



**22 mars 2012**  
**SFT / SFGP**

**Intensification d'une réaction exothermique  
hydrosilylation d'huiles fonctionnelles :**

- évaluation de réacteurs commerciaux
- le projet ANR CP2D : HexoSiC

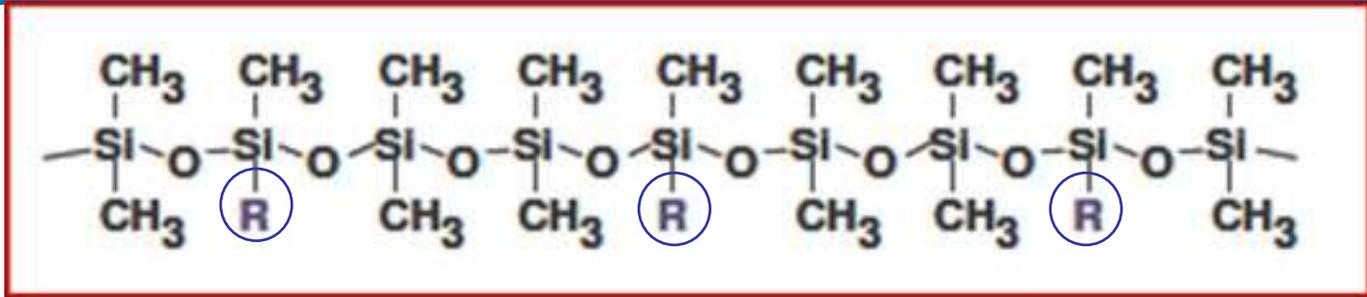
Dr S Marrot, Dr R Vivier

**MERSEN** **BOOSTEC**

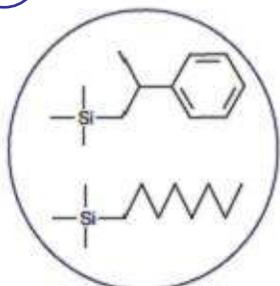


**BLUESTAR**  
SILICONES

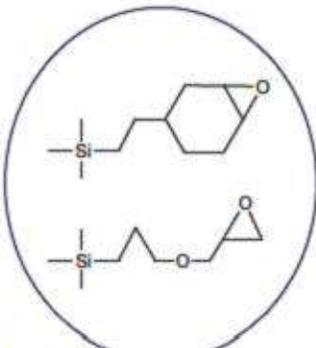
# Huiles silicones fonctionnelles et Applications



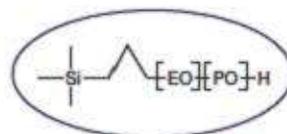
R :



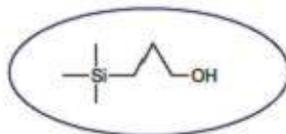
ALKYLE / AROMATIC



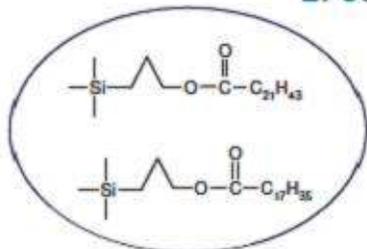
EPOXYDE



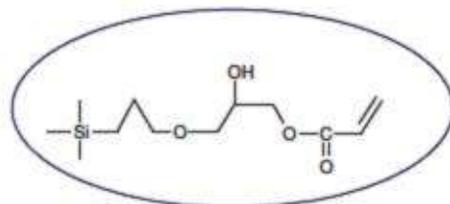
POLYETHER



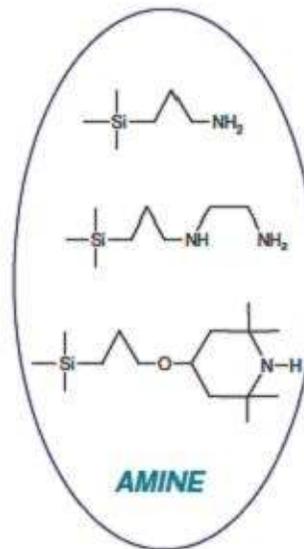
ALCOHOL



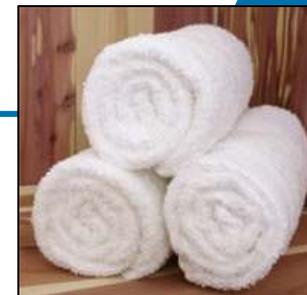
ESTER



ACRYLATE



AMINE

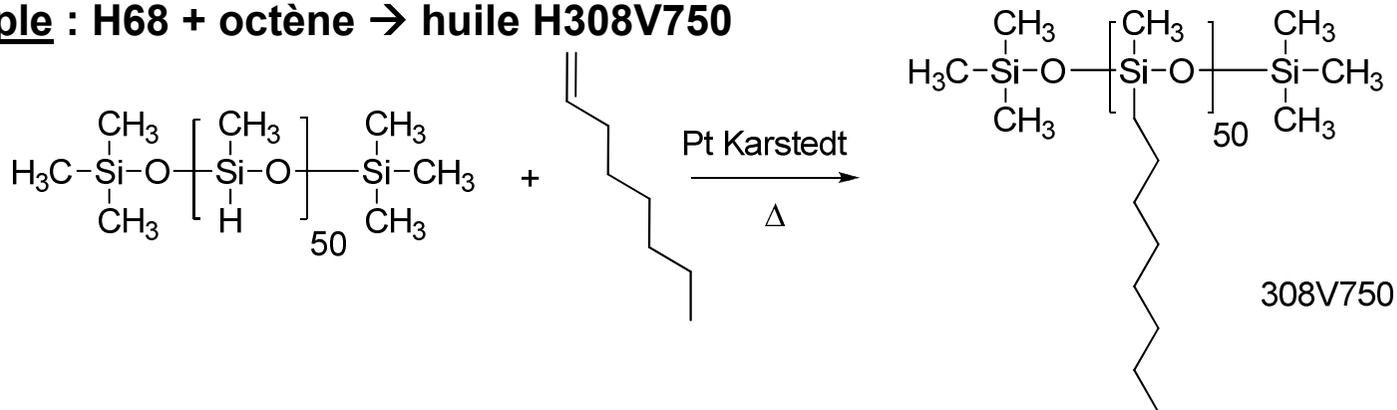


**BLUESTAR**  
SILICONES

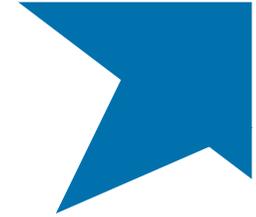


- **Hydrosilylation** : une voie d'accès pour les huiles silicones fonctionnelles.
- Réaction entre un composé insaturé et un PMHS généralement menée en batch en présence de platine selon un procédé semi-fermé.
- $\Delta_rH = -120 \text{ kJ.mol}^{-1}$  ; DT adiab =  $300^\circ\text{C}$ .
- **Temps d'opération de qq heures du fait de la forte exothermie de la réaction.**

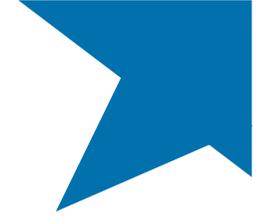
- **Exemple** : H68 + octène  $\rightarrow$  huile H308V750



- Des réactions secondaires (isomérisations) favorisées par la température,
- Une désactivation accélérée du catalyseur platine au delà de  $120^\circ\text{C}$



- **L'approche Intensification de procédés : adapter les outils du procédé à la chimie** pour ne pas subir les limitations de transferts thermique ou de matière.
  
- **Avantages :**
  - Meilleur contrôle de la réaction
  - Possibilité d'augmentation de la sélectivité et du rendement
  - Possibilité d'accès à de nouveaux produits
  - Réduction des investissements
  - Réduction de la taille des unités de production
  - Réduction des couts MP
  - Meilleure maîtrise des aspects sécurité et environnement



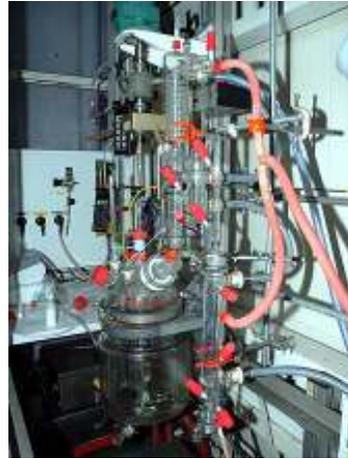
- Un des changements induit par l'intensification est le **passage d'un fonctionnement en réacteur semi-fermé** (75% des opérations industrielles) **vers un fonctionnement en régime continu** adapté à la majorité des technologies intensives.
- Les réactions d'**hydrosilylation** qui combinent une **cinétique très rapide** (temps de réactions de l'ordre de la milliseconde) et une **forte exothermie** sont **compatibles avec un procédé continu**.

# Du projet Incubateur Intensification de Procédés à la mise en place d'une unité pilote



Phases projets

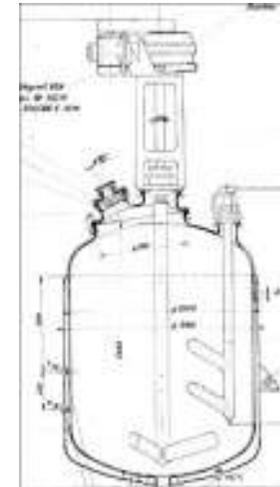
**Semi- BATCH**



Réacteur batch labo 1L-10L



**Scale up**



Réacteur industriel 6m<sup>3</sup>



**INTENSIFICATION CONTINU**



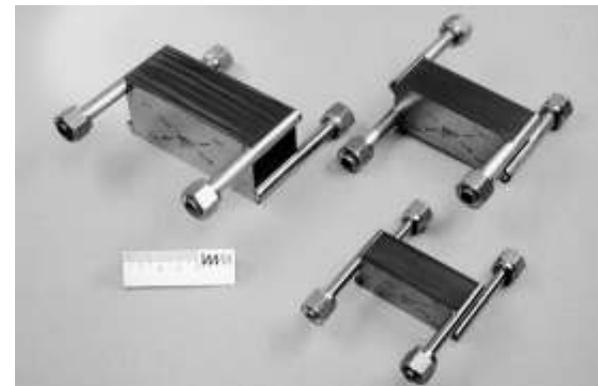
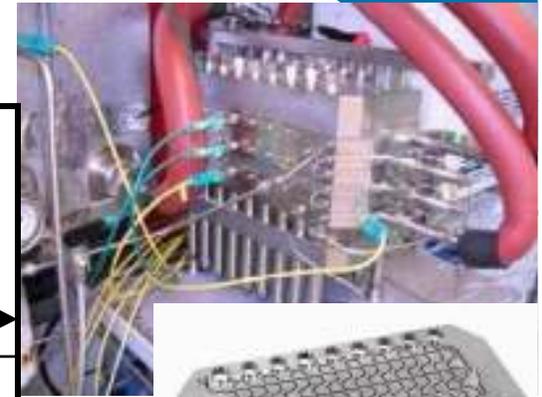
Echangeur IMM



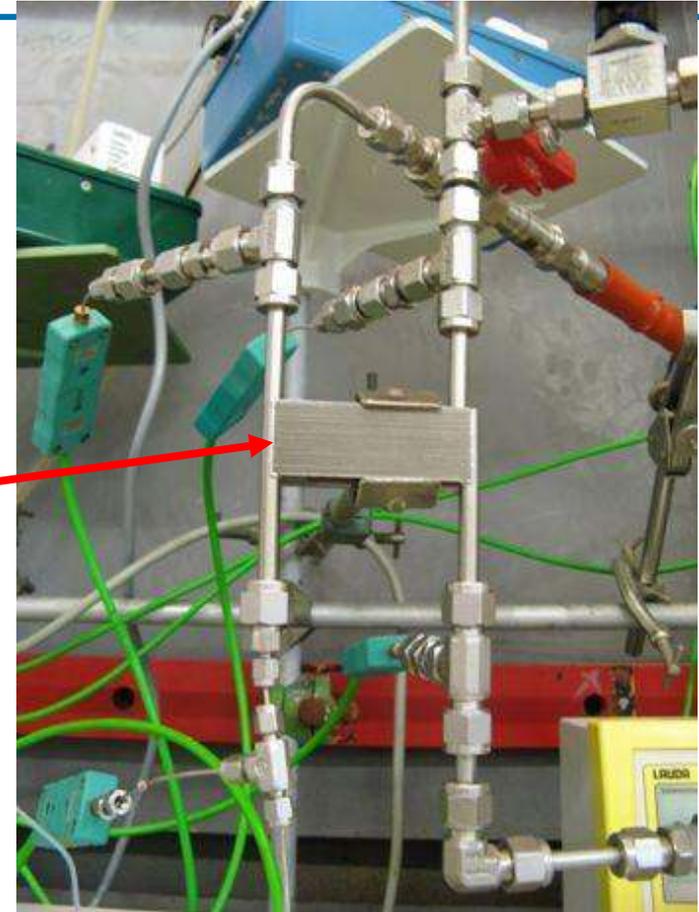
Reacteur Echangeur à plaques

## Test de différents réacteurs-échangeurs

<p><b>Alfa laval</b></p>	<p>PR37 commercial, impact taille canal, injection étagée, buses de dispersion =&gt; profil thermique étalé, RR amélioré, Cata Pt / x limitation : perte de charge 20 bars max / débit =&gt; huiles visqueuses à optimiser =&gt; PR49 développé chez Alfa Laval en monocanal, indépendance thermique des plaques mais encombrement plus grand (intégration skid)</p>
<p><b>Chart energy</b></p>	<p>Grande S =&gt; US élevé, temps séjour très court, pic T reste important), RR + 0% Réacteur multicanaux, design à façon / boîte noire! Peu instrumentable, non démontable (incompatible gélification)</p>
<p><b>IMM</b> Testé dans sa version labo</p>	<p>Version utilisée pour l'étude labo / Version industrielle multicanaux non disponible, difficilement envisageable limitation par le mélange à l'intérieur = ajout d'un mélangeur intensif</p>
<p><b>Boostec/Mersen</b> <u>Projet ANR</u> <u>HEXoSiC</u></p>	<p>Matériau plus conducteur que l'acier : SiC = fort U / - de corrosion Réacteur monocanal, design à façon, maquettes ouvrables Caractérisation au LGP Toulouse (Projet ANR) Développement de catalyses hétérogènes au LGPC Lyon (Projet ANR)</p>

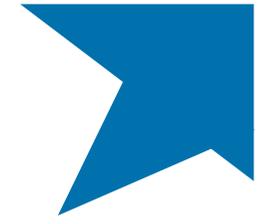


## Exemple d'essais réalisés avec un échangeur IMM WT 204

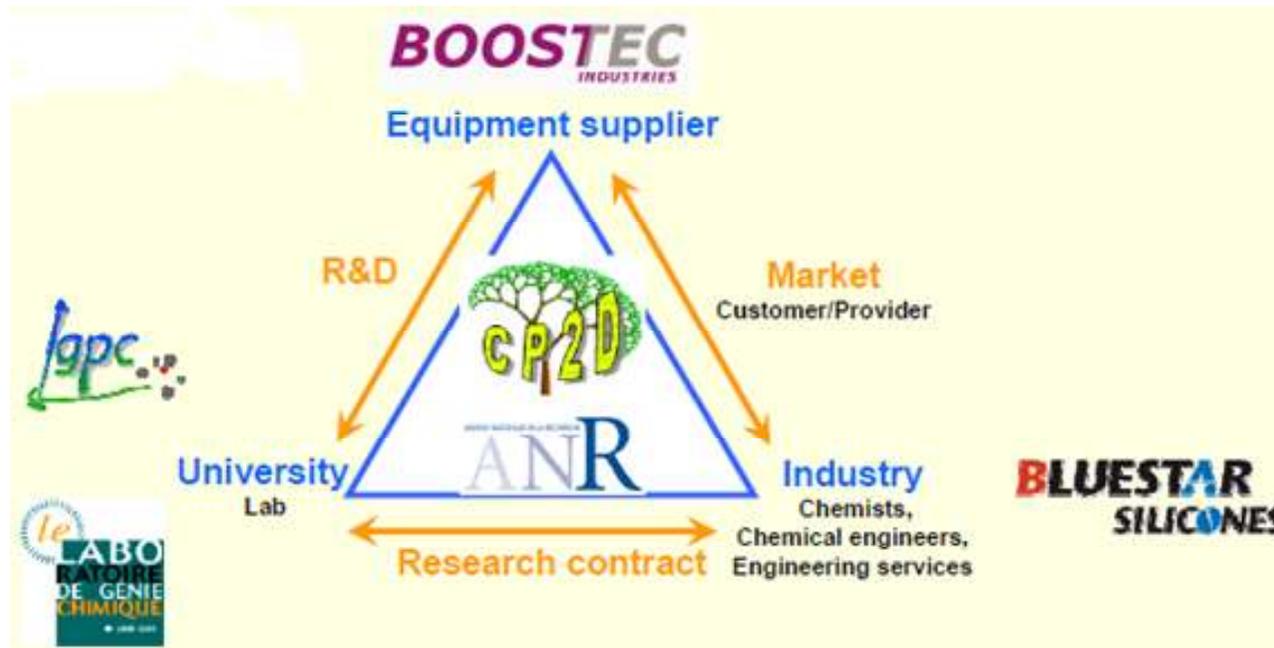


# Projet ANR CP2D- HEXoSIC – Labellisé AXELERA

## Développement d'un réacteur-échangeur



- ...Vers un procédé continu intensifié avec une catalyse supportée.



### BOOSTEC INDUSTRIES

- Material characteristics
  - High Corrosion resistance
  - High thermal conductivity
  - Strong effusivity

(20°C)	SiC	Steel	Glass
$\lambda$ (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	180	16	1
Cp (J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	680	500	800
$\rho$ (kg.m <sup>-3</sup> )	3210	7900	2600
Effusivity b	20000	8000	1500

Larger b = Surface Temperature imposed by the material and higher dynamics

$$b \cdot \sqrt{t} \approx C$$

**LUESTAR SILICONES**



### de nombreuses publications, un pilote industriel, une mise en œuvre plus sûre

---

- **Résultats majeurs**
- Des maquettes pilotes : le LGC (thèse C Fustier) et Bluestar ont mis en œuvre avec succès les réactions modèles les plus exothermiques. De nouvelles réflexions sur le design idéal et la caractérisation des grandeurs physiques permettent de définir les règles d'extrapolation.
- BOOSTEC (MERSEN) a amélioré sa technologie de fermeture de l'échangeur par brasage sans obstruction des canaux et sans joints polymériques en garantissant l'étanchéité sous forte pression, de serrage de plages SiC sans fracture du matériau pour un équipement démontable.
- Le LGPC travaille à l'insertion avant frittage ou pendant le brasage d'objets catalytiques présentant de fortes surfaces (mousse, billes, granulés...) : une redéfinition du design des canaux a été proposée et en cours d'étude sur des maquettes chaudes.
- Objectif 2012: définir le prototype compatible avec les débits industriels.
  
- **Production scientifique et brevets**
- Publication dans des journaux (ex: C Nikitine, S Comba, I Pitault, V Meille *Journal of Molecular Liquids*, V Meille\*, M-L Zanota, C Nikitine, F Campoli *Catalysis Communications etc...*)
- Congrès : EPIC 2009, EPIC 2011, CAMURE 2011, europacat 2011, GPE 2011, SFGP 2011, IMRET 2012, etc..
  
- **Fin du projet en Novembre 2012**

» **Merci de votre attention**