  $\log_{10}(x)$  la plage s'étend de 0 à 10, et les 98% centraux vont de 0,1 à 9,9, c'est-à-dire 1,26 à  $7,9 \cdot 10^9$  pour  $x$ . L'ensemble de la plage est donc beaucoup mieux exploré comme le montre le tableau 1.

| % plage        | 0% | 1%     | 50%            | 99%              | 100%      |
|----------------|----|--------|----------------|------------------|-----------|
| $x$            | 1  | $10^8$ | $5 \cdot 10^9$ | $9,9 \cdot 10^9$ | $10^{10}$ |
| $\log_{10}(x)$ | 0  | 0,1    | 5              | 9,9              | 10        |
| $x$ équivalent | 1  | 1,26   | $10^5$         | $7,9 \cdot 10^9$ | $10^{10}$ |

Tableau 1 : Plage de répartition du paramètre  $x$ .

#### 3.c.2. Constantes cinétiques

S'il faut estimer en même temps le facteur pré-exponentiel  $k_{\infty,i}$  et l'énergie d'activation  $E_i$ , il est alors possible d'employer des reparamétrisations croisées. Ainsi Swaels (Swaels, 1995) propose le reparamétrage suivant :

$$k_{i,1} = k_{\infty,i} \cdot \exp\left(\frac{-E_i}{R \cdot T_1}\right) \quad (15)$$

$$k_{i,2} = k_{\infty,i} \cdot \exp\left(\frac{-E_i}{R \cdot T_2}\right) \quad (16)$$

avec  $T_1$  et  $T_2$  deux températures de référence, prises généralement aux extrémités de la plage de température correspondant à l'étude expérimentale. Les valeurs de  $k_{\infty,i}$  et  $E_i$  sont retrouvées grâce aux équations :

$$k_{\infty,i} = \frac{k_{i,1}}{\exp\left(\frac{-E_i}{R \cdot T_1}\right)} \quad (17)$$

$$E_i = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} \ln\left(\frac{k_{i,1}}{k_{i,2}}\right) \quad (18)$$

La méthode consiste maintenant à identifier  $k_{i,1}$  et  $k_{i,2}$ , les valeurs de la constante de vitesse pour deux températures. Pour améliorer la répartition des valeurs, il est possible de réaliser l'estimation dans *KINBUILD* selon le logarithme des constantes de vitesse.

Pour montrer l'intérêt de procéder à un changement de paramètres, nous avons représenté la surface de réponse de la fonction critère en fonction soit de  $E$  et du logarithme de  $k_{\infty}$ , soit du logarithme de la constante de vitesse à deux températures différentes. Nous avons choisi un cas réel simple, avec une seule réaction pour laquelle l'enthalpie est connue. Il s'agit de la saponification de l'acétate d'éthyle en milieu hydroalcoolique [ACL1] (Balland *et al.*, 1994). Les illustrations 5 et 6 montrent la différence de forme de la surface suivant les paramètres utilisés. Sur l'illustration 5, qui représente la surface de réponse avec le logarithme de  $k_{\infty}$  ( $\log A$ ) et l'énergie d'activation, la surface présente une profonde crevasse, dont le fond est légèrement bombée au niveau de l'optimum. Par contre sur l'illustration 6, qui représente la même fonction mais après avoir changé de paramètres, la surface ne présente qu'un puits et l'optimum de la fonction est alors plus facilement identifiable. La zone interdite correspond à une valeur négative de l'énergie d'activation.

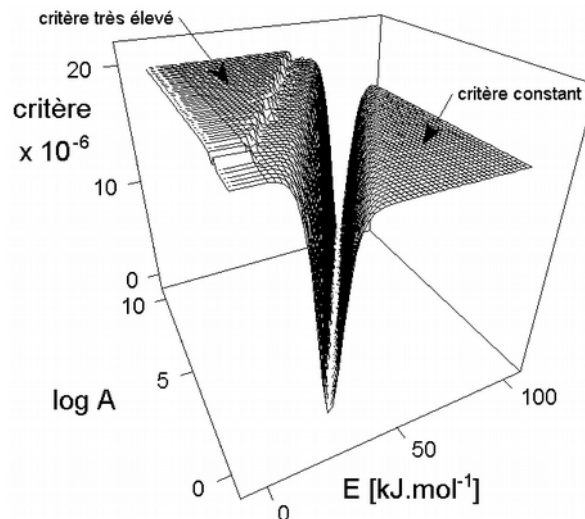


Illustration 5 : Surface de réponse de la fonction critère avant le changement de paramètre.

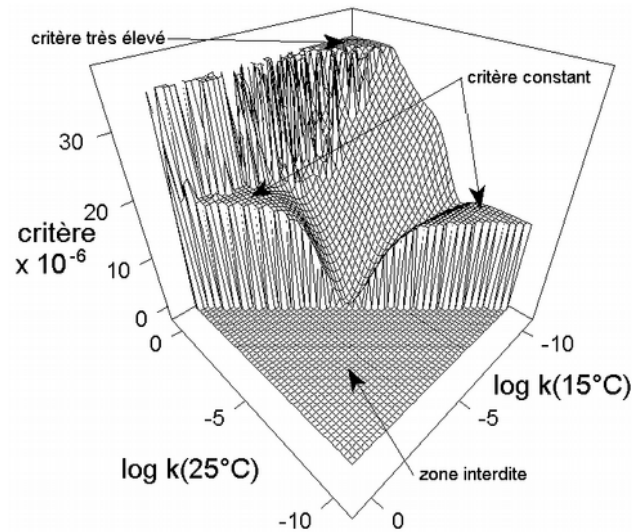


Illustration 6 : Surface de réponse de la fonction critère après changement de paramètre.

Il est clair d'après ces illustrations que le changement de paramètres permet de rendre la fonction de réponse beaucoup plus sensible à leurs valeurs. Leur estimation n'en sera que plus aisée.

### 3.c.3. Normalisation

Au cours d'une même estimation, il faut estimer des paramètres qui n'ont pas le même sens physique et qui n'ont pas les mêmes ordres de grandeur. Pour palier à cette difficulté, une normalisation de tous les paramètres entre 0 et 1 est effectuée : 0 correspond au minimum du paramètre et 1 à son maximum. Cette technique sera très utile par la suite pour les méthodes d'estimation et en particulier pour celle des algorithmes de type génétique.

Dans les méthodes d'estimation, le pas de recherche est initialisé à une valeur arbitraire qui n'a aucune raison d'être adaptée à l'amplitude des variations du paramètre. Avec des paramètres centrés réduits entre 0 et 1, l'initialisation du pas de recherche peut être la même quel que soit le paramètre à estimer.

Un problème analogue se pose lors de l'utilisation de la méthode numérique d'estimation de paramètres que nous avons développée. Il est nécessaire, avec cette méthode, de calculer la distance euclidienne entre deux points de l'espace des paramètres. Il faut que les amplitudes de variation des valeurs des paramètres soient les mêmes. Si tous les paramètres varient entre 0 et 1, alors une certaine distance aura la même importance quelle que soit la direction.

### 3.d. Méthode d'estimation localement convergente

De nombreuses méthodes ont été mises au point pour rechercher l'optimum d'une fonction dans l'espace des paramètres, à partir d'un point d'initialisation et selon le chemin de la meilleure progression. Ces méthodes permettent pas à pas de descendre dans un puits de l'hypersurface de réponse pour en trouver l'extremum local. Dans la présente étude, nous ne nous intéressons qu'à la recherche d'un minimum, mais les mêmes méthodes s'appliqueront à la recherche d'un maximum.

Parmi ces méthodes, celle proposée par H.H. Rosenbrock (Rosenbrock, 1960) a été intégrée dans notre logiciel *KINBUILD*. C'est une méthode localement convergente cherchant à déterminer l'extremum d'une fonction critère dans une zone bornée de l'espace de recherche.

Le principal inconvénient de la méthode d'estimation de Rosenbrock est que le résultat est très dépendant du point de départ. En effet, quand la recherche aboutit à un minimum local, la méthode est incapable de sortir de ce « puits ». Or il n'existe aucun moyen objectif pour définir le point de départ. Dans notre cas, la fonction critère à évaluer est fortement multi-modale, c'est-à-dire que sa surface de réponse présente de fortes aspérités, d'autant plus lorsque le nombre de paramètres à estimer et donc de dimensions augmente. Il y a alors de nombreux minima locaux. Donc, suivant notre point départ, le minimum relatif trouvé sera différent, sans être sûr que ce soit le minimum absolu.

D'une manière générale, toutes les méthodes localement convergentes sont très dépendantes du point d'initialisation fourni par l'utilisateur. Ce défaut n'est pas acceptable dans notre cas, car dans la majorité des cas l'utilisateur n'a que peu d'information sur l'ordre de grandeur des constantes cinétiques à évaluer. C'est pourquoi, la recherche d'une méthode localement convergente, qui serait meilleure que la méthode de Rosenbrock, ne nous a pas semblé pouvoir sensiblement améliorer la qualité de nos résultats. Il nous a paru préférable de développer des méthodes globalement convergentes, permettant d'explorer l'ensemble de l'espace des paramètres.

### 3.e. Méthode d'estimation globalement convergente

#### 3.e.1. Choix de la méthode

Les algorithmes évolutionnistes manipulent un ensemble de solutions possibles des valeurs des paramètres recherchés au lieu d'une seule valeur comme dans le cas d'une méthode localement convergente. En faisant évoluer cet ensemble de solutions, appelé population, par une succession d'étapes mimant la théorie de l'évolution, les solutions, appelées individus, convergent vers une solution globale. Nous avons retenu pour nos travaux un algorithme génétique suivant les étapes d'évaluation, sélection, croisement et mutation, comme indiqué sur l'illustration 7.

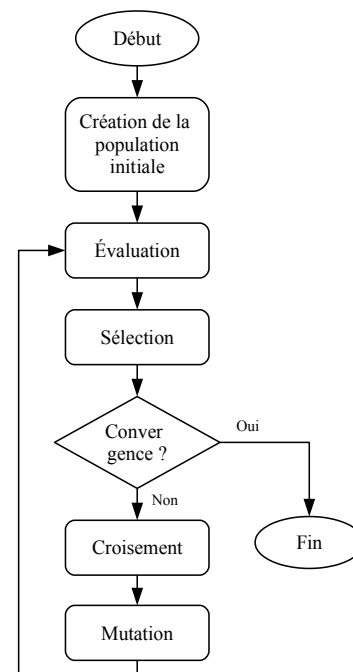


Illustration 7 : Algorithme de l'algorithme génétique.

#### 3.e.2. Population initiale, évaluation, sélection

L'espace des paramètres à estimer est limité sur chaque dimension entre 0 et 1. Dans ce domaine, une population initiale de  $N$  points est tirée. Celle-ci peut être créée selon plusieurs techniques :

- tirage aléatoire : c'est la plus simple à mettre en œuvre, mais elle présente le risque de générer une répartition non uniforme des points ;
- maillage régulier : la répartition est alors uniforme, mais le nombre de valeurs différentes testées pour chaque paramètre est limité ;
- maillage uniforme selon l'algorithme de Sobol (Sobol, 1979) : grâce à cet algorithme les points sont répartis uniformément et chaque paramètre est testé selon autant de valeurs qu'il y a de points.

L'illustration 8 présente un exemple des trois répartitions pour 100 points en deux dimensions.

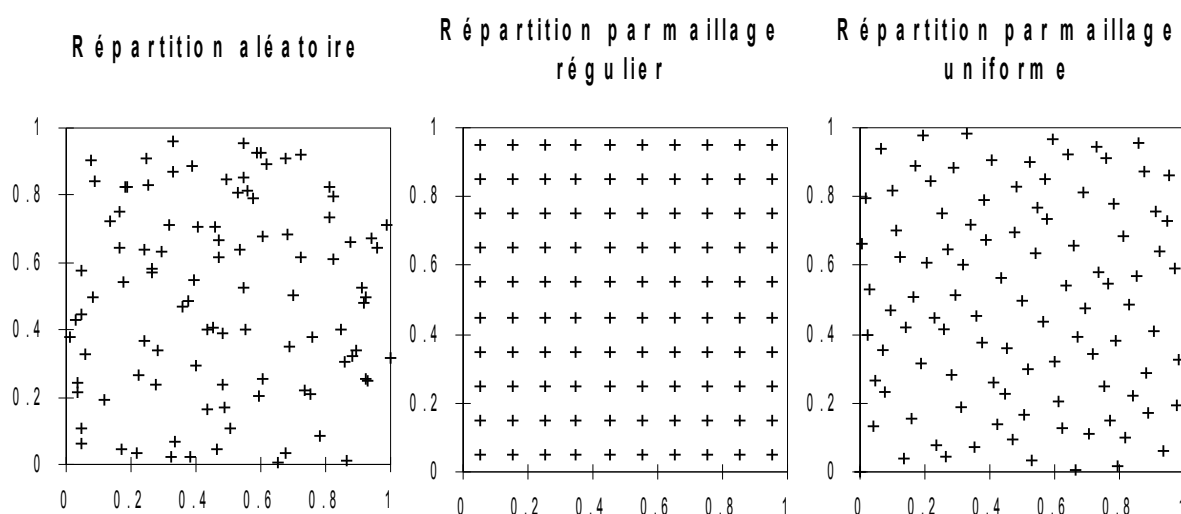


Illustration 8 : Exemple de répartition de 100 points en deux dimensions.

L'étape suivante d'évaluation consiste à appliquer le jeu de valeurs des paramètres de chacun des individus de la population dans le simulateur et d'évaluer le critère. Plus le critère sera faible, meilleures seront les chances de l'individu d'être conservé dans les générations suivantes.

Ensuite, lors de l'étape de sélection, les meilleurs individus (ceux qui ont donné le plus faible critère) sont conservés.

### 3.e.3. Croisement

La partie originale de ce travail [ACL4] (Balland *et al.*, 2000) consiste à profiter de la normalisation des paramètres entre 0 et 1 pour coder chaque valeur numérique sous la forme d'une chaîne de caractères chiffre compris entre '0' et '9'. Comme sur l'illustration 9, il est ainsi possible de choisir des points de croisement sur la chaîne de chacun des deux parents, tirés aléatoirement dans la population sélectionnée. Un nouvel individu « enfant » est créé avec les morceaux des deux chaînes.

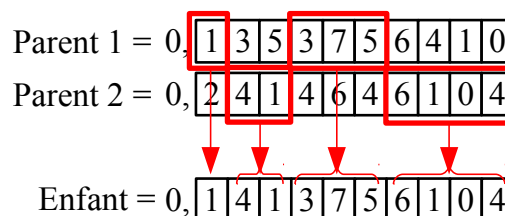


Illustration 9 : Exemple de croisement entre 2 parents.

### 3.e.4. Mutation

L'étape de mutation permet de maintenir de la diversité dans la population qui sinon risquerait de converger trop rapidement vers un minimum local qui serait plus visible que le minimum global. L'exploration peut ainsi se poursuivre dans les zones non explorées de l'espace de recherche. Suivant une probabilité  $m$ , chaque caractère de la chaîne a la possibilité d'être remplacé par une valeur aléatoire. Pour prendre en compte le fait que la recherche de la diversité des solutions est plus importante lors des premières générations que lorsque le processus est avancé, cette probabilité  $m$  décroît, depuis sa valeur initiale  $m_0$ , au fur et à mesure du nombre de générations écoulées  $t$  par rapport au nombre maximum de générations  $T$ . Une fonction puissance a été choisie pour représenter cette décroissance :

$$m = m_0 \cdot 2^{\left(1 - \frac{T}{T-t}\right)} \quad 0 \leq t < T \quad (19)$$

### 3.f. Méthode mixte

#### 3.f.1. Principe

La convergence de l'algorithme génétique peut être longue à atteindre. Compte tenu du temps de calcul important pour calculer un critère (simulation de chacune des expériences sélectionnées), il nous a semblé intéressant d'accélérer la phase de convergence à partir du moment où des zones réduites de l'espace des paramètres ont été identifiées comme pouvant contenir un minimum local. À partir de cette étape, une méthode localement convergente est initialisée à l'aide du meilleur individu de cette zone. L'illustration 10 présente l'algorithme complet de la méthode mixte d'estimation des paramètres.

#### 3.f.2. Détermination des groupes

Pour mettre en évidence la formation d'agrégats à la fin d'une génération, les individus sélectionnés sont classés par ordre croissant du critère. La distance euclidienne de chacun des individus au meilleur d'entre eux est calculée ; si elle est inférieure à une distance prédéfinie par l'utilisateur, alors cet individu fait partie du premier groupe, sinon il constitue le premier élément du second ; et ainsi de suite. Chaque groupe est caractérisé par son meilleur point et son nombre d'individus. La poursuite du processus itératif entraîne une diminution progressive du nombre de groupes. En fonction du nombre de groupes et de leur taille, l'utilisateur peut décider de créer une nouvelle génération ou de passer à l'estimation directe. Le logiciel *KINBUILD* permet également de définir un

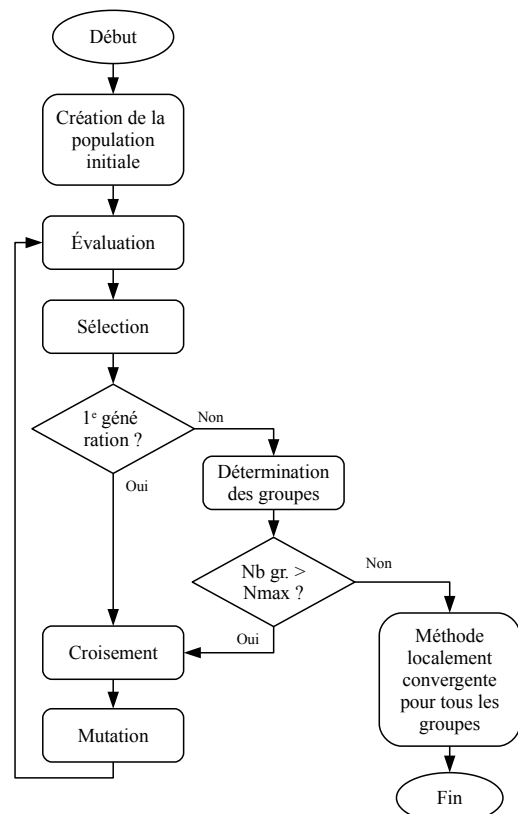


Illustration 10 : Algorithme complet de la méthode d'estimation.

La poursuite du processus itératif entraîne une diminution progressive du nombre de groupes. En fonction du nombre de groupes et de leur taille, l'utilisateur peut décider de créer une nouvelle génération ou de passer à l'estimation directe. Le logiciel *KINBUILD* permet également de définir un

nombre de groupes minimum à partir duquel la deuxième phase du calcul est lancée automatiquement. Cela permet de laisser le logiciel fonctionner sans intervention de l'utilisateur. Sinon, son intervention est requise à chaque fin de génération.

### 3.f.3. Méthode localement convergente

La deuxième phase du calcul consiste à initier une méthode de minimisation de critère à partir du meilleur point de chaque groupe. Dans notre cas, ce sera la méthode de Rosenbrock. Le résultat final comporte donc plusieurs solutions, autant que de groupes. Plusieurs situations peuvent alors se présenter : soit un optimum apparaît clairement, soit plusieurs optima locaux ont des critères voisins et le choix parmi ceux-ci s'effectue en fonction de leurs significations physiques.

## 3.g. Validation sur des exemples numériques

La méthode d'estimation a tout d'abord été testée sur des exemples numériques tirés de la littérature, dont les solutions sont connues.

### 3.g.1. Fonction multimodale de Griewangk

Nous avons employé la fonction proposée par Griewangk (Griewank, 1981) :

$$\text{Min} \left\{ f(x) = 1 + \sum_{i=1}^n \frac{x_i^2}{4000} - \prod_{i=1}^n \cos\left(\frac{x_i}{\sqrt{i}}\right) \right\} \quad (20)$$

Le minimum global  $f=0$  est situé en  $x_i=0$ . Or certaines techniques d'estimation nécessitent que  $f(x) \neq 0$ . Pour conserver  $f(x) > 0$ , nous avons employé :

$$\text{Min} \left\{ f(x) = 1,00001 + \sum_{i=1}^n \frac{x_i^2}{4000} - \prod_{i=1}^n \cos\left(\frac{x_i}{\sqrt{i}}\right) \right\} \quad -500 \leq x_i \leq 400 \quad (21)$$

Pour empêcher la méthode par maillage uniforme de choisir la solution parmi la population initiale, nous avons employé un espace de recherche dont le milieu n'est pas exactement en 0.

En plus du minimum global, les minima locaux sont situés en :

$$x_i = \pm k \cdot \pi \cdot \sqrt{i} \quad (22)$$

L'illustration 11 représente la fonction pour deux paramètres au voisinage de la solution ( $x_i = 0$ ).

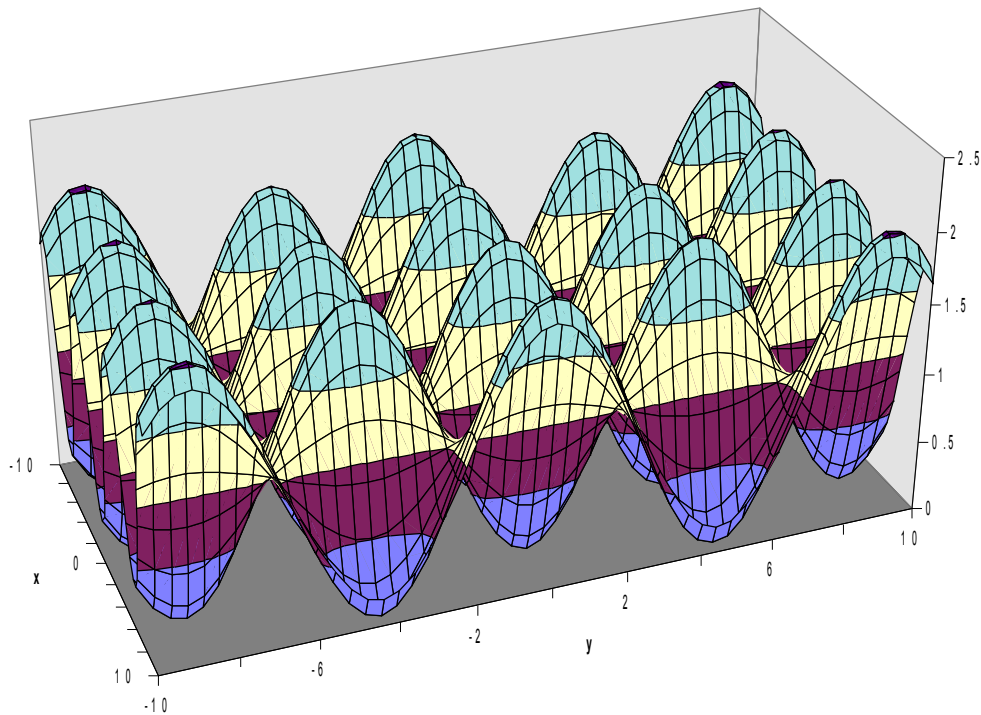


Illustration 11 : Représentation de la fonction de Griewank pour deux paramètres au voisinage de la solution.

Les conditions de l'estimation ont été les suivantes :

$n = 10$  (nombre de paramètres)

$N = 1000$  (taille de la population)

$s = 0,2$  (taux de sélection)

$m_0 = 2 \%$  (taux de mutation initial)

$T = 100$  (nombre de générations maximal)

$dGr = 0,005$  (distance entre les groupes)

$Nmax = 10$  (nombre de groupes pour passer automatiquement à la deuxième étape).

L'estimation est réalisée en 14 générations. Huit groupes ont été repérés. Ceux-ci fournissent le minimum global ainsi que trois des quatre minima seconds. Les quatre autres groupes donnent d'autres minima relatifs.

### 3.g.2. Fonction multimodale de Schwefel

Schwefel (Schwefel, 1995) a proposé la fonction suivante :

$$\text{Min} \left\{ f(x) = - \sum_{i=1}^n x_i \cdot \sin(\sqrt{|x_i|}) \right\} \quad (23)$$

De même que précédemment, pour conserver  $f(x) > 0$ , nous avons employé :

$$\text{Min} \left\{ f(x) = 421 \cdot n - \sum_{i=1}^n x_i \cdot \sin(\sqrt{|x_i|}) \right\} \quad -500 \leq x_i \leq 500 \quad (24)$$

Le minimum global a pour coordonnées :  $x_i = 420,9687$ . Les seconds meilleurs minima sont situés en  $x_i = 420,9687$  et  $x_j = -302,5232$  pour  $j \neq i$ . Pour chaque paramètre il y a sept minima locaux, plus la limite à -500, ce qui représente, pour dix paramètres :  $8^{10} \approx 1,07 \cdot 10^9$  minima locaux différents. L'illustration 12 représente la fonction pour deux paramètres dans le domaine de recherche utilisé.

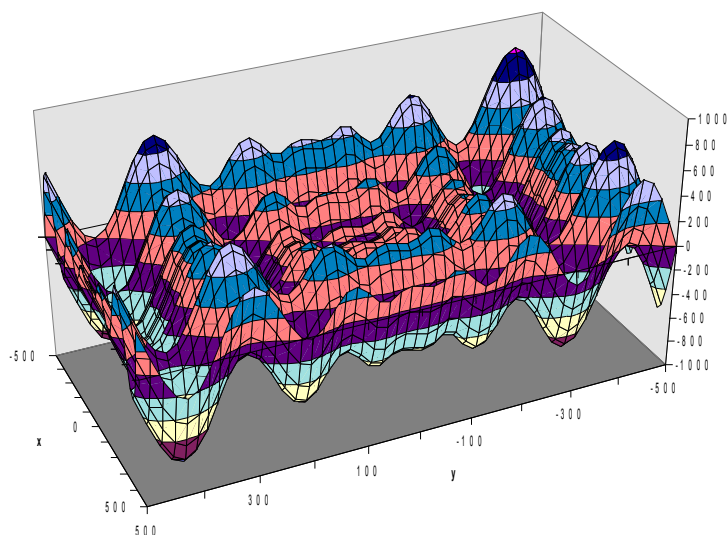


Illustration 12 : Représentation de la fonction de Schwefel avec deux paramètres.

Les conditions de l'estimation ont été les suivantes :

$n = 10$  (nombre de paramètres)

$N = 1000$  (taille de la population)

$s = 0,2$  (taux de sélection)

$m_0 = 2 \%$  (taux de mutation initial)

$T = 100$  (nombre de générations maximal)

$dGr = 0,2$  (distance entre les groupes)

$N_{max} = 10$  (nombre de groupes pour passer automatiquement à la deuxième étape)

Le codage des paramètres se fait avec 5 gènes par paramètre, avec deux points de croisement entre les gènes 1-2, et 3-4.

La limite des dix groupes est atteinte au bout de 12 générations. L'estimation fournit donc 10 minima dont le minimum absolu, et six des dix meilleurs seconds minima.

**Les fonctions choisies sont fortement multimodales. L'algorithme est capable de déterminer le minimum global de ces fonctions, ainsi que les meilleurs minima relatifs. Cet outil est particulièrement adapté à l'estimation des paramètres cinétiques de modèles chimiques.**

### 3.h. Exemple d'évolution de la population

Nous avons illustré la méthode avec un exemple simple en milieu homogène, dans lequel nous cherchions à estimer les paramètres d'Arrhénius de la constante cinétique et l'enthalpie de la

réaction, soit 3 paramètres. Les paramètres d'Arrhénius ont été reparamétrés en logarithmes décimaux de la constante cinétique à 15 °C et 25 °C. Sur l'illustration 13 la concentration de la population vers le minimum de l'espace peut être observée avec les itérations de la méthode : tout d'abord la première population qui occupe l'ensemble de l'espace, puis, au fur et à mesure, la population des points se concentre vers le minimum absolu.

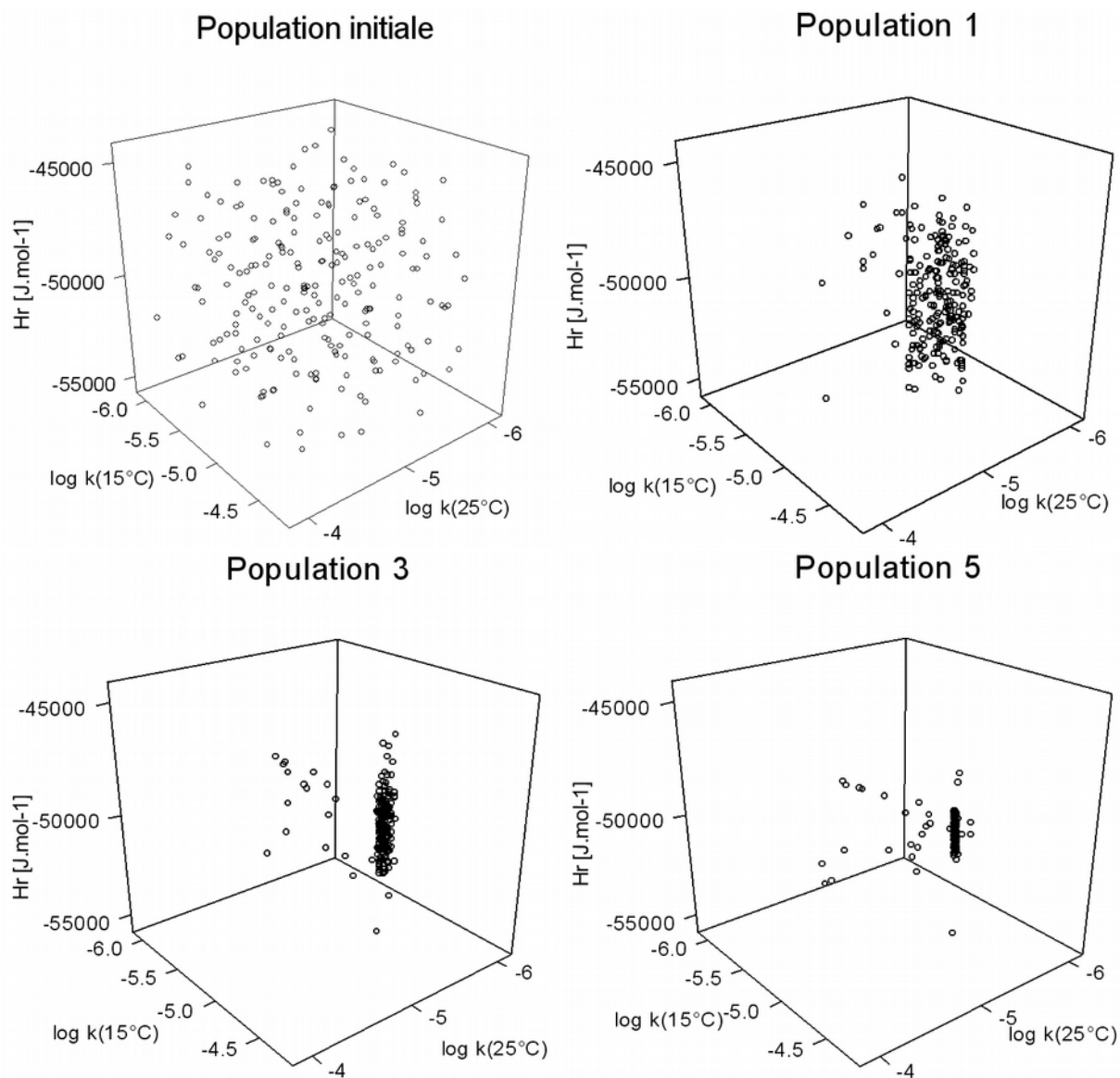


Illustration 13 : Évolution de la répartition des points dans l'espace de recherche.

## II. Caractérisation de réactions de synthèse exothermiques

### II.A. Systèmes étudiés

Pour couvrir un large éventail représentatif des situations rencontrées dans la pratique industrielle, nous avons appliqué cette méthode à deux catégories de réactions de synthèse exothermiques : les réactions en phase homogène liquide et les réactions en milieu hétérogène liquide-liquide, plus particulièrement celles dont les produits possèdent des propriétés tensio-actives et des propriétés d'un cosolvant.

Pour le cas des réactions de synthèse en phase homogène liquide, deux cas de figure ont été étudiés, le cas où les systèmes chimiques se déroulent en présence de solvant et le cas des réactions en milieux concentrés (dans notre cas les réactions sans solvant). En effet, les contraintes environnementales et économiques conduisent les industriels à des modifications de leurs procédés. La diminution de la quantité utilisée de solvant est une pratique courante pour augmenter la productivité et diminuer les rejets. Dans ce cas, le milieu réactionnel change continûment du début à la fin de la transformation chimique et les espèces réactives peuvent être solvatées d'une manière différente par les réactifs ou par les produits. Ceci peut se traduire par un changement des mécanismes réactionnels au cours de la transformation et donc des paramètres cinétiques en cours de synthèse.

Pour illustrer ces deux cas de réactions nous avons choisi deux exemples. Pour le premier cas, nous avons appliqué la méthode à un problème industriel d'une réaction dangereuse (polynitration d'un composé aromatique [ACL6] (Balland, Cosmao, *et al.*, 2002)). Pour le cas des milieux concentrés, l'estérification de l'anhydride acétique par le méthanol, catalysée par l'acide sulfurique a été choisie. Nous avons montré le rôle primordial de l'eau formée par la réaction qui influence fortement l'acidité du milieu initialement non aqueux. Un modèle chimique basé sur le phénomène de la solvation des espèces intermédiaires au cours de la réaction a été mis au point [ACL7] (Balland, Mouhab, *et al.*, 2002).

Pour le cas des réactions de synthèse se déroulant en milieux hétérogènes, nous nous sommes intéressés à celles, qui conduisent à des produits possédant des propriétés tensio-actives et à des produits possédant les propriétés d'un cosolvant, telles que les réactions d'hydrolyse alcaline. La production de telles espèces peut modifier la cinétique de transfert de matière entre phases et indirectement la vitesse globale de transformation chimique. L'hydrolyse alcaline du benzoate de méthyle par la potasse a été choisie [ACL7] (Mouhab, Balland *et al.*, 2007), [ACL8] (Mouhab, Balland *et al.*, 2008), [ACL10] (Ben Talouba, Balland, Mouhab, et Abdelghani-Idrissi, 2011b). Dans ce travail faisant l'objet de la thèse d'I. Ben Talouba, le bilan de matière utilise une loi de cinétique chimique du second ordre, et la quantification des transferts de matière entre phases est traitée à l'aide du modèle de double film tout en tenant compte des effets des concentrations de l'hydrotrope et du cosolvant sur les paramètres associés à cette cinétique.

## II.B. Milieu homogène liquide

### II.B.1. Modélisation

#### 1.a. Hypothèses

Dans le cas des réactions en phase homogène liquide, le terme de changement d'état de l'équation (11) (page 27) est négligé dans la modélisation des phénomènes physiques. Par ailleurs, quatre hypothèses sont établies :

- H1. L'écoulement du thermofluide dans la double enveloppe est turbulent. Il circule à une vitesse suffisamment élevée de telle façon que la variation de sa température entre l'entrée et la sortie est négligeable : sa température est homogène au sein de la double enveloppe.
- H2. Le réacteur est considéré parfaitement agité
- H3. La stœchiométrie du système réactionnel est *a priori* connue, ainsi que les expressions formelles des vitesses de réaction en fonction des concentrations. Toutes les réactions, au nombre de  $NR$ , sont indépendantes.
- H4. Les constantes de vitesse suivent la relation d'Arrhénius.

#### 1.b. Bilan de matière

##### 1.b.1. Modélisation du phénomène de mélangeage des réactifs

La puissance  $q_{mél}$  liée au phénomène de mélangeage résulte des enthalpies d'excès des mélanges non idéaux. En effet, au cours des expériences, nous observons habituellement une courbe de puissance dégagée semblable à la courbe rouge de l'illustration 14. Nous pouvons considérer que cette courbe peut être assimilée à la superposition d'une courbe en cloche, correspondant à la réaction chimique (longs pointillés bleus  $q_{réac}$ ), et d'un créneau, généralement négatif, au moment de l'ajout. Ce créneau de puissance correspond à la chaleur de mélangeage des réactifs (pointillés fins verts  $q_{mél}$ ) et non à la chaleur absorbée du fait de l'introduction de constituants à une température différente de celle du milieu : le logiciel d'exploitation du RC1 l'a déjà prise en compte dans son bilan avec le terme  $\sum_j q_{aj,j}$  (cf. équation (3) page 25). Il faut également noter que le créneau n'est pas un rectangle parfait : il est déformé en raison d'un retard dans l'effet du mélangeage comme le montre l'illustration 15.

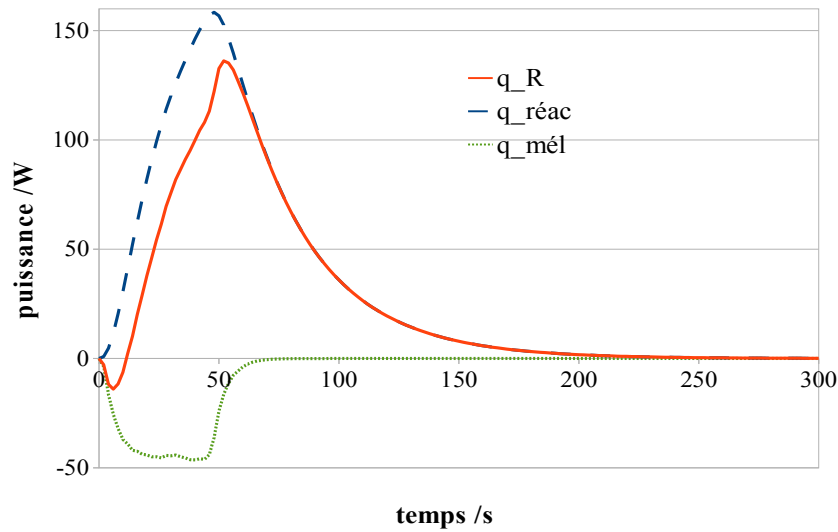


Illustration 14 : Courbes type de puissances dégagées.

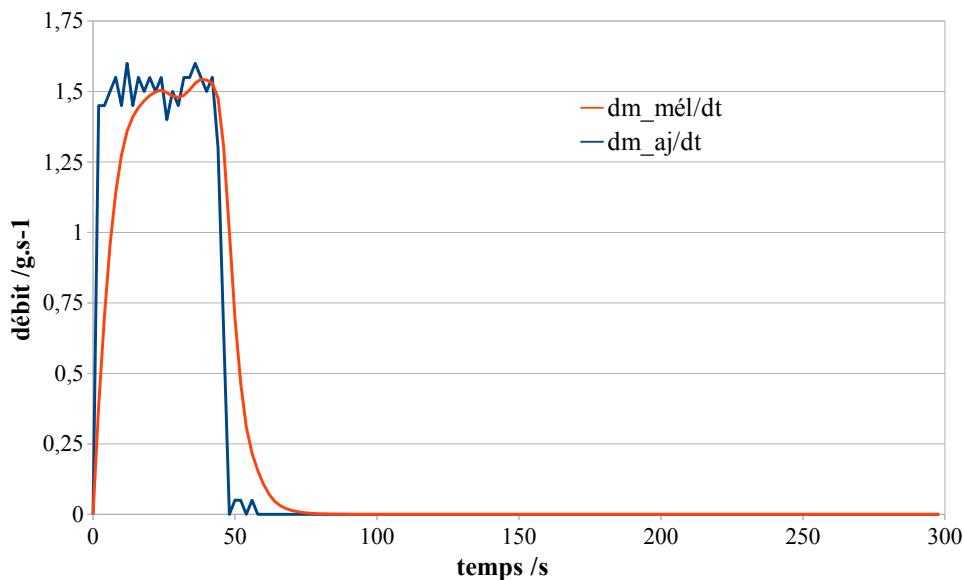


Illustration 15 : Débit d'ajout et débit de mélangeage.

Ce retard peut être expliqué par la cinétique de mélangeage des réactifs. Pour simuler ce phénomène d'homogénéisation des réactifs, une réaction de mélange a été introduite dont l'équation est donnée par :



$j_{aj}$  représente l'espèce  $j$  introduite dans le milieu (mesuré au niveau de la balance), mais pas encore disponible pour la réaction, et  $j_{mél}$  est la même molécule mais disponible pour la réaction. La réaction de mélange de  $j$  est représentée par une cinétique du premier ordre dont l'équation est donnée ci-dessous :

$$\frac{d m_{j,mél}}{dt} = \frac{1}{t_{mél}} \cdot (m_{j,aj} - m_{j,mél}) \quad (26)$$

Où :

$t_{mél}$  : le temps de mélange. Il représente le retard enregistré entre la masse mélangée et la masse ajoutée.

$m_{j,aj}$  : la masse de  $j$  ajoutée, calculée d'après la variation de la balance.

$m_{j,mél}$  : la masse de  $j$  mélangée au sein de milieu réactionnel.

En introduisant des grandeurs sans dimension :

$$Z_{j,aj} = \frac{m_{j,aj}}{M_j \cdot n_0} = \frac{n_{j,aj}}{n_0} \quad (27)$$

$$Z_{j,mél} = \frac{m_{j,mél}}{M_j \cdot n_0} = \frac{n_{j,mél}}{n_0} \quad (28)$$

où  $n_0$  est un nombre de moles de référence, l'équation (26) devient :

$$\frac{d Z_{j,mél}}{dt} = \frac{1}{t_{mél}} \cdot (Z_{j,aj} - Z_{j,mél}) \quad (29)$$

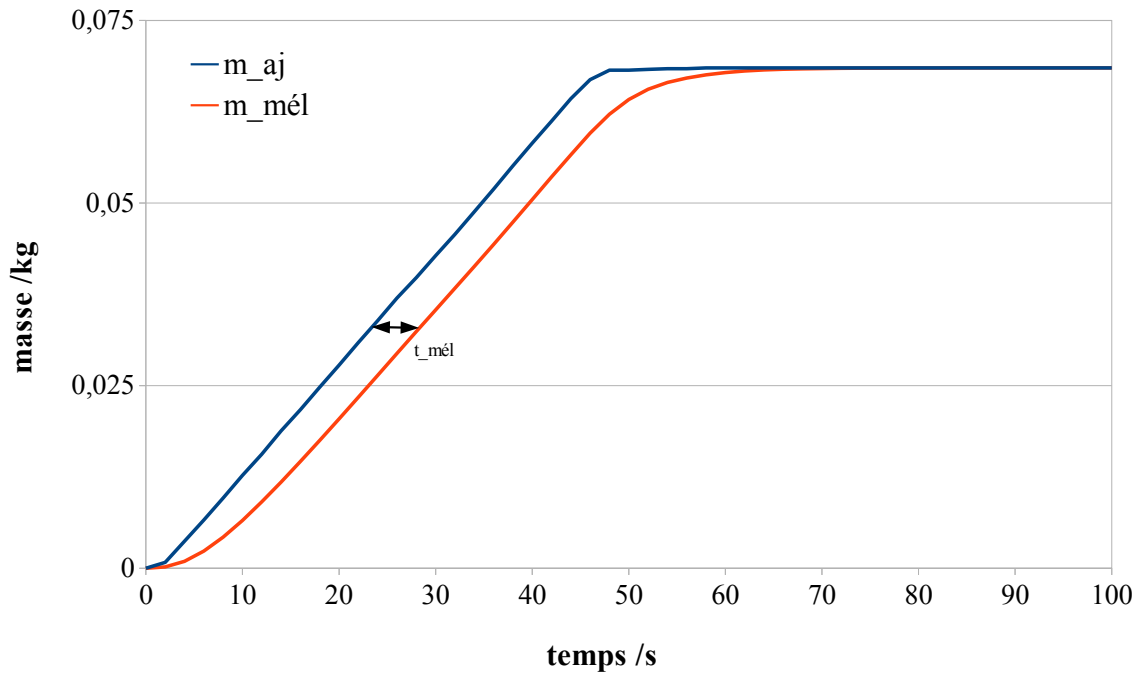


Illustration 16 : Cinétique de mélangeage.

L'illustration 16 montre la courbe de  $m_{mél}$  obtenue à partir de la courbe  $m_{aj}$  expérimentale.

### 1.b.2. Cinétique chimique

Dans le cas des réactions chimiques directes, la vitesse  $r_i$  de la réaction  $i$  est :

$$r_i = k_i \cdot \prod_{j=1}^{NS} C_j^{o_{i,j}} \quad (30)$$

Cette vitesse représente la dérivée au temps de l'avancement de la réaction :

$$r_i = \frac{n_0}{V_R} \cdot \left( \frac{d \chi_i}{dt} \right) \quad (31)$$

où  $\chi_i$  est l'avancement normalisé de la réaction  $i$  :

$$\chi_i = \frac{\xi_i}{n_0} \quad (32)$$

avec  $\xi_i$  l'avancement général de Jouguet de Donder. La constante cinétique  $k_i$  suit la loi d'Arrhénius.

$$k_i = k_{\infty,i} \cdot \exp\left(\frac{-E_i}{R \cdot T_R}\right) \quad (33)$$

et  $o_{i,j}$  l'ordre du constituant  $j$  dans la réaction  $i$  et  $C_j$  la concentration de l'espèce  $j$  disponible pour la réaction :

$$C_j = \frac{n_j}{V_R} \quad (34)$$

Le nombre de moles  $n_j$  de l'espèce  $j$  disponible peut être obtenu par simple intégration du bilan de matière entre l'instant initial et l'instant  $t$ . Dans un réacteur semi-fermé, celui-ci s'écrit :

$$\frac{d n_j}{dt} = \frac{d n_{j,mél}}{dt} + V_R \cdot \sum_{i=1}^{NR} \nu_{i,j} \cdot r_i \quad (35)$$

En introduisant les équations (29) et (31) dans l'équation (35) on obtient :

$$\frac{d n_j}{dt} = n_0 \cdot \left( \frac{d Z_{j,mél}}{dt} + \sum_{i=1}^{NR} \nu_{i,j} \cdot \frac{d \chi_i}{dt} \right) \quad (36)$$

$$n_j = n_0 \cdot \left( Z_{j,mél} + Y_{j0} + \sum_{i=1}^{NR} \nu_{i,j} \cdot \chi_i \right) \quad (37)$$

Où la composition initiale normalisée  $Y_{j0}$  est définie par :

$$Y_{j0} = \frac{n_{j(t=0)}}{n_0} \quad (38)$$

avec  $n_{j(t=0)}$  le nombre de moles d'espèce  $j$  disponible pour la réaction initialement présente dans le milieu réactionnel.

L'égalité des équations (30) et (31) permet d'exprimer la cinétique chimique de la réaction  $i$  en fonction de l'avancement normalisé :

$$\frac{n_0}{V_R} \cdot \frac{d\chi_i}{dt} = k_i \cdot \prod_{j=1}^{NS} C_j^{o_{i,j}} \quad (39)$$

$$\frac{d\chi_i}{dt} = \frac{V_R}{n_0} \cdot k_i \cdot \prod_{j=1}^{NS} \left( \frac{n_j}{V_R} \right)^{o_{i,j}} \quad (40)$$

ou en introduisant l'équation (37) :

$$\frac{d\chi_i}{dt} = \frac{V_R}{n_0} \cdot k_i \cdot \left( \frac{n_0}{V_R} \right)^{\sum_j o_{i,j}} \cdot \prod_{j=1}^{NS} \left( Y_{j0} + Z_{j,mél} + \sum_{i=1}^{NR} \nu_{i,j} \cdot \chi_i \right)^{o_{i,j}} \quad (41)$$

Avec le volume  $V_R$  exprimé en fonction des volumes molaires ( $\nu_{m,j}$ ) des  $NS$  espèces présentes dans le milieu réactionnel à un instant  $t$  :

$$V_R = \sum_{j=1}^{NS} \nu_{m,j} \cdot n_j \quad (42)$$

### 1.c. Bilan d'énergie

Comme nous l'avons proposé précédemment la puissance dégagée par le milieu réactionnel  $q_R^{calc}$  est décomposée en deux termes,

➤ l'un lié au phénomène de mélangeage  $q_{mél}$  dont la cinétique est donnée par l'équation (29) (page 44) :

$$q_{mél} = -n_0 \cdot \sum_{j=1}^{NS} \frac{dZ_{j,mél}}{dt} \cdot \Delta H_{j,mél} \quad (43)$$

➤ l'autre aux réactions chimiques dont la cinétique est donnée par l'équation (41).

D'où la puissance dégagée par les phénomènes physico-chimiques se déroulant dans le milieu réactionnel, en absence de changement d'état, s'écrit :

$$q_R^{calc} = q_{mél} + q_{réac} = - \sum_{j=1}^{NS} \frac{dn_{j,mél}}{dt} \cdot \Delta H_{j,mél} - V_R \cdot \sum_{i=1}^{NR} r_i \cdot \Delta H_i \quad (44)$$

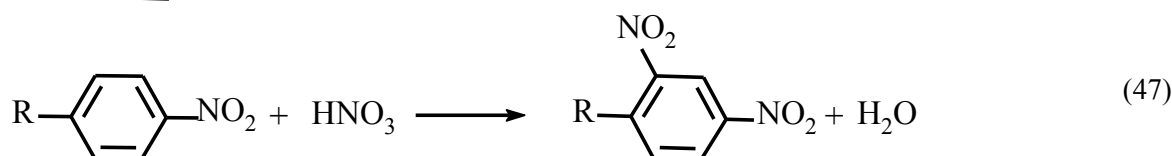
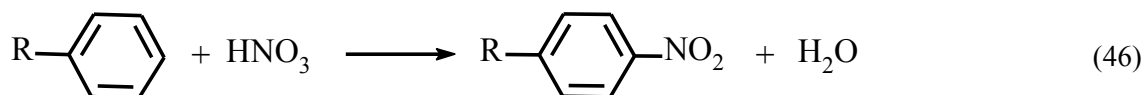
$$q_R^{calc} = -n_0 \cdot \left( \sum_{j=1}^{NS} \frac{dZ_{j,mél}}{dt} \cdot \Delta H_{j,mél} + \sum_{i=1}^{NR} \frac{d\chi_i}{dt} \cdot \Delta H_i \right) \quad (45)$$

Où :  $\Delta H_{j,mél}$  et  $\Delta H_i$  représentent respectivement l'enthalpie de mélangeage de l'espèce  $j$  et celle de la réaction chimique  $i$ .

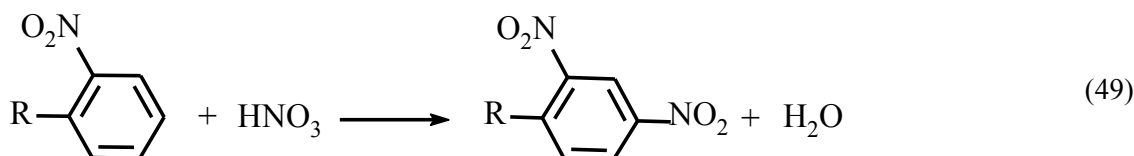
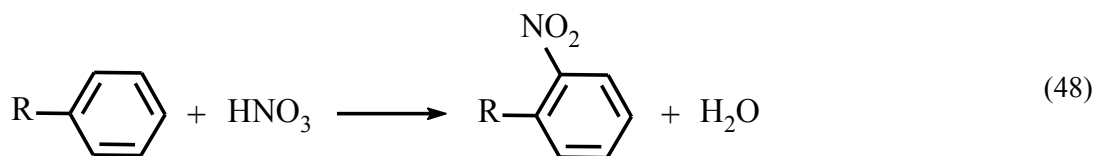
## II.B.2. Milieu homogène liquide avec solvant : procédé industriel de nitration

En partenariat avec le CEA Le Ripault [ACL4] (Balland, Cosmao, *et al.*, 2002), nous avons caractérisé la réaction de dinitration d'un composé industriel, réaction particulièrement dangereuse : forte exothermie ( $\Delta T_{ad} > 200^\circ\text{C}$ ), milieu réactionnel très corrosif ( $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ ).

La dinitration peut suivre deux chemins réactionnels : soit la première nitration se fait en para (46) et la seconde en ortho (47) :



Soit la première nitration se fait en ortho (48) et la seconde en para (49) :



Le procédé industriel prévoyait de charger un mélange d'acide sulfo-nitrique à basse température, avec un large excès d'acide nitrique, puis de couler le composé aromatique et en fin de réaction d'augmenter la température pour obtenir les secondes nitrations (47) et (49).

D'un point de vue de la sécurité, ce protocole présente l'inconvénient d'accumuler une partie importante des réactifs. En effet, à la fin de la coulée du composé aromatique, tous les réactifs sont présents et n'attendent plus qu'une montée en température pour réagir. Cette montée en température est difficilement contrôlable. Nous avons mesuré des puissances supérieures à  $300 \text{ W}\cdot\text{L}^{-1}$ . Il va de soit qu'une défaillance dans le système de refroidissement au moment de cette montée de température, entraînerait des dépassements de température non souhaités.

D'un point de vue de l'estimation des paramètres cinétiques, ce protocole ne permet pas de différencier les réactions qui ont lieu simultanément, en raison de l'excès d'acide nitrique.

C'est pourquoi nous avons modifié le protocole industriel. Des ajouts contrôlés d'acide nitrique ont été effectués sur le composé aromatique dissous dans l'acide sulfurique : un premier ajout pour réaliser les premières nitrations (46) et (48), puis un second pour les secondes nitrations (47) et (49).

La cinétique des premières nitrations (46) et (48) étant très rapides devant les cinétiques des secondes nitrations (47) et (49), en ajoutant un seul équivalent d'acide nitrique, seules les premières

nitration ont lieu. Cependant, comme le montre l'illustration 17, même en diminuant la température du milieu réactionnel à  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,

les vitesses des premières nitrations restent supérieures à la vitesse d'ajout, et les réactions (46) et (48) peuvent être considérées instantanées.

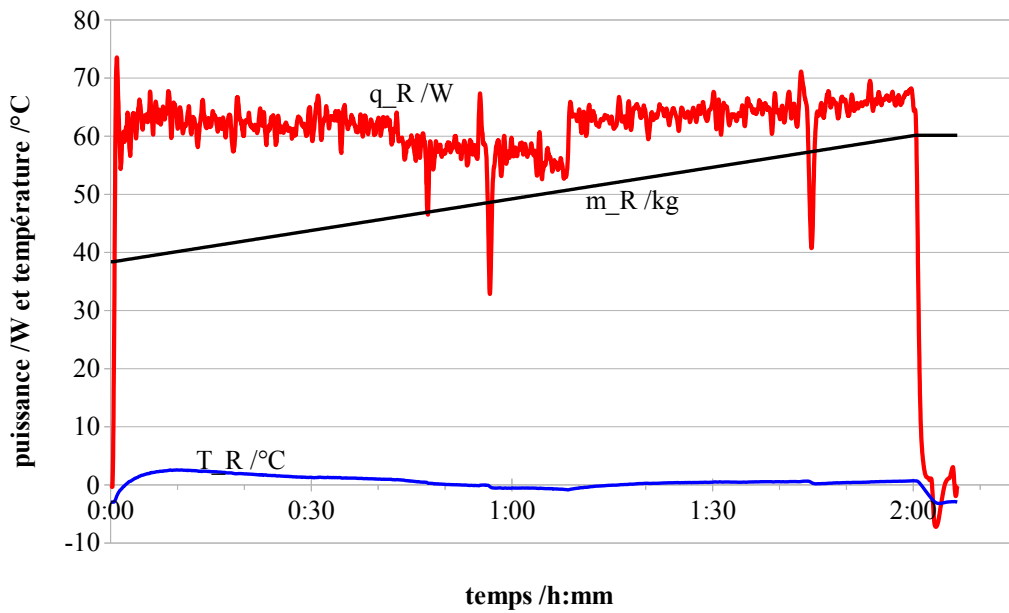


Illustration 17 : Ajout d'un équivalent d'acide nitrique sur l'aromatique.

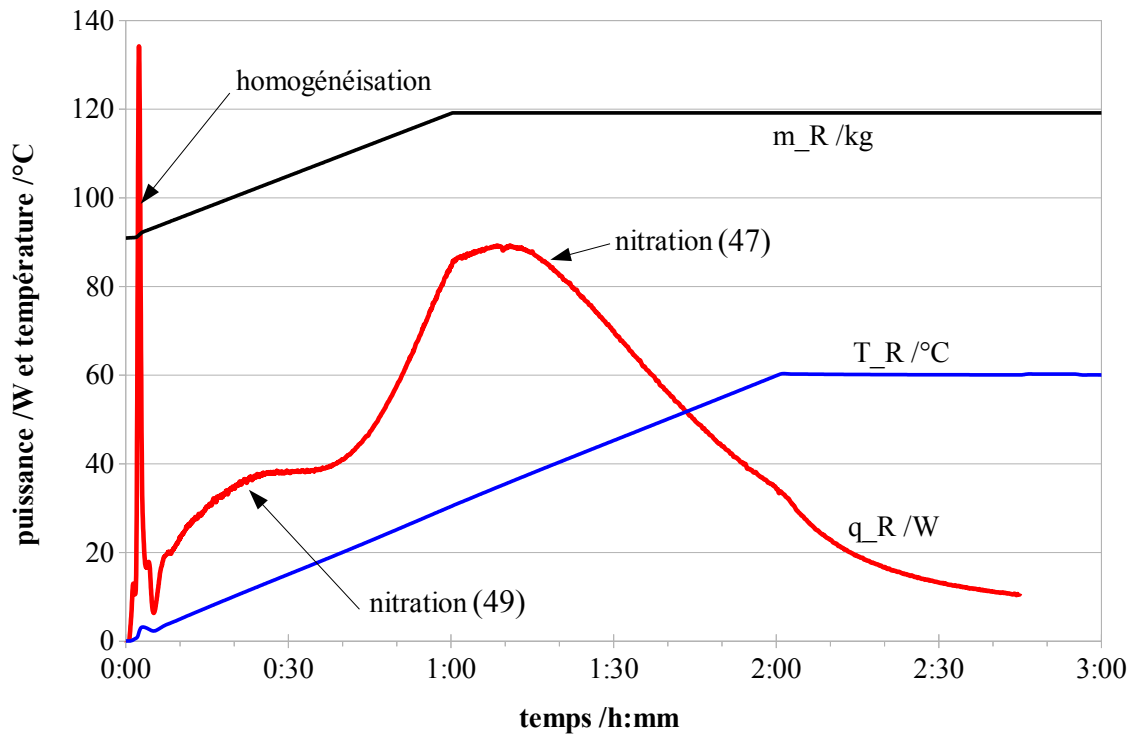


Illustration 18 : Ajout d'un second équivalent d'acide nitrique sur le composé aromatique.

Lors de l'ajout d'un second équivalent d'acide nitrique, il est nécessaire d'élever la température du milieu réactionnel en même temps que l'ajout pour conserver une vitesse de réaction significative. Le profil de puissance obtenu sur l'illustration 18 met en lumière deux phénomènes thermiques de cinétiques différentes, en plus d'un premier pic résultant du passage d'un milieu hétérogène à homogène au moment de l'augmentation de température.

Ces deux phénomènes peuvent être respectivement associés aux secondes nitrations (49) pour le premier maximum et (47) pour le plus grand maximum. En effet, la nitration (49) est facilitée par la disponibilité du site en para alors que la nitration (47) est retardée du fait de l'encombrement stérique autour de la position en ortho. En supposant que toutes les nitrations ont la même enthalpie ( $-120 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), il est possible à l'aide d'une intégration partielle sur chacun des pics d'évaluer

**la composition initiale en composé ortho (proportionnel à l'aire du premier pic : 8%)  
et en composé para (proportionnel à l'aire du second pic : 92%).**

Ensuite le programme d'estimation des paramètres cinétiques permet de retrouver leur valeur lorsque le profil de puissance calculée correspond à l'expérience, comme sur l'illustration 19.

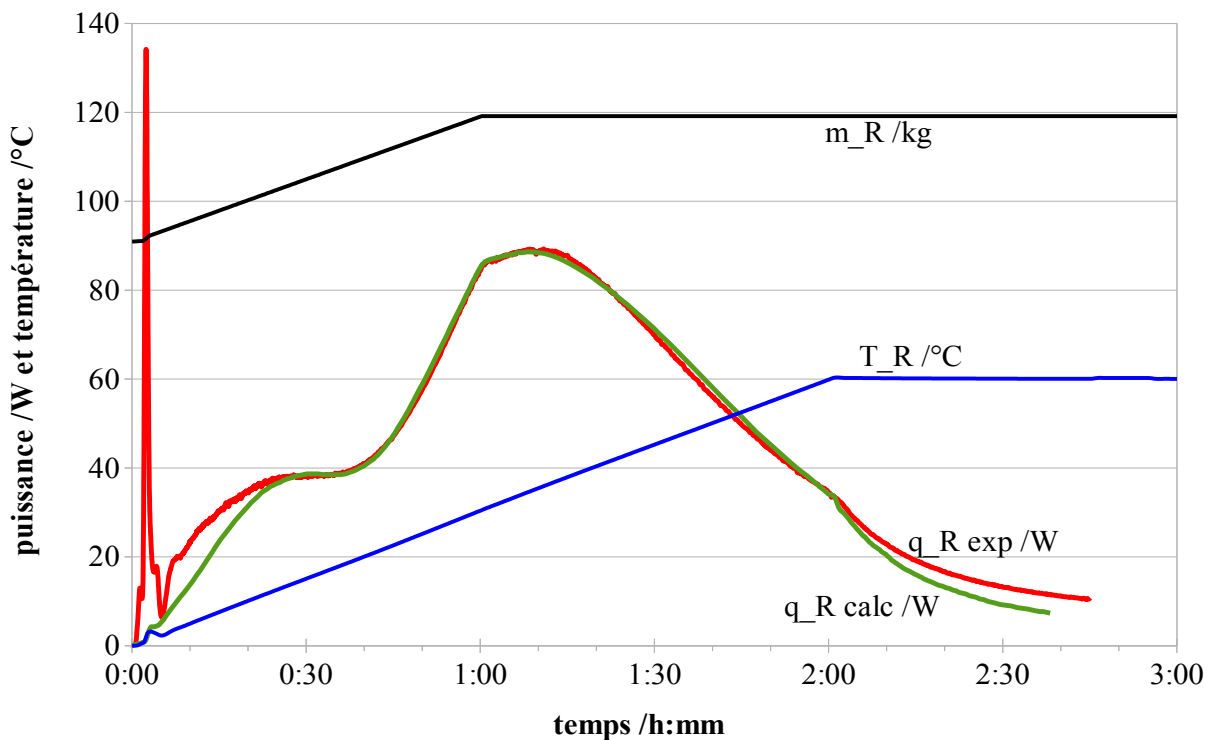


Illustration 19 : Profils de puissance expérimentale et calculée après estimation des paramètres.

**Du fait de la variation de température en cours de réaction, il est ainsi possible en une seule expérience d'évaluer à la fois les facteurs pré-exponentiels et les énergies d'activation pour les réactions de seconde nitration (47) et (49).**

***Compte tenu de la confidentialité des travaux, il n'est pas possible de publier les valeurs numériques des paramètres cinétiques.***

## II.B.3. Milieu homogène liquide sans solvant

### 3.a. Contexte industriel

L'application précédente a montré la pertinence de la méthode pour évaluer simultanément les paramètres cinétiques et énergétiques. En milieu industriel, les milieux réactifs peuvent présenter certaines particularités, comme l'absence de solvant.

Dans le contexte international de compétitivité, l'industrie chimique devant accroître sa productivité, les réactions sans solvant sont une alternative intéressante. Dans ce type de réactions les réactifs sont employés purs sans aucun inerte. La possibilité de ne pas employer un solvant, permet de diminuer fortement le volume réactionnel, et en conséquence la taille des équipements et l'investissement financier. Toutes les étapes liées au solvant sont également évitées : stockage, chargement, élimination ou régénération. De plus les vitesses de réactions sont plus élevées et il est ainsi possible d'augmenter la productivité.

Cependant, les contraintes techniques et de sécurité sont plus importantes. En effet, dans le cas de réactions chimiques exothermiques, l'absence de solvant jouant le rôle de tampon thermique, entraîne des risques d'emballements thermiques plus importants. Il est en effet utile pour absorber les chocs thermiques et pour contrôler la vitesse de réaction. En son absence, il est alors important de contrôler parfaitement le déroulement de la réaction. Il faut également noter que dans le cas des réactions chimiques en milieu solvaté, les propriétés physico-chimiques du milieu réactionnel varient très peu et peuvent être moyennées et considérées constantes tout au long de la réaction. Cela n'est plus le cas pour les réactions sans solvant, puisque les propriétés évoluent au cours de la réaction, à cause de la modification de la composition du milieu réactionnel, qui au début ne contient que des réactifs et en fin que des produits.

De plus, l'évolution du milieu réactionnel et la non idéalité de la solution doivent être prises en compte lors de la détermination de la cinétique. L'influence de la composition du milieu réactionnel sur les coefficients d'activité des réactifs et des produits doit être étudiée, ainsi que les enthalpies libres. De nombreux travaux ((Laidler et King, 1983), (Levine, 2001)) ont été réalisés dans cette direction, avec pour objectif de réconcilier la cinétique et la thermodynamique. Cependant, tous ces travaux ont montré la difficulté d'une telle approche et l'impossibilité de généraliser cette méthode. L'objectif de ce travail est de proposer et de mettre au point une méthode globale d'estimation des paramètres cinétiques et énergétiques, reposant sur les concentrations plutôt que les activités qui sont difficilement accessibles.

### 3.b. Application à l'estérification de l'anhydride acétique

Un milieu sans solvant peut engendrer une évolution des paramètres cinétiques. Pour illustrer ce type de réaction, nous avons choisi d'étudier l'estérification de l'anhydride acétique par le méthanol, catalysée par l'acide sulfurique [ACL5] (Balland, Mouhab, *et al.*, 2002).

### 3.b.1. Mesures expérimentales

Six ajouts de 0,5 mol d'anhydride acétique et un septième de 1 mol ont été réalisés dans le réacteur, préalablement chargé de 939,0 g de méthanol et de 10,0 g d'acide sulfurique. Le profil de puissance dégagée par la réaction chimique sur l'illustration 20 montre un ralentissement de la cinétique de réaction au fur et à mesure des ajouts.

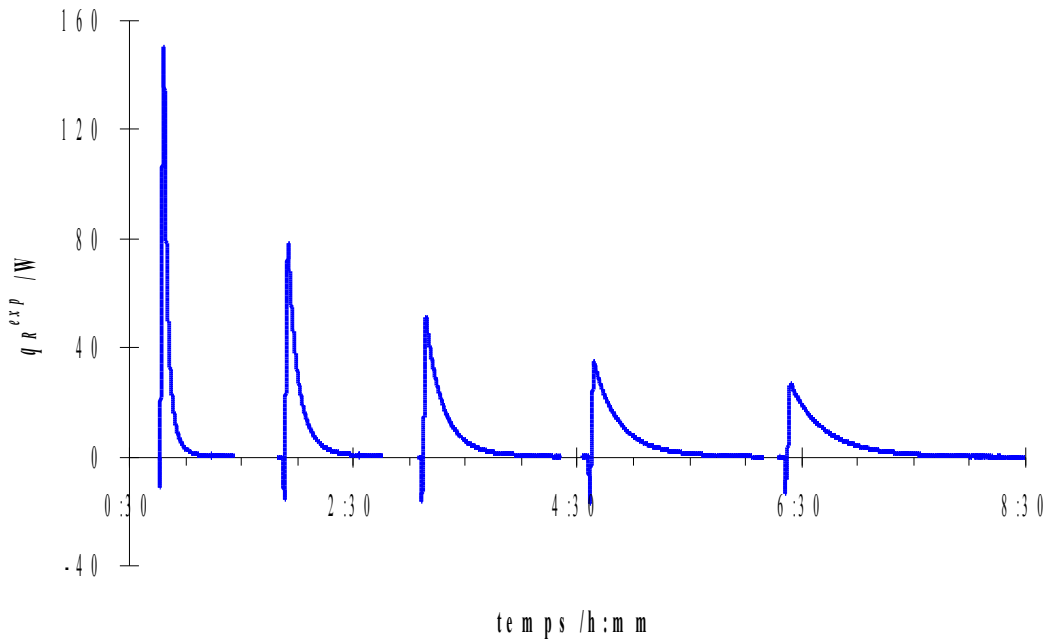


Illustration 20 : Profil de puissance des 5 premiers ajouts.

Les pics de puissance sont de plus en plus étalés et les temps de réaction sont de plus en plus longs. Les valeurs indiquées dans le tableau 2 correspondent au temps nécessaire pour réaliser 99% de la conversion thermique  $X_{th}$  (rapport de la chaleur dégagée entre l'instant initial et un instant donné sur la chaleur totale dégagée par la réaction, équation (50)).

$$X_{th}(t) = \frac{\int_0^t q_R^{exp} \cdot dt}{\int_0^\infty q_R^{exp} \cdot dt} \quad (50)$$

| Ajout                | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    |
|----------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| Temps de réaction /s | 1248 | 2352 | 3036 | 4194 | 5124 | 7696 | 9256 |

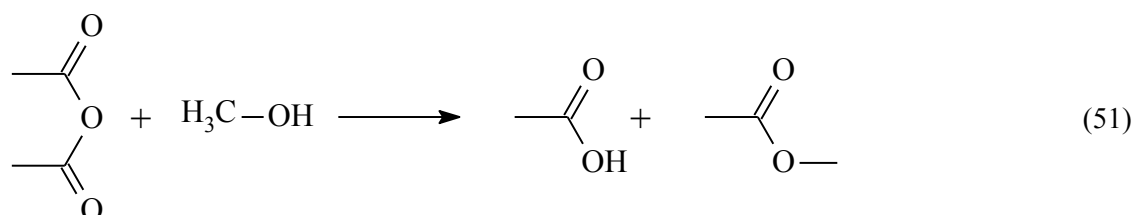
Tableau 2 : Temps de réaction pour les différents ajouts.

### 3.b.2. Modélisation

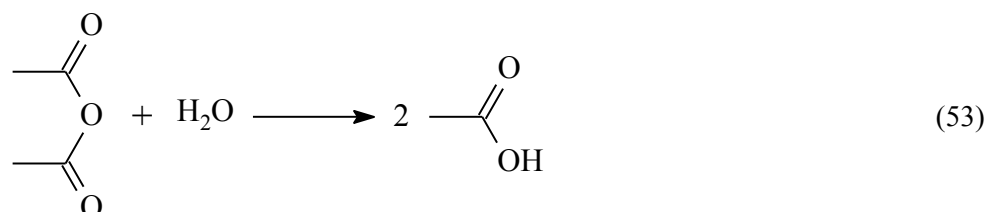
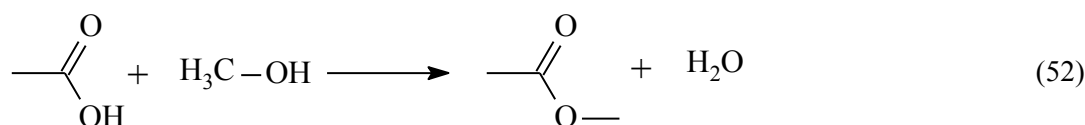
#### 3.b.2.a. Modèle Chimique

Ce ralentissement de réaction peut sembler surprenant car certains auteurs ((O'Rourke, 1995), (Dhanuka *et al.*, 1977)) ont parlé d'autocatalyse dans ce type de réaction, du fait que la réaction est catalysée par les protons de l'acide sulfurique et que la réaction (51) forme de l'acide acétique. Mais ces expériences étaient menées par ajout d'alcool dans l'anhydride.

Une analyse effectuée par chromatographie en phase gazeuse a révélé la présence d'eau dans le milieu. Ceci signifie que le mécanisme réactionnel est plus complexe que celui consistant en la simple estérification de l'anhydride acétique par le méthanol :



Cette eau provient de l'estérification de l'acide acétique avec le méthanol (52). Elle peut à son tour hydrolyser l'anhydride acétique (53) selon le schéma réactionnel suivant :



L'effet thermique du mélangeage des réactifs introduits dans le milieu réactionnel est pris en compte dans la modélisation comme précédemment au travers des équations (26) page 44 et (43) page 46.

Comme la réaction ne se déroule qu'en présence des protons catalyseurs, les espèces actives sont donc les espèces protonnées :  $\text{AcOAc}, \text{H}^+$  et  $\text{AcOH}_2^+$ . Ces espèces se forment dans des équilibres avec les protons libérés par l'acide sulfurique.



$\text{H}^+$  désigne les protons solvatés dans le milieu et disponibles. Par souci de simplification, nous supposons que l'acide sulfurique est totalement dissocié, ce qui est vrai dans le méthanol.



Cette réaction sera considérée instantanée.

Les équilibres (54) et (55) sont régis par des constantes d'équilibre  $K_4$  et  $K_5$ .

$$K_4 = \frac{C_{\text{AcOAc}} \cdot C_{\text{H}^+}}{C_{\text{AcOAc}, \text{H}^+}} \quad (57)$$

$$K_5 = \frac{C_{\text{AcOH}} \cdot C_{\text{H}^+}}{C_{\text{AcOH}_2^+}} \quad (58)$$

La valeur de ces constantes va dépendre de nombreux facteurs, et en particulier de l'activité des espèces présentes dans le milieu. Il est certain que l'activité des espèces dans un milieu aqueux n'a rien à voir avec l'activité des mêmes espèces dans un milieu alcoolique. De plus, la présence d'eau, même en faible concentration, va modifier sensiblement ces activités ((Rochester et Wilson, 1976), (Trémillon, 1993)). Pour expliquer l'évolution de la cinétique au fur et à mesure des ajouts, les hypothèses suivantes sont formulées :

H1. les équilibres chimiques (54) et (55) sont instantanés

H2. les valeurs des constantes de ces équilibres vont être influencées par la quantité d'eau présente dans le milieu ; ces valeurs varient linéairement avec la concentration en eau.

Le choix de la variation linéaire des constantes d'équilibre en fonction de la concentration peut se justifier par la faible amplitude de variation de la concentration en eau (titre massique inférieur à 1%) ((Davis, 1970), (Avdeef *et al.*, 1993)).

### 3.b.2.b. Bilan de matière

Les équations du bilan de matière (41) sont appliquées à notre système chimique, en numérotant 1, 2 et 3 les équations (51), (52) et (53). Les compositions adimensionnelles  $Y_j$  sont définies selon l'équation (59) :

$$Y_j = \frac{n_j}{n_0} \quad (59)$$

$$\begin{aligned} \text{AcOAc}, \text{H}^+ + \text{MeOH} &\rightarrow \text{AcOH} + \text{AcOMe} + \text{H}^+ \\ \frac{d\chi_1}{dt} &= k_1 \cdot \frac{n_0}{V_R} \cdot Y_{\text{AcOAc}, \text{H}^+} \cdot (Y_{\text{MeOH}, 0} - \chi_1 - \chi_2) \end{aligned} \quad (60)$$

$$\begin{aligned} \text{AcOH}_2^+ + \text{MeOH} &\rightarrow \text{AcOMe} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ \\ \frac{d\chi_2}{dt} &= k_2 \cdot \frac{n_0}{V_R} \cdot Y_{\text{AcOH}_2^+} \cdot (Y_{\text{MeOH}, 0} - \chi_1 - \chi_2) \end{aligned} \quad (61)$$

$$\begin{aligned} \text{AcOAc}, \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} &\rightarrow 2 \text{AcOH} + \text{H}^+ \\ \frac{d\chi_3}{dt} &= k_3 \cdot \frac{n_0}{V_R} \cdot Y_{\text{AcOAc}, \text{H}^+} \cdot (\chi_2 - \chi_3) \end{aligned} \quad (62)$$

Les équilibres (54) et (55) sont numérotés respectivement 4 et 5 :



Les réactions se déroulant en isotherme à 25°C, les  $k_i$  restent constantes. Les constantes  $K_i$  varient linéairement avec la concentration en eau.

Les nombres de moles adimensionnels de l'anhydride acétique protoné  $Y_{\text{AcOAc}, \text{H}^+}$  et de l'acide acétique protoné  $Y_{\text{AcOH}_2^+}$  s'expriment en fonction des avancements  $\chi_i$  et  $y_r$ .

En partant de l'équation d'équilibre (63) et en exprimant  $Y_{\text{AcOAc}}$  à l'aide du bilan de matière sur l'espèce anhydride acétique totale (protonée et non protonée) :

$$Y_{\text{AcOAc}}^{\text{tot}} = Y_{\text{AcOAc}, \text{H}^+} + Y_{\text{AcOAc}} = Z_{\text{AcOAc}, \text{mél}} - \chi_1 - \chi_3 \quad (65)$$

$$Y_{\text{AcOAc}} = Z_{\text{AcOAc}, \text{mél}} - \chi_1 - \chi_3 - Y_{\text{AcOAc}, \text{H}^+} \quad (66)$$

on obtient :

$$K_4 = \frac{n_0}{V_R} \cdot \frac{(Z_{\text{AcOAc}, \text{mél}} - \chi_1 - \chi_3 - Y_{\text{AcOAc}, \text{H}^+}) \cdot Y_{\text{H}^+}}{Y_{\text{AcOAc}, \text{H}^+}} \quad (67)$$

$$Y_{\text{AcOAc}, \text{H}^+} = \frac{(Z_{\text{AcOAc}, \text{mél}} - \chi_1 - \chi_3) \cdot Y_{\text{H}^+}}{K_4 \cdot \frac{V_R}{n_0} + Y_{\text{H}^+}} \quad (68)$$

En partant de l'équation d'équilibre (64) et en exprimant  $Y_{\text{AcOH}}$  à l'aide du bilan de matière de l'espèce acide acétique totale (protonée et non protonée) :

$$Y_{\text{AcOH}}^{\text{tot}} = Y_{\text{AcOH}_2^+} + Y_{\text{AcOH}} = \chi_1 - \chi_2 + 2 \cdot \chi_3 \quad (69)$$

$$Y_{\text{AcOH}} = \chi_1 - \chi_2 + 2 \cdot \chi_3 - Y_{\text{AcOH}_2^+} \quad (70)$$

on obtient :

$$K_5 = \frac{n_0}{V_R} \cdot \frac{(\chi_1 - \chi_2 + 2 \cdot \chi_3 - Y_{\text{AcOH}_2^+}) \cdot Y_{\text{H}^+}}{Y_{\text{AcOH}_2^+}} \quad (71)$$

$$Y_{\text{AcOH}_2^+} = \frac{(\chi_1 - \chi_2 + 2 \cdot \chi_3) \cdot Y_{\text{H}^+}}{K_5 \cdot \frac{V_R}{n_0} + Y_{\text{H}^+}} \quad (72)$$

En considérant que l'acide sulfurique est totalement dissocié et que les protons sont portés par le méthanol, l'anhydride acétique et l'acide acétique,  $y_r$  est donné par l'équation :

$$Y_{H^+} = Y_{H^+,0} - Y_{AcOAc,H^+} + Y_{AcOH_2^+} \quad (73)$$

En substituant les équations (68) et (72) dans l'équation (73) on obtient :

$$Y_{H^+} = Y_{H^+,0} - \frac{(Z_{AcOAc,mél} - \chi_1 - \chi_3) \cdot Y_{H^+}}{K_4 \cdot \frac{V_R}{n_0} + Y_{H^+}} + \frac{(\chi_1 - \chi_2 + 2 \cdot \chi_3) \cdot Y_{H^+}}{K_5 \cdot \frac{V_R}{n_0} + Y_{H^+}} \quad (74)$$

qui peut être mis sous la forme d'une équation du troisième degré :

$$(Y_{H^+})^3 + A \cdot (Y_{H^+})^2 + B \cdot Y_{H^+} + C = 0 \quad (75)$$

La résolution de cette équation permet ensuite le calcul de  $Y_{AcOAc,H^+}$  et  $Y_{AcOH_2^+}$  grâce aux équations (68) et (72).

### 3.b.2.c. Bilan énergétique

Le bilan énergétique se déduit de l'équation (45) page 46 :

$$q_R^{calc} = -n_0 \cdot \left( \frac{d Z_{AcOAc,mél}}{dt} \cdot \Delta H_{AcOAc,mél} + \sum_{i=1}^3 \frac{d \chi_i}{dt} \cdot \Delta H_i \right) \quad (76)$$

### 3.b.3. Estimation des paramètres

Les profils de puissance (illustration 20) de la réaction d'estérification de l'anhydride acétique ne sont pas suffisants pour estimer tous les paramètres du modèle trop nombreux. Afin d'initialiser correctement les paramètres des réactions et équilibres (61) et (64) (estérification de l'acide acétique) et (62) et (63) (hydrolyse de l'anhydride acétique), ces réactions sont étudiées indépendamment.

#### 3.b.3.a. Estérification de l'acide acétique

Le même protocole est répété en chargeant le réacteur avec initialement 933,2 g de méthanol et 10,0 g d'acide sulfurique. Cette fois-ci les ajouts sont réalisés avec 1 mol d'acide acétique. L'illustration 21 représente l'évolution des profils de puissance au cours des différents ajouts.

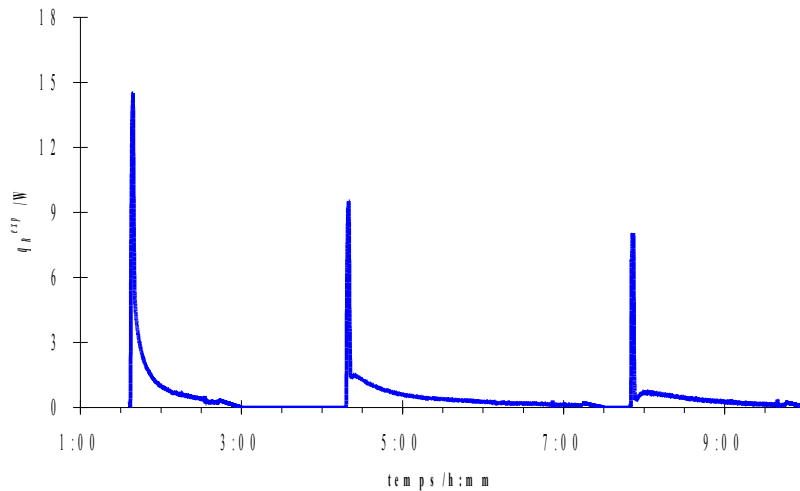


Illustration 21 : Estérification de l'acide acétique.

À nouveau un ralentissement de la réaction est observé. Le schéma réactionnel se limite dans ce cas aux équations (61) et (64).

Pour chaque ajout, la valeur de  $K_5$  est évaluée. À chaque ajout correspond une plage de la variation de concentration en eau. Cela permet d'initialiser les valeurs de la relation linéaire entre la valeur de  $K_5$  et la concentration en eau. L'ensemble des valeurs des paramètres du modèle est ensuite évalué avec tous les ajouts. Les valeurs estimées sont les suivantes :

| Paramètres | $\Delta H_{mél} / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ | $k_2 / \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ | $\Delta H_2 / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ | $K_5 / \text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$                |
|------------|---|--|---|---|
| Valeurs    | -1000   | $1,23 \cdot 10^{-2}$   | - 4000  | $5,01 \cdot 10^5 + 2100 \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}$ |

Tableau 3 : Résultats de l'estimation de l'estérification d'AcOH.

### 3.b.3.b. Hydrolyse de l'anhydride acétique

Le réacteur est initialement chargé avec 1261,9 g d'anhydride acétique et 10,0 g d'acide sulfurique. Des ajouts d'une mole d'eau sont réalisés. L'illustration 22 représente l'évolution des profils de puissance pour les différents ajouts.

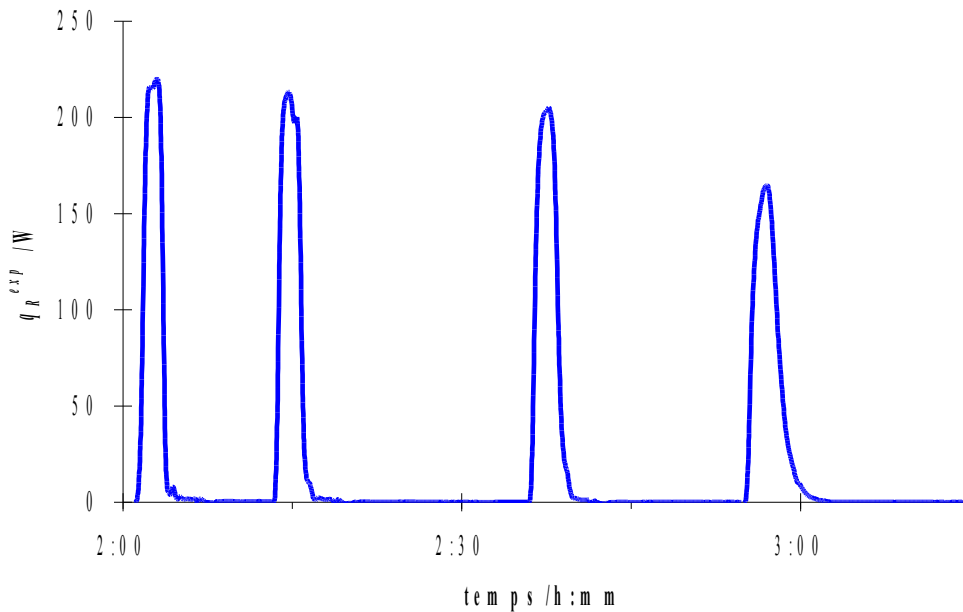


Illustration 22 : Profils de puissance lors de l'hydrolyse de l'anhydride acétique.

Il n'y a pas de modification notable dans les profils de puissance au fur et à mesure des ajouts. Le schéma réactionnel se limite dans ce cas aux équations (62) et (63).

L'eau étant aussitôt consommée, il n'est pas possible d'estimer la variation de  $K_4$  en fonction de la concentration en eau. Cela ne pourra se faire que dans le modèle complet. Les valeurs estimées sont les suivantes :

| Paramètres | $k_3 / \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ | $\Delta H_3 / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | $K_4 / \text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ |
|------------|--|--|--|
| Valeurs    | $9 \cdot 10^{-4}$  | -45,3  | 0,13                                   |

Tableau 4 : Résultats de l'estimation de l'hydrolyse d'AcOAc.

### 3.b.3.c. Résultats finaux

Les expériences précédentes ont permis d'évaluer les paramètres cinétiques de deux des trois réactions chimiques (61) et (62), ainsi qu'une partie des deux équilibres chimiques ( $K_5$  et  $K_4$ ). L'estimation des paramètres est reprise pour l'ensemble des paramètres à l'aide de la première série d'expériences d'estérification de l'anhydride acétique (illustration 20), en initialisant les paramètres par les valeurs déterminées précédemment. Les valeurs estimées sont :

|            |  |  |  |
|------------|--|--|--|
| Paramètres | $\Delta H_{\text{mél}} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$    | $K_4 / \text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$                       | $K_5 / \text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$                       |
| Valeurs    | -1,0   | $1,28 \cdot 10^5 + 490 \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}$         | $5,01 \cdot 10^5 + 2100 \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}$        |
| Paramètres | $k_1 / \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ | $k_2 / \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ | $k_3 / \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ |
| Valeurs    | $9 \cdot 10^{-4}$  | $1,2 \cdot 10^{-3}$  | $1,1 \cdot 10^{-9}$  |
| Paramètres | $\Delta H_1 / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$               | $\Delta H_2 / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$               | $\Delta H_3 / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$               |
| Valeurs    | -64,9  | -4,0   | -45,3  |

Tableau 5 : Résultats de l'estimation de l'ensemble des paramètres.

Un ajustement des paramètres cinétiques de l'estérification de l'acide et de l'hydrolyse a été effectué car le milieu réactionnel n'est pas le même que dans le cas de l'estérification de l'anhydride acétique. Les valeurs des paramètres du modèle permettent de représenter les profils de puissance au cours des différents ajouts. L'illustration 23 montre l'écart entre le profil de puissance thermique calculé et celui obtenu expérimentalement lors du premier ajout.

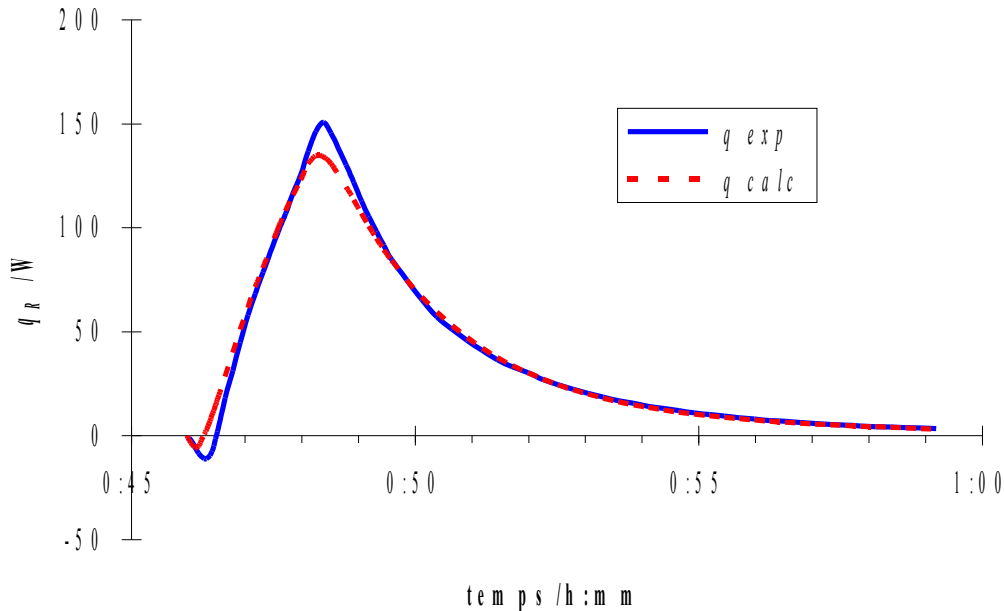


Illustration 23 : Profil de puissance expérimental et calculé pour le 1<sup>er</sup> ajout.

### 3.b.4. Conclusion

Une importante décélération de la vitesse de la réaction a été observée au cours de l'avancement de la réaction, en opposition avec le comportement auto-catalytique décrit dans la littérature. Cette décélération ne peut pas être attribuée à la diminution des concentrations des espèces. Une série d'expériences a permis de mettre au point un modèle chimique dont les paramètres cinétiques dépendent de la composition du milieu.

**Un modèle chimique mettant en évidence un changement de mécanisme réactionnel par modification de la solvation des espèces intermédiaires au cours de la réaction est proposé. [ACL5] (Balland, Mouhab, *et al.*, 2002)**

Cependant, l'évolution des profils de puissance montre non seulement une évolution de la cinétique globale, mais également une évolution de la chaleur totale dégagée.

**Cette évolution peut s'expliquer par une variation des enthalpies d'excès en fonction de la composition du milieu.**

Lors de l'ajout d'une molécule dans un milieu de composition différente de celle de l'ajout, celle-ci subit une variation de son enthalpie en raison du changement de solvation. Cette variation d'enthalpie correspond à l'enthalpie d'excès  $h^E$ . Elle peut être mesurée dans le réacteur

calorimétrique et est reliée au  $\Delta H_{j,mél}$  de l'équation (45) page 46. Dans le cas d'un milieu avec solvant, la valeur varie peu entre le début et la fin de la réaction, car la composition reste majoritaire dans le solvant. Par contre, dans le cas de milieu sans solvant, la composition du milieu varie du tout au tout entre un milieu initial composé uniquement de réactifs et le milieu final composé uniquement de produits. Cette variation de la composition peut entraîner une variation significative des enthalpies d'excès. Il est donc important de les déterminer en fonction de la composition du milieu.

### 3.c. Amélioration du modèle : effet des enthalpies d'excès sur le comportement thermique

#### 3.c.1. Modélisation

Afin de déterminer les enthalpies d'excès, des ajouts sont effectués dans différents milieux représentant les différentes compositions du milieu. En n'utilisant pas de catalyseur, la réaction ne peut avoir lieu. Ainsi, à partir de la mesure du  $q_R^{exp}$  au cours de l'ajout, il est possible de calculer l'enthalpie d'excès pour chaque composition à partir de l'intégrale partielle de ce profil :

$$h^E(x_j, t) = \frac{n_{0T} \cdot h_{(t=0)}^E - \int_0^t q_R^{exp} \cdot dt}{\sum_j n_j(t)} \quad (77)$$

Avec  $n_{0T}$  le nombre de moles initial :

$$n_{0T} = \sum_{j=1}^{NS} n_{j0} \quad (78)$$

Dans le cas d'un système quaternaire, l'enthalpie d'excès se décompose comme la somme des enthalpies d'excès des six binaires  $h_{j,k}^E$ , plus une contribution pour chacun des quatre ternaires  $h_{j,k,l}^{E, cont}$  et une contribution pour le quaternaire  $h_{1,2,3,4}^{E, cont}$  :

$$h^E = \sum_{j \neq k} h_{j,k}^E + \sum_{j \neq k \neq l} h_{j,k,l}^{E, cont} + h_{1,2,3,4}^{E, cont} \quad (79)$$

Les expressions des enthalpies molaires d'excès en fonction de la composition doivent rester simples pour pouvoir être intégrées dans le modèle. Des développements de Margules ont été choisis pour chacun des termes de l'équation (79) :

$$h_{j,k}^E = x_j \cdot x_k (a_{jk} \cdot x_j + a_{kj} \cdot x_k) \quad (80)$$

$$h_{j,k,l}^{E, cont} = x_j \cdot x_k \cdot x_l (a_{jkl} \cdot x_j + a_{kjl} \cdot x_k + a_{ljk} \cdot x_l) \quad (81)$$

$$h_{1,2,3,4}^{E, cont} = x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot x_4 (a_{1234} \cdot x_1 + a_{2134} \cdot x_2 + a_{3124} \cdot x_3 + a_{4123} \cdot x_4) \quad (82)$$

Cette expression de l'enthalpie d'excès du mélange doit ensuite être dérivée par rapport aux titres pour calculer les enthalpies partielles d'excès (Walas, 1985) :

$$h_j^E = h^E + \frac{\partial h^E}{\partial x_j} - \sum_k x_k \cdot \frac{\partial h^E}{\partial x_k} \quad (83)$$

Ainsi la chaleur de mélange de l'espèce ajoutée  $j$  ( $\Delta H_{j,mél}$ ) est égale à l'enthalpie partielle d'excès de cette même espèce  $j$  dans le mélange ( $h_j^E$ ) :

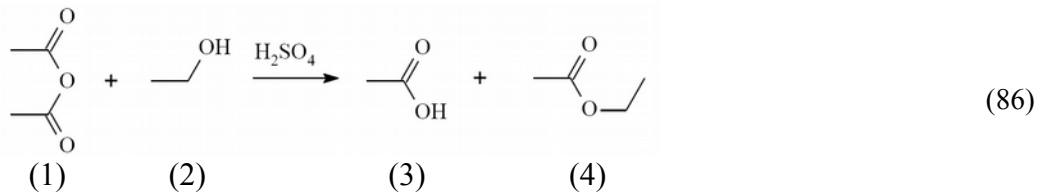
$$\Delta H_{j,mél} = h_j^E \quad (84)$$

De même lors d'une réaction chimique, les réactifs disparaissent et les produits apparaissent. Il y a donc une chaleur d'excès correspondant au retrait et à l'ajout des espèces. L'enthalpie de la réaction correspond alors à la somme de la variation d'enthalpie liée aux enthalpies de formation et aux enthalpies partielles d'excès pondérées par leur coefficient stœchiométrique :

$$\Delta H_i = \Delta H_{i0} + \sum_{j=1}^{NS} \nu_{i,j} \cdot h_j^E \quad (85)$$

### 3.c.2. Détermination expérimentale

Nous avons déterminé expérimentalement à l'aide du réacteur calorimétrique les enthalpies d'excès mises en œuvre lors de l'estérification de l'anhydride acétique par l'éthanol au lieu du méthanol, car l'évolution est plus marquée :



Ce travail fait l'objet d'une publication soumise [ACL11].

Le milieu initial est composé uniquement d'éthanol (20 mol) et en présence d'acide sulfurique comme catalyseur, quatre ajouts successifs d'anhydride acétique montrent une évolution de la chaleur totale dégagée. Les profils de puissance sont donnés sur l'illustration 24 et les énergies correspondant aux intégrales des pics sont données dans le tableau 6.

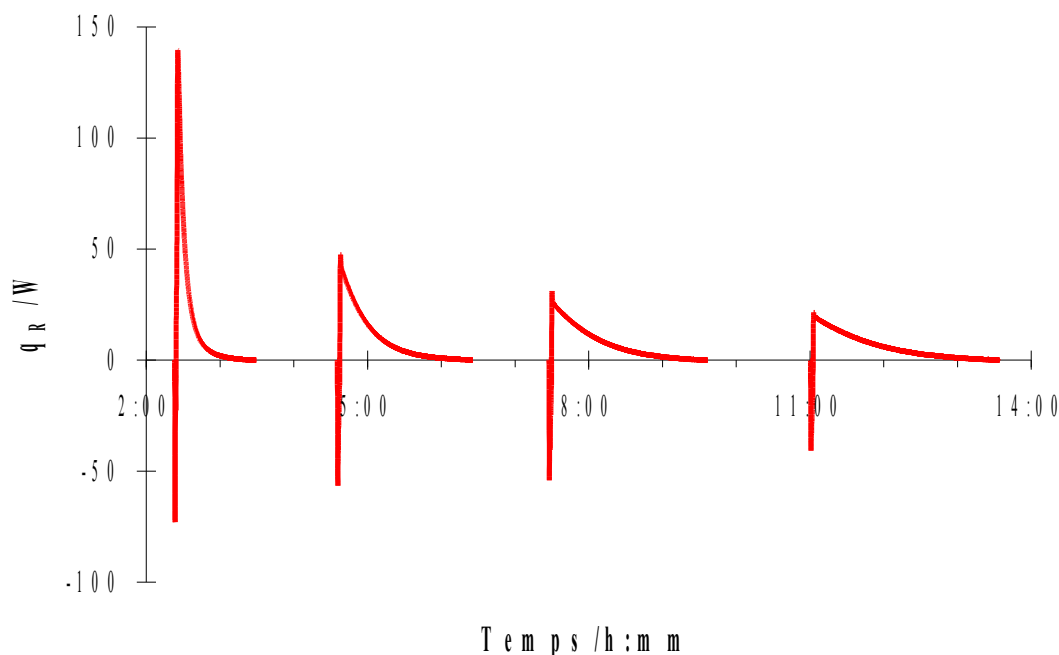


Illustration 24 : Profils de puissance lors de l'estérification de l'anhydride acétique par l'éthanol (4 ajouts d'1 mol).

|                    | 1 <sup>er</sup> ajout | 2 <sup>e</sup> ajout | 3 <sup>e</sup> ajout | 4 <sup>e</sup> ajout |
|--------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Énergie totale /kJ | 56,6                  | 53,8                 | 49,4                 | 49,0                 |
| Puissance mini /W  | -73                   | -57                  | -54                  | -41                  |

Tableau 6 : Énergie dégagée lors des 4 ajouts d'anhydride acétique dans l'éthanol.

Cette évolution s'explique par la modification des enthalpies d'excès avec le changement de composition du milieu réactionnel. Afin de déterminer ces enthalpies d'excès, les mesures expérimentales s'effectuent en absence de catalyseur : la réaction chimique est alors trop lente pour pouvoir influencer les mesures. Afin de ne pas compliquer inutilement le modèle, les traces d'eau relevées dans le cas de l'estérification par le méthanol sont négligées. Il faut donc étudier les enthalpies d'excès du quaternaire : anhydride acétique (1)/éthanol (2)/acide acétique (3)/acétate d'éthyle (4). Celui-ci peut se décomposer en six binaires et quatre ternaires.

Dans un binaire, la gamme de composition est représentée par un segment et il est possible de balayer expérimentalement la totalité des compositions. Dans le cas d'un ternaire, et d'un quaternaire la gamme de composition est respectivement représentée par une surface et par un volume et le balayage expérimental de la totalité des compositions n'est plus possible.

Dans la littérature, seul le binaire éthanol (2)/acétate d'éthyle (4) a été étudié. Pour l'étude calorimétrique de chacun des six binaires, le réacteur a été chargé avec un volume minimal d'un constituant donné (800 mL imposé par la position des capteurs). Puis un autre constituant a été ajouté à débit constant de  $30 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$  jusqu'à la capacité maximale du réacteur (2 L). L'expérience a été renouvelée en permutant l'espèce présente initialement dans le réacteur et celle ajoutée.

Pour l'étude calorimétrique des ternaires, il n'est pas possible d'utiliser toutes les compositions. Celles retenues représentent celles rencontrées dans le cas de la réaction d'hydrolyse de l'anhydride acétique par l'éthanol. Ainsi pour le ternaire éthanol (2)/acide acétique (3)/acétate d'éthyle (4), la manipulation a consisté à verser de l'éthanol dans un mélange équimolaire acide - ester, puis l'inverse. La composition équimolaire du mélange a été dictée par la stœchiométrie de l'hydrolyse (cf. équation (86)).

Les trois autres ternaires ont été étudiés de façon similaire. Les solutions présentes initialement dans le réacteur et ajoutées sont données dans le tableau 7.

| Ternaire    | Expérience 1         |       | Expérience 2   |                      |
|-------------|----------------------|-------|----------------|----------------------|
|             | Milieu initial       | Ajout | Milieu initial | Ajout                |
| (1)/(3)/(4) | (3)-(4) (50/50 mol%) | (1)   | (1)            | (3)-(4) (50/50 mol%) |
| (2)/(3)/(4) | (3)-(4) (50/50 mol%) | (2)   | (2)            | (3)-(4) (50/50 mol%) |
| (1)/(2)/(3) | (2)-(3) (50/50 mol%) | (1)   | (1)            | (2)-(3) (50/50 mol%) |
| (1)/(2)/(4) | (2)-(4) (50/50 mol%) | (1)   | (1)            | (2)-(4) (50/50 mol%) |

Tableau 7 : Compositions initiales et des ajouts pour l'étude des ternaires.

Pour étudier le quaternaire, un mélange équimolaire en éthanol (2), acide acétique (3) et acétate d'éthyle (4) est chargé dans le réacteur et un ajout d'anhydride acétique (1) est effectué jusqu'à la capacité maximale du réacteur. La gamme de titre molaire en anhydride est comprise entre 0 et 43 %. En effet, selon la stœchiométrie de la réaction d'hydrolyse le titre molaire en anhydride sera toujours inférieur à 50% (cf. équation (86)).

L'illustration 25 présente les compositions utilisées pour l'étude calorimétrique : toutes les arrêtes (binaires), les bissectrices sur les faces en pointillés (ternaires) et le segment de hauteur du tétraèdre en pointillé épais (quaternaire).

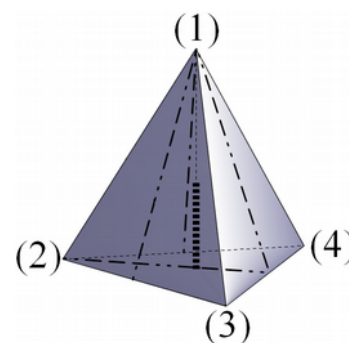


Illustration 25 : Compositions étudiées dans le quaternaire.

Sur les six binaires du système quaternaire étudié, l'étude calorimétrique a montré que seuls les binaires éthanol (2)/ acétate d'éthyle (4), éthanol (2)/ anhydride acétique (1) et anhydride acétique (1)/ acide acétique (3) ont des puissances thermiques significatives. La puissance thermique mise en jeu dans les trois autres binaires (acide acétique (3)/ acétate d'éthyle (4), anhydride acétique (1)/ acétate d'éthyle (4) et éthanol (2)/acide acétique (3)) est inférieure à la sensibilité du réacteur calorimétrique (2 W).

Pour le binaire éthanol (2)/ acétate d'éthyle (4), selon le protocole décrit ci-dessus, les enthalpies d'excès en fonction de  $x_2$  sont présentées sur l'illustration 26. Cette courbe expérimentale (○) est représentée analytiquement selon un développement de Margules par l'expression suivante :

$$h_{2,4}^E = x_2x_4(4078x_2 + 5827x_4) \quad (87)$$

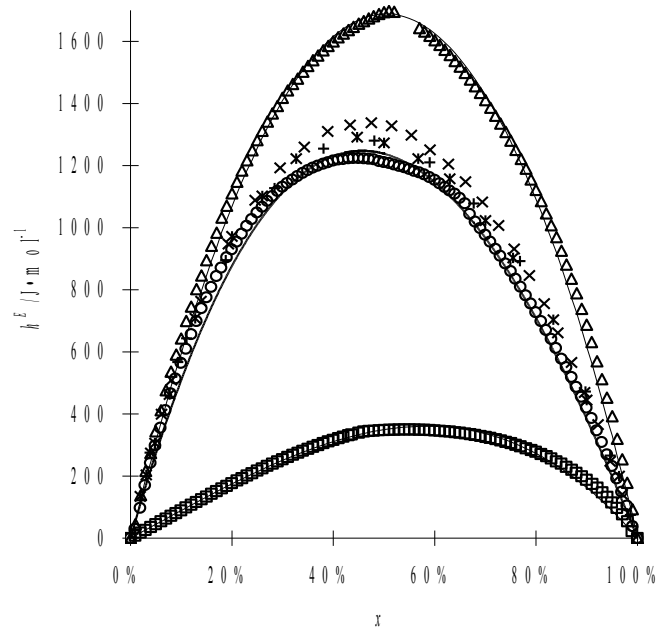


Illustration 26 : Enthalpies d'excès des binaires. Binaire  $x$  éthanol +  $(1-x)$  acétate d'éthyle :  $\square$ , valeurs issues de Grolier ; +, valeurs issues de Nagata ;  $\times$ , valeurs issue de Zhang ;  $\circ$ , valeurs de notre étude.  $\Delta$ , binaire  $x$  anhydride acétique +  $(1-x)$  éthanol.  $\square$ , binaire  $x$  anhydride acétique +  $(1-x)$  acide acétique. —, valeurs calculées par les équations de Margules.

La moyenne quadratique normalisée définie dans l'équation (88) entre les valeurs expérimentales et calculées de l'enthalpie molaire d'excès est de 2,2%.

$$\text{NRMSD} = \frac{1}{h_{\max}^{E, \text{exp}}} \cdot \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (h_i^{E, \text{calc}} - h_i^{E, \text{exp}})^2}{N}} \quad (88)$$

Ces valeurs sont semblables à celles obtenues par ailleurs dans la littérature ((Grolier et Viillard, 1971), (Nagata *et al.*, 1975), (Zhang *et al.*, 2005)) comme le montre l'illustration 26.

Les deux autres binaires anhydride acétique/éthanol et anhydride acétique/acide acétique ont été étudiés de façon similaire et les résultats sont rassemblés sur l'illustration 26. Les équations (89) et (90) donnent les paramètres des équations de Margules correspondantes, pour des NRMSD respectifs de 1,8 % et 3,1 % :

$$h_{1,2}^E = x_1 x_2 (6660 x_1 + 6845 x_2) \quad (89)$$

$$h_{1,3}^E = x_1 x_3 (1908 x_1 + 888 x_3) \quad (90)$$

Pour les ternaires, les valeurs obtenues pour les quatre ternaires sont rassemblées dans l'illustration 27. Les équations de Margules obtenues sont données dans les équations (91) à (94), avec les NRMSD correspondants.

$$h_{1,3,4}^E = x_1 x_3 (1908 x_1 + 888 x_3) + x_1 x_3 x_4 (2575 + 883 x_1) \quad \text{NRMSD} = 1,4 \% \quad (91)$$

$$h_{2,3,4}^E = x_2 x_4 (4078 x_2 + 5827 x_4) + x_2 x_3 x_4 (2407 + 451 x_2) \quad \text{NRMSD} = 2,8 \% \quad (92)$$

$$h_{1,2,3}^E = x_1x_2(6660x_1 + 6845x_2) + x_1x_3(1908x_1 + 888x_3) + x_1x_2x_3(5316 - 7767x_1) \quad (93)$$

NRSMD = 2,5 %

$$h_{1,2,4}^E = x_1x_2(6660x_1 + 6845x_2) + x_2x_4(4078x_2 + 5827x_4) + x_1x_2x_4(11986 + 9650x_1) \quad (94)$$

NRSMD = 1,4 %

Comme dans chaque ternaire il y a toujours deux titres qui restent égaux entre eux, les termes de contribution de l'équation (81) ont été simplifiés.

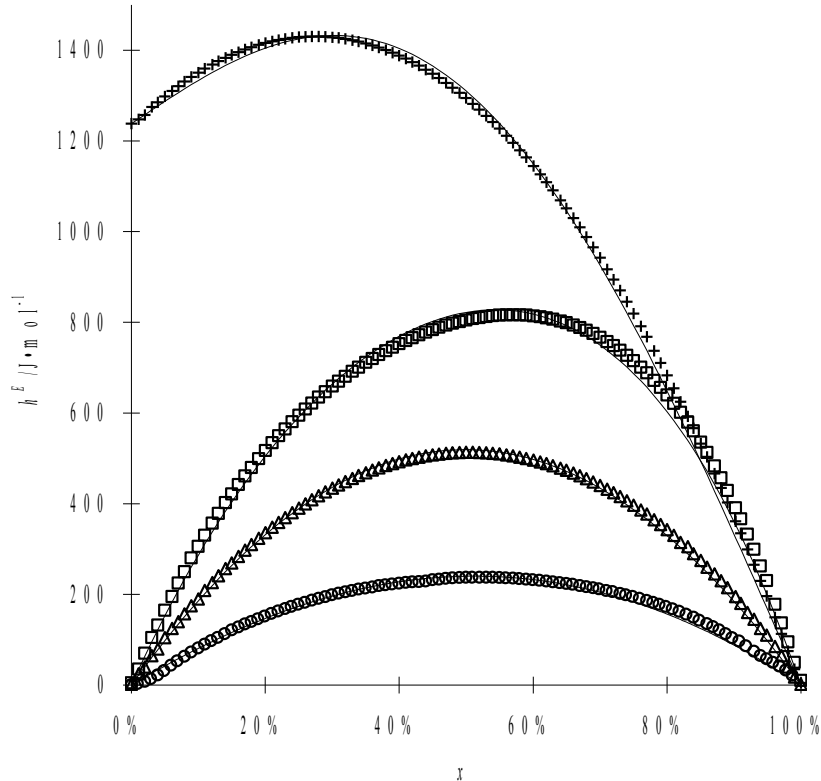


Illustration 27 : Enthalpie d'excès des ternaires.

- , {x anhydride acétique + (1 - x)(0,5 acide acétique + 0,5 acétate d'éthyle)};
  - △, {x éthanol + (1 - x)(0,5 acide acétique + 0,5 acétate d'éthyle)};
  - , {x anhydride acétique + (1 - x)(0,5 éthanol + 0,5 acide acétique)};
  - +, x anhydride acétique + (1 - x)(0,5 éthanol + 0,5 acétate d'éthyle)}.
- , valeurs calculées par les équations de Margules.

Pour l'étude du quaternaire, les titres de l'éthanol, de l'acide acétique et de l'acétate d'éthyle restent égaux entre eux. Les résultats obtenus sont donnés dans l'illustration 28 et l'équation (95).

$$h^E = x_2x_4(4078x_2 + 5827x_4) + x_1x_2(6660x_1 + 6845x_2) + x_1x_3(1908x_1 + 888x_3) \\ + x_2x_3x_4(2407 + 451x_2) + x_1x_3x_4(2575 + 883x_1) \\ + x_1x_2x_3(5316 - 7767x_1) + x_1x_2x_4(11986 + 9650x_1) \\ + x_1x_2x_3x_4(12146 + 12505x_1) \quad (95)$$

NRMSD = 0,3 %

L'équation obtenue permet de calculer la valeur de l'enthalpie d'excès du mélange quaternaire en fonction de la composition à 25°C et pression atmosphérique. Celle-ci a été établie en se limitant aux compositions rencontrées dans le cas de la réaction d'hydrolyse de l'anhydride acétique.

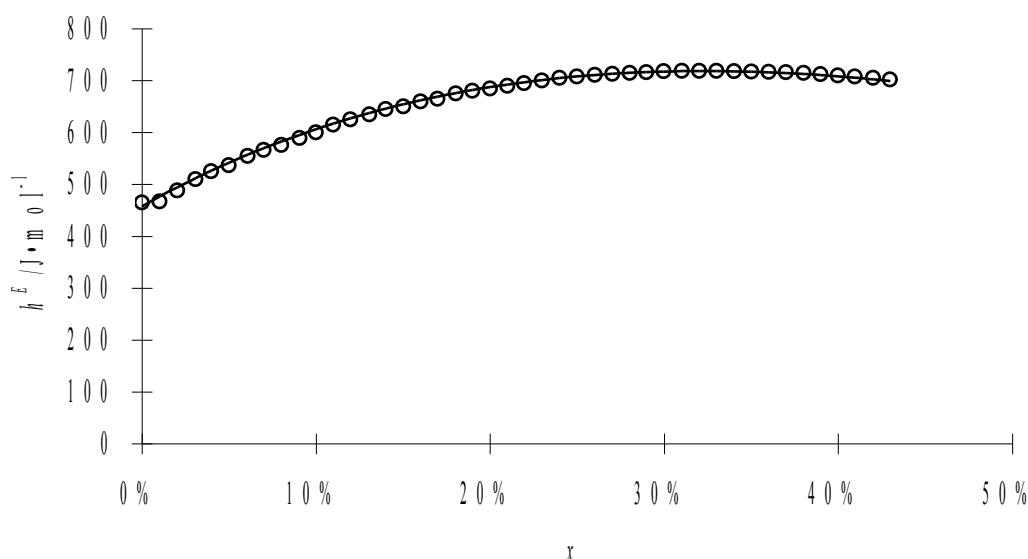


Illustration 28 : Enthalpie d'excès du quaternaire.

○,  $\{x \text{ anhydride acétique} + (1 - x)(0,333 \text{ éthanol} + 0,333 \text{ acide acétique} + 0,333 \text{ acétate d'éthyle})\}$ ;  
 —, équation (95).

### 3.c.3. Application

Pour quantifier l'influence des enthalpies d'excès sur le comportement thermique de la réaction chimique correspondant à l'équation (86) page 61, des calculs des enthalpies partielles d'excès ont été effectués pour différentes compositions correspondant à des avancements de réaction à partir d'un milieu contenant uniquement de l'éthanol et dans lequel des ajouts d'anhydride acétique ont été effectués. Trois avancements différents ont été considérés : l'état initial où le milieu ne contient que de l'éthanol ; les deuxième et troisième états concernent des ajouts et des avancements indiqués dans le tableau 8.  $Z_1$  (respectivement 50 % et 100 %) représente la proportion d'anhydride introduite, par rapport aux 4 moles ajoutées, et  $\chi$  (respectivement 44 % et 87 %) l'avancement de la réaction déterminé arbitrairement, par rapport à la consommation de ces 4 moles par la réaction chimique.

| État                       | Initial |  | $Z_1 = 0,50 ; \chi = 0,44$ |  | $Z_1 = 1,00 ; \chi = 0,87$ |  |
|----------------------------|---------|--|----------------------------|--|----------------------------|--|
|                            | $x_j$   | $h_j^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ | $x_j$                      | $h_j^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ | $x_j$                      | $h_j^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ |
| (1) anhydride              | 0,00    | <b>6845</b>                            | 0,01                       | <b>4945</b>                            | 0,02                       | <b>3580</b>                            |
| (2) éthanol                | 1,00    | 0                                      | 0,83                       | -270                                   | 0,69                       | -280                                   |
| (3) acide                  | 0,00    | 0                                      | 0,08                       | -775                                   | 0,145                      | -1200                                  |
| (4) ester                  | 0,00    | 4080                                   | 0,08                       | 2860                                   | 0,145                      | 2000                                   |
| $\sum_j \nu_j \cdot h_j^E$ |         | <b>-2770</b>                           |                            | <b>-2590</b>                           |                            | <b>-2500</b>                           |

Tableau 8 : Valeurs des enthalpies partielles d'excès pour trois avancements.

Les valeurs applicables pour notre application sont indiquées en gras dans le tableau 8. Ces calculs montrent que l'enthalpie de mélange chute de plus de 40 % au cours de la réaction. La contribution apportée à l'enthalpie de réaction  $\sum_j \nu_j \cdot h_j^E$  n'est pas négligeable : sur une valeur moyenne d'enthalpie de réaction de  $50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , cette correction en représente 3 à 5 %.

## II.B.4. Conclusion

Les études expérimentales ont montré les capacités de la méthode pour estimer simultanément les paramètres cinétiques et énergétiques d'un système chimique en milieu homogène liquide, même dans le cas d'une stœchiométrie complexe. Cependant, lorsque le modèle devient plus complexe, il faut en général augmenter le nombre d'expériences pour identifier séparément les réactions.

## **II.C. Milieu hétérogène liquide-liquide**

### **II.C.1. Introduction**

Pour le cas des réactions de synthèse se déroulant en milieu hétérogène liquide-liquide, leur caractérisation nécessite, en plus de la connaissance du modèle chimique et des paramètres associés (constantes cinétiques, ordres partiels et enthalpies de réaction), celle des paramètres caractérisant la cinétique de transfert de matière entre phases (aire interfaciale, coefficient global de transfert de matière, solubilités, zones réactionnelles).

Parmi les réactions d'importance industrielle se déroulant en milieu hétérogène, telles que les réactions de nitration, d'hydrolyse alcaline, de sulfonation, d'oxydation des amines et d'acétylation des sucres, nous nous sommes intéressés à celles, qui en plus de leur caractère exothermique et de l'hétérogénéité du milieu, produisent un hydrotrope, telles que les réactions d'hydrolyse alcaline.

Le terme hydrotrope ou le concept d'hydrotropie a été introduit pour la première fois en 1916 par Neuberg (Neuberg, **1916**). Ces espèces sont des molécules qui possèdent une structure moléculaire de caractère amphiphile : une tête hydrophile (polaire ou chargée), et une queue hydrophobe (chaîne aliphatique ou aromatique) plus courte que celle d'un tensioactif. En raison des propriétés physico-chimiques communes avec les tensioactifs (Srinivas et Balasubramanian, **1998**), les hydrotropes sont également appelés tensioactifs flexibles ou co-tensioactifs (Chevalier, **2002**). Les hydrotropes sont également connus par leur pouvoir solubilisant des espèces hydrophobes beaucoup plus élevé que celui des tensioactifs (Pearson et Smith, **1974**). Saleh (Saleh et El-Khordagui, **1985**) décrit l'hydrotrope comme étant une espèce chimique qui a tendance à modifier d'une manière significative la solubilité d'un produit organique dans une phase aqueuse à partir d'un seuil défini comme la concentration minimale hydrotropique ou CMH. Le terme CMH est analogue à celui de la concentration micellaire critique CMC dans le cas des solutions contenant des tensioactifs (Roque *et al.*, **2001**).

En plus de leur pouvoir solubilisant des espèces hydrophobes, l'espèce hydrotropique a tendance à s'adsorber à l'interface. De telles molécules sont dites « actives » à la surface, parce qu'elles modifient les paramètres liés à la cinétique de transfert de matière (coefficient global de transfert et aire interfaciale) suite à la chute de la tension interfaciale au fur et à mesure de l'avancement de la réaction chimique. L'approche de caractérisation de transfert de matière, basée sur les modèles conventionnels diffusion/convection, a été utilisée dans la quasi-totalité des travaux portant sur les effets des espèces amphiphiles sur les transferts de matière en particulier dans l'extraction liquide-liquide.

Par ailleurs, de telles espèces présentes dans une synthèse chimique, en plus de l'effet sur la cinétique de transfert de matière, sont susceptibles par leurs propriétés d'effets de sel de modifier la constante cinétique chimique suite au changement de la force ionique du milieu (Mabey et Mill, **1978**).

L'évolution de l'ensemble de ces paramètres (constante cinétique chimique, coefficient de transfert de matière, aire interfaciale et solubilité) au cours de la réaction peut modifier la vitesse globale de transformation chimique et par conséquent le comportement thermique du réacteur.

Pour illustrer ce type de réaction produisant un hydrotrope, la réaction d'hydrolyse alcaline d'un ester (benzoate de méthyle) par une base (hydroxyde de potassium) est choisie comme exemple académique. En plus de sa spécificité de produire une espèce hydrotropique (benzoate de potassium), cette réaction produit un alcool (méthanol). Ce dernier peut jouer le rôle d'un cosolvant et sa production au fur et à mesure de l'avancement de la réaction est susceptible de modifier aussi bien la solubilité de l'ester dans la phase aqueuse que la constante diélectrique du milieu (Amis, 1973). Cette dernière propriété donne une information sur les changements de répartition de charges au cours de la réaction et sur la capacité du solvant à interagir à courte distance avec les solutés. Par conséquent, la constante cinétique de la réaction peut effectivement dépendre de la composition du milieu réactionnel.

L'objectif de ce travail est d'estimer les paramètres de cinétiques chimiques (constante cinétique  $k$ ) et ceux de transfert de matière (coefficient global de transfert de matière  $K_L$ , solubilité de l'ester) ainsi que leur type d'évolution au fur et à mesure de l'avancement de la réaction chimique, à partir de l'information énergétique fournie par le réacteur calorimétrique.

Dans ce travail, développé principalement lors de la thèse d'I. Ben Talouba, le bilan de matière utilise une loi de cinétique chimique du second ordre et la quantification de transfert de matière entre phase est traitée à l'aide du modèle de film.

## II.C.2. Modélisation

### 2.a. Hypothèses

La modélisation du comportement thermique d'un milieu réactionnel hétérogène, nécessite non seulement la connaissance du modèle chimique et les paramètres associés (mécanisme, chaleurs de réaction, constantes cinétiques) mais également ceux de transferts de matière entre phases et leurs évolutions au cours de la réaction. De plus, il est nécessaire de localiser la ou les zones réactionnelles. Dans ce travail, la quantification de la cinétique des transferts de matière entre phases est traitée à l'aide du modèle du film. La phase dispersée est constituée du composé organique pur  $A$ . Pour simplifier la modélisation, nous retiendrons les hypothèses suivantes :

- H1. La zone réactionnelle est localisée dans la phase continue.
- H2. Il n'y a pas diffusion d'espèces réactives dans la phase dispersée.
- H3. La transformation chimique est le seul phénomène thermique.

### 2.b. Bilan de matière dans la phase continue

Le bilan de matière réalisé sur l'espèce organique ajoutée  $A$  s'exprime par :

$$\frac{d n_{A,c}}{dt} = \Phi_{A,d \rightarrow c} + V_c \cdot \sum_{i=1}^{NR} \nu_{i,A} \cdot r_i \quad (96)$$

Ou en exprimant la vitesse de réaction en fonction de l'avancement normalisé défini par l'équation (32) page 45 :

$$\frac{d n_{A,c}}{dt} = \Phi_{A,d \rightarrow c} + n_0 \cdot \sum_{i=1}^{NR} \nu_{i,A} \cdot \frac{d \chi_i}{dt} \quad (97)$$

Où  $\Phi_{A,d \rightarrow c} = \frac{d n_{A,d \rightarrow c}}{dt}$  représente le flux molaire de l'espèce  $A$  transférée de la phase dispersée vers la phase continue.

Le nombre de moles de l'espèce  $A$  dans la phase continue à l'instant  $t$  est obtenu par l'intégration de l'équation (97) entre l'instant initial et l'instant  $t$  :

$$n_{A,c}(t) = n_{A,c0} + n_{A,d \rightarrow c} + n_0 \cdot \sum_{i=1}^{NR} \nu_{i,A} \cdot \chi_i \quad (98)$$

Où en introduisant les grandeurs adimensionnelles, similaires à celle de l'équation (38) page 45 :

$$Y_{A,c0} = \frac{n_{A,c(t=0)}}{n_0} \quad (99)$$

$$\aleph_{A,d \rightarrow c} = \frac{n_{A,d \rightarrow c}}{n_0} \quad (100)$$

définies respectivement comme, le nombre de moles de l'espèce  $A$  présente initialement dans la phase continue et celui de l'espèce  $A$  transférée de la phase dispersée vers la phase continue entre l'instant initial et l'instant  $t$ , tous deux rapportés au nombre de moles de référence  $n_0$ . L'équation (98) devient :

$$n_{A,c}(t) = n_0 \cdot \left( Y_{A,c0} + \aleph_{A,d \rightarrow c} + \sum_{i=1}^{NR} \nu_{i,A} \cdot \chi_i \right) \quad (101)$$

Pour les autres espèces présentes dans la phase continue, le bilan de matière reste inchangé par rapport au bilan en milieu homogène des équations (36) et (37) page 45, en simplifiant simplement le terme d'introduction :

$$\frac{d n_{j,c}}{dt} = n_0 \cdot \sum_{i=1}^{NR} \nu_{i,j} \cdot \frac{d \chi_i}{dt} \quad j \neq A \quad (102)$$

$$n_{j,c} = n_0 \cdot \left( Y_{j,c0} + \sum_{i=1}^{NR} \nu_{i,j} \cdot \chi_i \right) \quad j \neq A \quad (103)$$

Enfin, nous pouvons en déduire le volume de la phase continue  $V_c$ . Celui-ci est obtenu suite à la connaissance de la composition de la phase continue à chaque instant et du volume molaire  $v_{m,j}$  de chaque espèce  $j$  mise en jeu. Il est donné par l'équation suivante :

$$V_c = \sum_{j=1}^{NS} v_{m,j} \cdot n_{j,c} \quad (104)$$

Les relations (101) et (103) peuvent être utilisées pour écrire les équations des vitesses (41) page 46 :

$$\frac{d \chi_i}{dt} = \frac{V_c}{n_0} \cdot k_i \cdot \left( \frac{n_0}{V_c} \right)^{\sum_j o_{i,j}} \cdot \prod_{j=1}^{NS} \left( Y_{j,c0} + \mathfrak{N}_{j,d \rightarrow c} + \sum_{i=1}^{NR} v_{i,j} \cdot \chi_i \right)^{o_{i,j}} \quad (105)$$

Où  $\mathfrak{N}_{j,d \rightarrow c}$  est non nul uniquement pour  $j = A$ , et est obtenu après l'intégration du bilan de matière de la phase dispersée.

### 2.c. Bilan de matière dans la phase dispersée

Le nombre de moles de composé organique  $A$  dans la phase dispersée peut être donné par un simple bilan de matière :

$$\frac{d n_{A,d}}{dt} = \frac{d n_{A,mél}}{dt} - \Phi_{A,d \rightarrow c} \quad (106)$$

En utilisant le terme  $Z_{A,mél}$  défini précédemment équation (28) page 44, et en intégrant l'équation précédente entre l'instant initial et l'instant  $t$  nous obtenons :

$$n_{A,d} = n_0 \cdot \left( Z_{A,mél} - \mathfrak{N}_{A,d \rightarrow c} \right) \quad (107)$$

Le volume de la phase dispersée peut donc se déduire de :

$$V_d = n_{A,d} \cdot v_{m,A} = n_0 \cdot \left( Z_{A,mél} - \mathfrak{N}_{A,d \rightarrow c} \right) \cdot v_{m,A} \quad (108)$$

### 2.d. Flux interfacial

Compte tenu de l'hypothèse que la phase dispersée reste pure en composé  $A$  du début à la fin de la réaction et en utilisant le modèle du film, le flux de matière s'exprime en fonction du coefficient partiel de transfert de matière  $k_{A,c}$  et de la force motrice côté phase continue :

$$\Phi_{A,d \rightarrow c} = k_{A,c} \cdot A \cdot \left( C_{A,c}^i - C_{A,c} \right) \quad (109)$$

ou en fonction du coefficient global de transfert de matière  $K_{A,c}$  et de la force motrice globale rapportée à la phase continue :

$$\Phi_{A,d \rightarrow c} = K_{A,c} \cdot A \cdot \left( C_{A,c}^* - C_{A,c} \right) \quad (110)$$

En général, il est difficile de déterminer avec exactitude l'aire interfaciale totale  $A$ . Aussi, il est préférable de définir une aire interfaciale par unité de volume réactionnel  $V_c$ , noté  $a$  :

$$a = \frac{A}{V_c} \quad (111)$$

$A$  étant la seule espèce diffusant, on notera  $K_L$  le coefficient  $K_{A,c}$ . Le flux de l'espèce  $A$  diffusant de la phase dispersée vers la phase continue est alors :

$$\Phi_{A,d \rightarrow c} = K_L \cdot a \cdot V_c \cdot (C_{A,c}^* - C_{A,c}) \quad (112)$$

Ou en fonction de la grandeur sans dimension  $\mathfrak{N}_{A,d \rightarrow c}$  définie dans l'équation (100) :

$$n_0 \cdot \frac{d \mathfrak{N}_{A,d \rightarrow c}}{dt} = K_L \cdot a \cdot V_c \cdot \left( \frac{n_{A,c}^*}{V_c} - \frac{n_{A,c}}{V_c} \right) \quad (113)$$

La concentration à saturation de l'espèce  $A$  dans la phase continue exprimée en  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ , est exprimée en fonction du terme sans dimension  $Y_{A,c}^*$  :

$$C_{A,c}^* = \frac{n_{A,c}^*}{V_c} = \frac{n_0}{V_c} \cdot \frac{n_{A,c}^*}{n_0} = \frac{n_0}{V_c} \cdot Y_{A,c}^* \quad (114)$$

À l'aide de l'équation du bilan de matière dans la phase continue (101), l'équation (113) devient :

$$\frac{d \mathfrak{N}_{A,d \rightarrow c}}{dt} = K_L \cdot a \cdot \left( Y_{A,c}^* - \left( Y_{A,c0} + \mathfrak{N}_{A,d \rightarrow c} + \sum_{i=1}^{NR} \nu_{i,A} \cdot \chi_i \right) \right) \quad (115)$$

## 2.e. Aire interfaciale

L'aire interfaciale  $a$  par unité de volume de la phase continue est liée au diamètre moyen stable de la dispersion. Parmi tous les diamètres moyens, le diamètre moyen  $d_{32}$  de Sauter est le plus utilisé puisqu'il est directement lié à l'aire interfaciale selon l'expression ci-dessous :

$$a = \frac{6 \cdot \varepsilon_d}{d_{32}} \quad (116)$$

Où  $\varepsilon_d$  est la fraction volumique de la phase dispersée définie par la relation :

$$\varepsilon_d = \frac{V_d}{V_d + V_c} \quad (117)$$

Spro (Spro, 1967) a montré que  $d_{32}$  est directement proportionnel au diamètre maximum des gouttelettes, et sous des conditions de turbulence développée ( $Re > 10^4$  dans le réacteur agité) :

$$\frac{d_{32}}{D_a} = \alpha \cdot We^{-0,6} \quad (118)$$

Cette dernière équation a été vérifiée par quelques auteurs (Calabrese *et al.*, 1986), (Chen et Middleman, 1967) pour des dispersions très diluées avec des phases internes peu visqueuses  $\varepsilon_d < 5\%$ . Dans le cas des émulsions concentrées, Cohen (Cohen, 1991) et Coualoglou (Coualoglou et Tavlarides, 1976) ont montré que l'augmentation de la concentration de la phase interne entraîne l'amortissement de la turbulence et la croissance de la taille des gouttes. Desnoyer (Desnoyer *et al.*, 2003) confirme cet effet et suggère la modification de l'équation pour prendre en compte l'influence du pourcentage de la phase dispersée. Cet effet peut être pris en compte par un facteur linéaire  $(1 + \beta \cdot \varepsilon_d)$  :

$$\frac{d_{32}}{D_a} = \alpha \cdot (1 + \beta \cdot \varepsilon_d) \cdot We^{-0,6} \quad (119)$$

Les valeurs de  $\alpha$  et  $\beta$  varient respectivement entre 0,04 et 0,4 pour  $\alpha$  et entre 2 et 10 pour  $\beta$  ((Calderbank, 1958), (Coulaloglou et Tavlarides, 1976), (Desnoyer *et al.*, 2003)).

En combinant l'équation (116) et l'équation (118), nous obtenons l'expression de l'aire interfaciale par unité de volume de la phase continue :

$$a = \frac{6 \cdot \varepsilon_d}{D_a \cdot \alpha \cdot (1 + \beta \cdot \varepsilon_d) \cdot \left( \frac{\rho_c \cdot N^2 \cdot D_a^3}{\gamma} \right)^{-0,6}} \quad (120)$$

où :

- $\rho_c$  : masse volumique de la phase continue /kg·m<sup>-3</sup>
- $N$  : vitesse d'agitation /s<sup>-1</sup>
- $D_a$  : diamètre de l'agitateur /m
- $\gamma$  : tension interfaciale /N·m<sup>-1</sup>

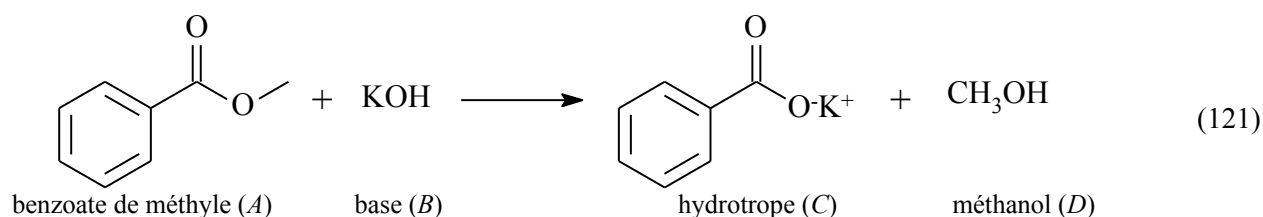
## II.C.3. Application à l'hydrolyse du benzoate de méthyle

### 3.a. Étude expérimentale

Pour pouvoir ouvrir la voie au travail d'estimation des paramètres cinétiques chimiques et de transfert de matière entre phases, nécessaires à la caractérisation de la vitesse globale de transformation chimique, en plus de l'information énergétique (profils de puissance thermique dégagée par le milieu réactionnel), il est indispensable d'identifier et de quantifier séparément les effets des produits sur chacun des deux processus : sur la cinétique chimique indépendamment des transferts de matière, et ensuite sur la cinétique de transfert de matière en l'absence de réaction chimique.

#### 3.a.1. Choix de la réaction

Pour illustrer les réactions se déroulant en milieu hétérogène et produisant un hydrotrophe, l'hydrolyse alcaline d'un ester (benzoate de méthyle) par une base (hydroxyde de potassium) a été choisie dans des conditions de concentrations élevée (de 2 à 4 mol·L<sup>-1</sup>). Dans ces conditions de concentration, la réaction chimique se déroule selon l'équation (121) en milieu hétérogène liquide-liquide où l'ester constitue la phase dispersée et la solution basique la phase continue.



### 3.a.2. Détermination de la zone réactionnelle

Afin de valider les hypothèses faites lors de la modélisation page 69, il faut localiser la ou les zones réactionnelles. Pour cela, la réaction d'hydrolyse du benzoate de méthyle pur par une solution de potasse de concentration  $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  a été réalisée à  $25^\circ\text{C}$  dans une cellule de Lewis en verre. Celle-ci, d'une capacité de 0,6 L, est munie d'une double enveloppe, permettant de maintenir le milieu réactionnel à température constante. La vitesse d'agitation des deux phases par le biais d'une turbine Rushton à six pales, a été fixée à  $60 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$  de telle sorte que la phase organique surnage la solution aqueuse durant tout le déroulement de la réaction (surface d'échange plane).

À l'aide d'une sonde infrarouge (spectroscopie infrarouge RéactIR de Mettler Toledo) introduite dans la phase surnageante (phase organique), nous avons pu suivre l'évolution de la composition de celle-ci. L'illustration 29 montre que le spectre obtenu après deux heures de suivi est similaire à celui du benzoate de méthyle pur, en dehors de petites variations de l'intensité des pics, dues probablement à une légère variation de température lors de l'acquisition des spectres. Cette observation permet de conclure que la phase aqueuse est bien le siège de la réaction chimique et que la phase organique reste pure tout au long du déroulement de la réaction chimique (aucun produit de la réaction ne diffuse dans la phase organique).

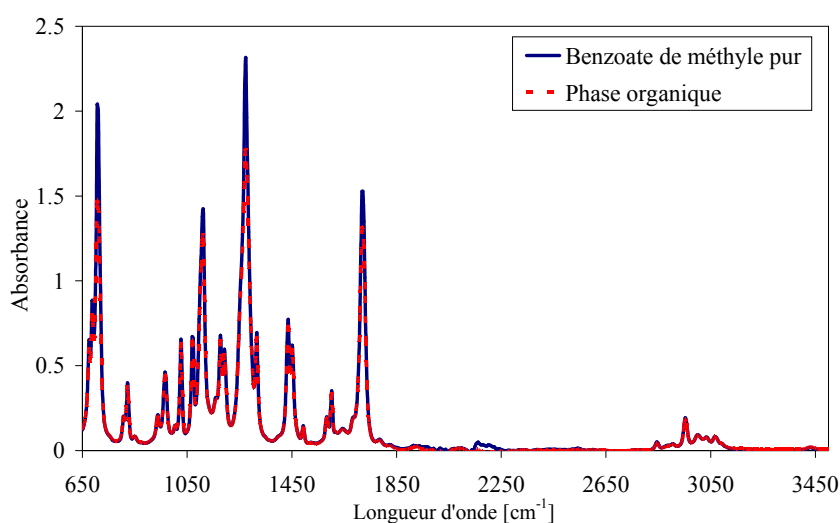


Illustration 29 : Spectres infrarouges du benzoate de méthyle pur et de la phase organique après 2 h de réaction.

### 3.a.3. Influence des produits sur la cinétique chimique

#### 3.a.3.a. Conditions opératoires

Pour mettre en évidence l'influence de chacune des espèces chimiques produites par la réaction (hydrotrope et cosolvant) sur la cinétique chimique, la réaction chimique est réalisée en milieu homogène hydroalcoolique. En se basant sur la théorie électrostatique (Scacchi *et al.*, 1996) et pour une température donnée, la constante cinétique d'une réaction chimique peut dépendre aussi bien de la force ionique du milieu (effets de sel) que de sa constante diélectrique ( $\epsilon_r$ ) (effets de cosolvant).

Pour obtenir des conditions homogènes, il faut augmenter la proportion d'alcool dans le milieu. En mesurant le trouble éventuel de la solution à l'aide d'une sonde de turbidité, il est possible de vérifier les conditions d'homogénéité. L'illustration 30 montre que pour une proportion volumique de 48% en alcool par rapport à l'eau et pour une concentration de potasse de  $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , le milieu peut être considéré homogène lors d'un ajout de  $0,5 \text{ mol}$  d'ester.

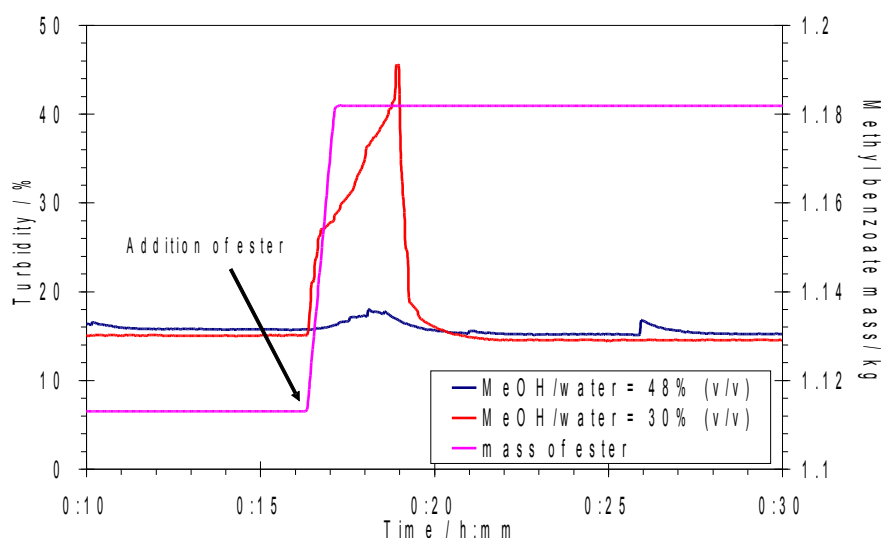


Illustration 30 : Suivi de la turbidité pour déterminer les conditions d'homogénéité.

### 3.a.3.b. Effet de l'hydrotrope (salts effects)

Pour quantifier les effets de la concentration en hydrotrope sur la vitesse globale de transformation, nous avons réalisé deux essais dans les conditions suivantes : pour chaque essai, le réacteur est chargé initialement avec 1L de solution hydroalcoolique (57% v/v eau-méthanol) de concentration de base de  $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  en présence ou pas d'une quantité de sel de benzoate. Les conditions hydrodynamiques et de température sont identiques à celles données en II.C. 3.a.5.b page 86. Ensuite  $0,5 \text{ mol}$  d'ester est ajoutée en 1 min. L'analyse des profils de puissance thermique obtenus (illustration 31) montre que, dans la gamme de quantité d'hydrotrope initialement présent dans la solution ( $0,5 \text{ mol}$ ), l'effet de sel a très peu d'influence sur la vitesse globale de transformation chimique.

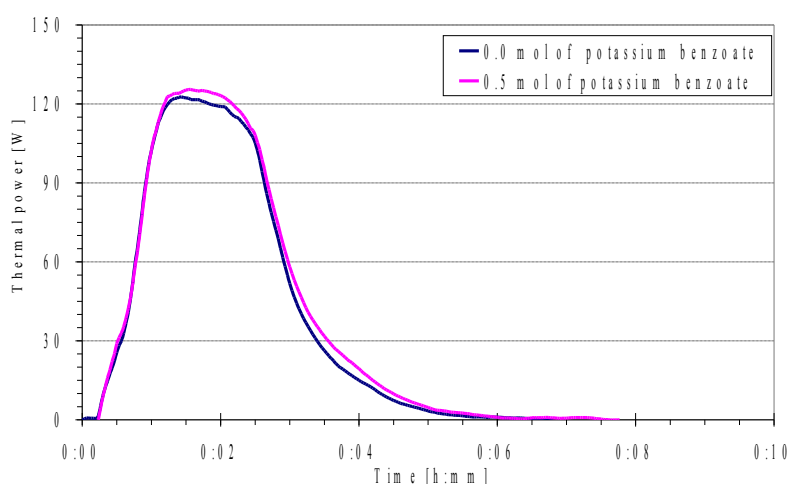


Illustration 31 : Influence de l'hydrotrope dans une solution basique à  $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

### 3.a.3.c. Effet du méthanol

Une série de quatre essais a été réalisée dans les conditions suivantes : le réacteur est rempli d'1 L de solution hydroalcoolique basique à  $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  contenant une quantité de méthanol qui varie d'un essai à un autre indiquée dans l'illustration 32. Le milieu est maintenu sous une agitation de  $500 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$  et une température de  $50^\circ\text{C}$ . Puis  $0,5 \text{ mol}$  d'ester pur est ajoutée en 1 min. L'analyse des profils de puissance thermique obtenus montre que plus la quantité de méthanol présente initialement dans le milieu augmente, plus le temps de réaction augmente. L'action du cosolvant se manifeste par la constante diélectrique ( $\epsilon_r$ ) du milieu. Celle-ci est mesurée au début de la réaction à l'aide d'un analyseur de réseau (Agilent Technologie N5230A PNa-L Network Analyzer, de fréquence de 10 MHz à 20 GHz). Plus cette propriété est élevée, plus le milieu solvate les espèces ioniques et par conséquent favorise la réaction chimique. Néanmoins, dans nos conditions opératoires où la réaction évolue en milieu hétérogène, la quantité maximale de méthanol produite après le dernier ajout ne dépasse pas un rapport volumique méthanol/eau de 7,1%, ce qui représente une variation négligeable de la constante diélectrique.

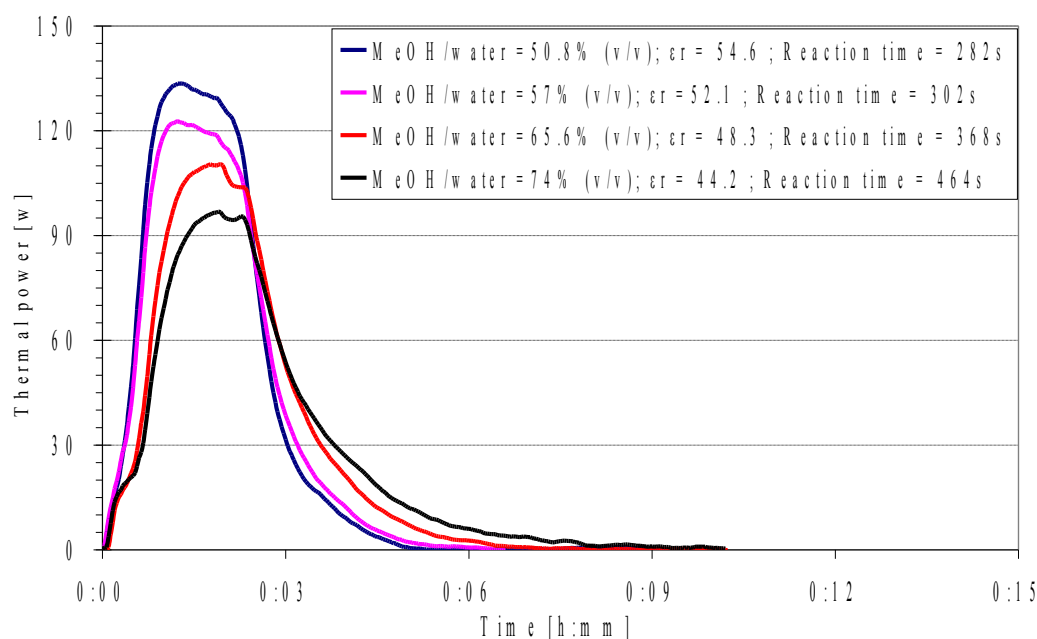


Illustration 32 : Influence du méthanol dans une solution de potasse  $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

### 3.a.4. Influence des produits sur la cinétique de transfert de matière

#### 3.a.4.a. Étude de l'activité interfaciale

La production de sel de benzoate (hydrotrope) au fur et à mesure de l'avancement de la réaction, est seule responsable de l'évolution de la tension interfaciale. Le suivi de cette propriété (tension interfaciale à l'équilibre) en fonction de la concentration en hydrotrope permet non seulement d'estimer, à l'aide de corrélations (équation (120) page 73), l'évolution du diamètre de l'aire interfaciale par unité de volume de la phase dispersée, mais également de vérifier si la concentration minimale hydrotropique (CMH) peut être atteinte dans les conditions de concentration en hydrotrope produit.

#### Mesure de la tension interfaciale : méthode de la goutte pendante

Il existe dans la littérature plusieurs méthodes de mesure de la tension interfaciale. Les méthodes de Wilhelmy et de l'anneau de Du Noüy ne sont pas très appropriées pour des systèmes à faible tension interfaciale, tels que les systèmes à deux phases aqueuses. Nous avons utilisé la méthode qui consiste à analyser la forme d'une goutte d'ester dans la solution aqueuse. L'instrument qui a servi pour l'étude est un tensiomètre à goutte pendante DSA100 de Krüss.

La détermination de l'évolution de la tension interfaciale au fur et à mesure de l'avancement de la réaction chimique nécessite la préparation de solutions aqueuses représentant la composition du milieu pour différents avancements. Les espèces chimiques contenues dans chaque solution sont : KOH, eau, méthanol et benzoate de potassium.

### Tension interfaciale dynamique

L'étude de la tension interfaciale en fonction du temps renseigne sur la cinétique d'adsorption du sel de benzoate et permet de quantifier le temps nécessaire à l'obtention d'une couche à l'équilibre. Elle permet également de vérifier à concentrations élevées en sel de benzoate l'apparition ou pas de phénomène d'oscillation et de distorsion des gouttes. Ce phénomène est connu comme l'effet de Marangoni (Agble et Mendes-Tatsis, 2001).

Les mesures de la tension interfaciale dynamique entre différentes solutions aqueuses simulant un état d'avancement de la réaction chimique contenant initialement une solution de potasse de  $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et l'ester montrent, qu'à forte concentration en benzoate de sodium, l'interface est vite saturée en hydrotrophe (benzoate de potassium) et ne présentent pas d'oscillations (illustration 33). Ces dernières seraient la preuve d'existence des effets de Marangoni (Pimienta *et al.*, 2004) qui peuvent être responsables dans certaines situations de l'augmentation du coefficient de transfert de matière.

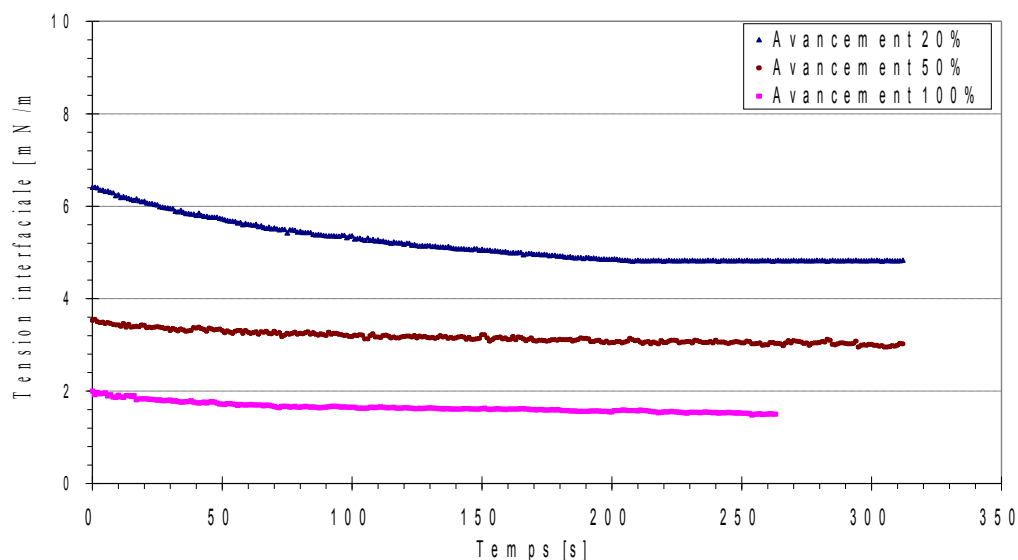


Illustration 33 : Tension interfaciale dynamique ( $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ).

### Tension interfaciale statique

L'illustration 34 représente les évolutions de la tension interfaciale statique en fonction de la concentration en benzoate de potassium obtenues dans le cas de la réaction chimique contenant initialement une solution basique de  $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et de  $4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Quelle que soit la concentration initiale de la solution basique, la tension interfaciale statique diminue lorsque la concentration de sel de benzoate augmente dans le volume de la phase aqueuse. Ce résultat met en évidence l'influence de l'hydrotrophe, qui généralement, en abaissant la tension interfaciale  $\gamma$ , diminue la quantité d'énergie de rupture nécessaire et agit donc sur la distribution de tailles des gouttelettes de la dispersion liquide-liquide en favorisant ainsi le transfert de matière entre phases.

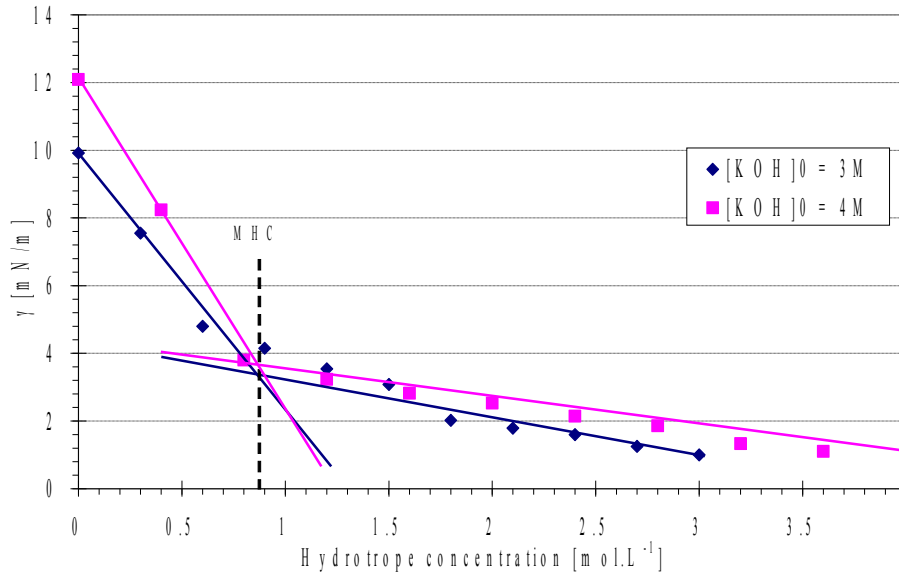


Illustration 34 : Tension interfaciale entre l'ester et la solution aqueuse au cours de l'avancement de la réaction chimique.

L'évolution de la tension interfaciale représentée par l'illustration 34 peut être mise sous la forme :

$$\gamma = \frac{1}{\frac{1}{\gamma_{\text{sans hydrotrope}}} + cst_2 \cdot C_{\text{hydrotrope}}} \quad (122)$$

où  $\gamma_{\text{sans hydrotrope}}$  représente la tension interfaciale statique en absence de l'hydrotrope et  $cst_2$  est un coefficient. Les paramètres de cette fonction sont donnés dans le tableau ci-dessous.

|                              | $\gamma / \text{N}\cdot\text{m}^{-1}$                          |   |
|------------------------------|--|---|
|                              | $\gamma_{\text{sans hydrotrope}} / \text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ | $cst_2 / \text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{N}^{-1}\cdot\text{m}$ |
| KOH (3 mol·L <sup>-1</sup> ) | $0,99\cdot 10^{-2}$  | 178   |
| KOH (4 mol·L <sup>-1</sup> ) | $1,21\cdot 10^{-2}$  | 102   |

Tableau 9 : Paramètres de la corrélation de la tension interfaciale.

La valeur de la CMH de 0,9 mol·L<sup>-1</sup> déterminée sur l'illustration 34, semble *a priori* ne pas dépendre de la concentration initiale en KOH. Elle est du même ordre de grandeur que celle obtenue par Balasubramanian *et al.* (0,65M à 25°C) (Balasubramanian *et al.*, 1989). L'écart noté provient probablement de la différence de température (Macinnis *et al.*, 2000).

### 3.a.4.b. Cinétique de transfert dans un milieu dispersé

#### Protocole expérimental

La solubilité du benzoate de méthyle ( $C_{A,c}^*$ ) et le coefficient volumétrique de transfert de matière ( $K_L\cdot a$ ) ont été déterminés en fonction de la concentration en hydrotrope et en méthanol du milieu réactionnel. Pour simuler les différents états du milieu réactionnel contenant initialement une solution basique de 3 mol·L<sup>-1</sup> et 4 mol·L<sup>-1</sup>, plusieurs solutions aqueuses ont été préparées. Afin

d'éviter la réaction chimique entre le benzoate de méthyle et la base, dans toutes les solutions aqueuses, l'hydroxyde de potassium a été remplacé par un sel inerte de chlorure correspondant (KCl). La quantité de  $K^+$  reste inchangée par rapport à la composition réelle du milieu réactionnel.

Le suivi de la cinétique de transfert de matière a été réalisé dans une cellule cylindrique type « cellule de Lewis » en verre d'une capacité de 0,6 L et équipée d'un agitateur turbine de type Rushton à quatre pales de 3,8 cm de diamètre et d'une double enveloppe dans laquelle circule un thermofluide. Dans chaque essai, un volume de 0,02 L de benzoate de méthyle est mis en contact avec 0,4 L de solution aqueuse de composition donnée.

Afin d'obtenir la même dispersion que celle dans la réaction chimique réalisée dans le réacteur calorimétrique, les conditions hydrodynamique et thermique ont été respectées (mobile et vitesse d'agitation à  $500 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$  et température de  $50^\circ\text{C}$ ). Le suivi de la concentration du benzoate de méthyle dans la phase aqueuse en fonction du temps a été réalisé par spectroscopie UV visible à une longueur d'onde  $\lambda = 275 \text{ nm}$ . Une courbe d'étalonnage a préalablement été établie en milieu aqueux reliant la concentration de l'ester dissous dans la phase aqueuse en fonction de la densité optique.

Avant chaque prise d'échantillon de la phase aqueuse, l'agitation est arrêtée pendant 3 min, le temps nécessaire pour séparer les deux phases. Ce temps d'arrêt n'est pas comptabilisé dans la durée de l'expérience. En effet, la quantité d'ester transférée pendant ce temps d'arrêt est supposée négligeable.

### Solubilité

Les courbes de cinétique de transfert de matière ont permis d'identifier la solubilité de l'ester. L'analyse des courbes donnant la solubilité en fonction de la concentration en hydrotrope (illustration 35 - 2<sup>e</sup> ♦ et 4<sup>e</sup> ▲ courbes) montre que la solubilité de l'ester varie significativement à partir d'une concentration seuil en hydrotrope égale à la concentration minimale hydrotropique de  $0,9 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  (illustration 34, page 79). Cette évolution suit le modèle de Setschenow selon l'expression :

$$\log_{10}\left(\frac{C_{A,c}^*}{C_{0,A,c}^*}\right) = k_S \cdot C_{\text{hydrotrope}} \quad (123)$$

où  $C_{0,A,c}^*$  représente la solubilité en absence d'hydrotrope, et  $k_S$  la constante de Setschenow.

La chute de la constante de Setschenow (tableau 10) peut s'expliquer par l'influence de KCl sur la structure de l'eau (effet de *salting-out*).

| Composition de la phase aqueuse simulant la réaction avec une concentration initiale de sel | $C_{\text{KCl}} = 3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ | $C_{\text{KCl}} = 4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ |
|---|--|--|
| Solubilité sans hydrotrope / $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$                                 | $4,7\cdot 10^{-3}$                                 | $5,7\cdot 10^{-3}$                                 |
| Constante de Setschenow ( $k_S$ ) / $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$                          | 0,413  | 0,351  |

Tableau 10 : Constantes de Setschenov.

Ces valeurs restent comparables à celles recensées dans la littérature. Meyyappan et Nagendra Gandhi obtiennent une constante de Setschenow de  $0,49 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour un système eau/benzoate d'éthyle/benzoate de sodium (de 0 à  $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) (Meyyappan et Nagendra Gandhi, **2004**) et de  $0,38 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour un système eau/benzoate de benzyle/benzoate de sodium (de 0 à  $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) (Meyyappan et Nagendra Gandhi, **2005**).

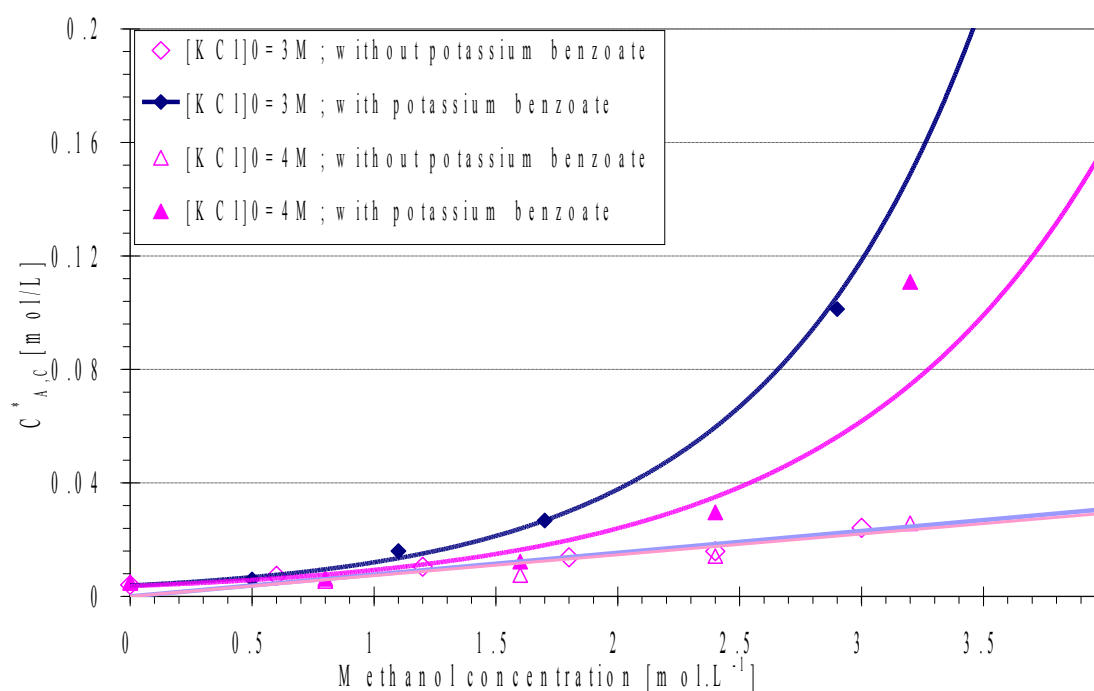


Illustration 35 : Solubilité pour le milieu réactionnel (base substituée par sel).

Pour mesurer l'effet de la concentration en méthanol sur la solubilité de l'ester, nous avons réalisé une série d'expériences dans laquelle la phase organique est mise en contact avec une phase aqueuse dont la composition simule un état du milieu réactionnel, mais en absence de l'hydrotrope. Les deux phases sont maintenues sous agitation dans la cellule de Lewis à une température de  $50^\circ\text{C}$  jusqu'à la saturation de la phase aqueuse en benzoate de méthyle. En superposant les valeurs de la solubilité de l'ester obtenues dans ces différentes solutions aqueuses avec celles obtenues dans les mêmes solutions aqueuses mais en présence de benzoate de sodium (illustration 35 - 1°  $\diamond$  et 3°  $\triangle$  courbes), nous remarquons que l'effet de la concentration de méthanol sur la solubilité reste limité comparativement à celui de la concentration en hydrotrope. Elle évolue linéairement en fonction du cosolvant alors qu'en fonction de la concentration en hydrotrope, elle évolue d'une manière exponentielle.

**Coefficient volumétrique de transfert de matière ( $K_L \cdot a$ )**

**Effet de la concentration en hydrotrope**

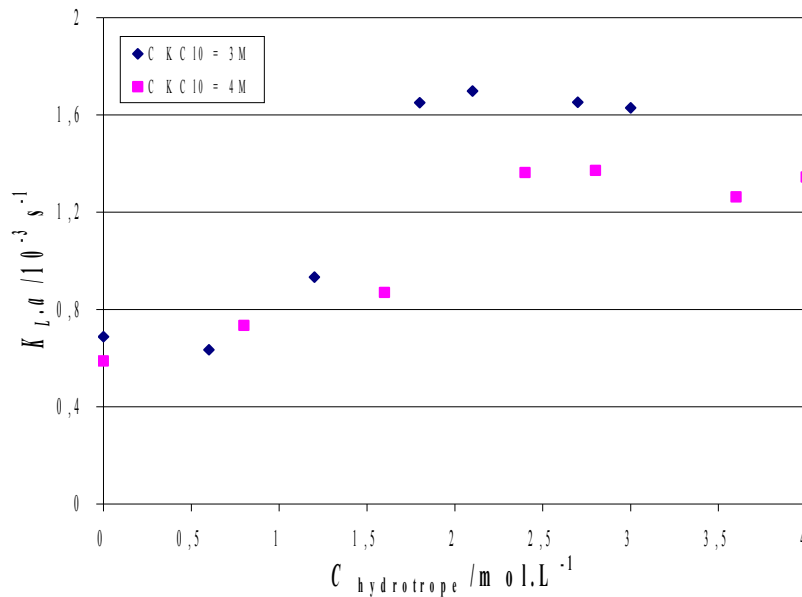
Au cours de ces mêmes expériences (cf. Protocole expérimental page 79), le coefficient volumétrique de transfert de matière pour chaque essai peut être déduit après intégration de l'équation différentielle (124) traduisant le bilan de matière dans la phase continue :

$$\frac{dC_{A,c}}{dt} = K_L \cdot a \cdot (C_{A,c}^* - C_{A,c}) \quad (124)$$

La valeur du coefficient volumétrique de transfert de matière  $K_L \cdot a$  peut être calculée à partir de la pente de la droite :

$$\ln\left(\frac{C_{A,c}^* - C_{A,c}}{C_{A,c}^*}\right) = K_L \cdot a \cdot t \quad (125)$$

L'évolution du coefficient volumétrique en fonction de la concentration en hydrotrope, obtenue dans les conditions de composition identiques, est représentée sur l'illustration 36.



*Illustration 36 : Coefficient volumétrique en fonction de la concentration d'hydrotrope produit par la réaction chimique contenant initialement une solution basique de 3 ou 4 mol·L<sup>-1</sup> à 50°C (base substituée par le sel de chlorure).*

Après une phase croissante, ( $K_L \cdot a$ ) tend vers un palier. La partie croissante également mise en évidence par plusieurs auteurs (Nagendra Gandhi, Dharmendra Kumar, et Sathyamurthy, **1998a**), (Nagendra Gandhi, Dharmendra Kumar, et Sathyamurthy, **1998b**), (Dharmendra Kumar et Nagendra Gandhi, **2000a**), (Dharmendra Kumar et Nagendra Gandhi, **2000b**), (Meyyappan et Nagendra Gandhi, **2004**), (Meyyappan et Nagendra Gandhi, **2005**) et (Chen et Lee, **1999**) ne peut s'expliquer que par une domination de l'accroissement de l'aire interfaciale (du fait de la chute de la

tension interfaciale) sur la chute du coefficient de transfert de matière ( $K_L$ ). Au-delà d'une certaine concentration en hydrotrope, il semble que les deux phénomènes s'auto-compensent.

**Effet de la concentration en méthanol**

Pour quantifier l'influence de la concentration en méthanol sur le coefficient volumétrique de transfert de matière, un seul essai de suivi de cinétique de transfert a été réalisé. La composition de la solution aqueuse simulant un état de 20% d'avancement de la réaction chimique contenant initialement une solution de potasse de  $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  mais en l'absence de méthanol a été choisie. Le suivi de la cinétique a été réalisé dans des conditions opératoires identiques à celles du paragraphe 3.a.4.b, page 79. L'illustration 37 compare cette cinétique à celle obtenue dans la même solution aqueuse mais en présence de méthanol.

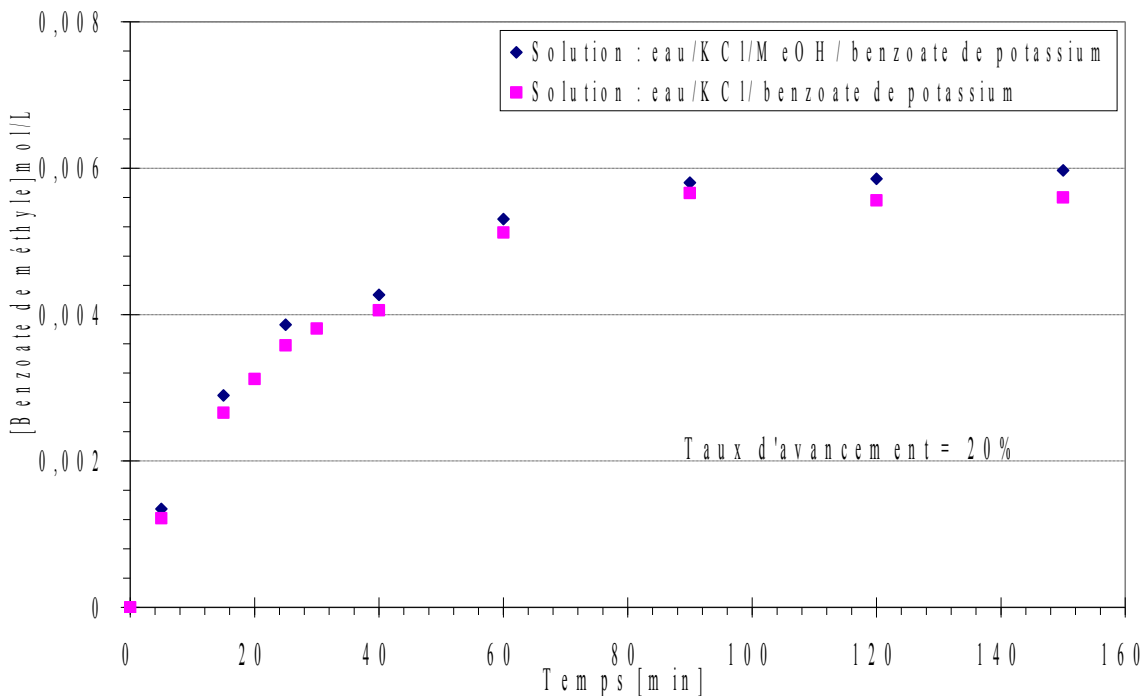


Illustration 37 : Effet du méthanol sur la cinétique de transfert.

L'analyse de ces courbes montre que le coefficient volumétrique de transfert de matière n'est pas affecté par le méthanol, alors que la solubilité de l'ester est légèrement inférieure en son absence. En effet, dans des conditions hydrodynamiques et thermiques données, seule la quantité d'hydrotrope dans la phase aqueuse peut modifier le coefficient volumétrique de transfert de matière.

**3.a.4.c. Cinétique de transfert dans une cellule à aire contrôlée**

Pour quantifier l'influence de la concentration de l'hydrotrope sur le coefficient global de transfert de matière ( $K_L$ ), une série d'expériences de cinétique de transfert de matière a été réalisée dans la même cellule de Lewis (cf. 3.a.4.b page 79) mais à surface d'échange contrôlée (surface d'échange

plane de  $a = 50,26 \text{ cm}^2$ ). Pour éviter l'apparition de vagues au niveau de l'interface ou formation de vortex la vitesse d'agitation maximale trouvée est de  $60 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$ . Le suivi de la cinétique de transfert d'ester dans la phase aqueuse est identique à celui de l'étude de transfert en milieu dispersé, en dehors du temps d'arrêt qui était nécessaire pour cette dernière étude et qui n'est pas nécessaire ici.

Dans chaque essai, un volume de  $0,05 \text{ L}$  de benzoate de méthyle est mis en contact avec  $0,4 \text{ L}$  de solution aqueuse de composition donnée. L'aire interfaciale spécifique ( $a = a' / V_{\text{aqueuse}}$ ) dans ces conditions est de  $1,26 \text{ cm}^{-1}$ . La composition des solutions aqueuses utilisées simule les différents stades d'avancement de la réaction chimique contenant initialement une solution basique (KOH) de  $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Dans chaque solution, cette base est remplacée par une quantité équivalente de KCl. L'évolution du coefficient de transfert de matière est représentée sur l'illustration 38.

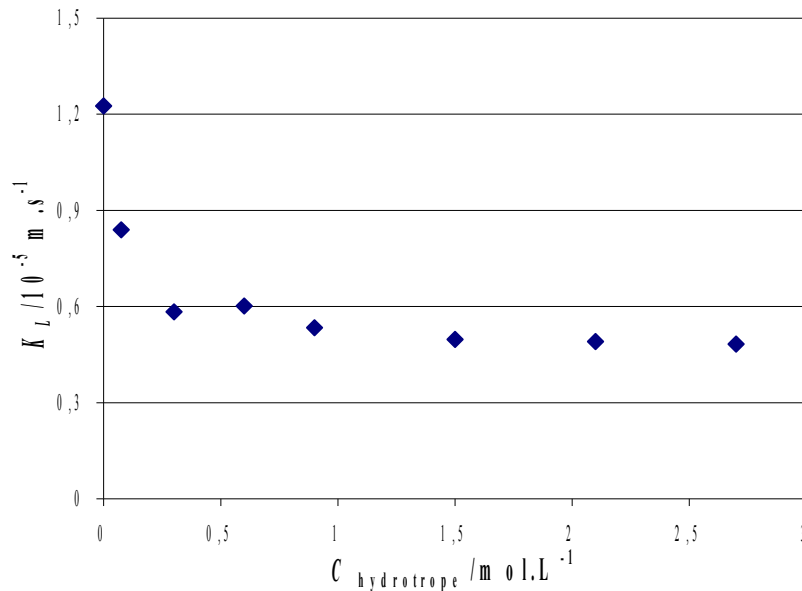


Illustration 38 : Coefficient global de transfert en fonction de la concentration d'hydrotrope produit par la réaction chimique contenant initialement une solution basique de  $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  (KOH substituée par KCl).

Nous remarquons que le coefficient de transfert de matière diminue au fur et à mesure que la concentration en hydrotrope augmente. Une fonction de type hyperbolique est utilisée pour représenter l'évolution du coefficient de transfert de matière ( $K_L$ ) calculé en fonction de la concentration en hydrotrope :

$$K_L = \frac{1}{\frac{1}{K_{0,L}} + cst_1 \cdot C_{\text{hydrotrope}}} \quad (126)$$

Où  $K_{0,L}$  est le coefficient de transfert de matière sans présence d'hydrotrope (avant le démarrage de la réaction),  $cst_1$  est un coefficient et  $C_{\text{hydrotrope}}$  est la concentration en hydrotrope dans la phase aqueuse. Le tableau 11 regroupe les valeurs de  $K_{0,L}$  et  $cst_1$ .

|                              | $K_L / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$     |   |
|------------------------------|--|---|
|                              | $K_{0,L} / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ | $cst_1 / \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}$ |
| KOH (3 mol·L <sup>-1</sup> ) | $4,88\cdot 10^{-6}$                    | $3,75\cdot 10^4$  |

*Tableau 11 : Paramètres de l'initialisation du coefficient.*

Deux explications peuvent être avancées pour interpréter une telle évolution. La première est basée sur la modification de l'hydrodynamique au niveau de l'interface. En effet, depuis longtemps, il a été montré que les espèces amphiphiles adsorbées à l'interface retardent la mobilité de l'interface en entraînant un excès de résistance de transfert de matière (Garner et Skelland, **1956**), (Levich, **1962**), (Jeng *et al.*, **1986**). Pour la seconde, l'accroissement de la résistance de transfert de matière a été attribué au concept des couches barrières physico-chimiques (Boye-Christensen et Terjesen, **1958**), (Lindland et Terjesen, **1956**). Dans ce concept de la barrière-obstruction, les molécules des amphiphiles adsorbées à l'interface s'accumulent pour former une monocouche condensée. Ainsi, la surface libre à l'interface pour le transfert de soluté devient faible. Quand le soluté transféré essaie de franchir la monocouche, des interactions entre le soluté et les molécules amphiphiles adsorbées apparaissent et entraînent une résistance supplémentaire au transfert de matière.

### 3.a.5. Étude calorimétrique en milieu hétérogène

#### 3.a.5.a. Chaleur de mélangeage

Pour évaluer la contribution de l'effet thermique lié au phénomène de mélangeage de l'équation (43) page 46, des expériences ont été réalisées en l'absence de réaction chimique. Pour éviter la réaction chimique, la base a été substituée en concentration molaire égale par KCl. Pour solubiliser le maximum de benzoate de méthyle dans ces milieux en un minimum de temps et obtenir un profil de puissance thermique exploitable, la composition de ces milieux (avant l'ajout d'une mole de benzoate de méthyle) est choisie de façon qu'ils contiennent une quantité suffisante de sel de benzoate (effet de l'hydrotrope sur la solubilité).

Il faut noter, en plus de la quantité importante d'hydrotrope présent dans le milieu, les conditions hydrodynamiques (régime turbulent  $Re > 3\cdot 10^4$ ) et de température du milieu réactionnel sont choisies de telle façon que les transferts de matière entre phases sont favorisés. Les profils de puissance thermique absorbée par le phénomène de mélangeage sont représentés dans l'illustration 39.

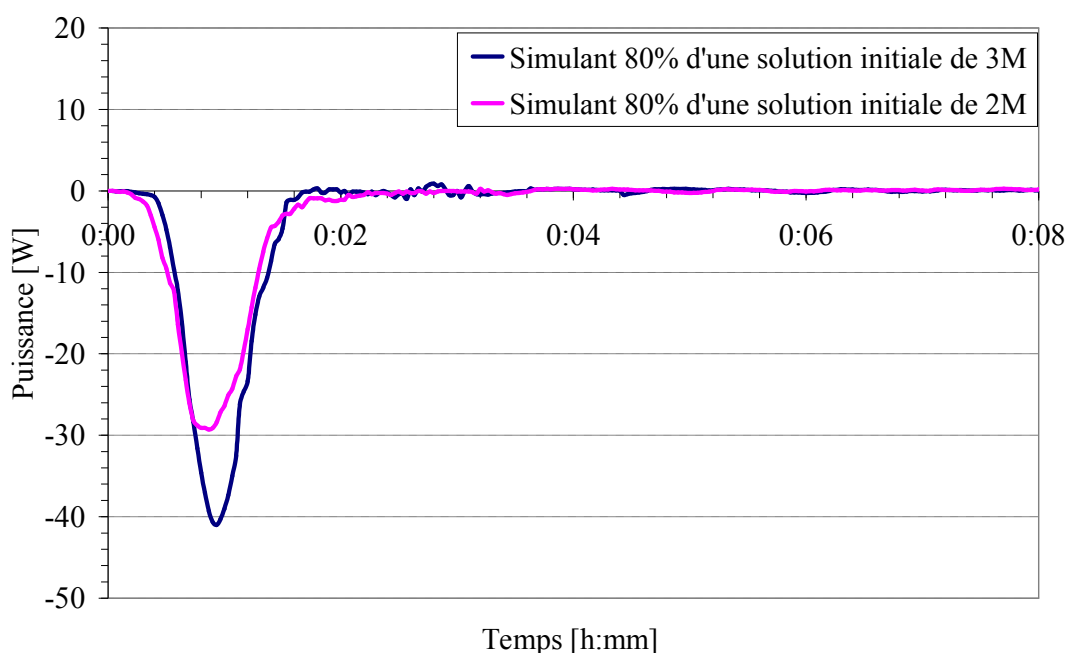


Illustration 39 : Mesure de la chaleur de mélange dans la solution de KCl.

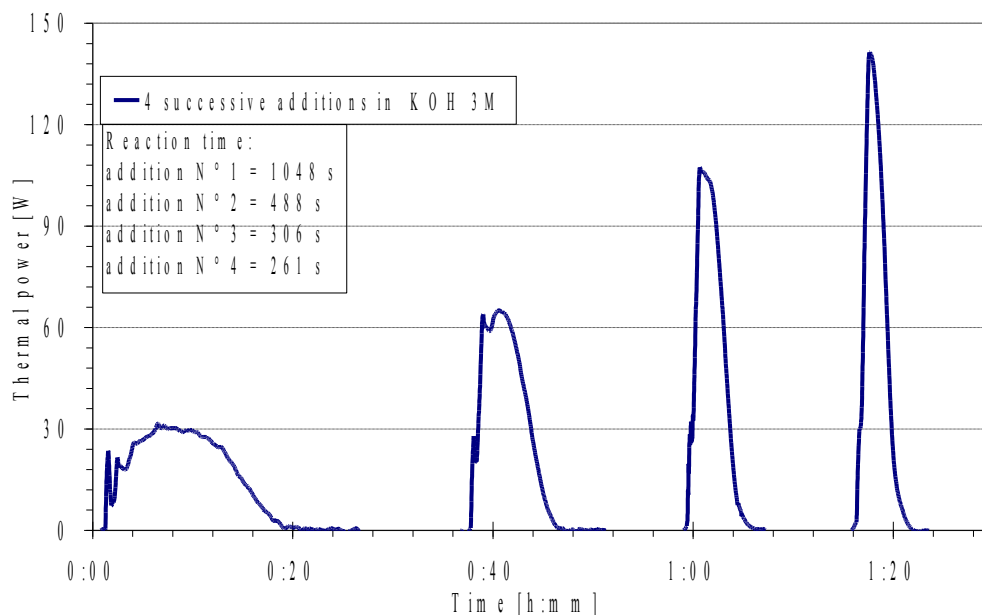
Ce phénomène est endothermique. Les valeurs d'enthalpie de mélange sont inférieures à  $2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . L'analyse des profils de puissance thermique montre que le processus de mélangeage des réactifs est limité aux deux premières minutes après le début de l'expérience.

Compte tenu de la faible valeur de l'enthalpie de mélange des réactifs devant celle du phénomène thermique global ( $42 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), le phénomène de mélangeage ne sera pas pris en compte dans la suite de l'étude.

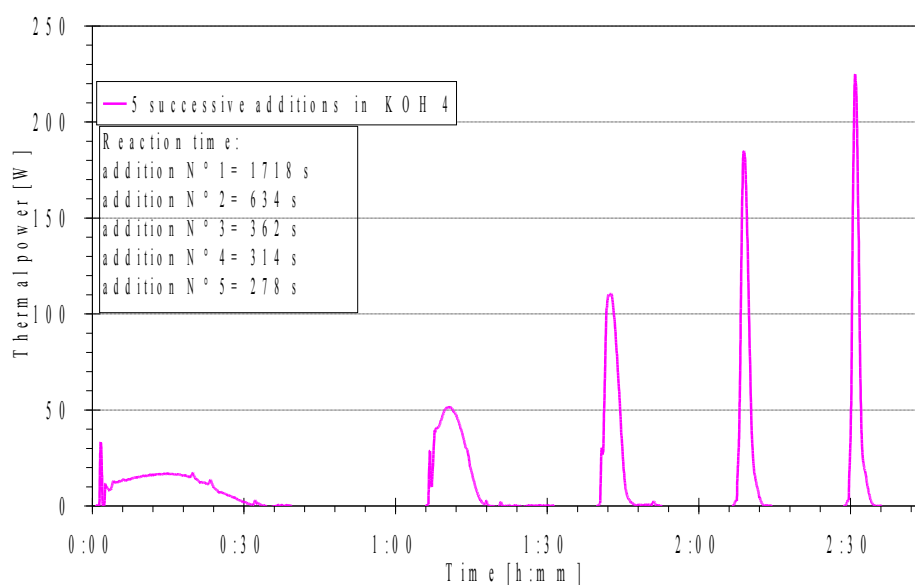
### 3.a.5.b. Étude calorimétrique par ajouts successifs

L'objectif de cette étude est de quantifier l'effet global engendré par les produits sur la vitesse de transformation chimique au fur et à mesure de l'avancement de la réaction chimique. Cette quantification se fait à travers la mesure du temps nécessaire pour la consommation du benzoate de méthyle ajouté : temps compris entre le début de l'ajout et le retour du signal de puissance à la ligne de base. Pour cela, nous avons réalisé une série d'expériences dans les conditions suivantes : le réacteur est chargé initialement avec 1 L de solution de potasse caustique à  $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et le milieu est maintenu à  $50^\circ\text{C}$  à une vitesse d'agitation de  $500 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$  durant tout le déroulement de la réaction. La vitesse d'agitation a été choisie de façon à obtenir une bonne dispersion liquide-liquide et éviter la formation d'une couche surnageante de l'ester (masse volumique de  $1094 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ , voisine de celle des solutions basiques utilisées). Puis quatre ajouts successifs d'une demi mole de benzoate de méthyle pur sont effectués. L'ajout d'ester se fait au débit le plus élevé possible de façon à maximiser l'accumulation de réactif dans le milieu réactionnel. Le réactif ajouté est préalablement chauffé jusqu'à  $50^\circ\text{C}$  pour limiter les perturbations liées aux différences de température, même si cette différence est prise en compte dans le bilan au travers de l'équation (3) page 25.

Avant chaque nouvel ajout, nous nous assurons que l'ajout précédent a totalement réagi. Nous avons renouvelé cet essai dans les mêmes conditions opératoires pour une concentration de  $4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Les illustrations 40 et 41 représentent les différents profils de puissance thermique obtenus.



*Illustration 40 : Ajouts successifs dans une solution basique  $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .*



*Illustration 41 : Ajouts successifs dans une solution basique  $4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .*

Par le biais du temps de la réaction relevé pour chaque ajout, nous notons un phénomène d'auto accélération. Le même phénomène a été observé par Chen (Chen et Micheau, **2002**) lors de l'étude de l'hydrolyse alcaline du benzoate d'éthyle en milieu hétérogène.

Ce phénomène est contraire au comportement observé pour les réactions classiques en milieu homogène où la vitesse diminue avec la concentration des réactifs, en particulier pour les réactions dont les vitesses sont du 1<sup>er</sup> et du 2<sup>e</sup> ordre.

Un tel comportement thermique du milieu réactionnel ne peut être expliqué que par une modification de la cinétique chimique (effet de sel et de cosolvant) et de celle de transfert de matière (effet d'hydrotrope sur la solubilité et sur le coefficient volumétrique de transfert de matière) au fur et à mesure de l'avancement de la réaction.

### 3.b. Modélisation

#### 3.b.1. Hypothèses

Par rapport aux hypothèses émises précédemment (pages 42 et 69), il convient d'ajouter cette hypothèse supplémentaire pour cette étude :

H4. Le milieu réactionnel est considéré isotherme.

#### 3.b.2. Bilan d'énergie

Le bilan d'énergie de l'équation (45) page 46 se simplifie selon l'équation :

$$q_R^{exp} = -n_0 \cdot \frac{d\chi}{dt} \cdot \Delta H_R \quad (127)$$

#### 3.b.3. Bilan de matière

Le calcul de l'avancement de la réaction chimique  $\chi$  exige la connaissance des concentrations instantanées de benzoate de méthyle et de l'hydroxyde de potassium, présents dans la phase continue. Les concentrations sont obtenues en établissant un bilan de matière dans les deux phases (continue et dispersée).

##### 3.b.3.a. Bilan de matière dans la phase continue

Pour la cinétique chimique, l'équation (105) de la page 71, se simplifie en :

$$\frac{d\chi}{dt} = k \cdot \frac{n_0}{V_c} \cdot (\mathfrak{N}_{A,d \rightarrow c} - \chi) \cdot (Y_{B,c0} - \chi) \quad (128)$$

Pour la cinétique de transfert de matière, l'équation (115) de la page 72, se simplifie en :

$$\frac{d\mathfrak{N}_{A,d \rightarrow c}}{dt} = K_L \cdot a \cdot \left( Y_{A,c}^* - (\mathfrak{N}_{A,d \rightarrow c} - \chi) \right) \quad (129)$$

##### 3.b.3.b. Bilan de matière dans la phase dispersée

Le bilan de matière reste identique à celui donné page 71.

Dans ce travail, le calcul de l'aire interfaciale utilise une corrélation du même type que celle de Sprow (Sprow, 1967). En effet,  $Re$  dans le milieu réactionnel est supérieur à  $10^4$  et la fraction de la phase dispersée ( $\varepsilon_d$ ) reste inférieure à 5% d'un ajout à un autre ( $\beta = 0$ ). Lors de l'étape d'estimation

des valeurs des paramètres du modèle, il n'est pas possible d'évaluer simultanément la valeur de  $K_L$  et la valeur de  $\alpha$ . C'est pourquoi cette dernière est arbitrairement fixée à 0,1 au cours des estimations des paramètres.

$$a = \frac{6 \cdot \varepsilon_d}{D_a \cdot 0,1 \cdot \left( \frac{\rho_c \cdot N^2 \cdot D_a^3}{\gamma} \right)^{-0,6}} \quad (130)$$

### 3.c. Estimation des paramètres

#### 3.c.1. Résolution mathématique

La construction du profil de puissance à l'aide de l'équation (127) nécessite l'intégration des équations différentielles (128) et (129). Le système d'équations dépend du paramètre énergétique  $\Delta H_R$ , de la constante cinétique chimique  $k$  et de paramètres de la cinétique de transfert de matière, tels que la conductance globale  $K_L$ , l'aire interfaciale  $a$ , et de la concentration à l'équilibre du benzoate de méthyle dans le milieu réactionnel  $Y_{A,c}^*$ .

L'enthalpie de réaction  $\Delta H_R$  est déterminée expérimentalement à partir de l'intégration des profils de puissance. L'aire interfaciale  $a$  se déduit de l'équation (130). La constante cinétique chimique  $k$ , et les évolutions de la conductance globale de transfert de matière  $K_L$  et de la concentration à l'équilibre  $Y_{A,c}^*$  au fur et à mesure de l'avancement de la réaction, ont été estimées à l'aide des profils de puissance thermique. À partir des équations des bilans de matière et d'énergie dans les différentes phases, le profil de puissance peut être calculé, en utilisant des valeurs d'initialisation de  $k$  et des deux fonctions exprimant les évolutions de  $K_L$  et  $Y_{A,c}^*$ .

#### 3.c.2. Initialisation des paramètres

Le grand nombre de paramètres à estimer nécessite la connaissance de leur ordre de grandeur avant de commencer l'estimation de leur valeur de manière plus précise. Les expériences en l'absence de réaction chimique portant sur l'influence de la concentration en hydrotrope sur les paramètres liés à la cinétique de transfert de matière ont permis, d'une part d'obtenir un ordre de grandeurs de ces paramètres et d'autre part d'identifier leur type d'évolution en fonction de la concentration de ces produits (équations (126), page 84 et (123), page 80). Ces corrélations sont utilisées pour initialiser ces mêmes paramètres en présence de la réaction chimique.

Quant à l'initialisation de la constante cinétique chimique dans les conditions biphasiques, elle utilise les résultats de l'estimation de cette même constante en milieu hydroalcoolique homogène. La méthode d'estimation de la constante en milieu hydroalcoolique homogène utilisée ici est identique à celle décrite ci-dessus et les profils de puissance thermique utilisés pour l'estimation sont ceux représentés par l'illustration 32, page 77. Ceux-ci sont comparés à ceux calculés à l'aide de l'équation (45) page 46. Un exemple de profils simulé et expérimental est présenté sur l'illustration 42.

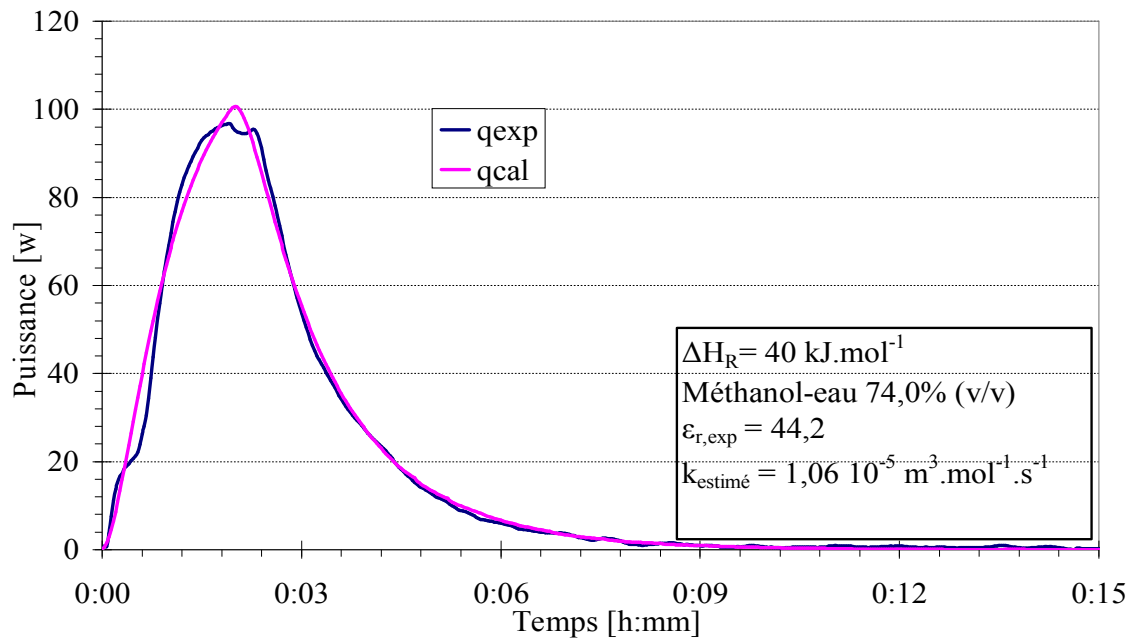


Illustration 42 : Profil de puissance dégagée en milieu homogène hydroalcoolique (méthanol-eau 74,0%).

L'évolution de la constante cinétique chimique estimée en milieu homogène en fonction de la constante diélectrique du milieu est donnée par l'illustration 43.

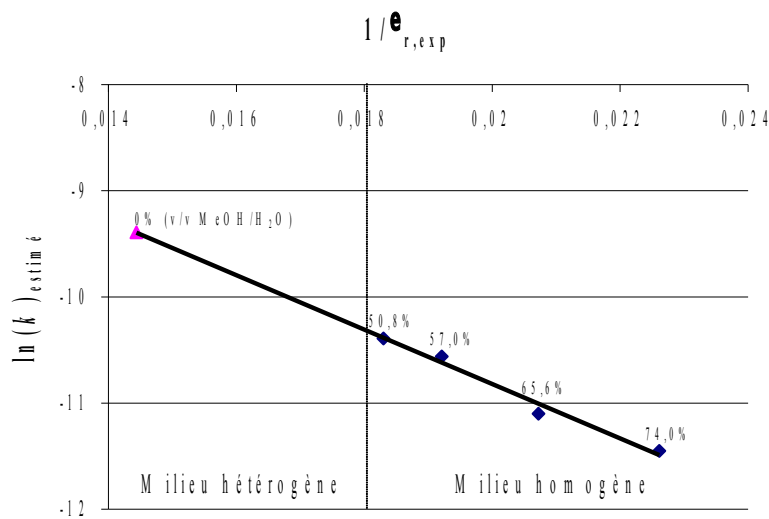


Illustration 43 : Constante cinétique estimée en milieu homogène hydroalcoolique en fonction de la constante diélectrique expérimentale du milieu initial à 50°C.

L'extrapolation de cette courbe au voisinage des proportions méthanol/eau produites par la réaction dans les conditions biphasiques, permet de noter que la constante cinétique chimique est peu influencée par la production de méthanol. La valeur de la constante cinétique ( $k = 8 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) déduite de la courbe et correspondant au début de la réaction chimique dans les conditions hétérogènes, est choisie comme valeur initiale dans l'étape d'estimation de la cinétique chimique sous les conditions biphasiques.

### 3.c.3. Paramètres estimés et profils thermiques simulés

Les profils de puissance thermique dégagée par le milieu biphasique avec ajouts successifs ont été utilisés pour l'estimation des paramètres (illustrations 40 et 41, page 87). L'ensemble des coefficients des corrélations donnant les évolutions du coefficient de transfert de matière et de la solubilité de l'ester est regroupé dans le tableau 12. Les profils simulés sont représentés sur les illustrations 44 et 45.

|                              | $C_{A,c}^* / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$      |   | $K_L / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$        |   | $k$<br>$\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ |
|------------------------------|---|---|---|---|---|
|                              | $C_{0,A,c}^*$<br>$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ | $k_S$<br>$\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$ | $K_{0,L}$<br>$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ | $cs t_1$<br>$\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}$ |   |
| KOH (3 mol·L <sup>-1</sup> ) | $6,44\cdot 10^{-3}$                             | 0,75                                    | $9,05\cdot 10^{-5}$                       | $1,30\cdot 10^4$  | $5,59\cdot 10^{-5}$                                       |
| KOH (4 mol·L <sup>-1</sup> ) | $3,36\cdot 10^{-3}$                             | 0,69                                    | $5,92\cdot 10^{-5}$                       | $1,36\cdot 10^4$  | $5,45\cdot 10^{-5}$                                       |

Tableau 12 : Paramètres estimés.

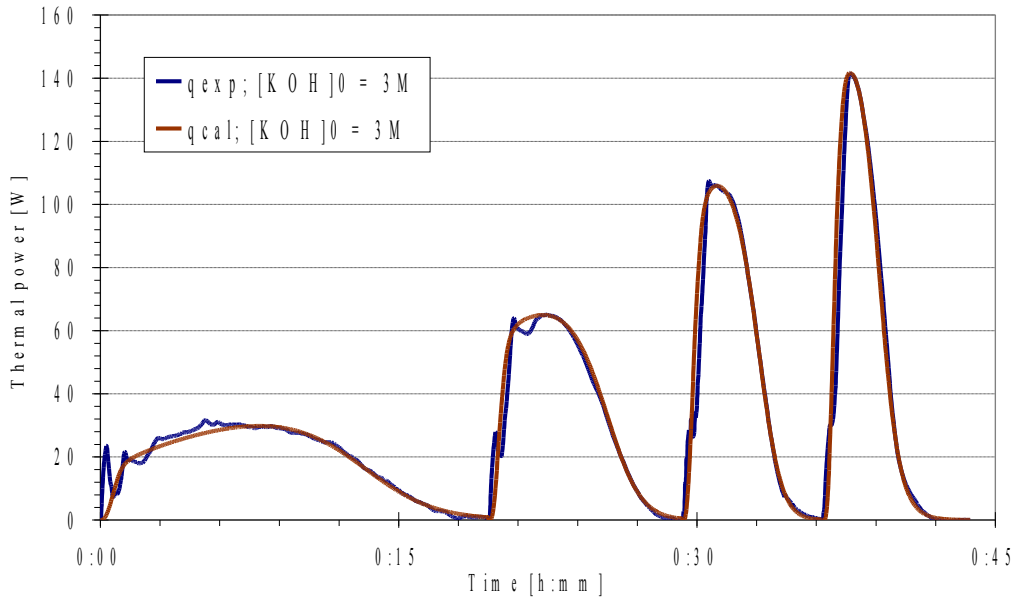


Illustration 44 : Profil de puissance dégagée en milieu hétérogène lors d'ajouts successifs dans une solution basique de 3 mol·L<sup>-1</sup>.

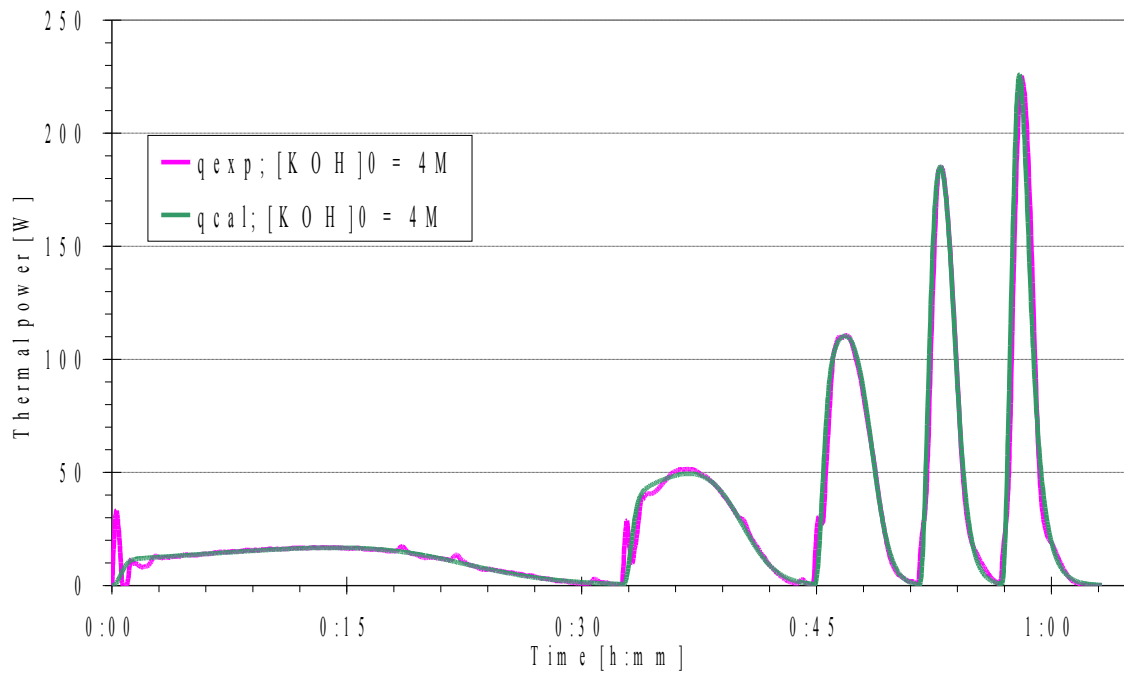


Illustration 45 : Profil de puissance dégagée en milieu hétérogène lors d'ajouts successifs dans une solution basique de  $4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

En utilisant les paramètres estimés, nous pouvons également reconstruire d'une manière fiable le profil de puissance thermique obtenu avec un seul ajout de 1,5 mol de benzoate de méthyle réalisé en 1 minute comme le montre l'illustration 46.

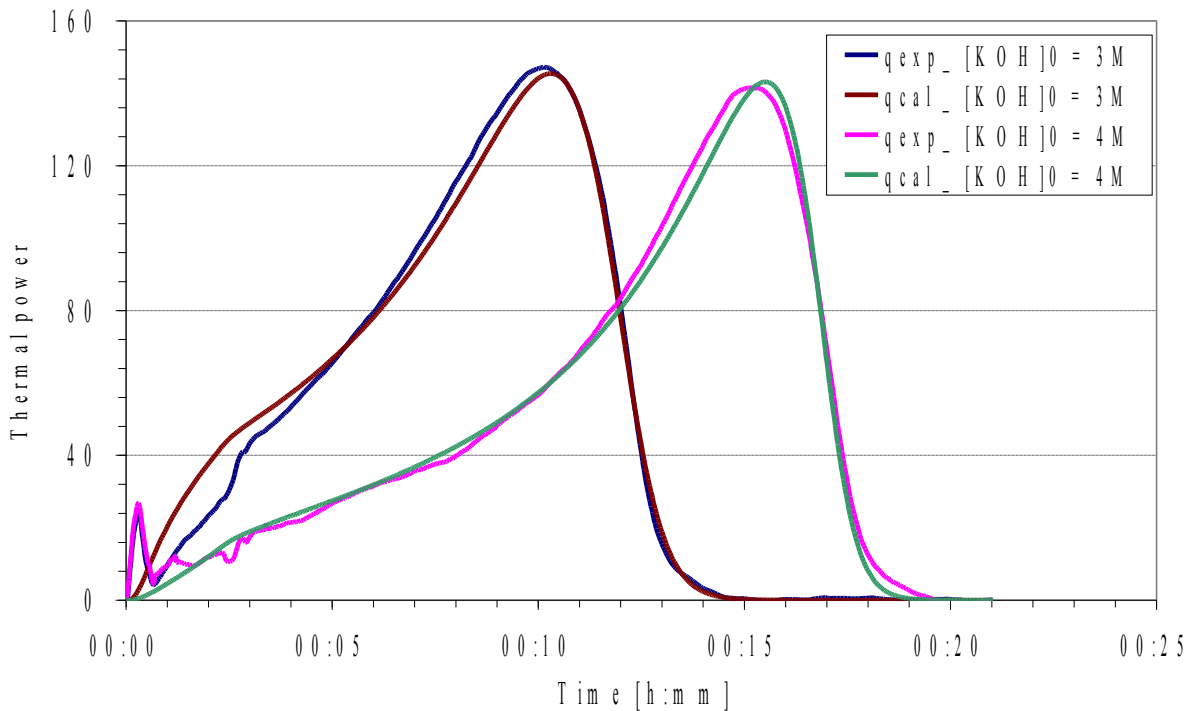


Illustration 46 : Profil de puissance dégagée en milieu hétérogène (solution de KOH à  $50^\circ\text{C}$  ; 1 ajout de 1,5 mole benzoate de méthyle).

## **II.C.4. Conclusion**

Cette étude expérimentale examine une classe de réactions se déroulant en milieu hétérogène liquide-liquide produisant un hydrotrope et un cosolvant. L'étude calorimétrique a montré que le comportement thermique du milieu réactionnel est du type auto-accélééré. Deux études expérimentales sur les effets des produits de la réaction ont été menées respectivement sur la cinétique chimique en milieu homogène hydroalcoolique et sur celle de transfert de matière en absence de la réaction chimique. Nous avons montré que l'étape responsable de ce comportement thermique correspond principalement à la modification des paramètres liés à la cinétique de transfert de matière par la production du benzoate de potassium. Par le biais de son caractère amphiphile, il modifie aussi bien le coefficient de transfert de matière et l'aire interfaciale, que la solubilité de l'ester à partir d'une concentration seuil égale à la concentration minimale hydrotropique ( $\approx 0,9 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Deux fonctions donnant les évolutions du coefficient de transfert de matière et de la solubilité de l'ester dans la phase aqueuse en fonction de la concentration en hydrotrope ont été proposées. La première montre que le coefficient de transfert chute au fur et à mesure de l'avancement de la réaction chimique pour tendre vers un palier. La seconde montre que la solubilité suit une loi du type Setschenow.

## III. Caractérisation de réactions de décomposition

### III.A. Introduction

Le second volet de l'analyse des risques liés à la synthèse chimique, concerne l'étude de la stabilité des réactifs ou des milieux réactionnels, ainsi que la détermination des temps d'emballlement. Les temps d'emballlement sont calculés à partir des cinétiques des réactions enclenchées par l'élévation de température résultant d'une déviation du procédé.

L'emballlement thermique d'un réacteur chimique n'est que rarement directement provoqué par les réactions de synthèse. Cependant, les réactions de synthèse peuvent être suffisamment énergétiques et, en cas de perte du contrôle thermique d'un milieu réactionnel, peuvent entraîner le déclenchement de réactions secondaires fortement exothermiques. Celles-ci contribuent, elles aussi, à l'élévation de la température, ce qui peut éventuellement conduire à des changements d'état du milieu ou à la décomposition totale des molécules constituant celui-ci. Ces phénomènes peuvent être accompagnés d'une augmentation de pression dans le réacteur conduisant à son explosion.

L'étude de l'emballlement thermique sous-entend la connaissance des réactions secondaires et de décomposition et de leurs cinétiques (chaleur de décomposition et constantes cinétiques).

L'emballlement thermique peut être traité en deux étapes :

- étude des réactions secondaires à pression opératoire ;
- étude des réactions de décomposition dans des conditions dégradées et éventuellement de surpression.

Ainsi, le suivi de telles réactions s'avère pratiquement impossible dans des réacteurs calorimétriques tels que ceux utilisés précédemment en raison de l'énergie dégagée lors de leur mise en œuvre, et du risque d'élévation brutale de la pression. Le suivi du bilan thermique peut alors se faire dans des microcalorimètres, suivant différentes technologies : calorimétrie différentielle à balayage (DSC), analyse thermogravimétrique (TGA), calorimétrie adiabatique (ARC). Leur principal inconvénient réside dans l'absence d'un système d'agitation du fait du faible volume étudié. Cependant ces études sont indispensables à l'appréciation des risques procédés.

Les études menées dans le réacteur calorimétrique ont permis de mettre au point une méthode d'estimation des paramètres cinétiques et énergétiques à partir du signal de puissance mesuré. Nous avons étendu cette méthode pour la caractérisation de réactions de décomposition. L'information énergétique est alors fournie par des microcalorimètres, de type DSC ou Calvet.

### III.B. Méthodologie

Pour la caractérisation des réactions de décomposition, il y a lieu de comprendre les mécanismes primaires se produisant à la température où s'enclenchent les réactions de décomposition en identifiant les espèces formées, puis de modéliser le début du phénomène pour l'éviter ou l'arrêter.

***L'objectif n'est pas de caractériser l'emballement thermique lui-même, car il est alors trop tard pour agir mais de caractériser les phénomènes préliminaires amenant à cet emballement.***

Les méthodes permettant d'accéder aux paramètres cinétiques des phénomènes de décompositions peuvent être séparées en deux catégories selon qu'elles modélisent la décomposition en un ou plusieurs phénomènes.

Pour la première catégorie, les méthodes font l'hypothèse d'une seule réaction globale du type :



dont la loi de vitesse est de la forme :

$$r = k \cdot C_A^n \quad (132)$$

où la constante de vitesse suit une loi d'Arrhénius. Cette équation peut ainsi se réécrire en utilisant le taux de conversion  $X_A$  :

$$r = k_\infty \cdot \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \cdot C_{A0}^n \cdot (1 - X_A)^n \quad (133)$$

L'énergie d'activation et le facteur pré-exponentiel d'Arrhénius peuvent être déterminés à partir de mesure en mode isotherme ou en rampe de température (mode dynamique).

La seconde catégorie de méthodes utilise des expériences en mode dynamique et des bibliothèques de modèles incluant plusieurs réactions successives ou compétitives ainsi que des réactions autocatalytiques. Le choix du modèle donnant la meilleure adéquation avec les résultats expérimentaux est cependant parfois délicat.

À noter que même si les équations sont proches de celles écrites pour l'étude des réactions de synthèse, les mesures microcalorimétriques s'effectuant dans des creusets fermés, où des changements d'état peuvent avoir lieu, il est préférable de raisonner non plus sur le volume réactionnel, mais par rapport à la masse initiale chargée dans le creuset  $m_0$ . La vitesse s'exprime alors en  $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$  et les concentrations en  $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

Pour notre part, nous proposons d'appliquer à l'étude des réactions de décompositions une méthode similaire à celle que nous avons présentée pour l'étude des réactions de synthèse, c'est-à-dire prendre en compte dans la modélisation à la fois les phénomènes physiques et les transformations chimiques.

Nous avons appliqué cette méthode à la caractérisation de la décomposition de trois espèces différentes : dans un premier temps la décomposition de l'AIBN [ACTI1] (Fournier, Balland *et al.*, 1998), amorceur de polymérisation, dont un mécanisme réactionnel était proposé dans la littérature ; puis nous avons étudié la décomposition d'une famille de molécules, des hydrazones, en prenant comme hypothèse que les schémas stœchiométriques seraient similaires et en identifiant des produits de décomposition ; enfin en étudiant la décomposition de deux peroxydes organiques,

amorceurs de polymérisation, qui suivent deux mécanismes très différents : un d'ordre  $n$  et l'autre auto-catalytique [ACL10] (Ben Talouba, Balland, Mouhab, et Abdelghani-Idrissi, 2011a).

### III.C. Décomposition de l'AIBN

L'azo bis isobutyronitrile, ou AIBN, est très utilisé comme amorceur dans les réactions de polymérisation radicalaire.

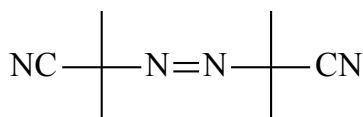


Illustration 47 : Structure de l'AIBN.

Les essais sont effectués sur une DSC12 Mettler 12 E en utilisant des creusets inox contenant de 7 à 10 mg d'AIBN pur. Les mesures sont effectuées en mode isotherme à 95, 96, 97, 98 et 99 °C. Les thermogrammes obtenus sont présentés dans l'illustration 48.

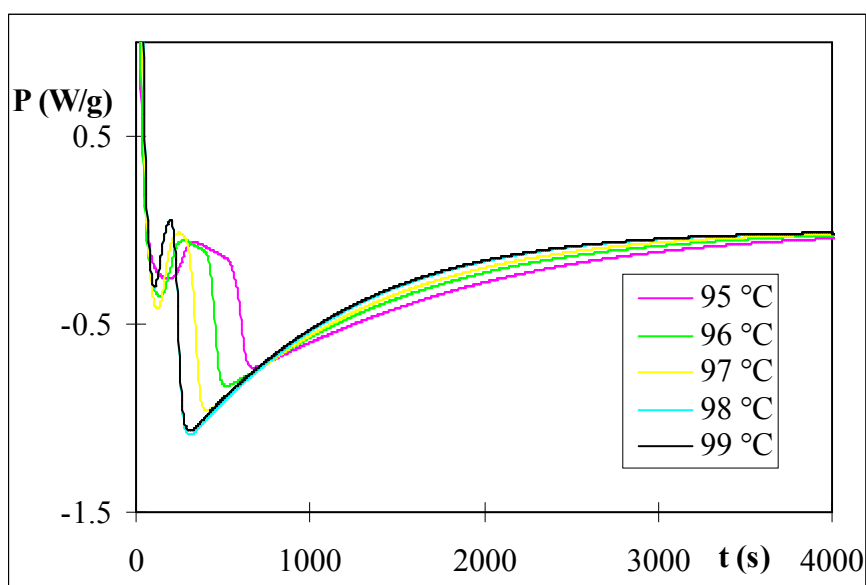


Illustration 48: Thermogrammes de décomposition de l'AIBN en mode isotherme (exothermie vers le bas).

L'allure générale montre que plusieurs phénomènes se produisent au cours de la décomposition. Il est facile de prévoir que l'un des premiers phénomènes observé est la fusion qui est pratiquement toujours endothermique. Pour expliquer les autres phénomènes, nous avons retenu un mécanisme de décomposition proposé par Bessière (Bessière *et al.*, 1994), montrant que les radicaux formés pouvaient se recombiner. Le modèle comporte 5 phénomènes :

➤ la décomposition de l'AIBN solide en 2 radicaux :



$$r_1 = k_1 \cdot C_{A,sol} \quad (135)$$

➤ la fusion :



➤ la décomposition de l'AIBN liquide en 2 radicaux :



$$r_2 = k_2 \cdot C_{A,liq} \quad (138)$$

➤ une recombinaison équilibrée :



$$r_3 = k_3 \cdot C_{P_2}^2 - k_3' \cdot C_{P_3} \quad (140)$$

➤ une réaction de dismutation de ces radicaux :



$$r_4 = k_4 \cdot C_{P_2}^2 \quad (142)$$

Nous avons fait l'hypothèse que ces phénomènes suivaient des lois de type Arrhénius, et que les ordres partiels sont égaux aux coefficients stœchiométriques. Les bilans différentiels de matière et d'énergie sont écrits pour chaque réaction comme précédemment pour les réactions de synthèse en milieu homogène (cf.II.B.1 page 42). Les paramètres à estimer de chaque réaction sont l'enthalpie, l'énergie d'activation et le coefficient pré-exponentiel d'Arrhénius.

Le tableau 13 rassemble les valeurs des paramètres estimés.

| Réaction  | (1)                  | (2)                  | (3)                  | (3')                 | (4)                  |
|---|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| $k_{\infty,i} / \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ | $1,83 \cdot 10^{22}$ | $1,02 \cdot 10^{86}$ | $5,27 \cdot 10^{27}$ | $4,09 \cdot 10^{59}$ | $1,79 \cdot 10^{35}$ |
| $E_i / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$                               | 170                  | 624                  | 199                  | 410                  | 255                  |
| $\Delta H_i / \text{kJ} \cdot \text{g}^{-1}$                          | -0,233               | 0,510                | -13,3                | 13,3                 | 1,69                 |

Tableau 13 : Paramètres cinétiques intervenants dans la décomposition de l'AIBN.

**Les expériences en mode isotherme ont permis l'estimation des différents paramètres et le modèle permet une bonne représentation des profils expérimentaux.**

L'illustration 49 montre pour l'expérience réalisée à 96°C, les profils expérimentaux et calculés de la puissance thermique de décomposition et l'illustration 50 montre la contribution de chacun des phénomènes à la puissance totale.

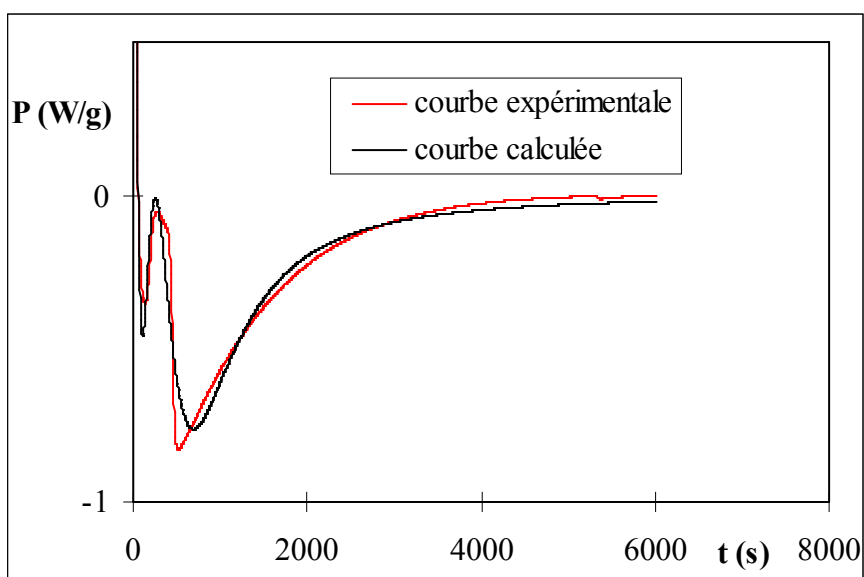


Illustration 49 : Puissances expérimentale et calculée à l'aide des paramètres estimés pour l'expérience à 96°C.

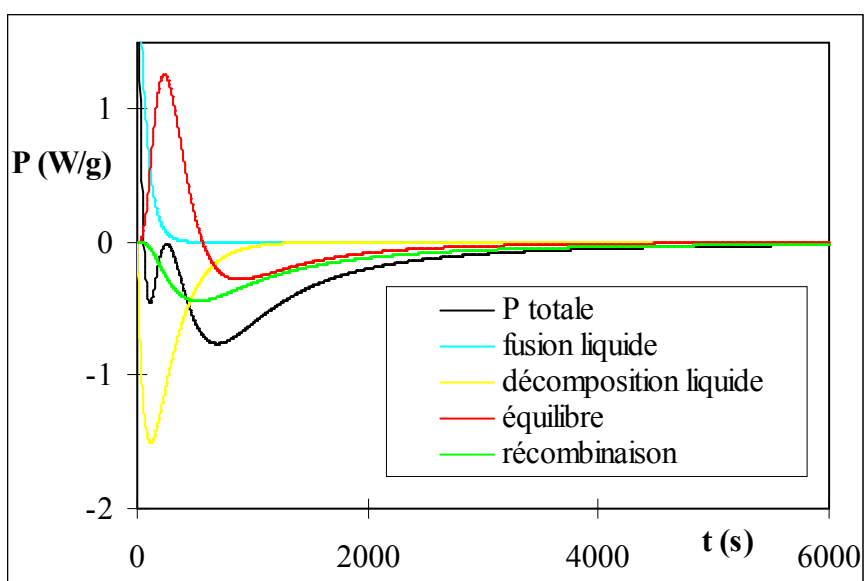


Illustration 50 : Puissances des cinq réactions pour l'expérience à 96°C.

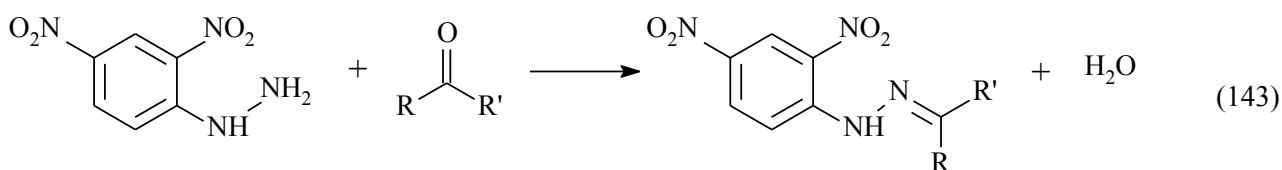
Nous voyons sur cet exemple simple réalisé en isotherme à basse température, la complexité de la modélisation de la décomposition de milieux réactionnels sur une large gamme de température.

### III.D. Décomposition d'hydrazones

Une deuxième étude porte sur la stabilité de diverses hydrazones, synthétisées à partir de la 2,4 dinitrophénylhydrazine. Cela a fait l'objet du mémoire ingénieur CNAM de Stéphane Renault que j'ai encadré et qui a été soutenu le 19 juillet 2007. Ces hydrazones servent d'initiateurs radicalaires dans des réactions de polymérisation mais ont tendance à se décomposer brutalement par chauffage.

#### III.D.1. Choix des hydrazones

Le mécanisme de la réaction de synthèse des hydrazones est une condensation du carbonyle C=O sur la fonction NH<sub>2</sub> terminale de la 2,4 DNPH :



Huit cétones ont été testées pour les synthèses d'hydrazones, mais seules deux ont permis des études approfondies : la méthyl-éthylcétone, qui donne l'hydrazone baptisée DNP2 et le cyclohexanone qui donne l'hydrazone baptisée DNP4.

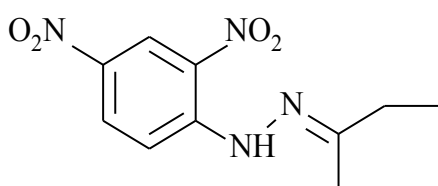


Illustration 51 : Structure moléculaire DNP2.

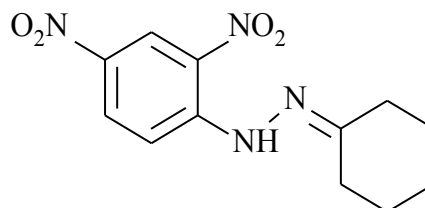


Illustration 52 : Structure moléculaire DNP4.

#### III.D.2. Mesures calorimétriques

L'étude calorimétrique a consisté à la fois à des mesures en isotherme et en mode dynamique à l'aide d'un DSC (TA Instrument Q1000) dans des creusets haute pression plaqués or (M20 de l'Institut Suisse de Promotion de la Sécurité).

Les expériences en mode isotherme ont montré un comportement auto-catalytique de la décomposition (illustration 53).

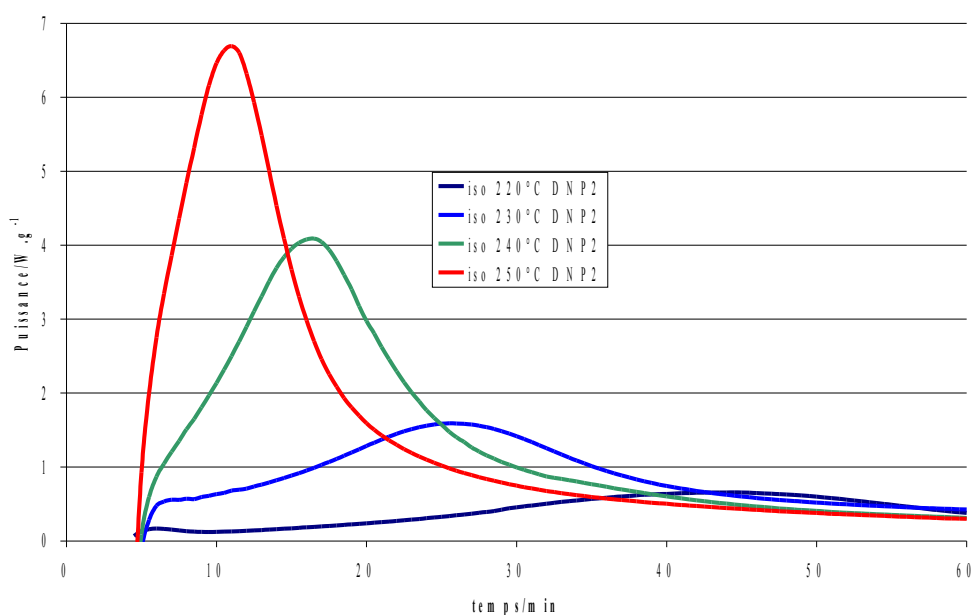


Illustration 53 : Thermogrammes de décomposition isotherme de la DNP2.

Cependant, les expériences en mode dynamique restent plus facilement exploitables, car elles permettent, à l'aide d'expériences relativement courtes, d'obtenir directement les paramètres avec une incertitude plus faible que celles découlant de l'utilisation du mode isotherme. La difficulté du mode isotherme repose sur l'incertitude de détermination du temps initial de l'expérience : le creuset est introduit à température ambiante dans le four et ne peut être porté instantanément à la température de l'étude. Par contre en mode dynamique les conditions initiales sont clairement définies. L'illustration 54 présente les thermogrammes obtenus lors de la décomposition de la DNP2 pour différentes rampes de température.

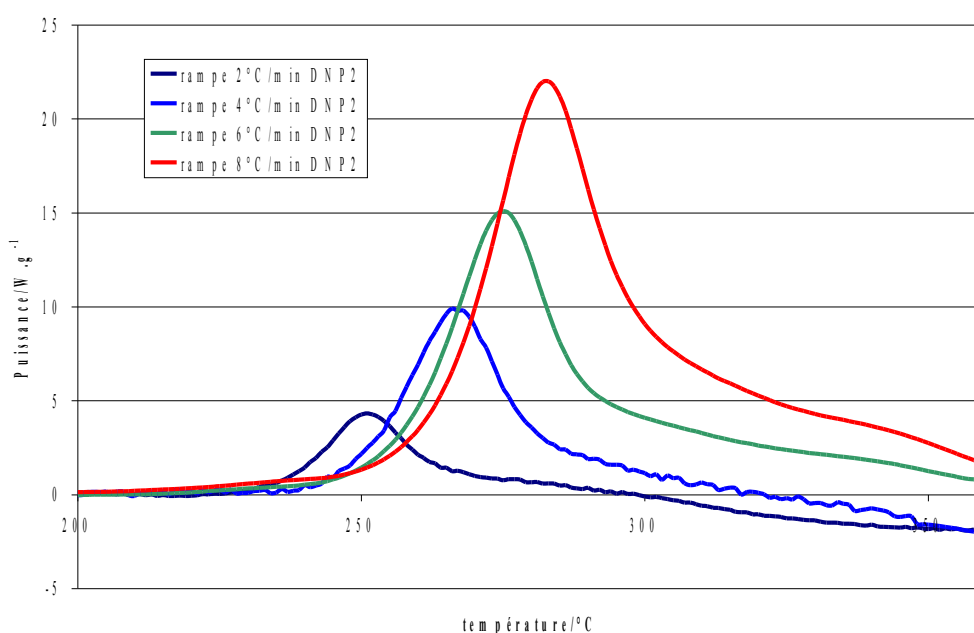


Illustration 54 : Thermogrammes de décomposition de la DNP2 en rampe de température.

L'étude de ces thermogrammes montre un pic principal suivi d'un épaulement, indiquant une stœchiométrie complexe.

### III.D.3. Modélisation

#### 3.a. Établissement d'un modèle chimique

Afin de mettre au point un modèle réaliste de la décomposition de ces molécules, plusieurs analyses par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse ont été menées. Du fait des groupes nitro présents sur le cycle aromatique de la 2,4 dinitrophénylhydrazone, les DNP ne sont pas détectées par la colonne chromatographique à cause des attractions polaires entre la phase fixe de la colonne et la molécule. La phénylhydrazone correspondant à la DNP2 débarrassée des groupes nitro a du être synthétisée. Sa structure est donnée sur l'illustration 55.

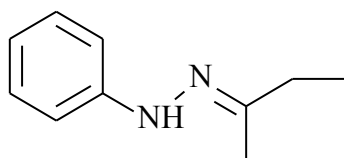


Illustration 55 :  
Phénylhydrazone de la DNP2.

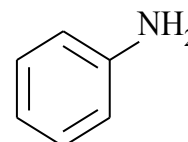
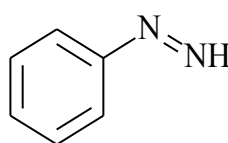


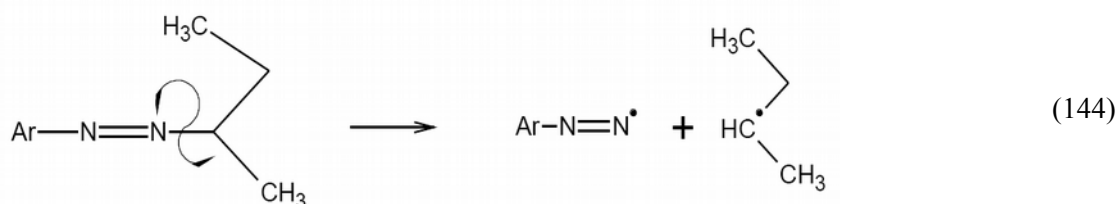
Illustration 56 : Molécules identifiées par SM

Cette phénylhydrazone a été analysée par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse qui a montré la présence de deux intermédiaires stables indiqués sur l'illustration 56 : le phényle diazène et l'aniline.

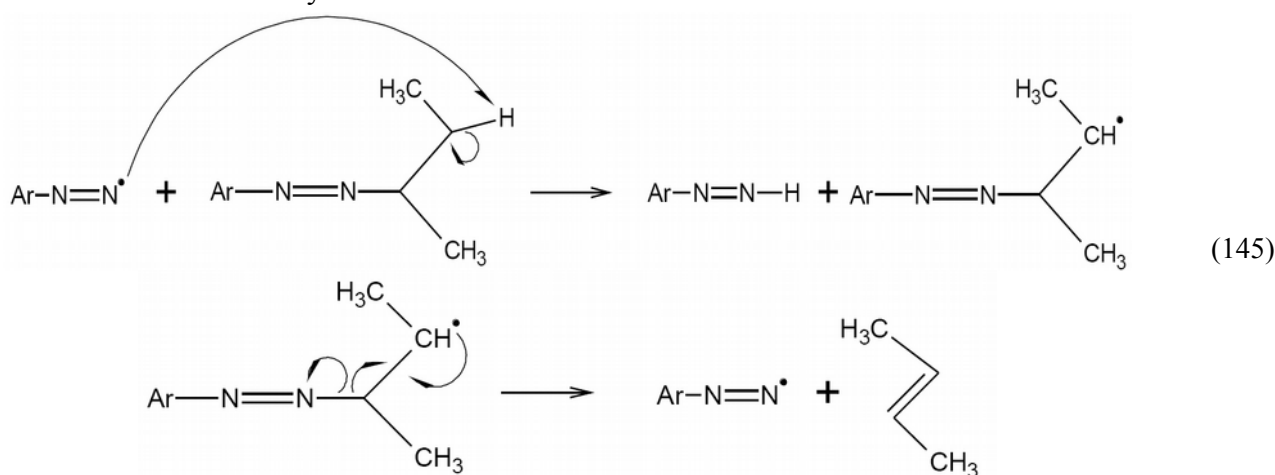
Même si les conditions de réaction d'une décomposition thermique ne sont pas celles d'une analyse en spectrométrie de masse, qui correspond à un bombardement électronique, les composés identifiés peuvent être supposés comme des intermédiaires stables lors d'une décomposition.

Un modèle comportant quatre réactions a été proposé, pour prendre en compte l'aspect autocatalytique et les intermédiaires de réaction probables :

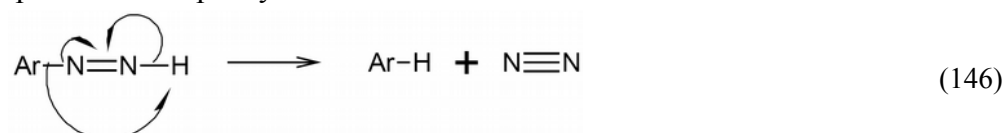
- Réaction 1 d'initiation (formation des radicaux) :



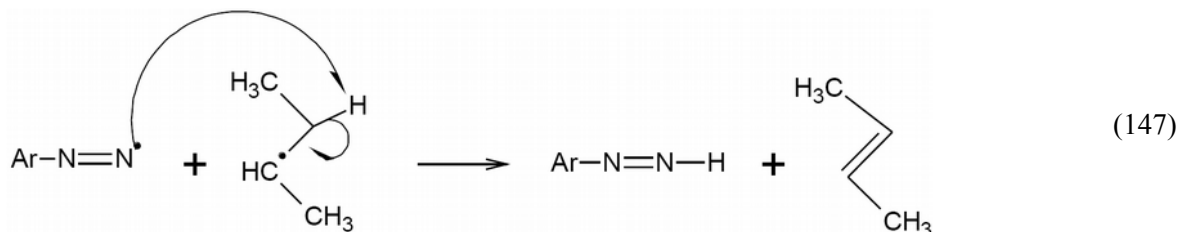
- Réaction 2 d'autocatalyse :



- Réaction 3 de décomposition de la phényle diazène :



- Réaction 4 de recombinaison des radicaux



### 3.b. Bilans de matière et d'énergie

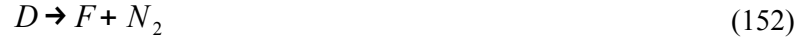
Le modèle stœchiométrique peut se résumer aux équations suivantes :



$$r_1 = k_1 \cdot C_A \quad (149)$$



$$r_2 = k_2 \cdot C_B \cdot C_A \quad (151)$$



$$r_3 = k_3 \cdot C_D \quad (153)$$



$$r_4 = k_4 \cdot C_B \cdot C_C \quad (155)$$

Les équations différentielles des avancements peuvent s'en déduire :

$$\frac{d \chi_1}{dt} = k_1 \cdot (Y_{A0} - \chi_1 - \chi_2) \quad (156)$$

$$\frac{d \chi_2}{dt} = k_2 \cdot C_0 \cdot (\chi_1 - \chi_2 - \chi_4) \cdot (Y_{A0} - \chi_1 - \chi_2) \quad (157)$$

$$\frac{d \chi_3}{dt} = k_3 \cdot (\chi_2 - \chi_3 + \chi_4) \quad (158)$$

$$\frac{d \chi_4}{dt} = k_4 \cdot C_0 \cdot (\chi_1 - \chi_2 - \chi_4) \cdot (\chi_1 - \chi_4) \quad (159)$$

Avec  $C_0$  la concentration de référence :

$$C_0 = \frac{n_0}{m_0} \quad (160)$$

La puissance dégagée correspond alors à la somme des contributions des quatre réactions :

$$q_R^{calc} = -n_0 \cdot \sum_{i=1}^4 \frac{d \chi_i}{dt} \cdot \Delta H_i \quad (161)$$

### III.D.4. Estimation des paramètres

Pour chaque réaction chimique, il faut identifier le facteur pré-exponentiel  $k_{\infty,i}$ , l'énergie d'activation  $E_i$  et l'enthalpie de réaction  $\Delta H_i$ . Les ordres sont supposés être égaux aux coefficients stœchiométriques.

Du fait du grand nombre de paramètres à déterminer, nous avons posé trois hypothèses concernant le modèle réactionnel :

H1. l'épaulement suivant le pic des thermogrammes, correspond à l'exothermie de la réaction 3 (décomposition du phényle diazène) ;

H2. les réactions 1 et 2, soit l'initiation et l'autocatalyse, correspondent à la même enthalpie  $\Delta H_1$  car elles mettent en jeu les mêmes ruptures de liaison électronique ;

H3. la réaction 4, mettant en jeu des radicaux, a une enthalpie considérée comme négligeable.

En suivant ces hypothèses, l'intégration partielle des pics est réalisée comme sur l'illustration 57.

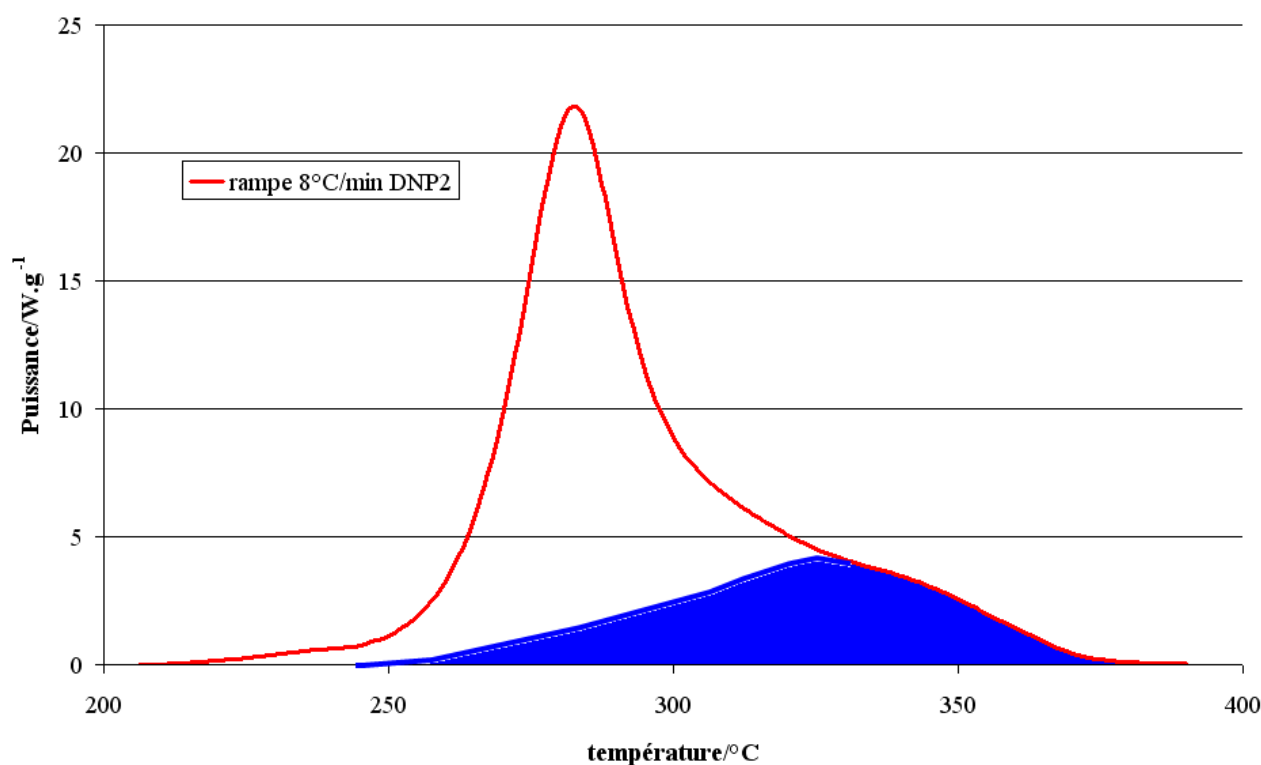


Illustration 57 : Intégration partielle du pic de décomposition de la DNP2.

La surface bleue représente alors l'énergie de la réaction 3, le reste de la surface blanche l'énergie dégagée par les réactions 1 et 2. Cela permet ainsi d'identifier les enthalpies des réactions :

- $\Delta H_1 = \Delta H_2 = -319 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ;
- $\Delta H_3 = -295 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Les paramètres cinétiques sont ensuite estimés en utilisant la même procédure que pour les réactions de synthèse où le signal de puissance était obtenu grâce au réacteur calorimétrique. Le tableau 14 synthétise les résultats.

| Paramètre                           | Réaction 1                       | Réaction 2  | Réaction 3                          | Réaction 4   |
|-------------------------------------|----------------------------------|---|-------------------------------------|--|
| $k_{\infty,i}$                      | $4,54 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ | $4,85 \cdot 10^{24} \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ | $3,44 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ | $1,75 \cdot 10^7 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ |
| $E_i/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ | 117                              | 214   | 10,9                                | 50,2   |

Tableau 14 : Estimation des paramètres cinétiques.

L'illustration 58 montre la bonne représentation du profil expérimental par le modèle pour l'expérience en mode dynamique à 8°C/min. L'illustration 59 détaille la contribution des trois phénomènes thermiques.

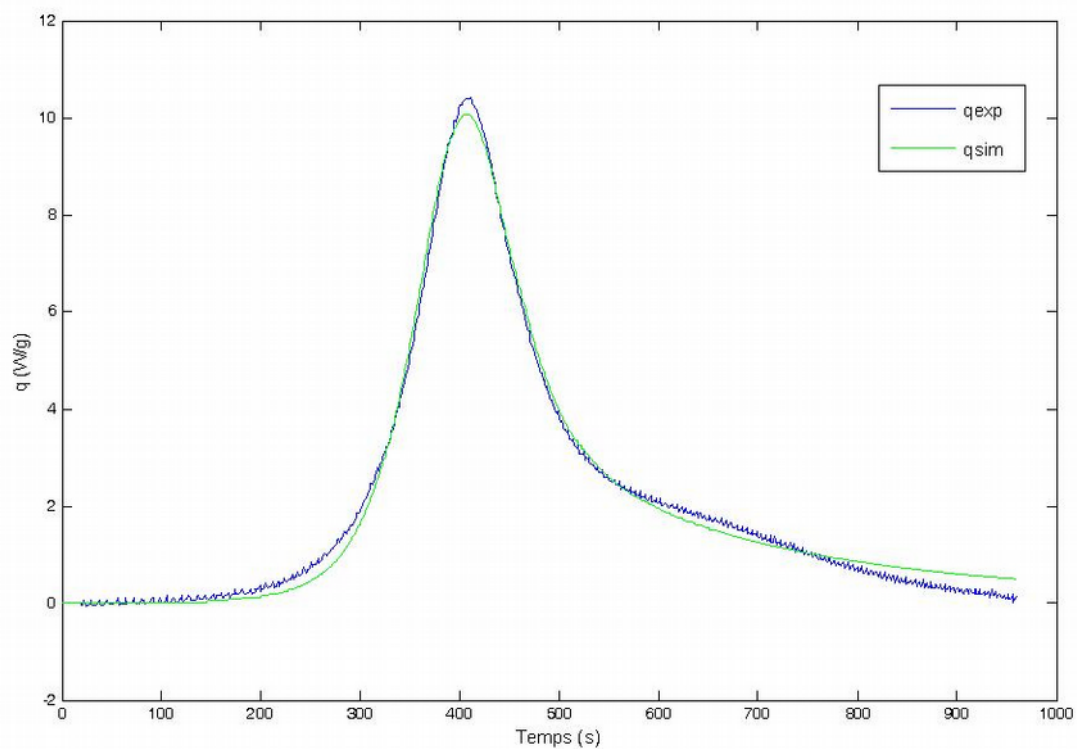


Illustration 58 : Puissance expérimentale et calculée pour le mode dynamique 8°C/min.

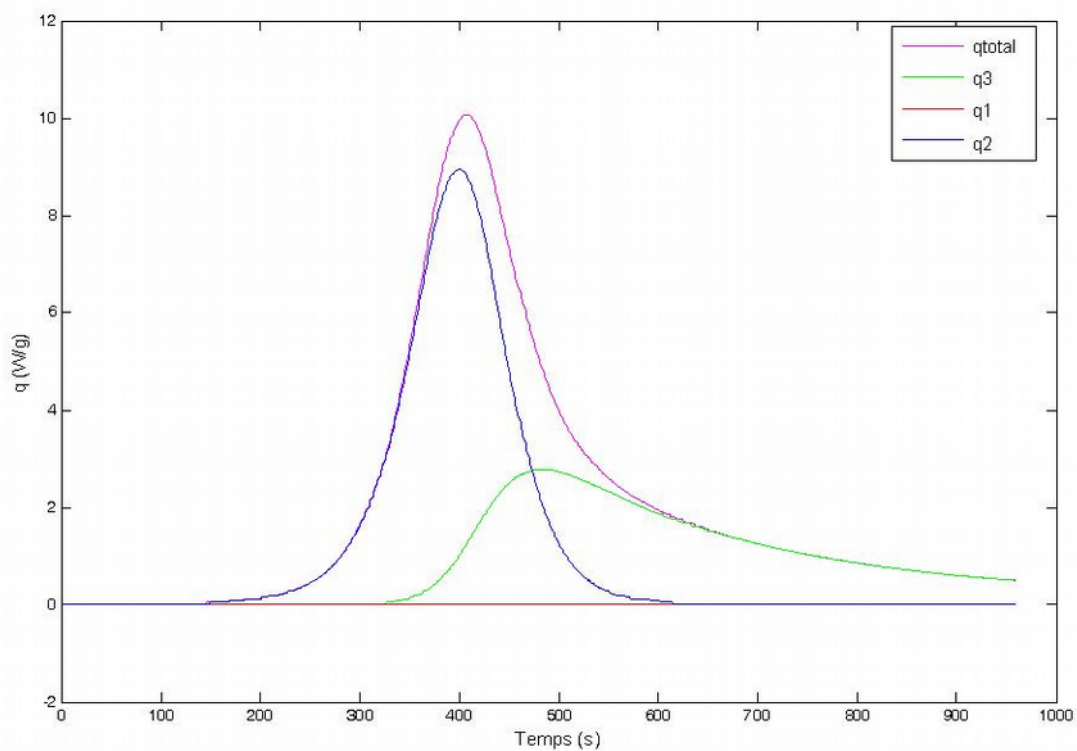


Illustration 59 : Contribution de chaque réaction à l'exothermie totale pour le mode dynamique à 8°C/min.

Cependant, les valeurs du modèle ne permettent pas de simuler le profil de puissance lors des expériences en mode isotherme, comme le montre l'illustration 60 pour l'expérience à 240°C.

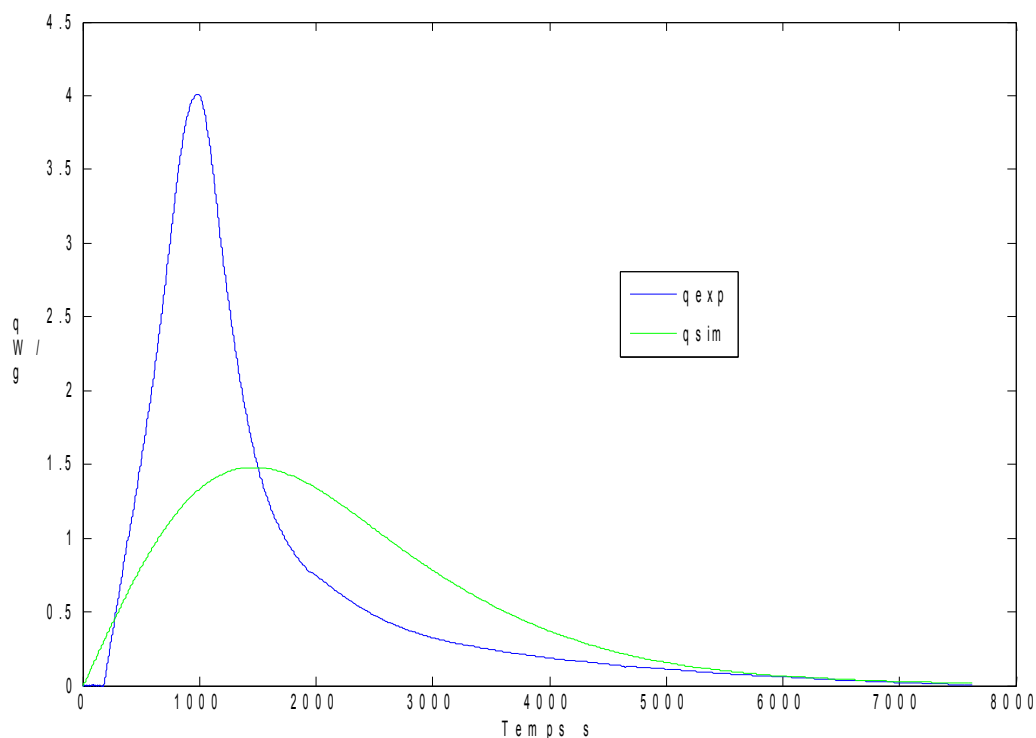


Illustration 60 : Simulation de l'expérience en mode isotherme à 240°C.

L'impossibilité de représenter le comportement thermique de la décomposition de la DNP2 en mode isotherme est en grande partie liée à la difficulté à maîtriser la température lors des premières minutes de l'expérience. En effet, des phénomènes physiques tels la fusion et la vaporisation peuvent rendre l'exploitation difficile en mode isotherme, alors qu'en mode dynamique ces phénomènes sont séparés des transformations chimiques.

Ces premiers travaux avec les microcalorimètres ont cependant permis de développer un code de calcul pour l'estimation des temps d'emballement à partir des données cinétiques.

## III.E. Décomposition de peroxydes organiques

### III.E.1. Choix de la réaction

Parmi les produits industriels présentant un risque d'instabilité, nous nous sommes intéressés aux peroxydes organiques et en particulier au peroxyde de dicumyl (DCPO) et à l'hydroperoxyde de cumène (CHP) (à 80 % en masse dans du cumène) [ACL10] (Ben Talouba, Balland, Mouhab, et Abdelghani-Idrissi, 2011a).

Les peroxydes organiques sont largement employés dans l'industrie du plastique et du caoutchouc, car ils sont une source de radicaux libres qui peuvent initier les réactions de polymérisation (Luo *et al.*, 2001). Les peroxydes organiques sont également connus pour leur instabilité en raison de leur liaison spécifique oxygène-oxygène, qui a une faible énergie (80 à 200 kJ·mol<sup>-1</sup>).

### III.E.2. Mesures calorimétriques

L'étude calorimétrique a consisté à la fois à des mesures en isotherme et en mode dynamique à l'aide d'un DSC (TA Q1000) dans des creusets haute pression plaqués or (M20 de l'Institut Suisse de Promotion de la Sécurité).

En mode isotherme, la température a été fixée à 149,5°C pour le DCPO et à 129,6°C pour le CHP. Les illustrations 61 et 62 représentent respectivement leur thermogramme.

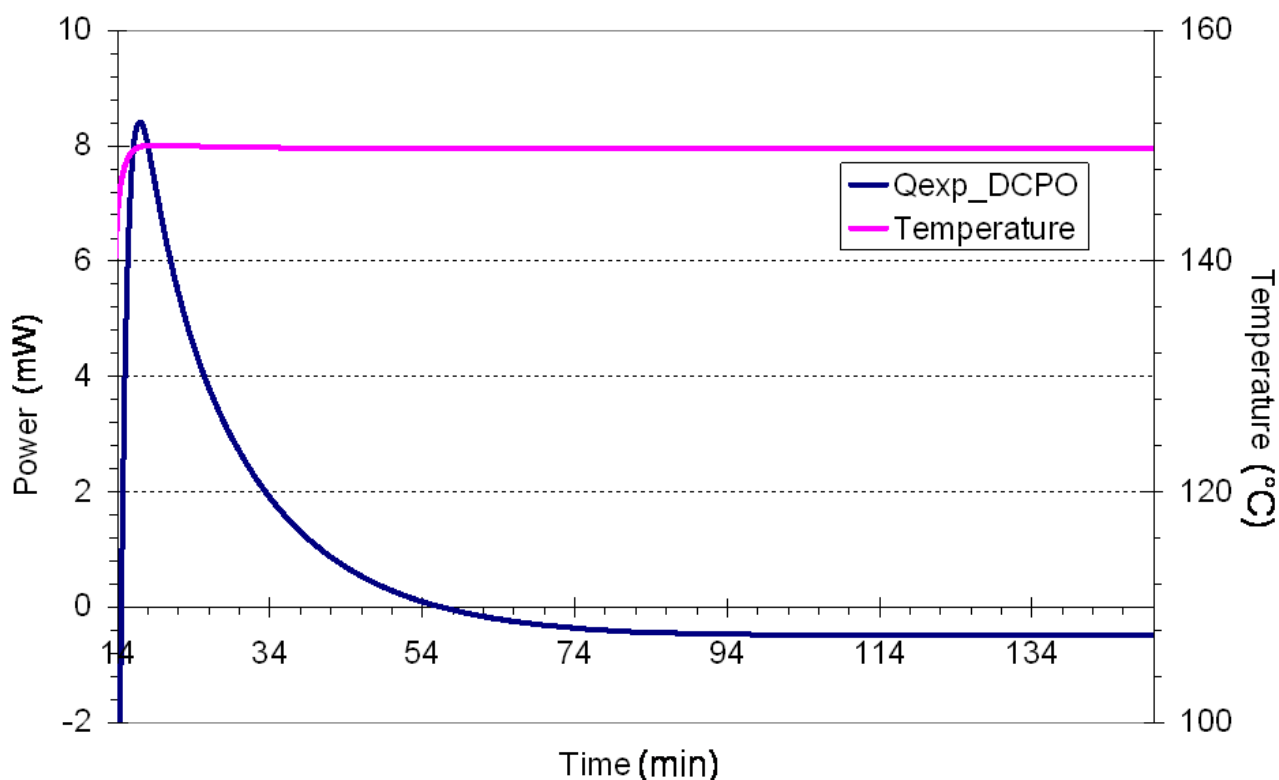


Illustration 61 : décomposition du DCPO en mode isotherme.

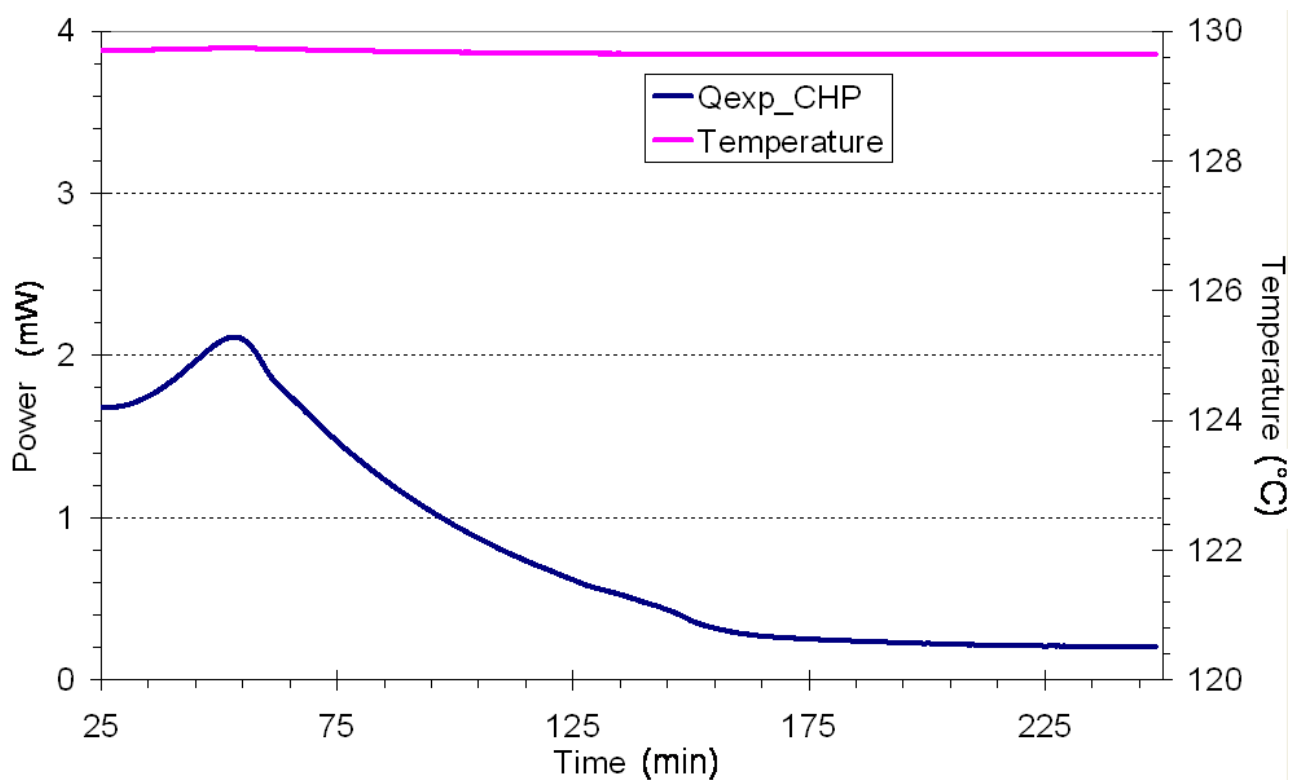


Illustration 62 : Décomposition du CHP en mode isotherme.

L'analyse des profils de puissance montre que les mécanismes réactionnels sont différents pour ces deux peroxydes. La décomposition du DCPO suit un mécanisme d'ordre  $n$  car le maximum de la puissance (et donc de la vitesse de réaction) a lieu au début de la réaction, dès que la température fixée est atteinte. Au contraire, la décomposition du CHP est auto-catalytique (Hou *et al.*, 2001), car la vitesse de la réaction augmente avec la conversion : le pic du maximum apparaît après le temps d'induction.

Comme précédemment, il n'est pas possible d'estimer les paramètres cinétiques à partir de ces expériences en mode isotherme car le suivi de la température réelle dans le creuset ne peut pas être assuré pendant le temps de mise en équilibre de température. Pour estimer les paramètres cinétiques de ces deux décompositions, des mesures en mode dynamique sont nécessaires. Les illustrations 63 et 64 montrent respectivement les puissances thermiques en fonction de la température pour les décompositions du DCPO et du CHP, pour plusieurs vitesses de chauffe ( $5, 7,5$  et  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) sur la plage de température de  $50$  à  $350^{\circ}\text{C}$ .

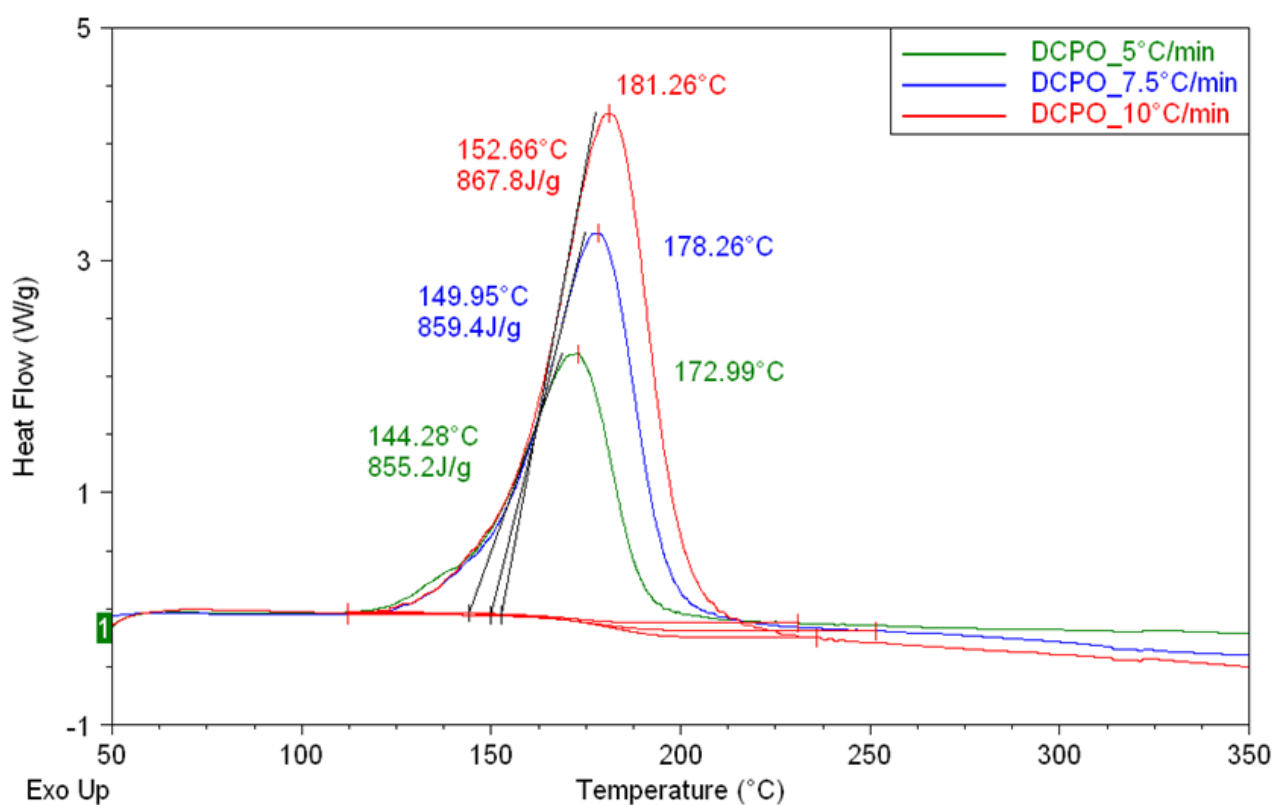


Illustration 63 : Décomposition du DCPO en mode dynamique.

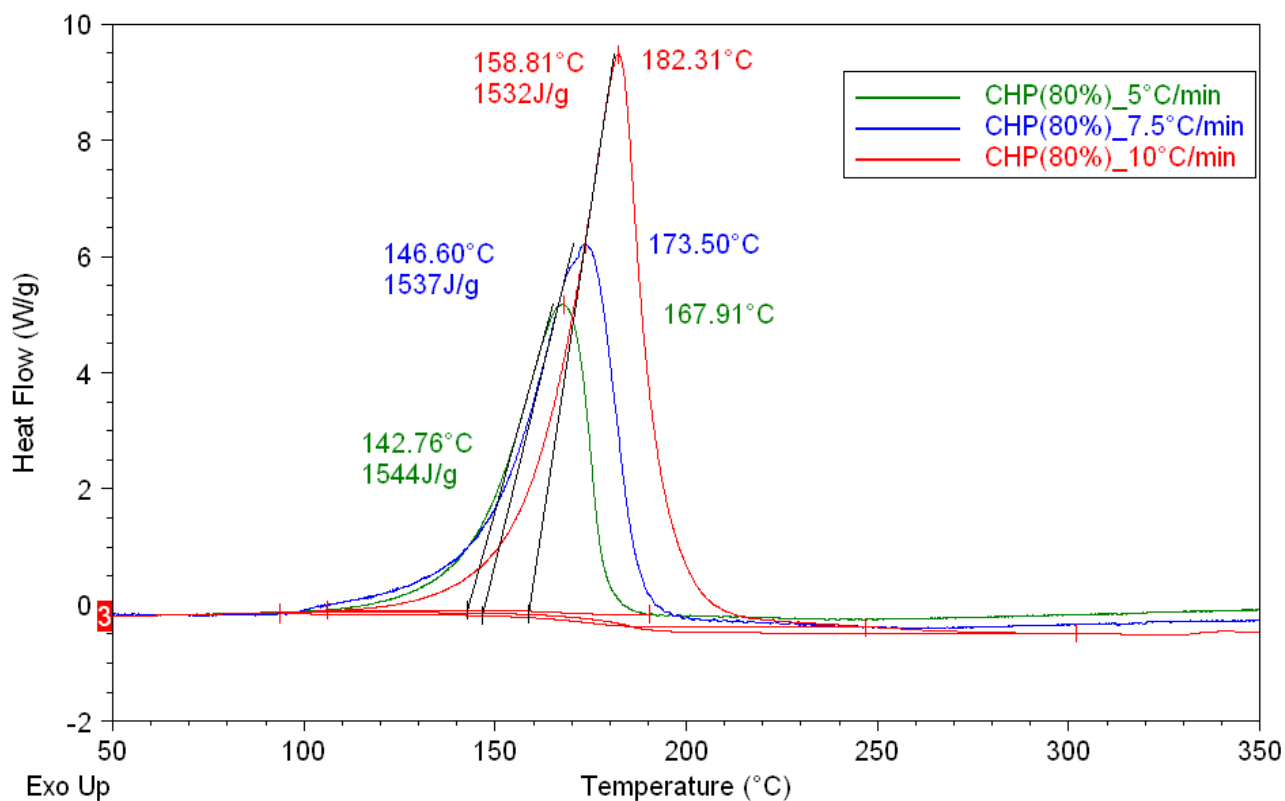


Illustration 64 : Décomposition du CHP en mode dynamique.

Les chaleurs moyennes de décomposition sont de  $861 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$  pour le DCPO et  $1538 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$  pour le CHP.

### III.E.3. Analyse chimique et mécanisme réactionnel

#### 3.a. Démarche

Afin d'éclaircir le mécanisme de décomposition des peroxydes organiques étudiés, les produits résultants de la décomposition en mode dynamique du DCPO et du CHP ont été analysés par chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse (GCMS-QP2010, Shimadzu Corp., Japan). Les résultats des analyses sont présentés sur les illustrations 65 et 66.

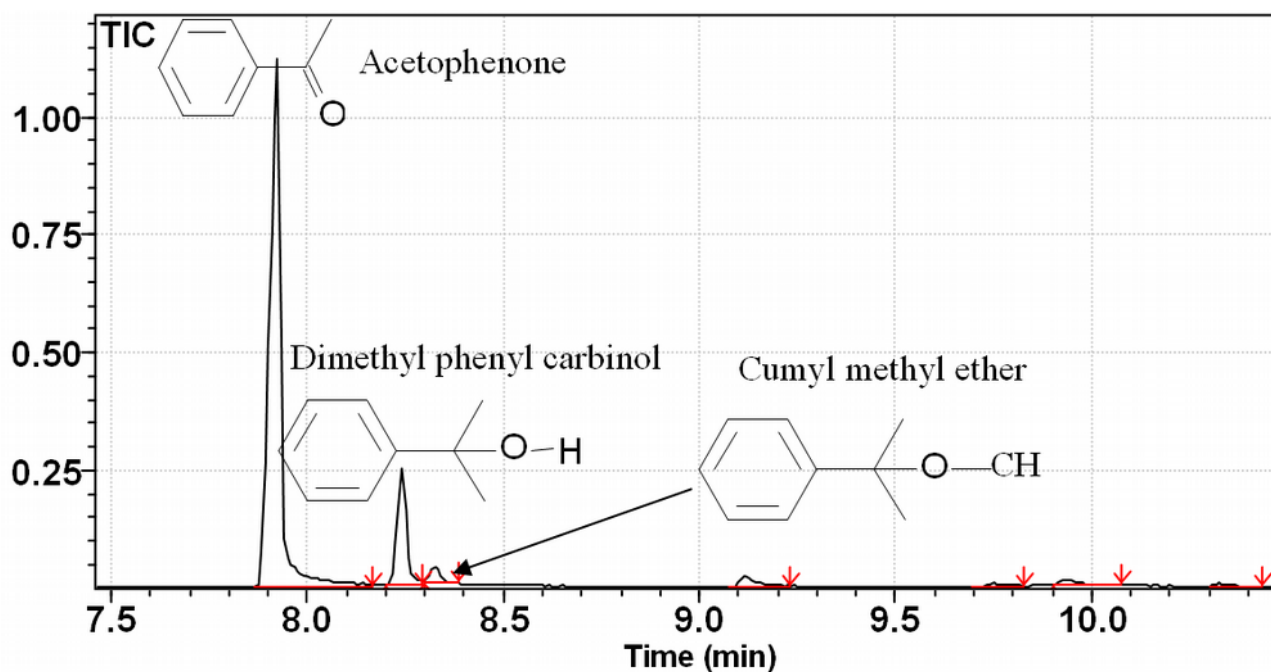


Illustration 65 : Chromatogramme des produits résultants de la décomposition du DCPO.

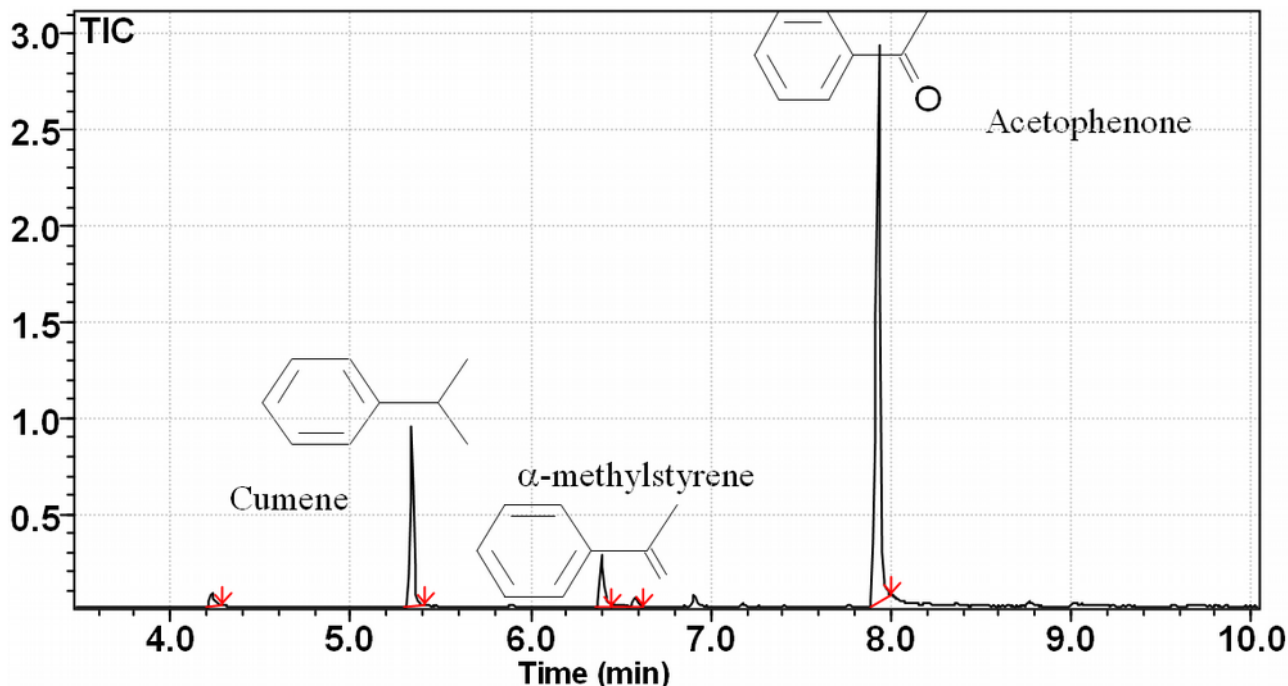


Illustration 66 : Chromatogramme des produits résultants de la décomposition du CHP.

### 3.b. Décomposition du DCPO

Après identification par le spectromètre de masse, les principaux produits détectés sont l'acétophénone, le cumyl-méthyle éther et le diméthyle phényle carbinol. Ces produits représentent 93% de la masse détectée par le spectromètre.

Un mécanisme de décomposition est proposé sur l'illustration 67. L'acétophénone, qui constitue 76% en masse des produits formés, est obtenue par la réaction 67-2 lors de la réaction de scission en  $\beta$ . La recombinaison des radicaux cumyle et méthyle donne le cumyle méthyle éther (réaction 67-3). Il est possible que la recombinaison de deux radicaux méthyles donne de l'éthane (67-4). Des radicaux libres hydrogènes peuvent être obtenus par attaque de l'éthane par un radical libre méthyle (67-5). Les radicaux hydrogènes peuvent se recombinaison avec le radical cumyle pour donner du phényle diméthyle carbinal (67-6).

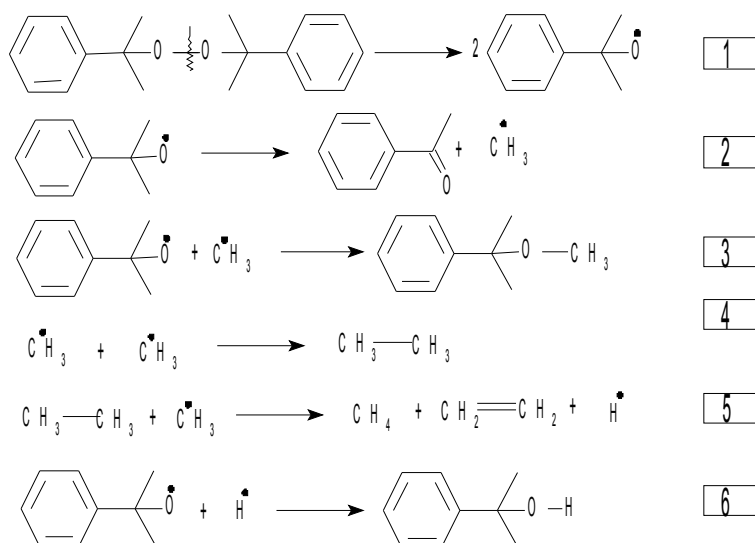


Illustration 67 : Mécanisme de décomposition du DCPO.

### 3.c. Décomposition du CHP

Après identification par le spectromètre de masse, les principaux produits détectés sont le cumène, déjà présent au départ comme solvant, l'acétophénone et l' $\alpha$ -méthyle styrène. Ces produits représentent 91% de la masse détectée par le spectromètre.

Un mécanisme de décomposition est proposé sur l'illustration 68. La première étape (réaction 68-1) est la dissociation homolytique de la liaison oxygène-oxygène. Cette étape entraîne la formation de radicaux libres ayant la capacité de propager la réaction (réaction 68-2). La réaction 68-3 correspond à la réaction de scission en  $\beta$  amenant à la rupture d'une liaison carbone-carbone et la formation d'acétophénone et de radicaux libres méthyles. Ces radicaux peuvent extraire un atome d'hydrogène des autres espèces présentes dans le milieu et générer de l' $\alpha$ -méthyle styrène et méthane. L' $\alpha$ -méthyle styrène et l'oxygène peuvent être produits par recombinaison de deux radicaux cumyles.

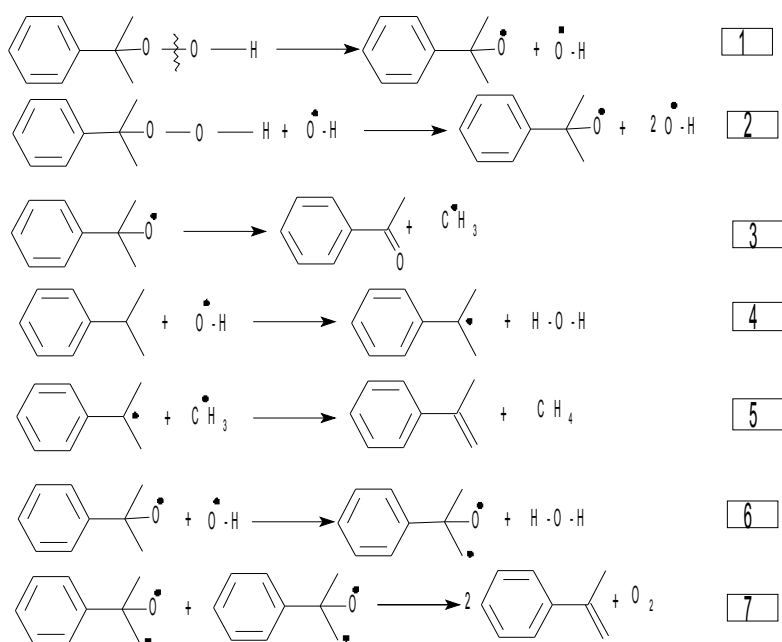


Illustration 68 : Mécanisme de décomposition du CHP.

### III.E.4. Modélisation

Les mécanismes réactionnels (illustrations 67 et 68) montrent un très grand nombre de réactions chimiques comportant trop de paramètres (cinétiques et énergétiques) pour pouvoir être évalués par les seuls profils de puissance.

Pour la décomposition du DCPO, compte-tenu du comportement en mode isotherme, un mécanisme d'ordre  $n$  est retenu :



$$r = k \cdot C_A^n \quad (163)$$

Pour la décomposition du CHP, un mécanisme auto-catalytique est retenu :



Comme la variation de structure chimique est la même pour les deux réactions, leur enthalpie de réaction sera considérée identique. Il est alors possible de raisonner avec une seule vitesse de réaction :

$$r = k_1 \cdot C_A + k_2 \cdot C_A \cdot C_B \quad (166)$$

Pour les deux décompositions, la puissance thermique dégagée par les transformations chimiques s'écrit :

$$q_R^{calc} = -r \cdot m_0 \cdot \Delta H_R \quad (167)$$

Avec  $m_0$  la masse initiale dans le creuset et  $r$  la vitesse de la réaction rapportée à l'unité de masse.

### III.E.5. Estimation des paramètres

Toutes les expériences en mode dynamique ont été utilisées pour estimer les paramètres cinétiques. Les valeurs obtenues pour la décomposition du DCPO et du CHP sont respectivement données dans les tableaux 15 et 16.

| Ordre de réaction $n$ | $k_{\infty}$                         | $E$                                    | $\Delta H_R$                              |
|-----------------------|--------------------------------------|--|---|
| 1,01                  | $7,1 \cdot 10^{11} \text{ min}^{-1}$ | $135 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | $-232,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ |

Tableau 15 : Paramètres cinétiques de la décomposition du DCPO.

| $k_{\infty,1}$                       | $E_1$                                  | $k_{\infty,2}$  | $E_2$                                 | $\Delta H_R$                              |
|--------------------------------------|--|---|---------------------------------------|---|
| $1,2 \cdot 10^{11} \text{ min}^{-1}$ | $102 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | $8,9 \cdot 10^9 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ | $89 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | $-235,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ |

Tableau 16 : Paramètres cinétiques de la décomposition du CHP.

Les valeurs estimées des paramètres sont du même ordre de grandeur que celles rencontrées dans la littérature (Keller *et al.*, 1997) (Duh *et al.*, 1998) (Wu *et al.*, 2006) (Wu *et al.*, 2008) et permettent de simuler le comportement thermique de la décomposition du DCPO (illustration 69) et du CHP (illustration 70).

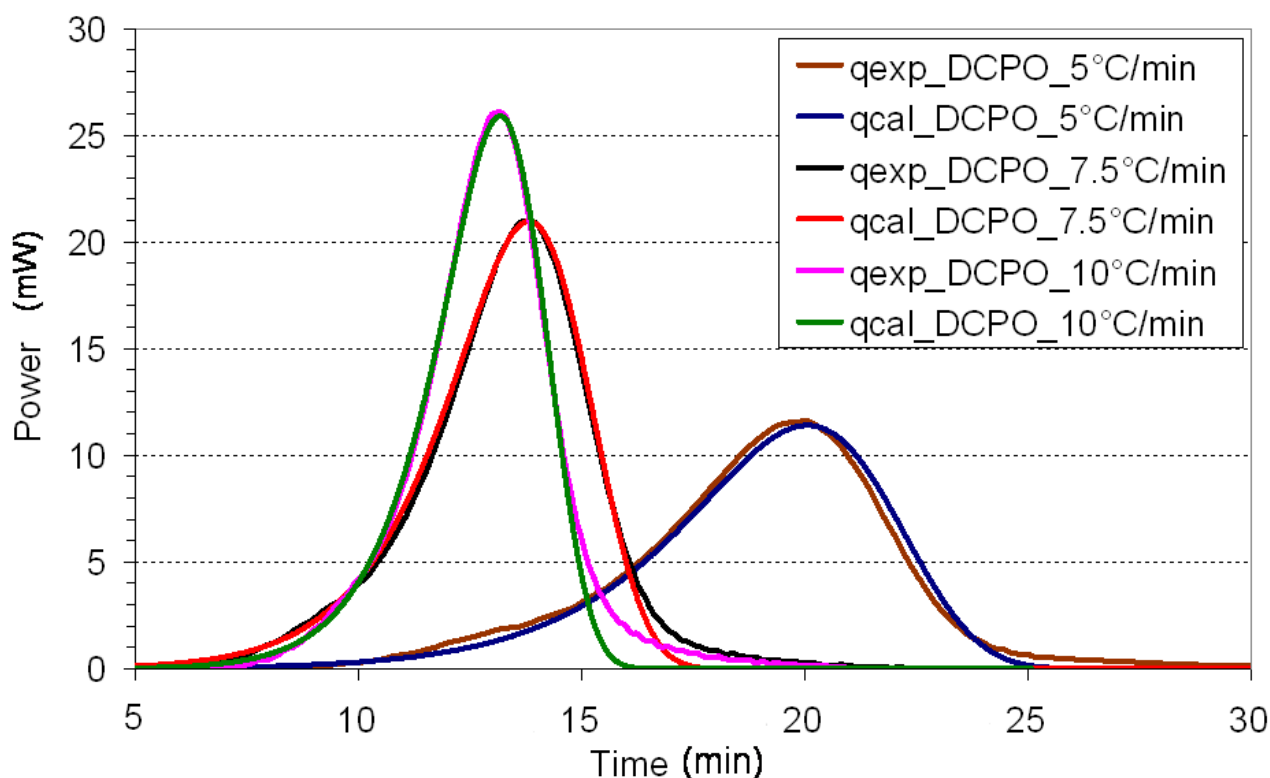


Illustration 69 : Profils de puissance calculés et expérimentaux pour la décomposition en dynamique du DCPO.

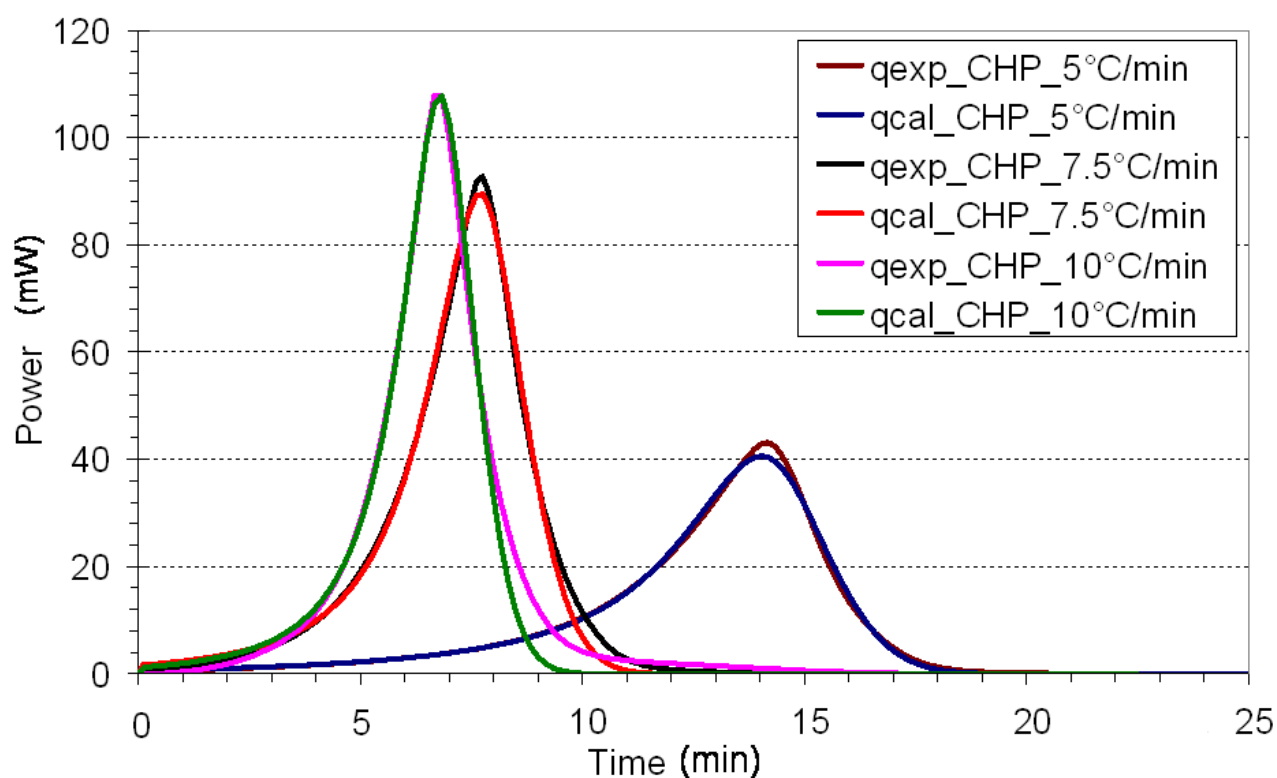


Illustration 70 : Profils de puissance calculés et expérimentaux pour la décomposition en dynamique du CHP.

### III.F. Conclusion

Les schémas réactionnels des réactions de décomposition sont souvent complexes. De plus, les transformations chimiques peuvent être couplées à des transformations physiques (fusion, vaporisation). La détermination des paramètres cinétiques et énergétiques nécessite alors la simplification du schéma stœchiométrique pour se ramener à des mécanismes d'ordre  $n$  ou auto-catalytique.

## **IV. Conclusion et perspectives des activités de recherche**

### ***IV.A. Réactions de synthèse : étude en réacteur calorimétrique***

Pour les réactions de synthèse où les mécanismes sont simples, la méthode mise au point, utilisant le signal de puissance fourni par le réacteur calorimétrique, est suffisante pour une modélisation correcte de ces réactions. Dans le cas de réactions complexes telles que la polymérisation ou l'hydrogénation catalytique, cette information devient insuffisante et il est nécessaire de disposer d'informations supplémentaires. Le prochain enjeu sera donc l'estimation de paramètres cinétiques et énergétiques à l'aide du couplage d'informations de puissance et de composition ou de consommation (pression).

L'étude de réactions d'hydrogénation catalytique est programmée. Ces réactions sont en général fortement exothermiques et sont régies par trois phénomènes différents : les transferts gaz-liquide et liquide-solide et la réaction sur le catalyseur. Dans le cas de réactions à schéma réactionnel complexe (impliquant des réactions consécutives et parallèles), l'estimation des paramètres cinétiques n'est pas aisée en réacteur classique : l'information apportée par le suivi de la consommation d'hydrogène devient insuffisante pour découpler la part de chaque réaction. Nous envisageons donc d'utiliser l'information énergétique obtenue à l'aide d'un réacteur calorimétrique couplée au suivi de pression. Ce couplage permet de déterminer les paramètres cinétiques et énergétiques des phénomènes physico-chimiques associés, de réactions d'hydrogénation complexes, en particulier celles dont les enthalpies réactionnelles sont contrastées.

Par ailleurs, l'étude des réactions en milieu hétérogène produisant des hydrotropes sera également poursuivie. Dans ce type de réactions, une première étude a montré que la vitesse globale de transformation et indirectement la puissance thermique dégagée par le milieu sont modifiées au fur et à mesure de l'avancement de la réaction. Une étude globale sur les transferts de matière sans réaction chimique a permis de mettre en évidence l'effet de l'hydrotrope sur le coefficient volumétrique et sur la solubilité des réactifs. Dans la suite nous souhaitons développer de nouvelles techniques expérimentales pour la compréhension des mécanismes de transfert de matière en réacteur liquide-liquide en présence d'hydrotrope. L'objectif est de concevoir des modèles expérimentaux de transfert de matière tenant compte aussi bien des modifications des propriétés interfaciales (tension interfaciale), que de celles du comportement rhéologique du milieu durant le déroulement de la réaction. L'effet de la longueur de la chaîne hydrophobe doit également être étudié.

## **IV.B. Réactions de décomposition : étude en microcalorimètre**

Les travaux concernant la décomposition de peroxydes organiques doivent être poursuivis, en particulier pour étudier l'influence de la présence d'un solvant ou des métaux composants les creusets. Les études de décomposition se sont principalement effectuées jusqu'à présent sur des corps purs. Or les produits étudiés lors des expériences de décomposition n'existent que rarement purs dans un procédé industriel. Ils sont en général dilués dans un solvant, en présence d'autres espèces pouvant être réactives. La présence de solvant à haut point d'ébullition modifie de manière radicale le mécanisme et la cinétique de décomposition. L'influence de présence d'un tiers corps (solvant ou impureté) doit donc être approfondie. De même les métaux constituant les cellules peuvent avoir un rôle dans le mécanisme de décomposition.

Cette étude de réaction en mode dégradé peut être étendue vers le cas des procédés de polymérisation par voie radicalaire dans un réacteur discontinu. Les produits initiateurs de la réaction de polymérisation (peroxydes organiques, AIBN, ...) sont mis en jeu dans ces procédés. En effet, ce type de réactions en masse (sans solvant) est connu pour la quantité très importante de chaleur dégagée, ce qui entraîne à la fois une augmentation de la viscosité et une diminution du coefficient de transfert thermique du milieu réactionnel au fur et à mesure de l'avancement. Pour ces raisons, le contrôle de la température du procédé de polymérisation en masse est indispensable afin de garder les initiateurs de la réaction en état thermique stable. L'étude de l'influence des conditions opératoires (température du milieu réactionnel, hydrodynamique, nature et quantité de catalyseur utilisé, ...) sur la polymérisation du méthacrylate de méthyle par voie radicalaire en présence d'un précurseur est programmée.

## **IV.C. Perspectives**

La thématique de la sécurité des procédés, et en particulier la prévention de l'emballement thermique de réacteurs chimiques, est un thème phare du laboratoire depuis sa création. Il dispose actuellement d'une grande diversité de matériels aussi bien pour l'étude des réactions de synthèse au travers les réacteurs calorimétriques que pour l'étude des réactions de décomposition au travers des microcalorimètres suivants différentes techniques. Outre le matériel, l'équipe s'est récemment renforcée avec le recrutement d'un enseignant-chercheur. Ceci ouvre des perspectives dans deux directions.

D'une part, afin de valoriser le travail accompli dans la mise au point de la méthode, des applications sur des cas industriels seront nécessaires. Par exemple, la méthode d'estimation de paramètres sera étendue à la caractérisation des cinétiques de la pyrolyse de produits issus de la biomasse. L'utilisation des dispositifs expérimentaux de type ATG (Analyse Thermo Gravimétrique) couplés à une méthode d'analyse optique comme la spectrométrie infrarouge aidera à identifier les mécanismes thermochimiques influençant la pyrolyse de la biomasse.

D'autre part, il serait intéressant d'utiliser les modèles identifiés pour simuler le comportement d'installations industrielles lors d'un dysfonctionnement. La collaboration avec des automaticiens permettra de réaliser de tels outils.

## V. Notations

### Lettres latines

|   |  |
|---|--|
| $A$ [ $m^2$ ] : surface d'échange thermique<br>$A^1$ [ $m^2$ ] : surface transfert de matière<br>$a$ [ $m^2 \cdot m^{-3}$ ] : surface spécifique<br>$a$ [ $J \cdot mol^{-1}$ ] : coefficient de Margules<br>$C$ [ $mol \cdot L^{-1}$ ] : concentration volumique<br>$cst$ [d.v.] : constante<br>$C_p$ [ $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$ ] : chaleur spécifique<br>$D_a$ [m] : diamètre de l'agitateur<br>$d_{32}$ [m] : diamètre moyen de Sauter<br>$E$ [ $J \cdot mol^{-1}$ ] : énergie d'activation<br>$f$ [d.v.] : critère<br>$\Delta H$ [ $J \cdot mol^{-1}$ ] : enthalpie de réaction<br>$h^E$ [ $J \cdot mol^{-1}$ ] : enthalpie d'excès<br>$I$ [A] : intensité électrique<br>$K$ [ $m \cdot s^{-1}$ ] : coefficient global de transfert de matière<br>$k$ [ $m \cdot s^{-1}$ ] : coefficient partiel de transfert de matière<br>$k$ [d.v.] : constante de vitesse<br>$k_\infty$ [d.v.] : facteur pré-exponentielle<br>$k_S$ [ $L \cdot mol^{-1}$ ] : constante Setschenow<br>$M$ [ $kg \cdot mol^{-1}$ ] : masse molaire<br>$m$ [kg] : masse<br>$m$ [s.d.] : taux de mutation<br>$N$ [ $tr \cdot min^{-1}$ ] : vitesse de rotation de l'agitateur<br>$N$ [s.d.] : taille de la population | $n$ [mol] : nombre de moles<br>$NE$ [s.d.] : nombre d'expériences<br>$NR$ [s.d.] : nombre de réaction<br>$NS$ [s.d.] : nombre d'espèces chimiques<br>$o$ [s.d.] : ordre partiel de réaction<br>$p_k$ [s.d.] : poids de l'expérience $k$<br>$q$ [W] : puissance thermique<br>$R$ [ $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ ] : constante des gaz parfaits<br>$Re$ [s.d.] : nombre de Reynolds<br>$r$ [ $mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$ ] : vitesse de réaction<br>$T$ [K] : température<br>$T$ [s.d.] : nombre maximum de génération<br>$t$ [s] : temps<br>$t$ [s.d.] : nombre de générations écoulées<br>$U$ [V] : tension électrique<br>$U$ [ $W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$ ] : coefficient global de transfert thermique<br>$V$ [ $m^3$ ] : volume<br>$v_m$ [ $m^3 \cdot mol^{-1}$ ] : volume molaire<br>$We$ [s.d.] : nombre de Weber<br>$X$ [s.d.] : taux de conversion<br>$x$ [s.d.] : titre molaire<br>$Y$ [s.d.] : rapport de composition<br>$Z$ [s.d.] : variable d'introduction |
|---|--|

[s.d.] : sans dimension

[d.v.] : dimension variable

### Lettres grecques et autre alphabet

|  |  |
|--|--|
| $\alpha$ [s.d.] : coefficient<br>$\beta$ [s.d.] : coefficient<br>$\gamma$ [ $N \cdot m^{-1}$ ] : tension interfaciale<br>$\Delta$ [s.d.] : variation<br>$\varepsilon_d$ [s.d.] : fraction de la phase dispersée<br>$\varepsilon_r$ [s.d.] : constante diélectrique<br>$\lambda$ [nm] : longueur d'onde | $\nu$ [s.d.] : coefficient stœchiométrique<br>$\rho$ [ $kg \cdot m^{-3}$ ] : masse volumique<br>$\zeta$ [mol] : avancement général de la réaction<br>$\Phi$ [ $mol \cdot s^{-1}$ ] : flux molaire<br>$\chi$ [s.d.] : avancement normalisé de la réaction<br><br>$\aleph$ [s.d.] : quantité normalisée transférée entre phase |
|--|--|

**Lettres placées en indice**

|   |   |
|---|---|
| <p><i>a</i> : agitateur<br/> <i>a</i> : corrigé pour prendre en compte l'inertie de la paroi<br/> <i>acc</i> : accumulée<br/> <i>ad</i> : adiabatique<br/> <i>aj</i> : ajout<br/> <i>amb</i> : milieu ambiant<br/> <i>base</i> : bruit de fond de la mesure<br/> <i>C</i> : calibration<br/> <i>c</i> : phase continue<br/> <i>cond</i> : condenseur<br/> <i>couv</i> : couvercle du réacteur<br/> <i>d</i> : phase dispersée<br/> <math>\Delta\text{état}</math> : changement d'état<br/> <i>F</i> : thermofluide dans la double enveloppe<br/> <i>i</i> : réaction chimique</p> | <p><i>ins</i> : inserts plongeants (agitateur, sondes...)<br/> <i>j</i> : espèce chimique active<br/> <i>k</i> : numéro d'expérience<br/> <i>L</i> : liquide<br/> <i>mél</i> : mélange<br/> <i>mes</i> : mesuré<br/> <i>pertes</i> : échange avec l'extérieur<br/> <i>R</i> : milieu réactionnel<br/> <i>réac</i> : réaction<br/> <i>T</i> : total<br/> <i>th</i> : thermique<br/> <i>0</i> : référence<br/> <i>0</i> : initial</p> |
|---|---|

**Lettres placées en exposant**

|  |                       |
|--|-----------------------|
| <p><i>calc</i> : valeur calculée par le modèle<br/> <i>cont</i> : contribution<br/> <i>E</i> : grandeur d'excès<br/> <i>exp</i> : valeur expérimentale<br/> <i>i</i> : interface<br/> <i>tot</i> : total</p> | <p>* : saturation</p> |
|--|-----------------------|

## VI. Bibliographie

- Agble, D., Mendes-Tatsis, M.A., **2001**. The prediction of Marangoni convection in binary liquid-liquid systems with added surfactants. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 44, 1439-1449.
- Amis, E., **1973**. Solvent effects on chemical phenomena. *Academic Press, New York*.
- Avdeef, A., Comer, J.E.A., Thomson, S.J., **1993**. pH-Metric log P. 3. Glass electrode calibration in methanol-water, applied to pKa determination of water-insoluble substances. *Analytical Chemistry* 65, 42-49.
- Balasubramanian, D., Srinivas, V., Gaikar, V.G., Sharma, M.M., **1989**. Aggregation behavior of hydrotropic compounds in aqueous solution. *The Journal of Physical Chemistry* 93, 3865-3870.
- Balland, L., Cosmao, J.-M., Hébert, J.-P., Estel, L., Besnard, O., **2002**. Evaluation of dinitration energetic and kinetic parameters in a calorimetric reactor. *J. Phys. IV France* 12, 299-305.
- Balland, L., Cosmao, J.-M., Mouhab, N., Hobbes, P., **1994**. Estimation des paramètres de modèles cinétiques par mesure des flux d'énergie dans un réacteur double enveloppe. *Entropie (Paris)* 30, 25-32.
- Balland, L., Estel, L., Cosmao, J.-M., Mouhab, N., **2000**. A genetic algorithm with decimal coding for the estimation of kinetic and energetic parameters. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 50, 121-135.
- Balland, L., Mouhab, N., Cosmao, J.-M., Estel, L., **2002**. Kinetic parameter estimation of solvent-free reactions: application to esterification of acetic anhydride by methanol. *Chemical Engineering and Processing* 41, 395-402.
- Ben Talouba, I., Balland, L., Mouhab, N., Abdelghani-Idrissi, M.A., **2011a**. Kinetic parameter estimation for decomposition of organic peroxides by means of DSC measurements. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* 24, 391-396.
- Ben Talouba, I., Balland, L., Mouhab, N., Abdelghani-Idrissi, M.A., **2011b**. Evaluation by Calorimetry of Kinetic Parameters of a Chemical Reaction in Biphasic Conditions Producing a Hydrotrope. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 50, 767-774.
- Bessière, J.-M., Boutevin, B., Loubet, O., **1994**. Détermination des paramètres cinétiques et thermodynamiques des amorceurs de polymérisation radicalaire de type azoïque par enthalpimétrie différentielle en mode isotherme. *European Polymer Journal* 30, 813-820.
- Bonvin, D., de Valières, P., Rippin, D.W.T., **1989**. Application of estimation techniques to batch reactors. I Modelling thermal effects. *Computers & Chem. Eng.* 13, 1-9.
- Borchardt, H.J., Daniels, F., **1957**. The Application of Differential Thermal Analysis to the Study of Reaction Kinetics1. *Journal of the American Chemical Society* 79, 41-46.
- Boye-Christensen, G., Terjesen, S.G., **1958**. On the mechanism of interfacial resistance to mass transfer in liquid-liquid extraction. *Chemical Engineering Science* 7, 222-228.
- Calabrese, R.V., Wang, C.Y., Bryner, N.P., **1986**. Drop breakup in turbulent stirred tank contactors. Part III: Correlations for mean size and drop size distribution. *AIChE Journal* 32, 677-681.

- Calderbank, P.H., **1958**. Physical rate processes in industrial fermentation, part 1: The interfacial area in gas-liquid contacting with mechanical agitation. *Trans Inst Chem. Eng.* 36, 443-463.
- Chen, H.T., Middleman, S., **1967**. Drop size distribution in agitated liquid-liquid systems. *AIChE Journal* 13, 989-995.
- Chen, L.-H., Lee, Y.-L., **1999**. The effects of a surfactant on the mass transfer in spray-tower extraction column. *Chemical Engineering Journal* 73, 77-81.
- Chen, X., Micheau, J.C., **2002**. Hydrotrope-Induced Autocatalysis in the Biphasic Alkaline Hydrolysis of Aromatic Esters. *Journal of Colloid and Interface Science* 249, 172-179.
- Chevalier, Y., **2002**. New surfactants: new chemical functions and molecular architectures. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 7, 3-11.
- Cohen, R.D., **1991**. Effect of turbulence damping on the steady-state drop size distribution in stirred liquid-liquid dispersions. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 30, 277-279.
- Coulaloglou, C.A., Tavlarides, L.L., **1976**. Drop size distributions and coalescence frequencies of liquid-liquid dispersions in flow vessels. *AIChE Journal* 22, 289-297.
- Davis, M.M., **1970**. Bronsted Acid-Base behaviour, Academic Press. ed, The chemistry of non-aqueous solvents. *Lagowski, J.J., New York*.
- Desnoyer, C., Masbernat, O., Gourdon, C., **2003**. Experimental study of drop size distributions at high phase ratio in liquid-liquid dispersions. *Chemical Engineering Science* 58, 1353-1363.
- Dhanuka, V.R., Malshe, V.C., Chandalia, S.B., **1977**. Kinetics of the liquid phase esterification of carboxylic acids with alcohols in the presence of acid catalysts: Re-interpretation of published data. *Chemical Engineering Science* 32, 551-556.
- Dharmendra Kumar, M., Nagendra Gandhi, N., **2000a**. Effect of Hydrotropes on Solubility and Mass Transfer Coefficient of Methyl Salicylate. *Journal of Chemical & Engineering Data* 45, 419-423.
- Dharmendra Kumar, M., Nagendra Gandhi, N., **2000b**. Effect of hydrotropes on solubility and mass transfer coefficient of amyl acetate. *Bioprocess Engineering* 23, 31-36.
- Duh, Y.S., Kao, C.S., Hwang, H.H., Lee, W.W.L., **1998**. Thermal decomposition kinetics of cumene hydroperoxide. *Trans IChemE* 76, 271-276.
- Fiaty, K., **1991**. Conception, réalisation et automatisation d'un réacteur pilote de laboratoire pour identification de cinétiques et de thermicité. (Thèse Doctorat).
- Fournier, M.C., Balland, L., Cosmao, J.-M., Estel, L., **1998**. Determination of kinetics parameters by differential scanning calorimetry. Présenté à 13e congrès CHISA, Prague, République Tchèque.
- Garner, F.H., Skelland, A.H.P., **1956**. Effects of Surface Active Agents on Extraction from Droplets. *Industrial & Engineering Chemistry* 48, 51-58.
- Gear, C.W., **1971**. The automatic integration of ordinary differential equations. *Commun. ACM* 14, 176-179.
- Giovannini, B., **2000**. Étude bibliographique relative au développement de réactions chimiques non contrôlées dans l'industrie (No. CGR 23414). *INERIS*.
- Griewank, A.O., **1981**. Generalized descent for global optimization. *J Optim Theory Appl* 34, 11-39.

- Grolier, J.-P., Viillard, A., **1971**. Étude thermodynamique des interactions moléculaires ester/alcool. *Journal Chimie Physique* 1442-1448.
- Hindmarsh, A.C., **1980**. LSODE and LSODI, two new initial value ordinary differential equation solvers. *ACM-SIGNUM NewsLetters* 15, 10-11.
- Hou, H., Shu, C., Duh, Y., **2001**. Exothermic decomposition of cumene hydroperoxide at low temperature conditions. *AIChE Journal* 47, 1893-1896.
- Jeng, J.J., Maa, J.R., Yang, Y.M., **1986**. Surface effects and mass transfer in bubble column. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* 25, 974-978.
- Kambe, H., Mita, I., Horie, K., **1968**. Kinetic investigation of polymerisation reaction with Differential Scanning Calorimeter. Présenté à Therm. Anal. Proc. Int. Conf. 2nd meeting, p. 1071-1083.
- Karlsen, L.G., Søbereg, H., Villadsen, J., **1984**. Optimal data acquisition for heat flow calorimeter. *Thermochimica Acta* 72, 83-94.
- Keller, A., Stark, D., Fierz, H., Heinzle, E., Hungerbühler, K., **1997**. Estimation of the time to maximum rate using dynamic DSC experiments. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* 10, 31-41.
- Laidler, K.J., King, M.C., **1983**. Development of transition-state theory. *The Journal of Physical Chemistry* 87, 2657-2664.
- Levich, V.G., **1962**. Physicochemical hydrodynamics, Prentice-Hall international series in the physical and chemical engineering sciences. *Prentice-Hall, New-York*.
- Levine, I.N., **2001**. Physical Chemistry, 5<sup>e</sup> ed. *McGraw-Hill Science/Engineering/Math*.
- Lindland, K.P., Terjesen, S.G., **1956**. The effect of a surface-active agent on mass transfer in falling drop extraction. *Chemical Engineering Science* 5, 1-12.
- Luo, K.-M., Chang, J.-G., Lin, S.-H., Chang, C.-T., Yeh, T.-F., Hu, K.-H., Kao, C.-S., **2001**. The criterion of critical runaway and stable temperatures in cumene hydroperoxide reaction. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* 14, 229-239.
- Mabey, W., Mill, T., **1978**. Critical review of hydrolysis of organic compounds in water under environmental conditions. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 7, 383.
- Macinnis, J.A., Macneil, S.L., Bruke, S.E., Palepu, R., **2000**. Aggregation behavior of a series of hydrotropic compounds- the sodium dihydroxybenzoates. *Journal of Surface Science and Technology* 16, 77-89.
- Meyyappan, N., Nagendra Gandhi, N., **2004**. Solubility and Mass Transfer Coefficient Enhancement of Benzyl Acetate in Water through Hydrotrophy. *Journal of Chemical & Engineering Data* 49, 1290-1294.
- Meyyappan, N., Nagendra Gandhi, N., **2005**. Effect of Hydrotropes on the Solubility and Mass Transfer Coefficient of Benzyl Benzoate in Water. *Journal of Chemical & Engineering Data* 50, 796-800.
- Mouhab, N., Bolland, L., Ben Talouba, I., Cosmao, J.-M., **2007**. Study of auto-accelerated reactions in heterogeneous liquid/liquid mixture: Reaction products effects on mass transfer kinetics. *Chemical Engineering Science* 62, 1456-1465.

- Mouhab, N., Balland, L., Ben Talouba, I., Cosmao, J.-M., **2008**. Study of a chemical reaction in heterogeneous liquid-liquid medium producing a surfactant and a cosolvent. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 47, 363-369.
- Nagata, I., Yamada, T., Nakagawa, S., **1975**. Excess Gibbs free energies and heats of mixing for binary systems ethyl acetate with methanol, ethanol, 1-propanol, and 2-propanol. *Journal of Chemical & Engineering Data* 20, 271-275.
- Nagendra Gandhi, N., Dharmendra Kumar, M., Sathyamurthy, N., **1998a**. Effect of Hydrotropes on Solubility and Mass-Transfer Coefficient of Butyl Acetate. *Journal of Chemical & Engineering Data* 43, 695-699.
- Nagendra Gandhi, N., Dharmendra Kumar, M., Sathyamurthy, N., **1998b**. Solubility and mass transfer coefficient enhancement of ethyl benzoate through hydrotrophy. *Hungarian Journal of Industrial Chemistry* 26, 63-68.
- Neuberg, C., **1916**. Hydrotropic phenomena I. *Biochemische Zeitschrift* 76, 107-108.
- O'Rourke, D.J., **1995**. Evaluation of reaction kinetics constants from calorimetric data. *American Laboratory* 27, 34-36.
- Ozawa, T., **1970**. Kinetic analysis of derivative curves in thermal analysis. *Journal of Thermal Analysis* 2, 301-324.
- Pearson, J.T., Smith, J.M., **1974**. The Effect of Hycrotropic Salts on the Stability of Liquid Crystalline Systems. *J. Pharm. Pharmac.* 26, 123-124.
- Petzold, L., **1982**. Differential/Algebraic Equations are not ODE's. *SIAM J. Sci. and Stat. Comput.* 3, 367.
- Pimienta, V., Lavabre, D., Buhse, T., Micheau, J.-C., **2004**. Correlation between Electric Potential and Interfacial Tension Oscillations in a Water–Oil–Water System. *The Journal of Physical Chemistry B* 108, 7331-7336.
- Regenass, W., **1978**. Thermal and kinetic design data from a bench-scale heatflow calorimeter, dans: Chemical Reaction Engineering. Présenté à ACS Symp. Ser. 65, *Houston*, p. 37-49.
- Rochester, C.H., Wilson, D.N., **1976**. Ionization constants of phenols in methanol + water mixtures. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*: 72, 2930.
- Roque, C., Pimienta, V., Lavabre, D., Micheau, J.C., **2001**. Occurrence of Multiple Steady States in the Biphasic Alkaline Hydrolysis of C-4 to C-8 Ethyl Alkanoates. *The Journal of Physical Chemistry A* 105, 5877-5880.
- Rosenbrock, H.H., **1960**. An Automatic Method for Finding the Greatest or Least Value of a Function. *The Computer Journal* 3, 175 -184.
- Saleh, A.M., El-Khordagui, L.K., **1985**. Hydrotropic agents: a new definition. *International Journal of Pharmaceutics* 24, 231-238.
- Scacchi, G., Bouchy, M., Foucaut, J.-F., Zahraa, O., **1996**. Cinétique et catalyse. *Tech.& Doc./Lavoisier*.
- Schwefel, H., **1995**. Evolution and Optimum Seeking. *Wiley-Interscience*.
- Sobol, I.M., **1979**. On the Systematic Search in a Hypercube. *SIAM Journal on Numerical Analysis* 16, 790-793.

- Sprow, F.B., **1967**. Distribution of drop sizes produced in turbulent liquid-liquid dispersion. *Chemical Engineering Science* 22, 435-442.
- Srinivas, V., Balasubramanian, D., **1998**. When Does the Switch from Hydrotrophy to Micellar Behavior Occur? *Langmuir* 14, 6658-6661.
- Swaels, P., **1995**. Modélisation et simulation dynamique de réacteurs chimiques discontinus: application à la synthèse des polyesters insaturés (Thèse de doctorat).
- Toulouse, C., **1999**. Conduite optimale sous contraintes de sécurité des réacteurs batch ou alimentés de chimie fine (Thèse de doctorat).
- Trémillon, B., **1993**. Réactions en solution: traitement analytique en vue de leur exploitation dans les procédés de transformation et de séparation. *Masson, Paris, Milan, Barcelone, Bonn*.
- de Vallière, P., Bonvin, D., **1989**. Application of estimation techniques to batch reactors -II. Experimental studies in state and parameter estimation. *Computers & Chemical Engineering* 13, 11-20.
- de Vallière, P., Bonvin, D., **1990**. Application of estimation techniques to batch reactors -III. Modelling refinements which improve the quality of state and parameter estimation. *Computers & Chemical Engineering* 14, 799-808.
- Walas, **1985**. Phase Equilibria in Chemical Engineering. *Butterworth-Heinemann*.
- Wu, K.W., Hou, H.Y., Shu, C.M., **2006**. Thermal phenomena studies for dicumyl peroxide at various concentrations by DSC. *J Therm Anal Calorim* 83, 41-44.
- Wu, S.-H., Wang, Y.-W., Wu, T.-C., Hu, W.-N., Shu, C.-M., **2008**. Evaluation of thermal hazards for dicumyl peroxide by DSC and VSP2. *J Therm Anal Calorim* 93, 189-194.
- Zaldívar, J.M., Hernández, H., Barcons, C., **1996**. Development of a mathematical model and a simulator for the analysis and optimisation of batch reactors: Experimental model characterisation using a reaction calorimeter. *Thermochimica Acta* 289, 267-302.
- Zhang, R., Yan, W., Wang, X., Lin, R., **2005**. Molar excess enthalpies of ethyl acetate + alkanols at  $T = 298.15$  K,  $p = 10.0$  MPa. *Thermochimica Acta* 429, 155-161.
- Zogg, A., **2003**. A combined approach using calorimetry and IR-ATR spectroscopy for the determination of kinetic and thermodynamic reaction parameters (Discussion ETH 15086).
- Zogg, A., Fischer, U., Hungerbühler, K., **2004**. A new approach for a combined evaluation of calorimetric and online infrared data to identify kinetic and thermodynamic parameters of a chemical reaction. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 71, 165-176.
- Zogg, A., Stoessel, F., Fischer, U., Hungerbühler, K., **2004**. Isothermal reaction calorimetry as a tool for kinetic analysis. *Thermochimica Acta* 419, 1-17.

# Transfert technologique

## I. Contrats industriels

Depuis ma nomination en tant que maître de conférences, j'ai toujours participé à la prospection et à la réalisation de contrats de recherche, non seulement dans le but de financement de nouveaux équipements ou du fonctionnement du laboratoire, mais aussi pour rester au fait des préoccupations de l'industrie. Ceci permet d'orienter l'enseignement vers les besoins de l'entreprise mais aussi de sélectionner quelques thèmes de recherche d'actualité.

Pour le transfert technologique, le laboratoire utilise le Centre d'Étude et de Recherches Technologiques et Industrielles – Sécurité des Procédés, Environnement, Analyse (CERTI-SPEA) sous la responsabilité de Jean-Pierre Hébert. Ce CERTI a une forte activité tournée vers la sécurité des procédés. Il réalise des études expérimentales pour la détermination de chaleur de réaction, de paramètres cinétiques. J'interviens en tant qu'expert pour tout ce qui concerne la calorimétrie réactionnelle et les études de sécurité.

Mon expérience dans le domaine du génie des procédés et dans celui de la sécurité des procédés, m'a permis de guider plusieurs groupes industriels dans la mise en place d'une démarche de sécurité des procédés. Ci-dessous quelques industriels :

Sociétés ORIL [R1, R3, R5, R12, R14], CEA [R2, R7], Lipha [R4], Synkem [R6], Pharmasynthèse [R8], Orgachim [R9], Chevron Chemicals [R10], Steiner [R11], Isochem [R13], Expanscience [R15], Nufarm [R16], IFP.

D'autre part, dans le cadre de l'enseignement des projets tutorés des étudiants de 2<sup>e</sup> année d'IUT, j'ai encadré plusieurs projets à finalité industrielle.

## II. Séminaires à vocation industrielle

Je donne également des formations pour l'utilisation du réacteur calorimétrique. Étant équipé du réacteur calorimétrique RC1 depuis 1991 et étant en France le seul laboratoire de recherche universitaire à en disposer, notre solide expérience est reconnue dans ce domaine. De nombreux industriels qui s'en sont équipés ou qui ont le projet de le faire, font appel à nos services pour assurer la formation initiale et le conseil de leurs techniciens et ingénieurs.

J'ai par ailleurs assuré une formation sous la forme d'un séminaire d'une journée sur l'extraction liquide-liquide, pour la société Archimex à Vannes.

# Production scientifique

## I. Bilan

|                  | <i>Publications dans des revues [ACL]</i> | <i>Publications dans des congrès internationaux avec actes et comité de lecture [ACTI]</i> | <i>Publications dans des congrès nationaux avec actes et comité de lecture [ACTN]</i> | <i>Communications sans actes [COM]</i> | <i>Rapports de contrat [R]</i> |
|------------------|---|--|---|--|--------------------------------|
| Pendant la thèse | 2   |  | 2   |  | 6                              |
| Depuis 1997      | 8   | 3  | 3   | 6                                      | 24                             |
| <b>Total</b>     | <b>10</b>                                 | <b>3</b>   | <b>5</b>  | <b>6</b>                               | <b>30</b>                      |

## II. Publications dans des revues

[ACL1] L. BALLAND, J.-M. COSMAO, N. MOUHAB, PH. HOBBS, Estimation des paramètres de modèles cinétiques par mesure des flux d'énergie dans un réacteur double enveloppe, *Entropie*, N°186, pp. 25-32, 1994.

[ACL2] L. BALLAND, N. MOUHAB, J.-M. COSMAO, J.-P. HEBERT, L. ESTEL, Estimation of kinetic parameters of chemical reactions without solvent using an energy balance, *Récents Progrès en Génie des Procédés*, 10, (49, Simulation, Optimisation et Commande, SIMO'96), pp. 397-402, 1996.

[ACL3] L. BALLAND, N. MOUHAB, S. ALEXANDROVA, J.-M. COSMAO, L. ESTEL, Determination of kinetic and energetic parameters of chemical reactions in heterogeneous liquid/liquid system, *Chemical Engineering Technology*, Vol. 22, n°4, pp. 321-329, 1999.

[ACL4] L. BALLAND, L. ESTEL, J.-M. COSMAO, N. MOUHAB, A genetic algorithm with decimal coding for the estimation of kinetic and energetic parameters, *Chemometrics and intelligent laboratory systems*, Vol. 50, n°1, pp. 121-135, 2000.

[ACL5] L. BALLAND, N. MOUHAB, J.-M. COSMAO, L. ESTEL, Kinetic Parameter estimation of solvent-free reactions: application to esterification of acetic anhydride by methanol, *Chemical Engineering and Processing*, Vol 41, N°5, pp. 395-402, 2002.

[ACL6] L. BALLAND, J.-M. COSMAO, J.-P. HEBERT, L. ESTEL, O. BESNARD, Evaluation of dinitration energetic and kinetic parameters in a calorimetric reactor, *J. Phys. IV France* Vol. 12, pp. 299-305, 2002.

[ACL7] N. MOUHAB, L. BALLAND, I. BEN TALOUBA, J.M. COSMAO, Study of Auto-Accelerated Reactions in Heterogeneous Liquid/Liquid Mixture: Reaction Products Effects on Mass Transfer Kinetics, *Chemical Engineering Science*, Vol. 62, n° 5, pp. 1456-1465, 2007.

[ACL8] N. MOUHAB, L. BALLAND, I. BEN TALOUBA, J.M. COSMAO, Study of a chemical reaction in a heterogeneous liquid/liquid medium producing a surfactant and a co solvent, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, Vol. 47, n° 3, pp. 363-369, 2008.

[ACL9] I. BEN TALOUBA, L. BALLAND, N. MOUHAB, AND M. A. ABDELGHANI-IDRISSI, Evaluation by Calorimetry of Kinetic Parameters of a Chemical Reaction in Biphasic Conditions Producing a Hydrotrope, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 50, n° 2, pp. 767-774, 2011.

[ACL10] I. BEN TALOUBA, L. BALLAND, N. MOUHAB, M.A. ABDELGHANI-IDRISSI, Kinetic parameter estimation for decomposition of organic peroxides by means of DSC measurements, *J. Loss Prevention in Process Industries*, 24, pp. 391-396, 2011.

[ACL11] L. BALLAND, I. BEN TALOUBA, N. MOUHAB, Experimental Determination of Excess Molar Enthalpies for a Quaternary Mixture: Acetic Anhydride, Ethanol, Acetic Acid and Ethyl Acetate, soumis à *J. Chem Eng. Data*, le 4 mai 2011.

### **III. Publications dans des congrès internationaux avec actes et comité de lecture**

[ACTI1] M.-C. FOURNIER-SALAÜN, J.-M. COSMAO, L. BALLAND, L. ESTEL, Determination of kinetics parameters by differential scanning calorimetry, *13<sup>e</sup> congrès CHISA*, Prague (République Tchèque), septembre 1998.

[ACTI2] I. BEN TALOUBA, L. BALLAND, N. MOUHAB, M.A. ABDELGHANI-IDRISSI, Evaluation by calorimetry of the intensification of heterogeneous reactions through self-production of hydrotrope, *19<sup>e</sup> congrès CHISA*, Prague (République Tchèque), septembre 2010.

[ACTI3] I. BEN TALOUBA, L. BALLAND, N. MOUHAB, M.A. ABDELGHANI-IDRISSI, Kinetic parameter estimation for decomposition of organic peroxides by means of DSC measurements, *19<sup>e</sup> congrès CHISA*, Prague (République Tchèque), septembre 2010.

### **IV. Publications dans des congrès nationaux avec actes et comité de lecture**

[ACTN1] L. BALLAND, J.M. COSMAO, N. MOUHAB, PH. HOBBS, Utilisation d'un calorimètre de réaction automatisé pour estimer les paramètres d'un système chimique exothermique et rapide, Colloque *Automatisation et Robotisation des opérations dans les laboratoires de chimie et de biochimie*, organisé par le CNAM, Paris, 1994

[ACTN2] L. BALLAND, J-M. COSMAO, N. MOUHAB, J-P HEBERT, L. ESTEL, Estimation de paramètres cinétiques et thermiques par algorithme de type génétique, Colloque *Optimisation et plans d'expériences*, organisé par le CNAM, Paris, 1995.

[ACTN3] L. BALLAND, J.M. COSMAO, J.P. HEBERT, N. MOUHAB, L. ESTEL, Réaction auto accélérée en milieu hétérogène : Application à la sécurité des procédés, *34<sup>e</sup> congrès AFCAT Thermal analysis and calorimetry* Mulhouse, 2003.

[ACTN4] L. BALLAND, N. MOUHAB, J.M. COSMAO, Étude d'une réaction chimique en milieu hétérogène liquide-liquide produisant un surfactant et un cosolvant- *Récents Progrès en Génie des Procédés*, N°92, 2005 ; ISBN 2-910239-66-7, Éd. SFGP, Paris, 2005.

[ACTN5] I. BEN TALOUBA, N. MOUHAB, L. BALLAND, Étude de l'effet d'auto-production d'hydrotrope sur la cinétique d'hydrolyse alcaline du benzoate de méthyle, *Récents Progrès en Génie des Procédés*, Saint-Étienne, septembre 2007.

## V. Communications sans actes

[CS1] L. BALLAND, J.M. COSMAO, N. MOUHAB, Détermination de cinétiques en Réacteur Calorimétrique RC1 pour un système liquide-liquide, *Journée Mettler*, Mulhouse le 17 septembre 1999.

[CS2] L. BALLAND, J.M. COSMAO, N. MOUHAB, Évolution inattendue de la cinétique d'une réaction sans solvant : application à l'estérification de l'anhydride acétique par le méthanol, *Journée Mettler*, Lyon le 13 mars 2001.

[CS3] L. BALLAND, Évaluation des paramètres énergétiques et cinétiques d'une dinitration, *Journée SFGP*, Paris le 28 novembre 2003.

[CS4] L. ESTEL, L. BALLAND, Importance de la cinétique dans les analyses de risque d'emballage thermique : cas d'une réaction sans solvant et cas d'une réaction en milieu hétérogène, *Journée SFGP*, Paris le 4 juin 2004.

[CS5] L. BALLAND, L'apport du Génie Chimique à la sécurité des procédés, *Journée académique de l'Union des Professeurs de physique et de chimie*, Rouen le 11 avril 2007.

[CS6] I. BEN TALOUBA, L. BALLAND, L. BAILLY, N. MOUHAB, Estimation des paramètres cinétiques de réactions de décomposition des peroxydes par mesure de flux thermique dans un DSC, *Colloque Évaluation des Performances et Maîtrise des Risques Technologiques pour les systèmes industriels et énergétiques*, Le Havre 28-29 mai 2009.

## VI. Rapports de contrat

Parmi les rapports de contrat que j'ai rédigés, les plus importants sont :

- [R1] L. BALLAND, F. MUSSOT, D. GRISLAIN, Modélisation et conception d'un pilote pour la synthèse en continu du 852-diester, société Oril, juin 1992.
- [R2] L. BALLAND, Estimation paramétrique par la méthode de Rosenbrock, société CEA Cadarache, juillet 1993.
- [R3] L. BALLAND, Caractérisation de cinétiques sur réacteur calorimétrique Mettler, société Oril, janvier 1994.
- [R4] L. BALLAND, J.M. COSMAO, J.P. HEBERT, Synthèse du NICE 02, société Lipla, octobre 2000.
- [R5] L. BALLAND, J.M. COSMAO, J.P. HEBERT, Étude calorimétrique 5007 TDS Brut, société Oril, mars 2001.
- [R6] J.P. HEBERT, L. BALLAND, J.M. COSMAO, Activation des réactions chimiques, société Synkem, 2002.
- [R7] J.P. HEBERT, L. BALLAND, J.M. COSMAO, Étude calorimétrique et cinétique, rapport final, société CEA Le Ripault, octobre 2002.
- [R8] J.P. HEBERT, L. BALLAND, J.M. COSMAO, Étude calorimétrique : synthèse du piperidinophthocyanine, société Pharmasynthèse juillet 2003.
- [R9] J.P. HEBERT, L. BALLAND, J.M. COSMAO, Étude calorimétrique, société Orgachim, mars 2004.
- [R10] J.P. HEBERT, L. BALLAND, J.M. COSMAO, Étude thermique d'une réaction de neutralisation d'un salicylate, société Chevron Chemicals, septembre 2004.
- [R11] J.P. HEBERT, L. BALLAND, J.M. COSMAO, Étude calorimétrique : Synthèse du Brun Celusol N, société Steiner, avril 2005.
- [R12] J.P. HEBERT, L. BALLAND, J.M. COSMAO, Étude calorimétrique : Synthèse du 18886-Ac.pymetrone-503-06 à 505-06, société Oril, janvier 2006.
- [R13] J.P. HEBERT, L. BALLAND, J.M. COSMAO, Synthèse du PZL 1, société Isochem, mai 2007.
- [R14] J.P. HEBERT, Ph HOBBS, J.M. COSMAO, L. BALLAND, Aide à la conception d'un dispositif expérimental polyvalent pour l'étude paramétrique des jets réactifs de dioxyde de carbone gazeux avec du sodium liquide, CEA Cadarache, avril-juin 2007.
- [R15] J.P. HEBERT, L. BALLAND, J.M. COSMAO, Étude bibliographique pour la recherche d'un solvant de substitution au dichloroéthane, société Expanscience, décembre 2007.
- [R16] A. CHASSERY, L. BALLAND, Détermination de critères de sécurité pour la mise au point de réactions industrielles, société Nufarm, juin 2008.

## Publications significatives

### **Méthodes numériques**

- [ACL4] L. BALLAND, L. ESTEL, J.-M. COSMAO, N. MOUHAB, A genetic algorithm with decimal coding for the estimation of kinetic and energetic parameters, *Chemometrics and intelligent laboratory systems*, Vol. 50, n°1, pp. 121-135, 2000.

### **Application industrielle en milieu homogène**

- [ACL6] L. BALLAND, J.-M. COSMAO, J.-P. HEBERT, L. ESTEL, O. BESNARD, Evaluation of dinitration energetic and kinetic parameters in a calorimetric reactor, *J. Phys. IV France* Vol. 12, pp. 299-305, 2002.

### **Application en milieu homogène sans solvant**

- [ACL5] L. BALLAND, N. MOUHAB, J.M. COSMAO, L. ESTEL, Kinetic Parameter estimation of solvent-free reactions: application to esterification of acetic anhydride by methanol, *Chemical Engineering and Processing*, Vol 41, N°5, pp. 395-402, 2002.

### **Application en milieu hétérogène liquide-liquide**

- [ACL7] N. MOUHAB, L. BALLAND, I. BEN TALOUBA, J.M. COSMAO, Study of Auto-Accelerated Reactions in Heterogeneous Liquid/Liquid Mixture: Reaction Products Effects on Mass Transfer Kinetics, *Chemical Engineering Science*, Vol. 62, n° 5, pp. 1456-1465, 2007.

### **Application aux réactions de décomposition**

- [ACL10] I. BEN TALOUBA, L. BALLAND, N. MOUHAB, M.A. ABDELGHANI-IDRISSI, Kinetic parameter estimation for decomposition of organic peroxides by means of DSC measurements, *J. Loss Prevention in Process Industries*, 24, pp. 391-396, 2011.