

Université Mohamed Khider Biskra
Faculté de Science et de Technologie
Département de Chimie industrielle



Domaine : Sciences et techniques
Filière : Génie des procédés

Spécialité : Master 2
Génie de l'environnement
Génie chimique

Polycopié de la matière

Intensification des procédés

Cours

Fait par : Dr. HAMDJ Ines

Maître de conférences « A »
2021/2022

I.1.Définitions

L'intensification des procédés (IP) est un développement de méthodes, procédés ou équipement innovants qui, comparés à ceux utilisés actuellement, apportent des gains significatifs pour l'industrie chimique.

L'intensification des procédés consiste, par le développement de méthodes, techniques et appareils adaptés, à concevoir des procédés plus compacts et plus économiques, dont la capacité de production est de plusieurs fois supérieure à celle d'un procédé conventionnel. Cette définition se résume de manière très synthétique par « faire plus avec moins ». L'intensification s'inscrit dans un contexte de développement durable et répond donc aux enjeux suivants :

- *environnementaux*, par la mise au point de procédés plus sûrs, moins consommateurs d'énergie, de matières premières et de solvants, et moins polluants ;
- *économiques*, grâce essentiellement à la miniaturisation qui permet de réduire l'intensité capitalistique des procédés (volume des installations et des bâtiments), de diminuer la durée et donc le coût des phases de conception (tests à haut débit) et d'extrapolation (par la technique d'extrapolation en nombre ou « numbering-up »). L'intensification est génératrice de nouveaux modèles de coûts (production sur place et à la demande, diminution des stocks, flexibilité par l'assemblage de modules) ;
- *sociétaux*, provenant des avantages techniques et économiques qui contribuent à la compétitivité de l'industrie chimique. La diminution des étapes de conception et d'industrialisation accélère la mise sur le marché de nouvelles molécules et de nouveaux produits. Les technologies intensifiées permettent de réaliser des produits de meilleure qualité ou même de nouveaux produits plus techniques.

L'idée d'intensification des procédés est également fortement liée à la technologie de systèmes micro structurés qui ouvre parallèlement de nombreuses perspectives pour l'élaboration de *nouveaux produits*.

- Développement de **méthodes et de dispositifs innovants, qui, en comparaison** avec l'existant, offrent :
- une amélioration significative de la **qualité de production**,
- une diminution significative du **rapport taille/capacité**,

- une diminution de la consommation d'**énergie**,
- une diminution de la production de **déchets**.

L'objectif de l'intensification des procédés est de réduire les coûts de production et de concevoir des procédés rentables. Cela peut être réalisé en apportant des améliorations aux technologies existantes, mais un aspect essentiel de l'intensification des procédés est également le développement de nouvelles technologies. La philosophie de conception dans l'intensification de procédés est de concevoir un procédé qui a la seule cinétique chimique. Cela signifie que toutes les autres limitations de traitement telles que le transfert de masse, le transfert de chaleur et l'hydrodynamique sont éliminées,

I.2.Principes et applications de l'IP

Les moyens d'action de l'intensification portent tant au niveau microscopique qu'au niveau macroscopique :

- L'intensification par miniaturisation constitue l'une des voies qui connaît le plus fort développement. Les procédés de transformation de la matière et de l'énergie font intervenir de multiples phénomènes couplés à différentes échelles spatiales et temporelles. Les processus les plus lents ont les temps caractéristiques les plus élevés, ce qui traduit l'influence des phénomènes limitants. En pratique, ces limitations peuvent être partiellement levées par une intensification des transferts obtenue en dégradant un surplus d'énergie mécanique, mais cette forme d'intensification reste toutefois limitée. Ainsi pour augmenter d'un facteur 2 le transfert thermique dans une cuve agitée, il faut dépenser une puissance mécanique environ quinze fois plus importante. Une autre solution consiste à augmenter considérablement
- Les surfaces spécifiques de transfert en diminuant la taille caractéristique de l'écoulement. Grâce au développement considérable des microtechniques, on peut réaliser des microréacteurs de très faibles dimensions de l'ordre de quelques microns à quelques dizaines de millimètres. Les transferts de chaleur et de matière ainsi que les processus de mélange entre fluides réactifs sont particulièrement accélérés du fait de la très faible dimension des canaux [1]. En contrôlant mieux les conditions d'écoulement et de transfert, les réactions secondaires parasites peuvent être supprimées, permettant ainsi d'obtenir des produits de très grande pureté avec une grande sélectivité. Ces objets offrent de nouvelles

possibilités pour les procédés de transformation en permettant une intensification sélective des processus physiques et chimiques : nouvelles voies de synthèse produisant moins d'effluents non valorisables, sécurisation d'installations à risque [2-3], diminution des taux de solvant, etc.

- L'intensification par action sur les régimes spatio-temporels de fonctionnement afin de modifier les couplages réaction/ transfert [4], qui conduit aux réacteurs appelés « multifonctionnels », où dans une zone unique ou dans une zone différente du même équipement, on opère simultanément ou séquentiellement des opérations de réaction et de séparation.
- L'intensification par apport d'énergie au système dans laquelle on joue sur les modes d'apport, la localisation, la nature de l'énergie ou de la dissipation.
- Dans l'ensemble de ces moyens d'action, la structure géométrique interne et externe de l'appareil joue un grand rôle, puisqu'elle permet un meilleur pilotage local des phénomènes par le contrôle des conditions d'écoulement, de transfert de chaleur (d'énergie) et de matière. C'est là une problématique importante de l'intensification qui conditionne la possibilité d'extrapolation à des procédés de grandes capacités.
- L'intensification étant étroitement liée à la miniaturisation, il y a là une innovation potentielle très importante : celle d'extrapoler par multiplication et parallélisations, et non plus par augmentation d'échelle. Cette notion de parallélisations idéale, qui requiert une équi-distribution parfaite des débits entre les échelles élémentaires [5], induit que si les conditions optimales de fonctionnement sur un élément peuvent être déterminées en laboratoire, alors les conditions de fonctionnement du réacteur industriel sont identiques. Cela sous-tend la révision complète de la méthodologie classique du génie des procédés (« voie royale »), où l'on procède par étapes (détermination des cinétiques intrinsèques chimiques et physiques, qualification des transferts couplés, etc.), de manière à construire un modèle permettant l'extrapolation par calcul. En réalité, l'imbrication d'échelles multiples dans des structures de grandes tailles crée de nouveaux couplages fonction de la dimension du système.

I.3.Mise en œuvre de l'intensification des procédés :

La mise en œuvre d'un procédé intensifié trouve son application naturelle dans le cas où la production d'un produit nouveau est rendu possible grâce à un tel procédé. Par exemple,

des réactions fortement exothermiques combinées à des vitesses de réactions très élevées ne peuvent être raisonnablement conduites dans des appareils classiques, mais peuvent être envisagées dans un procédé intensifié, où leur contrôle est facilité.

La conversion, les rendements et la pureté des productions d'un procédé peuvent être fortement accrus par son intensification, entraînent des économies substantielles sur la consommation de matières premières, sur les utilités et sur la complexité des traitements additionnels de séparation. Une amélioration sensible des performances du procédé, et non plus de la production, peut être atteinte à l'aide d'un procédé intensifié ; c'est notamment le cas pour le secteur de la chimie fine et de la pharmacie, auquel ces technologies sont particulièrement bien adaptées. L'intensification des procédés entraîne un gain de sûreté par la réduction du volume des équipements et donc des quantités de matières dangereuses manipulées.

La réduction d'échelle minimise non seulement les conséquences d'un incident, mais permet également un meilleur contrôle des appareils. Il a déjà été souligné que l'intensification de procédés permettait une réduction de la consommation énergétique, et donc de son coût ; le bénéfice environnemental est donc augmenté parallèlement au retour sur investissement et l'image des compagnies.

I.3.1. Classification de l'intensification des procédés

- Les équipements : c'est l'intensification des appareils en utilisant une nouvelle technologie. Par exemple l'utilisation des microréacteurs dans l'industrie de la chimie au lieu des réacteurs classiques. Les microréacteurs sont l'application la plus connue ou des appareils non-réactifs mettant en œuvre de façon novatrice mélange, échange de chaleur ou de matière.
- Les méthodes : l'intensification des méthodes représentent un champ d'étude beaucoup plus vaste :
 - Les réacteurs multifonctionnels
 - Les séparations hybrides
 - Les sources d'énergies.

I.4. Approche basée sur les équipements ou les méthodes.

- Augmenter la productivité avec moins d'équipement, rendre les installations plus compactes,
- Gagner de la surface au sol,
- Remplacer de gros réacteurs batch par des appareils miniaturisés,
- Passer du discontinu au continu,
- Rendre des équipements multifonctionnels,
- Faire appel à des techniques peu utilisées (micro-ondes, ultrasons, UV...),
- Remplacer les solvants problématiques,
- Maîtriser les réactions risquées,
- Toutes sont des approches innovantes qui relèvent de ce que l'on appelle l'intensification des procédés.

Exemples

Tableau 1: gain de productivité atteint chez Certech avec divers réacteurs intensifiés

Activité	Année	Types de phases impliquées dans la réaction	Gain de productivité%
Raffinage	2012	Liquide- particules solides	1400
Matériaux inorganiques	2014	Solide - liquide	32000
Dépollution air	2014	Gaz- solide	700
chimie	2015	Solide- liquide	5000

Le gain de productivité présenté dans le tableau 1 est déterminé sur base de la productivité horaire par unité de volume du réacteur. Une productivité de 100% correspond à celle d'un réacteur classique, typiquement le réacteur disponible chez le partenaire avant le projet.

Ces développements montrent qu'il est possible de rendre les unités plus productives, plus compactes et donc diminuer les investissements potentiels et les impacts environnementaux.

L'intensification des procédés permet aussi de diminuer la consommation de matières premières, d'énergie et la production de déchets. De ce fait, une diminution des coûts de production de l'ordre de 30 % est souvent atteinte.

II.1. Les équipements pour l'Intensification des procédés :

Le développement de systèmes miniaturisés, dits « microsystèmes » a progressé considérablement depuis les vingt-cinq dernières années. Ces systèmes, qui mesurent à peine quelques dizaines de micromètres, sont réalisés à partir des technologies de fabrication issues de la microélectronique. Plus récemment, ces technologies ont stimulé le développement des microréacteurs dans le champ du génie des procédés et des industries présentant des problématiques liées à la chimie.

II.2. Microréacteurs

Les micro-réacteurs sont développés selon cette nouvelle approche. Ils fonctionnent sur le principe d'un procédé en continu et se différencient fortement des réacteurs de synthèse traditionnels par plusieurs caractéristiques clés comme un plus haut gradient de température et de pression, un transfert thermique plus élevé et une augmentation de la surface d'échange surface/volume. Ils permettent de favoriser un meilleur contrôle des conditions de réactions, une diminution de la taille des équipements, une amélioration des conditions de sécurité et des économies d'énergies. Ils apportent aussi une grande flexibilité lors des augmentations de capacité de production et facilitent les étapes de scale-up des procédés.

Les micro-réacteurs attirent ainsi les convoitises de nombreux industriels de la chimie qui y voient un moyen d'accéder à des procédés plus propres ou à des voies de synthèse jusqu'alors inaccessibles dans les réacteurs classiques : réactions très exothermiques, réactions dangereuses, ... Ils suscitent aussi l'intérêt de l'industrie pharmaceutique qui pourrait y trouver une solution pour diminuer les temps de développement de nouvelles molécules.

- **Leurs avantages:**

- réduction de l'usage de solvants,
- économie d'énergie et de matière première,
- ont été clairement établis dans plusieurs domaines de la chimie tels que la chimie analytique et la chimie de synthèse organique.

- L'intérêt a ainsi été montré dans l'optimisation de plusieurs transferts couramment rencontrés dans l'industrie, menant à la conception de nouveaux échangeurs de chaleur, procédés d'absorption et réacteurs chimiques.

Depuis 2007, s'appuyant à la fois sur la mise en place de premiers réseaux européens et sur un dynamisme fort de l'Europe – en particulier de l'Allemagne –, des États-Unis et du Japon selon, leur développement s'est accéléré autour de trois axes :

Optimisation de réactions

Optimiser une réaction chimique consiste à déterminer les meilleures conditions opératoires (température, solvant, concentration...) de façon à améliorer le rendement et la pureté des produits de réaction. Les réactions visées sont les réactions dangereuses, les réactions difficiles, les réactions à très fort échange thermique ;

Optimisations de procédés

Le recours à un réacteur micro-structuré peut permettre de réaliser l'intensification des procédés conduisant à de meilleurs rendements ou puretés ;

Développement de nouveaux procédés

Passer du laboratoire à l'étape de production impose de concevoir et de développer un procédé industriel (choix des opérations unitaires, des appareillages, de la topologie du procédé, des conditions opératoires...).

II.2.1. Les mélangeurs statiques (Les mélangeurs SMR) :

Le mélange statique permet de mélanger des fluides sans avoir recours à des pièces en mouvement. Les mélangeurs statiques s'appuient sur un corps tubulaire pour produire le mélange et les effets de dispersion désirés lorsque la matière fondue s'écoule à travers les composants fixes du mélangeur. Les solutions de mélangeurs statiques Promix sont conçues afin d'homogénéiser la matière fondue à un même gradient de température pour obtenir le maximum d'efficacité, le minimum de contrainte de cisaillement et le minimum de chute de pression.

Les mélangeurs statiques sont des appareils placés directement en tuyauterie ou en canal ouvert.

Les mélangeurs statiques en tuyauterie

Ce sont des appareils à gradient de vitesse très élevé (1 000 à 30 000 s⁻¹) et à temps de séjour très court. L'énergie dissipée correspond à leur perte de charge. Les performances de ces appareils diminuent donc lorsque le débit réel devient nettement inférieur au débit nominal. Par ailleurs, la qualité du mélange dépend de leur conception.

Le mélangeur simple à canne d'injection

Constitué d'une canne d'injection suivie généralement d'un diaphragme, il permet d'injecter des réactifs facilement mélangeables. Des modèles standards existent, pour des tuyauteries de 100 à 400 mm de diamètre. La perte de charge est au moins égale à 0,3 m . Le mélange s'effectue sur une grande longueur, équivalente à 50 à 100 fois le diamètre de la tuyauterie suivant le mode de réalisation.

Les mélangeurs statiques sont donc

- des équipements moins consommateurs d'énergie qu'un agitateur conventionnel et nécessitent moins de maintenance
- étant donnée l'impossibilité des éléments à se déplacer dans le tube.
- Enfin, l'échange thermique peut également avoir lieu en interne.
- Les éléments statiques, jouent à la fois le rôle de mélangeurs mais aussi d'échangeurs thermiques puisqu'ils sont traversés de l'intérieur par un fluide caloporteur.
- Le fluide procédé circule lui à l'extérieur de ces éléments en X. C'est sur ce concept que reposent les mélangeurs statiques SMR. Ils sont ainsi de parfaits réacteurs-échangeurs adaptés aux réactions rapides, fortement exothermiques mais aussi aux réactions dont la viscosité croît au cours de leur avancement.
- l'avantage d'offrir un excellent mélange grâce à leur principe de division et de redistribution des fluides perpendiculairement à leur écoulement sans avoir recours à une énergie extérieure.

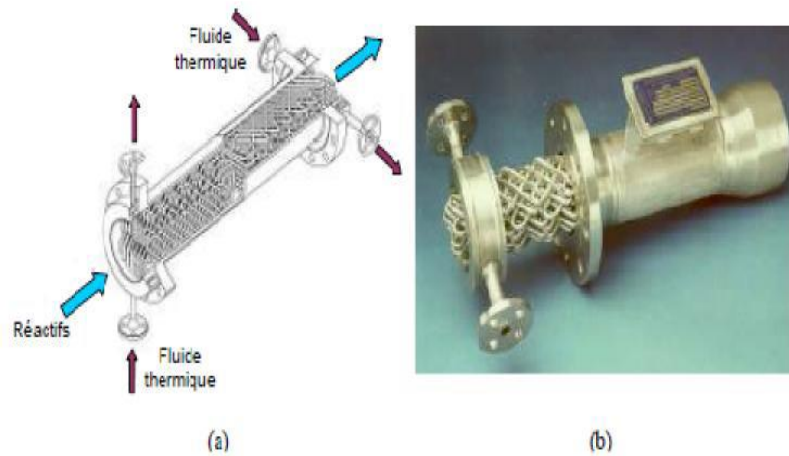


Figure II.1 : Microréacteurs

II.2.2. Réacteur à disque tournant (Spinning Disk Reactor SDR) :

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

Cette invention concerne un réacteur à disque tournant comportant une surface de réaction et un corps principal creux dans lequel une plaque de répartition est disposée afin qu'un chemin d'écoulement soit défini pour un fluide caloporteur. La plaque de répartition est profilée de façon que la distance qui sépare une surface interne du corps principal du réacteur à disque tournant de la plaque de répartition soit irrégulière sur un rayon du réacteur à disque tournant, ce qui permet à la vitesse radiale du fluide caloporteur d'être commandée de façon, par exemple, qu'elle soit constante. Cet agencement permet d'améliorer les performances en matière de transfert thermique.

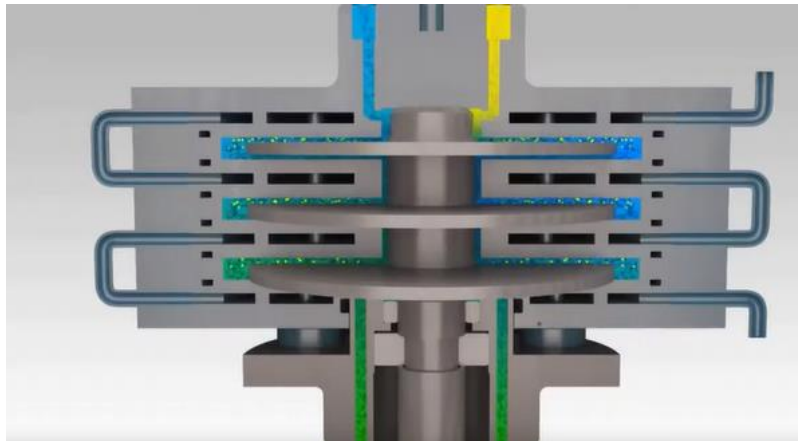


Figure II.2 : Le Spinning Disk Reactor (SDR)

II.2.3. Les réacteurs échangeurs compacts

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

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

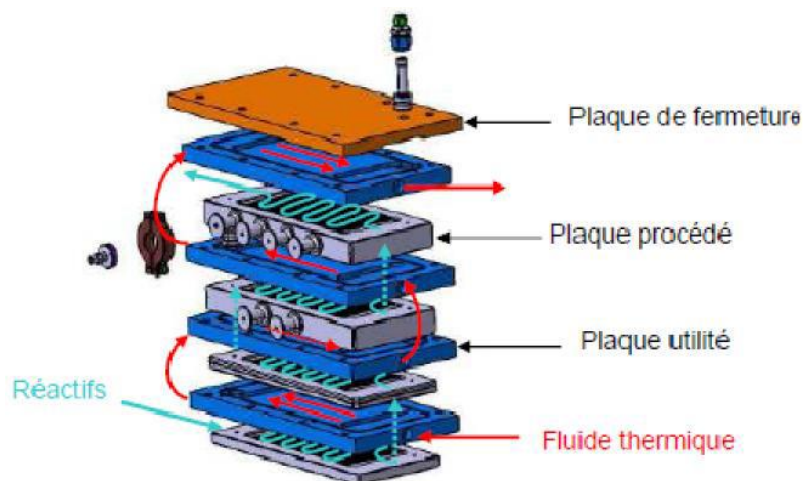


Figure II.3 : Les réacteurs échangeurs compacts

II.2.4. La distillation réactive- réacteur à membrane

L'IP joue un rôle majeur dans la réalisation des améliorations souhaitées dans le traitement des options à travers la conception des procédés qui constituent des alternatives plus durables, c'est-à-dire des opérations hybrides / intensifiées (équipement). Le fonctionnement de l'unité hybride / intensifié est une opération qui améliore la fonction d'une ou plusieurs des opérations des unités pour exécuter une tâche ou un ensemble de tâches à travers une nouvelle conception de l'opération de l'unité ou la combinaison de plusieurs opérations d'une unité.

Par exemple :

- La distillation réactive est une combinaison de réaction et de séparation comme la montre la figure 3.a.
- Un réacteur à membrane est une combinaison de réaction et d'élimination in situ d'un réactif ou produit comme la montre la figure 3b

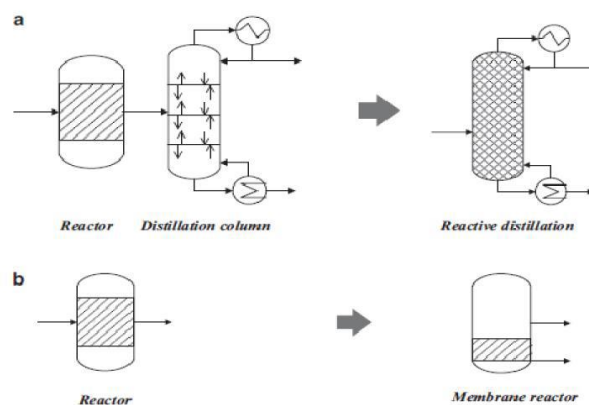


Figure II.5 : La distillation réactive- réacteur à membrane

II.2.5. Les colonnes à parois divisées

Les colonnes à parois divisées sont équipées de cloisons verticales qui permettent de récupérer plusieurs produits à partir d'une seule colonne de distillation. Par exemple, supposons qu'un aliment contient trois produits chimiques: A, B et C (A étant le plus volatil et C étant le moins volatil des trois). Dans les conceptions classiques (figure.4a, côté gauche), deux colonnes de distillation sont utilisées pour la séparation. Dans la conception IP (Figure 4.B, côté droit), la séparation est accomplie dans une seule colonne. La charge est introduite

d'un côté de la colonne, où elle est distillée en fractions A-B et B-C. De l'autre côté, A est séparé de B et récupéré du condensateur, C est séparé de B et récupéré du rebouilleur, et B est récupéré à partir d'un point médian.

Les avantages de combiner deux séparations en une seule colonne sont:

- - les coûts d'investissement plus bas,
- - les coûts de maintenance plus bas et la consommation d'énergie plus faible.
- Les inconvénients sont :
- -les colonnes plus hautes, la chute de pression plus élevée et la contrainte d'une seule pression de fonctionnement.
- La Figure suivante montre les configurations des colonnes de distillation pour la séparation de 3 composants (configuration à deux colonnes classique à gauche, colonne à paroi à division droite)

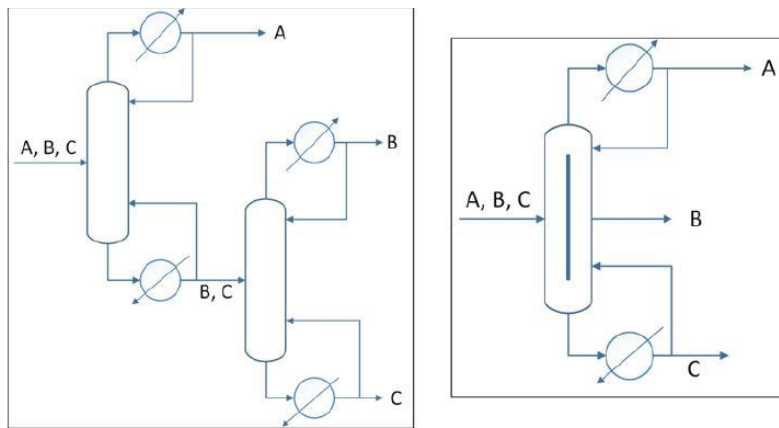


Figure II.6 : Les colonnes à parois divisées

II.3.1. Réacteur à baffles oscillantes

Le réacteur à baffles oscillantes (OBR) est constitué d'un tube muni de chicanes équidistantes présentées transversalement à un flux oscillant. Les chicanes perturbent la couche limite au niveau de la paroi du tube, tandis que l'oscillation améliore le mélange par la formation de vortex. Si un flux net est également superposé à ce mouvement oscillatoire, alors le réacteur se comporte comme de nombreux réservoirs en série bien mélangés. Ainsi, l'OBR est capable

d'obtenir un bon comportement d'écoulement à piston (plug flow) lorsque le débit / mélange du piston est découplé du flux net. Leur avantage est la réduction de processus de longue durée de séjour.

Les conceptions de réacteurs continus classiques présentent certains inconvénients:

* **CSTRs: (Continuous Stirred Tank Reactors, réacteurs continus ou ouverts)** temps de résidence élevé (conduisant à la variabilité du produit, par exemple des distributions de tailles de particules importantes)

- **PFR (plug flow reactor, réacteurs à écoulement piston) :**
- Exige de grandes longueurs de tubes étroits, provoquant: des problèmes de contrôle, d'opérabilité, d'encombrement et de pompage
- **CSTRs-in-Series: Ont tendance à être coûteux (nécessitant plusieurs réacteurs et systèmes de contrôle)**
- L'OBR apporte une solution à ces problèmes.

II.3.1.1. Les applications spécifiques comprennent:

- Saponification
- Production de biodiesel (une réaction d'estérification)
- Fermentations, y compris la production de bière / bioéthanol
- Traitement des eaux usées
- Réactions liquide-liquide
- Réactions liquide-gaz (par exemple bioréactions)
- Réactions liquide-solide (c.-à-d. Catalyse hétérogène)
- Extraction réactive



Figure II.7 : Réacteur à baffles oscillantes

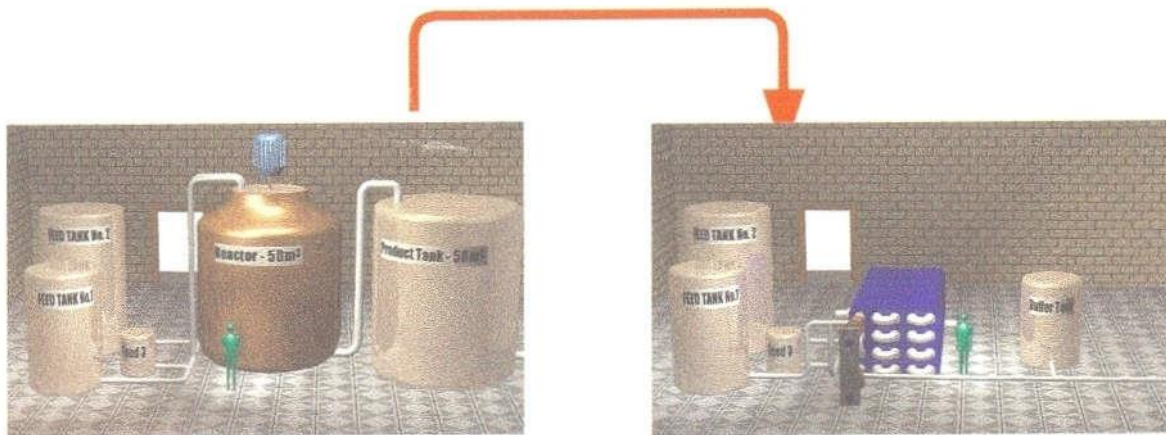


Figure II.8 : Intensification des procédés par remplacement d'un réacteur discontinu par un OBR continu

II.3.1.2. Avantages

- Ecoulement piston
- Mélange liquide efficace à deux phases
- Transfert de chaleur amélioré
- Transfert de masse amélioré
- Uniformité de mélange.

- Consommation d'énergie réduite: Coûts de fonctionnement réduits
- Petit réacteur: coûts d'investissement réduits.

II.3.2. Réacteur à lit de garnissage rotatif (RPB)

Les réacteurs centrifuges - souvent appelés les réacteurs à lit à garnissage rotatif (RPB) ou les contacteurs Higee intensifient le transfert de masse en utilisant les effets d'un champ de gravité élevé. Le liquide est pulvérisé au diamètre intérieur du lit garni par un ensemble de buses bien réparties. La force centrifuge de la filature rotor accélère le liquide radialement vers l'extérieur et crée un film très mince de liquide à la surface du lit garni.

Le gaz pénètre dans le logement fixe et traverse le rotor de l'extérieur vers l'intérieur. Un joint dynamique au sommet du rotor assure que le gaz se déplace à travers le lit garni.

Un taux de conversion très élevé, presque exempt de sous-produits est causé par l'extrême court temps de rétention. Le champ de gravité élevé permet un temps de rétention court et fournit un contact intensif spontané entre le gaz et le liquide. L'espace d'installation requis, en particulier le la hauteur d'installation est seulement une fraction d'une tour traditionnelle. Lors de l'utilisation d'un alliage spécial matériaux, les coûts en capital de l'équipement peuvent être minimisés de manière significative.

- **Exemple**

Pour la première fois, le lit de garnissage rotatif (RPB) a été mis en œuvre dans des réactions d'hydrolyse biocatalytique.

Le processus de forte intensification a amélioré le micro mélange du substrat et de la lipase, qui était fournie par la force centrifuge du RPB.

Le facteur de gravité élevé (β), le facteur clé pour le transfert de masse dans le RPB, a été étudié dans la réaction d'hydrolyse de l'huile de soja. Le rendement d'hydrolyse de l' huiles dans le RPB était supérieur de 15% à 25% au rendement obtenu dans un réacteur à cuve agitée continue traditionnelle (CSTR).

et le temps de réaction était réduit de 30% à 50%, ce qui signifiait que le réacteur RPB applicable pour l'hydrolyse de l'huile et supérieure au système CSTR.

Des colonnes à lit fixe à garnissage conventionnel sont mises en œuvre pour le transfert de masse tels que la distillation, l'absorption.

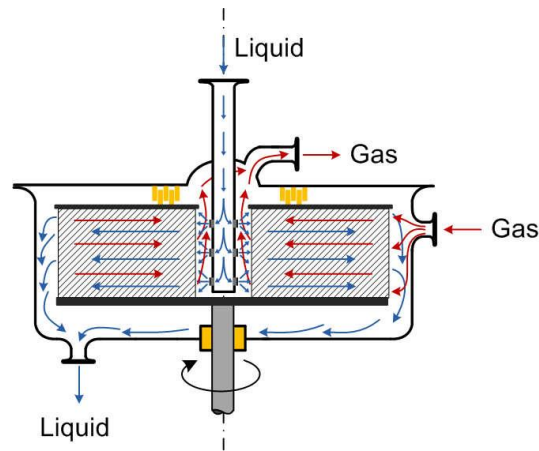


Figure II.9 : Réacteur à lit de garnissage rotatif (RPB)

II.4.Extracteur centrifuge

Un extracteur centrifuge, également appelé contacteur centrifuge ou contacteur centrifuge annulaire-utilise la rotation du rotor à l'intérieur pour mélanger deux liquides immiscibles à l'extérieur du rotor et à séparer les liquides dans le champ de gravité à l'intérieur du rotor. Un extracteur centrifuge génère une extraction continue d'une phase liquide dans une autre phase liquide.

Deux liquides non miscibles de différentes densités sont alimentés et sont rapidement mélangés dans l'espace annulaire entre le rotor tournant et l'espace stationnaire. Les phases mixtes sont dirigées vers le centre du rotor par des ailettes radiales dans la base du boîtier. Comme les liquides pénètrent dans l'ouverture centrale du rotor, ils sont accélérés vers le mur. Les phases mixtes sont rapidement accélérées à la vitesse au rotor et la séparation commence lorsque les liquides sont déplacés vers le haut. Un système de déversoirs au sommet du rotor permet à chaque phase de sortir du rotor où elle atterrit dans un anneau collecteur et sort de la scène. Débit entre les étages est par gravité sans besoin de pompes. Les contacteurs centrifuges agissent ainsi comme un mélangeur, une centrifugeuse et une pompe.

III.1. Réacteurs multifonctionnels

III.1.1. Distillation réactive

La distillation réactive est l'un des procédés chimiques intensifiés les plus reconnus, qui intègrent la séparation et la réaction au sein d'un même appareil. Les principaux avantages de la distillation réactive concernent :

- l'amélioration de la conversion de la réaction,
- la diminution significative des investissements, des coûts de fonctionnement, de la consommation énergétique, et de la production de sous-produits.

Un exemple élaboré est présentée sur la trans-estérification du carbonate de diméthyle par le procédé de distillation réactive discontinue dans une colonne avec un bac intermédiaire.

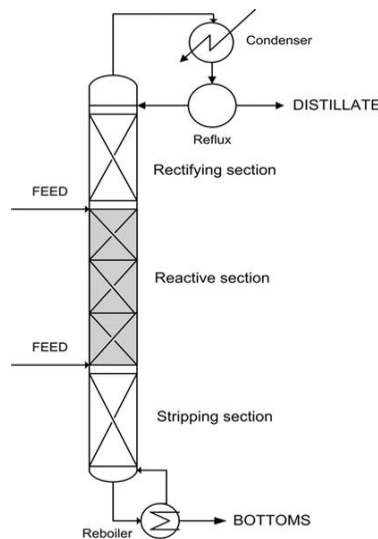


Figure III.1: Distillation réactive

III.1.2. Réacteur à membrane (MR):

Un réacteur à membrane (MR) est un dispositif pour effectuer simultanément une réaction (reformage à la vapeur, reformage à sec, reformage autothermique, etc.) et une séparation à base de membrane dans le même dispositif physique. Par conséquent, la membrane joue non seulement le rôle d'un séparateur, mais participe également dans la réaction elle-même. Le terme Membrane Bioréacteur (MBR), d'autre part, se réfère au couplage du traitement biologique avec séparation par membrane contrairement à

l'application séquentielle de la séparation par membrane en aval du bio-traitement classique.

- Parmi les nombreux types de procédés membranaires disponibles pour la séparation, les réacteurs membranaires ont été étudiés en utilisant l'osmose inverse (RO), la nanofiltration (NF), l'ultrafiltration (UF), la microfiltration (MF), l'électrodialyse (ED), les membranes liquide (LM), per-vaporation (PV), infiltration de gaz, infiltration de vapeur, tamisage moléculaire, Diffusion de Knudsen (et diffusion moléculaire), etc.

Les fonctions génériques effectuées par des membranes dans les réacteurs sont:

- *Séparation des produits de la réaction mélange afin de conduire les réactions limitées à l'équilibre à des niveaux plus élevés de conversion, pour supprimer les réactions indésirable, pour augmenter la sélectivité, ou améliorer les réactions en supprimant l'inhibition des produits.
- Séparation d'un réactif d'un flux de mélange pour l'introduction dans le réacteur, afin de concentrer les réactifs avant réaction chimique ou pour rejeter l'espèce l'inhibitrice
- Ajout contrôlé d'un réactif ou deux réactifs, afin d'améliorer le rendement de produits intermédiaires souhaités, et éviter l'emballement thermique des réactions fortement exothermiques. Cela a été démontré dans de nombreux travaux pour réactions en phase Gazeuse, gaz-liquide, et phase liquide.

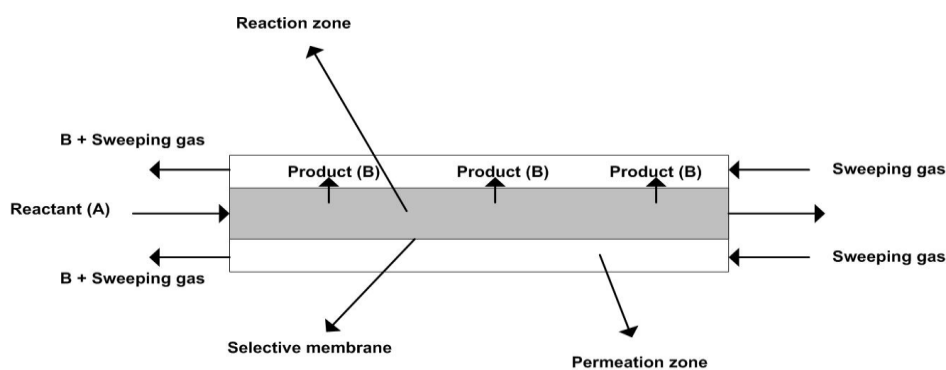


Figure III.2: Réacteur à membrane

III.2.Séparations hybrides

III.2.1.Séparation par membranes

Parmi les techniques séparatives existantes, la pervaporation (procédé de séparation de mélanges liquides par membranes) et la perméation de vapeurs (procédé similaire traitant des mélanges de vapeurs) ont déjà montré leur capacité à baisser la consommation énergétique sur certaines applications telles que la déshydratation d'éthanol et d'isopropanol. L'utilisation de la membrane, tiers corps non volatil, permet de remplacer le solvant organique et s'accompagne potentiellement d'un gain énergétique pouvant être avantageux vis-à-vis d'autres techniques séparatives. L'emploi de ces unités membranaires apparaît alors comme une alternative aux techniques séparatives traditionnelles lors de la conception de procédés notamment lorsqu'ils sont associés au procédé de distillation.

III.2.2. Distillation membranaire

La distillation membranaire est une technologie émergente mais encore à l'état expérimental. Comme son nom l'indique, il s'agit d'un procédé hybride combinant à la fois le procédé de distillation et un procédé à membrane. La membrane n'a pas le même rôle de séparation que dans le cas de l'osmose inverse par exemple. La force de transfert est la différence de pressions partielles de vapeur d'eau entre les deux côtés de la membrane et non pas la pression totale.

III.3. Les méthodes d'application des procédés intensifiés

III.3.1. Vaporeformage à travers la réalisation d'un échangeur-réacteur

III.3.1.1. Synthèse d'hydrogène

L'hydrogène peut être synthétisé à partir de ressources fossiles (gaz naturel, charbon), de ressources renouvelables (biomasse) ou par électrolyse de l'eau.

III.3.1.1.1. Synthèse d'hydrogène par SMR (*Steam Methane Reforming*)

Le vaporeformage du méthane est une réaction très endothermique (énergivore). La réaction peut alors avoir lieu à partir de 600°C, sous 25-30 atm, avec des rendements significatifs.

Exemple :



L'ensemble des étapes entre l'entrée des réactifs et la sortie des produits sont présentés par la figure III.1.

Le gaz naturel est une matière première qui contient des éléments soufrés, du méthane (CH_4) et d'autres hydrocarbures gazeux (éthane, butane, propane) en faibles quantités. Le soufre étant un poison pour les catalyseurs utilisés, le gaz naturel est tout d'abord admis dans une unité de désulfuration. Les catalyseurs utilisés pour la désulfuration sont majoritairement à base d'oxyde de zinc (ZnO). Le soufre est piégé par réaction avec l'oxyde de zinc pour former un sulfure de zinc (ZnS).

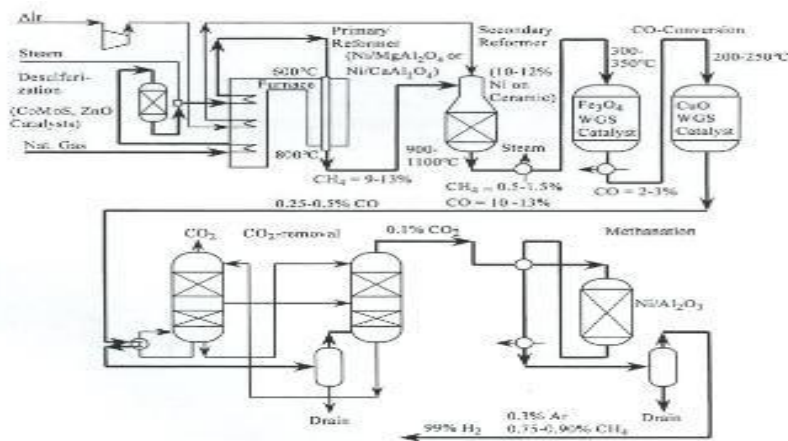


Figure III.1: Schéma de l'unité de Steam Methane Reforming

Avant d'entrer dans le reformeur principal, le gaz naturel purifié du soufre est mélangé à la vapeur d'eau et passe en général à travers un pré-reformeur, afin d'initier la réaction de vaporeformage en convertissant les hydrocarbures possédant plus de deux atomes de carbone. Le pré-reformeur est également un réacteur tampon, rempli d'une charge catalytique considérée comme sacrificielle. Ce catalyseur est volontairement chargé en nickel afin de piéger tout résidu soufré ayant échappé à l'unité de désulfuration.

Le mélange gazeux réactif contient 2,5 à 4 moles d'eau par mole de méthane. Il est préchauffé à 450°C - 650°C avant d'entrer dans le reformeur principal qui convertit une grande partie des hydrocarbures en hydrogène.

Les réacteurs se présentent sous la forme de tubes métalliques, composés d'un alliage réfractaire, d'une hauteur moyenne d'environ 10 m pour un diamètre de l'ordre de 10cm. Des échangeurs thermiques sont utilisés pour récupérer la chaleur du gaz en sortie des réacteurs. Cette chaleur sert en partie à la production de vapeur et à la préchauffe du mélange gazeux réactif.

Le caractère endothermique de la réaction fait chuter à 600°C la température du lit catalytique en tête de réacteur. Ainsi, la longueur des réacteurs tubulaires est principalement justifiée par l'échange thermique.

Il est possible de diminuer la taille des installations en augmentant la température d'entrée du mélange réactif, mais on prend alors le risque de craquer thermiquement les réactifs hydrocarbonés et ainsi de produire du coke dans le préchauffeur.

En sortie du reformeur secondaire, le mélange gazeux en provenance des différents réacteurs tubulaires est rassemblé dans un collecteur en béton réfractaire. Il est ensuite refroidi brutalement aux environs de 350°C, car le mélange H/CO est très corrosif pour les métaux. Le produit de la réaction appelé syngas contient majoritairement de l'hydrogène (85%), du méthane (0,5-1,5%) et un mélange de monoxyde de carbone (10-13%) et de dioxyde de carbone (5%).

Il existe deux origines à la limitation des performances du procédé industriel de vaporeformage :

- ✓ conceptuelle (pertes de charges, transferts thermiques)
- ✓ catalytique (désactivation)

La compréhension des limites du procédé de vaporeformage a servi de base de réflexion au développement d'un échangeur-réacteur microstructuré. Le rendement du procédé SMR est aujourd'hui limité par le design des unités (transferts thermiques, pertes de charges).

Le pré-reformeur est également un réacteur tampon, rempli d'une charge catalytique considérée comme sacrificielle. Ce catalyseur est volontairement chargé en nickel afin de piéger tout résidu soufré ayant échappé à l'unité de désulfurisation.

Le mélange gazeux réactif contient 2,5 à 4 moles d'eau par mole de méthane. Il est préchauffé à 450°C-650°C avant d'entrer dans le reformeur principal qui convertit une grande partie des hydrocarbures en hydrogène.

Les réacteurs se présentent sous la forme de tubes métalliques, composés d'un alliage réfractaire, d'une hauteur moyenne d'environ 10 m pour un diamètre de l'ordre de 10cm. Des échangeurs thermiques sont utilisés pour récupérer la chaleur du gaz en sortie des réacteurs. Cette chaleur sert en partie à la production de vapeur et à la préchauffe du mélange gazeux réactif.

Le caractère endothermique de la réaction fait chuter à 600°C la température du lit catalytique en tête de réacteur. Ainsi, la longueur des réacteurs tubulaires est principalement justifiée par l'échange thermique.

Il est possible de diminuer la taille des installations en augmentant la température d'entrée du mélange réactif, mais on prend alors le risque de craquer thermiquement les réactifs hydrocarbonés et ainsi de produire du coke dans le préchauffeur.

En sortie du reformeur secondaire, le mélange gazeux en provenance des différents réacteurs tubulaires est rassemblé dans un collecteur en béton réfractaire. Il est ensuite refroidi brutalement aux environs de 350°C, car le mélange H/CO est très corrosif pour les métaux. Le produit de la réaction appelé syngas contient majoritairement de l'hydrogène (85%), du méthane (0,5-1,5%) et un mélange de monoxyde de carbone (10-13%) et de dioxyde de carbone (5%).

IV. 1. Les ultrasons et les micro-ondes dans les procédés intensifiés

IV. 1.1. Les procédés d'extraction intensifiés

Les techniques modernes telles que l'extraction assistée par micro-ondes ou ultrasons, l'extraction sont des techniques rapides et efficaces pour extraire des composés chimiques des matrices solides de plantes. Ces techniques peuvent fonctionner à haute température et/ou haute pression améliorant nettement la but de palier la cinétique d'extraction.

IV. 1.1.1. Extraction par la méthode conventionnelle (Soxhlet)

A l'échelle du laboratoire, on utilise le Soxhlet. La matière est placée dans un compartiment d'extraction à l'intérieur d'un papier filtre. Le solvant est placé dans le ballon et chauffé jusqu'à ébullition. La vapeur de solvant atteint le compartiment d'extraction en passant à travers un tube en vapeur et monte vers le réfrigérant. L'eau froide circulant dans les parois du réfrigérant permet alors de condenser cette vapeur. Le liquide chaud s'écoule alors dans le compartiment d'extraction et percole à travers la matière végétale, effectuant une courte macération.

Une fois le siphon du compartiment plein, l'extrait s'écoule dans le ballon. Ce procédé s'effectue en continu jusqu'à épuisement du substrat en extractibles. Le principe d'extraction est représenté en figure 1.

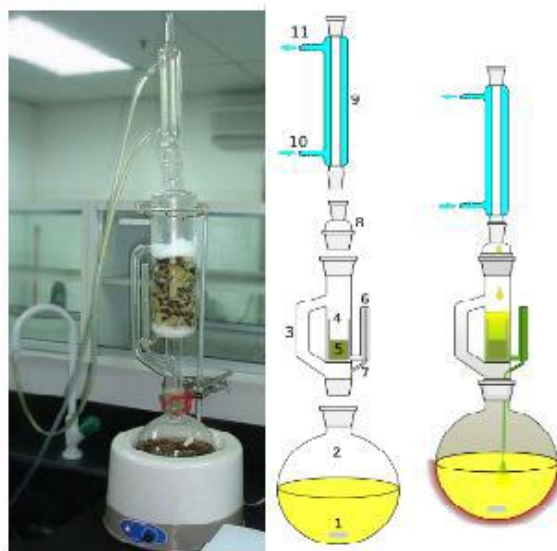


Figure IV.1 : Montage d'extraction par Soxhlet

IV. 1.1.2.Extraction assistée par ultrasons

Le principe

La propagation des ondes sonores dans les liquides soumis aux ultrasons à hautes intensités, induit des cycles de haute pression (compression) et de basse pression (rarefaction), avec des vitesses qui dépendent de la fréquence utilisée. Au cours du cycle de basse pression, les ondes ultrasonores de haute intensité créent de petites bulles de vide dans le liquide. Lorsque ces bulles atteignent un volume pour lequel elles ne peuvent plus absorber d'énergie, elles éclatent violemment au cours d'un cycle de haute pression. Ce phénomène est appelé « cavitation ».

Durant l'implosion de très hautes températures (approx. 5000 K) et pressions (approx. 2000 atm) sont atteintes localement. Il faut se rappeler que le niveau de températures et pression atteint dépend toutefois de la fréquence des ultrasons appliqués. L'implosion des bulles de cavitation provoquent également des jets de liquides qui peuvent atteindre la vitesse de 280 m/s. Les forces de cisaillement résultant détruisent l'enveloppe des cellules mécaniquement et améliorent le transfert de masse de la cellule au solvant. La réduction de la taille des particules par la cavitation ultrasonique augmente également la surface de contact entre la matière à extraire et le solvant. Le montage d'extraction est représenté en figure IV2



Figure IV. 2 : Extraction assistée aux ultrasons à l'échelle du laboratoire

IV. 1.1.3. Comparaison avec les méthodes « classiques »

Plusieurs études ont comparé l'efficacité de la technique d'extraction assistée par ultrasons aux techniques classiques telles que le Soxhlet ou la macération pour extraire les composés actifs de diverses matières végétales. L'utilisation des ultrasons permet d'effectuer des changements dans les conditions d'opération telles que diminuer la température ou la pression, contrairement certaines techniques classiques. Une étude a démontré que la température optimale d'extraction par ultrasons se situe entre 40 et 60°C.

Ainsi comparé aux fortes températures nécessaires pour l'extraction au Soxhlet, cette technique permet d'éviter la dégradation de certains composés thermolabiles

Plusieurs études ont par ailleurs démontré que le temps requis avec cette méthode est largement inférieur au temps nécessaire pour obtenir un rendement identique par macération au solvant ou par extraction au Soxhlet. L'étude récente de Khan et al. (2010) montre que l'extraction par ultrasons de composés phénoliques de type flavanones de la peau d'orange (*Citrus sinensis L.*) atteint un rendement maximal au bout de 15 min contre 60 min par macération avec les mêmes paramètres (solvant, température etc.).

- **Avantages**

- Technique de faible coût.
- Alternative aux méthodes conventionnelles qui s'avère simple et efficace
- Fort rendement d'extraction.
- Augmentation de la cinétique d'extraction.
- Réduction du temps d'opération.
- Permet l'extraction de composés thermolabiles sans les dégrader.
- Comparé à d'autres nouvelles méthodes telles que l'extraction assistée par microondes, l'extraction par ultrasons est moins chère et le procédé est plus facile à mettre en œuvre.

Extraction assistée par micro-ondes

Les micro-ondes sont des radiations électromagnétiques avec une fréquence comprise entre 0.3 et 300 GHz. Les appareils micro-ondes domestiques ou industriels opèrent généralement à

2.45 GHz, et occasionnellement à 0.915 GHz aux Etats-Unis et à 0.896 GHz en Europe. Les microondes ont la particularité de pénétrer les biomatériaux et d'interférer avec les molécules *polaires telles que l'eau présentes* dans les biomatériaux générant alors de la chaleur. De cette façon, les micro-ondes peuvent provoquer la montée en température d'un matériau entier par pénétration profonde dans sa matrice.

- les phénomènes provoqués par les micro-ondes permettent alors d'améliorer le rendement d'extraction. Cependant, l'effet de l'énergie microonde dépend fortement des propriétés diélectriques du solvant et aussi de la matrice de la plante.

Références

- [1] Commenge J.-M., Falk L., Corriou J.P., Matlosz M., Analysis of microstructured reactor characteristics for process miniaturization and intensification, *Chem. Eng. Technol.*, 2005, 28(4), p. 446.
- [2] Benaïssa W., Gabas N., Cabassud M., Carson D., Elgue S., Demissy M., Evaluation of an intensified continuous heat-exchanger reactor for inherently safer characteristics, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2008, 21(5), p. 528.
- [3] Benaïssa W., Elgue S., Gabas N., Cabassud M., Carson D., Demissy M., Dynamic behaviour of a continuous heat exchanger/reactor after flow failure, *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 2008, 6, p. 1542.
- [4] Lomel S., Falk L., Commenge J.-M., Houzelot J.L., Ramdani K., The microreactor: a systematic and efficient tool for the transition from batch to continuous process?, *Chem. Eng. Res. & Des.*, 2006, 84(A5), p. 363.
- [5] Luo L., Tondeur D., Optimal distribution of viscous dissipation in a multi- scale branched fluid distributor, *Int. J. Therm. Sci.*, 2005, 44, p. 1131.
- [6] Jean-Marc Commenge, Laurent Falk, Jean-Pierre Corriou, Michael Matlosz, Intensification des procédés par microstructuration, *C. R. Physique* 5 (2004) 597–608.
- [7] <https://new.societechimiquedefrance.fr/wp-content/uploads/2019/12/338-339-fev-mars-p.101-Falk.pdf>
- [8] Timea Steger Lukacs, Etude de la distillation réactive dans une colonne avec un bac intermédiaire des réactions consécutives, thèse de doctorat, université de Toulouse, 2009
- [9] Izza Hidaya, Cours Intensification des Procédés, Université kasdi merbeh- Ouargla, 2017-2018.
- [10] <https://www.suezwaterhandbook.fr/procedes-et-technologies/floculateurs-decanteurs-flottateurs/les-melangeurs-de-reactifs/les-melangeurs-statiques>
- [11] https://www.entreprises.gouv.fr/files/directions_services/secteurs-professionnels/etudes/rapportfinal050607.pdf

[12] Nourdine Gherraf, cours Principes de l'intensification des procédés, université de Om Bouaki