

Université Echahid hamma lakhdar EL OUED

Faculté de technologie

Département de génie des procédés

Chimie verte



M1 Génie des procédés

Dr. Boudiaf

Avant-propos

L'évolution rapide de l'industrie chimique, confrontée à la raréfaction des ressources naturelles, aux exigences réglementaires de plus en plus strictes et aux attentes sociétales croissantes en matière d'environnement et de santé, appelle à une transformation profonde des modes de production. Face à ces défis, la **chimie verte** s'est imposée comme une approche incontournable, alliant innovation scientifique, responsabilité environnementale et performance industrielle.

Ce cours a été conçu pour accompagner cette transition vers une chimie plus propre, plus sûre et plus respectueuse du vivant. Il propose une lecture structurée des grands axes de la chimie verte, de ses **principes fondamentaux** jusqu'aux **technologies de pointe** qui permettent de repenser les procédés de fabrication de manière durable.

L'objectif de cet ouvrage pédagogique est double :

- ◆ **Former des chimistes, ingénieurs et chercheurs conscients de leur impact**, capables de concevoir des produits et des procédés répondant aux enjeux environnementaux actuels.
- ◆ **Fournir des outils pratiques et méthodologiques** pour intégrer la durabilité à toutes les étapes du développement d'un procédé chimique, de la molécule au réacteur.

Le contenu est volontairement pluridisciplinaire. Il mobilise des notions de chimie organique, de génie des procédés, de physico-chimie, de catalyse, et d'ingénierie environnementale. Il s'adresse autant aux étudiants qu'aux professionnels souhaitant élargir leur champ de compétences vers des solutions innovantes et durables.

Nous espérons que ce cours suscitera curiosité, engagement et réflexion critique, et qu'il contribuera à former une nouvelle génération d'acteurs de la chimie, **conscients des enjeux planétaires et porteurs de solutions**.

Sommaire

- Introduction générale
- Chapitre 1 : Les 12 principes de la chimie verte
- Chapitre 2 : Outils pour le génie des procédés propres
- Chapitre 3 : Technologies et méthodes innovantes pour l'intensification
- Chapitre 4 : Nouvelle génération de procédés chimiques durables

Introduction générale

La prise de conscience croissante des enjeux environnementaux, sociaux et économiques liés à l'industrie chimique a conduit à l'émergence d'une nouvelle approche : **la chimie verte**, ou chimie durable. Cette discipline vise à concevoir des produits, des procédés et des technologies de transformation chimique qui minimisent la consommation d'énergie et de ressources non renouvelables, tout en réduisant l'impact environnemental et les risques pour la santé humaine.

L'objectif de ce cours est de fournir une compréhension approfondie des **principes, outils et technologies innovantes** qui permettent de transformer l'industrie chimique traditionnelle en une industrie plus propre, plus efficace et respectueuse de l'environnement. Il s'adresse aux étudiants en chimie, en génie chimique, en environnement ou dans toute discipline connexe, ainsi qu'aux professionnels souhaitant intégrer des stratégies durables dans leurs pratiques industrielles.

Le cours est structuré en quatre chapitres complémentaires :

Chapitre 1 : Les 12 principes de la chimie verte

Ce premier chapitre présente les **fondements conceptuels** de la chimie verte, formulés par Paul Anastas et John Warner. Ces 12 principes offrent un cadre pour repenser les réactions chimiques, le choix des matières premières, la conception des produits et des procédés, dans le but de réduire la production de déchets, la toxicité des substances utilisées et la consommation énergétique. Ces principes constituent la base éthique et technique sur laquelle s'appuient les développements ultérieurs du génie des procédés propres.

Chapitre 2 : Outils pour le génie des procédés propres

Dans ce chapitre, l'accent est mis sur les **méthodes d'analyse et d'évaluation** des procédés industriels existants, en vue de leur optimisation environnementale. Parmi ces outils, on retrouve :

- **L'analyse du cycle de vie (ACV) ;**
- **Le facteur E (Environmental Factor) ;**
- **L'empreinte carbone et l'évaluation de l'impact écologique ;**
- **Les indicateurs d'éco-efficacité.**

Ce chapitre aborde aussi la modélisation, la simulation des procédés, et la conception assistée par ordinateur (CAO), essentiels pour concevoir des procédés intrinsèquement propres.

Chapitre 3 : Technologies et méthodes innovantes pour l'intensification

Ce chapitre explore les **stratégies d'intensification des procédés** permettant de rendre les transformations chimiques plus compactes, plus rapides et plus économes. Il s'agit d'adopter des technologies de rupture telles que :

- **Les micro-réacteurs et la technologie en flux continu ;**
- **La catalyse avancée** (photocatalyse, biocatalyse, catalyse homogène/hétérogène) ;
- **L'utilisation de solvants alternatifs** (eau subcritique, CO₂ supercritique, liquides ioniques) ;
- **L'intégration de l'énergie** (chauffage par micro-ondes, ultrasons, etc.).

L'objectif est de **réduire l'empreinte environnementale** tout en **augmentant la sécurité et la rentabilité** des procédés.

Chapitre 4 : Nouvelle génération de procédés chimiques durables

Ce dernier chapitre est consacré à la **conception de procédés du futur**, intégrant les principes de la chimie verte dès la phase de recherche et développement. On y explore des innovations comme :

- Les **bioraffineries** pour la valorisation de la biomasse ;
- Les **procédés circulaires**, avec valorisation des co-produits et recyclage des flux ;
- **L'électrochimie verte** et la **chimie sans solvant** ;
- Le **design moléculaire** de nouveaux matériaux fonctionnels biodégradables ou recyclables.

Ce chapitre illustre l'évolution vers une industrie chimique **plus résiliente, intelligente et décarbonée**, en phase avec les objectifs du développement durable

Objectifs pédagogiques du cours

À la fin de ce cours, l'étudiant ou le professionnel sera capable de :

- Comprendre et appliquer les **principes de la chimie verte** ;
- Utiliser des **outils d'évaluation** pour concevoir des procédés propres ;
- Identifier et exploiter les **technologies innovantes** pour l'intensification des procédés ;
- Contribuer à la mise en œuvre de **procédés chimiques de nouvelle génération**, durables, efficaces et sûrs.

Chapitre I : Chimie verte

I. Introduction

L'industrie chimique s'est considérablement développée au cours du vingtième siècle, et plus particulièrement après la deuxième guerre mondiale. La chimie fait aujourd'hui partie de notre quotidien : l'essentiel des produits que nous consommons ou utilisons ont, au moins à une étape de leur fabrication, un lien avec l'industrie chimique (voir à ce titre la fiction « Et si les chimistes arrêtaient tout ».)

Cependant, l'image de la chimie auprès du public s'est progressivement dégradée au rythme de catastrophes aux conséquences humaines ou écologiques lourdes. Par exemple, on découvre en 1961 que la thalidomide, prescrite comme antinauséeux, provoque des malformations du nouveau-né lorsqu'elle est administrée aux femmes enceintes durant les premiers mois de la grossesse. Vers la même période, le DDT (insecticide longtemps considéré comme une solution miracle dans la lutte contre le paludisme en raison de son efficacité dans l'éradication des moustiques vecteurs de la maladie) se révèle être un polluant organique persistant : on en retrouve dans l'environnement longtemps après l'épandage et il s'insère dans la chaîne alimentaire de l'homme ; son utilisation est aujourd'hui très réglementée, il est interdit dans de nombreux pays. De plus, les accidents industriels comme ceux de Seveso (Italie 1976), Bhopal (Inde 1984) ou plus récemment l'explosion de l'usine AZF (Toulouse 2001) ont marqué durablement les esprits.



Incendie de l'usine chimique de Seveso (Italie), 1976.

Cependant, la fréquence de ces événements était et reste encore très faible. En revanche, tout au long de sa phase d'expansion intense, l'industrie chimique a libéré des substances de manière non-contrôlée dans les airs, les eaux ou les sols. En effet, la dilution était alors considérée comme la meilleure solution aux problèmes de pollution ! La prise de conscience

relativement récente de l'étendue et des effets de cette pollution a imposé la nécessité de changer le mode de développement de l'industrie chimique. Une réflexion sur une « réforme de la chimie » s'est engagée, réflexion qui s'insère dans le cadre de travaux de plus grande ampleur sur l'impact des activités humaines sur l'environnement :

- 1972 : Sommet des Nations Unies sur l'Homme et l'Environnement à Stockholm. Premier des sommets de ce type, il marque la prise de conscience, au niveau global, de l'impact des activités humaines sur l'environnement.
- 1987 : après une consultation internationale, la Commission Mondiale sur l'Environnement et le Développement (« commission Bruntland ») publie son rapport. « Our common future » (« Notre avenir à tous »). Il définit et popularise le concept de développement durable (« sustainable development ») :

• **Le développement durable** est un développement qui répond aux besoins du présent sans compromettre la capacité des générations futures de répondre aux leurs.

- 1990 : les États-Unis adoptent la loi de prévention de la pollution (« Pollution Prevention Act »). Elle marque un changement d'attitude radical : plutôt que de traiter les déchets produits, il s'agit d'opérer une réduction à la source pour prévenir la pollution. De nombreuses disciplines doivent être impliquées dans cet effort de réduction, dont la chimie.

Le concept de « chimie verte » (« green chemistry ») a été développé aux États-Unis au début des années 1990 dans le but d'offrir un cadre à la prévention de la pollution liée aux activités chimiques.

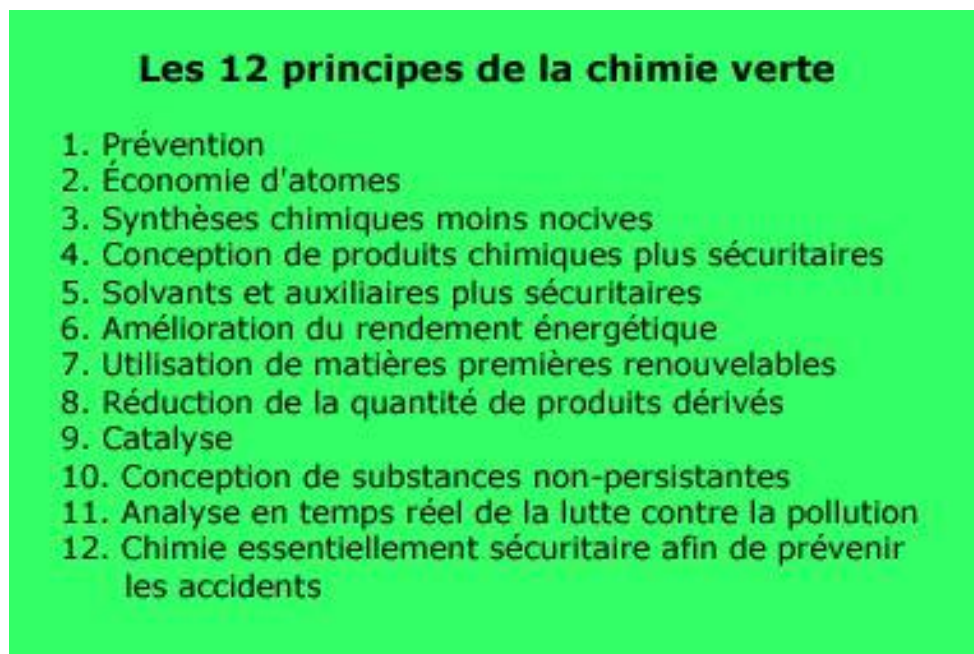
Définition

En 1991, l'agence américaine pour la protection de l'environnement (« U.S. Environmental Protection Agency ») lance la première initiative de recherche en chimie verte en proposant la définition suivante :

La chimie verte a pour but de concevoir des produits et des procédés chimiques permettant de réduire ou d'éliminer l'utilisation et la synthèse de substances dangereuses

Dans cette définition, le terme « dangereuses » est pris au sens le plus large : le danger peut être physique (substance inflammable, explosive...), toxicologique (cancérogène, mutagène...) ou global (destruction de la couche d'ozone, changement climatique...)

Cette définition a été développée en douze principes par les chimistes américains Anastas et Warner, qui ont contribué à faire naître et à populariser ce concept :



II. Principes de la chimie verte :

1/ Prévention :

Prévenir et limiter la production des déchets plutôt que d'investir dans l'assainissement ou l'élimination des déchets.

Exemple : Utiliser une réaction chimique avec un rendement atomique élevé qui ne produit pas de sous-produits inutiles.

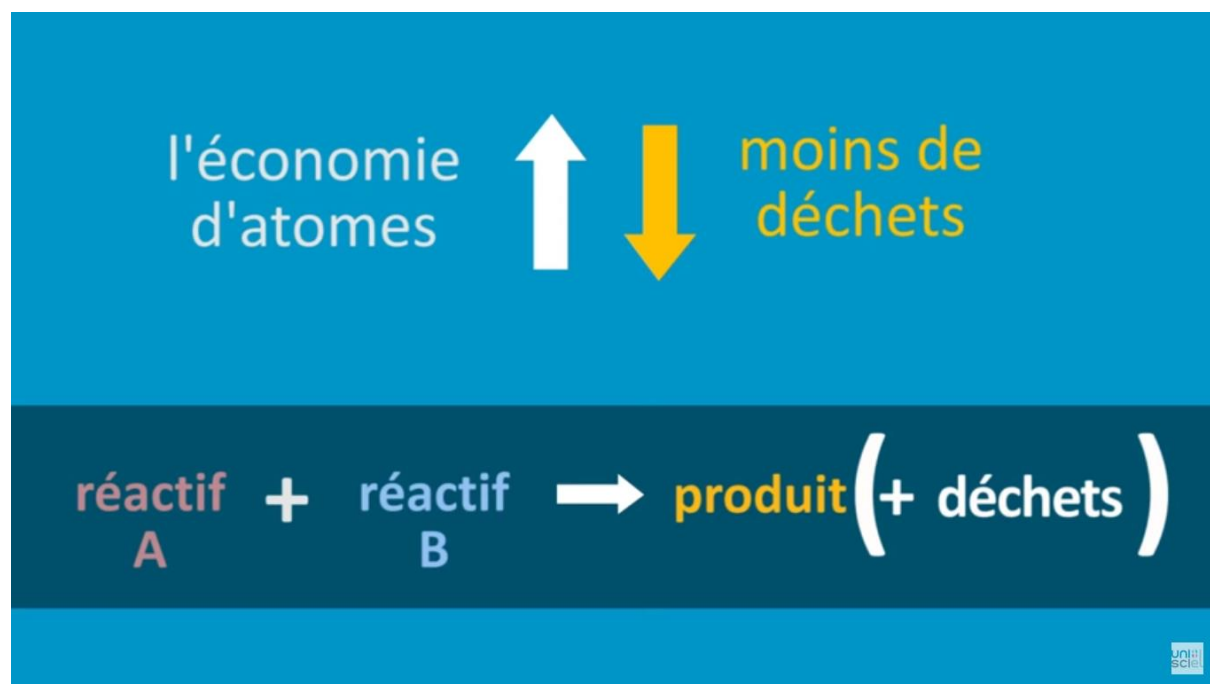


Application : Synthèse de l'aspirine sans excès d'acide sulfurique.

Nouveau procédé plus propre car: Rendement augmenté au double] Utilisation de l'éthanol en substitution du dichlorométhane,] tetrahydrofuran, toluène et hexane (solvants organiques volatils) Elimination de 140 t/an de TiCl_4 (toxique, irritant)] Elimination de 150 t/an de HCl (toxique, corrosif).]

2/ Economie d'atomes :

L'économie d'atomes est une méthodologie de synthèse qui consiste à maximiser le nombre d'atomes de réactifs transformés en produit (celui souhaité) au cours de la synthèse.



Barry M. Trost (né en 1941), de l'université de Stanford (États-Unis), l'a introduite en 1991, et a défini le pourcentage d'économie d'atomes (PÉA) par la formule :

$$\text{PÉA} = (\text{masse molaire totale des atomes utilisés} / \text{masse molaire des réactants}) \times 100 \text{ p. 100.}$$

Roger A. Sheldon (né en 1942), de l'université de Delft (Pays-Bas), a introduit en 1992 le pourcentage d'utilisation atomique (PUA), défini par :

$$\text{PUA} = (\text{masse molaire du produit désiré} / \text{masse totale des produits obtenus}) \times 100 \text{ p. 100.}$$

Puisque, lors d'une réaction chimique, la masse molaire totale des produits obtenus est égale à la masse molaire totale des réactants, le PUA est égal au PÉA.

Par exemple, la réaction permettant d'obtenir du méthylpropène par déhydrohalogénéation du 2-bromo-2-méthylpropane par l'éthanolate de sodium (fig. 1) a un pourcentage d'utilisation atomique de : $\text{PUA} = M [\text{méthylpropène}] / (M [\text{méthylpropène}] + M [\text{éthanol}] + M [\text{bromure de sodium}]) \times 100 \text{ p. 100} = 56 / (56 + 46 + 103) \times 100 \text{ p. 100} = 27 \text{ p. 100.}$

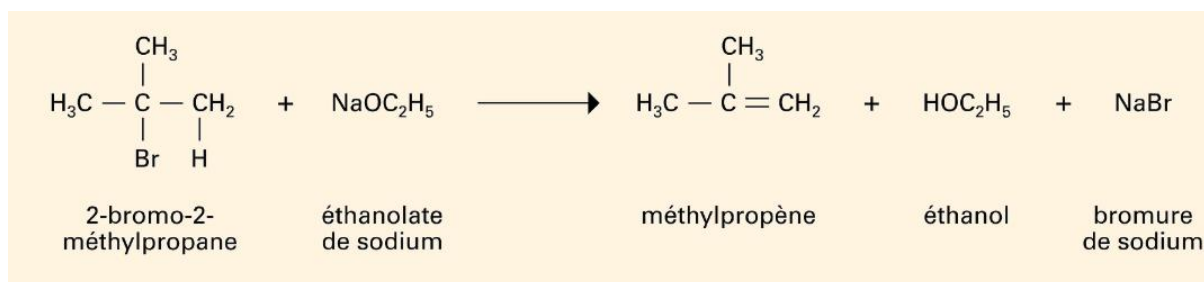


Fig.1 : Déshydrogénation du 2-Bromo-2-méthylpropane.

Cela signifie que, même si le rendement de la réaction est de 100 p. 100, seuls 27 p. 100 en masse des atomes de réactifs sont incorporés dans le produit désiré. Les 73 p. 100 qui restent constituent des déchets qu'il faudra séparer, puis traiter pour les recycler ou les détruire, avec un impact environnemental et financier important. Un procédé sera donc d'autant plus efficace, au sens « durable », que son utilisation atomique sera proche de 100 p. 100.

3/ Synthèses chimique moins nocives

Les polymères biodégradables : Quels sont les enjeux ?



1. le polymère du futur doit être robuste, possédant les propriétés mécaniques nécessaires pour l'application requise.
2. après son utilisation, le polymère devrait se dégrader facilement en composantes bénignes qui seraient converties en eau et en CO_2 par la flore environnementale.

Les polymères biodégradables naturels nous en connaissons : amidon, cellulose et polyhydroxyalcanoates (voir figure Biopol) en sont quelques exemples. Quant aux polymères biodégradables de synthèse, il y a le copolymère de vinyle cétone (photolabile) et le polyéthylène glycol (oxydable). Pour information, le Biopol ne date pas d'aujourd'hui, il a bien été développé par ICI en 1980, et est exploité par la firme américaine Metabolix Inc.(www.metabolix.com). Le travail de longue alène que Métabolix a passé dans la recherche, mise au point et commercialisation de nouveaux plastiques naturels à base de ressources naturelles renouvelables telles que la canne à sucre et l'huile végétale, a été couronné de succès. En effet, cette firme vient tout juste (juin 2005) de décrocher le prix Présidentiel américain dénommé :

The 2005 Presidential Green Chemistry Challenge Award. Cette haute distinction, reconnaît le succès de la firme à transformer le rêve biologique de la technologie du plastique naturel, biodégradable dans tout environnement d'utilisation, en une véritable réalité commerciale. Je dis rêve biologique, parce que la fermentation de ces ressources naturelles est à la base du secret de réussite de Metabolix (pour plus de détail, vous pouvez vous référer au site web : metabolix.com) .Espérons donc, que l'ère du plastique pétrochimique arrive à sa fin dans un avenir proche.

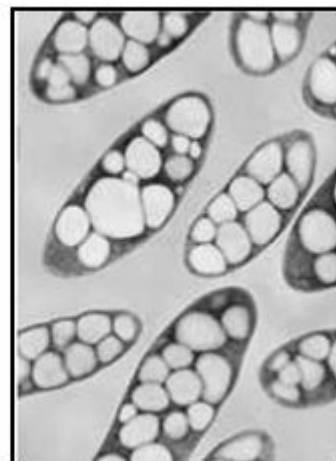
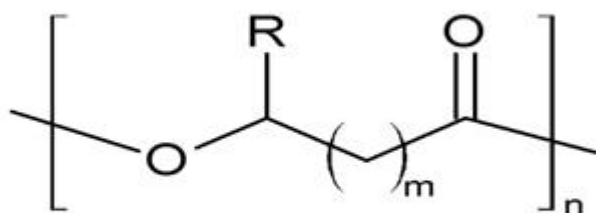


Fig.2 : Biopolymère polyhydroxyalcanoates

Le DDT est un insecticide très efficace contre les insectes vecteurs de maladie. Utilisé massivement dans les années 1940 dans la lutte contre le paludisme, il a permis d'éviter des millions d'infections. Cependant, ses propriétés physico-chimiques en font un polluant organique persistant : son usage est aujourd'hui très réglementé.

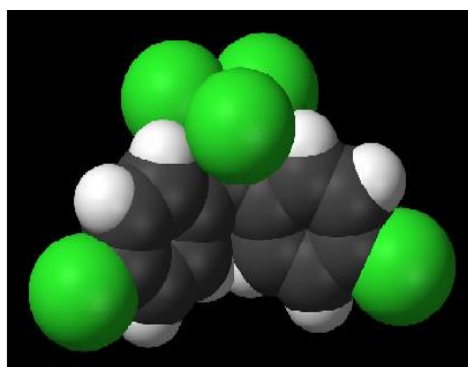
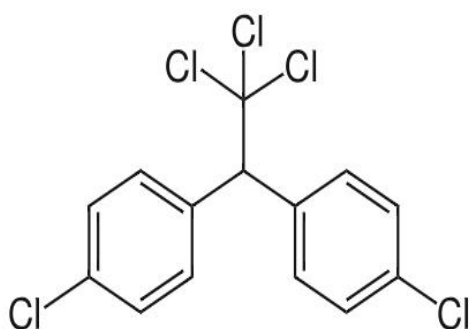


Fig.3 : Insecticide DDT

Les Polluants Organiques Persistants (POP) sont des substances chimiques organiques présentant des propriétés physiques et chimiques telles qu'une fois rejetés dans le milieu naturel :

- ils restent stables extrêmement longtemps (plusieurs années) ;
- ils se répandent largement par le biais de processus naturels mettant en jeu le sol, l'eau et, surtout, l'air ;
- ils s'accumulent dans les tissus adipeux des organismes vivants, dont l'être humain, et atteignent des concentrations très élevées en haut de la chaîne alimentaire ;
- ils sont toxiques pour les êtres humains, la flore et la faune.

Les CFC (ou « fréons ») sont des composés chlorofluorocarbonés comme CFCl_3 ou CF_2Cl_2 . Chimiquement inertes, ils ne sont pas nocifs pour les êtres vivants, et ont été beaucoup utilisés comme réfrigérants, solvants dans les industries électroniques, agents de propulsion dans les bombes aérosols ou les extincteurs. Soumis au rayonnement UV de la stratosphère (partie haute de l'atmosphère), ils sont transformés en composés susceptibles de détruire la couche d'ozone qui protège la terre des rayons UV. Ces composés ont été interdits en 1987.

4/ Conception de produits chimiques plus sécuritaires :

Les produits chimiques doivent être conçus de manière à remplir leur fonction primaire tout en minimisant leur toxicité.



Produits plus efficaces et moins toxiques – insecticide naturel

Plus propre car : Produit par *Saccharopolyspora spinosa* | Facilement isolé à partir d'échantillons de sol | Grande sélectivité et faible toxicité |.

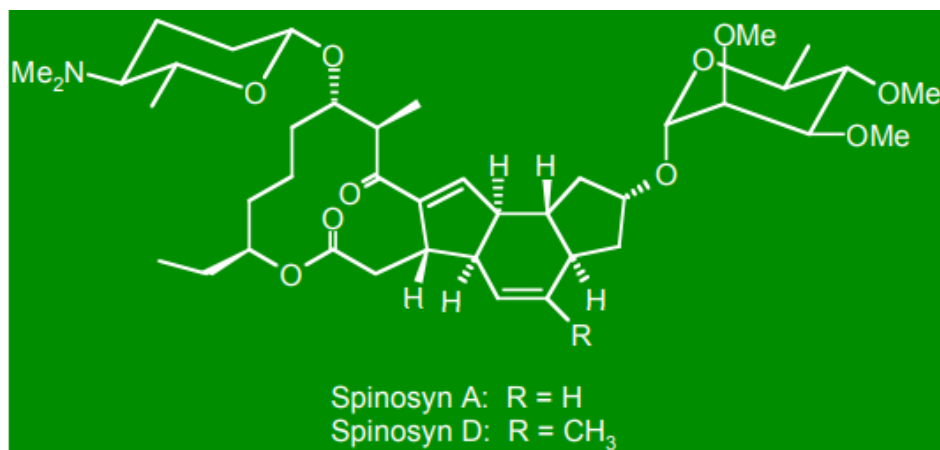
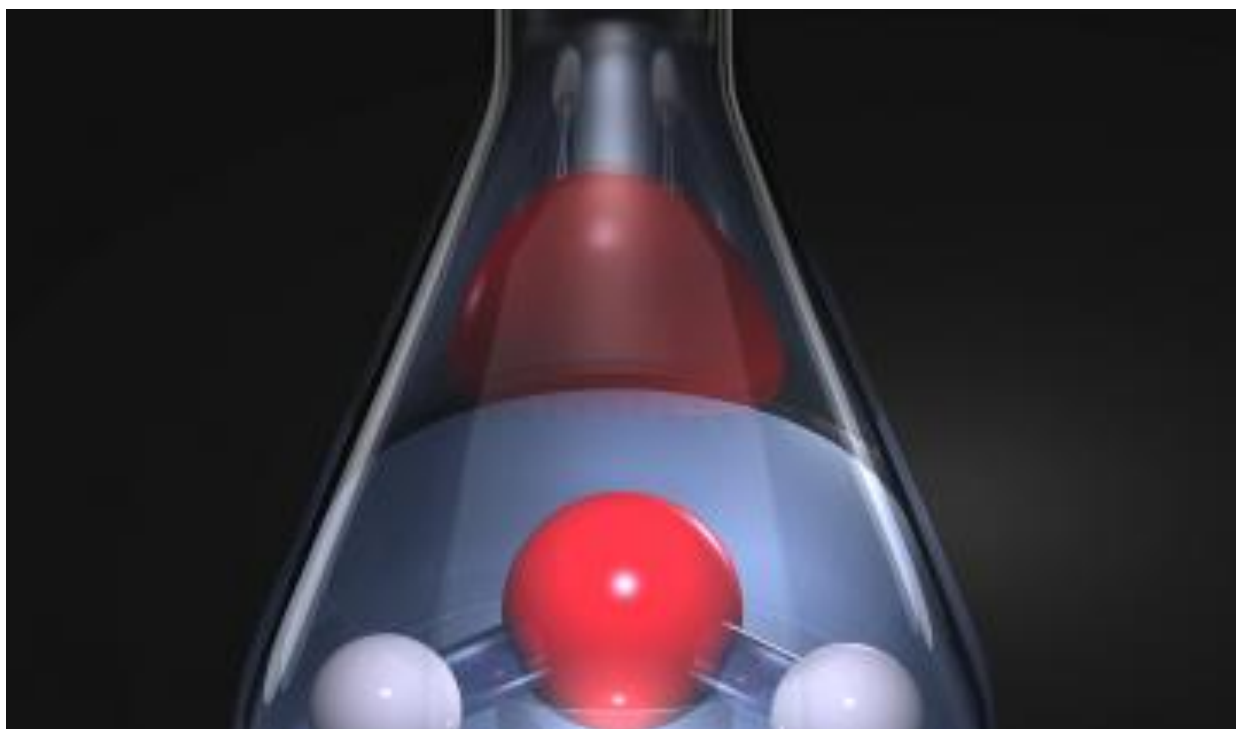


Fig.4 : Bioinsecticide.

5/ Solvants et auxiliaires plus sécuritaires :

Lorsque c'est possible, il faut supprimer l'utilisation de substances auxiliaires (solvants, agents de séparation...) ou utiliser des substances inoffensives.



Rendre les solvants plus sécuritaires

Solvants traditionnels

Problèmes

- | | |
|--------------------------------------|--|
| * Solvants Organiques Volatils (VOC) | * Toxiques |
| * ChloroFluoroCarbures (CFC) | * Inflammables |
| | * Liés au déploiement de l'ozone stratosphérique |
| | * Effet de serre |

Nouveaux solvants :

Eau, solvants supercritiques, liquides ioniques, ...etc.

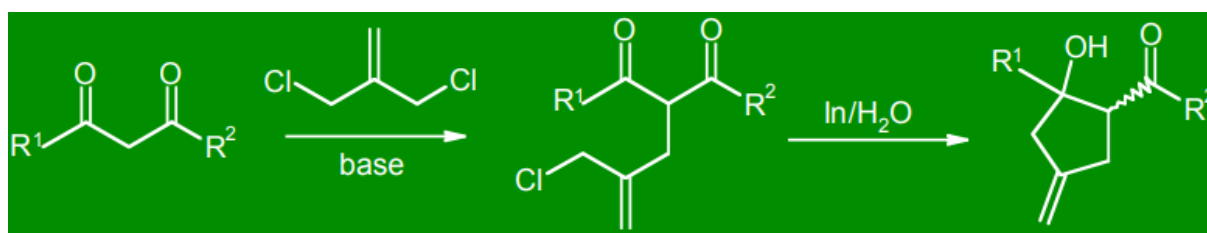
Solvants plus sécuritaires :

a. Synthèse en phase aqueuse

Plus propre car : Formation de liaisons C-C en phase aqueuse.

L'eau est un solvant plus propre.

D'une façon générale la séparation est plus facile.



b. Synthèse en CO₂ supercritique :

Plus propre car :

Formation d'éthers cycliques sans solvants organiques.

Le CO₂ est non inflammable, pas toxique, renouvelable.

La séparation est facile.



6/ Favoriser l'efficacité énergétique :

Enclencher des réactions chimiques à la température ambiante et pression normale à chaque fois que c'est possible.



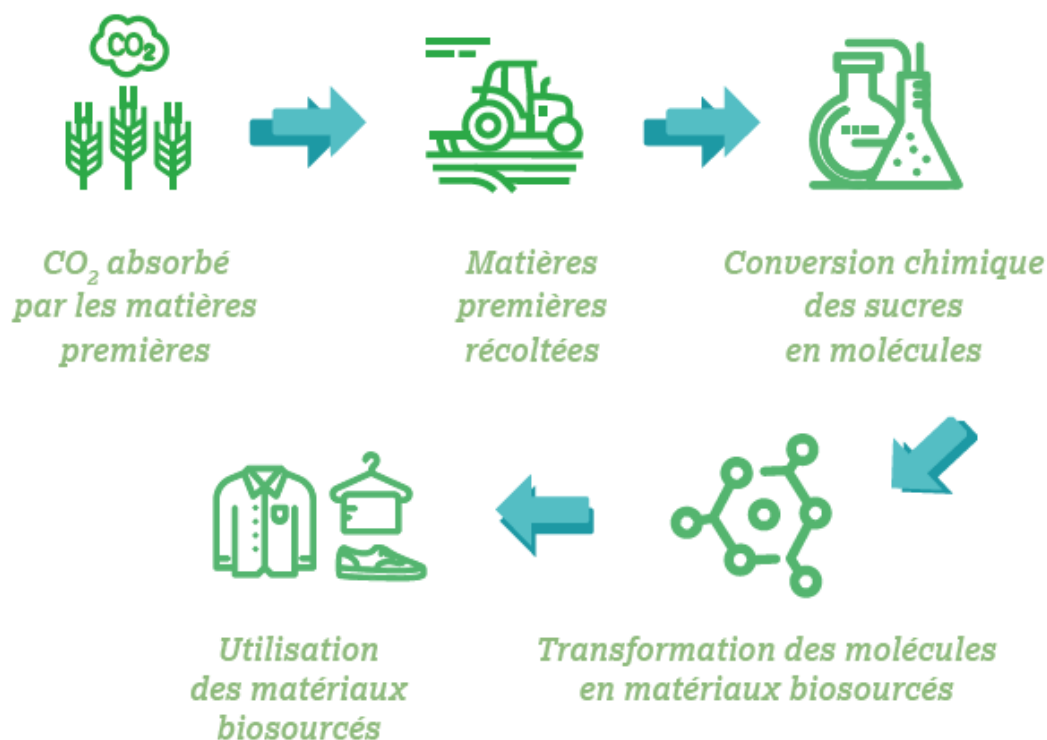
Nouvelles approches :

- * Nouvelles formes d'énergie.
- * Efficacité de l'usage énergétique (contrôle de la réactivité, thermodynamique).
- * Séparations (distillation, filtration, recristallisation vs. Immiscibilité réactifs/produit/catalyseurs)
- * Nouvelles techniques de synthèse (microondes, ultrasons, etc.)
- * Optimisation de procédés industriels.

7/ Utiliser des matières premières renouvelables :

Généralement des produits agricoles ou des déchets émanant d'autres processus. Il faut éviter d'utiliser toute source provenant du pétrole, gaz et charbon.

Trajectoire carbone

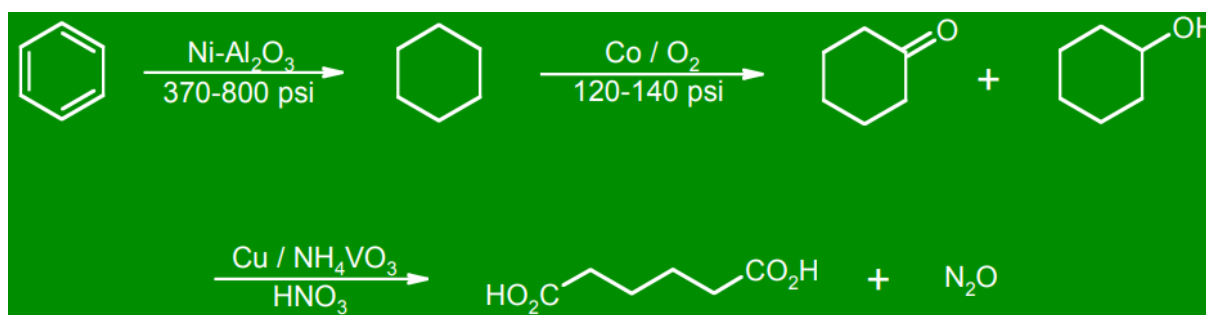


Les matières végétales sont utilisées depuis toujours comme source d’approvisionnement en produits chimiques de base. Aujourd’hui, les progrès de la chimie du végétal permettent la fabrication de produits et de matériaux bio-sourcés élaborés. Elle joue ainsi un rôle important dans la réduction de l’usage de ressources fossiles et des émissions de gaz à effet de serre. BASF utilise des matières premières renouvelables depuis déjà plusieurs décades. Elles sont, et seront encore plus dans le futur, une alternative très intéressante pour diversifier notre approvisionnement et une opportunité d’innover et de proposer des solutions durables à nos clients.

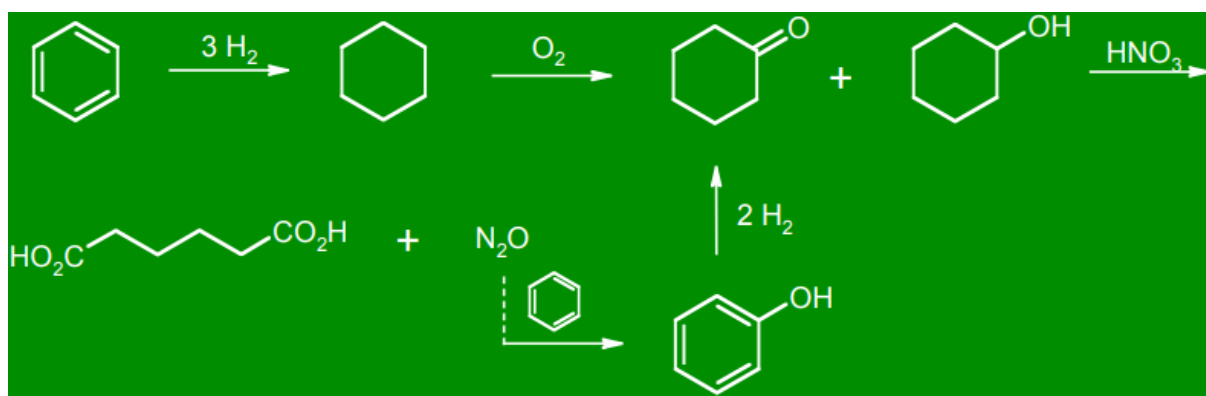
Dans les domaines de la santé, de l’agriculture ou de la cosmétique, il existe des bio-solutions capables de concilier innovation, efficacité, protection de la santé, respect de l’environnement et rentabilité. Les enjeux sont de taille, qu’ils soient économiques, écologiques ou relatifs au domaine de la santé. BASF, par la diversité de ses activités et son rôle de leader mondial dans la chimie, est naturellement attentif à toutes les innovations inédites dans ce domaine pour participer à relever certains des grands défis du XXIème siècle.

Synthèse de l'acide adipique :

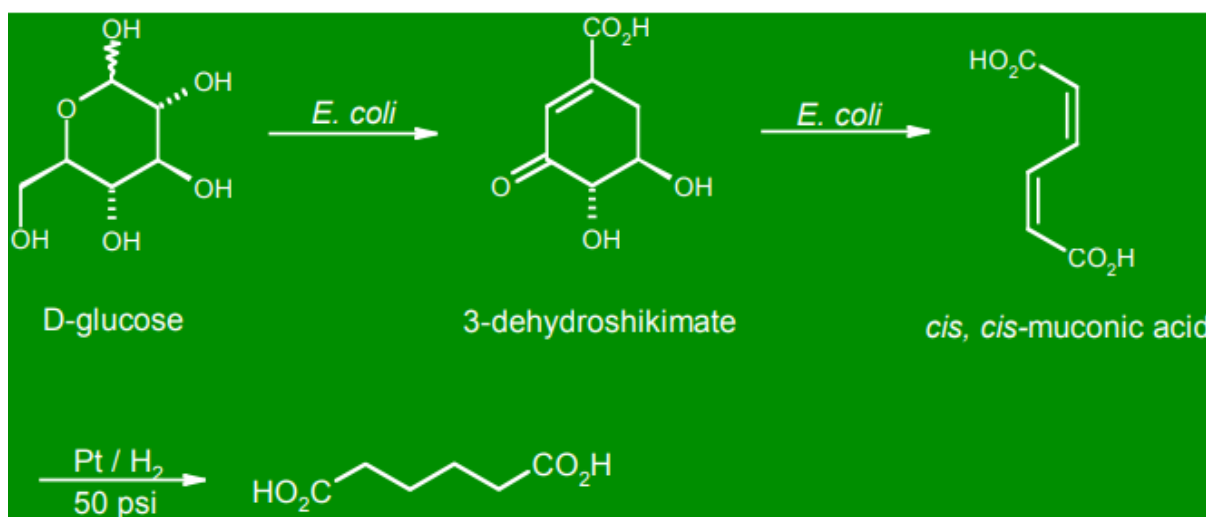
a. Procédé traditionnel : Production de N_2O (2% de la production mondiale annuelle)
Utilisé dans la production de nylon 6,6 et comme additif alimentaire (gélifiant, boissons, etc....)



b. Procédé plus propre – I : Recyclage du N_2O et Production de phénol.



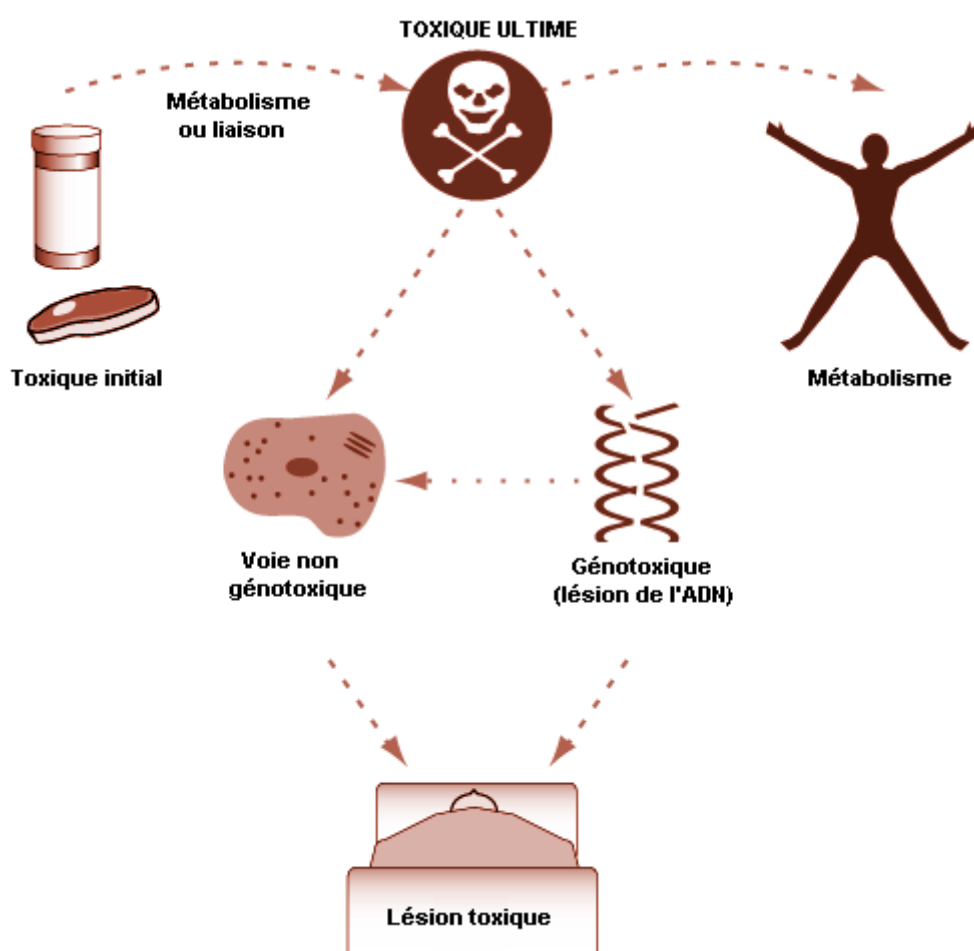
c. Procédé plus propre – II : Biotechnologie – utilisation de matières premières renouvelables et pas de production de N_2O . (Réaction directe)



8/ Diminuer la génération de produits de dégradation à caractère toxiques :

La toxicité est la mesure de la capacité d'intoxication d'un produit. Les produits chimiques qui ont une faible toxicité causent une intoxication lorsqu'ils sont absorbés en grandes doses. Les produits chimiques qui ont une toxicité élevée causent une intoxication même à petites doses.

Les toxicologues font des tests sur les animaux et utilisent également d'autres méthodes pour déterminer si ce sont de petites ou grandes doses d'un produit chimique donné qui causent la toxicité.



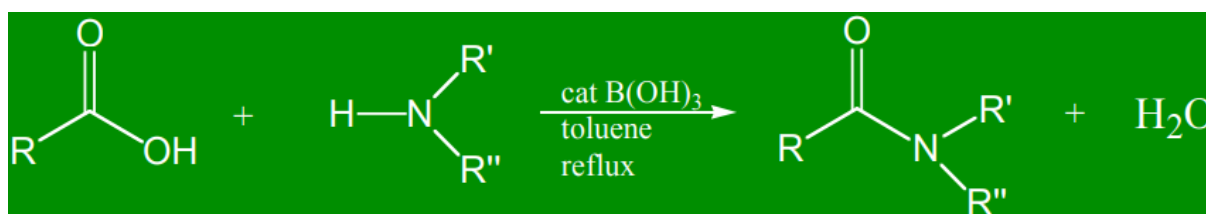
On tend à classer les produits chimiques en deux catégories : ceux qui sont toxiques et ceux qui sont inoffensifs. Cette terminologie est utilisée en raison de son aspect pratique, mais elle implique une vision sans nuance des choses : un produit chimique est toxique ou ne l'est pas du tout. Or, cela ne représente pas la réalité, car tout produit chimique peut causer une intoxication si une dose suffisante pénètre dans l'organisme.

En d'autres termes, tous les produits chimiques peuvent être toxiques. C'est la quantité ou la dose qui est prise par l'organisme qui détermine s'ils causeront ou non des effets toxiques. Donc, l'intoxication n'est pas seulement causée par l'exposition à un produit chimique donné, mais par l'exposition à une trop grande quantité de ce produit.

D'où l'intérêt d'utiliser des procédés industriels plus propres en vue de minimiser la génération de produits de dégradation à caractère toxiques.

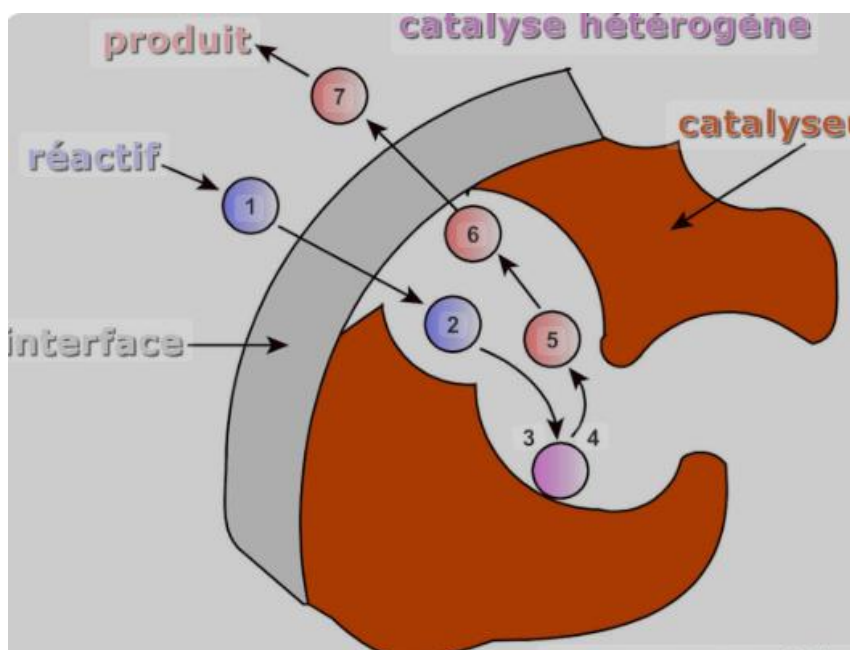
Synthèse d'amines quaternaires : Plus propre car :

- * Utilise l'acide borique : pas toxique, pas cher, pas dangereux.
- * Élimination du SOCl_2 , PCl_3 , phosgène.
- * Possibilité d'utilisation en plusieurs procédés industriels.



9/ Utilisation des catalyseurs :

En lieu et place de réactifs stœchiométrique. Minimiser les déchets en utilisant des réactifs catalytiques.



La catalyse est l'action d'une substance appelée catalyseur sur une transformation chimique dans le but d'accélérer la cinétique de cette conversion. Le catalyseur, qui est en général en quantité beaucoup plus faible que les réactifs, n'est pas consommé et est retrouvé inchangé à la fin de la réaction. S'il est séparable facilement du milieu réactionnel, il pourra être recyclé dans une nouvelle synthèse.

Synthèse iminodiacetate de sodium :

a. Procédé traditionnel :

* Procédé de Strecker

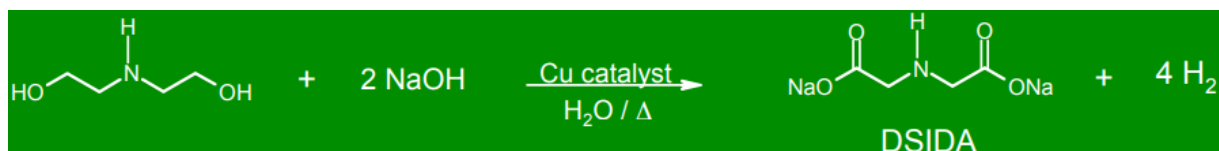
Utilise NH_3 , CH_2O , HCN , HCl .

b. Procédé plus propre :

* Déshydrogénation catalytique de la diéthanolamine.

* Pas de purification nécessaire.

* Pas de produits secondaires toxiques.



10/ Conception de substances non-persistantes :

Les produits chimiques doivent être conçus de façon à pouvoir se dissocier en produits de dégradation non nocifs à la fin de leur durée d'utilisation, cela dans le but d'éviter leur persistance dans l'environnement.



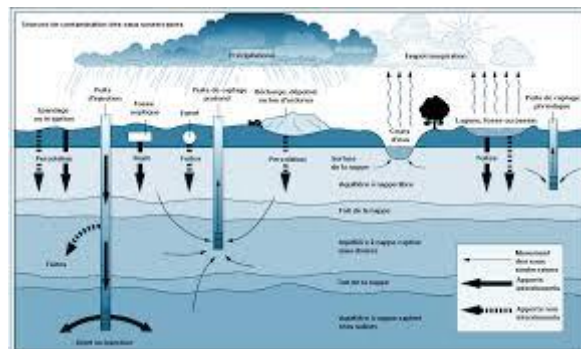
Synthèse des plastiques à partir de l'acide polylactique :

Procédés plus propres :

- * Utilisation de matières premières renouvelables (entre autres des rejets de l'agriculture intensive).
- * Procédés énergétiquement beaucoup plus favorables (20-50% | moins de combustibles fossiles).
- * Recyclable et dégradable.

11/ Analyse en temps réel de la lutte contre la pollution :

Des méthodologies analytiques doivent être élaborées afin de permettre une surveillance et un contrôle en temps réel et en cours de production avant qu'il y ait apparition de substances dangereuses.



La détection d'une espèce chimique ou biochimique ainsi que l'évaluation de sa quantité — ou de sa concentration — peuvent être faites soit à l'aide d'instruments d'analyse tels que les chromatographes ou les divers spectromètres, soit à l'aide de capteurs.

La chimie moderne s'intéresse au développement des nouvelles techniques in situ en vue de connaître rapidement l'information et intervenir rapidement en cas de danger sur la santé publique ou pollution de l'environnement.

Nouvelles approches :

- * Développement des techniques analytiques (en ligne).
- * Logiciels d'identification des substances plus dangereuses.
- * Économie dans les traitements des rejets industriels – rôle des industriels.
- * Réglementation - rôle des organismes publics.

12/ Chimie essentiellement sécuritaire afin de prévenir les accidents :

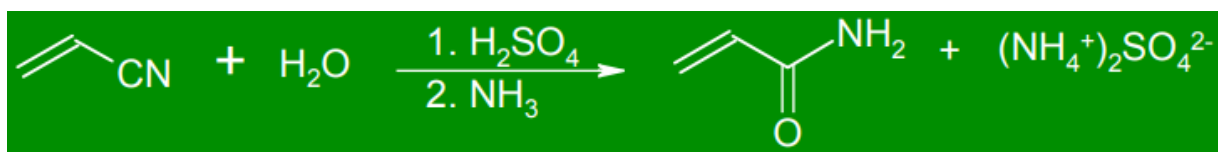
Les substances et la forme des substances utilisées dans un procédé chimique devraient être choisies de façon à minimiser les risques d'accidents chimiques, incluant les rejets, les explosions et les incendies.



Synthèse de l'acrylamide :

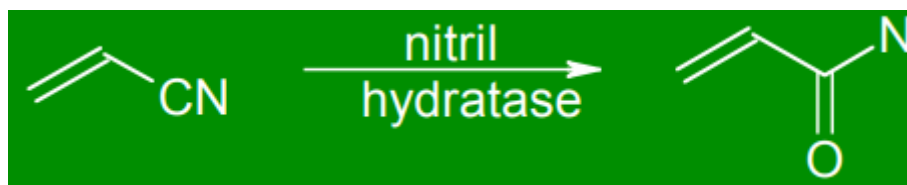
Procédé traditionnel :

* Utilisation de H_2SO_4 et NH_3



Procédé plus propre :

Synthèse enzymatique



Synthèse du methylisocyanate

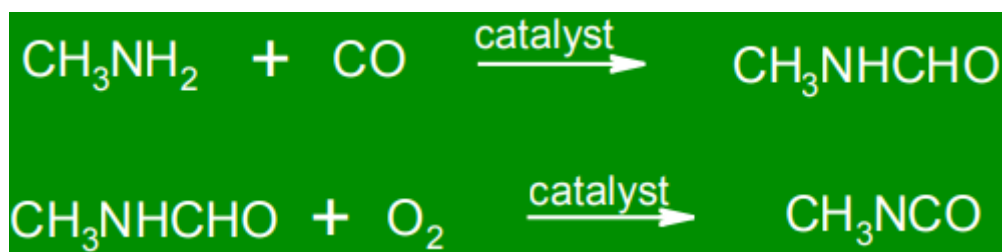
Procédé traditionnel :

* Utilisation du phosgène.



Procédé plus propre :

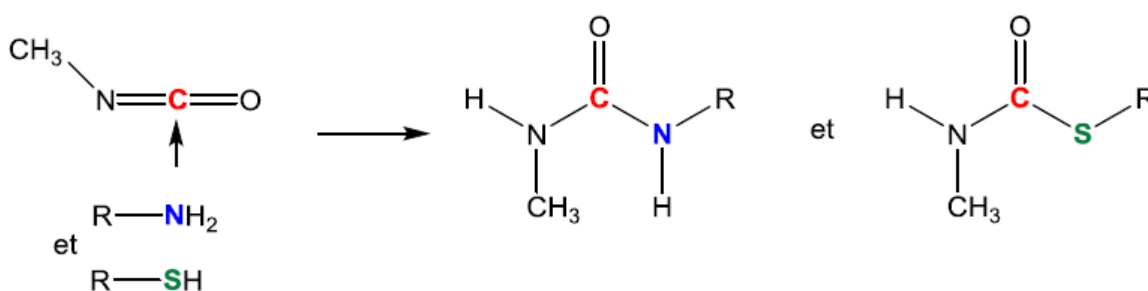
* Synthèse catalytique.



III. Conclusion

Accident

Bhopal (Inde) le 3 décembre 1984 : explosion d'une usine Union Carbide produisant des pesticides et qui a dégagé 40 tonnes d'**isocyanate de méthyle** dans l'atmosphère de la ville : 12 000 morts et 300 000 malades.



La chimie verte est une approche radicalement nouvelle des problèmes posés par les activités chimiques industrielles. Jusqu'à présent, encadrés par la législation, les industriels cherchaient à minimiser l'exposition aux dangers en contrôlant les substances toxiques à tous les stades des procédés : manutention, utilisation, traitement et élimination. La chimie verte propose de traiter les problèmes à la source en développant des processus sans dangers ! Il existe bien sûr

des barrières à son développement à une échelle globale : l'activité commerciale impose la rentabilité et un procédé vert ne remplacera un procédé traditionnel polluant que si son retour sur investissement est suffisamment rapide pour attirer les dirigeants et les investisseurs. Il faut pour cela compenser les coûts de démantèlement de l'ancien procédé et de mise en place du nouveau. Le principal défi de la chimie verte est sans doute maintenant de développer des procédés qui présentent également un avantage économique sur les procédés traditionnels pour être adoptés par l'industrie.

Chapitre II : Outils pour le génie des procédés propres

Chapitre II : Outils pour le génie des procédés propres**1. Méthodologie de conception de procédés durables :****1.1. Concept de développement durable en Génie des Procédés**

Traditionnellement, la conception de procédés est guidée par des considérations techniques et économiques. Cependant, il devient évident que ces deux types de critères ne suffisent plus et que les deux autres dimensions du développement durable, à savoir environnementale et sociale, doivent faire partie intégrante de la phase de conception (Azapagic *et al.*, 2004).

L'application des concepts de développement durable en Génie des Procédés s'inscrit dans un effort continu pour garantir les écosystèmes, les équilibres sociaux et la prospérité économique. Elle vise, selon la définition de l'EFCE (European Federation of Chemical Engineers), une amélioration systématique et globale de la protection environnementale, l'exploitation des matières premières, l'efficacité énergétique, la sécurité et la protection de la santé, dans tous types de procédés de conversion et de production de matière.

Au sein du Génie des Procédés, les activités axées sur le développement de procédures systématiques pour la conception et l'exploitation de procédés et de systèmes, englobant le concept de « chaîne logistique chimique » s'insèrent dans une démarche de développement durable (figure 1.1). Elles visent l'amélioration du processus de décision, à différents niveaux, depuis l'extraction des matières premières, la gestion de l'innovation, la conception, l'exploitation, la conduite et la supervision du procédé, l'élaboration et la distribution du produit, la gestion multi site jusqu'à l'analyse d'impact, en mettant en jeu des critères souvent contradictoires. Ce chapitre est exclusivement dédié à la phase de conception de procédés.

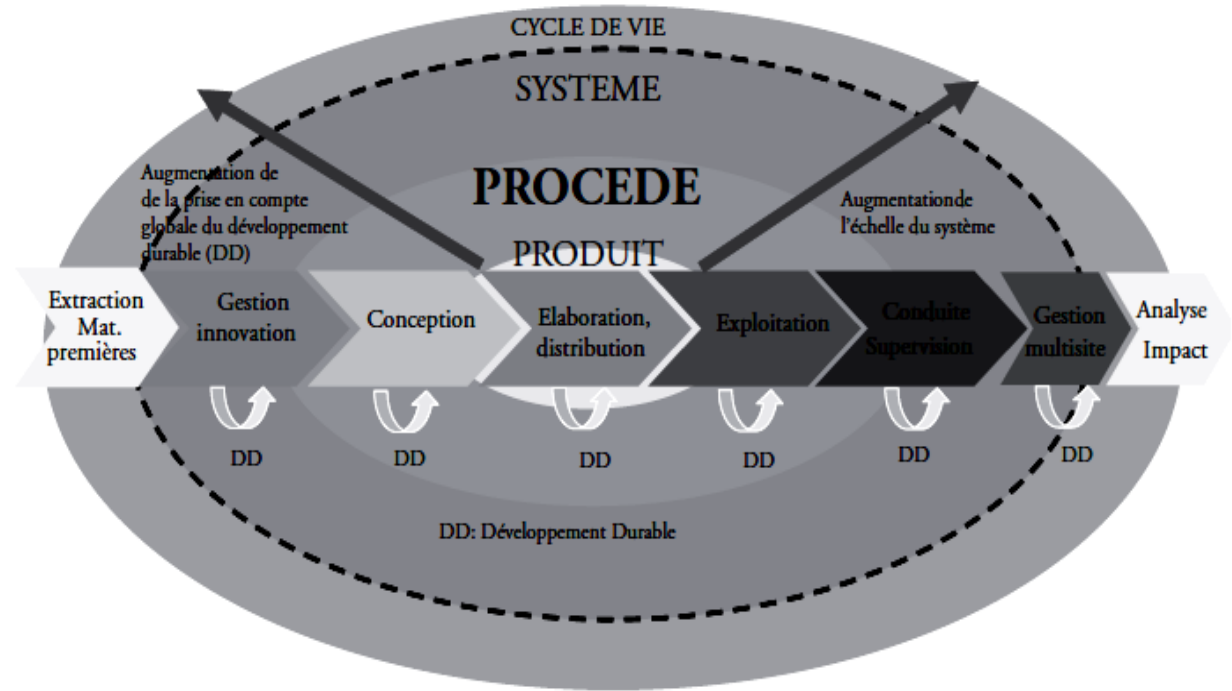


Figure 1.1 – Nouvelles frontières en Génie des Procédés

Quelques critères environnementaux (liés par exemple aux émissions) et sociaux (liés par exemple à la sécurité) ont certes déjà été intégrés dans des environnements de simulation tels que Chemcad (Chemstations, 2003) et permettent l'évaluation d'impacts environnementaux incluant le réchauffement climatique, la destruction de la couche d'ozone, l'acidification...

Néanmoins, cette étape est souvent réalisée lorsque les composantes techniques et économiques ont été finalisées. Une telle approche peut ainsi conduire à une performance environnementale sous-optimale puisque les choix de conception s'avèrent plus limités dans les phases ultérieures de la conception de l'unité et risquent de compromettre des voies de procédés plus « durables » vis-à-vis de la composition environnementale. De plus, dans un certain nombre d'approches, même s'ils sont intégrés à la phase de conception, les critères environnementaux sont souvent pris en compte au niveau imposé par la législation et concernent quasi-exclusivement les contributions directes de l'unité, sans considération des impacts amont et aval. Ainsi, le concepteur peut aboutir à un schéma d'unité qui réduit les impacts environnementaux de ce procédé particulier, lequel peut accroître l'impact amont (par exemple à travers un choix de matières premières et de sources d'énergie non-durables) et donc global.

La conception de procédés durables nécessite ainsi une approche systémique dans laquelle les aspects liés au développement durable doivent être de façon inhérente intégrés à la phase de

conception. En pratique, cela signifie que les critères environnementaux et sociaux doivent être pris en compte dès la phase de conception, en plus des critères traditionnels, techniques et économiques, nécessitant une approche pluridisciplinaire (figure 1.2).

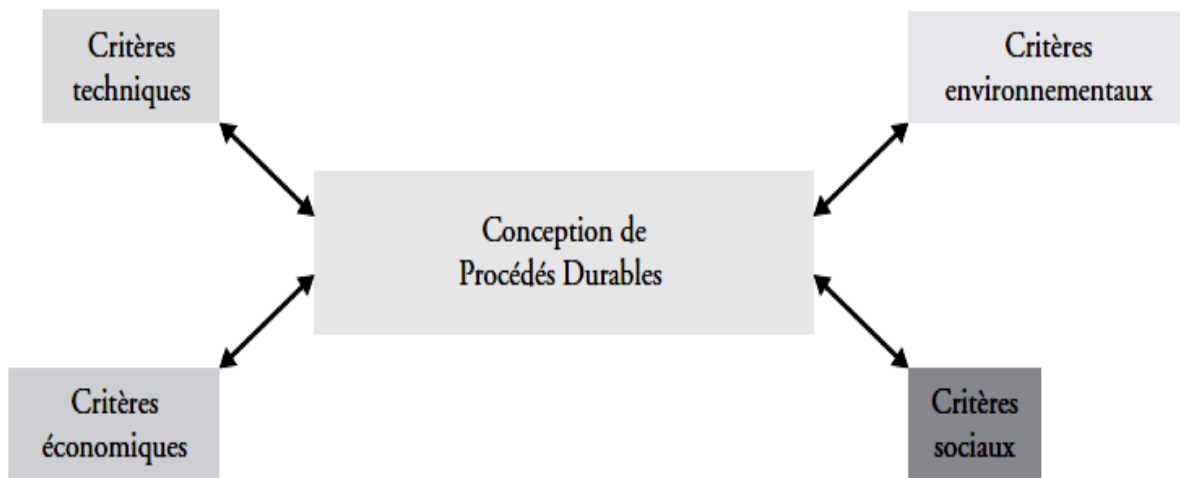


Figure 1.2 – Critères considérés pour la conception de procédés durables

L'objectif de ce chapitre est de montrer quelles sont les nouvelles frontières du système d'étude lorsqu'on s'intéresse à la conception durable d'un procédé, à quel stade les différents critères de sélection du procédé doivent être pris en compte et comment les quantifier pratiquement. Il se situe donc sur un plan méthodologique afin de guider le concepteur dans sa démarche, face à l'abondante littérature sur le développement durable et ses applications dans le domaine des procédés : citons les ouvrages synthétiques de (Azapagic *et al.*, 2004 ; Dewulf et Van Langenhove, 2006 ; Abraham, 2006 ; Allen et Shonnard, 2001 ; ce dernier étant plus axé sur la composante environnementale).

1.2 Frontières du système

Les ingénieurs de procédés sont familiers avec l'approche système qui était la conception : le procédé d'intérêt est défini comme un système autour duquel une frontière délimite tous les éléments le constituant et leurs interactions (figure 1.3).

Traditionnellement, la frontière du système borne le procédé, sans considérer les activités amont et aval. De plus, la conception reste le plus souvent ciblée sur les éléments qui affecteront l'exploitation du procédé au stade suivant et ne s'intéresse pas à la construction de l'unité et à son démantèlement, lesquels ont un fort impact économique, environnemental et social, ce qui peut conduire globalement à des mauvaises appréciations des différents critères. Prenons pour illustration le cas de l'hydrogène considéré comme un « combustible propre ».

Si l'on considère une limite étroite autour du procédé (approche « porte-à-porte » ou « gate-to-gate »), une pile à combustible alimentée en hydrogène a une efficacité relativement modérée (rendement électrique de l'ordre de 50-60 %) mais est attractive en tant que système « zéro-émission ». Cependant, l'hydrogène n'est pas une source mais un vecteur énergétique et sa production nécessite une quantité substantielle d'énergie. À l'heure actuelle, les procédés de production d'hydrogène utilisés font intervenir des matières premières non-renouvelables sans procédé associé de traitement ou de séquestration du CO₂ émis (75 % de l'hydrogène est actuellement produit par reformage à la vapeur du méthane). Si l'on considère ce type de mode de production, l'hydrogène n'apparaît plus comme un vecteur énergétique durable en élargissant les frontières (approche « du berceau- au portail » ou « cradle-to-gate »).

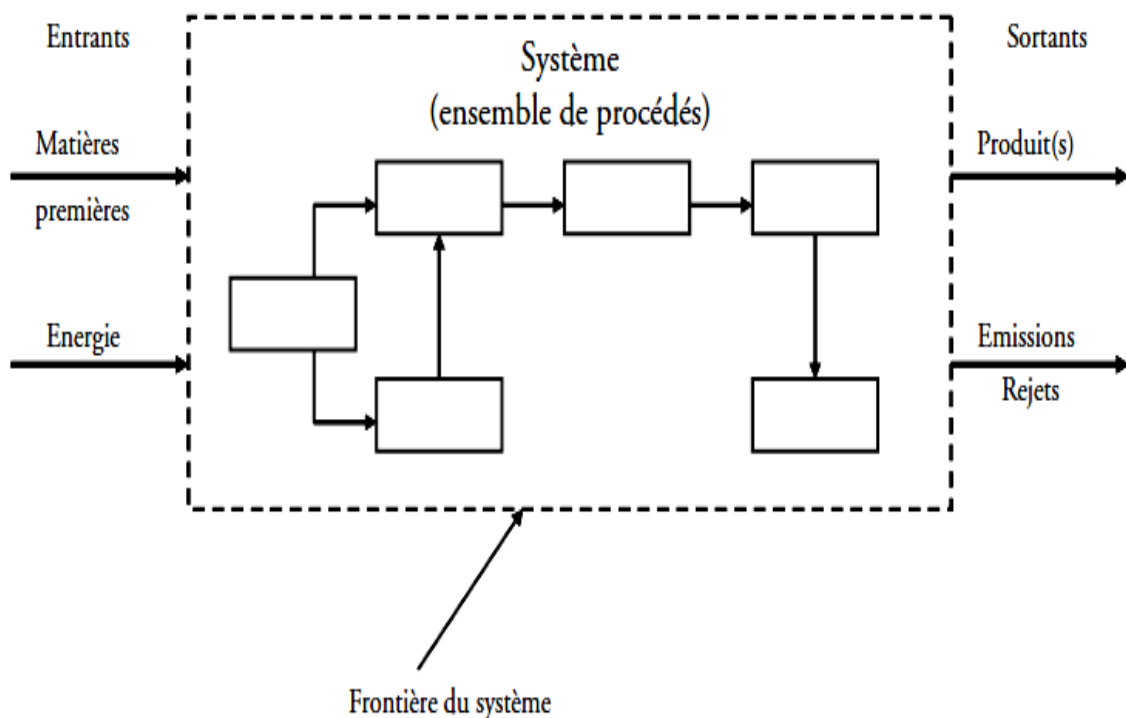


Figure 1.3 – Approche système et frontière du système en conception classique de procédés

Une analyse plus rigoureuse (figure 1.4) implique une prise en compte globale de l'analyse du cycle de vie, (approche « du berceau- à la tombe » ou « cradle-to-grave ») (Azapagic, 1999 ; Azapagic et Clift, 1999 ; Azapagic *et al.*, 2004 ; Azapagic *et al.*, 2006).

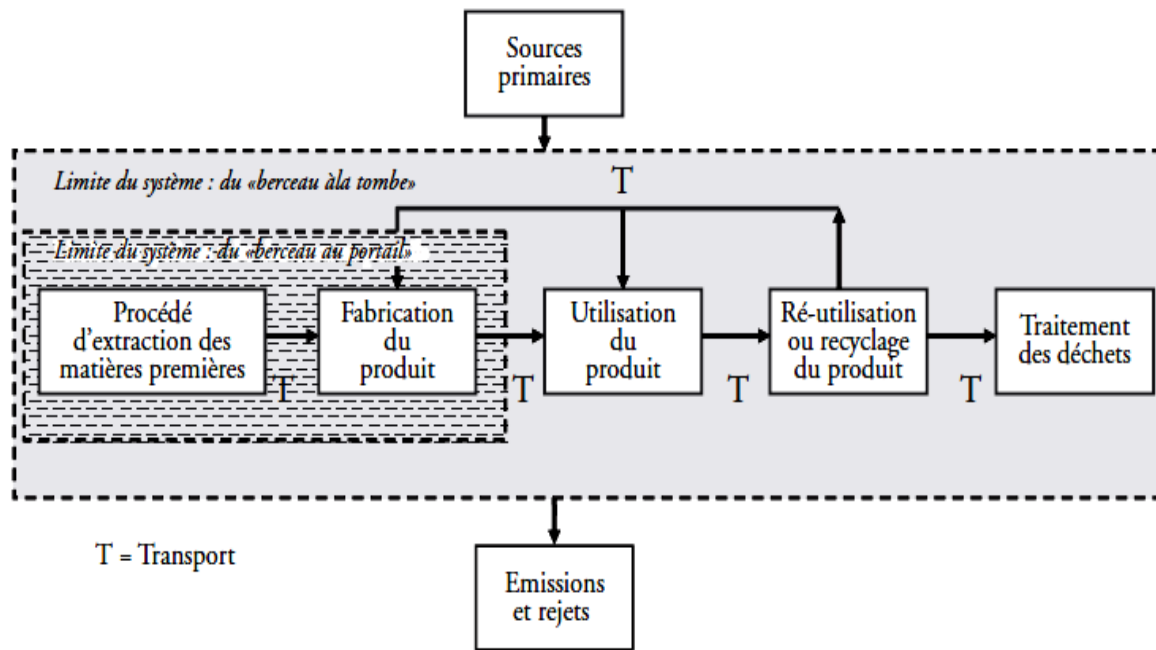


Figure 1.4 – Étapes dans le cycle de vie d'un produit

Notons qu'une approche intégrée de la réduction de la pollution qui consiste à prévenir les émissions dans l'air, l'eau, le sol, en prenant en compte également la gestion des déchets est de plus en plus requise par la législation. Ainsi, la directive 96/61/CE du Conseil du 24 septembre 1996 relative à la prévention et à la réduction intégrée de la pollution (directive dite « IPPC » pour *Integrated Pollution Prevention and Control*) a pour objet d'imposer une approche globale de l'environnement pour la délivrance des autorisations des grandes installations industrielles (EC, 1996).

Ce type d'analyse, appliqué au cycle de vie d'un procédé, implique notamment les étapes de construction, d'exploitation et de démantèlement de l'unité (figure 1.5).

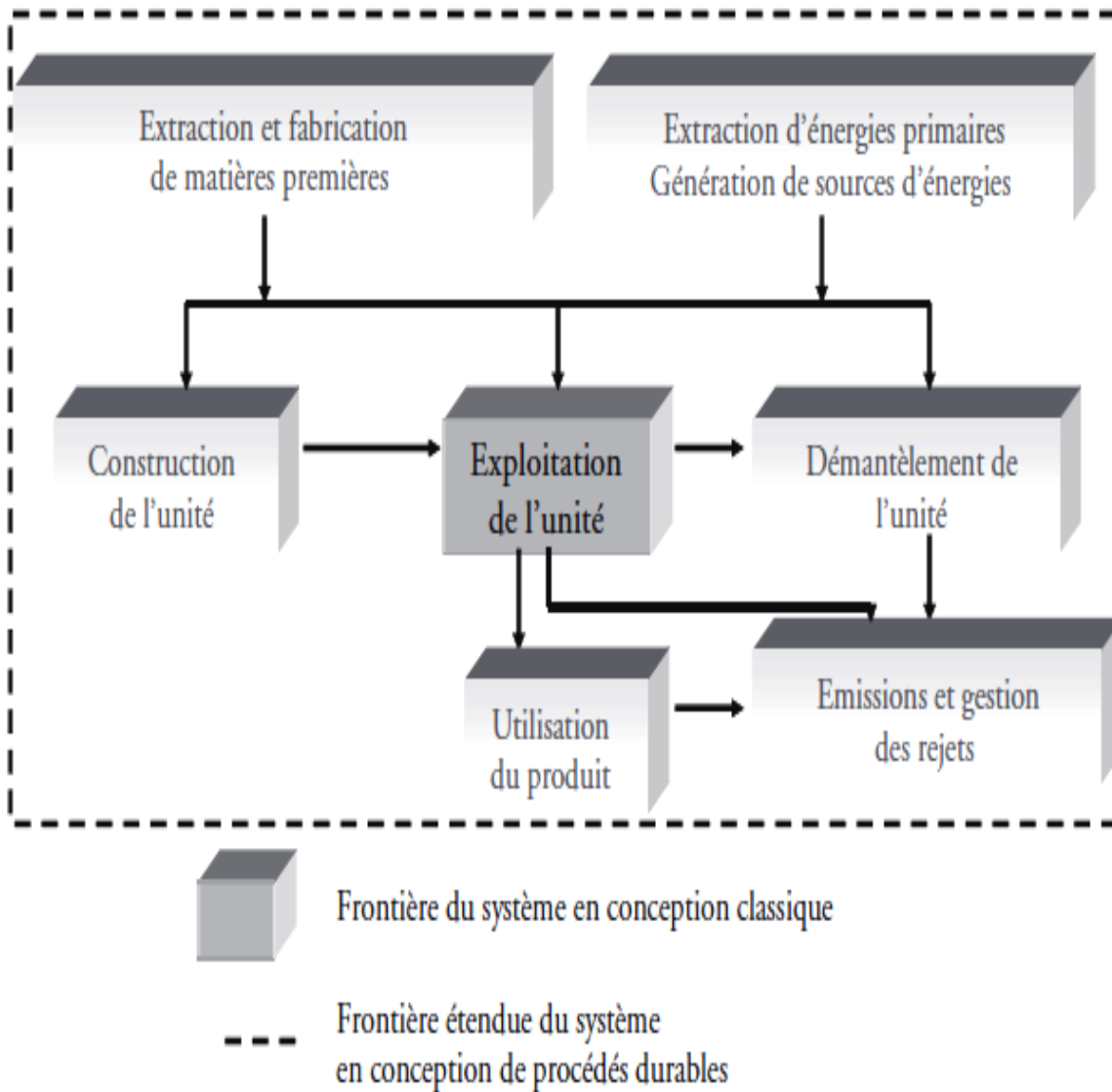


Figure 1.5 – Approche système et frontière du système en conception classique de procédés

1.3 Conception de procédés durables :

Les approches de conception de procédés peuvent varier selon les pratiques industrielles. Néanmoins, elles impliquent généralement les étapes suivantes :

- initialisation du projet ;
- conception préliminaire ;
- conception détaillée ;
- conception finale.

La description détaillée de chacune de ces étapes dépasse largement le cadre de ce chapitre

(Azapagic *et al.*, 2004). L'étudiant intéressé peut se reporter aux ouvrages de (Ulrich, 1984 ; Douglas, 1988 ; Biegler *et al.*, 1997). Seul, un tour d'horizon des différentes étapes impliquées en conception classique est abordé ici, en ciblant sur les aspects impliquant les concepts de développement durable (figure 1.6). La conception finale n'est pas considérée étant donné que les aspects liés au développement durable sont susceptibles d'avoir été pris en compte au préalable.

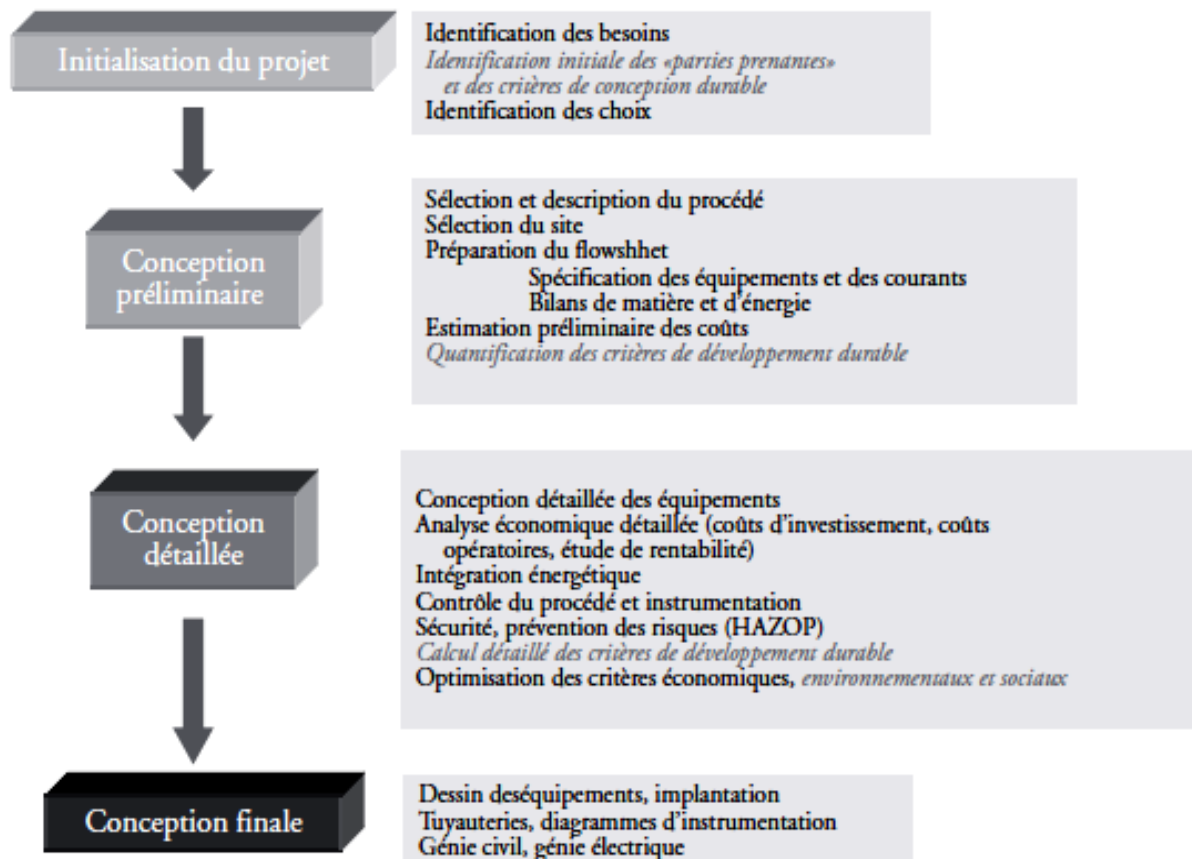


Figure 1.6 – Différentes étapes lors de la conception de procédés durables

1.3.1 Initialisation du projet :

Tous les projets d'ingénierie et, donc de conception de procédés, résultent d'un besoin (social) identifié ou d'une opportunité économique (*identification des besoins*). Par exemple, une société chimique peut identifier le besoin de consommateurs pour un certain produit dont la production s'avère rentable. La tâche du concepteur est alors d'imaginer, puis de créer le procédé et le produit correspondants. À ce stade initial de la spécification du projet, il s'agit seulement de dresser l'inventaire des filières possibles de production et les critères de développement durable associés, suffisamment génériques pour s'appliquer à tout type de procédé.

Quelques exemples sont proposés dans le tableau 1.1. En identifiant les critères spécifiques au développement durable, le concepteur doit être conscient des différentes « *parties prenantes* » associées au procédé concerné et aux aspects liés au développement durable qui en découle. Typiquement, elles incluent les employés de la société, qui auront en charge l'exploitation du procédé, les clients, les fournisseurs, les investisseurs, les collectivités avoisinantes et les citoyens, les associations non gouvernementales, les chambres de commerce et d'industrie... Chaque groupe de « *parties prenantes* » peut avoir ses propres intérêts sur le cycle de vie du procédé, les quels peuvent être contradictoires. Le concepteur doit être conscient de cette situation et les apprécier en dosant les compromis.

Il faut noter que certains critères de développement durable qui figurent dans le tableau 1.1 sont déjà calculés de façon routinière en conception conventionnelle, particulièrement les critères micro-économiques (e.g. coûts et profits), quelques critères environnementaux (e.g. consommation en énergie et eau) ou sociaux (e.g. santé des employés et sécurité).

À la phase d'initialisation du projet, il s'agit de considérer l'ensemble de ces critères d'un point de vue qualitatif, en identifiant avantages et inconvénients des options envisagées eu égard à ces critères. Ils seront traduits de façon plus concrète et quantitative lors de l'étape préliminaire de conception : ils seront illustrés sur l'exemple de la production du mono chlorure de vinyle largement étudiée dans (Azapagic *et al.*, 2006). Nous en reprenons ici les points clés afin de donner au lecteur une vision plus concrète.

On peut insister d'emblée sur le fait que la quantification des émissions et des rejets du procédé est déjà partie intégrante de la conception, en raison des contraintes réglementaires imposées notamment dans l'industrie chimique.

Néanmoins, ces émissions et rejets sont rarement traduits en termes d'impacts potentiels sur l'environnement, ce qui constitue en définitive les facteurs que l'on cherche à déterminer. Par exemple, les émissions de CO₂ participent à l'effet de serre, lequel contribue au réchauffement climatique, alors que les émissions de SO₂ et NO_x contribuent à l'acidification. Les impacts environnementaux listés dans le tableau 1.1 sont des critères classiques considérés lors d'une analyse environnementale d'activités industrielles et interviennent dans des études d'Analyse de Cycle de Vie (ACV) (Jolliet *et al.*, 2005).

Ce choix initial de critères n'est pas figé et sera revu de façon détaillée lors des étapes suivantes de déroulement du projet : certains critères peuvent être redondants, alors que d'autres non identifiés à ce stade pourront émerger.

L'*identification des différentes voies* inclut les choix entre filières de procédés, technologies, matières premières, sources d'énergies... À ce stade, de simples flowsheets peuvent être

utilisés pour identifier les voies les plus prometteuses. La sélection du procédé a lieu lors de l'étape de conception préliminaire.

Tableau 1.1 – Critères en conception de procédés durables, additionnels aux critères techniques

Critères économiques	Critères environnementaux	Critères sociaux
Micro-économiques	Consommation en énergie	Nombres d'employés
Coût en capital	Consommation en eau	Santé et sécurité du personnel
Coûts opératoires	Rejets en eau	Santé et sécurité des citoyens
Rentabilité	Déchets solides	Santé et sécurité des clients
Coûts de démantèlement	Destruction des ressources biotiques	Nuisance (odeur, bruit, impact visuel et transport)
Macro-économiques	Réchauffement climatique	Acceptation sociale
Valeur ajoutée	Destruction de la couche d'ozone	
Impôts, y compris « taxes vertes » (e.g. taxe carbone)	Acidification	
Investissements (e.g. prévention de la pollution, santé, sécurité, démantèlement)	Brouillard d'été	
Coûts potentiels de responsabilité environnementale	Eutrophisation	
	Toxicité humaine	
	Écotoxicité	

1.3.2 Application au procédé de production de monochlorure de vinyle

Le monochlorure de vinyle (noté MVC selon l'acronyme anglo-saxon) est un important composé chimique industriel, principalement utilisé pour produire son polymère, le polychlorure de vinyle (PVC).

Cette étude de cas est basée sur la production de 130 000 tonnes par an de MVC. Le schéma de procédé est bien établi (figure 1.7).

Pour plus d'informations, le lecteur peut se reporter à l'ouvrage d'Azapagic et al. (2004).

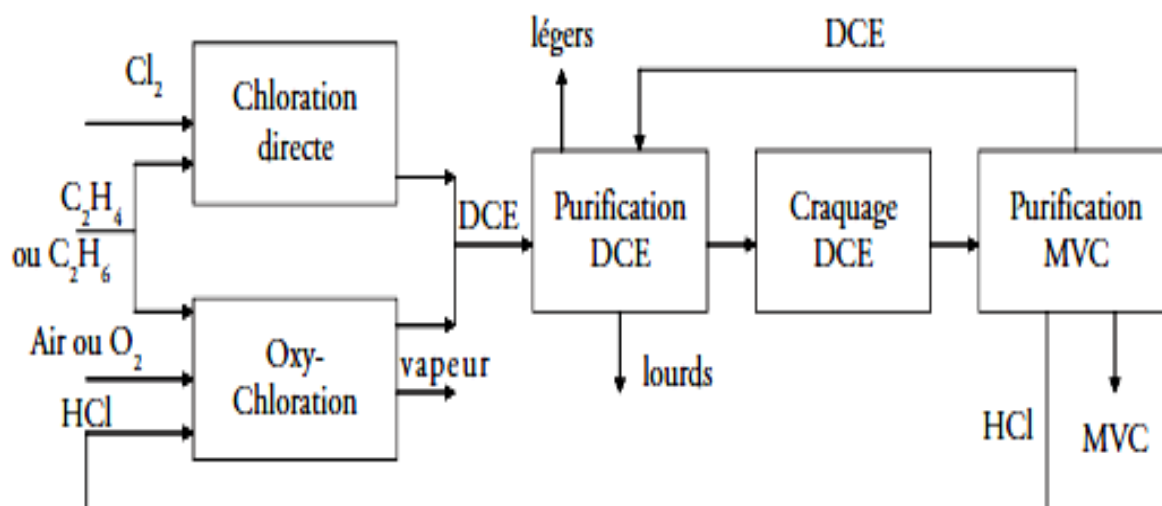


Figure 1.7 – Schéma bloc de la production de monochlorure de vinyle (MVC)

Le MVC est d'abord produit en faisant réagir de l'éthylène et du chlore par chloration directe ainsi que par oxychloration pour produire du dichlorure d'éthylène (DCE) ou 1,2-dichloroéthane.

Chloration directe : $\text{CH}_2 = \text{CH}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow (\text{CH}_2\text{Cl})_2$

Oxychloration : $\text{CH}_2 = \text{CH}_2 + 2 \text{HCl} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow (\text{CH}_2\text{Cl})_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$

Le DCE ainsi obtenu subit des opérations de lavage et de distillation pour le purifier et le séparer des sous-produits organochlorés produits par des réactions secondaires au niveau de la chloration directe et de l'oxychloration.

Cette étape est suivie par le craquage thermique du DCE pour obtenir du MVC et de l'acide chlorhydrique (HCl). Le MVC est ensuite purifié par séparation du HCl et du DCE non converti qui sont recyclés dans le procédé.

On peut résumer la phase d'identification des parties prenantes à ce projet dans le tableau 1.2.

Tableau 1.2 – Identification des parties prenantes pour le projet MVC

☑ fort intérêt ✓ intérêt × peu d'intérêt

Parties prenantes	Intérêt vis-à-vis des concepts de développement durable		
	Économique	Environnemental	Social
Investisseurs et assureurs	☑	✓	✓
Employés et sous-traitants	☑	✓	☑
Fournisseurs	☑	×	×
Clients	☑	✓	✓
Collectivités territoriales	✓	☑	☑

„* Identification **des choix**

Pour ce procédé, plusieurs voies peuvent être envisagées. Elles sont rassemblées dans le tableau 1.3.

Tableau 1.4 – Résumé des avantages et inconvénients des choix (selon les critères considérés)

+ : voie meilleure pour ce critère
 – : voie pire pour ce critère
 –/+ : voie impliquant à la fois des inconvénients et des avantages pour ce critère
 = : indifférence

Choix	Critères économiques			Critères environnementaux			Critères sociaux
	Coût en capital	Coûts opératoires	Gains	Matière & énergie	Émissions & rejets solides	Impacts	Santé & sécurité
<i>Ethylène</i>	=	–	–/+	=	+	+	=
<i>Éthane</i>	=	+	–/+	=	–	–	=
<i>Oxygène</i>	+	–/+	+	–/+	–	–	–
<i>Air</i>	–	–/+	–	–/+	+	+	+
<i>Sous refroidissement</i>	+	=	=	+	–	=	=
<i>Température de bulle</i>	–	=	=	–/+	+	=	=

Tableau 1.3 – Identification des choix

+ : avantage

– : inconvénient

Choix concernant l'alimentation	
<i>Remplacer l'éthylène par de l'éthane dans l'étape de chloration directe</i>	
+ / Éthane relativement moins cher	– / Perte d'éthane à travers son oxydation et formation de CO ₂
Utilisation de sources renouvelables (e.g. biomasse)	
<i>Utiliser de l'air au lieu d'oxygène pur dans l'étape d'oxy-chloration</i>	
+ / Moins cher (séparation de l'air très intensive énergétiquement)	– / Avec O ₂ , taille réduite des équipements, plus faible consommation énergétique, température opératoire plus basse, meilleure efficacité et meilleur rendement
Choix concernant le procédé	
<i>Problème lors de la chloration directe : contamination facile du DCE par le fer (utilisation du catalyseur FeCl₃)</i>	
<i>Formation de β-trichloroéthane (lors de la chloration du DCE)</i>	
<i>Sous-refroidissement : DCE en-dessous de sa température d'ébullition (travailler à 60 °C)</i>	<i>Travailler à la température de bulle du DCE : (84 °C, conditions normales)</i>
+ / Moins de β-trichloroéthane mais contamination par le fer	– / Plus de β-trichloroéthane mais + / pas de contamination par le fer
+ / Réacteur en acier au carbone	+ / Pas de lavage et de séchage du DCE requis
	+ / Réacteur en un matériau résistant à la corrosion

Un résumé des avantages et inconvénients de chacune des voies est pro posé dans le tableau 1.4.

Tableau 1.4 – Résumé des avantages et inconvénients des choix (selon les critères considérés)

+ : voie meilleure pour ce critère

- : voie pire pour ce critère

-/+ : voie impliquant à la fois des inconvénients et des avantages pour ce critère

= : indifférence

Choix	Critères économiques			Critères environnementaux			Critères sociaux
	Coût en capital	Coûts opératoires	Gains	Matière & énergie	Émissions & rejets solides	Impacts	Santé & sécurité
<i>Ethylène</i>	=	-	-/+	=	+	+	=
<i>Éthane</i>	=	+	-/+	=	-	-	=
<i>Oxygène</i>	+	-/+	+	-/+	-	-	-
<i>Air</i>	-	-/+	-	-/+	+	+	+
<i>Sous refroidissement</i>	+	=	=	+	-	=	=
<i>Température de bulle</i>	-	=	=	-/+	+	=	=

À ce stade, le concepteur peut mettre en œuvre des méthodes d'analyse multi critère, comme Électre ou Prométhée (Schärlig, 1996).

1.3.3 Conception préliminaire

Une approche classique, largement utilisée en conception de procédés, est la méthode hiérarchique de Douglas (1988), où la conception est effectuée en appli quand une succession hiérarchique de décisions, impliquant la sélection d'un procédé continu ou dis continu, le développement d'un bilan entrée- sortie incluant les recyclages dans le flowsheet, le développement de la structure générale du système de séparations et du réseau d'échangeurs de chaleur. Cette démarche est suivie d'une évaluation économique préliminaire. Ces étapes sont brièvement décrites ci-après.

a. Sélection et description du procédé

La sélection du procédé est une décision importante qui va affecter toutes les étapes suivantes.

Il est donc primordial qu'elle soit prise en considérant autant de critères décisionnels que possible, à partir des critères techniques, économiques, environnementaux et sociaux

identifié au stade précédent. Le choix final sera basé sur un compromis entre les diverses solutions, car il est peu probable que l'on puisse décider de façon tranchée. Le procédé choisi doit être décrit avec suffisamment de détails pour préparer le flowsheet : description de la chimie impliquée, conditions opératoires du procédé, alimentations et sources d'énergie utilisées, produits et coproduits, sous-produits... Le type d'émissions et de rejets solides doit également être spécifié.

Au préalable, il importe de choisir le site approprié pour implanter l'unité.

b. Préparation du flowsheet (schéma de flux).

Le flowsheet montre la séquence du procédé, les équipements interconnectés et établit les bilans de matière et d'énergie. Il sert de support à l'estimation des coûts. Plusieurs logiciels de flowsheeting sont disponibles pour aider à la préparation du flowsheet et la simulation du procédé (Aspen, ProSim, Chemcad...).

c. Estimation préliminaire des coûts

Cette étape implique un calcul préliminaire des coûts en capital et des coûts opératoires du procédé, les quels sont généralement à $\pm 20-30\%$ des coûts réels (Chauvel et al., 2001). Ce niveau de précision est généralement suffisant à ce stade pour démontrer la faisabilité économique du projet ou choisir entre plusieurs voies. Une estimation plus fine sera effectuée lors de l'étape de conception détaillée et permettra de valider le procédé.

d. Estimation des critères de développement durable

Les critères qui ta tifs de développement durable identifiés lors de la phase d'initialisation du projet doivent à présent être traduits en mesures appropriées des performances économiques, environnementales et sociales. Ces mesures sont identifiées en tant qu'indicateurs ou métrique de développement durable. Ces indicateurs s'expriment en unités monétaires, de masse ou d'énergie.

*** Critères économiques**

Les critères économiques en conception classique sont usuellement basés sur les critères microéconomiques tels que :

- le Bénéfice Actualisé ;

$$B_{act} = -I - f + \sum_{p=1}^n \frac{(V_p - D_p - A_p)(1-a) + A_p}{(1+i)^p} + \frac{f + I_r}{(1+i)^n}$$

Avec:

I : investissement global

f : fonds de roulement

V_p : recettes annuelles

D_p : dépenses annuelles

A_p : amortissement

a : taux d'imposition

i : taux d'actualisation

I_r : valeur résiduelle de l'installation

n : durée de vie de l'installation

* Critères environnementaux

La littérature fait état de différentes métriques environnementales. Nous retenons ici trois approches qui illustrent des points de vue différents et qui nous semblent pertinentes en conception de procédés : l'IChemE, l'indice SPI, l'approche **exergétique (rendement rationnel)**.

1. Métrique de l'IChemE

Une première voie, déjà évoquée, (tableau 1.5) implique deux types d'indicateurs quantitatifs, i.e., les fardeaux environnementaux (...الأعباء البيئية..) et les impacts. Le premier groupe inclut l'utilisation de matière et d'énergie, les émissions dans l'air et l'eau, la quantité de déchets solides. Il est obtenu à partir du flowsheet et des bilans de matière et d'énergie. L'information obtenue sur les fardeaux peut ensuite être exploitée pour calculer les impacts environnementaux.

La plu part des indicateurs de la métrique sont calculés sous forme de ratios pour fournir une mesure d'impact indépendante de l'échelle de l'opération. Ils sont basés sur une règle simple : Le procédé est d'autant plus efficace que l'indicateur est faible.

Ils impliquent à la fois les entrées du pro cédé (utilisation des ressources) et les sorties (Émissions, effluents, rejets, produits et services). Ils font intervenir un sous- ensemble des facteurs d'impact utilisés en science de l'environnement les plus significatifs vis- à-vis des industries de procédés, en vue du calcul de fardeaux environnementaux.

Le fardeau environnemental (FE), causé par l'émission d'une gamme de substances, est calculé en additionnant les émissions pondérées de chaque substance. Le facteur de potentiel d'impact est identifié comme étant le facteur d'impact de chaque substance. Notons qu'une substance peut contribuer différemment à différents fardeaux environnementaux et avoir différents facteurs d'impacts.

$$FE_i = \sum M_N FP_{i,N}$$

Avec :

- FE_i = fardeau environnemental i
- M_N = masse de la substance émise N
- $FP_{i,N}$ = facteur de potentiel d'impact de la substance N relatif au fardeau environnemental i

Les fardeaux environnementaux sont déterminés par rapport à une substance de référence (par exemple SO_2 , pour l'acidification atmosphérique).

Cette approche implique au total 49 indicateurs. On peut lui objecter que la durée de vie des produits chimiques dans divers milieux n'est pas prise en compte. De plus, l'indicateur sur la santé humaine est limité aux effets cancérogènes et normalisé par rapport au benzène.

Nous recommandons aux étudiants la lecture de deux articles qui présentent la méthode pour deux applications didactiques, la production de benzène par hydrodésalkylation du toluène (Jensen *et al.*, 2003) et celle du monochlorure de vinyle (Carvalho *et al.*, 2008 ; Azapagic *et al.*, 2004).

C'est pour quoi l'approche environnementale est menée le plus souvent par une **Analyse de Cycle de Vie (ACV)** (Joliet *et al.*, 2005). Le cas du monochlorure de vinyle est également décliné selon cette voie (Azapagic *et al.*, 2004).

2. Indice SPI « Sustainable Process Index »

Krotscheck et Narodoslowsky (1995) proposent le calcul d'un indice baptisé *SPI* qui est la traduction du concept d'empreinte écologique pour un procédé : c'est un indicateur agrégé qui mesure l'impact environnemental total d'activités humaines diverses. Le calcul du *SPI* est basé sur les bilans de masse et d'énergie du procédé. Il est indépendant des normes légales qui peuvent varier dans le temps, ce qui le rend particulièrement attractif. L'objectif du *SPI* est de comparer les flux de matière et d'énergie induits par l'activité humaine aux flux de matière naturels, à une échelle tant globale que locale. Dans cette approche, la planète est vue comme un système thermodynamiquement « ouvert », c'est-à-dire ouvert au flux de radiations solaires vers sa surface et qui émet de l'énergie dans l'univers. Les radiations solaires sont les seules forces motrices naturelles pour tous les processus de l'environnement et ceux issus de l'activité humaine. Elles constituent un flux limité, bien que disponible indéfiniment, reçu par la surface de la planète. Cela signifie que tous les procédés naturels ou induits par l'activité humaine nécessitent une certaine fraction de ce flux limité et requièrent une certaine surface : en d'autres termes, les procédés technologiques sont en compétition les uns avec les autres et

avec les procédés naturels pour cette surface, qui est une ressource limitée. L'activité humaine exerce des impacts sur l'environnement de différentes façons : tout procédé considéré au sein d'une analyse « du berceau à la tombe » nécessite des matières premières, de l'énergie, des installations, emploie du personnel et rejette des déchets ou des émissions dans l'environnement. La superficie totale [m²] pour intégrer de façon durable un procédé spécifique dans l'écosphère est donc donnée par :

$$A_{tot} = A_{MP} + A_E + A_I + A_S + A_D$$

Où A_{MP} représente la surface pour l'extraction des matières premières ; A_E la surface relative à la ressource en énergie, A_I l'aire relative aux installations, A_S la surface pour prendre en compte le personnel et A_D la surface pour dissiper tous les déchets et émissions.

Les procédés ne sont pas des fins en soi mais produisent des services ou des biens. Il est alors intéressant de déterminer l'impact par unité de bien ou de service représenté par une aire spécifique a_{tot} .

$$a_{tot} = \frac{A_{tot}}{N_p}$$

Où N_p spécifie le nombre de biens ou de services produits par le procédé, e.g. la quantité de kWh produit par un système énergétique spécifique. La période de référence est généralement une année.

Finalement, on peut relier cette aire spécifique pour la production d'un certain bien ou service à l'aire statistiquement disponible par personne pour fournir les biens ou services de façon durable. Ce rapport définit l'indice SPI :

$$SPI = \frac{a_{tot}}{a_{in}}$$

Où a_{in} est la surface disponible relative à la fourniture annuelle de biens et d'énergie par personne. Elle est généralement estimée en divisant l'aire totale d'une région par le nombre annuel de ses habitants.

II. Stratégies d'optimisation du procédé

Stratégies d'optimisation du procédé. Exemples d'études et types d'optimisation résultants.

Méthodes d'optimisation.

II.1. Introduction

Dans le domaine du Génie des Procédés, les problèmes de conception représentent un axe de recherche fondamental, qui suscite des travaux récurrents. L'examen de différents scénarios, générés par des études numériques, permet ainsi de prévenir un mauvais mode de fonctionnement ou d'optimiser un critère d'ordre technico-économique, environnemental, tenant à des aspects de sécurité... qu'il serait difficile, voire impossible, de corriger a posteriori. L'analyse préalable de ces problèmes, applicable tant à la conception d'ateliers qu'à celle de réseaux de réacteurs, ou d'échangeurs de chaleur et de matière, revêt donc un aspect primordial.

L'étape d'optimisation permet en général d'aboutir à une ou plusieurs solutions de bonne qualité, qui seront présentées aux décideurs, lesquels effectueront ensuite le choix le plus pertinent. Elle est cependant nécessairement précédée d'un travail de modélisation de l'atelier étudié. Le degré de précision de cette phase est bien entendu à double tranchant. Plus le modèle est proche de la réalité, plus les résultats obtenus sont fiables et applicables sans nuance dans le monde réel. En revanche, la contrepartie est évidemment la complexité du problème résultant et la nécessité de disposer d'outils suffisamment puissants pour le résoudre.

II.2. Classes de méthodes

La complexification croissante des problèmes d'optimisation, mue par le souci de réalisme évoqué dans l'introduction, a entraîné le développement d'une grande quantité de méthodes de résolution. La globalité de ces techniques d'optimisation se divise typiquement en deux grandes classes, dont la première se compose des méthodes déterministes. Jusqu'à récemment, l'essentiel des travaux d'optimisation en Génie des Procédés était dédié à la mise en œuvre de ces dernières.

Elles se caractérisent par la garantie d'obtenir un optimum, dans la mesure où celui-ci existe. Dans le cas particulier de fonctions convexes, elles peuvent même assurer l'atteinte d'un optimum global du problème considéré. Cette performance explique grandement le succès de cette classe de méthodes. Son mode de fonctionnement repose sur une étude mathématique rigoureuse (continuité, dérivabilité...) des fonctions mises en jeu dans le problème d'optimisation. Lorsque les variables sont de nature mixte (à la fois entière et continue), les techniques consistent généralement à énumérer, si possible implicitement, l'ensemble des solutions de l'espace de recherche. Des heuristiques sont régulièrement utilisées pour stopper

la recherche dans des directions selon lesquelles l'amélioration de la fonction objective est impossible.

Cette classe présente néanmoins certains inconvénients. Tout d'abord, la mise en œuvre d'un algorithme robuste nécessite une étude approfondie des propriétés mathématiques de la classe du problème abordé. Puis, la phase méthodique d'implémentation peut s'avérer très longue à réaliser. Par ailleurs, la gamme d'applications de ces méthodes est relativement restreinte par la complexité mathématique et par la taille des problèmes (souvent NP-difficiles) étudiés.

Une grande partie de l'effort de recherche, plus spécifiquement dans les domaines de la Recherche Opérationnelle et de l'Intelligence Artificielle, est consacré depuis une vingtaine d'années à la deuxième classe de méthodes d'optimisation : les métaheuristiques. Une métaheuristique est constituée d'un ensemble de concepts fondamentaux qui permettent la conception de méthodes heuristiques pour un problème d'optimisation [HAO99]. Grâce à une inventivité remarquable, ces concepts s'appuient souvent sur une analogie avec des phénomènes issus de domaines scientifiques radicalement différents : physiques (recuit simulé, [KIR82]), biologiques (algorithmes évolutifs, [HOL75]), sociologiques (méthode des colonies de fourmis, [WAN02]).

L'intérêt croissant porté à la classe des métaheuristiques est illustré dans [PIB99]. Les auteurs démontrent que, entre les années 1992 et 1998, les communications dédiées à la résolution de problèmes d'optimisation en Génie des Procédés se sont orientées résolument vers des méthodes telles que le recuit simulé ou les algorithmes génétiques. Le mode de fonctionnement des métaheuristiques est en effet attractif : elles consistent simplement à évaluer la fonction objective en différents points de l'espace de recherche. La sélection de ces points repose sur la génération aléatoire de nombres réels (conférant à ces techniques leur caractère stochastique) et sur les heuristiques propres à la méthode. En exceptant le cas de problèmes contraints, les métaheuristiques ne requièrent pas d'informations complémentaires. Elles sont ainsi particulièrement séduisantes pour des problèmes impliquant des fonctions compliquées, pour lesquels un traitement des propriétés mathématiques s'avèrerait difficile, voire impossible. Par ailleurs, le fait qu'elles autorisent des détériorations (contrôlées) de la fonction objectif leur permet de s'extraire des pièges constitués par les optima locaux. Cependant, l'inconvénient principal de cette classe de méthodes tient à leur mode opératoire, qui ne leur permet pas de conclure sur la précision du résultat trouvé : l'obtention d'un optimum ne peut être garantie.

L'implémentation des algorithmes correspondants s'effectue de manière relativement simple, et leur application est facilement généralisable à n'importe quelle classe de problèmes. Plus particulièrement, les méthodes stochastiques ont permis le traitement de problèmes pour lesquels le critère est calculé au moyen d'un simulateur, sans qu'aucune expression analytique des fonctions mises en jeu ne soit explicitée.

Chapitre III : Technologies et méthodes innovantes pour l'intensification

III. Technologies et méthodes innovantes pour l'intensification

Produire plus et plus rapidement, mais à moindre coût et avec un impact environnemental réduit. Telles sont les contraintes qui pèsent aujourd'hui sur l'industrie chimique et qui ont abouti à une remise en question du procédé industriel tel que défini depuis des décennies. L'intensification des procédés (IP) est une approche multidisciplinaire, relativement récente dans l'industrie chimique, qui se penche sur l'amélioration à la fois des procédés de fabrication et des réactions chimiques associées.

III.1. Miniaturisation des procédés

L'intensification des procédés consiste, via le développement de techniques et d'appareils adaptés, à réduire de manière importante la taille et la consommation énergétique des procédés de fabrication et de transformation, les rendant ainsi efficaces en minimisant les quantités de matières et d'eau mises en jeu dans un esprit de développement durable. L'intensification des procédés revoit en profondeur les bases des procédés industriels traditionnels et met en œuvre de nouvelles technologies et de nouveaux procédés miniaturisés opérant en continu et présentant un plus faible impact visuel et d'encombrement sur l'environnement.

L'essor ces dernières années des micro- et nanotechnologies dans le domaine de la chimie contribue aujourd'hui à l'apparition de nouvelles approches innovantes pour la conduite de réaction et l'intensification de procédés. Un exemple marquant repose sur le développement de dispositifs miniaturisés opérant en flux continu particulièrement efficace et plus économe en énergie et matière. Dans ce domaine, l'évolution des microtechnologies ouvre des perspectives nouvelles comme une réduction importante des risques associés aux réactions fortement exothermiques en permettant une évacuation rapide de la chaleur émise au cours du processus chimique, de plus, ces dispositifs couplés à des systèmes de refroidissement en circuit fermés à base de fluides caloporteurs, permettent en outre d'éliminer radicalement les consommations excessives d'eau potable habituellement nécessaire à la sécurité globale du procédé. Ceci est intimement relié à la plus grande surface de contact interfaciale observée à ces échelles. Outre les bénéfices liés à la miniaturisation sur la sécurité des procédés, le couplage de cette technologie avec différentes techniques d'activation (photochimie, activation microonde, catalyse ...) permettant ainsi d'accéder à une palette de plus en plus large d'outils pour le chimiste et le développement durable est une stratégie de choix pour réduire les coûts de fabrication et de maintenance de procédés apparentés traditionnels. Un frein à ce développement repose néanmoins sur le coût encore

élevé de ces dispositifs amenés à remplacer ou compléter progressivement les technologies existantes et surtout à leur encore trop faible implantation au niveau industriel et académique.

Malgré les évolutions récentes des techniques de microfabrication, des améliorations restent nécessaires pour permettre à cette technologie de s'implanter à coût réduit, en particulier sur la nature des matériaux employés. Parallèlement, l'intensification des procédés se fera grâce au développement des techniques de modélisation et de conception assistée par ordinateur des procédés. Enfin, la compréhension et la maîtrise des mécanismes physico-chimiques mis en jeux à cette échelle sont nécessaires.

Enjeux économiques et environnementaux de l'intensification des procédés :

Deux enjeux essentiels sont concernés par le développement de l'intensification des procédés :

a) la compétitivité de l'industrie chimique : la démarche d'intensification des procédés a d'abord été engagée dans ce sens. Elle permet une meilleure occupation de l'espace, des coûts de production réduits (gain de temps ...) mais surtout une diminution de l'intensité capitalistique des procédés. La stratégie de miniaturisation des procédés de synthèse a ainsi pour objectifs d'opérer une mutation profonde des marchés européens et de les rendre plus compétitifs au vu de la forte concurrence des pays en voie de développement, et ainsi de leur permettre de conserver un niveau élevé de production à des coûts réduits.

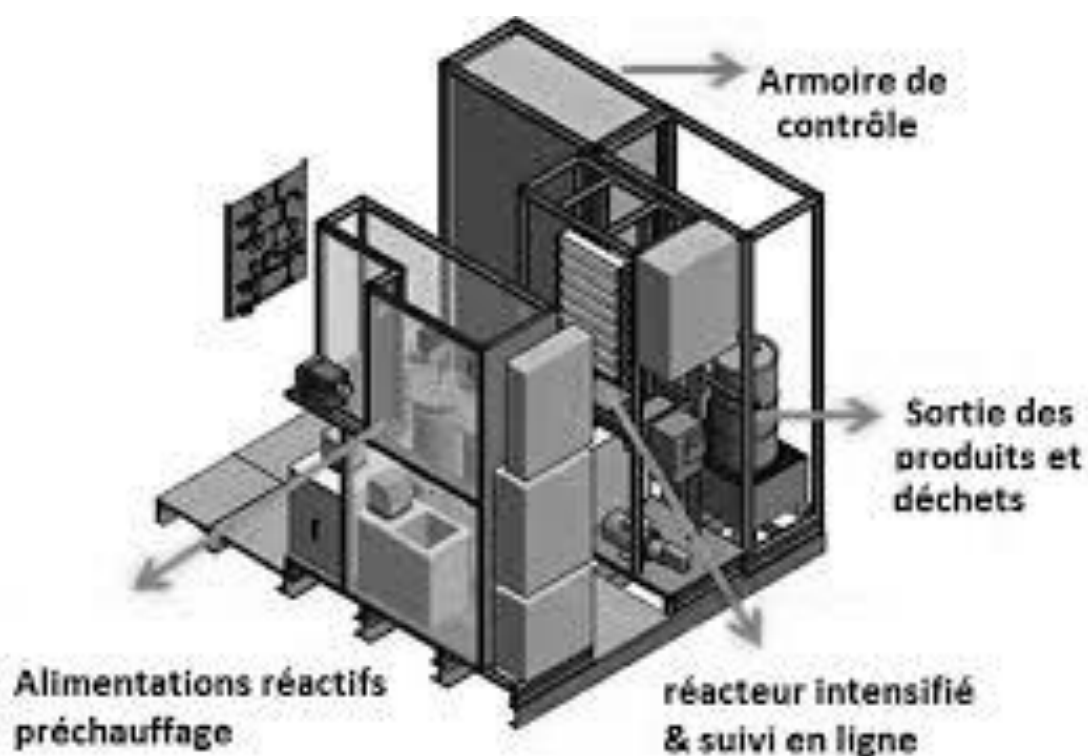
- méfiance sociétale croissante vis-à-vis des industries chimiques « lourdes »,
- différentiel important avec les coûts salariaux dans les pays émergents,
- prise de conscience de l'impact des activités humaines sur l'environnement de notre planète et sur la santé de l'homme).

b) le développement durable :

L'intensification des procédés s'inscrit dans le cadre de la chimie durable. De ce point de vue, l'impact le plus immédiat concerne la sécurité des installations industrielles. Les microsystèmes chimiques sont, pour l'instant, essentiellement mis en œuvre pour conduire des réactions dangereuses. À plus long terme, les impacts de l'intensification de procédés répondront aux grands enjeux environnementaux : maîtrise des consommations énergétiques, préservation des ressources naturelles. Un des objectifs fondamentaux de la technologie microréacteur consiste à rétablir la confiance de la société vis-à-vis de l'industrie chimique à la fois en s'intégrant plus facilement dans l'environnement et en limitant son impact sur la santé publique.

III.2. Principe de l'intensification par miniaturisation

Une des caractéristiques premières des procédés réside dans le fait que leur performance globale est le résultat des couplages entre les phénomènes élémentaires qui s'y produisent, qu'ils soient physiques ou chimiques. Selon les couplages mis en œuvre et l'importance relative des différents phénomènes, un processus peut constituer l'étape limitante par rapport aux autres, obligeant par exemple à opérer soit en régime chimique soit en régime diffusionnel, lorsqu'une réaction est couplée à un transfert de matière.



Une des bases de l'intensification par miniaturisation consiste, en diminuant la dimension caractéristique du système, à modifier l'influence relative des phénomènes en jouant sur leurs vitesses respectives. En effet, l'étude de leurs temps caractéristiques montre qu'ils dépendent différemment de l'échelle du système et qu'il est donc possible en adaptant la dimension caractéristique de modifier leur hiérarchie afin d'orienter la performance globale vers un objectif particulier.

a. Temps caractéristiques

Avant de présenter les relations de couplages entre phénomènes et leur impact sur la performance globale, il est important de séparer chacun des phénomènes mis en œuvre pour comprendre comment ils sont influencés par l'échelle caractéristique du système.

Certains temps caractéristiques sont très communs en génie de procédés, tels que les temps de passage, de séjour ou de contact. Nous choisirons le temps de passage comme temps de référence. On définit le temps caractéristique d'un phénomène physique ou chimique comme le temps nécessaire pour un système gouverné par ce phénomène pour évoluer d'un état donné vers son état d'équilibre. En pratique, cela se réduit très souvent au rapport entre une quantité d'extensité transférée ou transformée sur la vitesse de transfert ou de transformation de cette extensité. Par exemple, un temps de réaction relie un nombre de moles à une vitesse molaire de transformation, ce qui se simplifie en le rapport d'une concentration [mol/m³] sur une vitesse de réaction [mol/m³/s]. Des relations semblables peuvent être développées pour les transferts de chaleur et de matière où les extensités considérées sont la chaleur et la matière respectivement.

b. Lien entre temps caractéristiques et performances

La performance d'un réacteur, d'un échangeur thermique ou d'un échangeur de matière peut être définie par son efficacité η . Ainsi, l'efficacité d'un échangeur de chaleur est usuellement définie comme le rapport de la quantité de chaleur échangée sur la quantité maximale de chaleur disponible. Pour des réactions chimiques, dont l'extensité est le nombre de moles, cette efficacité s'exprime comme le rapport du nombre de moles transformées sur le nombre de moles disponibles pour la réaction, ce qui est similaire à la définition d'une conversion. Des définitions semblables peuvent être utilisées pour les phénomènes hydrodynamiques, comme pour l'ascension capillaire où l'efficacité d'ascension est le rapport de la hauteur atteinte au temps t sur la hauteur atteinte à l'équilibre.

Dans la plupart des phénomènes élémentaires, l'efficacité recherchée peut être reliée aux temps caractéristiques par l'écriture du bilan d'extensité concernée.

Considérons le cas simple, d'une part, d'une réaction homogène de premier ordre en réacteur piston, et d'autre part du transfert de chaleur à coefficient d'échange constant. Dans les deux cas, la variation d'extensité en fonction du temps de passage est proportionnelle à l'extensité elle-même :

$$\frac{dC}{d\tau} = -k.C \quad \text{et} \quad \frac{dT}{d\tau} = -\frac{H.S}{\rho.V.C_p}(T - T_{ext})$$

Où C représente la concentration de réactif [mol/m^3], τ le temps de passage [s], k la constante cinétique de premier ordre [s^{-1}], T la température [K], H le coefficient de transfert de chaleur [$\text{W/m}^2/\text{K}$], S la surface d'échange [m^2], ρ la masse volumique [kg/m^3], V le volume [m^3], C_p la capacité calorifique [J/kg/K] et T_{ext} la température extérieure [K].

Pour ces deux exemples, le développement complet des solutions analytiques des équations différentielles permet d'isoler les expressions des temps caractéristiques des opérations, suivant que l'on s'intéresse à un réacteur chimique ou à un échangeur thermique (cf. tableau 4.1) :

$$t_{op} = t_{\text{hom}} = \frac{1}{k} \quad \text{et} \quad t_{op} = t_{\text{chal}} = \frac{\rho V C_p}{H S}$$

Pour ces cas simples de « premier ordre », l'efficacité de l'opération (du procédé) peut être précisément exprimée en fonction du rapport du temps de passage τ et du temps caractéristique du phénomène t_{op} .

En écoulement piston, on obtient :

$$\eta = 1 - \exp \left(- \frac{\tau}{t_{op}} \right)$$

En écoulement parfaitement agité :

$$\eta = \frac{\frac{\tau}{t_{op}}}{1 + \frac{\tau}{t_{op}}}$$

Ces relations simples, applicables pour les systèmes de premier ordre, montrent la dépendance de l'efficacité d'un phénomène vis-à-vis de ses caractéristiques intrinsèques (le temps d'opération t_{op}) et des conditions opératoires (le temps de référence, ici le temps de passage τ). L'exemple du transfert de chaleur permet de discuter le sens physique de ces relations. En effet, si le temps de référence τ est petit devant le temps d'opération t_{chal} , l'efficacité est très faible car le fluide ne séjourne pas suffisamment longtemps dans l'appareil pour échanger sa chaleur. Par contre, si le temps de passage est grand devant le temps de transfert, l'efficacité est proche de l'unité car le fluide séjourne suffisamment long temps pour transmettre sa chaleur au milieu extérieur, au point d'atteindre l'équilibre thermique.

Ce rapport de temps caractéristiques représente en fait une grandeur classique en génie des procédés définie comme le Nombre d'Unités de Transfert, NUT en transfert de chaleur, aussi

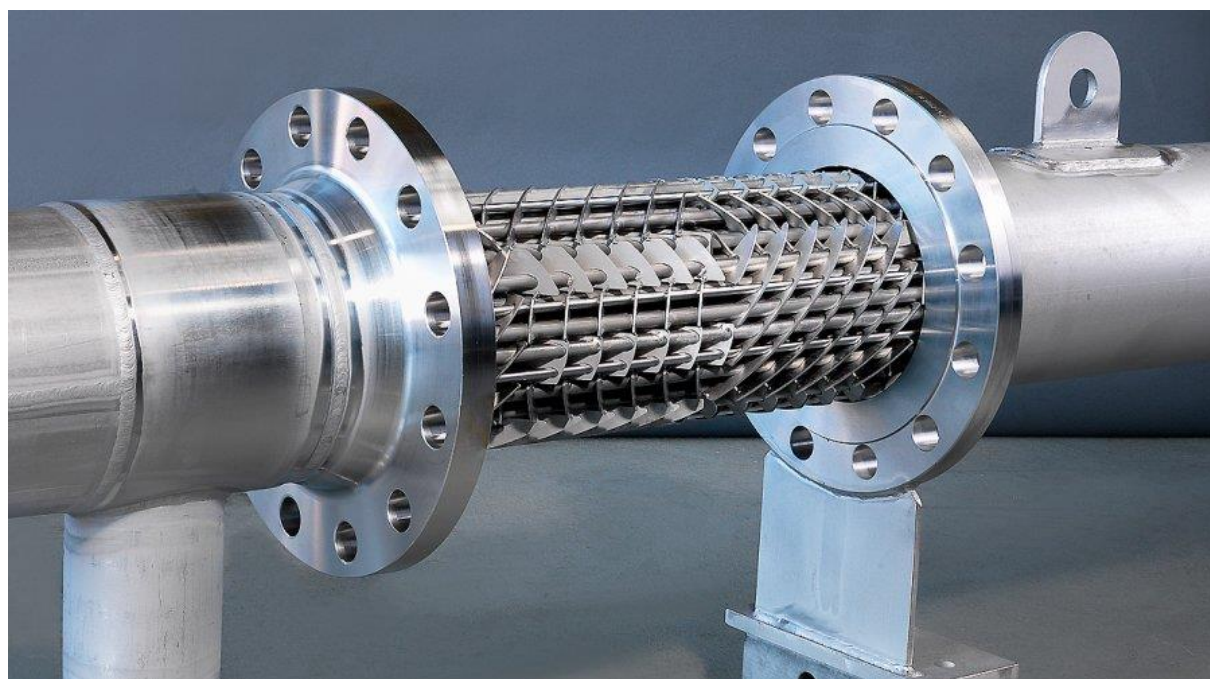
appelé nombre de Damköhler dans les réacteurs. Pour la suite, on utilisera la dénomination généralisée de ce rapport : le Nombre d'Unités d'Opération, NUO, qui peut s'appliquer aux transferts, aux réactions, aux phénomènes physiques ou à leurs combinaisons :

$$NUO = \frac{\tau}{t_{op}}$$

Lorsque le comportement du système s'éloigne d'un système de premier ordre, ce qui est courant avec les réactions chimiques ou avec des couplages complexes, d'autres relations existent entre η et NUO, dont les expressions ne seront pas détaillées ici.

III.3. Mélangeurs contacteurs et échangeurs miniaturisés

Les mélangeurs et contacteurs miniaturisés ont pour but premier de mettre en contact deux fluides miscibles ou immiscibles afin de les homogénéiser rapidement, de favoriser le transfert de matière ou une réaction, ou de créer une dispersion à propriétés contrôlées. Ils peuvent être également associés à un système de transfert de chaleur.



La géométrie et le type de mise en contact des fluides définissent la performance de l'appareil et, en conséquence, la résultante du procédé. Par exemple, le temps de mélange est lié directement à la distance caractéristique entre les espèces à mélanger, ce qui est généralement déterminé par la géométrie de l'appareil ; dans le cas des fluides immiscibles, le régime d'écoulement et la taille de goutte ou de bulle sont contrôlés en partie par les dimensions caractéristiques du contacteur.

a. Modes de mise en contact de fluides

De nombreux mécanismes de mise en contact des fluides existent pour favoriser le processus de mélange ou pour créer une dispersion dans des appareils miniaturisés. La plupart des mécanismes reposent essentiellement sur l'énergie de l'écoulement et la structure géométrique de l'appareil. D'autres utilisent une source d'énergie externe pour faciliter le processus. Dans tous les cas, le mécanisme de mise en contact devrait favoriser l'augmentation de l'aire de contact entre les espèces et le renouvellement des interfaces, afin de diminuer le temps de mélange et/ou faciliter les phénomènes de transfert. Parmi les vastes possibilités qui existent, les modes de mise en contact de fluides les plus souvent rencontrés sont :

- Contact de deux courants (ex. dans une configuration en T) (figure 1(a- b)). Si les dimensions du canal sont suffisamment petites ($< 20 \mu\text{m}$), le processus de mélange de fluides miscibles par diffusion peut être rapide car la distance caractéristique du système est très faible. Cependant, pour mélanger rapidement dans des canaux plus grands, le débit traversant doit être suffisamment élevé afin d'induire des instabilités dans l'écoulement. Dans le cas des fluides immiscibles, il peut y avoir arrachement de la phase dispersée formant des gouttes ou des bulles. Les caractéristiques physiques de la dispersion sont contrôlées à la fois par les conditions opératoires et les dimensions caractéristiques de l'appareil.
- Multilamination par l'introduction de multiples courants de deux composants, souvent de manière interdigitale (figure 1(c)). Le temps de mélange est donc dépendant de la largeur de chaque filament de fluide, déterminée par la dimension des canaux.

Dans le cas où la largeur de chaque canal est relativement importante ($> 100 \mu\text{m}$), le mélange par diffusion moléculaire est alors peu efficace ; le temps de mélange peut être diminué en couplant la multilamination avec le mécanisme de convergence hydrodynamique. Le mécanisme de multilamination peut être utilisé également pour la génération d'émulsions ou de dispersions gaz- liquide.

- Convergence hydrodynamique par la diminution de la distance diffusionnelle, normale à la direction de l'écoulement (figure 1(d)). En rétrécissant la largeur du microcanal de manière abrupte ou progressive, le mécanisme de convergence hydrodynamique permet de diminuer le temps de mélange en forçant les filaments de fluide par un orifice plus étroit, ce qui réduit la distance caractéristique pour la diffusion.
- Division et recombinaison itératives des courants (figure 1(e)). Les fluides subissent des phases d'étirement, de découpage et de recombinaison d'une manière itérative, afin

d'augmenter la surface de contact entre les lamelles de fluide et de diminuer leurs épaisseurs, diminuant donc le temps de mélange. Souvent les écoulements générés avec ce mécanisme ont des caractéristiques chaotiques qui permettent un mélange rapide et efficace.

- Mécanismes de **mélange chaotique** lorsqu'une perturbation périodique est appliquée à l'écoulement. L'écoulement chaotique est favorable au mélange puisqu'il permet de séparer à une vitesse exponentielle deux quantités initialement très proches et d'augmenter ainsi l'interface entre les espèces. Il peut être généré par une géométrie tridimensionnelle et périodique (figure 1(f)) ou lors d'une perturbation périodique dans le temps créée par une source externe (ex. l'injection périodique d'un courant normal à l'écoulement principal ou l'application de potentiels électriques non-uniformes sur les parois du micro-canal dans le cas d'un écoulement électroosmotique).

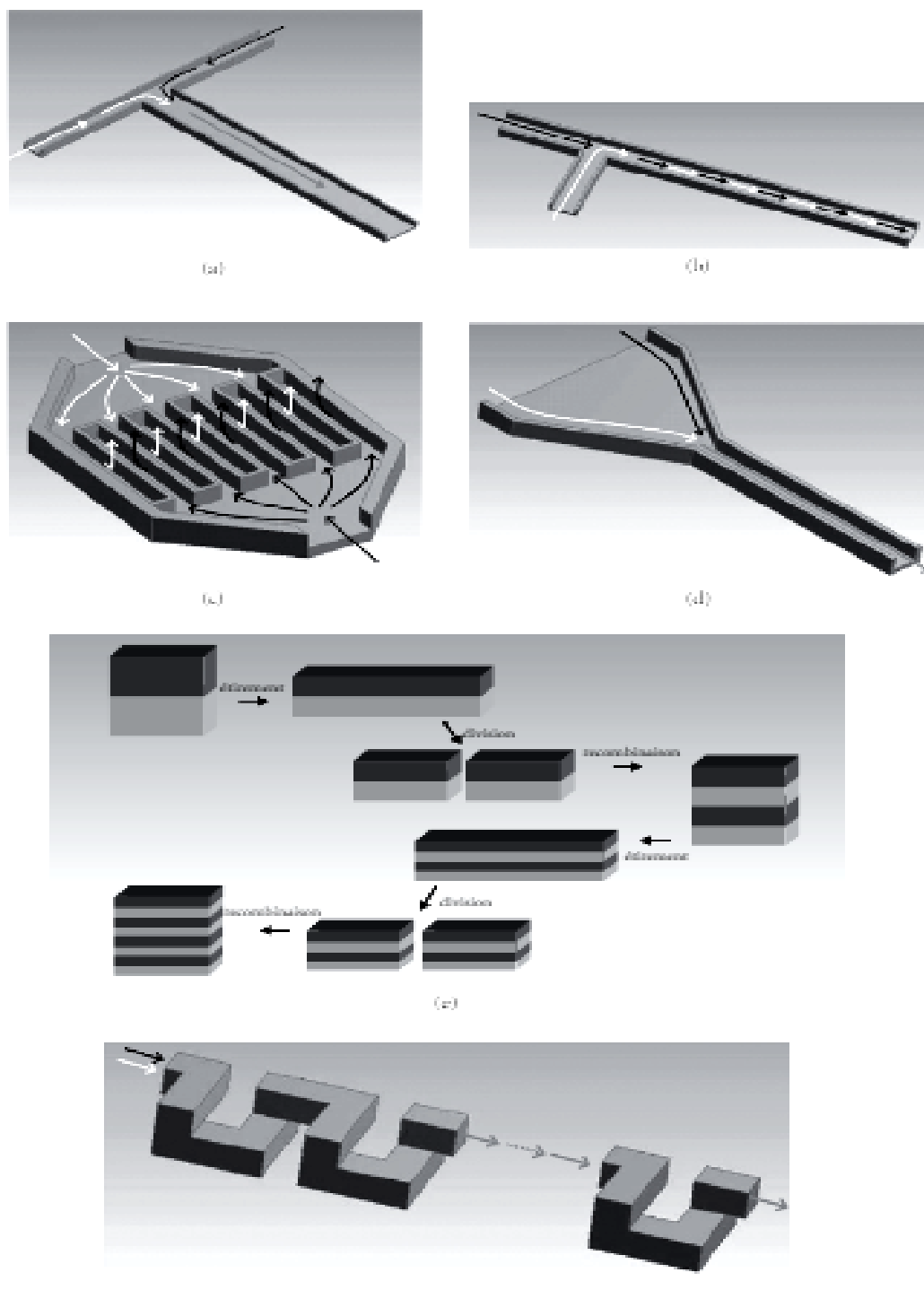


Figure 1: Mécanismes de mise en contact de fluides dans les microréacteurs.
 (a, b) contacteurs en T. (c) multilamination. (d) convergence hydrodynamique.
 (e) division et recombinaison itératives des courants. (f) éléments d'une géométrie tridimensionnelle pour la création d'un écoulement chaotique.

b. Temps de mélange

Les petites dimensions des canaux dans les mélangeurs et contacteurs miniaturisés impliquent que le régime d'écoulement est souvent laminaire. Dans ce régime, c'est la diffusion moléculaire qui contrôle l'opération de mélange – un mécanisme qui est très lent – et non le mécanisme plus rapide de convection, prépondérant dans les écoulements turbulents. Le transport diffusionnel obéit à une loi de Fick à partir de laquelle le temps de mélange s'exprime en fonction d'une distance caractéristique, d_l , et du coefficient de diffusion, D_m :

$$t_{md} = \frac{d_l^2}{D_m}$$

III.4. Quelques exemples d'applications industrielles :

En janvier 2006, on recensait officiellement dans le monde une trentaine d'unités de production équipées de réacteurs microstructurés, dont une dizaine au Japon. Certainement ces statistiques ne représentent qu'une partie des applications industrielles, les autres étant probablement confidentielles afin de préserver l'avance technologique apportée par ces procédés innovants.

On constate également l'essor du nombre de brevets sur les microréacteurs et des appareils miniaturisés depuis 1991, avec environ 300 brevets par an depuis 2002 (Hessel et al. 2008). Parmi les top-20 titulaires de brevets concernant ces types d'appareils, on trouve des grands groupes (ex. Merck, Evonik Degussa, Bayer, Clariant...), des instituts de recherche (ex. IMVT à l'Institut de Technologie Karlsruhe (ex- Forschungszentrum Karlsruhe), IMM...), aussi bien que des équipementiers (ex. Velocys, Corning...).

L'extrapolation en nombre (numbering- up) de microréacteurs pour traiter des débits industriels conséquents est une approche séduisante car on évite les problèmes de changement d'échelle. Cependant la réalisation pratique n'est pas si simple car on rencontre de nouveaux verrous technologiques liés, par exemple, à la distribution des fluides dans les canaux ou de la température dans la masse de l'appareil. Par ailleurs, le coût des appareils devient proportionnel au nombre des microréacteurs et on perd, de ce fait, l'avantage de la réduction des coûts par effet d'échelle.

a. Une capacité de production doublée en économisant de l'énergie :

Dans le secteur de la chimie fine, un microréacteur a permis de doubler la capacité d'un procédé en économisant de l'énergie (Kirschneck et Tekautz, 2007). Le procédé d'origine - d'une capacité de 1,8 t/h – consiste en deux réactions successives réalisées en batch dans un

réacteur de 10 m³. La première étape concerne une réaction fortement exothermique nécessitant un refroidissement et dure environ 4 heures. La deuxième étape est endothermique et demande un chauffage pendant plusieurs heures.



Afin d'améliorer la performance du procédé, un microréacteur a été intégré dans la ligne de production avant le réacteur batch (figure 2). Dans cette nouvelle configuration la première réaction exothermique est réalisée en continu dans le microréacteur sans refroidissement et en seulement quelques minutes. Ce gain de temps du procédé permet de doubler la production du premier produit, qui est ensuite introduit dans le réacteur batch afin de réaliser la réaction endothermique. Puisque la première réaction n'a pas été refroidie, le réactif entrant dans le réacteur batch est déjà chaud, et donc moins d'énergie est nécessaire pour l'amener à la température requise.

Ce procédé de production industrielle fonctionne avec le micro réacteur et le réacteur batch en série de 2005. La nouvelle configuration permet une production de 3 t/h et une économie d'énergie notable.



Figure 2 : Intégration d'un micro- réacteur dans une ligne de production industrielle pour des procédés de chimie fine (Kirschneck et Tekautz, 2007, avec permission). La capacité du procédé est de 3 t/h

b. Production de nitroglycérine dans des conditions sûres :

Xi'an Huian Industrial Group (Xi'an Chine) a investi près de 5 M€ dans le développement d'une unité pilote pour un procédé continu utilisant les micro- réacteurs en collaboration avec l'IMM. Le procédé permet la fabrication de nitroglycérine de haute qualité à usage médicinal à une capacité de 15 kg/h (120 t/an) sous des conditions GMP.

Les avantages offerts par ce procédé miniaturisé concernent à la fois le produit et la sécurité du procédé :

- augmentation du rendement et gain en qualité du produit ;
- le volume réduit et le rapport S/V des microréacteurs permet la manipulation de faibles quantités de réactifs, et le transfert immédiat de la chaleur dégagée par le mélange des acides nitrique et sulfurique concentrés.

Le procédé est également entièrement automatisé pour un fonctionnement sûr et est équipé d'un cycle fermé de traitement de l'eau pour la protection environnementale.

III.4. Les réacteurs multifonctionnels :

Un nouveau concept basé sur le principe de « coupler dans un même équipement des processus élémentaires, transfert- réaction-séparation, de façon à accroître la productivité et/ou la sélectivité par rapport au produit désiré et à faciliter la séparation des produits indésirables ».



D'un point de vue pratique, cela a conduit à l'émergence de technologies comme :

- les réacteurs intensifiés (réacteurs- échangeurs de chaleur, réacteurs membranaires, réacteur à disque tournant...) ;
- les techniques séparatives réactives (distillation, extraction, absorption) ;
- le broyage réactif ;
- l'extrusion réactive, etc.

Nous allons, dans ce qui suit, détailler deux concepts particuliers et emblématiques : les réacteurs intensifiés et les séparations réactives.

a. Concept des réacteurs intensifiés

Intensifier les réacteurs revient d'abord à mettre en œuvre un certain nombre de principes de multi fonctionnalité :

- soit en couplant les opérations unitaires de réaction et de séparation, comme par exemple dans le réacteur membranaire (on retrouve là naturellement une analogie forte avec le concept de séparation réactive développé dans le paragraphe suivant, sachant qu'ici c'est bien la réaction qui est l'objectif principal) ;
- soit en intégrant un certain nombre de fonctions, mélange et conversion comme dans le réacteur avec mélangeur statique ou échange thermique et réaction, comme dans le réacteur-échangeur ;
- soit en exacerbant un mécanisme particulier (transfert ou réaction), comme dans le réacteur à disque tournant ou les réacteurs sous activation particulière (ultra sonore, micro-ondes, photo- excitation...).

Outre la multifonctionnalité, l'intensification des réacteurs s'accompagne ensuite généralement de la promotion d'opérations en continu, autorisant ainsi une miniaturisation des équipements, propre à la fois à l'accélération des transferts et à une sécurisation accrue des procédés. Cette miniaturisation peut aller dans certains cas jusqu'aux micro- échelles, on parle alors de microréacteurs. Dans le présent chapitre, on préfère les échelles millimétrique ou centimétrique, qui s'avèrent plus adaptées au respect du compromis optimal entre productivité et perte de charge. On parle alors de milli-réacteurs.

Pour la conception de ces technologies intensifiées, quatre importants paramètres sont traditionnellement à considérer :

- les performances du réacteur en transfert thermique ;
- la nature de l'écoulement (caractère piston, mélange) ;
- la dynamique du réacteur ;
- le temps de séjour.

b. Concept de séparation réactive

Le principe de base d'une séparation réactive repose sur l'utilisation d'un réacteur multifonctionnel dans lequel se déroule en plus des réactions au moins une opération additionnelle de séparation. L'ambition d'une telle approche est de réduire le nombre d'opérations du procédé comme le montre la figure 3.

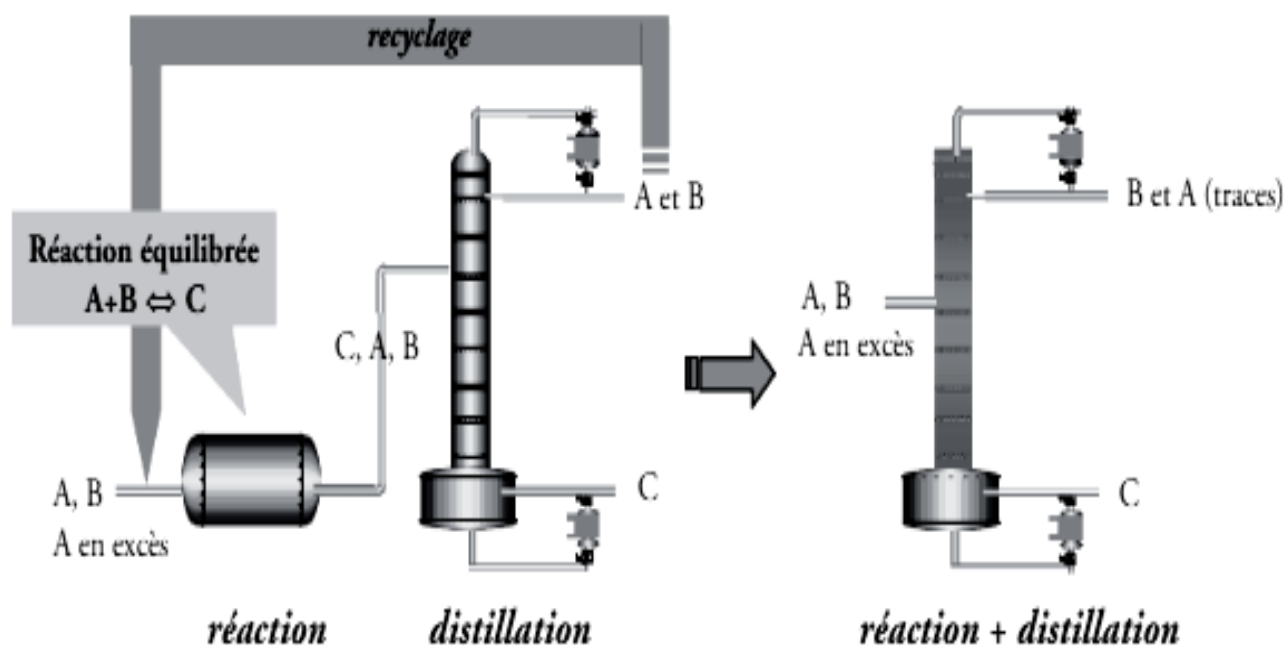


Figure 3 : Comparaison procédé conventionnel/réacteur multifonctionnel

Dans le cas le plus simple, réaction et séparation se placent sur un même niveau de sorte qu'aucun des deux phénomènes ne prend le pas sur l'autre; toutefois, deux fonctionnements peuvent être distingués :

- le cas où la séparation est utilisée au service de la réaction.
- le cas où la réaction est utilisée afin d'améliorer la séparation; citons par exemple le cas de mélanges (isomères) impossibles à séparer dans une installation classique et que l'on isole grâce à l'ajout d'un réactif qui réagit de façon sélective avec l'un des isomères.

d. Réacteurs échangeurs

- Les paramètres de conception

Le principe de conception d'un échangeur- réacteur repose sur une combinaison d'éléments dans lesquels on fait circuler le milieu réactionnel et de modules dans lesquels on fait circuler le fluide utilité, le plus souvent selon un agencement alterné de plaques, conformément au schéma ci- dessous (figure 4).

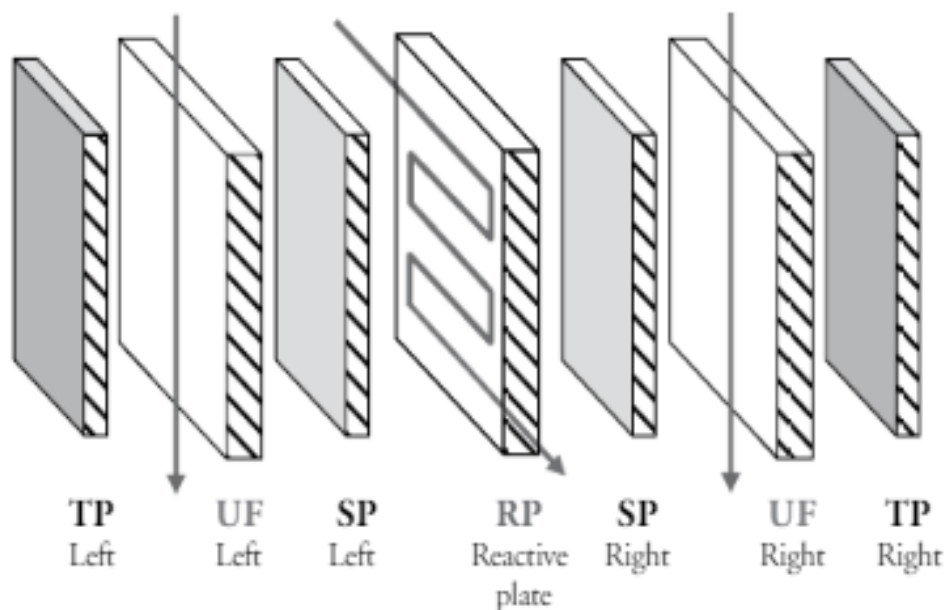


Figure 4 : Principe de conception d'un réacteur-échangeur. UF, SP et RP désignent respectivement les plaques utilités, les plaques « sandwich » de séparation, les plaques réactionnelles. TP sont les plaques délimitant le réacteur- échangeur.

Les distinctions entre les différentes technologies proviennent ensuite des dessins de plaques, des modes d'assemblage des plaques (soudure, brasure, jointure...), de la nature des matériaux, des modes de raccord, etc. Nous allons passer en revue les paramètres qui guident la conception d'un réacteur- échangeur.

▪ Intensification des échanges de chaleur

La maîtrise de la température réactionnelle constitue un enjeu essentiel pour des raisons évidentes de sûreté de procédé (emballage thermique) et de qualité des produits (limitation des réactions secondaires) (Nilsson et Sveider, 2000). Dans les réacteurs batch agités, les solutions classiquement mises en œuvre pour le contrôle thermique, du type double enveloppe, serpentin interne ou boucle externe, sont rarement suffisantes pour faire face aux exothermies rencontrées, ce qui conduit généralement à opérer dans des conditions dégradées (coulée du réactif, dilution, catalyseur moins performant...). De ce point de vue, le réacteur-échangeur apparaît comme une technologie particulièrement séduisante, en ce sens qu'elle cherche à allier au réacteur les performances réputées bonnes d'un échangeur de chaleur.

▪ Nature de l'écoulement

Il convient que l'écoulement du milieu réactionnel soit le plus proche possible d'un écoulement piston, de façon à éviter tout court-circuit ou zone morte et à assurer à toutes les molécules présentes une histoire identique au sein du réacteur. C'est aussi la meilleure façon

de passer du batch pur au continu, l'équivalence entre temps d'opération batch et temps de séjour étant alors immédiate. De plus, il est nécessaire d'intensifier le mélange des réactifs, des échelles macroscopiques jusqu'à celles propres au micromélange (Nilsson et Sveider, 2000 ; Ferrouillat et al., 2006b). La difficulté majeure vient du régime hydraulique le plus souvent laminaire, rarement turbulent, compte tenu de la miniaturisation des réacteurs intensifiés continus.

III.5. Les ultrasons

a. Les ondes acoustiques

Les ultrasons représentent les ondes mécaniques élastiques dont la fréquence est supérieure à 16 kHz (seuil d'audibilité de l'oreille humaine). Une onde mécanique élastique est un transport d'énergie sans transport de matière dans un milieu matériel. Ce transport d'énergie se produit par la propagation d'une perturbation de proche en proche dans le milieu matériel, qui se manifeste par l'oscillation des molécules du milieu autour de leur point d'équilibre (fig. 5). Ce n'est donc pas un déplacement global de la matière. L'onde se caractérise par sa fréquence, son amplitude et sa longueur d'onde (fig.5). La fréquence est le nombre d'oscillations par unité de temps. L'amplitude est la distance maximale parcourue par la molécule par rapport à son point d'équilibre. La longueur d'onde est la distance séparant deux molécules consécutives à leur amplitude maximale. L'onde peut se déplacer de manière progressive ou elle peut être stationnaire :

— Une onde progressive se caractérise par une variation des maxima et des minima d'amplitude de l'onde, dans l'espace et au cours du temps.

— Une onde stationnaire a une intensité constante au cours du temps, c'est à dire que les positions des maxima d'amplitude (antinodes) et des minima d'amplitude (nodes) sont fixes dans l'espace (fig. 5). Les systèmes traversés par une onde stationnaire sont qualifiés d'accordés.

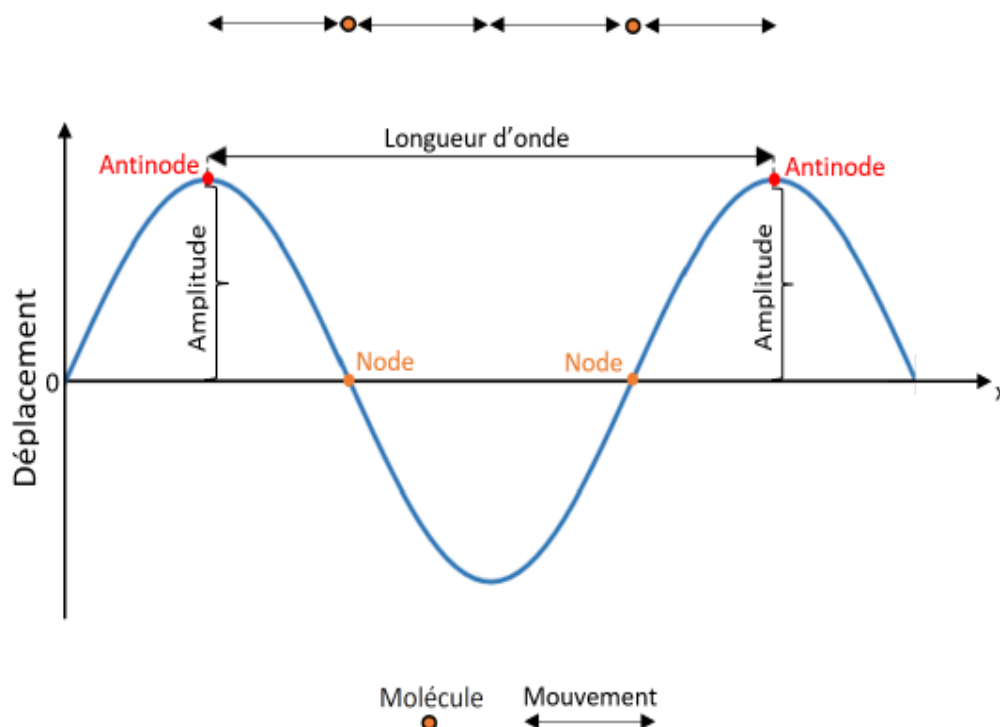


Figure 5: Oscillation d'une onde mécanique élastique longitudinale stationnaire qui se propage (dans la direction x) dans un milieu matériel par le mouvement de va-et-vient des molécules autour de leur point d'équilibre.

Le passage de l'onde crée une alternance entre les zones de surpression et de dépression, le long de son chemin. Cela entraîne respectivement une augmentation et une diminution de la masse volumique.

L'onde se déplace dans le milieu de manière transversale ou longitudinale :

- Une onde transversale provoque une déformation du milieu perpendiculaire à la direction de sa propagation.
- Une onde longitudinale provoque une déformation du milieu colinéaire à la direction de sa propagation.

Dans le cas des ondes longitudinales, comme le son, lorsque l'onde (flèche noire) traverse l'interface entre un milieu 1 et un milieu 2 possédant des propriétés physiques différentes (fig. 1.10), une partie de l'onde est réfléchi (flèche rouge) et l'autre est transmise (flèche verte) au milieu 2. La transmission dépend d'une grandeur propre à chaque milieu, appelée impédance acoustique (Z_i). Cette grandeur représente la résistance qu'oppose le milieu au mouvement, lorsqu'il est soumis à une force périodique.

L'impédance acoustique dépend de la masse volumique du milieu et de la vitesse de l'onde dans le milieu v_0 . Plus les impédances des deux milieux sont proches, plus la transmission de l'onde entre les deux milieux est grande.

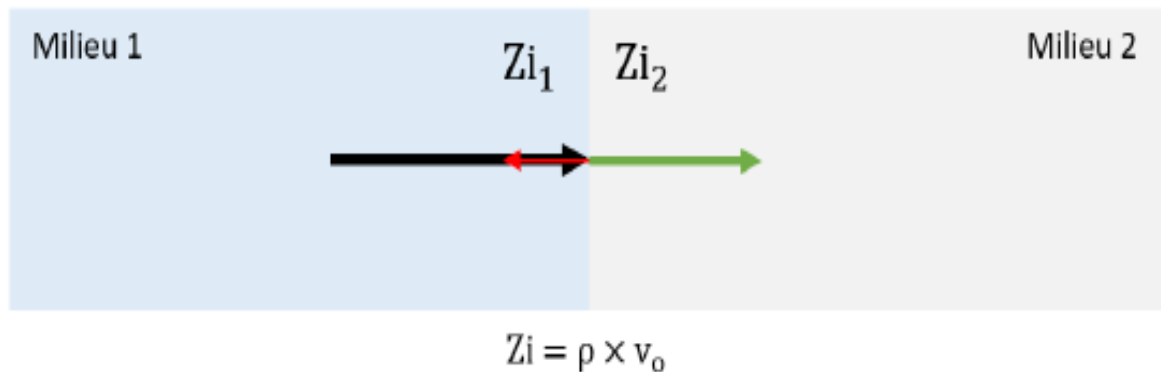


Figure 6 : Schéma du passage d'une onde (flèche noire) d'un milieu 1 à un milieu 2.

a.1. Effets hydrodynamiques des ultrasons

Durant sa traversée dans le milieu, l'onde est atténuée. Cela est dû à la dissipation visqueuse, qui représente le frottement des particules du milieu entre elles. Cette dissipation d'énergie peut générer des courants acoustiques. De plus, les fluctuations de pression causées par le passage de l'onde peuvent générer de la cavitation acoustique.

a.1.1. Courant acoustique

Les courants acoustiques, également appelés "acoustic streaming", regroupent l'ensemble des mouvements de liquide provoqués par la dissipation de l'énergie acoustique dans le milieu suite au passage de l'onde sonore. Cette dissipation de l'onde produit un gradient de pression entre la source (pression maximale) et le reste du milieu, entraînant un écoulement à débit massique nul (recirculation). La littérature référence trois types de courant acoustique :

- À l'échelle macroscopique, la dissipation de l'énergie acoustique induit la formation d'un gradient de pression, au sein du fluide, orienté selon la propagation de l'onde acoustique. Celui-ci génère un mouvement de liquide rotationnel dans le milieu. Ce type de courant est appelé "Eckart streaming". (fig. 7)
- Des écoulements rotationnels similaires aux écoulements d'Eckart se produisent à une échelle plus petite sur une couche visqueuse proche des parois solides du milieu. Ce type de courant est appelé "Rayleigh streaming". (fig. 7)
- Des micro-convections (également appelées courants acoustiques de type Schlichting) se développent à côté des surfaces oscillantes (solide, bulle, etc), sous forme d'écoulements rotationnels dans le milieu. (fig. 7)

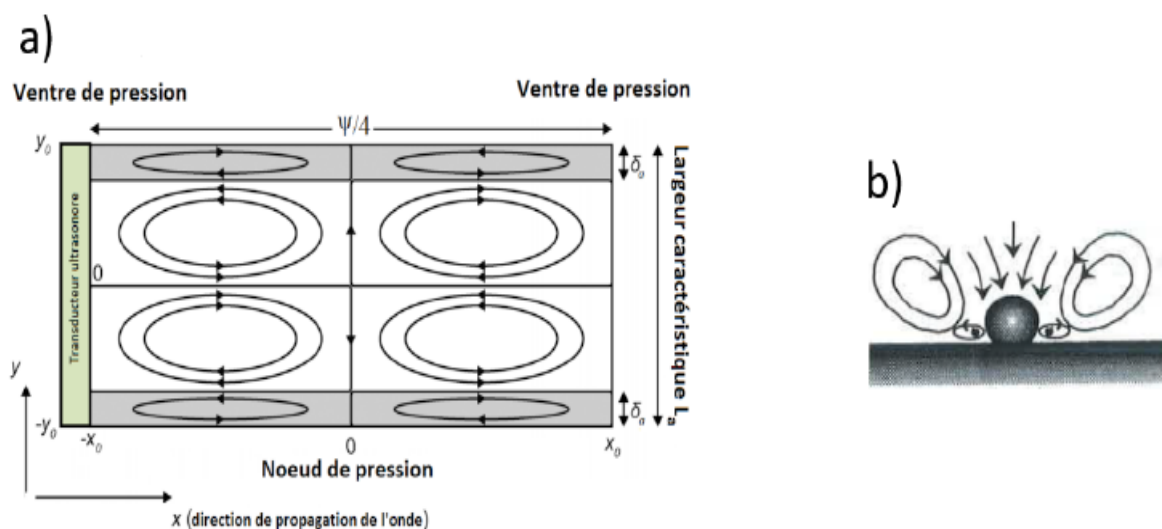


Figure 7 : Représentation schématique des écoulements d'Eckart et des écoulements dans une couche visqueuse d'épaisseur l_a , dans un milieu traversé par une onde acoustique de longueur d'onde λ (a). Représentation schématique des micro-convections à côté d'un solide dans un milieu traversé par une onde acoustique (b).

Parmi tous les effets physiques ou chimiques (pression de radiation, déformation de surface, échauffement du liquide, mouvement d'ensemble...) causés par l'émission d'ultrasons dans un liquide, l'un des phénomènes majeurs recherché par le chercheur ou l'ingénieur industriel est la cavitation acoustique, notamment en sonochimie car elle génère les radicaux $\text{OH}^\bullet$ et elle initie également certains processus comme la cristallisation, etc. Les opérations de découpage, de soudage et de nettoyage par ultrasons ont de l'avance dans le milieu industriel par rapport à la sonochimie. Cependant ce secteur est en plein essor et montre des applications variées dans les domaines de la chimie de synthèse organique, de la préparation de matériaux, du traitement des eaux usées et de l'électrochimie.

a.1.2. Génération d'ultrasons

Il existe plusieurs moyens pour générer les ultrasons comme les transducteurs ferromagnétiques, les sirènes tournantes, les sifflets à air et le générateur de Holtzmann.

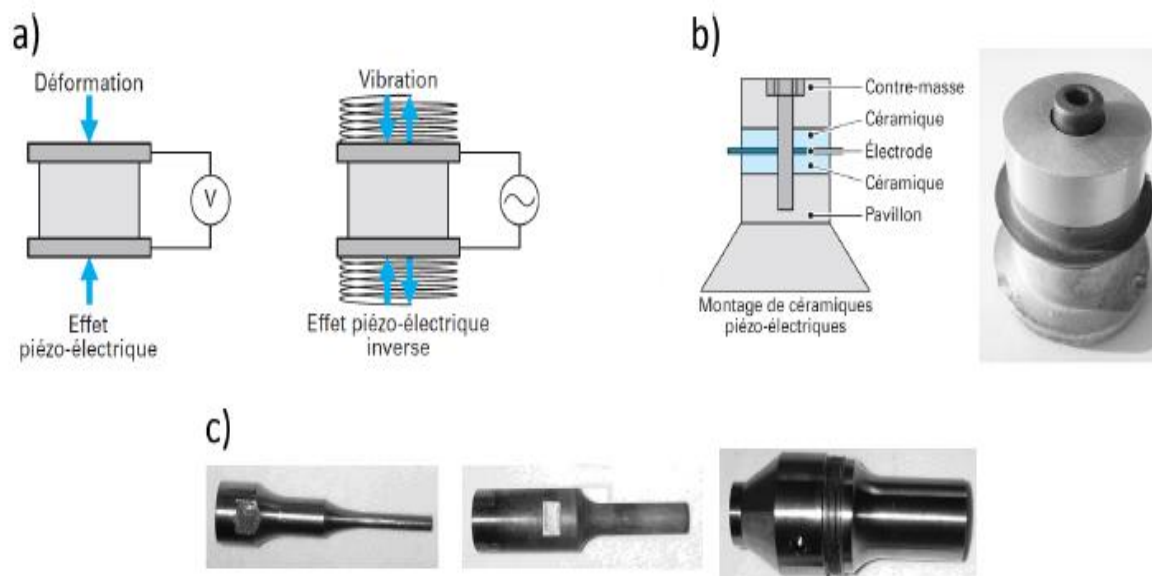


Figure 8 : Fonctionnement piézoélectrique et son effet inverse (a). Montage triplet (b). Photos de trois sonotrodes (c).

Un transducteur est un appareil transformant une forme d'énergie en une autre. Un matériau piézoélectrique a la propriété de se déformer lorsqu'il est traversé par un courant électrique, la déformation est proportionnelle à l'amplitude du courant électrique et colinéaire à la direction de sa propagation. Lorsqu'il est imposé aux bornes du matériau piézoélectrique un potentiel électrique alternatif, le matériau réagit par une succession de contractions et de détentes, ce qui permet de convertir l'énergie électrique en énergie mécanique (les ultrasons). Ces types de matériaux sont généralement en céramique PZT (titano-zirconates de plomb), chaque céramique a sa propre fréquence de vibration et leurs amplitudes de déformation sont de l'ordre du micromètre. L'intensité ultrasonore dépend de l'amplitude des vibrations. Les transducteurs piézoélectriques en céramique ont la capacité de produire des ultrasons dans une gamme de fréquence allant de 16 kHz à plusieurs MHz avec une puissance allant de quelques watts à plusieurs dizaines de watts.

a.2. Les réacteurs ultrasonores

a.2.1 Réacteurs conventionnels ultrasonores

L'incorporation de la technologie piézoélectrique aux réacteurs usuels (de taille centimétrique ou supérieurs) donne naissance aux réacteurs ultrasonores. Leur conception doit tenir compte à la fois des contraintes de la chimie (corrosion, dissolution, etc), de celles du génie chimique (mélange et transfert de chaleur) et celles de l'acoustique (transmission et répartition du champ ultrasonore). Le choix de la fréquence est primordial pour obtenir les effets

acoustiques désirés. Même si l'ajout du dispositif ultrasonore provoque un coût supplémentaire à l'installation, l'association des ultrasons avec les réacteurs est une solution intéressante dans les procédés où le transfert de matière et le transfert de chaleur sont des facteurs militants. Les apports bénéfiques des effets hydrodynamiques des ultrasons ont incité le développement de différents réacteurs ultrasonores fonctionnant en discontinu ou en continu.

Dans le cas du réacteur ultrasonore fonctionnant en discontinu, trois configurations sont les plus répandues :

- Une cuve avec plusieurs émetteurs ultrasonores au contact de ses parois. Ces émetteurs peuvent être de fréquence différente, ce qui permet de réaliser une combinaison de fréquence et d'opérer des glissements de fréquence pour éviter la formation des zones d'onde stationnaire.
- Une sonotrode est plongée dans la cuve, ce qui permet de focaliser le champ acoustique de la sonotrode.
- Les transducteurs sont immergés dans la cuve, ce qui permet de maximiser l'intensité du champ acoustique dans le milieu liquide.

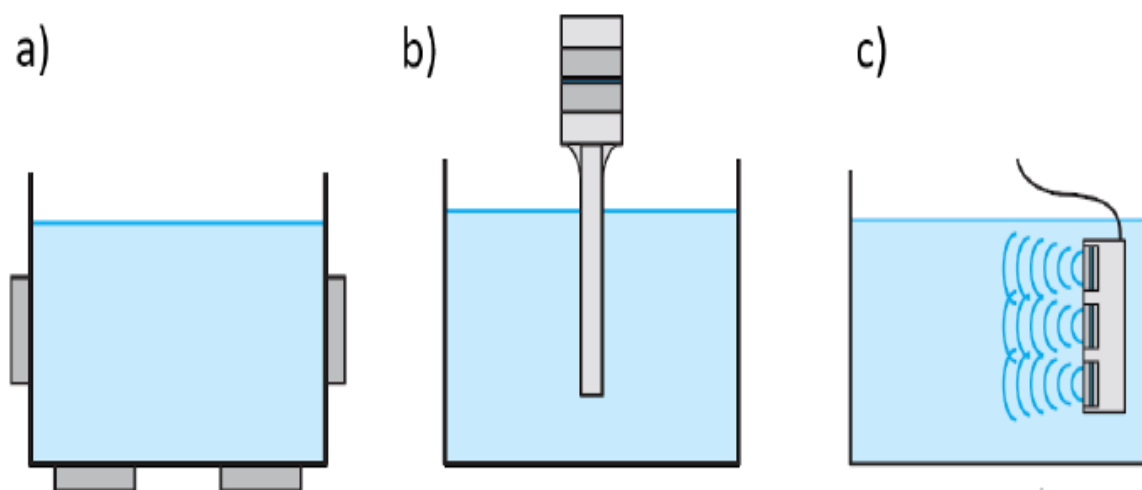


Figure 9: Cuves à ultrasons : émetteurs au contact des parois de la cuve (a), sonotrode plongée dans la cuve (b), transducteurs immergés dans la cuve (c).

Pour passer du fonctionnement discontinu (réacteur batch) au fonctionnement continu, différentes configurations existent :

- Immersion de l'émetteur (transducteur) à ultrasons dans le liquide pour s'affranchir de la transmission par la paroi (fig. 10a).

- Plusieurs émetteurs (de fréquences différentes) au contact de la paroi du réacteur tubulaire pour focaliser (concentrer) l'énergie dans l'axe du tube (fig. 10b).
- Un tube vibrant cylindrique pour focaliser l'énergie dans l'axe du tube (sonitube) (fig. 10c).
- Émetteur introduit dans le canal afin de laisser circuler uniquement un film entre lui et les parois du canal afin de focaliser l'énergie dans le tube (fig. 10d).

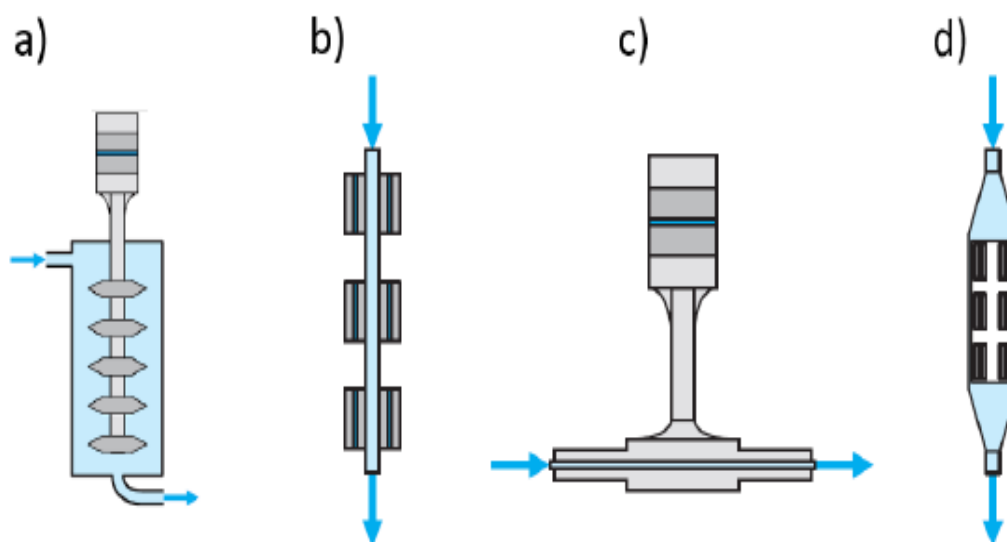


Figure 10 : Réacteurs ultrasonores continus : sonotrode immergée dans le réacteur (a), émetteurs au contact des parois (b), tube résonant (sonitube) (c), émetteurs dans le canal pour réaliser un réacteur en film (d).

III.6. Les micro-ondes en génie des procédés

1. Générateur micro-ondes

La pièce maîtresse pour la génération des ondes électromagnétiques est un tube à vide. Le magnétron, avec une puissance de l'ordre du kilowatt, est le plus utilisé en applications industrielles et dans la recherche. Il est constitué de deux électrodes. Typiquement, l'anode est sous forme d'un tube cylindrique creux. Elle est composée de plusieurs cavités résonnantes, qui pourraient avoir différentes formes selon le magnétron. La cathode prend la forme d'une tige positionnée au centre de l'anode et est équipée d'un filament électrique permettant de la chauffer. Lorsque la cathode est chauffée, elle émet des électrons qui seront ensuite accélérés et redirigés vers l'anode, grâce à une différence de potentiel imposée entre les deux électrodes de plusieurs kilovolts (considérable pour un espace de quelques millimètres). Ainsi un champ électrique radial est créé (Metaxas and Meredith, 1983). Un aimant, dont les pôles sont

positionnés aux extrémités de l'anode, génère un champ magnétique stable, parallèle à l'axe du cylindre et donc perpendiculaire au champ électrique (figure 11).

Les deux champs combinés influencent le parcours des électrons, qui circulent sous forme d'un nuage d'électrons autour de la cathode avec une trajectoire cycloïdale, et qui vont aller ensuite interagir avec les cavités résonantes de l'anode et les exciter. Dans cette dernière, les vibrations des électrons sont converties en oscillations électromagnétiques, qui vont être acheminées à travers une antenne reliée à l'une des cavités.

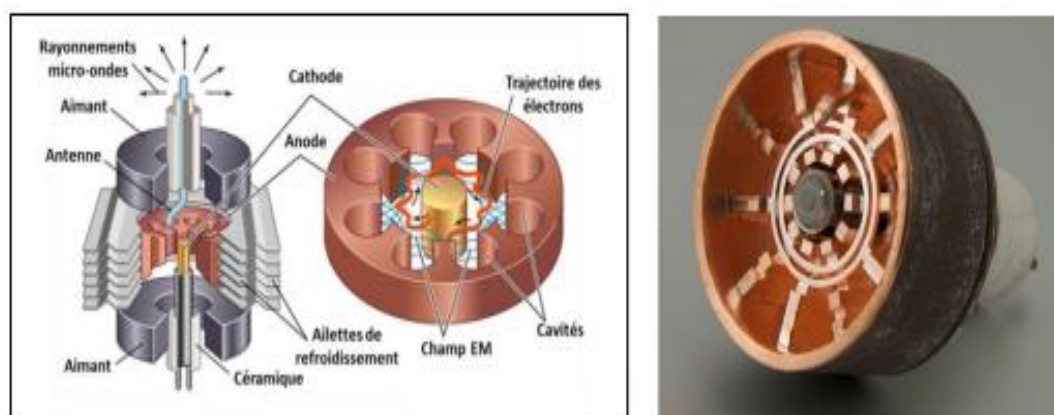


Figure 11 : Schéma et image d'un magnétron.

Un isolateur est un équipement largement utilisé pour la protection du magnétron. Il est constitué d'un circulateur relié à une charge d'eau. Le circulateur est un dispositif ayant deux ports principaux non-réciproques. Dans une direction, il génère une très faible atténuation de la propagation des ondes contrairement à l'autre sens pour lequel il génère une atténuation extrêmement élevée (Metaxas and Meredith, 1983). En général, un isolateur est inséré entre le générateur des micro-ondes et la charge, de manière à ce que les ondes réfléchies (non absorbées par la charge) soient déviées du générateur pour éviter sa défaillance. Les ondes réfléchies sont redirigées par le noyau de ferrite contenu dans le circulateur vers la charge à eau pour être intégralement dissipées.

1.1. Spécificités thermiques et avantages du chauffage par microondes

Une comparaison de l'évolution de la température au cœur d'un même matériau chauffé par micro-ondes d'une part (courbe à gauche) et par un moyen de chauffage classique d'autre part (courbe à droite) est illustrée dans la figure 12. Il existe une nette différence entre un chauffage diélectrique et un chauffage par conduction ; le premier engendre une élévation

rapide de la température au cœur du matériau jusqu'à un état stationnaire conditionné par les échanges thermiques aux parois. En revanche lors du chauffage classique, l'échauffement se fait avec un temps de retard, qui peut être non négligeable selon la taille et les propriétés thermiques du matériau. L'énergie est d'abord transférée à la surface du matériau ou récipient, ensuite de cette surface chaude au reste du matériau. Non seulement c'est un chauffage lent, car limité par les transferts et la conduction, mais aussi il crée au niveau de la surface chaude, une couche limite thermique avec un gradient de température élevé par rapport au gradient au niveau du cœur du matériau. En génie chimique, cette couche limite est une zone où les réactions secondaires indésirables se produisent.

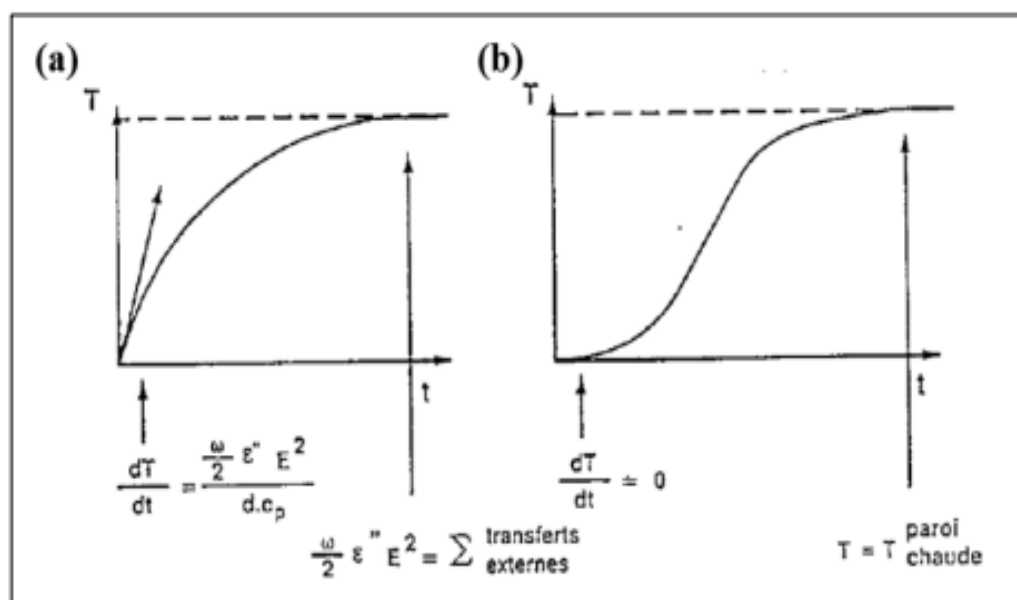


Figure 12 : Profil de température en un point au cœur du matériau au cours du chauffage (Outifa, 1992). a) chauffage micro-ondes, b) chauffage classique

Dans une publication en 2003, Schanche a réalisé une simulation d'un récipient (transparent aux ondes) contenant en partie un liquide chauffé, d'un côté avec un bain d'huile et de l'autre côté avec des rayonnements micro-ondes. La figure 13 montre le résultat obtenu après 60 s de chauffage.

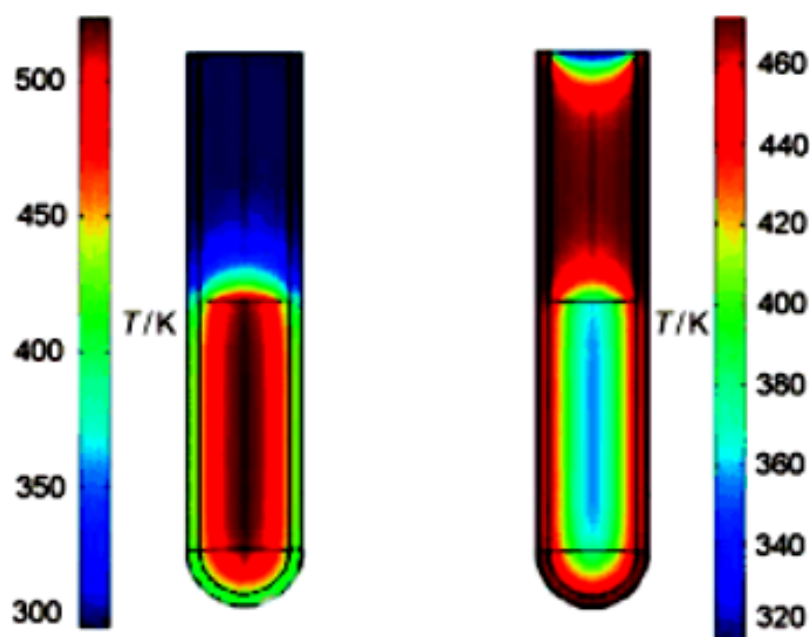


Figure 13 : Profils de température (simulation après 60 s de chauffage) obtenus lors du chauffage micro-ondes (à gauche) et avec un bain d'huile (Schanche, 2003).

Dans le chauffage avec le bain d'huile la paroi du récipient est plus chaude que le liquide, alors que dans le chauffage micro-onde, c'est l'inverse et le gradient obtenu entre le cœur du liquide et la paroi est plus faible. La suppression de la couche limite thermique côté paroi chaude et le chauffage rapide à la température de consigne prévient dans la plupart des cas la formation des sous-produits indésirables. En général, une augmentation des vitesses de la réaction avec, dans certains cas, une amélioration nette dans la sélectivité ont été reportés dans la synthèse chimique sous micro-ondes (Abramovitch, 1991; Caddick, 1995; Kingston et al., 1997; Baxendale et al., 2006; Larhed and Olofsson, 2006; Loupy, 2006; Oliver Kappe, 2008a ; Lidström et al., 2001a ; Kappe et al., 2012 ; Stefanidis et al., 2014).

Une autre particularité du chauffage par micro-ondes en chimie est la possibilité d'utiliser des solutions concentrées, des réactifs purs ou même supportés. Ceci a non seulement permis de réduire l'utilisation de solvants, et de ce fait de minimiser la production de déchets, mais également de diminuer les risques d'explosions dues à la volatilité des solvants (Loupy et al., 1993; Petit et al., 1992; Rechsteiner et al., 1993; Loupy et al., 1998; Varma, 1999; Loupy, 2004; Zhou et al., 2009). La durabilité du chauffage micro-ondes par rapport au chauffage

conventionnel a été abordée dans de nombreuses publications de la littérature (Nüchter et al., 2004; Roberts and Strauss, 2005; Gronnow et al., 2005; Barnard et al., 2007; Razzaq and Kappe, 2008; Leadbeater, 2010; Moseley and Kappe, 2011; Hoz et al., 2016). Pour résumer, le chauffage par micro-ondes conduit à un procédé plus économe, plus propre et avec une sécurité améliorée. De plus, il permet une amélioration des conditions de contrôle, de surveillance et de régulation, notamment celle de la température, grâce à la rapidité du chauffage et à la possibilité d'automatisation du procédé. Toutes ses caractéristiques ont fait des micro-ondes un outil remarquable utilisé avec succès dans de nombreuses applications industrielles et domestiques. Cependant, le manque de connaissances avancées sur les interactions de la matière avec l'énergie électromagnétique, a amené certains auteurs à suggérer et à prétendre l'existence d'effets non-thermiques des micro-ondes. Certaines théories sur la modification de l'énergie d'activation des réactions chimiques ont été également émises (Galema, 1997; de la Hoz et al., 2005).

Ces suggestions et hypothèses ont été écartées, après tout un débat dans la communauté scientifique. En effet, de nombreux travaux ont démontré que certains résultats pouvaient être attribués à un mauvais suivi et contrôle de la température et/ou des conditions expérimentales appropriées au milieu (Perreux and Loupy, 2001; Herrero et al., 2008; Razzaq et al., 2008; Kappe et al., 2013). De plus l'énergie apportée par l'onde électromagnétique pour des fréquences dans le domaine micro-ondes est largement inférieure aux énergies de liaisons chimiques entre atomes. Cette énergie ne peut pas initier une réaction chimique.

1.2. Procédés chimiques en continu sous micro-ondes

Compte tenu de la grande utilisation du chauffage micro-ondes en chimie, on s'attend à ce que la technologie micro-ondes soit bien couplée aux pratiques du génie des procédés. Mais la vérité est loin de cela, peu de spécialistes du génie des procédés et de l'intensification s'y sont intéressés. Les scientifiques qui ont abordé le chauffage micro-ondes en chimie étaient en général des chimistes. Ils ont, en majorité, travaillé avec des réacteurs micro-ondes commercialisés opérant en batch. C'est un processus plus commun dans les laboratoires, pour démontrer la valeur du chauffage par micro-ondes dans la synthèse chimique et justifier son utilisation par rapport à un chauffage conventionnel. Cependant, certains groupes de chercheurs ont travaillé sur le développement des procédés micro-ondes en continu et ont mis en œuvre des réacteurs conçus et adaptés au génie chimique. Ces derniers sont essentiellement composés d'une génératrice micro-onde (magnétron), un guide d'ondes ou une ligne de

transmission, un applicateur et le réacteur chimique. On trouve également des équipements de mesure, de contrôle et d'acquisition des paramètres de la réaction tout au long du procédé (température, pression, débit, puissance). Le système peut être également automatisé pour une meilleure efficacité. Ce qui distingue un procédé en continu sous micro-ondes par rapport à un batch, c'est que toutes les propriétés du mélange réactionnel en continu sont variables dans le temps et dans l'espace.



Le four micro-ondes domestique, qui a été démocratisé dans les années 70, a été détourné pour mettre en place les premières synthèses chimiques en continu sous micro-ondes dans des récipients en verre ou téflon (PTFE). L'absence de mesures et de contrôles de température et de pression, ont donné lieu à de nombreuses explosions et défaillances. Les fours domestiques n'ont pas été conçus pour la synthèse chimique, et plus particulièrement la synthèse en flux continu. Le manque d'équipements de sécurité expose le chimiste à de nombreux dangers suite aux imprévus de la réaction. Un autre inconvénient de l'utilisation des fours micro-ondes domestiques dans les procédés chimiques en flux continu est la distribution spatiale du champ électrique non homogène dans le four. Elle peut engendrer l'apparition des points chauds et une exothermicité pouvant causer la défaillance de l'ensemble du système. En dépit de cela et durant plusieurs années, le four micro-ondes domestique est resté le plus utilisé dans la synthèse chimique en continu sous micro-ondes.

Les réacteurs micro-ondes dédiés à la synthèse chimique en flux continu se regroupent dans deux catégories principales : les réacteurs commerciaux et ceux conçus et développés dans les laboratoires pour des études scientifiques (Morschhäuser et al., 2012; Öhrngren et al., 2012; Nishioka et al., 2013; Kim et al., 2014; Stefanidis et al., 2014; Polaert et al., 2017). Dans ce qui suit, nous aborderons certains des réacteurs micro-ondes développés pour la synthèse chimique actuelle en flux continu.

III.7. Intensification par la formulation

La formulation est souvent considérée comme « l'ensemble des connaissances et des opérations mises en œuvre lors du mélange, de l'association ou de la mise en forme d'ingrédients d'origine naturelle ou synthétique, souvent incompatibles entre eux, de façon à obtenir un produit commercial caractérisé par sa fonction d'usage » (Aubry et Schorsch, 1999). Certains mélanges se font spontanément, à l'échelle moléculaire (mélange de 2 liquides miscibles par exemple).

D'autres ne se font pas spontanément et nécessitent un apport d'énergie, le plus souvent sous forme mécanique (agitation) ; c'est le cas par exemple des émulsions, non stables. De manière générale, on observe de petites inclusions d'une phase, dispersée dans une autre phase (phase continue). Les phases en présence peuvent être des solides, liquides ou gaz.

L'intérêt de la formulation est de conférer au mélange obtenu des propriétés originales, différentes des propriétés de chacune des phases prise séparément. Ces propriétés sont issues de la coexistence forcée des deux phases et sont directement liées aux propriétés aux interfaces.

Cette partie s'intéresse plus précisément aux applications de la formulation dans les procédés de synthèse chimique. Elle abordera plus particulièrement le cas de deux phases liquides mises en présence (émulsion, microémulsion) ainsi que le cas d'une phase solide dispersée dans une phase liquide (suspension).

Après avoir rappelé les concepts physicochimiques de la formulation, nous nous intéresserons au rôle de la formulation dans l'intensification de procédé et donnerons quelques exemples d'applications en synthèse.

a. Concepte physicochimique de la formulation

Lorsque deux phases sont en contact, la surface de séparation entre les deux est une zone aux propriétés particulières que l'on appelle l'interface. Celle-ci est le lieu d'échanges d'énergie et de matière et constitue un milieu privilégié pour l'intensification des réactions chimiques.

Nous allons nous intéresser au cas des interfaces liquide/solide et liquide/liquide. Dans le second cas, deux types d'état peuvent donner lieu à la création d'interfaces liquide/liquide : les émulsions et les systèmes micellaires ou les microémulsions.

a.1. Les émulsions

Les émulsions sont des systèmes hétérogènes à deux ou plusieurs phases liquides, constituées par une phase continue et, au moins, un deuxième liquide dispersé dans le premier sous forme de fines gouttelettes.

Quand l'une des phases est de l'eau, on distingue des émulsions :

- huile dans l'eau ;
- eau dans l'huile ;
- autres : émulsions multiples eau/huile/eau (par exemple).

Les émulsions sont des préparations thermodynamiquement instables. Deux liquides insolubles entre eux et soumis à une agitation mécanique évoluent vers la dispersion de l'un des liquides dans l'autre ; lorsque l'agitation cesse, les deux liquides se séparent de nouveau en 2 phases.

□ Solutions micellaires et microémulsions

Pour stabiliser une émulsion, il est nécessaire d'ajouter un produit actif qui va permettre de maintenir le liquide dispersé sous forme de gouttelettes ; la plupart du temps, ce produit est un tensioactif ou un polymère. Suivant les conditions de formulation, on peut encore obtenir une émulsion ou une solution micellaire :

- dans une émulsion : les deux liquides se distinguent à l'œil nu ou, exceptionnellement, à l'aide d'une méthode optique simple ;
- dans une solution micellaire : l'ensemble apparaît comme totalement homogène. Il s'agit dans tous les cas d'une suspension de très petits objets, les micelles, dont la taille ne permet l'observation que par des méthodes physiques très élaborées.

□ Tensioactifs et solutions micellaires

Une substance est dite tensioactive lorsque, même à faible concentration, elle agit à une interface (par exemple eau-huile ou eau-air) en abaissant la tension interfaciale.

L'activité de ces substances est liée à leur structure chimique. Une molécule tensioactive est un amphiphile à longue chaîne comprenant deux parties :

- l'une à caractère hydrophobe : généralement une ou plusieurs longues chaînes hydrocarbonées, comportant parfois des motifs internes tels que noyau aromatique, insaturation, etc.;
- l'autre à caractère hydrophile : la tête polaire.

Celle-ci peut être anionique (ex: sulfonate $-\text{SO}_3^-$), cationique (ammonium quaternaire N^+ , zwitterionique, ou non ionique (sucres ou polyoxyéthylène).

*** Paramètres de micellisation**

1. Concentration micellaire critique (CMC)

La CMC est déterminée à partir de graphes donnant la variation d'une propriété physicochimique de la solution en fonction de sa concentration : une brusque cassure du graphe traduit le passage par la CMC. Les techniques expérimentales sont nombreuses à partir de propriétés physicochimiques telles que la conductimétrie, la mesure des tensions superficielles etc.

2. Température de KRAFFT

Essentiellement destinée à l'utilisation des tensioactifs ioniques, il existe une température minimum, dite « point de KRAFFT », qu'il faut atteindre pour favoriser des micelles : c'est seulement au-dessus de cette température que les micelles se forment. Cette température serait celle du point de fusion du tensioactif hydraté.

□ Micelles inverses

L'agrégation des molécules conduisant à des micelles, s'observe également dans des solvants apolaires. Dans ce cas, contrairement aux solutions aqueuses, on obtient des micelles dites « inverses ». Dans ces micelles, le cœur est constitué par un petit volume d'eau entouré par les têtes polaires, tandis que les chaînes carbonées hydrophobes sont en contact avec le solvant apolaire (figure 14).

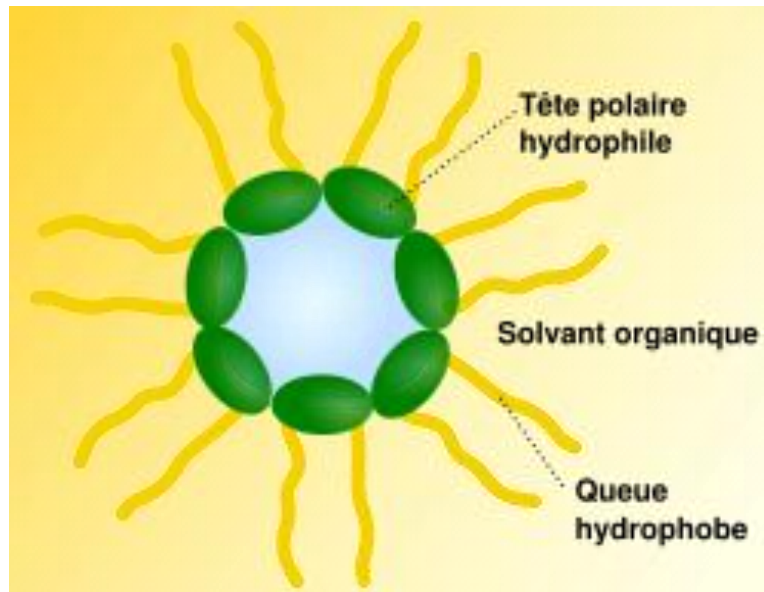


Figure 14 : Modèle de micelle inverse

□ Cristaux liquides

Quand la concentration en tensioactif augmente en solution aqueuse, la forme des micelles subit des modifications progressives pour conduire à des structures complexes : cylindriques, puis association de cylindres en cristaux liquides cubiques ou hexagonaux (Barois, 1996), et enfin en structures lamellaires (figure 15)

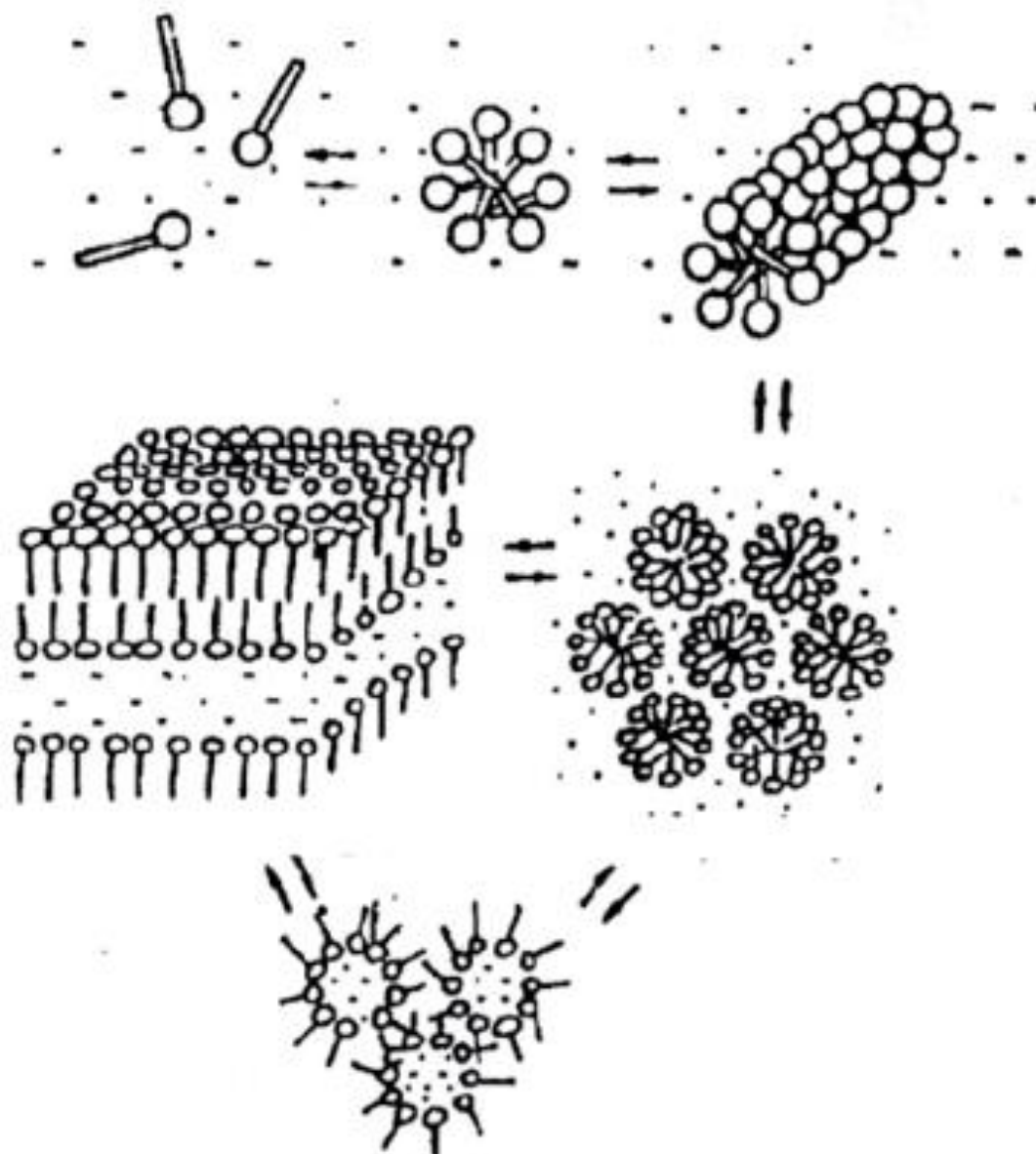


Figure 15 : Évolution des structures des agrégats en fonction de la concentration en tensioactif

Chapitre IV : Nouvelle génération de procédés

IV. Nouvelle génération de procédés

IV.1. Présentation de l'état supercritique et de ses applications

L'état supercritique est caractérisé par le fait que le fluide considéré ne se trouve ni dans l'état gaz, ni dans l'état liquide. En variant simplement son volume, il est alors possible de passer de façon continue d'une densité élevée typique de la densité des liquides, à une densité très faible typique de la densité des gaz.

Comme le montre la Figure 1, il faut se placer au-dessus de l'isotherme critique pour se trouver dans le domaine supercritique, on voit qu'il est possible de passer de densités très faibles à des densités très élevées de façon parfaitement continue. Or, les propriétés de solvation des fluides sont dépendantes de la densité et varient énormément le long des isothermes supercritiques. C'est cette propriété qui est utilisée dans de nombreuses applications. Il est également observé une augmentation de la réactivité de certaines réactions, en partie attribuée à un effet de température.

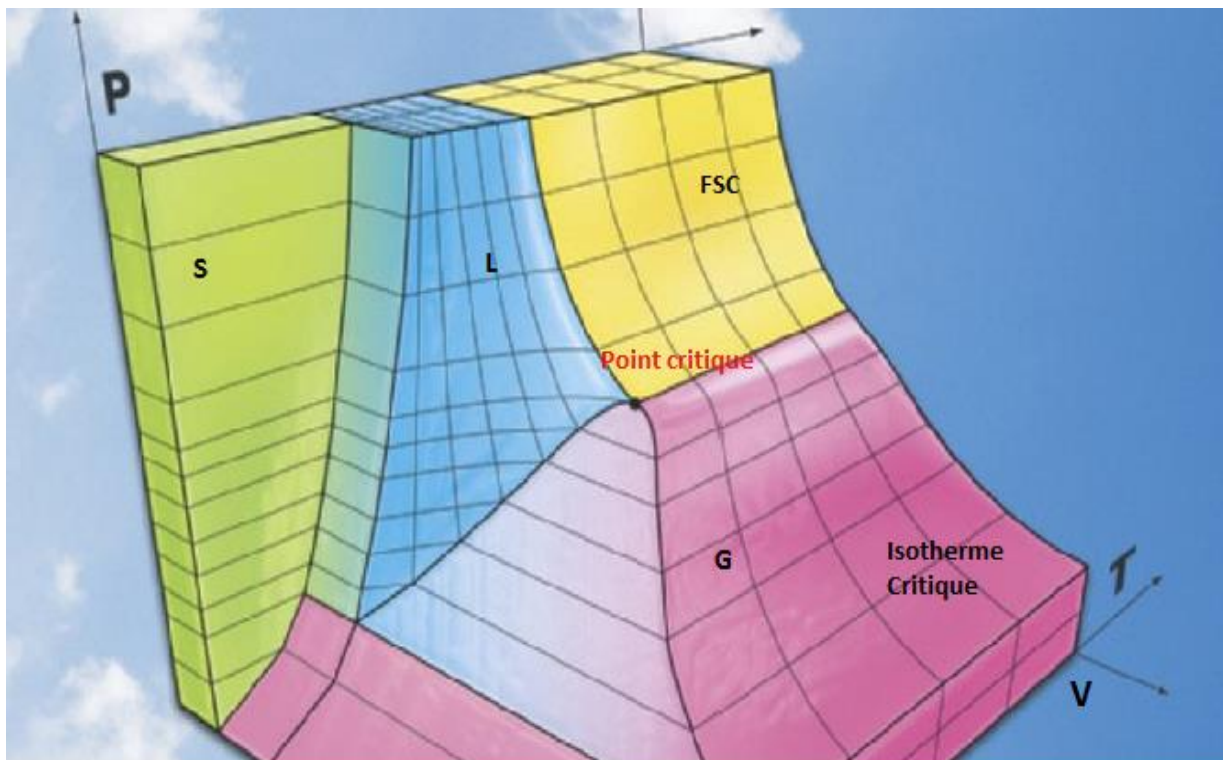


Figure 1 : Représentation 3D des courbes de coexistences en fonction de la température de la densité et de la pression. FSC : Fluide Super Critique, S : Solide, G : Gaz, L : Liquide.

Le point critique est un point frontière entre la phase gaz, la phase liquide et le domaine supercritique (figure 2). A la différence du point de fusion ou du point triple, les propriétés physiques du système varient considérablement à l'approche du point critique. Il s'agit en effet d'une transition continue, sans enthalpie de changement de phase, mais s'accompagnant de singularités sur les dérivées secondes des enthalpies libres notamment.

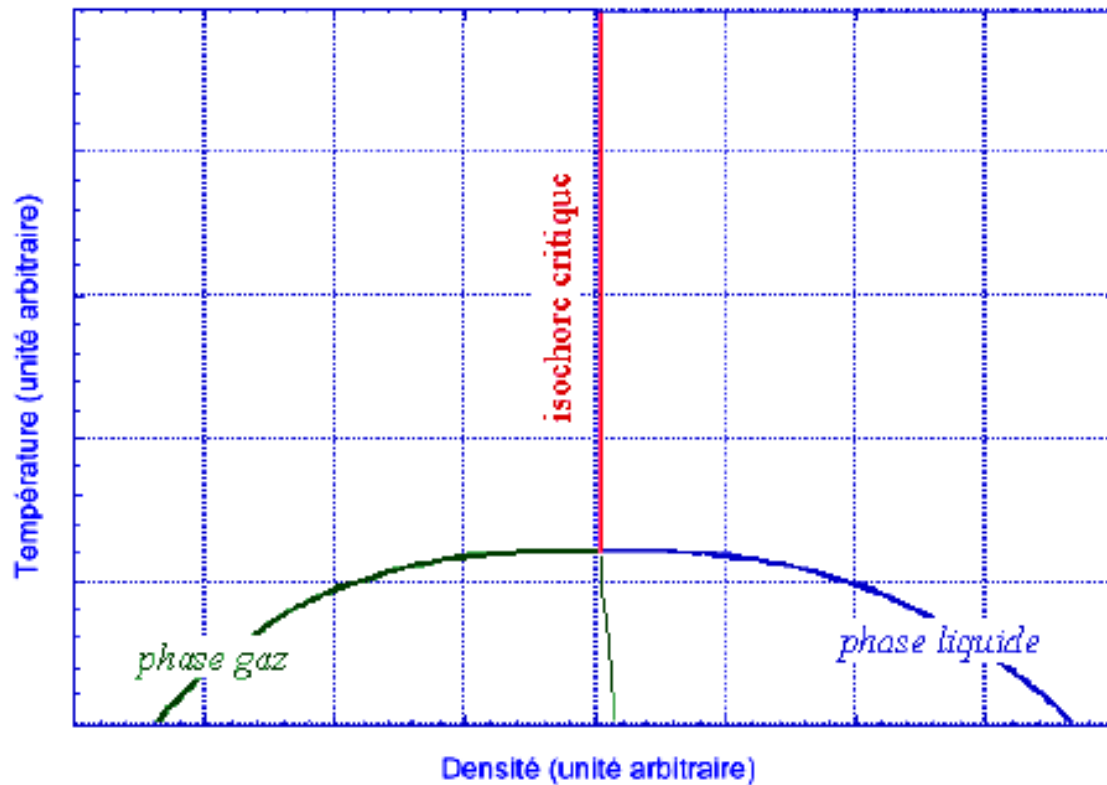


Figure 2 : Courbe de coexistence liquide gaz pour un fluide quelconque.

Les fluides, dans le domaine supercritique, ont des propriétés particulières et les domaines d'application sont très variés, ils passent par la solubilisation des graisses dans l'eau à la fabrication de poudres finement divisées.

Seront ici présentées quelques applications afin de mieux cerner l'importance de ces fluides pour l'industrie et la recherche.

Un premier exemple pratique est l'utilisation de fluides supercritiques comme solvant pour la teinture des textiles, ils confèrent alors une meilleure tenue dans le temps des couleurs.

En 1994, dans un souci de préservation et de conservation du patrimoine, la société SEPAREX a amélioré le procédé Wei T'o (désacidifiant pour les papiers), en utilisant du CO_2 supercritique ; ce procédé appliqué au traitement de manuscrits anciens de la bibliothèque de France, a non seulement rempli son office de désacidifiant mais semble également avoir amélioré les propriétés mécaniques des papiers traités.

Ces fluides sont essentiellement utilisés comme solvant, dans nombre d'applications allant de la chromatographie à l'extraction. Le CO_2 supercritique est largement utilisés en parfumerie comme solvant d'extraction pour différentes essences naturelles, cette extraction supercritique a de nombreux avantages pour l'industrie cosmétique : pas ou peu d'énergie utilisée pour le chauffage, une extraction à froid (ou presque) qui ne favorisera donc pas la dénaturation des

produits extraits. De plus, les fluides utilisés sont inodores et peu polluants comparativement à d'autres solvants. Les produits une fois traités, qu'ils soient cosmétiques ou alimentaires, ne conservent aucune trace des fluides utilisés comme le CO parfois utilisé et qui présenterais pourtant un danger par inhalation. Ce principe d'extraction a également été appliqué à la détoxification de bois imprégnés de DDT (Dichloro Diphényl Trichloroéthane) ou autres substances toxiques ; ce procédé est également applicable à l'extraction d'autres résidus de pesticides organochlorés sur des céréales par exemple : efficacité et rapidité, sans utilisation de solvant organique sont les atouts de ce procédé.

Ces quelques exemples montrent l'intérêt grandissant de l'industrie et de la recherche pour ces fluides, dans un contexte où les préoccupations environnementales sont croissantes.

Universalité

Au point critique, certaines grandeurs thermodynamiques comme la compressibilité isotherme β et la conductivité thermique Λ divergent. Près du point critique, le système est en effet soumis à de fortes fluctuations de densités, corrélées sur une distance ξ qui elle-même diverge au point critique. Des simulations de dynamiques moléculaires menées par S.

Tucker ont montré des inhomogénéités dans la densité locale à l'approche du point critiques, ainsi qu'une dépendance des fonctions de distributions radiales avec cette densité locale. La dynamique de la réorganisation de la densité locale calculée grâce à la fonction d'auto-corrélation de la densité locale devient également plus lente, ceci montre que le ralentissement critique affecte la dynamique locale.

L'étude de la dynamique de la région critique par la technique de l'écho de spin des neutrons à montrer que la structure mésoscopique de la région critique de CO₂ et le C₂D₆ supercritique avait été déterminée par diffusion de neutrons aux petits angles.

IV.2. Liquides ioniques

Les liquides ioniques (LI) sont des sels liquides se différenciant de l'ensemble des sels fondus par une température de fusion inférieure à 100°C (arbitrairement fixée en référence à la température d'ébullition de l'eau) mais un grand nombre d'entre eux sont liquides à température ambiante (Figure 2). Les liquides ioniques sont constitués d'un cation le plus souvent organique, associé à un anion organique ou inorganique et les combinaisons cations/anions possibles sont très nombreuses ($>10^6$) et en constante évolution.

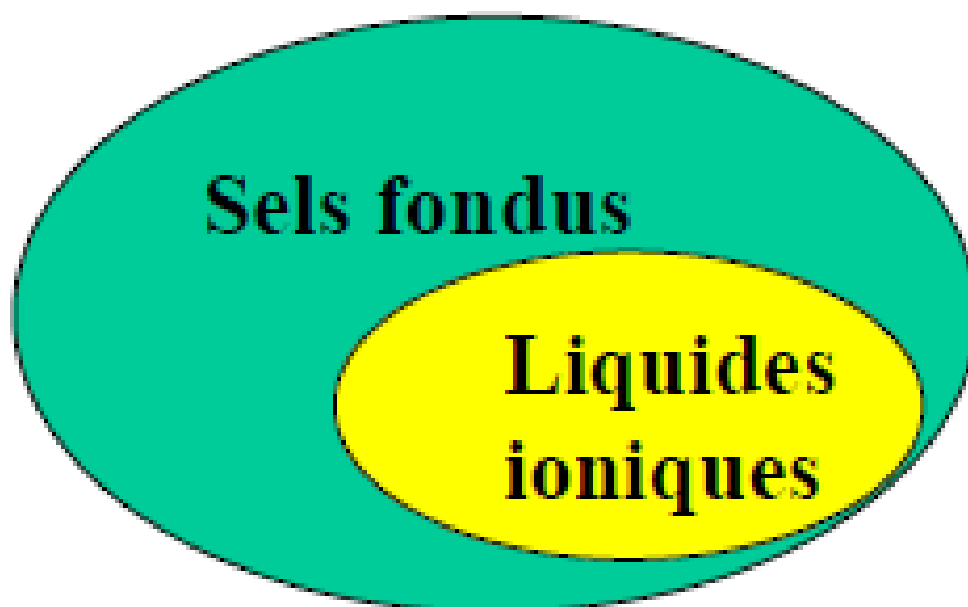
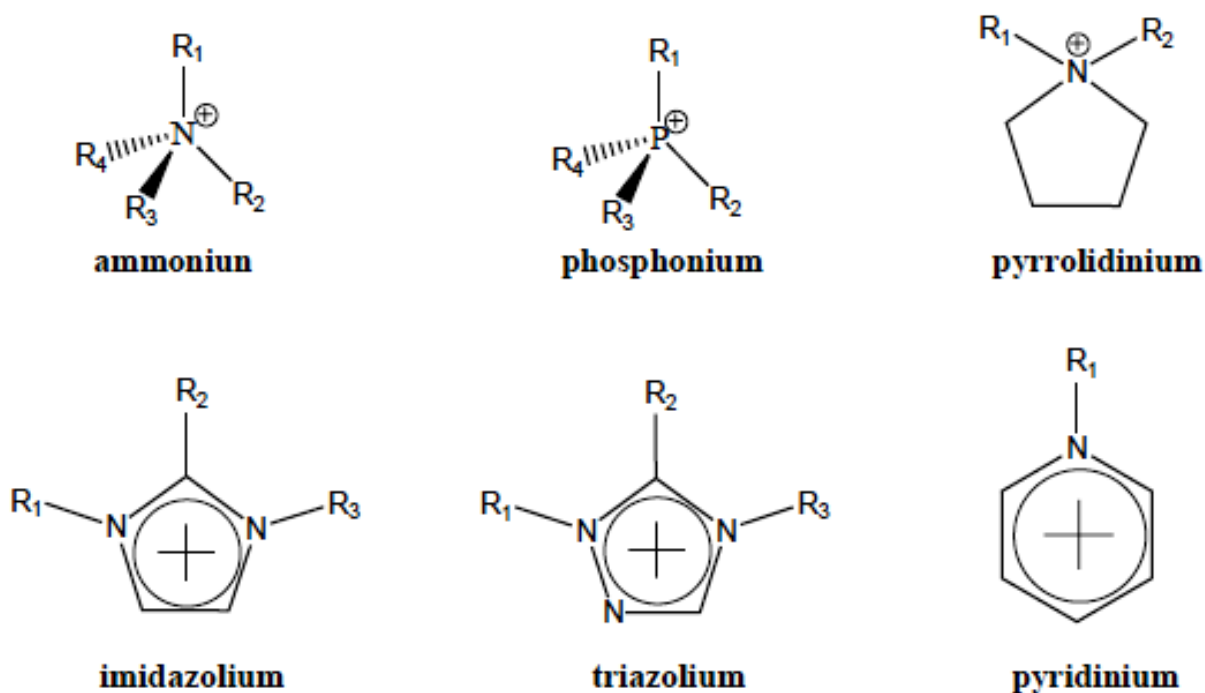


Figure 3 : Liquide ionique, un sous-ensemble des sels fondus

Les cations rencontrés sont généralement volumineux et dissymétriques. Les plus classiques sont des ammoniums ou phosphoniums quaternaires, tels que les tétraalkylammoniums ou tétraalkylphosphoniums mais de nombreux liquides ioniques sont à base de systèmes hétéroaromatiques comme les alkylpyridiniums, les triazoliums ou encore des alkylpyrrolidiniums. Les plus étudiés sont les sels d'imidazoliums diversement substitués sur les atomes d'azote et de carbone. (Figure 4)

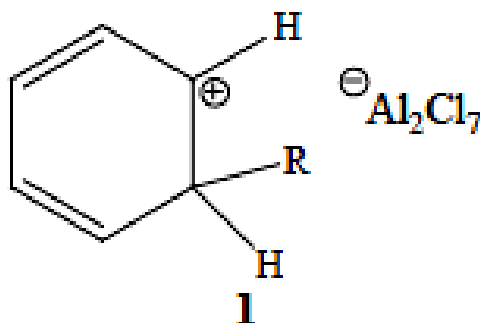
**Figure 4** : Cations des liquides ioniques

Les anions mis en oeuvre sont des anions inorganiques ou organiques (tableau 1). Les anions tétrafluoroborate (BF_4^-) et hexafluorophosphate (PF_6^-) très utilisés en chimie organique ou organométallique pour conférer une solubilité recherchée aux espèces ioniques sont à la base de très nombreux sels liquides. Pour ce qui est des anions organiques, les anions fluorés (CF_3CO_2^-) sont très intéressants notamment en catalyse organométallique. Les dérivés sulfoniques : CF_3SO_3^- , $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ et $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ sont également très étudiés pour leur stabilité thermique et leur pouvoir faiblement coordonnant. Récemment d'autres anions à propriétés spécifiques ont été développés tels que des anions chiraux ou des anions fonctionnalisés par des nitriles, des hydroxyborates²⁴ ou des bases de Lewis. Des systèmes anioniques à base d'hétéropolyanions ou de sels métalliques sont également étudiés.

Tableau 1 : Exemple d'anions de liquides ioniques

Anions inorganiques	Anions organiques
F^- , Cl^- , Br^- , I^-	CH_3CO_2^- , CH_3SO_4^- , $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$ (=OTs)
BF_4^- , PF_6^- , SbF_6^- , AsF_6^-	CF_3CO_2^- , $\text{C}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3^-$
NO_3^- , ClO_4^-	CF_3SO_3^- (=OTf)
$\text{Al}_x\text{Cl}_{(3x+1)}^-$, $\text{Al}_x\text{Et}_x\text{Cl}_{(2x+1)}^-$	$\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ (=NTf ₂)
CuCl_2^- , AuCl_4^- , ZnCl_3^- , SnCl_3^-	BR_4^- , R_3BOH^-

Notons que, la description du premier liquide ionique date du milieu du 19^{ème} siècle. Lors de la réaction de Friedel et Craft entre le benzène et le chlorométhane catalysée par un acide de Lewis, AlCl_3 , une seconde phase apparaît sous la forme d'une « huile rouge ». La structure de ce composé sera identifiée plus tard par le Pr. Jerry Atwood à l'université du Missouri grâce à l'apparition de la RMN et correspond au complexe intermédiaire, jusqu'alors présumé, de la réaction de Friedel et Craft : le sel d'heptadichloroaluminate 1.



Des sels liquides de nitrate d'alkylammoniums furent ensuite découverts au début du 20^{ème} siècle en particulier le nitrate d'éthylammonium (Walden, 1914) dont le point de fusion est de 12°C. Ces découvertes furent le début de l'ère des liquides ioniques tels qu'ils sont connus à ce jour.

Un programme sera lancé pour développer ce type de composés dans des applications comme les liquides de propulsion des fusils marins et de l'artillerie navale et débouchera sur la découverte de nitrates plus complexes et la prise de nombreux brevets.

Dans les années soixante, le développement des LI sera relancé par la mise en évidence par le Pr. John Yoke à l'université d'état de l'Oregon de la formation d'un liquide résultant du mélange de deux solides, le chlorure de cuivre et le chlorure d'alkylammonium selon l'équation : $\text{CuCl(s)} + \text{Et}_3\text{NHCl(s)} \rightarrow \text{Et}_3\text{NHCuCl}_2$

De nombreux liquides ioniques de cette forme seront alors développés mais aucun n'aboutira à d'applications particulières excepté en spectroscopie. Par la suite, de nouveaux composés, appelés « clathrates liquides », seront mis au point par le Pr. Jerry Atwood et son groupe à l'université d'Alabama dans les années 70 par association de différents sels avec un alkyl aluminium conduisant à la formation à haute température de composés d'inclusion avec une ou plusieurs molécules aromatiques :



Ces clathrates liquides furent brevetées pour la liquéfaction du charbon et l'extraction du pétrole des schistes bitumineux. Mais dès le début des années 60, l'US Air Force Academy en

collaboration avec la National Science Foundation lance un vaste projet de recherche initié par le Dr Lowell King puis repris par les Dr John Wilkes et Dr Richard Carlin visant à améliorer les caractéristiques des électrolytes de batteries thermiques constitués de sels de chlorures fondus, généralement le mélange eutectique LiCl-KCl (température de fusion de 355 °C), afin d'en abaisser le point de fusion.

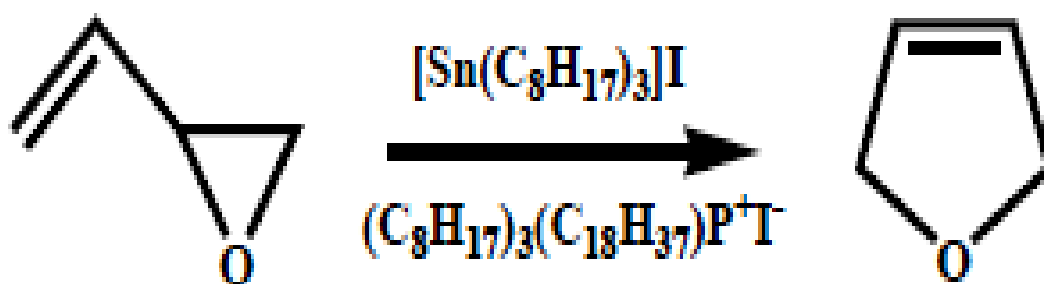
Dans la dernière décennie, les nombreuses applications des liquides ioniques ont été motivées par le besoin de solvants compatibles avec l'environnement et signalons que de nombreux industriels : BASF (Allemagne), GlaxoSmithKline (RU), Merck (Allemagne), SASOL (Afrique du Sud), Novartis (Allemagne), Strata Technology Ltd (RU), Arkema et l'IFP (France) développent actuellement des procédés exploitant cette technologie nouvelle.

Actuellement seulement 3 procédés basés sur les liquides ioniques sont exploités à notre connaissance.

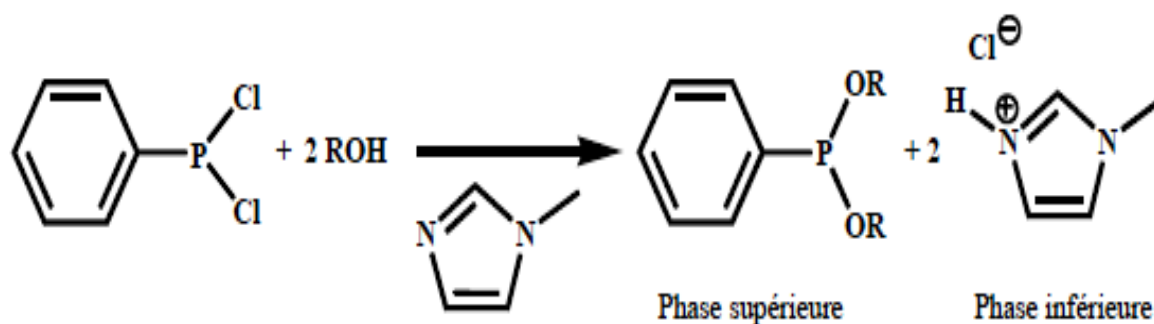
* Le procédé Difasol™ (1995, IFP-Axens) : La dimérisation des butènes dans les liquides ioniques à base de chloroaluminates est réalisée avec de bonnes conversions (70% de conversions du butène) et des sélectivités (95% de sélectivité en octène) 5 fois supérieures au procédé existant. La transposition de cette réaction dans les liquides ioniques permet le recyclage du catalyseur à base de nickel immobilisé dans la phase liquide ionique, la récupération aisée des produits en fin de réaction et la diminution des volumes réactionnels.



* La synthèse du 2,5-dihydrofurane est conduite dans un iodure de phosphonium.(1995, Eastman Chem Co). Ce liquide ionique apolaire ainsi que l'acide de Lewis ont, dans ce cas, été choisis du fait de leur grande solubilité dans l'heptane permettant leur séparation en fin de réaction.



* Le procédé **BASIL™** (2003, BASF) : Le remplacement de la triéthylamine par l'imidazole comme base dans la synthèse de phosphites a considérablement simplifié le procédé existant. En effet, le cation imidazolium ainsi formé pendant la réaction décante spontanément et permet une récupération plus aisée des produits de réaction.



Le développement de ces procédés a considérablement encouragé l'utilisation des LI en démontrant leur intérêt comme solvants dans l'industrie et de nombreux LI sont actuellement commerciaux.

IV.3. L'eau miscibilité de nombreux composés organiques et réactions sans solvant

a. L'eau comme solvant

L'eau est la molécule la plus abondante sur Terre et elle présente de nombreux avantages : elle est non toxique, sans danger pour la santé, non inflammable. C'est un solvant polaire (avec une permittivité relative importante : $\epsilon_r \approx 78$) et une structure interne dominée par un réseau de liaisons hydrogène ou liaisons-H (Figure 5). En particulier, l'utilisation d'eau comme solvant pour des réactions de Diels-Alder conduit à une augmentation des vitesses de réaction et de la sélectivité du fait d'une combinaison entre effets hydrophobiques et effets liés aux liaisons-H.

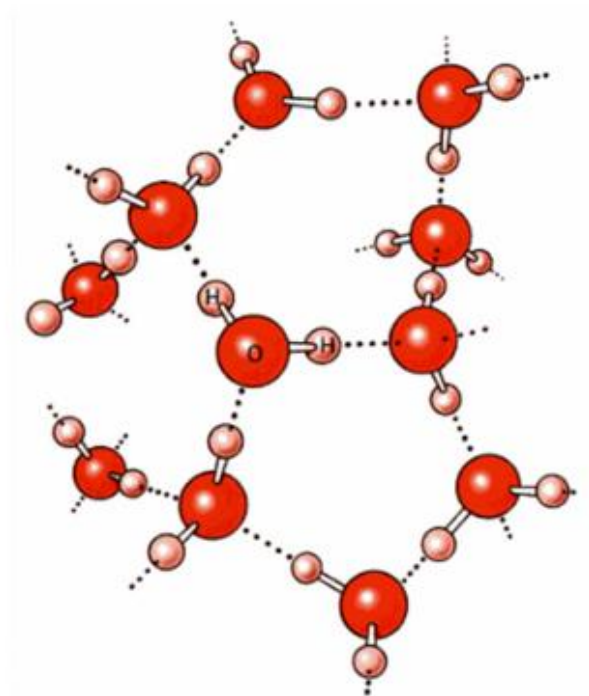
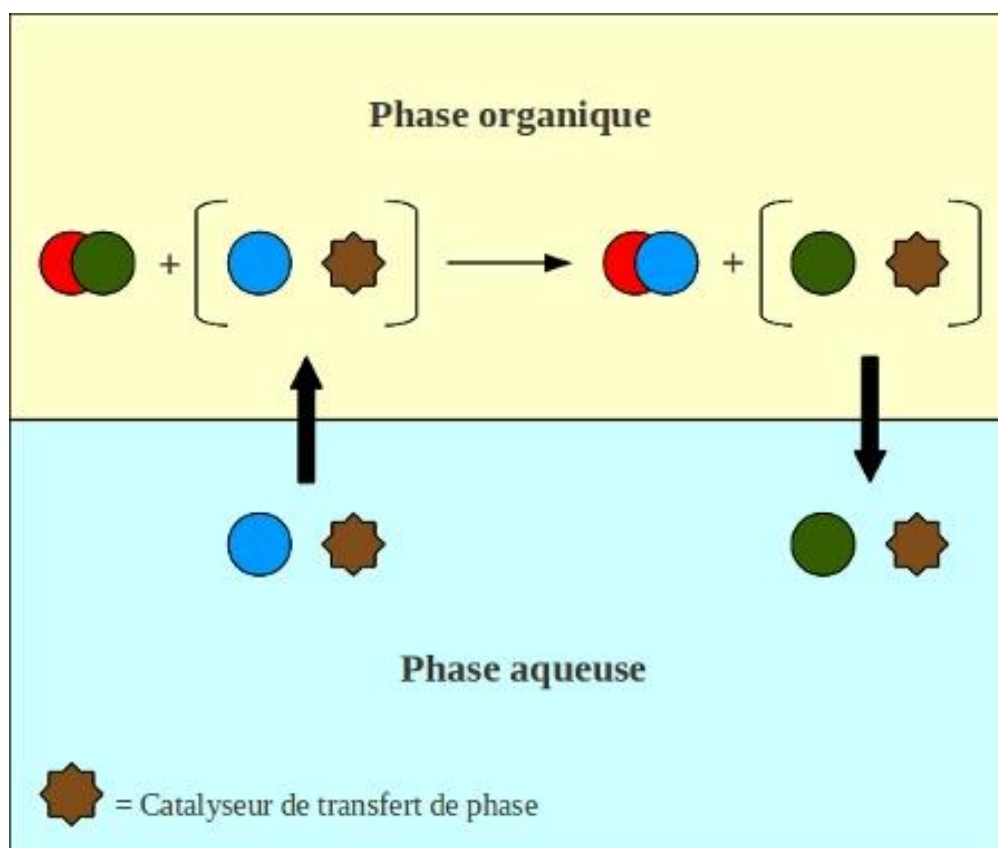


Figure 5 : L'eau et son réseau de liaisons hydrogène (liaison-H) (figure par Pauline Bacle).
Néanmoins, l'utilisation de l'eau solvant pose plusieurs difficultés.

➤ **Les contraintes de l'eau solvant**

Même si la température d'ébullition de l'eau offre l'avantage de pouvoir agir comme un dissipateur d'énergie pour des réactions exothermiques, chauffer l'eau demande beaucoup d'énergie. De fait, une fois contaminé, purifier un produit dans l'eau est difficile et coûteux en énergie.



L'eau peut également agir comme réactif avec des électrophiles et des nucléophiles, limitant le panel des réactifs qui peuvent être utilisés en solution aqueuse, ce qui a conduit à son remplacement par des solvants organiques. Par exemple, dans la synthèse de l'urée à partir de cyanate d'ammonium en solution aqueuse, 30 % du cyanate est consommé par hydrolyse.

Par ailleurs, la faible solubilité de nombreux solutés potentiels limite l'utilisation de l'eau comme solvant. Beaucoup de techniques ont été mises au point pour répondre à ce problème :

- L'ajout de groupement hydrophile peut être une solution mais nécessite une étape supplémentaire pour ôter ce groupement, ce qui est similaire à une étape de protection/déprotection donc particulièrement déconseillé en terme de chimie verte.
- L'utilisation d'un co-solvant organique permet également d'augmenter la solubilité des réactifs mais produit des déchets nécessitant une purification, de même que l'addition d'autres agents auxiliaires de solubilisation.
- Chauffer l'eau pour augmenter la solubilité et le souci de coût énergétique que cela entraîne.

En particulier, l'eau chauffée sous pression au-dessus de son point d'ébullition entraîne un changement de sa structure du fait de la réduction de l'étendue et de la résistance des liaisons-

H : la permittivité relative passe de 78 à température ambiante à 21 à 300 °C puis à 4.1 à 500 °C. Ces changements impliquent des propriétés physicochimiques totalement différentes, à commencer par un renversement des solubilités : les composés non polaires deviennent solubles et les sels insolubles. L'eau supercritique (Figure 6) au-delà du point critique ($T_c = 374\text{ °C}$ et $P_c = 218\text{ bars}$) est un fluide pour lequel il n'y a plus de phases liquide et gaz distinctes mais une unique phase « supercritique ». Globalement, on constate que la capacité de l'eau à établir des liaisons-H avec des solutés - ce qui domine son comportement à température ambiante - est grandement réduite ainsi que sa capacité à interagir avec les solutés par des interactions dipolaires. Pour beaucoup de composés organiques, on observe alors une miscibilité totale dans l'eau supercritique.

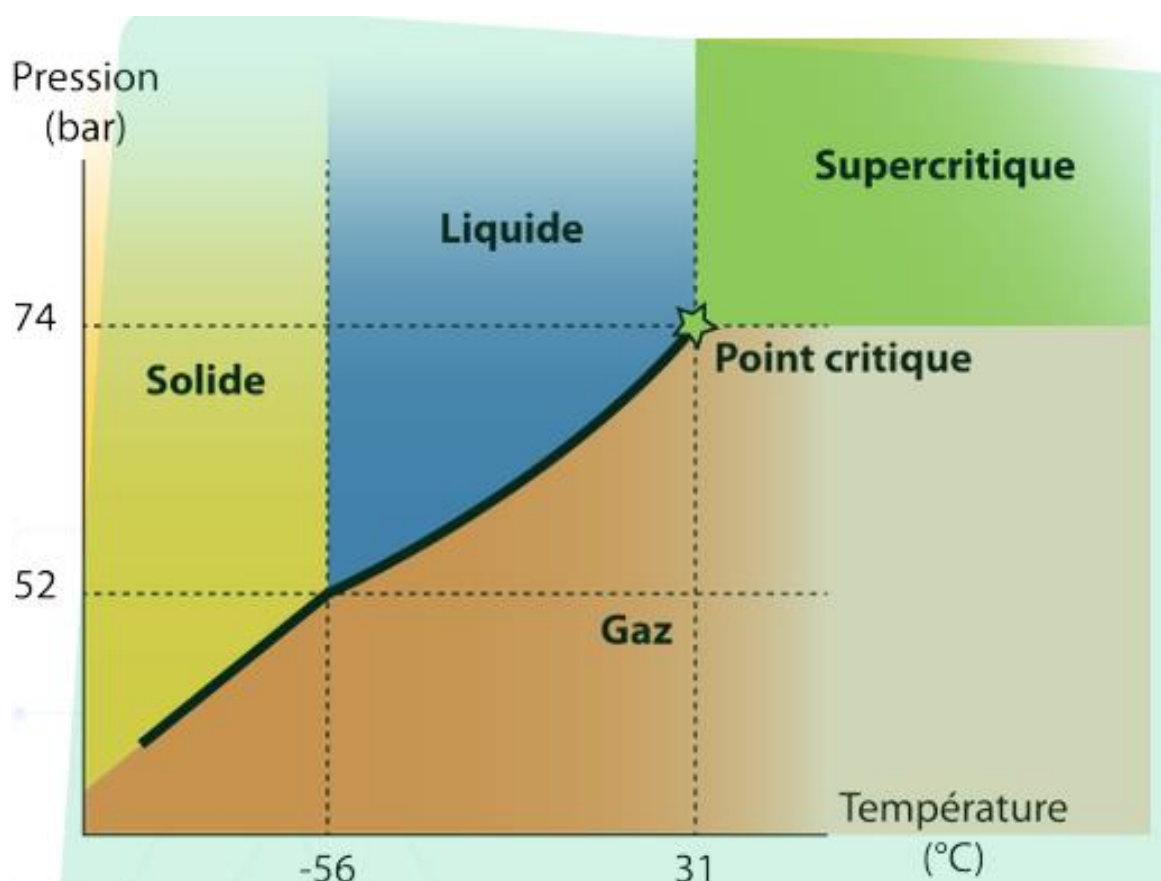


Figure 6: Diagramme de phase de l'eau.

Cependant cela ne résout pas le problème de la réactivité de l'eau : même à haute température, beaucoup de groupes fonctionnels sont susceptibles de s'hydrolyser. En particulier, quand le produit de la réaction est un acide, le problème de la réactivité de l'eau est d'autant plus grand

que l'augmentation du produit ionique de l'eau avec la température favorise l'activité catalytique de petites concentrations d'acide. Ceci limite l'utilisation de l'eau pour les synthèses, d'autant que l'équipement pour de telles réactions doit être protégé de la corrosion acide.

➤ Applications de l'eau solvant dans la synthèse

- La conversion de la biomasse

Parmi les constituants de la biomasse, le chimiste s'intéresse plus particulièrement à la biomasse lignocellulosique, composée de cellulose (un polymère linéaire de glucose), d'hémicellulose (un polymère branché contenant entre autres du glucose et des xyloses), de lignine, de lipides et de terpènes.

Ainsi, l'eau à haute température permet la conversion de la biomasse lignocellulosique en acide lévulinique dans un processus d'hydrolyse catalysée par acide. Si les mécanismes de réactions ne sont pas entièrement élucidés, cette conversion est de grand intérêt (Figure 7).

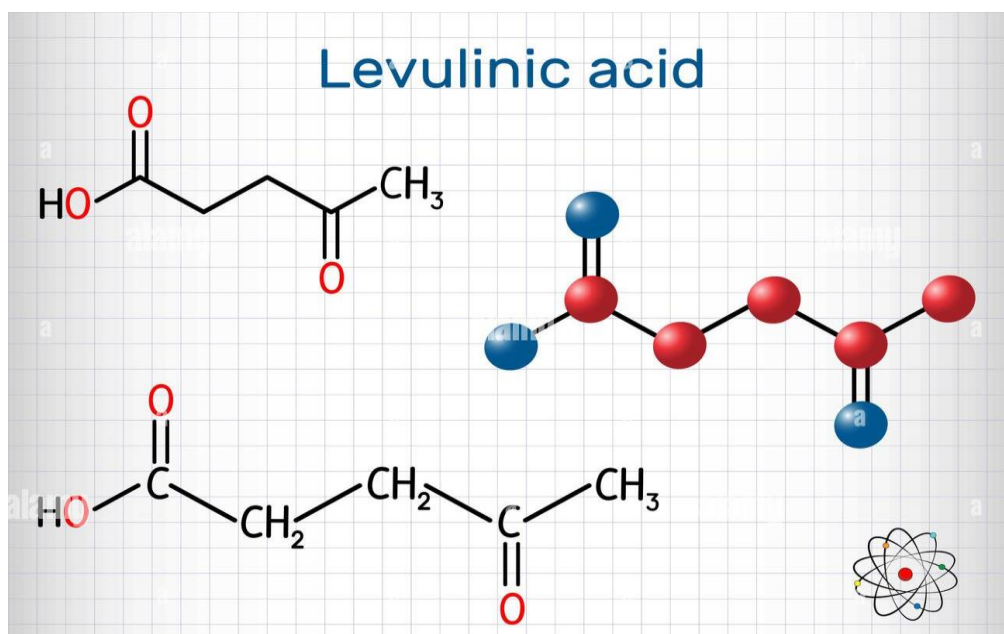


Figure 7 : Structure de l'acide lévulinique.

L'acide lévulinique est en effet considéré comme un composé organique central pour une future industrie chimique reposant sur la biomasse : de nombreux composés utiles en sont des dérivés.

- **Destruction des déchets**

Il s'agit de répondre à une grande préoccupation des chimistes verts. L'oxydation par eau supercritique - notée $sc-H_2O$ - est une technologie qui décompose complètement les déchets organiques domestiques et industriels en dioxyde de carbone (CO_2), en eau et en diazote (N_2). Outre l'intérêt commercial, cette technologie permet de répondre à une grande préoccupation du chimiste, à savoir : comment traiter les déchets après purification ? La miscibilité complète de $sc-H_2O$ en présence de dioxygène avec de nombreux composés organiques rend la méthode excellente pour détruire tous matériaux oxydables.

L'introduction de ce traitement des déchets à l'échelle industrielle présente encore des défis, non pas du point de vue chimique mais du point de vue technologique. En particulier, il nécessite de développer des réacteurs capables de résister aux conditions de réaction extrêmement corrosives et de gérer la formation de sels, insolubles dans $sc-H_2O$. Plusieurs installations d'oxydation par $sc-H_2O$ ont été créées, notamment par EcoWaste Technologies ou par Johnson Matthey, dans le cadre de traitement des déchets de l'industrie pétrochimique ou catalytique (Figure 8). Mais beaucoup des sites ont fermés suite aux difficultés technologiques rencontrées telles la forte corrosion des réactions.



Figure 8 : Cuve d'oxydation par l'eau supercritique (figure par Johnson Matthey)

Actuellement, le traitement des déchets par $sc\text{-H}_2\text{O}$ est utilisé dans la destruction des armes chimiques.

- **Réactions « sur l'eau »**

. Cette technique est développée, il y a quelques années, par K. Barry Sharpless (Prix Nobel de Chimie 2001). Étudiant une réaction de cycloaddition, Sharpless et son équipe constatent que le temps de réaction passe de deux jours en milieu 1:1 sans solvant à seulement 10 minutes dans un mélange hétérogène contenant de l'eau. Les rendements des deux réactions sont par ailleurs similaires, supérieurs à 80 %.

Acide - base : Equilibrer une équation



Base + eau



Ainsi des réactions entre composés organiques qui ne se dissolvent pas dans l'eau peuvent être optimisées en dissolvant les réactifs dans des mélanges hétérogènes contenant de l'eau et sans l'ajout d'un quelconque co-solvant organique. L'eau agit alors comme un catalyseur hétérogène : l'augmentation de la vitesse de réaction s'explique justement par la structure particulière de l'eau.

Synthèse sans solvants

Matières plastiques, médicaments, produits cosmétiques... Par ses activités de synthèse, la chimie dite « organique », qui se consacre aux composés contenant des atomes de carbone, contribue à la préparation d'un grand nombre de produits du quotidien. Cette activité, à l'heure du développement durable, se doit de limiter son impact environnemental tout en restant viable économiquement. Or l'un des problèmes cruciaux que ne soupçonne pas le consommateur, c'est que produire ces composés nécessite une grande quantité de solvants organiques souvent toxiques, volatils et délétères pour l'environnement. Pour limiter ces effets, les solvants peuvent être récupérés et recyclés. Mais il existe aussi une approche totalement différente, prometteuse et innovante : mettre au point des procédés complètement nouveaux qui s'affranchissent de l'utilisation de solvants en recourant...



- **Le broyage**

Depuis la nuit des temps, pour survivre, se nourrir et développer leurs activités, les humains ont développé des techniques de broyage qui permettent par exemple de réduire des graines en farines plus faciles à manipuler et à cuisiner, ou bien de préparer des pigments utilisés dans les peintures rupestres. Ils faisaient appel pour cela à des outils comme la meule ou le mortier-pilon. Ces outils très simples, actionnés par une personne, vont générer une force mécanique pour presser des fruits en jus ou transformer des mélanges de sable, argile et autres matériaux en mortier. Cette action mécanique favorisant ou engendrant en elle-même des réactions chimiques, on parle alors de mécanochimie.

Avec l'essor d'une industrie chimique performante, la technique de mécanochimie a été tout d'abord développée, et acceptée en tant que telle, pour préparer des composés inorganiques comme les ciments ou les oxydes métalliques destinés aux nouvelles batteries. Il faudra plus de temps pour que le monde de la synthèse organique et les chimistes envisagent sérieusement l'utilisation de techniques mécaniques pour synthétiser des médicaments, des matériaux ou des colorants en se passant de solvants.



Figure 9 : Mécanosynthèse de borane, matériau utilisé pour le stockage de l'hydrogène. Dans le broyeur, on distingue les billes en acier servant au procédé.

Une équipe de l'Institut des biomolécules Max-Mousseron de Montpellier est engagée depuis une quinzaine d'années dans le domaine de la mécano chimie. Elle a notamment obtenu des résultats inédits dans un domaine phare : la synthèse de biomolécules de type peptides. Parce qu'elles ont un index thérapeutique élevé et une faible écotoxicité, les molécules à base de peptides suscitent un énorme intérêt de la part des chercheurs et des entreprises pharmaceutiques. De plus en plus de ces composés pharmaceutiques sont actuellement mis sur le marché ou en phase d'évaluation clinique. Les techniques « classiques » permettant de les synthétiser sont certes éprouvées, et pour certaines automatisées, mais elles consomment de grandes quantités de solvants et de réactifs toxiques. Or l'approche mécano chimique a permis, en broyant deux dérivés d'acides aminés, de générer une liaison peptidique puis de construire pas à pas de plus longs peptides ; tout cela en réduisant quasiment à néant les quantités de solvants habituellement nécessaires ! Des études plus complètes permettent désormais d'envisager à brève échéance la production de médicaments peptidiques préparés selon ce nouveau procédé.

La même équipe a également mis à profit l'expérience ainsi acquise en mécano chimie pour optimiser la préparation de composés organométalliques, c'est-à-dire possédant

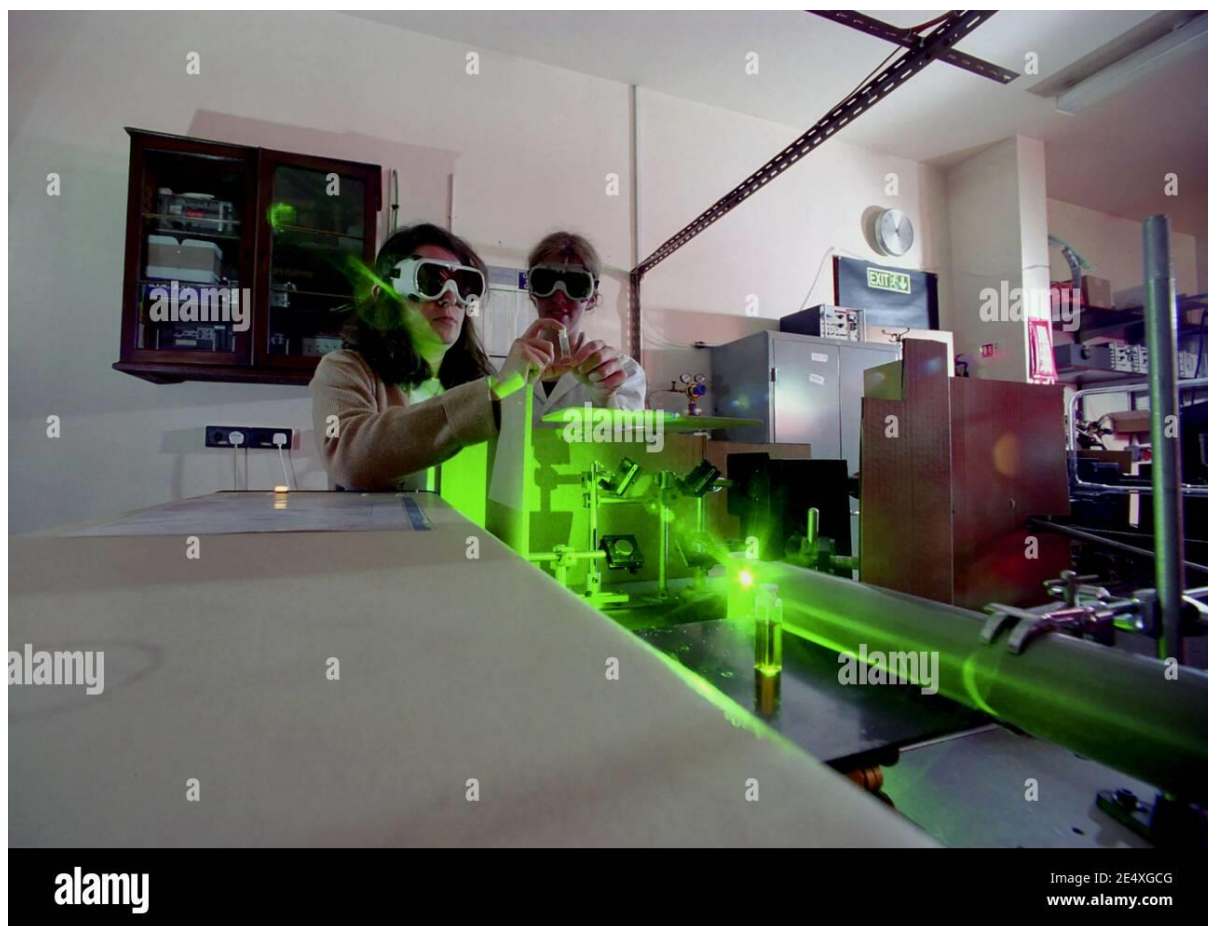
simultanément une structure organique et un métal. Ces derniers peuvent avoir des actions thérapeutiques ou encore servir de catalyseur pour la préparation de matériaux ou de polymères. Là encore, réduction du volume de solvant utilisé, efficacité de synthèse rapide et propre des composés d'intérêt en font une méthode de choix pour préparer de nouveaux composés.



Figure 10 : Mécanosynthèse d'un composé organométallique.

- **La photochimie**

Les réactions qui se déroulent sous l'action de la lumière sont appelées réactions photochimiques. Plus précisément, on peut appeler "photochimiques" toutes les réactions dans lesquelles l'énergie nécessaire à leur déclenchement ou à leur déroulement parvient au système réactif sous forme d'oscillations électromagnétiques des domaines visibles, UV et plus rarement IR.



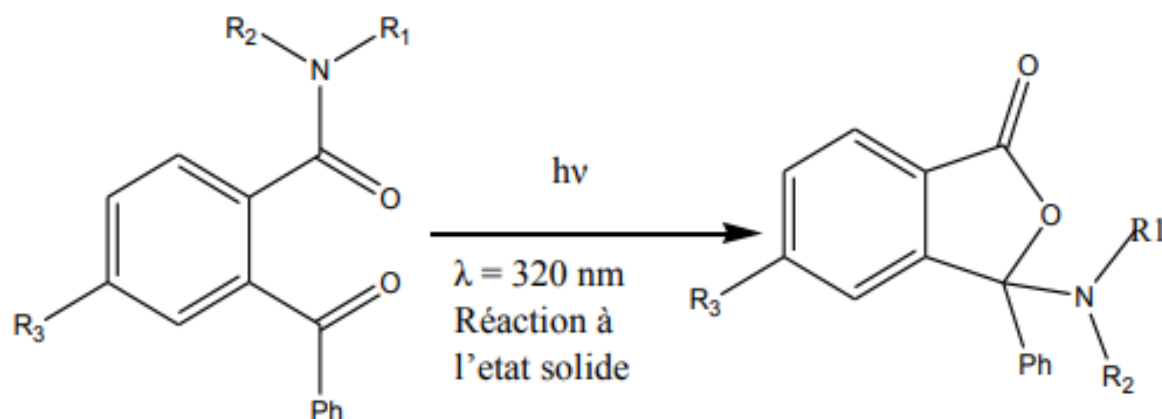
Ces réactions peuvent s'effectuer entre des gaz, des liquides ou des solides et aux interfaces. On peut diviser les réactions photochimiques en deux groupes :

1) Les réactions qui peuvent se dérouler spontanément du point de vue thermodynamique, dans les conditions considérées, sans l'intervention de la lumière, comme la réaction $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{HCl}$. Dans ce cas, la lumière ne fait que déclencher la réaction en aidant à surmonter ou à abaisser une énergie d'activation élevée. Ces réactions sont parfois appelées "photocatalytiques".

2) Les réactions qui ne peuvent s'effectuer spontanément du point de vue thermodynamique dans les conditions considérées. Leur accomplissement exige un emprunt d'énergie extérieure. Cette énergie peut leur être fournie sous forme de radiation électromagnétique. Pour ces réactions, les quantités de substance ayant réagi sont directement proportionnelles à l'énergie absorbée, en accord avec la loi dite d'équivalence photochimique :

$$E = N_A \cdot h \cdot \nu = N_A \cdot h \cdot c / \lambda .$$

Parmi les réactions photochimiques plus connues, la synthèse de phthalides chiraux. Cette réaction a été effectuée à l'état solide. Dans ce cas, l'échantillon solide de départ se trouve au fond d'un réacteur et il est refroidi à 15°C puis irradié avec une lampe UV-visible à mercure à haute pression environ deux heures. Les phthalides obtenus sont optiquement purs et avec un bon rendement.



Dont: $R_1 = \text{Me}$, $R_2 = \text{Me}$, Ph et $R_3 = \text{H}$, Me

VI.4.Procédés électrochimiques pour un développement durable.

L'électrochimie est une activité pluridisciplinaire, la protection de l'environnement concerne toutes les activités humaines, électrochimie et environnement ont donc nécessairement des interactions fortes : comme toute activité humaine, les usages de l'électrochimie peuvent contribuer à la protection de l'environnement ou à sa dégradation. Les écologistes ont été méfiants, sinon critiques, vis-à-vis de l'électrochimie. Cela se ressent dans les directives européennes et dans les normes de rejet appliquées aux procédés électrochimiques. Ceux-ci étaient en effet loin d'être à l'abri des critiques au milieu du XXe siècle, mais les choses ont bien changé depuis.

La production d'aluminium, premier procédé électrochimique en valeur, a pratiquement supprimé ses rejets d'élément fluor dans l'atmosphère, dans le monde occidental. La production du chlore et de la soude, premier procédé électrochimique en tonnage, a été profondément modifiée en France par l'interdiction des diaphragmes en amiante pour les opérations d'électrolyse (utilisation toujours autorisée en Allemagne et aux États-Unis par exemple). Il en est de même pour le procédé au mercure, interdit au Japon, en sursis dans le monde occidental, mais toujours autorisé dans certains pays à l'énergie bon marché qui

implantent de nouvelles fabrications. Il est vrai que les émissions de mercure dans l'environnement sont passées en dessous du seuil de détection. Le transport du chlore, son usage et son devenir sont sérieusement contrôlés ; il est évidemment normal qu'il retourne à l'eau de mer dont il est issu sous la forme d'ion chlorure. De même en France, les usines de traitement électrochimique de surface ne peuvent plus rejeter d'effluents aqueux et doivent retraiter leurs effluents et recycler l'eau. Les entreprises ont logiquement disparu de la région parisienne où elles n'avaient pas la place de le faire, pour se délocaliser dans des pays moins contraignants. Ce ne sont pas les procédés électrochimiques qui manquent pour traiter les effluents : électrofloculation pour précipiter les colloïdes et les émulsions, cellules de dépôt des métaux réductibles : Zn, Cu, Cd... utilisés dans les traitements de surface, procédés de récupération et de purification des métaux précieux, assèchement des boues par électroosmose, traitement des sols pollués par électromigration, incinération électrochimique des polluants organiques...

Le service le plus universel que l'électrochimie rend à l'environnement, c'est de pouvoir connaître et mesurer de façon fiable, précise et sensible la teneur en polluants éventuels, comme le montre l'article de Nicole Jaffrezic. L'électrochimie, comme son nom l'indique, couple la chimie à l'électricité, c'est donc une discipline particulièrement importante pour la production et le stockage de l'énergie électrique, effectués par les piles et les accumulateurs. L'électrochimie est devenue un élément essentiel du développement durable. Nos ressources énergétiques reposent essentiellement sur l'énergie solaire, qu'elle soit fossile (sous la forme du comburant oxygène de l'air et des combustibles hydrocarbonés) ou déclarée renouvelable (biomasse, hydraulique, éolien, photovoltaïque...). Seul le solaire thermique est utilisé avec un rendement acceptable, mais avec une augmentation considérable d'entropie. Dans l'ensemble, toutes les formes d'énergie sont encore très mal utilisées. Les pompes à chaleur devraient être généralisées pour l'habitat individuel. De plus des réactions obscurantistes ont provoqué l'arrêt du réacteur nucléaire français de 4e génération qui fournissait l'électricité avec un rendement supérieur à 40 %, produisait 25 % de moins de déchets de fission par kWe et consommait les actinides dangereux. L'énergie chimique des combustibles fossiles est souvent gaspillée en chaleur basse température. Les centrales thermiques au charbon se multiplient en Chine et vont déverser chaque année dans l'atmosphère des milliards de tonnes de CO₂. Un remède est connu : la transformation des combustibles hydrocarbonés en hydrogène et CO₂ séquestré, ainsi que la production d'hydrogène à partir des centrales nucléaires. Le stockage et le transport de l'hydrogène ont été résolus par le passé. Il est

techniquement facile de convertir du CO_2 « biologique » ou fatal et de l'hydrogène en carburant liquide pour alimenter les moteurs thermiques existants. Mais la meilleure utilisation énergétique de l'hydrogène se situe avec la pile à combustible. L'énergie chimique contenue dans l'ensemble oxygène (énergie solaire fossile) et hydrogène peut être transformé en énergie électrique avec un rendement de 50 à 70 % (par rapport au ΔH) selon le régime de fonctionnement de la pile.

Il devient donc important de développer l'électrolyse de l'eau, sous toutes ses formes, pour utiliser au mieux les excédents d'énergie électrique fournis aux heures creuses par les centrales nucléaires, mais aussi par l'énergie éolienne ou le photovoltaïque. En attendant l'essor de la civilisation hydrogène, l'augmentation du coût des combustibles fossiles impose une meilleure gestion de nos ressources et le recours aux énergies « renouvelables ». Le caractère intermittent de leur disponibilité rend indispensable le recours au stockage de l'énergie électrique. Déjà, les supercondensateurs permettent de fournir en quelques dixièmes de seconde la puissance nécessaire à la manœuvre des pales d'éoliennes. Les batteries d'accumulateurs sont de mieux en mieux adaptées au stockage journalier, voire semainier, de l'énergie photovoltaïque. L'énergie éolienne, plus capricieuse, pourrait stocker ses excédents temporaires sous forme de systèmes chimiques redox. Les véhicules hybrides commencent à connaître un succès mérité, grâce aux batteries Ni/MH. Une meilleure utilisation de l'énergie sera encore obtenue avec les hybrides rechargeables, puis avec les véhicules tout électriques. L'électrochimie joue encore un rôle de premier plan dans le recyclage des matières premières (à plus de 95 % pour le plomb, au moins 70 % pour le cuivre et le cobalt, plus pour les métaux nobles...). C'est vrai pour tous les métaux non ferreux.

Plusieurs procédés d'électrosynthèse organique ont substitué les procédés chimiques classiques et on put aboutir à une chimie verte et durable.

Références bibliographiques:

1. S. Suresh, S. Sundaramoorthy, Green Chemical Engineering. An Introduction to Catalysis, Kinetics, and Chemical Processes, CRC Press, 2015.
2. Paul T. Anastas, Handbook of Green Chemistry. Green Processes, Volume Editors: Robert Boethling, Adelina Voutchkova, Volume 9: Designing Safer Chemicals, Wiley-VCH, 2012.
3. Martine Poux, Patrick Cognet, Christophe Gourdon, Green Process Engineering from Concepts to Industrial Applications, CRC Press, 2010.

Résumé :

Ce cours présente les fondements et les applications de la chimie verte, une approche moderne visant à concevoir des produits et des procédés chimiques plus sûrs, plus efficaces et respectueux de l'environnement. Il s'articule autour de quatre grands axes : les 12 principes de la chimie verte, qui constituent le cadre conceptuel permettant de réduire les déchets, la toxicité et la consommation énergétique ; les outils du génie des procédés propres, tels que l'analyse du cycle de vie, les indicateurs d'éco-efficacité et les méthodes de modélisation ; les technologies d'intensification des procédés, incluant la catalyse avancée, les micro-réacteurs et les solvants alternatifs ; enfin, les procédés de nouvelle génération, fondés sur la valorisation des ressources renouvelables, l'économie circulaire et l'innovation durable. Ce cours a pour objectif de former des professionnels capables de concevoir des procédés chimiques alliant performance industrielle et responsabilité environnementale.

Mots clés : chimie verte, procédés propres, intensification des procédés

Abstract :

This course introduces the foundations and applications of green chemistry, a modern approach aimed at designing chemical products and processes that are safer, more efficient, and environmentally friendly. It is structured around four main areas: the 12 principles of green chemistry, which provide a conceptual framework for reducing waste, toxicity, and energy consumption; tools for clean process engineering, such as life cycle assessment (LCA), eco-efficiency indicators, and modeling methods; process intensification technologies, including advanced catalysis, microreactors, and alternative solvents; and finally, next-generation processes based on the valorization of renewable resources, circular economy principles, and sustainable innovation. The objective of this course is to train professionals capable of designing chemical processes that combine industrial performance with environmental responsibility.

Keywords: green chemistry, clean processes, process intensification