



Université Aberrahmane Mira de Béjaïa

Faculté de Technologie



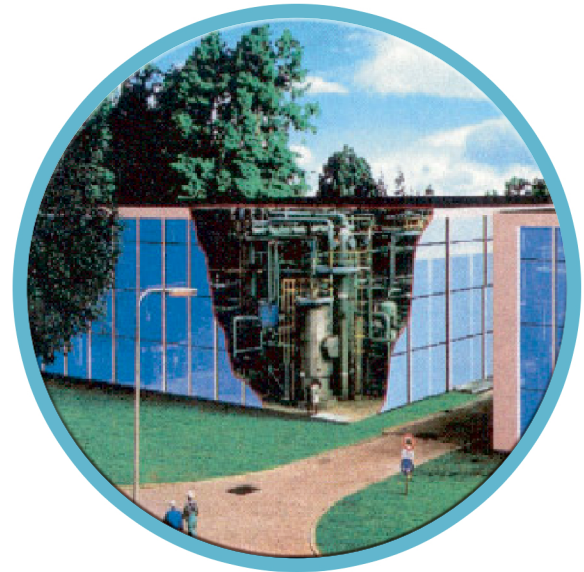
Département de Génie des Procédés

Introduction à l'Intensification des procédés

Polycopié de cours

Niveau : master 2

Spécialités : Génie chimique & Génie des Procédés de l'Environnement



Présenté par :

Hamid TIGHZERT

Avant-propos

L'intensification des procédés s'impose comme une nouvelle discipline du génie des procédés qui est en mesure de répondre aux exigences du monde actuel. Quoiqu'elle soit encore à l'état de balbutiement dans le monde industriel et qu'elle commence à peine de sortir du stade du laboratoire, la politique du développement durable, les avancées technologiques, les enjeux économiques et la préservation de l'environnement ont fait sentir la nécessité de revoir les anciennes méthodes de travail, de concevoir de nouveaux modes opératoires avec le matériel existant, de réfléchir au nouveau matériel qui conduit à de nouveaux modes ou échelles de élaboration de produits bien ciblés, de tirer profit des avantages de la miniaturisation et de s'intéresser à diverses techniques d'activation en vue de produire plus et mieux, de dépenser moins, tout en mettant en avant la sécurité du personnel, de la population et la santé de l'Environnement. Nous le pensons, car en suivant une telle démarche, l'intensification permet de maîtriser et de contrôler le procédé aussi bien à l'échelle microscopique qu'à l'échelle planétaire. C'est pourquoi l'acquisition des notions de base de cette discipline devient désormais indispensable pour les étudiants en Génies des procédés. Elle permet d'ouvrir une fenêtre sur l'horizon et le futur d'un monde industriel plus moderne, plus sûr et plus vert. Sans doute, cela ne peut se faire sans être armé de suffisamment d'outils, tels les phénomènes de transfert, les opérations unitaires, le dimensionnement des réacteurs mais aussi de notions de chimie physique, sans oublier pour autant des connaissances de l'électronique, de l'optique et de beaucoup d'autres disciplines pouvant apporter un bénéfice.

Loin de rivaliser avec les références du domaine, ce cours se veut une esquisse qui a pour objectif d'initier l'étudiant ou toute autre personne portant intérêt à la modernisation des procédés. Il s'adresse particulièrement aux étudiants de Génies des procédés qui sont en fin de leur cycle, toutes spécialités confondues. Il comporte quatre chapitres.

Dans le premier chapitre, nous donnons des notions fondamentales de l'intensification des procédés ; le lecteur y trouvera les définitions de base, les axes généraux qui englobent les équipements et les méthodes.

Dans le second, nous abordons les équipements utilisés pour intensifier un procédé, il s'agit des équipements sans réaction chimique et avec réaction chimique. Quelques exemples seront également présentés.

Le troisième chapitre traitera les méthodes de l'intensification des procédés et en particulier les équipements multifonctionnels.

Enfin, dans le dernier chapitre, scindé en deux parties, nous présentons deux techniques d'activation des procédés, à savoir l'activation par ultrasons et l'activation par micro-ondes.

SOMMAIRE

Chapitre I : Bases et principes de l'intensification des procédés.....	1
Chapitre II : Equipements de l'intensification des procédés.....	11
Chapitre III : Méthodes de l'intensification des procédés.....	34
Chapitre IV : Quelques méthodes d'activation des procédés.....	47
Références bibliographiques	85

Chapitre I :

**Bases et principes de l'intensification
des procédés**

Introduction

Dans le contexte actuel de développement durable, de la protection de l'environnement et la globalisation du marché, il existe une urgente demande qui combine à la fois un attrait du marché et une demande d'innovation technologique. La réponse est apportée par l'intensification des procédés qui se définit par « *produire plus et mieux en consommant beaucoup moins* » en utilisant de nouveaux modes opératoires avec les équipements existants ou bien en utilisant de nouveaux équipements basés sur des principes scientifiques qui conduisent à de nouveaux modes ou échelles de production de produits ciblés par des consommateurs de plus en plus exigeants.

Les équipements et réacteurs multifonctionnels, les réacteurs microstructurés, les nouveaux modes opératoires de production qui se basent sur l'utilisation des milieux réactionnels de la chimie verte et la chimie intensifiée pour lesquels les phénomènes de transfert de chaleur et de matière sont parfaitement dominés, sont autant de moyens qui peuvent conduire à des économies cumulées de 30 % de matières premières et d'énergies et en coûts opératoires. Cependant, il existe plusieurs obstacles importants à surmonter pour que la méthodologie et les technologies de l'intensification des procédés soient encore plus répandues qu'elles ne le sont aujourd'hui.

1. Contexte historique

La dénomination « intensification des procédés » est apparue la première fois dans les années quatre-vingt. Depuis, on a vu éclore un nombre impressionnant de définitions diverses et variées. Les premiers travaux sur l'intensification des procédés dans le monde industriel moderne remontent aux années 70, lorsque la société ICI a en premier, mis en avant que le concept d'*intensification* est un moyen efficace permettant la réduction des coûts d'investissement d'un système de production en développant la technologie HiGee permettant de séparer des mélanges par centrifugation. Une application à très grande échelle de cette technologie a permis de remplacer des colonnes de séparation de 30 mètres de haut, travaillant sous vide par des appareils rotatifs de 1,5 mètres de diamètre pour une même séparation. Une application à très grande échelle de cette technologie a suscité beaucoup de questions chez les spécialistes de la distillation. L'autre exemple le plus emblématique est le procédé d'Estaman Kodak de la production de l'acétate de méthyle. Le procédé classique nécessitant un réacteur, 6 colonnes de distillation, un extracteur, un décanteur et 5 recyclages est réduit en procédé intensifié opérant avec une seule colonne où la réaction et les

séparations sont intégrées en réduisant le coût d'équipement et de fonctionnement par un facteur de 5.

L'intensification des procédés est restée longtemps méconnue en raison du manque de la communication et d'une définition précise. Ainsi, suite à quelques accidents industriels (Accident de Bhopal en 1984^(*) et accident de Toulouse (2001)^(**) l'accent a été mis sur la nécessité de réduire les facteurs de risques en évitant la manipulation massive des produits intermédiaires dangereux et en réduisant l'échelle de l'appareil au point critique du procédé avec les innovations de la microtechnologie (miniaturisation). L'intensification s'étoffe alors des préoccupations sociétales et environnementales et perd l'aspect restrictif de sa définition originelle. L'idée de base ouvre donc la voie pour de nombreuses et diverses applications pour émerger comme une nouvelle discipline du génie des procédés à partir des années 80.

L'un des pionniers de l'intensification des procédés, Colin Ramshaw quantifiait cette réduction de taille à au moins 100 fois, ce qui représente un vrai challenge.



Figure I.1 : Catastrophe de Bhopal en 1984

() Dans la nuit du 2 au 3 décembre 1984 se produit l'explosion d'un réservoir d'isocyanate de méthyle dans une usine de pesticides à Bhopal, une ville de 800.000 habitants, au centre de l'Inde. Cela fait suite à des défaillances récurrentes du système de sécurité, connues mais occultées. Ce sont 42 tonnes de gaz mortels qui s'échappent, asphyxiant et provoquant la mort de près de 25.000 personnes avec des conséquences catastrophiques ressenties jusqu'à ce jour.*

*(**) L'usine AZF de Toulouse est détruite le 21 septembre 2001 par l'explosion d'un stock de nitrate d'ammonium, entraînant la mort de trente et une personnes, faisant deux mille cinq cents blessés et de lourds dégâts matériels.*

2. Définitions

Après la première percée du concept d'intensification, ce n'est qu'en 1995 que s'est tenue la première conférence internationale sur l'intensification des procédés. À cette occasion, Colin Ramshaw en a proposé la toute première définition : « *une stratégie d'action et de développement, dans le but de réduire de manière significative la taille d'un procédé tout en conservant la même capacité de production* ». Colin Ramshaw, annonçait des facteurs de réduction de 100 fois ou plus, ce qui était un vrai défi à relever.

La définition la plus récurrente dans la littérature est celle donnée par Stankiewicz et Moulin (2000) : « *L'intensification des procédés consiste à développer de nouveaux équipements ou de nouvelles techniques qui, comparées aux techniques couramment utilisées aujourd'hui, permettront de diminuer de façon conséquente le rapport taille des équipements/capacité de production, la consommation d'énergie et la formation de produits indésirables de façon à aboutir à une technologie plus sûre et moins coûteuse.* » D'après Stankiewicz et Moulin (2001), un facteur de 2 est considéré comme dans le cadre l'intensification.

Toutefois, une multitude de définitions plus ou moins différentes peuvent être rencontrées :

- *L'intensification des procédés est la mise au point d'installations extrêmement compactes, réduisant ainsi le nombre d'unités opérationnelles et les coûts d'investissements.*
- *L'intensification des procédés est le développement de techniques et d'appareils innovants qui offrent des améliorations notables en diminuant considérablement les volumes d'équipement, la consommation d'énergie et/ou la formation de déchets et conduisant finalement à des technologies durables moins coûteuses et plus sûres.*
- *L'intensification des procédés réfère aux technologies qui remplacent les équipements ou procédés imposants, coûteux et gourmands en énergie par des installations plus petites, plus économiques et qui combinent plusieurs opérations unitaires en un seul appareil.*

L'interprétation de l'intensification des procédés ainsi que les méthodes de mise en œuvre sont donc diverses et variées. Il peut s'agir d'une intensification dimensionnelle (miniaturisation des équipements), d'une approche multidisciplinaire, allant de la conception du produit à la mise en route de l'usine de production, d'une intensification fonctionnelle (couplage de plusieurs opérations unitaires en une seule dans le même équipement, la combinaison de ces démarches entre elles ou faire appel à de nouvelles méthodes

d'activation, tout en ayant pour objectif d'optimiser la productivité, la dépense énergétique et les coûts.

3. Objectifs l'intensification des procédés

Ainsi, les buts de l'intensification des procédés sont :

- diminution de l'espace occupé par les équipements ;
- diminution du coût des équipements et d'opérations ;
- amélioration de la sécurité des équipements et du personnel ;
- augmentation de la productivité et ciblage des produits de qualité ;
- diminution de la consommation énergétique des matières premières ;
- préservation de l'environnement en diminuant la formation des sous-produits des réactions.

Tableau I.1 : Bienfaits attendus de l'intensification des procédés

Environnement			Sécurité	Économie			Intensification		
Déchets	Efficacité	Énergie	Sécurité	Investissements	Coûts de fonctionnement	Temps opératoire	Flexibilité	Taille équipement	Complexité
↓	↑	↓	↑	↓	↓	↓	↑	↓	↓

4. Enjeux de l'intensification des procédés

L'intensification s'inscrit dans un contexte de développement durable, c'est un concept qui doit répondre aux enjeux suivants :

4.1 Enjeu économique

L'enjeu premier de l'intensification des procédés est de réduire les coûts d'investissements en diminuant la taille des équipements et la place occupée par les ateliers de production. Le procédé intensifié sera plus sobre en consommation de matière première et en énergie et limitera la quantité de déchets à traiter. L'utilisation des équipements intensifiés offre la possibilité d'un meilleur contrôle des conditions réactionnelles, ce qui permet d'améliorer soit la qualité du produit soit les conditions opératoires de synthèses lorsque celles-ci sont difficilement réalisables dans des équipements conventionnels. L'ensemble de ces points ont un impact direct ou indirect sur l'aspect économique. Grâce à la miniaturisation qui permet de réduire la durée et le coût des phases, l'intensification est génératrice de nouveaux modèles de coûts (production sur place et à la demande, diminution des stocks, flexibilité par l'assemblage des modules).

4.2 Enjeu environnemental

Du point de vue environnemental, l'intensification permet de développer des procédés plus respectueux de l'environnement. Le contrôle par la mise au point de procédés plus sûrs, moins consommateurs d'énergie, de matière première et de solvants et moins polluants en optant pour des solvants plus verts et biosourcés et aussi l'utilisation de nouvelles sources d'énergies alternatives (solaire, ultrason, micro-ondes... etc.).

4.3 Enjeu sociétal

La diminution des étapes de conception et de l'industrialisation accélère la mise sur le marché de nouvelles molécules et de nouveaux produits. Les technologies intensifiées permettent aussi de réaliser des produits de meilleure qualité.



Usine conventionnelle



Usine du futur

Figure I.2: Vision de l'usine du futur utilisant les technologies d'intensification des procédés, à comparer avec une usine conventionnelle

5. Principes fondamentaux d'intensification

Les moyens d'action de l'intensification portent tant au niveau microscopique qu'au niveau macroscopique du procédé. Ils sont basés sur le développement de méthodes, de techniques et d'appareils adaptés qui visent à accélérer les cinétiques globales de transformation et/ou de séparation d'un procédé. C'est un concept qui repose sur quelques principes fondamentaux :

- S'affranchir des facteurs limitants (transfert de chaleur et de masse, thermodynamique, cinétique, apport d'énergie) ;

- Optimiser la transformation chimique en étant plus près des événements intra- et intermoléculaires ;
- Assurer à chaque molécule un traitement identique ;
- Rechercher les effets de synergie entre phénomènes et/ou entre opérations ;
- En ce qui concerne l'activation des transformations chimiques on peut faire appel aux interactions ondes-matière à l'échelle moléculaire, micro-ondes, photons, champs électromagnétiques, ultrason, ou centrifugation.
- Fonctionnement en régime transitoire, cyclique, pulsé pour augmenter le contact entre phases ;
- Augmenter les surfaces d'échange de transfert en diminuant la taille caractéristique de l'écoulement (miniaturisation, microréacteurs...);
- Inversion des sens de l'écoulement des fluides pour réaction-génération dans le même équipement ;
- Fonctionnement dans des conditions extrêmes de températures et de pressions ;
- Injection étagée d'un réactif tout au long d'un réacteur pour augmenter la sélectivité dans le cas de réactions parallèles en série ;
- Supprimer les réactions parasites en contrôlant mieux les transferts et les conditions d'écoulement. Ceci permet une intensification sélective des processus physiques et chimiques et l'obtention des produits de très grande pureté.
- Nouvelles voies de synthèses pour produire moins d'effluents non valorisables en jouant sur le solvant.

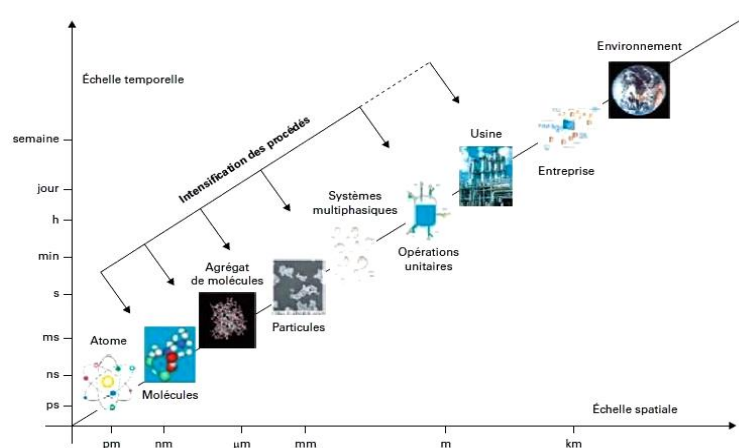


Figure I.3 : Échelle d'intérêt de l'intensification des procédés

Un des leviers d'action de l'intensification est de réaliser un diagnostic précis de sorte à identifier quelles sont les étapes limitantes. Selon le résultat de ce diagnostic, les stratégies

d'intensification peuvent être différentes, faisant appel à des outils multi-échelles, d'ordre soit technologique soit méthodologique. D'une manière générale, les limitations sont soit d'ordre chimique (cinétique) ou physique (thermodynamique, transferts, apport d'énergie). Un changement de procédé incluant une technologie intensifiée permet d'accéder à de nouvelles conditions opératoires optimisées en surmontant les étapes limitantes : il s'agit d'adapter la technologie aux procédés et non pas l'inverse.

6. Les étapes limitantes

6.1 Limitation thermodynamique

La première classe de limitation thermodynamique apparaît dans les réactions chimiques équilibrées. Pour déplacer les équilibres réactionnels, on procède souvent à des excès stœchiométriques qui induisent plusieurs problèmes dans les équipements conventionnels. Cela conduit à des accélérations réactionnelles ainsi qu'à des augmentations adiabatiques de températures qui peuvent être difficiles à gérer si les capacités de refroidissements sont insuffisantes. Par ailleurs, l'excès des réactifs nécessite la séparation des produits en aval et le recyclage pouvant conduire à des équipements de séparation importants et coûteux en investissement et en fonctionnement (énergie de séparation et de recyclage). Les équipements multifonctionnels dans lesquels on réalise à la fois la réaction et la séparation présentent l'avantage d'une diminution importante du coût d'équipement.

La seconde classe de limitation thermodynamique est liée à la solubilité des réactifs et des produits qui peut induire une diminution des vitesses de réaction ou de sélectivité ou de l'efficacité de séparation. Pour remédier au problème, il est souvent recommandé d'utiliser des solvants alternatifs tels que les liquides ioniques et des fluides supercritiques en raison de leur pouvoir solvant important.

6.2 Limitation cinétique

Il existe un certain nombre de systèmes réactionnels dont la cinétique est relativement lente. Les temps de séjour importants ne sont pas compatibles avec les réacteurs intensifiés. De manière classique, on peut augmenter la vitesse de ces réactions en augmentant la température et la pressions et même les concentrations. Cependant, ces modes d'activation sont soit difficiles à maîtriser dans les réacteurs conventionnels en raison des vitesses de chauffe et de refroidissement, soit le coût des équipements devient excessif (haute pression).

6.3 Limitation d'apport d'énergie

Un autre mode d'intensification vise à apporter de l'énergie au système de manière non conventionnelle (micro-onde, ultrason, énergie solaire, énergie magnétique, biomasse... etc.).

6.4 Limitation des transferts

Les transferts de chaleur et de masse qui sont souvent limitants dans les procédés conventionnels peuvent être améliorés grâce aux technologies intensifiées (intensification des réacteurs, intensification des échangeurs ; utilisation des appareils multifonctionnels). Deux leviers d'action principaux sont utilisés. Il s'agit d'une part de promouvoir la turbulence et d'autre part d'augmenter le rapport surface/volume. Le premier mécanisme repose sur la présence d'obstacles dans l'équipement (mélangeurs, garnissage) ou de surface microstructurées. Les réacteurs échangeurs compacts sont une classe de réacteurs intensifiés développés spécifiquement à cet effet.

7. Classification des moyens d'intensifications

Les moyens de l'intensification des procédés laissent la place à de nombreuses applications. Stankiewicz et Moulin (2002) les classent selon deux axes reposant sur une approche technologique et une approche physico-chimique.

7.1 Les équipements (hardware) : il s'agit d'innover en matière d'appareils et de technologies. Ceci consiste en des équipements à la fois capables de gérer rapidement les échanges de chaleur, de mélanger les réactifs et/séparer les produits dans des temps très courts et avec grande efficacité, supporter des conditions de températures et des pressions élevées et fonctionner en continu avec des débits rapides. Ces équipements peuvent être divisés en deux catégories :

a-Réacteurs : réacteurs à disque tournant, réacteurs à mélangeurs statiques, microréacteurs...etc.

b. Equipement pour milieux non réactifs : mélangeurs statiques, échangeurs de chaleur compacts, lits garnis rotatifs, adsorbants centrifuge... etc.

7.2 Les méthodes : elles représentent un champ d'études beaucoup plus vaste. Les méthodes utilisées pour l'intensification des procédés consistent à revoir les procédés chimiques classiques et à détourner les appareils de leur fonction d'origine tout en adoptant une approche compatible avec la chimie verte. Ceci peut se résumer en :

a- Appareils multifonctionnels : Réacteurs-échangeurs, séparations réactives, broyage réactif, extrusion réactive... etc.

b- Appareils hybrides : distillation membranaire, absorption membranaire, distillation extractive... etc.

c Activation énergétique : intégration de l'énergie centrifugation, activation par les ultrasons, micro-onde, énergie solaire, champ électrique... etc.

d. Autres méthodes : Les fluides supercritiques, liquides ioniques, mode opératoire cyclique, régime transitoire, flux inversés... etc.

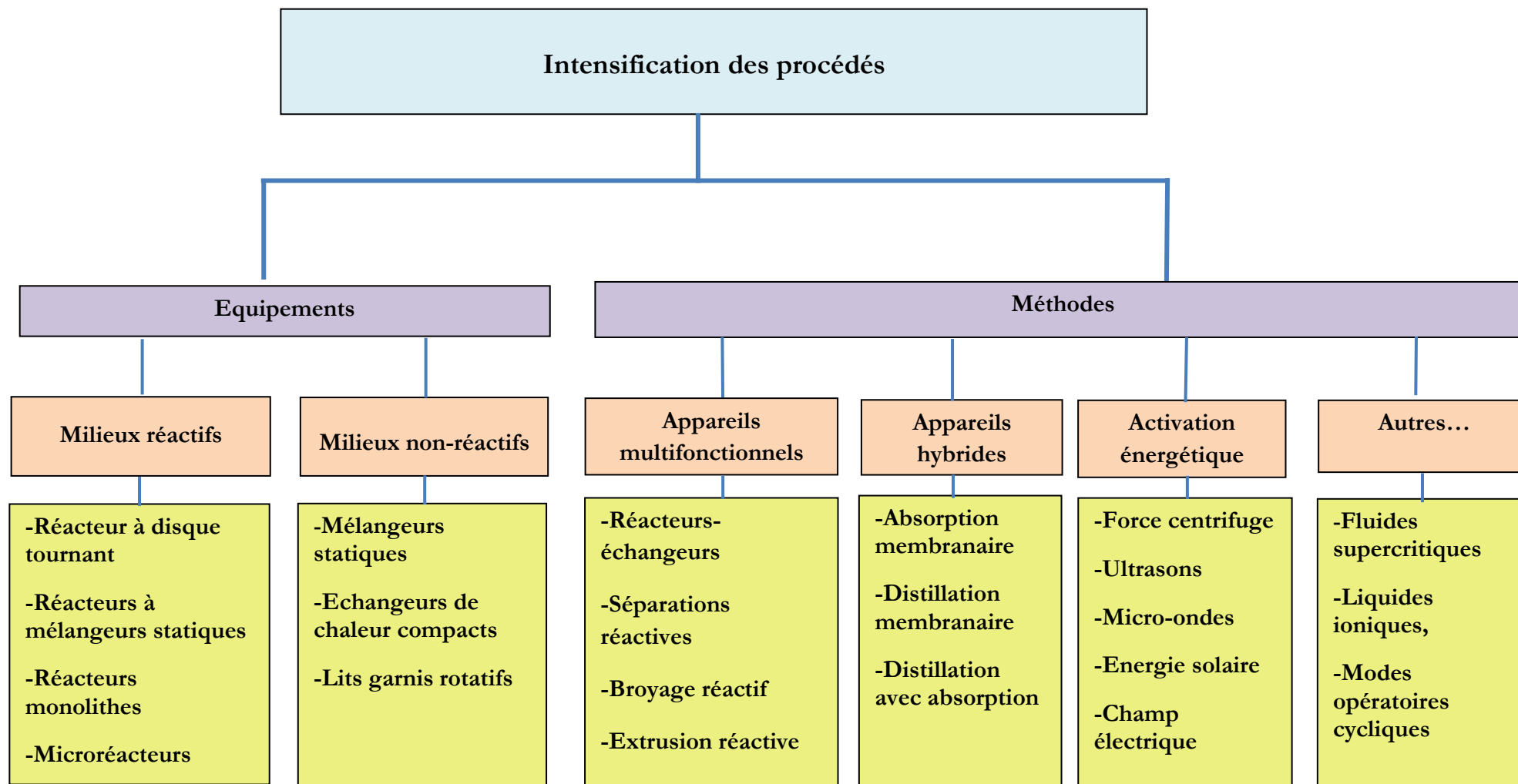


Figure I.4 : Schéma illustratif de la classification des moyens d'intensification des procédés selon Stankiewicz et Moulin (2002)

Chapitre II :

Equipements de l'intensification des procédés

Introduction

Des équipements sont développés au fur et à mesure des avancées technologiques et de la recherche dans le domaine de l'intensification des procédés. Ces équipements sont différenciés selon qu'ils soient capables de mettre en œuvre une réaction chimique ou pas. Ils doivent être en mesure de :

- Gérer rapidement les échanges de chaleur ;
- Mélanger les réactifs et/ou les produits dans des temps très courts et avec une grande efficacité ;
- Supporter des conditions de température et de pression élevées ;
- Fonctionner en continu avec des débits rapides pour compenser la perte de volume réactionnel ;
- Accroître la sécurité des opérateurs ;
- Occuper moins d'espaces avec une conception de dispositifs compacts (miniaturisation).

Pour la conception de ces technologies intensifiées dans le cas des réacteurs, quatre importants paramètres sont traditionnellement à considérer :

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

II.1 Intensification des réacteurs

II.1.1 Limites des procédés batch

Le réacteur batch, le plus ancien qui existe, permet de répondre à des exigences de polyvalence et de flexibilité nécessaires lorsqu'il s'agit de mettre en œuvre plusieurs réactions afin de répondre aux besoins fluctuants du marché. Il présente toutefois des performances très limitées en termes de transfert thermique, de mélange et de sécurité. Dans ce type de réacteur, il faut généralement utiliser de grandes quantités de solvants afin de limiter la concentration des réactifs et de maîtriser ainsi le dégagement de chaleur résultant dans le milieu réactionnel.

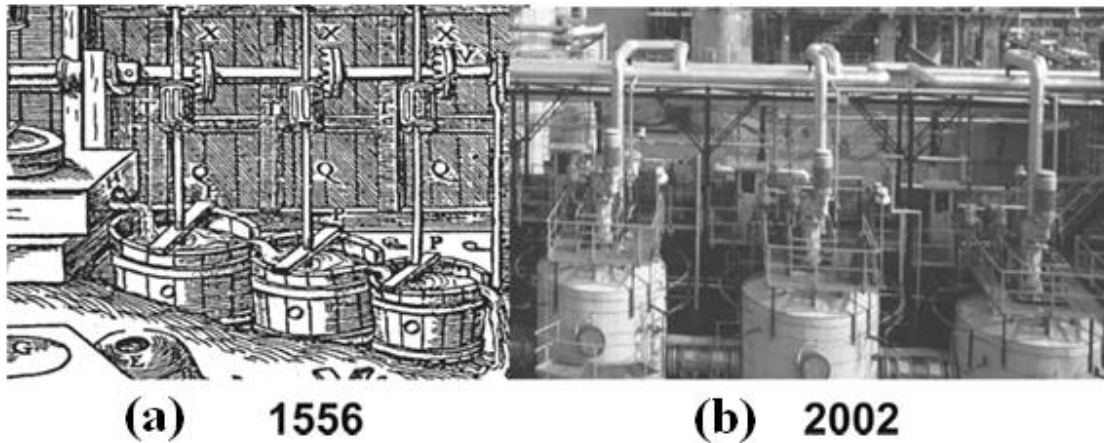


Figure II.1 : Après quatre siècles, le procédé batch n'a pas fondamentalement changé

Lorsqu'il s'agit de passer d'une réaction à une autre dans le même appareil, il est évident que les systèmes de contrôle et de maintenance ne sont pas forcément adaptés aux deux types de réactions ; il s'en suit une grande prise de risque au niveau de la sécurité du procédé. De plus, le temps consacré à la réaction dans un réacteur batch ne représente qu'environ 1/8^{ème} de la durée du cycle complet. Le reste du cycle est consacré à des opérations comme le remplissage de la cuve, le soutirage des produits, le nettoyage et la maintenance.

Le constat en matière de performance des procédés batch actuellement utilisés dans l'industrie chimique est le suivant : la plupart des procédés sont ralentis à cause de leur limite en matière de transfert thermique. Les réactions se font alors dans des conditions non favorables à la bonne productivité :

- dilution des réactifs dans les quantités importantes de solvant ;
- opérations à basses températures, coulée des réactifs dans les réacteurs opérant en semi-batch.

De plus, l'efficacité de mélange n'est pas toujours idéale. On est souvent confronté à des problèmes de zones mortes. Les réacteurs batch offrent aussi des taux de dissipation d'énergie peu homogènes : dans le cas de combinaison simultanée de réactions à cinétiques très contrastées (instantanée, rapide, ou lente), on peut avoir localement des compétitions entre cinétique de mélange et cinétique chimique qui peuvent conduire à des hétérogénéités soit de sélectivité soit de qualité de produits. On peut ainsi former des produits secondaires indésirables, qui posent problème pour être séparés ultérieurement du mélange réactionnel.

La concentration des réactifs dans des régions du réacteur peut donner lieu à de grandes élévations de température et par conséquent à des emballements thermiques.

Une alternative pourrait consister à mettre en œuvre des réactions dans des réacteurs semi-batch. En effet, l'optimisation de la coulée permet de limiter l'accumulation des réactifs et de mieux contrôler l'évolution du réacteur en cas de dérive. Le réacteur semi-batch n'apparaît tout de même pas comme une solution idéale puisque les capacités de transfert thermique et de mélange restent identiques à celles du réacteur batch et l'étape limitante en termes de productivité devient alors le temps de coulée. D'autre part, en termes de sécurité, une mauvaise manipulation des opérateurs (débits d'ajout, mauvais ajout) peut conduire à des situations aussi dramatiques que dans le réacteur batch.

L'intensification des procédés implique souvent un passage d'un procédé discontinu vers un procédé continu. Généralement, une diminution de la taille de l'équipement est recherchée. Un réacteur batch occupe beaucoup d'espace et les étapes de remplissage, vidange, chauffage, refroidissement, nettoyage nécessitant une durée importante pendant laquelle il n'y a pas de production. De plus, un réacteur continu est plus efficace grâce à un changement d'échelle qui diminue les temps caractéristiques de mélange et de transfert. Une intensification est plus facilement réalisable dans ce cas avec un meilleur contrôle des conditions expérimentales et une phase d'extrapolation facilitée.

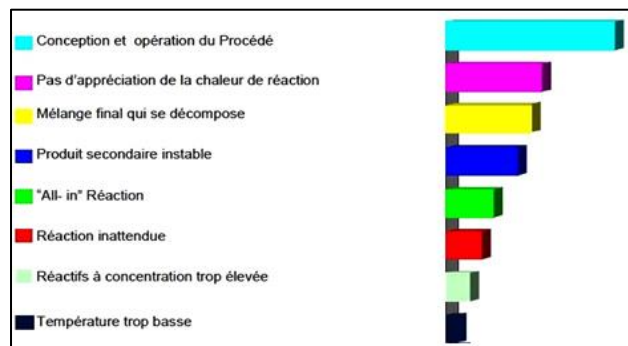
En général, les procédés continus permettent de meilleures qualités de produits en offrant des conditions expérimentales mieux contrôlées mais aussi d'avoir un procédé plus sûr avec un volume réduit de milieu réactionnel et une meilleure opérabilité du procédé. L'équipement étant plus petit, on peut espérer une diminution du coût d'investissement même si cela n'est pas pertinent dans tous les cas et une diminution des coûts d'opération avec l'automatisation du procédé.

Cependant, les procédés discontinus restent une référence en particulier pour les petits volumes de production à l'instar de l'industrie de la chimie fine et de spécialité. La flexibilité du réacteur batch est un atout majeur dans les ateliers multiproduits et encore plus pour les produits à haute valeur ajoutée où le coût du procédé n'est pas central. Par exemple, dans les procédés pharmaceutiques, le suivi de qualité est formalisé autour de chaque lot et un passage au continu serait plus compliqué à mettre en place.

Tableau II.1 : Principales caractéristiques et avantages des réacteurs continus et discontinus

Procédés discontinus	Procédés continus
Flexibilité	Meilleur contrôle, opérabilité
Petits volumes	Meilleure qualité
Produits à haute valeur ajoutée	Diminution du risque chimique
Processus de qualité (pharmaceutique)	Diminution des coûts d'investissement
	Diminution des coûts d'opération

Si on détaille les causes des accidents ayant conduit par exemple à un emballement thermique (figure II.2) on trouve que la grande majorité est due à la mauvaise conception. Dans ce contexte, où les enjeux de productivité et de sécurité deviennent cruciaux, le passage du batch au continu, même pour de faibles tonnages, devient d'actualité. On parle de plus en plus de productions continues par lots dans des appareils plus compacts et parfaitement instrumentés.

**Figure II.2:** Causes d'accidents ayant conduit à un emballement thermique

II.1.2 Pourquoi un réacteur continu compact ?



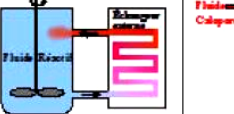
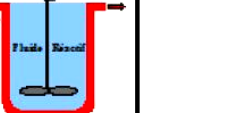
Si nous comparons les performances thermiques des différents types classiques de réacteurs (Tableau II.2) nous constatons que le réacteur batch n'offre pas beaucoup de possibilités en matière d'échange thermique et que l'échangeur-réacteur compact peut être considérablement plus performant que le réacteur discontinu en termes de coefficient d'intensification défini par :

$$I = \frac{U \cdot S}{V}$$

Avec U , le coefficient global d'échange thermique en $\frac{W}{m^2 \cdot ^\circ C}$, la S , la surface en m^2 d'échange et le V , le volume réactionnel en m^3).

La surface d'échange est aussi beaucoup plus importante dans un réacteur-échangeur compact par rapport à un réacteur batch avec une double enveloppe ou encore un échangeur externe.

Tableau II.2 : Performances thermiques de différents réacteurs

Procédé	Echangeur-réacteur compact continu ^a	Echangeur-réacteur tubulaire continu ^b	Echangeur-réacteur discontinu avec échangeur externe ^b	Echangeur-réacteur discontinu avec double enveloppe ^b
Schéma de principe				
S/V ($m^2 \cdot m^{-3}$)	800	400	10	2.5
h ($W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$)	5000	500	1000	400
t_s (maximum)	Quelques minutes	Quelques minutes	Quelques heures	Quelques heures
hS/V ($kW \cdot m^{-3} \cdot K^{-1}$)	4000	200	10	1

II.2 Exemples de réacteurs intensifiés

II.2.1 Réacteur à disque tournant (SDR)

Le réacteur à disque tournant ou le SDR (Spining Disc Reactor) est composé d'une plaque rotative, logée dans une chambre fermée ; la plaque est horizontale ayant un diamètre qui peut varier de 0,06 à 1m de diamètre et mise en rotation par un moteur dont la vitesse de rotation varie de 100 à 6000 tr/min. Cette plaque est refroidie ou chauffée par un fluide circulant en son sein comme le montre la figure (II.3). Cette technologie utilise la force centrifuge pour produire des films minces à la surface du disque (de 100 à 200 micromètres) afin d'intensifier les transferts favorisés par les ondulations générées au sein du fluide par la force centrifuge. Le film liquide à la surface du disque présente aussi un très grand ratio surface/volume, ce qui est un paramètre primordial en intensification.

Les réactifs sont introduits au centre et se répartissent radialement sur toute la surface du disque en rotation, ils traversent rapidement cette zone en formant un film mince (la réaction se déroule durant cette étape) et les produits sont récupérés dans les collecteurs situés sur les côtés du dispositif.

Par conséquent, il est possible d'atteindre des coefficients de transfert de chaleur très élevés, 5 à 10 fois plus grands que les refroidisseurs et les réchauffeurs conventionnels, et de très bons coefficients de transfert massique aussi bien pour des réactions en phase homogène liquide qu'en phase hétérogène gaz/liquide ou liquide/solide.

La température au sein du SDR est parfaitement contrôlée. Le procédé est donc plus sûr et permet de travailler à des températures importantes, compensant ainsi le fait que les temps de séjour soient courts. L'écoulement est très proche du type piston et il est possible de revêtir le disque de catalyseur. La technologie du SDR permet de mettre en œuvre une large gamme de réactions telles que des synthèses organiques rapides suivies de précipitations, des polymérisations ou la production de nano et microparticules. Les débits de production sont comparables à ceux requis dans les domaines de la chimie fine ou de la pharmacie.

Cependant, le principe du SDR repose sur un disque en rotation dont le diamètre est d'autant plus grand que le temps de séjour requis est long. Or, pour des raisons de sécurité, les industriels sont encore réticents quant à l'utilisation d'équipements rotatifs.

Ces différentes caractéristiques font du réacteur SDR un bon candidat pour les réactions fortement exothermiques et pour les réactions limitées par le transfert de matière. Les disques contiennent de très petites quantités de réactifs avec des temps de séjour de l'ordre de seconde éliminant ainsi tout risque d'emballement thermique. Les produits peuvent aussi être refroidis lors de leur descente le long des parois de la chambre où les disques sont scellés.

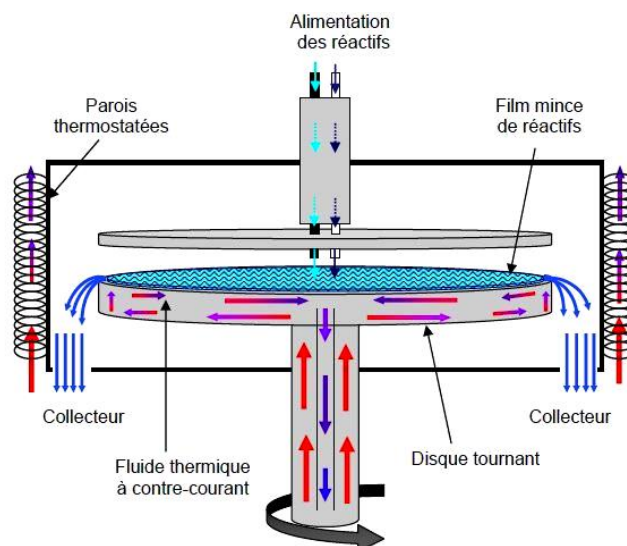


Figure II.3 : Schéma du principe du réacteur à disque tournant



Figure II.4 : Exemple d'un réacteur SDR

Les principales variables opératoires du SDR sont le temps de séjour, le débit d'alimentation, la vitesse de rotation et l'épaisseur du film qui joue un rôle important dans la conception du procédé. Le tableau (II.3) liste quelques ordres de grandeurs de ces différentes variables.

Tableau II .3 : Exemples des temps de séjour et épaisseur du film dans un SDR pour différentes conditions opératoires

Débit volumique (mL.s ⁻¹)	Viscosité (Pa.s)	Vitesse de rotation (tr/min)	Temps de séjour moyen (s)	Epaisseur du film (μm)
1	0,001	200	1,5	60
10	0,001	200	3,1	125
1	0,001	7000	0,14	5
10	0,001	7000	0,02	10
1	1,0	200	14	590
10	1,0	200	3	1275
1	1,0	7000	1,4	55
10	1,0	7000	0,3	120

La surface du disque peut-être lisse ou striée par des canaux gravés afin d'accroître les turbulences au sein du film (cf. Figure II.5). Les distributions de temps de séjour dans des SDR à surfaces striées semblent être plus proches de celles d'un écoulement piston que celles des surfaces lisses. En effet, la présence de canaux induit des vortex dans le film qui vont avoir tendance à améliorer le mélange transversal et à homogénéiser plus rapidement les gradients de vitesse.

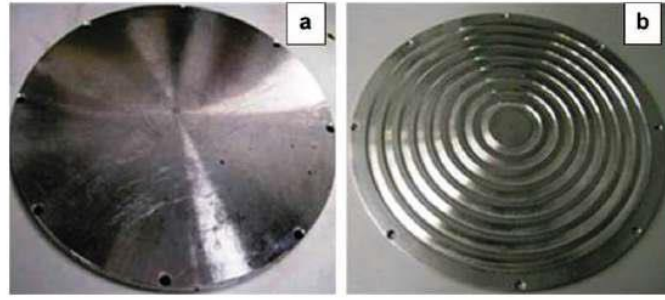


Figure II.5 : Type de surface du SDR : (a) : lisse, (b) : striée

Exemples de quelques réactions réalisées avec un SDR

- Réactions de polymérisation : polymérisation du n-butyl acrylate par photo-initiation ;
- Réactions dans des milieux gaz-liquides : sulfonation d'oléfines, d'alkyl benzènes ou d'alcool primaire par du SO_3 ;
- Réaction dans des milieux gaz-liquides : synthèse du 1-oxaspiro (2,5)-carbonitrile (réaction de Darzen) ;
- Réaction de dépollution : ozonolyse, dégradation photo catalytique ;
- Réaction de chimie fine : réarrangement catalytique de l'oxyde de pin ;
- Précipitation du sulfate de barium ;
- Cristallisation du sel de mesylate.

II.2.2 Réacteur à baffles oscillantes (OBR)

Le réacteur à baffles oscillantes (Oscillatory Baffled Reactor) (figure II.6) se compose d'une colonne ou d'un tube contenant des chicanes périodiquement espacées, disposées d'une façon transversale au flux principal permettant ainsi de perturber la couche limite au niveau de la paroi du tube. Un mouvement oscillatoire est imposé à l'écoulement provoquant des oscillations dans le milieu réactionnel, lesquelles améliorent le mélange par la formation de vortex. De ce fait, le réacteur se comporte comme de nombreux réservoirs en série bien mélangés. Le mélange dans l'OBR est complètement différent de celui généré dans un réacteur agité traditionnel. Un mélange pulsé est beaucoup plus uniforme et l'intensité du mélange radial est semblable à celle du mélange axial contrôlé par l'ouverture des chicanes et leur espacement. Ainsi, avec l'OBR est possible d'obtenir d'écoulement piston (plug flow).

L'OBR permet de remplacer la fabrication par lots du procédé batch existant par une fabrication en continu tout en maintenant un niveau de production similaire. Il permet l'élimination des temps d'immobilisation et le travail avec un réacteur plus compact réduisant

ainsi les dépenses énergétiques et l'espace utilisé, augmentant par la même occasion la sécurité du procédé et minimisant l'impact sur l'environnement.

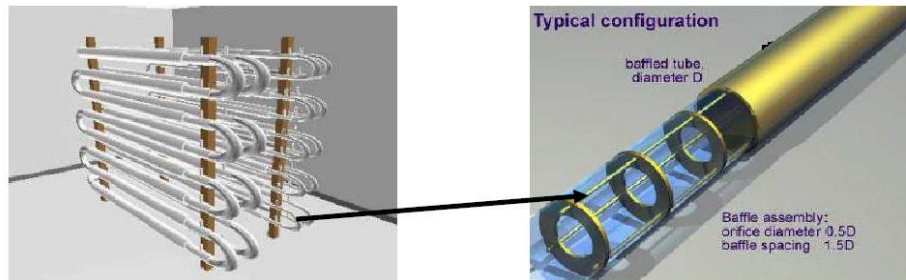


Figure II. 6 : Schéma d'un réacteur OBR

Tableau II.5: Exemple comparatif des caractéristiques du procédé OBR et du procédé batch

	Production Batch	Production avec un OBR
Volume du réacteur (l)	1600	270
Surface utilisée (m ²)	1200	60
Rendement (%)	83	83
Pureté du produit (%)	99,5	99,5
Production kg/jour	180	150

Exemples de quelques applications d'un réacteur OBR

Parmi les applications spécifiques d'un réacteur OBR on peut citer :

- Saponification ;
- Production de biodiesel (une réaction d'estérification) ;
- Traitement des eaux usées ;
- Réactions liquide-liquide ;
- Réaction liquide-gaz (par exemple bioréactions) ;
- Réaction liquide-solide (catalyse hétérogène) ;
- Extraction réactive.

II.2.3 Mélangeurs statiques

Un mélangeur statique est composé d'un ensemble d'éléments immobiles placés bout à bout dans un tube. Chaque élément a une structure géométrique rigide particulière qui divise le flux et le recombine (figure II.7). Ils sont conçus pour effectuer un mélange parfait. En général, le contact entre les fluides, a lieu grâce au mouvement radial engendré dans les mélangeurs. Les fluides sont mis en circulation à l'aide d'une pompe dont les caractéristiques sont fonction de la perte de charge dans le mélangeur statique et des débits désirés. Ils sont généralement utilisés pour intensifier les processus physiques et chimiques dans les liquides, en particulier la dissolution des gaz et des solides.

Les mélangeurs statiques existent sous différentes formes géométriques (figure II.7). Ils sont constitués d'une série de mélangeurs fixés autour d'un arbre et qui utilisent l'énergie de l'écoulement pour créer un mélange et une homogénéité entre deux ou plusieurs fluides et éviter toute décantation. Le but principal de ce type d'appareil est de mélanger le mieux possible avec le minimum de perte de charge et dans toutes les configurations possibles : faible ou grande viscosité, matériaux fibreux ou non et un besoin de mélange instantané. Les avantages de cet appareil sont :

- faible volume de rétention ;
- faible consommation énergétique (faibles pertes de charge) ;
- temps de séjour homogène (peu de zones mortes et de rétro-mélange).



Figure II.7 : Quelques exemples de mélangeurs statiques hélicoïdaux insérés dans des tubes transparents

La qualité du mélange quant à elle dépend de plusieurs points. Le premier concerne le type d'écoulement, le résultat n'est pas le même si on se trouve en régime laminaire ou en régime turbulent. Le deuxième concerne le rapport entre les débits des différents constituants à mélanger puisque plus ce rapport est grand, plus le mélange est difficile. Le dernier point concerne le nombre d'espèces à mélanger.

Les mélangeurs statiques sont utilisés dans plusieurs types de réactions, surtout pour les systèmes gaz-liquides, où la présence de contaminants à la surface réduit notablement les transferts de matière dans la phase liquide ainsi que la vitesse de coalescence de bulles.

II.3 Intensification des échangeurs

Tout échangeur de chaleur a pour fonction de transférer l'enthalpie contenue dans le fluide vers un autre fluide sous l'effet d'un écart de température. La surface d'échange à prévoir et donc le coût de l'échangeur de chaleur, dépend directement de cet écart de température et du coefficient d'échange thermique. L'intensification des échanges de chaleur contribue directement à réduire la surface d'échange à installer et, potentiellement, le coût de l'échangeur si la technique mise en œuvre n'induit pas un surcoût supérieur au gain sur la surface. Néanmoins, dans certains cas, le critère de coût peut être secondaire, comparé à d'autres avantages tels que la compacité de l'échangeur ou, par exemple, en repoussant le flux thermique critique à partir duquel la température de paroi devient trop importante.

L'intensification concerne tous les types d'échangeurs : échangeurs en simple phase, en double phase (évaporation et condensation) et échangeurs multifonctionnels combinant le transfert de chaleur avec le transfert de masse ou une réaction chimique.

La relation bien connue, qui relie le flux ou la puissance thermique échangée et l'écart de température moyenne logarithmique moyenne (ΔT_m) est donnée par :

$$\Phi = US \Delta T_m$$

Avec U ($\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$) coefficient global d'échange de chaleur et S (m^2) la surface d'échange de référence.

L'industrie utilise des techniques d'intensification qui permettent d'augmenter le terme US de façon significative. Ainsi, pour une puissance thermique constante, l'augmentation de U permet :

- de réduire la surface d'échange S , une réduction substantielle de la matière constituant la structure d'échange et du coût de l'appareil étant généralement obtenue ;

- de réduire l'écart de température ;
- d'accroître l'efficacité de l'appareil, ce qui implique la diminution des coûts de fonctionnement.

Les techniques d'intensification sont spécifiques à un type particulier d'appareil : ainsi, il peut être avantageux d'utiliser des tubes revêtus d'une fine couche poreuse pour un évaporateur. Ces tubes n'ont, par contre, aucun intérêt pour les échangeurs en simple phase. L'amélioration (par rapport à une paroi lisse) est très fortement dépendante du mode d'échange. On distingue ainsi, lors de la présentation des techniques d'intensification, les trois modes principaux d'échange dans les échangeurs de chaleur industriels :

- échange monophasique en régime laminaire ou turbulent ;
- échange avec condensation d'une vapeur ;
- échange avec évaporation d'une phase liquide.

Les différentes techniques d'intensification effectivement utilisées peuvent être classées en deux catégories, à savoir, les techniques passives qui consistent à apporter des modifications au niveau de la surface échange ou des modifications des propriétés des fluides et les techniques actives qui consistent à apporter de l'énergie du milieu extérieur.

II.3.1 Les techniques d'intensification passives

- La modification de la nature de la surface des parois d'échange par des revêtements, ou dépôts de couche mince continue ou non. Par exemple, une amélioration significative de la condensation de vapeur d'eau est réalisée grâce au dépôt d'une couche continue hydrophobe sur la paroi qui favorise une condensation en gouttes. La modification de la nature de la surface concerne la condensation et l'évaporation, mais n'a pas d'application en écoulement en simple phase.
- La modification de l'état de surface des parois d'échange (porosité ou rugosité) : la rugosité, uniforme, du type grain de sable, ou non uniforme, est un promoteur efficace de turbulence et permet un transfert accru de chaleur à proximité de la paroi dans les différents modes de transfert de chaleur.
- L'extension de surface avec l'utilisation d'ailettes lisses, ondulées, solution retenue depuis de nombreuses années, pour les échangeurs travaillant avec des fluides médiocres caloporteurs (par exemple, l'air).

- La mise en place de dispositifs créant un écoulement rotatif ou secondaire. Différentes géométries d'inserts dans des tubes sont susceptibles de transformer un écoulement axial en un écoulement rotatif ou de générer des écoulements secondaires.
- La mise en place de dispositifs favorisant le mélange des filets fluides s'écoulant dans le cœur de l'écoulement et à proximité de la paroi. Ces inserts sont particulièrement utilisés avec les écoulements laminaires en simple phase.
- La modification de la géométrie de la paroi d'échange avec des ondulations ou des rainures pour produire un effet capillaire par drainage de la phase liquide du fait des forces capillaires qui s'y exercent. Ces surfaces sont utilisées avec des écoulements en double phase.
- La cavitation hydrodynamique est une autre technique passive d'intensification des transferts de chaleur. Elle consiste à induire une chute locale de la pression statique sous une valeur critique. Cette situation peut apparaître lorsque la section de passage d'un écoulement est subitement réduite.
- La modification des propriétés du fluide par la mise en suspension des nanoparticules dans le fluide. Dans ce cas, on parle de nanofluides. Cette technique produit des effets positifs sur quelques propriétés physiques telles que la conductivité thermique et la chaleur spécifique comme elle favorise aussi la turbulence.

II.3.1 Les techniques d'intensification actives

a. Techniques actives sans déformation de la paroi

- L'utilisation des forces électrohydrodynamiques est une technique active d'intensification des transferts de chaleur sans déformation de paroi. Les forces électrohydrodynamiques conduisent à mettre en œuvre des mécanismes physiques tels que la mise en mouvement du fluide et la perturbation d'une interface liquide/vapeur. Ces phénomènes induisent une intensification des transferts de chaleur.
- Un autre type de techniques actives d'intensification des transferts de chaleur consiste à impacter une surface d'échange avec un fluide à haute vitesse (jet) ou avec des gouttes de liquide (spray). Les jets perturbent la couche limite et intensifient la turbulence à proximité de la paroi d'échange, ce qui conduit à un accroissement du nombre de Nusselt. Dans le cas des jets, le coefficient de transfert de chaleur est augmenté par la convection, l'évaporation et l'ébullition.

b. Techniques actives avec déformation d'une paroi

Les trois principales techniques actives d'intensification des transferts de chaleur dont au moins une des parois est déformée dynamiquement sont les suivantes :

- **Ondes acoustiques** : il s'agit notamment de la technique d'activation par l'utilisation des ultrasons. L'intensification thermique par les ultrasons est liée au phénomène de la cavité (voir le chapitre IV).
- **Jet synthétique** : il est formé quand un fluide est alternativement aspiré puis expulsé d'une petite cavité. Le fluide passe de la cavité vers la zone à refroidir (et inversement) par un micro-orifice. L'écoulement au travers du micro-orifice est imposé par le déplacement périodique d'une membrane formant la paroi de la cavité. Cette technologie est très intéressante puisqu'aucune source externe de fluide n'est nécessaire (le flux de masse net est nul). Elle est, par ailleurs, bien adaptée à la micro-électronique puisqu'elle est cohérente avec les objectifs de compacité.
- **Déformation dynamique d'un solide à de fortes amplitudes** : il est possible d'atteindre de forts coefficients de transfert grâce à des déformations dynamiques de fortes amplitudes d'un solide au sein d'un système de refroidissement. Un des moyens de déformation envisageable est l'utilisation d'actionneurs piézoélectriques. Ces derniers utilisent le plus souvent la résonance mécanique d'une structure pour générer de fortes amplitudes de déformation. Une application largement utilisée est la déformation d'une lame flexible constituant une "ailette piézoélectrique". De telles ailettes piézoélectriques peuvent être miniatures, ce qui est cohérent avec l'objectif de compacité des échangeurs de chaleur.

II.4 Les microréacteurs et les micromélangeurs

Même si au cours des trois dernières décennies le développement de composants miniaturisés a subi un important essor dans les domaines de l'optique, de l'électronique ou de la mécanique, la miniaturisation dans le domaine des procédés chimiques n'est quant à elle pas encore une procédure habituelle du génie des procédés. En effet, la démarche naturelle dans l'étude de la conception de procédés consiste à partir de mécanismes de réaction à petite échelle (paillasse de laboratoire), puis réaliser une extrapolation en passant par l'échelle pilote pour enfin mettre en place une installation industrielle de grande capacité. Par la miniaturisation des procédés, les enjeux sont nombreux et les spécificités des microréacteurs permettent d'ouvrir de nouvelles perspectives en termes de propreté et de la qualité des produits, de sécurité industrielle, d'efficacité et de développement durable. Par la

miniaturisation des procédés, l'idée n'est plus de passer par une approche *scale-up* (extrapolation) pour extrapoler le procédé mais par une approche de *numbring-up* en parallélisant ces micro-technologies.

II.4.1 Définition et caractéristiques d'un microréacteur

Un microréacteur est un système fabriqué par des techniques de microfabrication, car ses dimensions caractéristiques le nécessitent. On fait référence en général, à des largeurs de diamètres allant de 1 à 1000 μm . Les nombreuses micro-technologies disponibles aujourd'hui autorisent des géométries variées et complexes. La fabrication des unités est souvent encore réalisée de façon quasi artisanale, ce qui permet d'adapter exactement la géométrie à l'opération et non l'inverse, ce qui est souvent le cas dans les procédés classiques à macro-échelle. Les longueurs des appareils sont très variables et sont conditionnées par le calcul du temps de séjour qui est nécessaire pour mener à bien l'opération. Il faut alors vérifier quel est le phénomène limitant qui conditionne le dimensionnement : mélange, transfert thermique, cinétiques chimiques.

II.4.2 Avantages des microréacteurs

- La première caractéristique qui présente un intérêt, essentiellement en termes de sécurité, c'est le très faible volume de produit manipulé, le fonctionnement en continu autorisant néanmoins des capacités de traitements honorables. Ce mode de travail permet, par exemple, d'envisager la production à la demande et sur place, de substances intermédiaires présentant un danger potentiel lors de leur stockage ou de leur transport. Fabriqués pour être à leur tour transformés, il est envisageable de localiser leur production sur le site et leur consommation.
- Les petites dimensions du réacteur sont également exploitées pour la maîtrise qu'elles offrent sur la manipulation physique des produits. Les tailles des canaux sont de l'ordre de grandeur que l'on peut souhaiter pour des inclusions, de type bulles ou gouttes. C'est ainsi que l'on fabrique des émulsions rigoureusement monodispersées, ou des polymères à surfaces contrôlées.
- Une propriété fondamentale du microréacteur est la valeur extrêmement élevée du rapport entre sa surface et son volume (le facteur de compacité). A titre d'exemple, des canaux de sections carrées de 100 μm ou 1 mm présentent, respectivement, un rapport surface/volume (facteur de compacité) de 40000 ou 4000 m^2/m^3 . Les phénomènes de

parois sont ainsi intensifiés ; en particulier, le transfert thermique est largement augmenté par rapport aux installations de taille classique, et le transfert de matière avec la paroi n'est plus négligeable. Cette propriété peut ainsi être utilisée pour des opérations de réaction catalytique par exemple, où la paroi constitue le support sur lequel le dépôt de catalyseur est réalisé.

- Les débits de fluide qui sont associés aux microréacteurs se situent dans une gamme allant de 0,1 *ml/h* à quelques *l/h* pour les canaux dont les dimensions se situent autour du millimètre. Ceci permet d'envisager des applications qui vont de la manipulation d'échantillons pour une analyse par exemple, jusqu'à de la production industrielle de faible tonnage. Ces débits sont associés à des vitesses d'écoulement lentes, voire très lentes, selon le diamètre hydraulique de l'appareil, ce qui entraîne un régime laminaire. Du fait de l'absence de turbulence dans l'écoulement, on est souvent amené à concevoir le réacteur de telle façon que la géométrie génère des perturbations qui suppléent la turbulence en promouvant le mélange.
- Les microréacteurs sont également utilisés pour les faibles temps caractéristiques qu'ils présentent. La manipulation de faibles quantités de fluide dans des géométries structurées permet un temps de mélange très court, malgré le caractère laminaire de l'écoulement. Dans ce cas, la dispersion axiale est limitée, et on peut donc piloter bien mieux qu'à macro-échelle le temps de contact entre les réactifs. Ceci permet, avec un contrôle d'excellente qualité de la température, d'augmenter la sélectivité de nombreuses réactions. Des améliorations du rendement sont également attendues, dans la mesure où le contrôle de la température, et la capacité d'évacuer de la chaleur, permettent de fonctionner dans des gammes opératoires que les règles de sécurité interdisent à macro-échelle.
- Afin d'atteindre des capacités importantes de traitement, la démarche consiste à paralléliser les unités (*numbring-up*). Cette méthode présente un avantage majeur : celui de passer directement de l'échelle des essais à l'échelle de la production, sans hypothèse lourde sur les facteurs d'extrapolation. Ceci permet d'une part, de limiter les risques intrinsèques à tout changement d'échelle (dégradation de qualité du produit, perte des performances énergétiques, mauvaises estimations des durées opératoires, dysfonctionnement hydrodynamique,...) et d'autre part, de réduire le temps qui sépare la mise au point du produit de sa phase de fabrication industrielle. Cet élément peut être

majeur lorsqu'il s'agit de mettre rapidement sur le marché un produit très sensible au contexte concurrentiel.

- Une alternative à la parallélisation consiste à intégrer des réacteurs microstructurés dans la chaîne classique du procédé à macro-échelle. Ils peuvent être conçus pour intégrer sans souci de raccordement dans la chaîne classique du procédé en autorisant des débits pouvant aller jusqu'à plusieurs tonnes par heure.

II.4.3. Exemples d'appareils miniaturisés

Parmi les différents types d'appareils miniaturisés, nous pouvons distinguer deux classes principales :

- Les mélangeurs et contacteurs ;
- Les réacteurs ou les réacteurs-échangeurs.

II.4.4.1 Les mélangeurs et contacteurs diphasiques

Les micromélangeurs et microcontacteurs 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 bien 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. Pour mélanger des fluides miscibles, la performance du micromélangeur est liée directement à la distance caractéristique entre les espèces, généralement déterminée par la géométrie du micromélangeur.

Dans le cas du mélange de fluides immiscibles, les dimensions caractéristiques du contacteur ont aussi un rôle très important. Couplées avec des conditions opératoires, elles contrôlent les caractéristiques physiques de la dispersion : le régime d'écoulement, la taille de la goutte ou de la bulle. De vastes possibilités existent et dépendent des technologies de fabrication retenues. A titre d'exemple, les modes de mise en contact des fluides les plus courants sont sur la figure (II.8).

a. Micromélangeurs en forme T et forme Y

Si les dimensions du microcanal sont suffisamment petites, le processus de mélange par diffusion peut être rapide, car la distance caractéristique du système est très faible.

Cependant, pour mélanger rapidement dans des microcanaux plus grands, le débit traversant doit être suffisamment élevé afin d'induire des effets instationnaires dans l'écoulement.

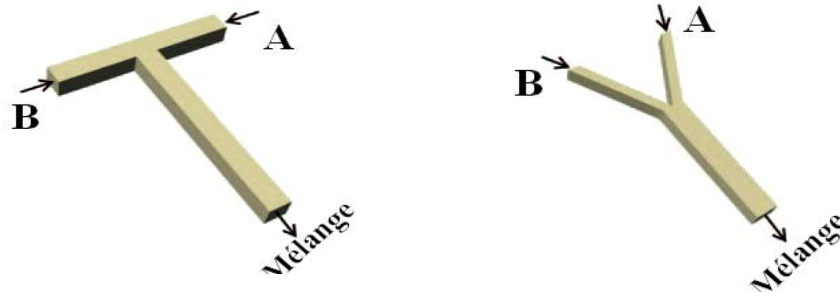


Figure II.8 : Micromélangeurs en forme de T et Y

b. Micromélangeur en mode multilamination

Il s'agit de l'introduction de multiples courants de deux composants, souvent de manière interdigitale (figure II.9). Le temps de mélange est donc dépendant de la largeur de chaque filament de fluide, déterminée par la dimension des microcanaux. Dans le cas où la largeur de chaque canal est relativement importante ($> 100 \mu\text{m}$), le mélange par diffusion moléculaire étant peu efficace, le temps de mélange peut être diminué en couplant la *multilamination* avec le mécanisme de *convergence hydrodynamique*.

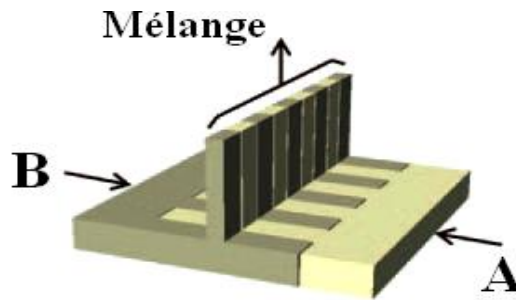


Figure II.9 : Micromélangeur en mode multilamination

c. Micromélangeur en mode convergence hydrodynamique

Par la diminution de la distance diffusionnelle, normale à la direction de l'écoulement en rétrécissant la largeur du microcanal de manière abrupte ou progressive par le mécanisme de convergence hydrodynamique, il permet de diminuer le temps de mélange (figure II.10).

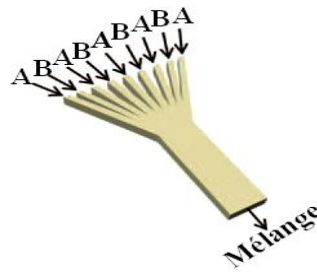


Figure II.10 : Micromélangeur en mode convergence hydrodynamique

d. Micromélangeur en mode division et recombinaisons des courants

Les fluides subissent des phases d'étirement, de découpage et de recombinaison, afin d'augmenter la surface de contact entre les lamelles de fluide et de diminuer leurs épaisseurs (figure II.11). Souvent, les écoulements générés avec ce mécanisme ont des caractéristiques chaotiques qui permettent un mélange rapide et efficace.

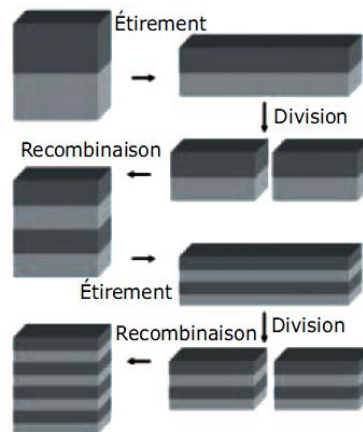


Figure II.11 : Micromélangeur en mode division et recombinaisons des courants

e. Micromélangeur en mode de création d'un écoulement chaotique

Les mécanismes de mélange chaotique se présentent 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 infinitésimales de fluides initialement très proches et d'augmenter ainsi l'interface entre les espèces. Il peut être généré par une géométrie tridimensionnelle et périodique

(figure II.12), ou lors d'une perturbation périodique dans le temps créée par une source externe (exemple l'injection périodique d'un courant normal à l'écoulement principal).

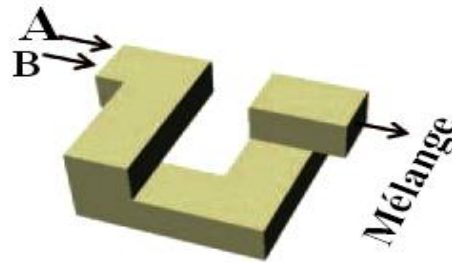


Figure II.12 : Elément d'une géométrie tridimensionnelle pour la création d'un écoulement chaotique

f. Micromélangeur à film ruisselant

Ce type de microréacteur est approprié pour des applications spécifiques gaz-liquide. Il est aussi appelé « la micro-colonne à bulles ». Il repose sur la création d'un film mince de liquide qui circule sous l'effet de la pesanteur dans de nombreux microcanaux parallélisés (jusqu'à 64). De cette manière, une aire interfaciale spécifique de l'ordre de $20000 \text{ m}^2/\text{m}^3$ entre le gaz et le liquide peut être atteinte.



Figure II.13 : Deux exemples de micromélangeurs pour applications gaz-liquide

L'appareil possède également un échangeur de chaleur intégré et présente la possibilité qu'un catalyseur soit déposé sur les parois des microcanaux. La micro-colonne à bulles permet de créer une dispersion gaz-liquide (principalement en régime à poches ou annulaire). Dans ces régimes d'écoulement le film liquide est très mince e qui favorise le transfert de matière gaz-liquide.

g. Microéchangeur microréacteurs-échangeurs

Il s'agit des *micro/milli* échangeurs de chaleur. Ils sont commercialisés depuis une vingtaine d'années. Les premiers échangeurs de chaleur à plaques microstructurées ont été caractérisés principalement par une compacité d'un cinquième d'un échangeur conventionnel avec des performances thermique et hydraulique équivalentes. En effet, la diminution des dimensions des canaux amène une augmentation importante du rapport d'intensification (surface/volume) permettant ainsi l'intensification des transferts.

L'essor de la technologie des microréacteurs depuis les années 1990 a vu le développement des réacteurs-échangeurs par plusieurs équipements (exemples : *Heatric, Alfa-Laval, Velocys, Corning, Boostec...*), couplant les opérations de mélange, de réaction et de transfert de chaleur. Ce format de réacteurs microstructurés permet l'intensification des phénomènes de transfert et des débits compatibles avec une échelle de production. Les matériaux de construction de microréacteurs-échangeurs sont vastes (aciers inoxydables, alliage spécifiques, verre, carbure de silicium...) et dépendent de la technique de fabrication du réacteur, aussi bien que de l'application et des performances recherchées (figure II.14).

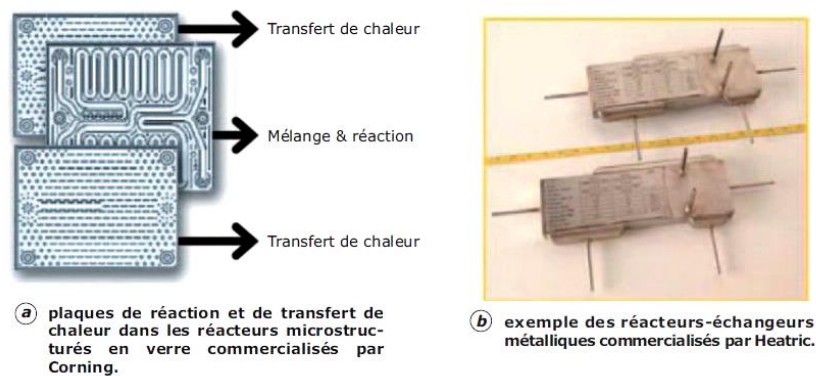


Figure II.14 Réacteurs-échangeurs couplant les opérations de mélange, de transfert de chaleur et de réaction

II.4.5 Unités intégrées de production

En plus des réacteurs miniaturisés et microstructurés, certains fabricants ont développé des unités intégrées de production. Ces unités mobiles, composées de plusieurs microréacteurs, sont entièrement automatisées. Elles peuvent être adaptées à de nombreuses réactions et répondent particulièrement à la production de produits à haute valeur ajoutée et de petit tonnage.

Exemples d'unités de production

- La figure montre deux exemples d'unités intégrées de production.

- Les sociétés CORNING et ZETON ont créé une unité mobile basées sur des microréacteurs en verre ayant une capacité maximale de production de 40 tonnes/an.
- La société CYTOS a créé une unité de 22 microréacteurs dont la capacité atteint 20 tonnes/an. SIMENS a également conçu SIPROCESS, un système intégré et automatisé de microréacteurs pour la synthèse chimique, destinés à la phase de développement de nouveaux produits et de procédés dans les industries chimiques et pharmaceutiques.



a) unité composée de plusieurs microréacteurs en verre permettant une production annuelle jusqu'à 40 tonnes (Corning - Zeton).



b) unité constituée de 22 microréacteurs CYTOS® ayant une capacité maximale de production de 20 tonnes/an.

Figure II.15 : Unités de production polyvalentes (Crédit Corning – Zeton)

II.4. Les limites de la miniaturisation

Les microréacteurs présentent des avantages en termes de sécurité (contrôle de la température, volumes réduits) et de sélectivité notamment grâce à l'intensification des transferts massiques et thermiques. Cependant, de nombreux défis sont encore à relever pour généraliser l'utilisation des microréacteurs. Les microréacteurs sont souvent limités par les lois physiques de l'hydrodynamique, la réduction des dimensions caractéristiques entraîne inévitablement une augmentation des pertes de charges. Il existe donc des dimensions critiques pour que ces pertes de charge soient acceptables.

Pour une utilisation continue des microréacteurs adaptés à la production industrielle, le passage de réactifs organiques et la formation de résidus chimiques ou les réactions faisant intervenir une précipitation ; le risque d'encrassement ou de colmatage des canaux n'est pas négligeable, obligeant parfois à augmenter les dimensions caractéristiques des canaux pour atteindre une taille « aussi petite que nécessaire et non plus aussi petite que possible » ... Ce qui fait que les microcanaux auront une durée de fonctionnement limitée qui peut varier selon les produits utilisés, il sera nécessaire alors d'instaurer un cycle de remplacement des microréacteurs.

Enfin, même si le *numbering-up* semblait, au début, une solution attractive aux problèmes d'extrapolation à l'échelle industrielle, certaines contraintes sont apparues. La mise en parallèle et/ou en série des microréacteurs pose des problèmes de connectiques entre les microréacteurs et la macrostructure qui l'entoure, de contrôle du procédé et de distribution des fluides. Une des solutions, déjà adoptée à l'échelle industrielle, consiste à développer des procédés hybrides. Ces derniers font intervenir des appareils microstructurés pour les étapes clés du procédé couplés à des technologies plus conventionnelles.

Chapitre III :

Méthodes d'intensification des procédés

III.1 Concept de multifonctionnalité

Le concept de multifonctionnalité repose sur le principe de l'utilisation d'un réacteur multifonctionnel dans lequel nous avons au moins une opération additionnelle par rapport au réacteur traditionnel. Cela peut concerner le transfert de matière, de chaleur, de quantité de mouvement, des changements de phases ou de séparation. Dans ce réacteur, il peut s'agir de :

- Coupler les opérations unitaires de séparations avec des réactions chimiques (comme les réacteurs membranaires, distillation réactive, extraction réactive, etc.).
- Intégrer un certain nombre de fonctions, mélange et conversion comme dans les réacteurs avec mélangeurs statiques.
- Exacerber un mécanisme particulier (transferts ou réaction) comme les réacteurs sous activation ultrason ou micro-onde.
- Promotion d'opérations en continu autorisant ainsi la miniaturisation des équipements.

III.2 Séparation réactive

Le principe de base d'une séparation réactive repose sur l'utilisation d'un réacteur multifonctionnel que l'on peut définir comme étant un appareil dans lequel se déroule, en plus d'une séparation, une réaction chimique en parallèle.

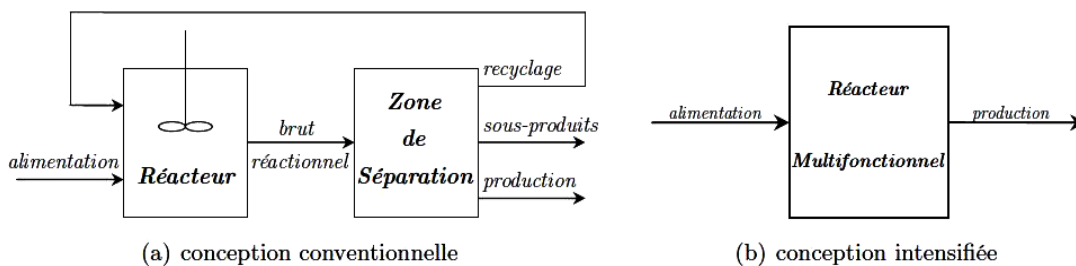


Figure III. 1: Schématisation de l'approche conventionnelle de conception de procédés

Bien que l'on parle toujours de séparation réactive, un des deux phénomènes de réaction ou de séparation est souvent considéré comme prenant le pas sur l'autre, deux fonctionnements différents alors peuvent être distingués :

- **La séparation peut être au service de la réaction** : c'est le cas où la séparation est réalisée dans le milieu réactionnel pour favoriser la réaction. L'exemple le plus illustratif est la distillation réactive.
- **La réaction peut être au service de la séparation** : c'est le cas où la séparation des constituants d'un mélange s'avère difficile, voire impossible par la méthode classique. Citons pour exemple le cas de mélange quasiment à séparer dans une installation classique que l'on isole grâce à l'ajout d'un agent réactif sélectif n'agissant que sur l'un des constituants. Le constituant qui n'a pas réagi est récupéré à l'issue de cette première opération alors que le deuxième constituant ainsi que l'agent réactif sont régénérés par la mise en œuvre de la réaction inverse lors d'une deuxième étape. La réaction est utilisée donc afin d'améliorer la séparation.

III.3 Distillation réactive

Au sein du vaste champ d'applications que regroupe l'intensification des procédés, il en est un particulièrement attractif : *la distillation réactive*. Bien que connue depuis plus d'un siècle, ce n'est que depuis une vingtaine d'années qu'elle se voit accorder une place conséquente au sein de la recherche, tant académique qu'industrielle, grâce au développement du savoir-faire technologique (catalyse, instrumentation, modèles et simulations rigoureuses, contrôle).

III. 3.1 Principes et intérêts de la distillation réactive

La distillation réactive peut être définie comme étant la mise en œuvre simultanée, au sein d'un même appareil, de réactions chimiques et de l'opération de distillation. Son principe de base repose sur la théorie des équilibres chimiques énoncée dès 1884 par le Châtelier : *lorsque les modifications extérieures apportées à un système physico-chimique en équilibre provoquent une évolution vers un nouvel état d'équilibre, l'évolution s'oppose aux perturbations qui l'ont engendrée et en modère l'effet*. Une réaction endothermique, par exemple, est favorisée par la température car une hausse de celle-ci entraîne le déplacement de l'équilibre réactionnel dans le sens direct ; de même, le retrait d'un produit de réaction déplace la réaction dans le sens de formation de ce produit.

C'est précisément ce dernier cas qui constitue le cœur de la distillation réactive : au fur et à mesure que se déroule la réaction, un constituant est séparé par distillation (écart de volatilité) du reste du mélange de sorte que partant d'un mélange stœchiométrique, les réactifs se trouvent totalement convertis en produits (réaction totale).

III. 3.2 Avantages de la distillation réactives

En plus de l'augmentation de la conversion la distillation réactive offre d'autres avantages :

- **Augmentation de la sélectivité** : le retrait rapide des produits de la réaction de la zone réactive permet une augmentation de la sélectivité de la réaction (pas de sous-produits résultant de réactions secondaires).
- **Intégration énergétique** : si la réaction est exothermique, la chaleur dégagée de la réaction participe à la séparation du mélange.
- **Facilité de la séparation** : la distillation réactive, bien que définie comme étant une technique de séparation réactive (séparation au service de la réaction), voit la séparation de certains mélanges facilitée par la présence de réactions.
- **Qualité de production accrue** : les produits ne sont chauffés qu'une seule fois, cela réduit les risques de dégradation thermique.
- **Economie d'échelle** : l'équipement du procédé (pompes, vannes, capteurs...) pouvant représenter une part considérable du coût du procédé se trouve réduit.
- **Catalyseur** : la température en tout point de la colonne est limitée à la température de bulle du mélange (le risque de dégradation du catalyseur est écarté en même temps que le risque de formation de points chauds).

III.3.3 La distillation réactive et l'environnement

Parallèlement à la notion de procédé intensifié, se sont développés récemment les concepts de la *chimie verte* et de procédé propre. Sur la base des 12 principes de conception d'un tel procédé énoncés, la distillation réactive répond positivement, par de nombreux aspects, à la plupart des principes d'établissement de procédés propres ; de tels principes restent toutefois à exprimer quantitativement afin d'optimiser la conception de la distillation réactive en prenant réellement en compte ces objectifs.

Tableau III.1 Aspects positifs et négatifs de la distillation réactive selon les douze principes de la chimie verte

<i>Principe</i>	caractéristiques de la distillation réactive								
	équipements en nombre réduit	plus d'équipements spécialisés	conception et contrôle complexe	augmente la conversion	facilite des séparations	évite des séparations difficiles	augmente la sélectivité	intégration énergétique	usage réduit de solvant
<i>1</i>			-						
<i>2</i>					+		+		+
<i>3</i>					+	+			+
<i>4</i>				+	+	+	+	+	
<i>5</i>					+				
<i>6</i>	+		-						
<i>7</i>		-							
<i>8</i>	+			+					
<i>9</i>		-							
<i>10</i>	+	+						+	
<i>11</i>	+	-							
<i>12</i>	+								

Principe 1 : s'assurer que toutes les matières premières et les utilités sont intrinsèquement sûres

Principe 2 : il est préférable d'éviter la formation d'un effluent plutôt que de le traiter

Principe 3 : les opérations de séparation et de purification doivent consommer un minimum d'énergie

Principe 4 : procédés et productions doivent être conçus afin de maximiser les rendements matières, énergétiques et temporels

Principe 5 : procédés et productions doivent être optimisés en minimisant la consommation de matières premières et d'utilités

Principe 6 : la valeur intrinsèque des procédés et productions doit influencer sur l'opportunité de leur recyclage

Principe 7 : la conception doit être faite avec des objectifs de longévité, pas d'immortalité

Principe 8 : bannir le surdimensionnement des équipements

Principe 9 : procédés et productions ne doivent pas être formés de matériaux trop divers en vue de leur recyclage

Principe 10 : procédés et productions doivent être conçus dans un souci d'intégration des flux matières et énergies

Principe 11 : procédés et productions doivent être conçus afin d'être recyclés après le retrait de leur commercialisation

Principe 12 : les matières premières et les utilités doivent être renouvelables

III.3.4 Contraintes d'applications

Au travers de la présentation du concept d'intensification des procédés ou de succès industriels majeurs de la distillation réactive, il peut apparaître qu'il serait judicieux d'étendre le concept de la séparation réactive à tous les procédés classiques. Cependant, combiner réaction et séparation n'est pas toujours avantageux économiquement, voire dans certains cas, techniquement infaisable. Un certain nombre de conditions favorables doivent être réunies afin de prétendre à son applicabilité en distillation réactive :

- De par son principe, la distillation réactive est particulièrement adaptée aux réactions équilibrées et /ou compétitives ;
- Les plages opératoires de température pour la réaction et la séparation doivent être compatibles entre elles et celle du catalyseur ;
- Une forte concentration en réactifs doit être maintenue dans la zone réactive tout en y retirant les produits de réaction ;
- La réaction doit être suffisamment rapide afin de limiter le volume de rétention et ainsi limiter la géométrie des colonnes ;
- Si le catalyseur est solide, sa durée de vie doit être suffisante afin de ne pas mettre en péril la viabilité économique du procédé.

III.3.5 Eléments technologiques

a. Catalyse homogène

Pratiquement, le moyen le plus simple pour rendre réactive une colonne à distiller est de placer en haut de colonne une alimentation de catalyseur liquide, dit : *homogène* (le plus souvent un acide fort) ; c'est la technique utilisée dès 1920 par le procédé d'Estman pour la production d'acétate de méthyle. Afin de favoriser au maximum la réaction (et ainsi se rapprocher de l'équilibre), une rétention suffisamment importante (dépendant de la réaction mise en œuvre) est nécessaire. La technologie la plus efficace est d'utiliser des colonnes à plateaux et de se placer en régime de moussage. L'utilisation de colonnes garnies (vrac ou structurée) est également possible si la vitesse des réactions est telle que la rétention (film ruisselant) est suffisante. La mise en œuvre d'une catalyse homogène présente toutefois quelques inconvénients majeurs :

- Il est fréquent qu'une colonne de distillation réactive ne le soit pas entièrement : on parle alors de séparation hybride mêlant section (s) réactive (s) et section (s) de

séparation pure. L'utilisation d'un catalyseur homogène n'autorise la mise en place de section de séparation pure qu'au-dessus de l'alimentation en catalyseur ; il en résulte une modularité restreinte pouvant empêcher la réalisation pratique des résultats d'une étude de conception de colonne.

- L'utilisation d'un catalyseur homogène augmente les coûts de fonctionnement de l'unité ; le procédé est dit : « *à catalyseur perdu* ».
- La présence d'un catalyseur homogène peut poser des problèmes de corrosion si les matériaux choisis pour le procédé ne sont pas adaptés : l'acier inoxydable est par exemple fortement oxydé par un acide fort en milieux aqueux ;
- Le risque de réactions secondaires entre le catalyseur et une des espèces peut être exclu.

b. Catalyse hétérogène

Les inconvénients de la catalyse homogène ont très tôt conduit scientifiques et industriels à développer un nouveau type de catalyse par voie hétérogène, reposant sur l'utilisation de particules solides, ses intérêts répondent donc aux aspects négatifs de la catalyse homogène :

- Possibilité de moduler la localisation de la réaction ;
- Possibilité de contrôler la quantité de catalyseur en tout point de la colonne ;
- Économies substantielles réalisées si la durée de vie du catalyseur est suffisante et s'il est possible de le régénérer ;
- Les courants de production, exempts de catalyseurs, ne nécessitent aucun traitement additionnel ;
- Facilité et sûreté de manutention.

III.3.6 Exemples de quelques réactions de distillation réactives

a. Production d'acétate de méthyle

Un des exemples *emblématiques de réussite industrielle de la distillation réactive est sans conteste le cas de l'estérification du méthanol en acétate de méthyle*. La figure (III.2) illustre le procédé développé par Eastman qui revendique un gain énergétique de l'ordre de 85 % par rapport au procédé traditionnel.

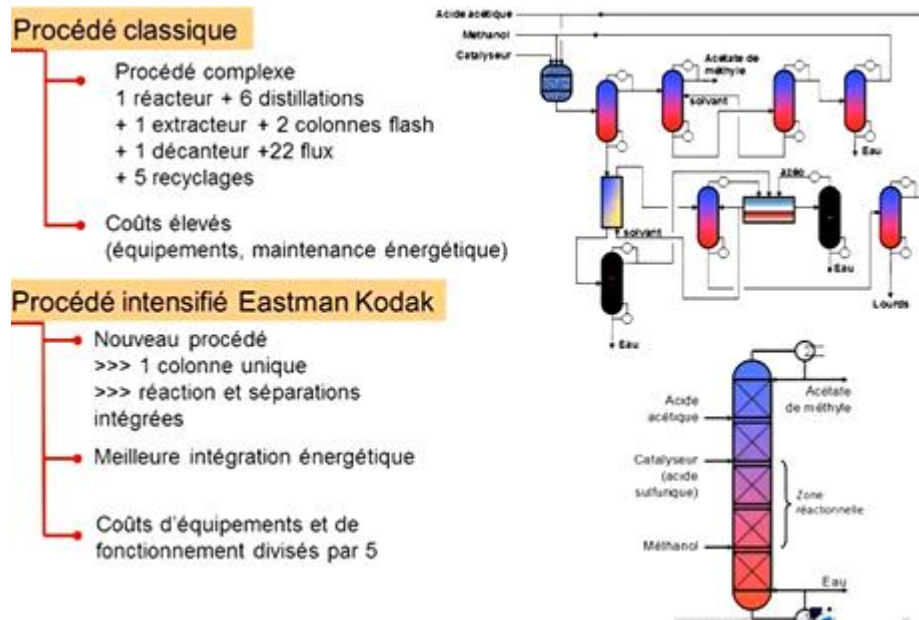


Figure III.2 : Fabrication de l'acétate de méthyle avec le procédé de la distillation réactive

b. Réaction d'éthérification

Un autre exemple couramment cité est le cas de la production de méthyle *tert-butyle éther* (MTBE) à partir du méthanol et de l'isobutène issu de la coupe C_4 du pétrole (figure III.3-a). Le procédé classique est particulièrement complexe, le mélange quittant le réacteur forme trois azéotropes à température minimale. Plusieurs études ont montré que la production de MTBE par distillation réactive, ne nécessitait qu'une seule colonne de distillation réactive avec deux alimentations, l'une consiste en méthanol et l'autre en butènes (isobutène et l'inerte n-butène). Le MTBE est récupéré en pied de colonne et l'inerte en tête de colonne. Le contact MTBE/méthanol étant limité dans la colonne, la réaction secondaire conduisant à la formation de diméthyle éther n'a pas lieu. Dans ce cas, encore, les conditions de fonctionnement de la colonne permettent d'outrepasser les difficultés de séparation liées aux azéotropes.

c. Réaction d'hydratation

Une des réactions d'hydratation les plus citées est l'hydratation de l'oxyde d'éthylène (EO) en mono-éthylène glycol (figure III.3-b). Le procédé de distillation réactive consiste en une seule colonne réactive à deux alimentations, l'une consiste en l'eau et l'autre en oxyde d'éthylène. Le mono-éthylène glycol est récupéré en pied de colonne. L'intégration de la distillation réactive présente deux avantages. D'une part, la réaction

secondaire entre l'oxyde d'éthylène et le monoéthylène glycol est supprimée par le maintien de concentrations faibles de l'oxyde d'éthylène en phase liquide du fait de sa volatilité élevée. D'autre part, la réaction étant fortement exothermique, la chaleur de réaction est utilisée pour vaporiser le mélange liquide à chaque étage. Des bénéfices similaires sont réalisés dans le cas de l'hydratation de l'isobutène en ter-butanol *et l'hydratation de 2-méthyle-2-butène en ter-amyl alcool*.

III.3.6 Méthode de conception

La diffusion de ce type de procédé dans le tissu industriel est tributaire de méthodes de conception novatrices qui doivent permettre de répondre rapidement et à moindre frais à des questions de faisabilité et de prédimensionnement de ces équipements. Le principe général de l'approche proposée dans la littérature pour réaliser l'analyse de faisabilité, la synthèse et la conception des procédés de distillation réactive, sont schématisés sur la figure III.4. L'intérêt majeur d'une telle approche réside dans le fait que, grâce à une introduction progressive de la complexité des phénomènes, elle permet d'obtenir un grand nombre d'informations concernant le procédé connaissant :

- les propriétés dynamiques du système ;
- les données relatives à la réaction chimique (stœchiométrie, valeur de la constante d'équilibre...);
- Les objectifs à atteindre en termes de pureté, de taux de récupération ou de taux de conversion.

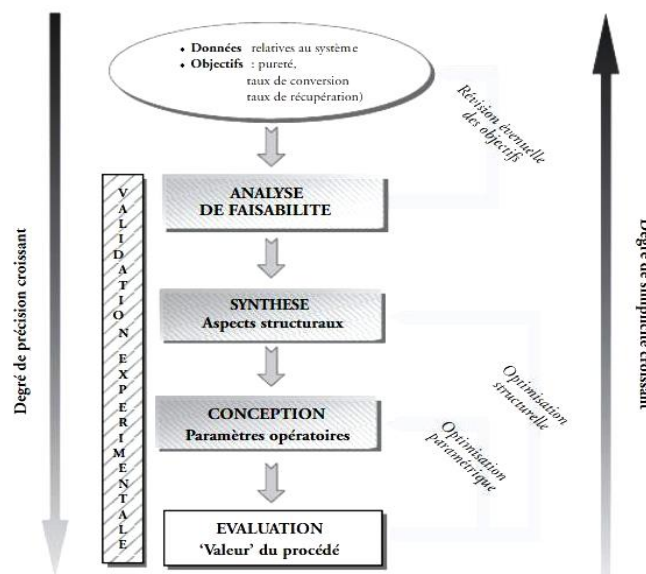


Figure III. 3 : Schéma de principe de la méthodologie proposée pour l'analyse de faisabilité, la synthèse et la conception de procédé de distillation réactive

Cette procédure décompose l'approche de conception en quatre grandes étapes :

- a. **Analyse de faisabilité** : elle vise à s'assurer que les spécifications sont thermodynamiquement réalisables. Le cas échéant, cette étape permet aussi de déterminer un jeu de compositions accessibles au distillat et au résidu répondant à des spécifications en pureté, taux de récupération et taux de conversion. Dans le cas contraire, les objectifs du procédé sont corrigés sur la base des observations réalisées.
- b. **Etape de synthèse** : elle repose sur une analyse plus fine des phénomènes mis en jeu. Cette analyse s'intéresse avant tout aux aspects structuraux du procédé. La synthèse permet d'abord de confirmer (ou d'infirmer) les résultats obtenus à l'issue de la première étape, et le cas échéant, de déterminer une configuration de colonne permettant d'atteindre les objectifs fixés initialement.
- c. **Etape de conception** : cette étape permet de déterminer les paramètres opératoires du procédé. À l'issue de ces trois étapes, nous disposons ainsi d'une configuration de colonne permettant d'atteindre les objectifs fixés initialement par le concepteur.
- d. La quatrième étape se propose d'évaluer la valeur du procédé en termes de coût (investissement et fonctionnement) et de protection de l'environnement (rejet d'effluents, consommation énergétique...). Pour mener à bien cette étape, on peut envisager de réaliser une analyse de sensibilité du procédé par rapport à divers paramètres de configuration et de fonctionnement du procédé, ou bien on peut mettre en œuvre des procédures d'optimisation :
 - Une optimisation « paramétrique » portant sur les variables opératoires du procédé ;
 - Une optimisation « structurelle » portant sur la configuration de la colonne.

Enfin, précisons que tout au long du processus, la méthodologie préconise des expériences sur un pilote afin de valider les résultats obtenus par les calculs notamment au niveau de l'étape 3 dite « *de conception* ».

III.4. Réacteur-échangeur compact

III.4.1 Principe d'un réacteur-échangeur compact

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.

Le principe d'un réacteur-échangeur 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* selon un agencement alterné de plaques dites : « *procédés* » au sein desquelles les flux de réactifs circulent et se rencontrent pour réagir et des plaques dites « *utilité* » sont parcourues par un fluide colporteur externe (voir la figure III.5).

III.4.2 Assemblage des plaques

L'assemblage des plaques entre elles s'effectue soit grâce à des joints, soit par soudure, soit par des techniques de brasage. L'avantage de cette dernière technique réside dans l'augmentation de la tenue en pression du réacteur. En revanche, cette technique rend les plaques non démontables, ce qui peut être un inconvénient dans le cas de réactions très encrassantes, nécessitant un lavage particulier.

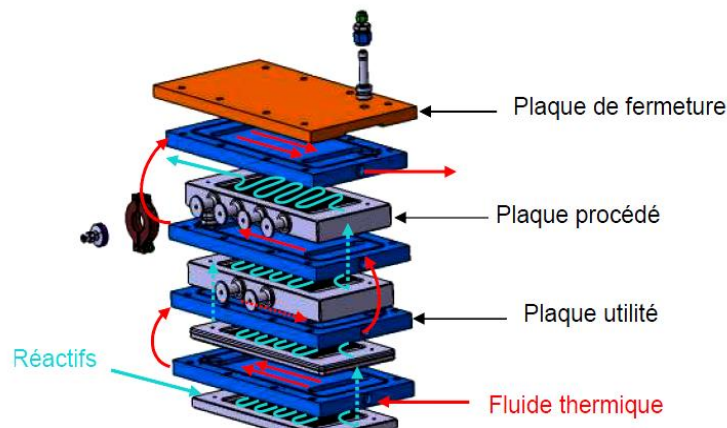


Figure III.4 : Schéma de principe d'un réacteur-échangeur compact

La particularité du design des différentes plaques *procédé* et *utilité* des réacteurs échangeurs compacts leur confère d'excellentes propriétés de transfert thermique et de matière. Ce design est principalement constitué de canaux gravés dans les plaques et dont le diamètre hydraulique peut varier entre 0,5 mm et quelques millimètres. L'influence de la géométrie de ces canaux sur les performances des réacteurs-échangeurs compacts a été mise en évidence par beaucoup de travaux de recherche.

III.4.3 Matériaux des plaques

Le matériau des plaques joue également un rôle déterminant dans l'efficacité du transfert thermique. Parmi les matériaux les plus couramment exploités pour le design des plaques des réacteurs-échangeurs compacts, nous pouvons citer l'acier inoxydable, le verre, l'aluminium et le carbure de silicium (SiC). Ces matériaux peuvent également être couplés entre eux pour aboutir à des réacteurs dont les plaques *procédé* et *utilité* ne sont pas nécessairement faites du même matériau.

III.4.4. Intensification de transfert

L'intensification des transferts de matière dans les réacteurs-échangeurs compacts est réalisée grâce aux perturbations et instabilités générées par le design spécifique des canaux des plaques *procédé*. Elles jouent également un rôle important dans le comportement piston de l'écoulement dans les appareils. La méthodologie adoptée pour caractériser cet écoulement est la détermination des distributions de temps de séjour (DTS).

III.4.5. Intensification de transfert thermique

L'intensification des phénomènes thermiques est primordiale pour traiter des réactions exothermiques. Tout comme pour l'intensification des transferts de matière, le design des canaux, pour lesquels le ratio $\left(\frac{S}{V}\right)$ est très élevé est à l'origine de l'intensification des transferts thermiques dans les réacteurs-échangeurs compacts. La présence de vortex liée aux courbures des canaux permet également d'améliorer les performances thermiques en homogénéisant radialement les champs de température. L'utilisation de matériau très conducteur pour la fabrication des plaques (comme le carbure de silicium ou l'aluminium) va également faciliter les échanges de chaleur entre le fluide réactionnel et la paroi. La caractérisation du transfert thermique passe par l'étude du coefficient global d'échange thermique U . Il est courant de s'intéresser au coefficient d'intensification US/V , plutôt qu'au coefficient U pour prendre en compte la compacité des réacteurs (S étant l'aire d'échange et V , le volume de fluide procédé échangeant avec la paroi du réacteur).

III.4.6 Intensification des mélanges dans les réacteurs-échangeurs compacts

La mise en contact des fluides au sein des réacteurs-échangeurs peut être réalisée de différentes façons. Il peut s'agir d'une mise en contact par un mélangeur en T. Le mélange de réactif peut également être effectué par des canaux millistrués, par des éléments tels

que des mélangeurs en cœur que l'on retrouve exclusivement dans les réacteurs Corning (figure III.5).

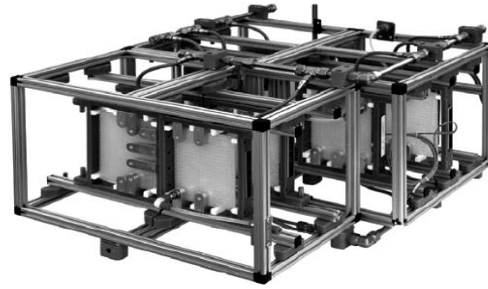


Figure III.5 : Réacteur-échangeur Corning

III.5 Réacteurs membranaires

Un réacteur à membrane est un système au sein duquel siègent des phénomènes de conversion chimique et séparation membranaire. Le couplage réaction/séparation au sein d'un même appareil présente un intérêt financier tant d'un point de vue des coûts d'investissements que des frais de fonctionnement. Grâce à une modification de la distribution des réactifs et/ou des produits de réactions, cette dualité va pouvoir conduire à des accroissements de taux de conversions et/ou à la production de produits de très grande pureté.

Les réacteurs membranaires sont capables de promouvoir un processus de réaction par : l'enlèvement sélectif au moins de l'un des produits de la zone réactionnelle à travers la membrane, ce qui permet de déplacer l'équilibre vers le sens de production désiré et de fournir uniquement un réactif particulier à la zone réactionnelle à travers la membrane (figure III.6). En conséquence, le rendement peut être augmenté (généralement supérieur au niveau d'équilibre) et/ou la sélectivité peut être améliorée en supprimant d'autres réactions secondaires indésirables.

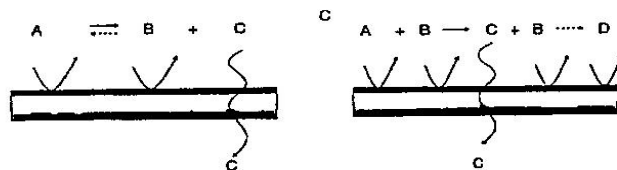


Figure III.6: principe d'une réaction chimique dans un réacteur à membrane

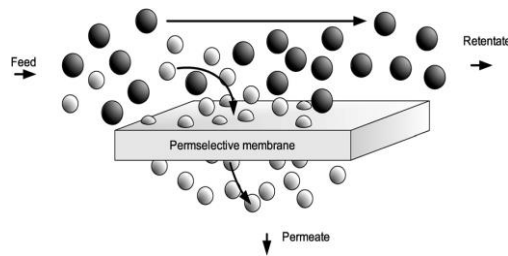


Figure III.7 : principe de fonctionnement d'une membrane

- pour les réactions thermodynamiquement limitées, l'ajout/le retrait sélectif de constituants, permet de dépasser les limitations thermodynamiques d'une ou de plusieurs réactions ou encore, dans le cas de réactions consécutives, d'accroître le taux de récupération en composés intermédiaires.
- les réacteurs membranaires mis en place pour ce type d'applications sont qualifiés d'extracteurs ;
- dans le cas de réactions compétitives, l'ajout contrôlé d'un réactif peut permettre, en ajustant la stœchiométrie, de favoriser la réaction la plus rapide. On parle alors de réacteurs membranaires distributeurs.

III.5.1 Les performances des réacteurs à membranes

Les performances d'un réacteur membranaire dépendent essentiellement des points suivants :

- propriétés des membranes : taille des pores, porosité, épaisseur de la membrane
- propriétés physico-chimiques des fluides : viscosité, conductive, capacité calorifique.
- pressions opératoires.

III.5.2 Classification des réacteurs selon le type de la membrane

a. Réacteurs à membrane inerte

La membrane ne participe pas à la réaction chimique. Elle joue le rôle d'une barrière pour les réactifs et quelques produits de la réaction, c'est le cas des réacteurs membranaires à lits fixes.

b. Réacteurs à membrane catalytique

La membrane est constituée d'une couche catalytique ou bien la membrane complète est considérée comme un catalyseur. Dans ces deux cas, la membrane participe à la réaction chimique ; certains produits de la réaction passent à travers la membrane en quittant le réacteur.

Chapitre IV :

Quelques méthodes d'activation des procédés

1. Activation des procédés par les ultrasons

Introduction

Les chimistes et les ingénieurs de Génie des Procédés ont toujours cherché à maîtriser les réactions chimiques et à accélérer les cinétiques de transformation en apportant un flux d'énergie mécanique, thermique ou encore électromagnétique. Mélanger ou chauffer tout simplement constitue des moyens couramment mis en œuvre. Les avancées technologiques du XXe siècle ont fait naître des techniques spécifiques qui sont aujourd'hui utilisées quotidiennement dans divers domaines d'applications. Ainsi les ultrasons de puissance et les micro-ondes peuvent contribuer à accélérer les réactions par la sélectivité de leurs actions mécanique et/ou thermique qui interviennent directement au sein même du milieu.

De plus, les contraintes écologiques visant entre autres une réduction de la consommation de solvants, une diminution de l'énergie requise et le renforcement des normes dictées par la sécurité industrielle incitent les chimistes et ingénieurs des procédés à proposer de nouvelles voies de synthèse et de production plus « vertes » qui mettent en œuvre ces technologies innovantes que ce soit pour les procédés de synthèse chimiques ou agroalimentaires.

Le développement des techniques d'activation mettant en jeu des ultrasons ou des micro-ondes permet d'accroître les performances des procédés, de les intensifier tout en réduisant l'impact environnemental.

1. Technique d'activation par ultrasons

1.1 Historique

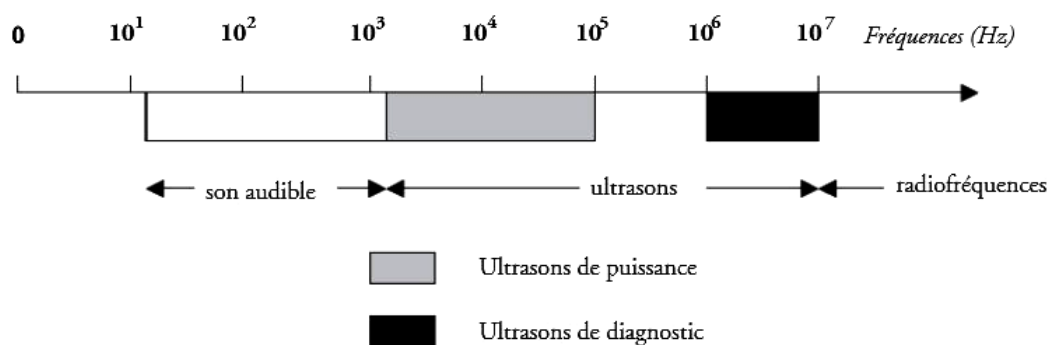
Bien que l'existence des ultrasons soit connue depuis plus de 3 siècles, leur utilisation demeure une science jeune, de 90 ans seulement. Soit en 1927 quand Richards et Loomis publièrent leur article ayant pour titre : *“The Chemical effect of high frequency sound waves. a.i. preliminary survey”*. Leurs travaux décrivaient les applications des ultrasons de puissance dans une gamme de procédés incluant l'émulsification et le nettoyage des surfaces. De nos jours, le nettoyage, le dégazage, le démoulage et la découpe par ultrasons sont devenus des opérations courantes dans l'industrie chimique. Le tableau (IV.1) résume les repères historiques de l'apparition de la science des ultrasons.

Tableau IV.1 : Rappels historiques des principales découvertes en ultrasons

1704	<i>Sir I. Newton</i> : « optics » premières observations de la cavitation.
1794	<i>Spallanzani</i> : les ultrasons servent aux chauves souris pour se diriger.
1876	<i>Sir F. Galton</i> : premier outil pour produire des ultrasons (sifflet pour chien).
1883	<i>P. Curie</i> : découverte de l'effet piézo-électrique.
1894	<i>Sir J.I. Thornycroft and S.W. Barnaby</i> : découverte de la cavitation hydrodynamique (hélice de bateau).
1921	<i>P. Langevin</i> : premier oscillateur piézo-électrique (quartz entre deux lames d'acier).
1917	<i>Lord Rayleigh</i> : modèle mathématique pour l'implosion de bulles dans des liquides incompressibles (collapse lors de la cavitation) qui prédit des températures et pressions énorme à l'intérieur de la cavité (toujours d'actualité).
1927	<i>Richards et Loomis</i> : premier article rapportant les effets chimiques et biologiques des ultrasons : « <i>The chemical effect of high frequency sound waves</i> », <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 1927, 49, 3086-3100.
1935	<i>Frenzel et Schultes</i> : sous forte cavitation certain liquides émettent de la lumière : découverte de la sonoluminescence.

1.2 Généralités sur les ultrasons

Les ultrasons sont des ondes acoustiques (mécaniques) sinusoïdales dont la fréquence se situe entre 16 kHz et 10 MHz, c'est-à-dire entre les domaines des sons audibles (16 Hz -16 kHz) et des *hypersons* (> 10 MHz). Il est à noter que les infrasons et les ultrasons sont communément utilisés par les animaux pour communiquer ou pour se diriger. Pour mieux comprendre, les deux exemples les plus connus sont les éléphants qui utilisent les infrasons pour communiquer sur de longues distances (parfois > 1 km) et les chauves-souris qui se servent des ultrasons comme sonar pour se diriger.

**Figure IV.1**: Domaine d'utilisation des ultrasons en fonction de la fréquence

I.3 Caractéristiques des ondes ultrasonores

Les ultrasons obéissent aux lois générales sur les ondes sinusoïdales, à savoir : propagation, atténuation et réflexion. Ces ondes se propagent (comme le son) à travers tous les milieux élastiques (gaz, liquide, solide), la vitesse de propagation (célérité) dépend de la masse volumique du milieu traversé ainsi que de son élasticité. À titre d'exemple, la vitesse des ultrasons est de 1500 m/s dans l'eau et de 343 m/s dans l'air (à 20 °C), comme celle du son audible.

On définit l'impédance acoustique comme la résistance spécifique d'un milieu à la propagation des ultrasons, elle est le produit de la masse volumique du milieu irradié par la célérité de l'onde qui le traverse. Dans la pratique, il n'y a pas de conservation du flux d'énergie par l'onde lors de sa propagation, son énergie est dissipée. Ce qui se traduit par une diminution de son énergie à mesure que l'on s'éloigne de la source ultrasonore, on dit alors que l'onde est atténuée ou absorbée. Il a été démontré que l'atténuation augmente avec la fréquence, ce qui limite la profondeur d'exploration des ultrasons de diagnostic. Ces ondes peuvent être représentées par des équations sinusoïdales.

1.4 Types d'ultrasons

Ils sont généralement classés en deux domaines suivant la puissance qu'ils peuvent transmettre au milieu concerné. De ce fait, la gamme de fréquences des ultrasons peut être divisée en *ultrasons de diagnostic* et *ultrasons de puissance* (figure IV.1).

I.4.1 Ultrasons de puissance

Ils sont de fortes intensités et de faibles fréquences (20 à 500 kHz). Dans cette gamme de fréquences, l'effet recherché est la modification du milieu par les ultrasons : l'onde modifie le milieu irradié. Cette modification peut être physique (décapage, dégazage, émulsification) ou chimique (modification du mécanisme réactionnel, extractions des arômes et des antioxydants... etc.) Il n'est pas rare de pratiquer la sonochimie à des fréquences pouvant aller jusqu'au méga hertz. Ces hautes fréquences semblent plus favorables à la production de radicaux libres, et seront préférées par exemple pour des procédés de dégradation de polluants chimiques.

I.4.2. Ultrasons de diagnostic

Ils correspondent à des fréquences élevées, mais de faibles puissances, ils constituent une méthode non destructive d'évaluation de propriétés physico-chimiques ou mécaniques des milieux. Contrairement au cas précédent, dans ce domaine d'application des ultrasons, l'objectif n'est pas de modifier le milieu traversé, mais d'observer l'impact du milieu sur l'onde ultrasonore. Lorsqu'un son traverse un milieu, il en ressort modifié : l'amplitude et la phase de l'onde sinusoïdale sont modifiées. Amplitude et phase dépendent de l'atténuation de l'onde (absorption par le milieu), des propriétés acoustiques du milieu (réflexion, transmission), ainsi que de l'angle d'incidence de l'onde et de la topographie de l'interface. L'analyse de ces modifications de l'onde (transmise ou réfléchi) donne des informations sur les caractéristiques du milieu traversé, c'est pour cela qu'ils sont utilisés en détection pour faire des diagnostics. Cette catégorie d'ultrasons est utilisée entre autres :

- En métallurgie pour la détection de défauts dans les soudures ou la présence d'inclusions.
- En imagerie médicale (l'échographie) comme outil de diagnostic et de contrôle, car leur utilisation est simple et efficace et les techniques ultrasonores possèdent des avantages indéniables par rapport aux autres méthodes d'exploration du corps humain puisqu'elles autorisent une visualisation en temps réel des organes sans effet ionisant ou destructif. Dans ce cas, la sonde de l'échographe sert alternativement à émettre des impulsions d'onde et à recevoir l'écho de ces impulsions.
- Pour la mesure de certains paramètres comme les concentrations et les de niveaux de liquides.
- En agroalimentaire, par exemple en mesurant la vitesse et l'atténuation d'une impulsion ultrasonique, il est possible de déterminer le degré d'homogénéisation de la matière grasse à l'intérieur du lait, du degré d'écémage (lait), l'étendue de la cristallisation du sucre ou bien le degré de maturité des fruits. De telles informations donnent aussi des indications sur la stabilité à long terme des jus de fruits, des émulsions comme la mayonnaise, et donnent une bonne indication sur la période de cueillette des fruits.

I.5 Phénomènes induits par les ultrasons

Plusieurs phénomènes peuvent être induits lorsque des ultrasons sont émis dans un milieu liquide :

- Le liquide peut être réchauffé par la dissipation de l'énergie acoustique.
- Il se peut aussi que cette dissipation crée un gradient de quantité de mouvement, provoquant un mouvement macroscopique du fluide, appelé *courant acoustique*.
- Le phénomène de cavitation acoustique peut aussi apparaître. Il s'agit de la formation, de la croissance et enfin de la puissante implosion de microbulles de vapeur dans le milieu liquide (ce phénomène est largement détaillé ci-après).
- Enfin, un quatrième phénomène pouvant apparaître, à haute fréquence seulement, est la fontaine acoustique à la surface du liquide. Les ultrasons sont en effet couramment utilisés à des fins de nébulisation. La Figure (IV.2) propose quatre schémas illustrant ces différents effets.

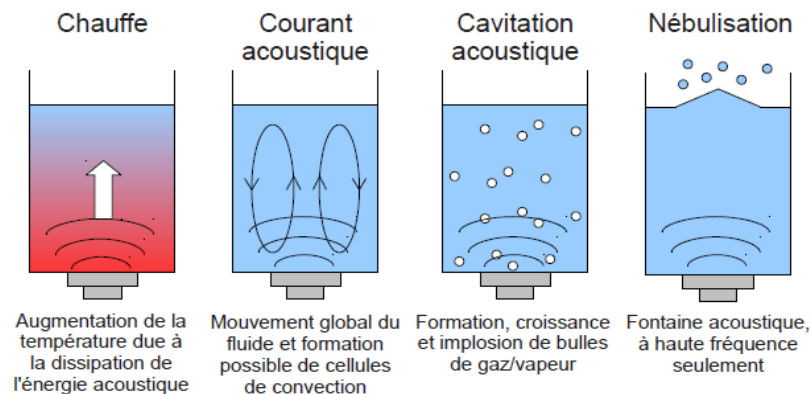


Figure IV.2 : Effets induits par les ultrasons

I.6 Phénomène de cavitation

I.6.1 Définition : Il est possible de faire évaporer un liquide, sans varier sa température, en abaissant la pression ambiante au-dessous de la pression de vapeur saturante. Lorsque l'on aspire un liquide dans une zone dans le liquide, on crée une dépression, si cette baisse de pression fait descendre la pression du liquide au-dessous de sa pression de vapeur saturante, le liquide se met en ébullition. (Production de vapeur). On appelle ce phénomène *la cavitation*.

I.6.2 Types de cavitations

Il existe quatre types de cavitations. Ces différents types de cavitations, bien que provoquées par des phénomènes différents, elles ont des origines similaires. Physiquement, pour qu'un tel phénomène se produise, il faut fournir une énergie capable de vaincre les forces de cohésion du liquide, c'est-à-dire que la pression du liquide doit devenir inférieure à sa tension de vapeur :

- **Cavitation thermique** : plus connues sous le nom *ébullition*.
- **Cavitation optique** : elle se produit par l'application d'un faisceau laser de forte intensité.
- **Cavitation hydrodynamique** : elle est provoquée par l'écoulement d'un liquide à forte vitesse. Il apparait au voisinage des hélices des bateaux et dans les pompes. Ce type de cavitation doit être évité. Les chocs créés par l'éclatement de bulles détruisent les parois des éléments en contact avec le fluide. Une pompe qui cavite s'use rapidement.
- **Cavitation acoustique** : La cavitation acoustique, provoquée par un son de forte intensité, généralement par les ultrasons de puissance, qui fait l'objet de ce cours.

I.6.3 Phénomène de cavitation acoustique

Il est généralement reconnu que les effets majeurs des ultrasons sont dus au phénomène de cavitation. En effet, l'activité cavitaire permet de transformer la densité d'énergie assez faible d'un champ acoustique en une haute densité d'énergie, caractéristique du voisinage des bulles en cours d'implosion. Contrairement à la cavitation hydrodynamique, on ne cherche généralement pas à éviter ce phénomène dans la plupart des applications ultrasonores mais à en tirer profit de ses conséquences.

a. Origine de la cavitation acoustique

La cavitation ultrasonore a été étudiée de manière théorique et expérimentale. Physiquement, pour que ce phénomène se produise, il faut fournir une énergie capable de vaincre les forces de cohésion du liquide, c'est-à-dire que la pression du liquide doit devenir inférieure à sa tension de vapeur. Ces conditions sont réunies dans les zones de forte dépression où l'on voit alors apparaître des bulles qui contiennent à la fois du gaz (dissous dans le liquide) et de la vapeur du liquide. La dépression nécessaire à l'apparition des bulles dépend principalement des propriétés et de la pureté du liquide. Pour les liquides purs, les forces de cohésion sont si fortes que les générateurs d'ultrasons actuellement disponibles

ne sont pas assez puissants pour les faire *caviter*. Par exemple, l'eau pure nécessiterait des dépressions de l'ordre de 1000 bar pour caviter, alors que les générateurs les plus puissants produisent des dépressions de l'ordre de 50 bars. D'une manière générale, la plupart des liquides possèdent suffisamment d'impuretés pour permettre à la cavitation d'avoir lieu. Pour l'eau courante, une dépression de seulement quelques bars va donner naissance à des bulles de cavitation.

b. Cavitation stable

Ce phénomène a lieu à faible intensité ultrasonore (de l'ordre de 1 à 3 W/cm²). Dans ce cas, les bulles de gaz vibrent avec une faible amplitude autour d'une position d'équilibre pendant plusieurs cycles, ce qui fait que leur durée de vie est longue. Les bulles de cavitations stables peuvent osciller en résonance avec le champ ultrasonore, ou grossir par diffusion rectifiée et imploser (Figure IV-3). En effet, à chaque cycle leur volume augmente, car le bilan des échanges entre les phases de désorption et de condensation (entrée dans la bulle) et celle d'absorption et de vaporisation (sortie de la bulle) est positif. La bulle implose alors lorsqu'elle atteint une taille critique. Cette implosion est moins violente car elle est amortie par les gaz présents et les températures atteintes se situent aux alentours de 1800 K.

c. Cavitation transitoire

Ce phénomène a lieu à forte intensité ultrasonore (supérieure à 10 W/cm²). Ce type de bulles de cavitation grossit très rapidement puis implose violemment. Leur durée de vie n'excède pas quelques cycles et parfois même pas la fin d'un seul cycle, trop faible pour observer un transfert de matière par diffusion de gaz vers l'intérieur ou l'extérieur de la bulle. L'implosion ne se trouve pas amortie et se fait d'une grande violence. Ces bulles conduisent à la formation de nouveaux *nucleis* qui servent de germes de cavitation (Figure IV. 3). On peut ainsi atteindre des températures voisines de 5000 K et des pressions de l'ordre de 1000 atmosphères.

I.7 Les effets des ultrasons

Les ultrasons ont des actions physiques et mécaniques, notamment lors de l'implosion des bulles de cavitations.

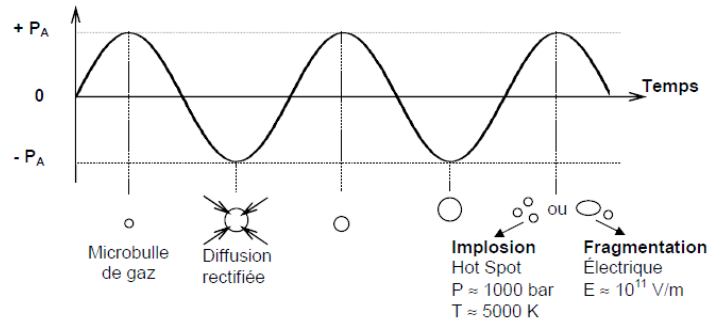


Figure IV.3 : Représentation schématique du cycle de vie d'une bulle de cavitation

I.7.1 Micro-jet : en contact avec un solide, le principal effet physique et mécanique des ultrasons est alors la production des micro-jets dirigés vers une surface solide lors de l'implosion des bulles de cavitations. Ce phénomène est mis à profit dans le domaine du nettoyage des surfaces. Ces micro-jets peuvent atteindre des vitesses considérables (plus 120 m/s) et ils pourraient avoir une influence prépondérante en ce qui concerne l'agitation à l'interface obstacle/milieu réactionnel.

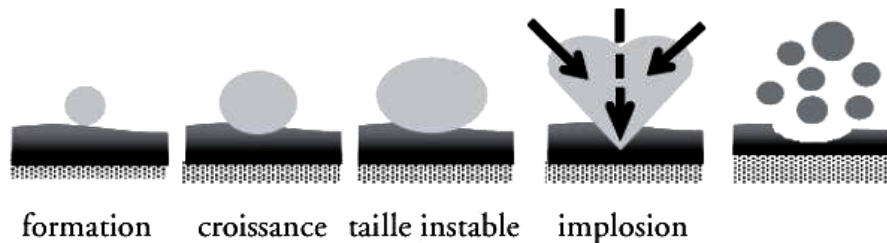


Figure IV.4 : Destruction de l'interface solide-liquide par cavitation ultrasonore

C'est ce phénomène qui cause l'érosion et la dégradation de surfaces solides (hélice, extrémité de sonde ultrasonore, corps de pompe...), le liquide contenu dans le micro-jet provient du cœur du liquide et renouvelle donc le liquide à proximité de la surface lors de l'impact. De plus, l'impact se faisant à forte vitesse, il entraîne des courants de convection capables d'accélérer la diffusion. En effet, les ondes de choc causées lors de l'implosion de bulles de cavitation, peuvent provoquer de violentes collisions entre des particules en suspension. Ces collisions se produisent à de telles vitesses que les conditions de fusion sont réunies : au point d'impact, ces deux particules peuvent alors se retrouver « soudées ». De telles collisions peuvent induire des changements de texture de la surface, de composition et de réactivité de ces particules en suspension.

I.7.2 Effet chimique : les ultrasons produisent aussi des effets chimiques qui résultent également du phénomène de cavitation. Lorsqu'une solution aqueuse est soumise aux ultrasons, des radicaux libres peuvent être générés, ce qui permet d'initier en conséquence des réactions en chaîne. Ces entités peuvent ensuite réagir avec des espèces en solution ou se recombinaison pour former d'autres espèces.

I.7.3 Impact liquide-solide

- **Les solides mous** : puisque ces solides sont déformables, ils absorbent l'onde. Les ultrasons ont peu d'effets.
- **Les solides friables** : l'impact des micro-jets de liquide casse les particules solides ; il y a donc augmentation de la surface active disponible pour la réaction et donc amélioration du rendement. C'est à la fois l'attrition du solide par les ultrasons et le mélange, qui dans ce cas provoquent une amélioration du rendement.
- **Les solides durs** : ce sont par exemple des métaux qui sont souvent oxydés ou passivés. Dans ce cas, l'impact des micro-jets n'est pas assez puissant pour briser le solide, cependant l'impact sur la surface provoque le nettoyage et la dépassivation du solide ainsi soniqué.
- **Les solides poreux** : Contrairement à une agitation mécanique classique, les ultrasons pénètrent dans les pores et le transfert interne s'en trouve grandement amélioré.

1.7.4 Impact liquide-liquide

Il s'agit là de réactions mettant en jeu deux phases liquides immiscibles, qui sont souvent limitées par le transfert d'un réactif d'une phase vers l'autre où il doit réagir. Les ultrasons à haute puissance permettent de créer une fine émulsion qui, en augmentant l'aire interfaciale, facilite grandement le transfert de matière. La particularité des émulsions ainsi créées est d'être plus monodispersées que celles classiquement obtenues par agitation. La taille des gouttelettes obtenues dépend de la puissance ultrasonore, de la viscosité de chaque phase, de leur ratio (fraction volumique) et de la tension interfaciale. Il est aussi recommandé de commencer avec une émulsion créée par agitation mécanique même très grossière avant de soniquer, sinon le temps de mélange peut être très long et dépendra, outre les paramètres cités auparavant, de la position et de la distance entre l'émetteur et l'interface liquide-liquide.

I.7.5 Impact gaz-liquide

Ce cas est similaire à celui des systèmes liquide-liquide : les ultrasons ont pour effet principal d'augmenter l'aire interfaciale. Cependant ce n'est pas un domaine classique d'application des ultrasons.

I.7.6 Paramètres influençant la cavitation

La cavitation est influencée par des paramètres propres à l'onde (fréquence, puissance), mais aussi par les propriétés du milieu soniqué et les conditions opératoires. Les principaux paramètres sont :

a. Puissance

Il s'agit là du paramètre qui a l'effet le plus marqué. Une puissance minimale est requise pour que la cavitation ait lieu (seuil de cavitation). L'effet des ultrasons augmente avec la puissance injectée. Cependant, il existe une limite physique : lorsque la cavitation devient trop intense, un bouclier de bulles (*bubble Shielding*) de cavitations se forme sur la surface émettrice. Les gaz conduisant moins bien les ondes que les liquides, l'onde est fortement amortie par ce coussin de bulles, ce qui diminue l'effet des ultrasons. Une solution consiste à éteindre le générateur de manière cyclique (pulsations) afin d'évacuer ce bouclier de bulles.

b. Fréquence

D'une manière générale, les chercheurs ne sont pas tous d'accord sur l'effet de la fréquence. Il est cependant reconnu que les basses fréquences favorisent les effets physiques, par contre, les hautes fréquences favorisent les effets chimiques. Augmenter la fréquence diminue la profondeur de pénétration de l'onde, donc le volume soniqué, mais elle diminue aussi la pression maximale atteinte lors de l'implosion et donc la violence de la cavitation.

c. Température

Une augmentation de la température diminue la solubilité des gaz dans les liquides et augmente la tension de vapeur du solvant, donc le seuil de cavitation est abaissé. Cependant il est prouvé qu'une augmentation de la température diminue l'efficacité des ultrasons.

d. Pression

Une augmentation de la pression conduit à une augmentation du seuil de cavitation ; en effet, les forces de cohésion du liquide augmentent avec la pression statique et donc l'énergie nécessaire pour vaincre ces forces est accrue. Cependant, il est reconnu qu'augmenter la pression statique intensifie l'effet de l'implosion.

I.8 Génération des ultrasons

On distingue trois types de convertisseurs différents pour produire des ultrasons de puissance :

- les convertisseurs mécaniques ;
- les convertisseurs piézoélectriques ;
- Les convertisseurs magnétostrictifs.

I.8.1 Les convertisseurs mécaniques

Les convertisseurs mécaniques produisent l'onde à partir d'une vibration mécanique provoquée par la circulation d'un fluide à grande vitesse. Pour ce type, on distingue les sifflets des sirènes. Dans le cas des sifflets, le fluide à soniquer est directement envoyé sur une lame vibrante qui, sous l'action de la pression, va se mettre à vibrer et produire une onde ultrasonore. Dans le cas de la sirène, un rotor entraîné par un moteur va faire circuler de l'air dans une cavité avec un stator, ce qui va générer un ultrason, de l'autre côté du stator circule le fluide à soniquer. Ces convertisseurs permettent de travailler en continu. Le faible coût d'investissement, leur rendement énergétique, leur facilité d'entretien et d'utilisation font que les sifflets ont été très utilisés en industrie agroalimentaire.

I.8.2 Les convertisseurs piézoélectriques

Ce type de générateur est le plus utilisé en pratique. Il transforme une énergie électrique en une énergie acoustique. Des céramiques polarisées (plomb-titanate-zirconate, titanate de baryum) sont placées dans un champ électrique alternatif. Le champ électrique a pour effet une déformation de la céramique qui crée ainsi l'onde acoustique. Les avantages de ces convertisseurs sont nombreux. Ils sont petits, peu chers, légers et d'une grande gamme de formes ; d'autre part, ils offrent une meilleure conversion électroacoustique que les magnétostrictifs. Par contre, deux phénomènes peuvent altérer les propriétés piézoélectriques de la céramique : l'échauffement (la température du transducteur ne doit pas dépasser 150-200 °C) et le vieillissement.

I.8.3 Les convertisseurs magnétostrictifs

Les convertisseurs de magnétostrictifs se basent sur la transformation de l'énergie magnétique en énergie acoustique. Ce sont des alliages possédant des propriétés magnétiques du type fer-chrome-vanadium ou fer-nickel. Soumis à un champ magnétique, ces alliages se compriment et lorsque le champ est coupé, ils se dilatent. C'est ce qui crée la

vibration mécanique à l'origine de l'onde acoustique. Ce champ magnétique alternatif est créé par un courant alternatif qui traverse un bobinage entourant l'alliage magnétostrictif. Ce type de convertisseurs résiste mieux à des températures élevées, ils peuvent générer de très fortes puissances (jusqu'à quelques dizaines de kW), et sont capables de fonctionner en continu. Leur principal avantage est de ne nécessiter aucune maintenance. Ils sont donc plus robustes que les piézoélectriques mais ont une conversion électroacoustique plus faible.

I.9 Equipement des ultrasons ou sonoréacteurs

Les appareils munis de transducteurs, autrement dit, les *émetteurs* ou *les sonotrodes* peuvent prendre différentes formes assurant ainsi une utilisation variée. Les bacs à ultrasons et les sondes sont les plus répandus et en général, leur fonctionnement est à base des convertisseurs piézoélectriques parce que c'est le moyen le plus efficace pour la production des ondes ultrasonores dans les milieux liquides.

I.9.1 Bacs à ultrasons

C'est le type d'appareil le plus répandu car ils sont peu chers et sont très utilisés dans beaucoup d'applications telles que le nettoyage des solides, l'homogénéisation, la dispersion et le dégazage. Il en existe de toutes tailles (moins d'un litre à plusieurs m³) et génère une fréquence allant de 25 à 50 kHz et une puissance allant de 1 à 5 W/cm². Ces bacs sont généralement composés d'une cuve parallélépipédique et ils sont compacts : le générateur se situe en dessous du bac. Des convertisseurs sont posés à plusieurs endroits de la cuve sur le fond et/ou les côtés suivant la répartition du champ acoustique que l'on veut obtenir (figure IV.5).

Ces sonoréacteurs peuvent être utilisés de plusieurs façons. Soit on se sert directement de toute la cuve comme d'un sonoréacteur (cas du nettoyage d'un solide), soit on remplit la cuve d'un liquide et on plonge un récipient contenant la solution à soniquer. Leurs principaux inconvénients sont de ne fonctionner qu'à une fréquence fixe et en général le seul paramètre que l'on peut régler est le temps de sonication et non pas la puissance. D'autre part, la puissance acoustique de ce genre d'appareils est faible et sa répartition est très hétérogène. Bien que très faciles à utiliser et très répandus, ces sonoréacteurs ne sont pas conseillés pour une étude scientifique rigoureuse.

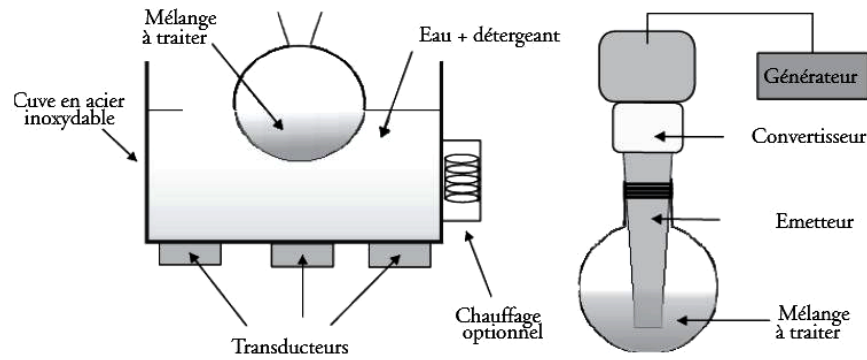


Figure IV.5 : Schéma de dispositifs à ultrasons

(A gauche : bac ; à droite : sonde)

I.9.2 Sonde à ultrasons

A la différence du bac, elle permet une irradiation directe du milieu, tout en générant des puissances nettement supérieures (plus 100 fois). Cependant, son utilisation reste seulement adaptée au traitement de petits volumes liquides. La vibration mécanique émise par le convertisseur se propage le long de la sonotrode jusqu'à un embout interchangeable (à cause de l'érosion due à la cavitation). On peut aussi changer la sonotrode afin de faire varier la surface émettrice, avoir des puissances surfaciques variables (figure IV.5).

La sonotrode peut être plongée directement dans le récipient à irradier comme un bécher ou un réacteur double enveloppe. Elle peut être munie d'une bride qui permet une utilisation dans un grand nombre de configurations. On peut les fixer sur une cellule à l'intérieur de laquelle on fait circuler un fluide à soniquer.

I.9.3 Autres équipements

Il existe de nombreuses autres géométries de sonoréacteurs. On peut en trouver des tubulaires à l'intérieur desquels on fait circuler la solution à traiter. En forme de creuset, dans ce cas le volume réactionnel est dans la sonotrode. Des transducteurs submersibles, compacts et mobiles, permettant de transformer n'importe quel récipient en sonoréacteur. Des sonotrodes qui, au lieu de vibrer longitudinalement, vibrent radialement. Il existe aussi des sonoréacteurs possédant deux sources ultrasonores émettant à deux fréquences différentes, afin de combiner les avantages de hautes et des basses fréquences. Des réacteurs fonctionnent aussi en combinant cavitation acoustique et hydrodynamique. La

cavitation hydrodynamique a un coût énergétique plus faible mais une durée de vie plus courte que la cavitation acoustique. La cavitation est induite hydrodynamiquement et est entretenue en aval par les ultrasons. La sonotrode peut aussi prendre la forme d'un plateau vibrant qui permet une répartition homogène du champ acoustique.

1.9.4 Systèmes industriels

Le paramètre important qui pose problème pour des applications industrielles est la quantité traitée. Les sondes à ultrasons ne peuvent traiter qu'une quantité limitée de quelques dizaines à quelques centaines de millilitres. Le faisceau d'action est conique et ne permet l'irradiation que d'une partie du volume du réacteur.

- Une des solutions proposées est l'utilisation des systèmes continus qui permettent le traitement d'une plus grande quantité avec un volume de réacteur restreint ; les ultrasons y étant concentrés avec une densité de puissance maximale.
- Une autre solution est d'utiliser des bacs à ultrasons avec une surface émettrice plus grande mais avec un volume traité plus important.

I.10 Applications des ultrasons

Les ultrasons de puissance génèrent d'intenses forces de pression et de cisaillement ainsi que des gradients de température dans le milieu traité. Cette action physique intense permet de déstructurer la matière et/ou d'induire des réactions chimiques ou biochimiques. L'énergie ultrason résultante peut ainsi améliorer les transferts de chaleur, de matière ou bien de quantité de mouvement. Dans de nombreuses applications, la technologie des ultrasons possède des avantages considérables par rapport aux autres technologies conventionnelles. Les ultrasons peuvent être utilisés selon l'effet souhaité, mécanique ou chimique, pour des applications à des fins soit de transformation, soit de préservation d'un produit :

II.10.1 Nettoyage : c'est le domaine d'applications le plus connu. Les ultrasons sont utilisés pour le nettoyage et le dégraissage des solides en mettant à profit l'effet des micro-jets produits par l'implosion de la cavitation.

II.10.2 Dégazage et démoussage : le principe de cette application réside dans l'élimination de l'air contenu dans un liquide. Il est efficace dans le cas des liquides visqueux types huile, gélatine, boissons, chocolat, photographie, verre ou métal fond, l'industrie plastique... etc. Dans l'industrie métallurgique et du verre, l'inclusion de bulles lors du refroidissement diminue la résistance du matériau. En agroalimentaire, cette

méthode permet d'éviter la dégradation organoleptique des produits due aux bactéries et à l'oxygène. La présence de mousse, dispersion de gaz dans un liquide, entraîne de grandes difficultés dans les industries agroalimentaires. L'exemple typique est l'industrie utilisant la fermentation qui génère la formation d'une mousse encombrante.

II.10.3 Extraction liquide-solide

La technologie d'extraction est un nouvel outil pour augmenter le rendement et/ou la qualité des extraits, accélérer les cinétiques et favoriser la diffusion des substances. Les premières applications ont été liées à la détermination des métaux dans les aliments. Les applications couvrent aujourd'hui l'extraction de nombreux composés comme les arômes, les antioxydants, les huiles et les colorants.

II.10.4 Filtration

Les filtres sont souvent obstrués au bout d'une certaine durée d'utilisation et nécessitent d'être changés régulièrement. L'application des ultrasons permet de réduire l'encrassement des filtres, ce qui augmente en conséquence leur durée d'utilisation. Le procédé de la filtration assistée par les ultrasons est basé sur la libération rapide des pores des filtres d'une agglomération de fines particules. Les vibrations ultrasonores permettent au retentât d'être partiellement en suspension (voir figure IV.6).

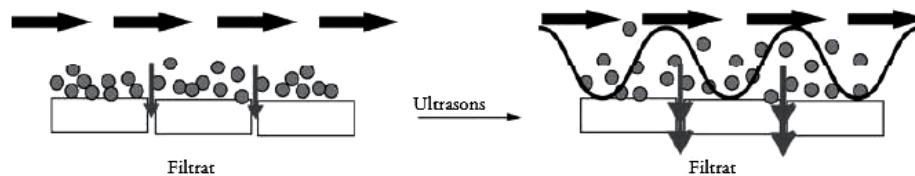


Figure IV.6 : procédé de filtration assistée par ultrasons

II.10.5 Inactivation des spores bactériennes

La destruction des microorganismes par les ultrasons de puissance a été d'un intérêt considérable. Il a été démontré que le chauffage endommage les colonies bactériennes mais que les ultrasons sont plus efficaces. Les spores qui survivent au traitement thermique peuvent par exemple réduire la date limite de consommation d'un produit.

I.10.6 Intensification thermique

L'application d'ondes ultrasonores au voisinage d'une surface d'échange de chaleur provoque des perturbations à différentes échelles, en fonction de la fréquence et de la

puissance appliquées. Ces effets vont de la simple propagation avec échauffement du fluide à cause de l'absorption des ondes jusqu'à la nébulisation du fluide par effet de fontaine ultrasonore. Entre ces deux situations extrêmes, la formation de bulles de cavitation ou de cellules de recirculation permet d'intensifier le transfert de chaleur. La fréquence appliquée est comprise entre 20 et 100 kHz pour une puissance de l'ordre de 200 W/m. Pour un transfert de chaleur convectif, le facteur d'intensification est compris entre 2 et 6. Dans le cas de l'ébullition d'un liquide, la densité de flux critique est augmentée d'un facteur 10 dans le cas de l'eau.

I.11 La sonochimie

Le domaine d'application des ultrasons à la chimie est à l'heure actuelle très vaste : synthèse organique, synthèse organométallique, synthèse inorganique,...etc. La plupart des réactions assistées par les ultrasons, présentées dans la littérature sont 100 à 1000 fois plus rapides que les méthodes conventionnelles. Ces activations ou accélérations importantes de la cinétique chimique ou de modification du mécanisme ainsi que des produits formés sont souvent attribués à des effets thermiques induits par l'implosion des bulles de cavitation à des températures extrêmes (5000 °C) mais, certaines études ont postulé la possibilité des effets mécaniques induits par l'augmentation des transferts de matière et de chaleur ainsi que par les forces de cisaillement dans les liquides.

On distingue deux types de sonochimie, à savoir la vraie sonochimie et la fausse sonochimie.

I.11.1 La vraie sonochimie

Les ultrasons, par leur possibilité à produire des espèces réactives intermédiaires, accélèrent ou changent le mécanisme de la réaction pour obtenir des produits différents de ceux obtenus dans des conditions de réaction "classique". En général, les réactions impliquant un mécanisme ionique sont défavorisées par rapport à d'autres faisant intervenir un mécanisme mono-électronique ou radicalaire. La vraie sonochimie découle des effets de la cavitation homogène. Elle est le domaine de prédilection de la chimie de synthèse.

I.11.2 La fausse sonochimie

Les ultrasons par leurs effets sur le transfert de matière peuvent accélérer un grand nombre de réactions comme les réactions polyphasiques. Cette dénomination regroupe tous les effets mécaniques de la sonication. Les ultrasons ont des effets mécaniques et physiques, notamment lors de l'implosion des bulles de la cavitation principalement de type hétérogène. Les micro-jets générés lors de l'implosion peuvent avoir une influence

prépondérante sur les transferts de matière et de chaleur et dans l'accélération des réactions hétérogènes à l'interface milieu réactionnel/catalyseur. La fausse sonochimie est le domaine de prédilection du génie des procédés.

I.11.3 Conséquences d'une réaction conduite avec des ultrasons

Le résultat d'une réaction conduite avec ultrasons peut être :

- Soit une diminution du temps nécessaire par rapport à une mise en œuvre classique sans ultrasons ;
- Soit une diminution du temps de réaction et une diminution de la quantité de matière nécessaire ;
- Soit un résultat différent de celui obtenu par la méthode classique.

2. Activation des procédés par micro-ondes

Vers la fin de l'année 2005, le nombre d'articles ayant ciblé la synthèse organique assistée par micro-ondes a dépassé 3000. Ceci suggère que dans les années à venir, un nombre considérable de chimistes et d'ingénieurs utiliseront les micro-ondes comme une technique standard pour chauffer des milieux réactifs à l'échelle du laboratoire et aussi comme technique pour activer et intensifier beaucoup de procédés dans divers domaines industriels (agroalimentaire, extraction, etc).

2.1 Les micro-ondes et les ondes électromagnétiques

Les micro-ondes ou hyperfréquences sont des radiations non ionisantes faisant partie du spectre électromagnétique. Elles se situent dans les domaines limités par les fréquences des ondes radio et celles des infrarouges allant de 300 MHz jusqu'à 300 GHz. Elles sont également appelées ondes centimétriques, car les longueurs d'onde associées vont du millimètre au mètre. Afin d'éviter tout problème d'interférence, l'*Union Internationale de Télécommunication* définit des fréquences autorisées pour les domaines scientifique, industriel et médical : 433,99, 915, 2450 et 5800 MHz. La fréquence la plus utilisée est de 2450 MHz, et correspond à la fréquence de la majorité des magnétrons des fours micro-ondes de cuisine ayant une puissance de 600 à 1000 W et une longueur d'onde dans l'air de 12,2 cm.

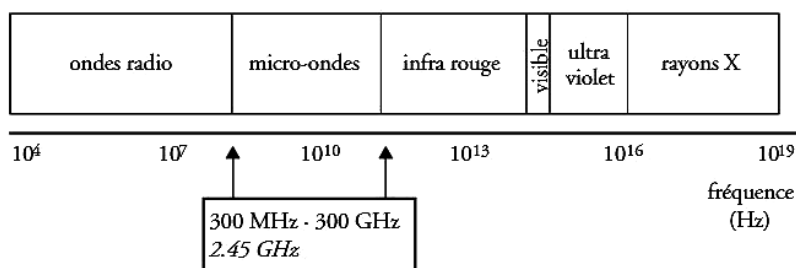


Figure IV.7 : Les micro-ondes dans le spectre électromagnétique

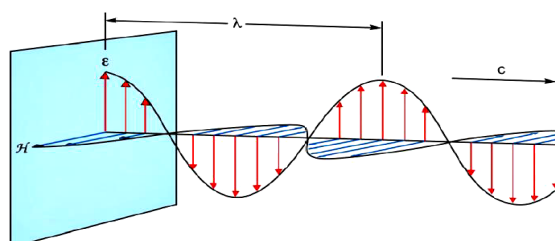


Figure IV.8 : Propagation du champ magnétique

L'onde électromagnétique résulte d'un champ électrique (\vec{E}) et un champ magnétique (\vec{H}) qui se propagent en variant dans le temps (figure IV.8). Les deux champs sont perpendiculaires entre eux et au sens de la propagation. La propagation de cette onde obéit, quelle que soit la nature du milieu, aux équations de Maxwell fondamentales de l'électromagnétisme. La théorie est basée sur le fait qu'un champ électrique variable produit un champ magnétique pour des raisons de symétrie :

$$\text{rot}(\vec{E}) = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$$

$$\text{div}(\vec{D}) = \rho$$

$$\text{rot}(\vec{H}) = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} + \vec{j}$$

$$\text{div}(\vec{B}) = 0$$

Où :

- E et H sont des champs électrique (en $\frac{V}{m}$) et magnétique (en $\frac{A}{m}$) ;
- D et B sont des inductions électrique (en $\frac{S}{m^2}$) et magnétique (en T) ;
- j : densité de courant électrique ($\frac{A}{m^2}$) ;
- ρ : densité de charges ($\frac{C}{m^2}$).

Les équations de Maxwell doivent être complétées par des relations qui prennent en compte la matière, si le milieu est isotrope, l'induction électrique, l'induction magnétique et la densité de courant peuvent être exprimées par :

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E}$$

$$\vec{B} = \mu \vec{H}$$

$$\vec{j} = \sigma \vec{E}$$

ϵ : permittivité électrique (Far/m)

μ : perméabilité magnétique (Henry/m)

σ : conductivité électrique(S/m)

Il est indispensable de rappeler qu'une onde se caractérise par : sa vitesse ' c ' ($\frac{m}{s}$), sa fréquence ' f ' (Hz) et sa longueur d'onde ' λ ' (m) :

$$c = \lambda \cdot f$$

La vitesse de propagation d'une onde électromagnétique est égale à celle de la lumière, soit $2,99.10^8$ m/s.

D'une manière générale, la dégradation de l'énergie portée par une onde au sein d'un milieu diélectrique se calcule à partir de la résolution des équations de Maxwell. Les équations de Maxwell couplent l'évolution du champ électrique à celui du champ magnétique. Dans le cas du chauffage par micro-ondes, c'est le champ électrique qui est responsable de l'élévation thermique du produit. L'intensité et la distribution du champ électromagnétique sont des facteurs primordiaux à déterminer afin d'en déduire l'absorption locale d'énergie micro-onde. Principalement, les facteurs influençant la distribution de puissance au sein d'un produit sont les propriétés du matériau, ses caractéristiques géométriques ainsi que les conditions opératoires lors du traitement par micro-ondes. La puissance absorbée par un matériau à pertes diélectriques est la quantité d'énergie micro-onde transformée en chaleur à l'intérieur.

2.2 Interaction onde-matière

Contrairement aux techniques classiques de chauffage qui utilisent une combinaison de la conduction, de la convection et du rayonnement thermique pour amener de l'énergie dans le matériau, le chauffage par micro-onde résulte de la dégradation en chaleur de l'énergie d'une onde électromagnétique à l'intérieur du matériau lui-même.

Un matériau sensible aux micro-ondes est un matériau *diélectrique à perte*, c'est-à-dire qu'il est capable d'absorber ou d'atténuer les ondes électromagnétiques. Dans un milieu à pertes, deux types de mécanisme sont à l'origine de l'échauffement, le premier est lié à la présence de charges libres, le deuxième est associé à la nature polaire des molécules.

Dans le premier cas, les charges électriques libres(ions) soumises à un champ électrique \vec{E} vont migrer dans le sens du champ et sont à l'origine d'un courant de conduction \vec{J}_c . Il s'agit du mécanisme de conduction ionique :

$$\vec{J}_c = \sigma \vec{E}$$

\vec{J}_c : courant de conduction,

σ : conductivité électrique,

\vec{E} : champ électrique.

Les oscillations de ces charges produisent un échauffement par choc suivant la loi d'Ohm. Cet échauffement résulte de la présence des molécules fixes.

Dans le second cas, appelé *polarisation par orientation dipolaire*, les molécules polaires, telles que l'eau, ont des extrémités négatives et positives ; ce sont des dipôles. En l'absence de champ électrique, les dipôles d'un milieu diélectrique se trouvent orientés au hasard sous

l'effet de l'agitation thermique du milieu. Sous l'effet d'un champ électrique continu, les molécules tendent à s'orienter dans la direction du champ électrique. Plus le champ électrique est intense, moins l'agitation thermique qui tend à désorganiser l'alignement a d'importance. Lorsque toutes les molécules sont orientées, il apparaît un moment dipolaire global induit. Sous l'effet d'un champ électrique alternatif de fréquence f , les dipôles s'orientent dans la direction du champ sur une demi-alternance, se désorientent lorsque le champ s'annule et se réorientent dans l'autre sens pendant la seconde demi-alternance : c'est la rotation dipolaire. L'énergie électrique est convertie en énergie cinétique par la rotation des dipôles. L'énergie cinétique est transformée partiellement en chaleur : l'alignement des dipôles par rapport au champ électrique est contrarié par les forces d'interaction entre molécules (les forces de liaison par pont hydrogène et les forces de liaisons de Van der Waals). Ces forces peuvent être assimilées à des forces de frottement internes qui existent dans les contacts solide-solide. Elles s'opposent ainsi à la libre rotation des molécules. De la friction produite, naît le dégagement de chaleur.

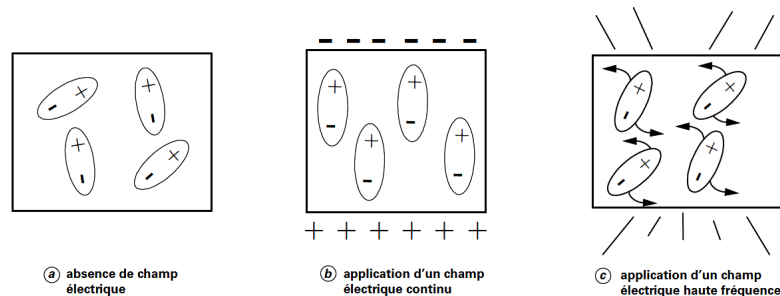


Figure IV.9: Frissonnement du dipôle soumis à une irradiation micro-onde

2.3 L'énergie micro-onde permet-elle de rompre les liaisons chimiques ?

Pour répondre à cette question, il faut comparer l'énergie micro-onde à celles des liaisons chimiques. L'énergie micro-onde se calcule par la formule suivante :

$$W = h \cdot f$$

Avec h : la constante de Planck ($6,626 \cdot 10^{-34} \text{ j/s}$) et f , la fréquence en Hz .

Dans le domaine des micro-ondes qui s'étend de 300MHz à 300 GHz, l'énergie correspond à un intervalle allant de 10^{-25} à 10^{-22} j . Soit de $1,24 \cdot 10^{-6}$ à $1,24 \cdot 10^{-3} \text{ eV}$.

Ces valeurs sont très largement inférieures à celles de l'énergie d'ionisation des atomes de base (C, H, O, N) dont les valeurs varient entre 11,26 à 14,53 eV. Si l'on compare avec les énergies de liaisons chimiques qui, comme la liaison OH, la liaison CC et liaison CO, qui sont de l'ordre de 2 à 10 eV, l'énergie micro-onde est bien plus faible. En conclusion, l'énergie micro-onde est insuffisante pour ioniser les atomes ou rompre les liaisons chimiques.

2.4 Propriétés diélectriques d'un matériau

Le comportement des matériaux vis-à-vis les micro-ondes n'est pas toujours le même. Pour cela il est nécessaire d'identifier et de connaître les facteurs qui sont en mesure de caractériser ce comportement. La propriété qui décrit le comportement d'un diélectrique soumis à un champ électromagnétique est la *permittivité complexe* $\epsilon \left(\frac{F}{m}\right)$ donnée par la relation suivante :

$$\epsilon = \epsilon' - i\epsilon'' = \epsilon_0(\epsilon'_r - \epsilon''_r)$$

Avec :

- $\epsilon' \left(\frac{F}{m}\right)$: La permittivité (partie réelle) ;

- $\epsilon''_r \left(\frac{F}{m}\right)$: Le facteur de pertes de diélectriques (partie imaginaire) ;

ϵ_0 , ($\epsilon_0 = 8,854187 \cdot 10^{-12} \frac{F}{m}$) : E la permittivité du vide ;

- $\epsilon'_r = \frac{\epsilon'}{\epsilon_0}$: La partie réelle de la permittivité relative ;

- $\epsilon''_r = \frac{\epsilon''}{\epsilon_0}$: La partie imaginaire de la permittivité relative.

2.4.1 facteur de pertes diélectrique : ϵ''_r exprime la capacité du matériau à dégrader l'énergie électromagnétique en chaleur ; il représente le terme d'absorption du matériau qui correspond à la composante dissipative de la permittivité.

Les produits ayant un facteur de pertes supérieur à 1 ont la particularité de bien s'échauffer sous les micro-ondes ; c'est le cas de l'eau liquide, de produits aqueux et des solvants polaires comme les alcools.

Les produits ayant un facteur compris entre 0 et 1 ont quelques difficultés à s'échauffer par les micro-ondes. C'est le cas des solvants peu polaires comme l'acétate d'éthyle.

Les gaz, les molécules apolaires, les métaux (qui réfléchissent les ondes) et le téflon sont insensibles aux micro-ondes et possèdent un facteur de pertes presque nul.

2.4.2 La permittivité relative ϵ'_r : est appelée aussi *constante diélectrique* et elle indique la faculté du matériau à se polariser. C'est-à-dire à s'orienter sous l'action du champ magnétique. Ce terme correspond à la composante non dissipative de la permittivité.

Il est à retenir que ces paramètres dépendent de la température et de la fréquence d'application. La connaissance de l'évolution du facteur de pertes en fonction de la température est une condition indispensable pour la conduite de procédés et particulièrement pour prévenir les emballements thermiques de la réaction.

Dans le cas d'un mélange, comme par exemple dans un milieu pour mener une réaction sans solvant, il faut s'assurer que les réactifs sont sensibles aux micro-ondes et aussi les produits de la réaction le sont sous peine de voir la température chuter au cours du temps, ce qui se traduirait par un arrêt de la réaction.

Le chauffage par micro-onde peut avoir aussi pour origine les pertes magnétiques du milieu de propagation lorsque le milieu est plus sensible au champ magnétique qu'au champ électrique.

Tableau (IV. 2) : Quelques valeurs de facteurs de pertes et de la constante diélectrique :

	ϵ'_r (F/m)	ϵ''_r (F/m)
Acétone	20,7	0,87
CCl ₄	2,24	0,0009
Méthanol (20 °C)	20,06	11,77
Eau (glace -12 °C)	3,2	0,00288
Eau (25 °C)	78,4	13
Eau (85 °C)	56	3
Verre	6,8	0,07
Téflon	2,05	0,0003
Ethanol (20 °C)	7,49	6,46

2.5 Densité de puissance d'une onde électromagnétique

La puissance cédée par l'onde, c'est-à-dire absorbée par le matériau, s'exprime de la façon suivante :

$$P_t = 2\pi \cdot f \epsilon_0 \epsilon''_r E^2$$

Avec :

f : la fréquence (Hz) ;

E : intensité du champ électrique (V/m) ;

ϵ_0 : permittivité du vide (F/m) ;

ϵ''_r : facteur de pertes (F/m).

Cette relation permet d'évaluer l'importance du facteur de pertes sur la puissance absorbée.

2.6 Notion de profondeur et de pénétration de l'onde

Une notion très importante lors de la mise en œuvre du chauffage par micro-ondes est la profondeur de pénétration. En effet, lorsqu'une onde rencontre un matériau, une partie de cette onde est réfléchi à la surface, l'autre y pénètre. La profondeur de pénétration par

rapport à la puissance micro-onde est définie comme étant la distance dans le produit à laquelle la puissance est réduite à $\frac{1}{e}$ (avec $e=2,7183$) de sa la valeur à sa surface. En d'autres termes, environ 63 % de la puissance initiale sont cédés au matériau. Cette profondeur d_p (exprimée en m) se calcule à partir des caractéristiques diélectriques du matériau à l'aide de la relation suivante :

$$d_p = \frac{\lambda_r \sqrt{\epsilon_r'}}{2\pi \epsilon_r''}$$

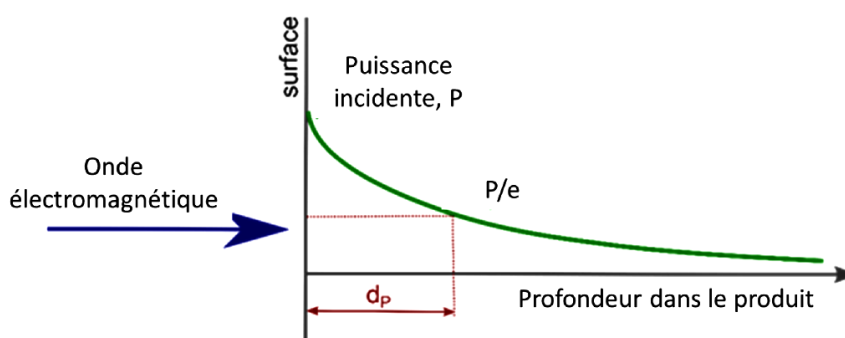


Figure IV.10 : Représentation schématique d'une profondeur de pénétration de la puissance micro-ondes

2.7 Transfert de chaleur par micro-onde

Le transfert de chaleur sous chauffage micro-onde est complètement différent du chauffage conventionnel. Le transfert de chaleur conventionnel se transmet de l'extérieur vers l'intérieur du récipient (figure IV.11). Sous chauffage micro-onde, le volume traité devient lui-même source de chaleur. On parle du dégagement de la chaleur de l'intérieur vers l'extérieur. Par conséquent, la paroi externe du réacteur est plus froide que le milieu du réacteur dans le cas du chauffage par micro-onde et inversement dans le cas d'un réacteur muni d'une double enveloppe. C'est un mode de chauffage instantané en volume et non en surface. Les phénomènes thermiques de conduction et de convection ne jouent plus qu'un rôle secondaire.

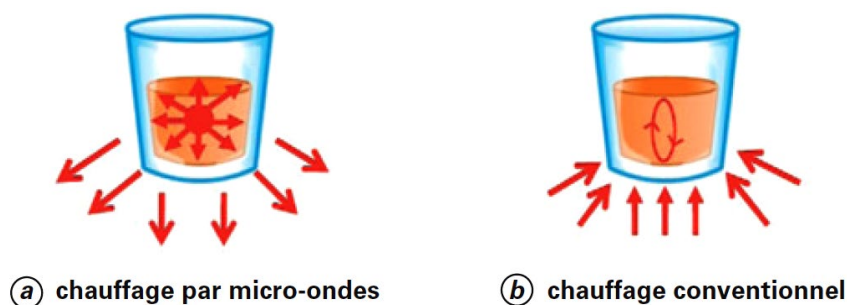


Figure IV.11 : Transfert thermique sous les deux modes de chauffage

Tableau IV.3 Comparaison entre chauffage conventionnel et chauffage par micro-onde

	Chauffage conventionnel	Chauffage par micro-onde
Processus de transfert d'énergie	-primaire par conduction -secondaire par convection -de l'extérieur vers l'intérieur	-Primaire par interaction MO/matière -Secondaire par convection/conduction -de l'intérieur vers l'extérieur
Limitations	-Faible rendement énergétique -Chauffage lent -Effet de la paroi	-Chauffage spécifique -Technologie industrielle en développement
Avantage	-Chauffage général -Technologie industrielle développée	-Meilleure utilisation d'énergie -Chauffage rapide sélectif -Effet de paroi réduit -Chauffage spécifique

Le chauffage classique (conductif/convectif) est en général, applicable à toute substance (fluide ou solide), alors que le chauffage par micro-ondes est restreint à des milieux absorbants. Cet aspect peut être considéré comme une limitation des micro-ondes, mais en même temps ceci rend possible le chauffage sélectif de composés particuliers. Par exemple, il serait possible de chauffer un catalyseur solide qui absorbe bien les micro-ondes, tout en maintenant le liquide à une température plus basse, à condition que le transfert thermique convectif-conductif entre le solide et le liquide soit limité et que le liquide n'absorbe pas bien les micro-ondes. Cette application permettrait de diminuer la consommation énergétique d'une part en ne préchauffant pas le fluide en entrée du réacteur et d'autre part en positionnant en sortie un échangeur de plus petite dimension. Le *Tableau IV.3* résume les **comparaison** entre le chauffage par micro-ondes et le chauffage conventionnel pour la mise en **œuvre** de synthèses chimiques.

2.8 Principe de fonctionnement d'un four micro-ondes

Un four micro-ondes est constitué de trois éléments principaux :

- le générateur micro-ondes, ou le magnétron, qui produit des ondes électromagnétiques ;
- le guide d'onde dont le rôle est d'orienter l'onde électromagnétique de la source jusqu'à l'enceinte de l'application ;

L'applicateur (appelé aussi *l'enceinte*) dans lequel est placé le produit à traiter et la cavité microondes (figure IV.12).

a. Le générateur micro-ondes

Le magnétron est le type de générateurs d'ondes le plus répandu pour la production des ondes électromagnétiques. Le magnétron est un tube de géométrie cylindrique sous vide constitué d'une cathode (au centre) et d'une anode. L'anode est maintenue à un potentiel plus élevé que la cathode et cette dernière chauffée par un filament, elle émet des électrons qui sont accélérés vers l'anode par le champ électrique. Simultanément, des aimants autour de l'anode créent un champ magnétique parallèle à l'axe de la cathode. L'influence combinée des champs électrique et magnétique transforme le parcours des électrons qui excitent les cavités micro-ondes de l'anode. Ainsi, l'énergie des électrons est transformée en oscillations micro-ondes. Il existe deux types champs :

- un champ magnétique axial produit par deux aimants placés à l'extrémité du tube ;
- un champ électrique généré entre l'anode et la cathode perpendiculaire au champ magnétique.

Une tension très élevée (quelques kV) est appliquée dans un espace très restreint de quelques millimètres entre l'anode et la cathode qui génère ainsi la production d'électrons. Le champ électrique accroît leur énergie cinétique et le champ magnétique incurve leur trajectoire. Les électrons ainsi accélérés rayonnent de l'énergie sous la forme d'ondes électromagnétiques. Un système de refroidissement du bloc anodique à l'air ou bien par circulation à eau pour les magnétrons de forte puissance est utilisé. Les puissances disponibles sont de l'ordre de quelques kW (environ 15 kW à 2,45 GHz).

b. Le guide d'onde

Le guide d'onde est une pièce métallique qui conduit les ondes depuis le générateur jusqu'à l'applicateur. Il s'agit d'un tube parallélépipédique creux de dimensions bien précises dans lequel se trouvent des ondes progressives. Ces dimensions conditionnent le mode de propagation des ondes électromagnétiques.

c. L'applicateur

L'applicateur est une cavité fermée qui doit assurer le transfert de l'énergie électromagnétique depuis la sortie du guide jusqu'au produit à traiter. On distingue deux architectures de bases selon le mode de propagation développé : *monomode* ou *multimode*.

-Applicateur monomode : un applicateur est dit *monomode* lorsque ses dimensions géométriques permettent de conserver un seul mode de propagation, donc une seule configuration du champ. Ce type d'applicateur permet le contrôle précis du champ électrique, ce qui permet de placer le diélectrique à chauffer dans la position du champ électrique maximum afin d'optimiser le transfert énergétique. Le principal inconvénient rapporté dans la littérature pour ce type d'applicateur concerne les dimensions du matériau à chauffer, limitées à quelques dizaines de millimètres ; le produit est alors placé dans le guide d'onde.

d-Applicateur multimode : dans le cas d'une cavité *multimode*, les ondes électromagnétiques se réfléchissent sur la paroi et développent un réseau d'ondes stationnaires (une onde station-

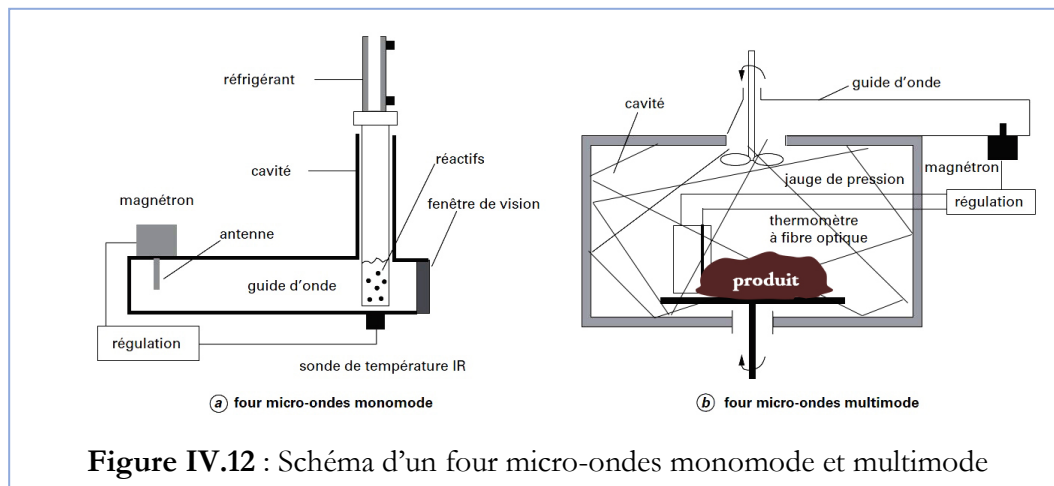


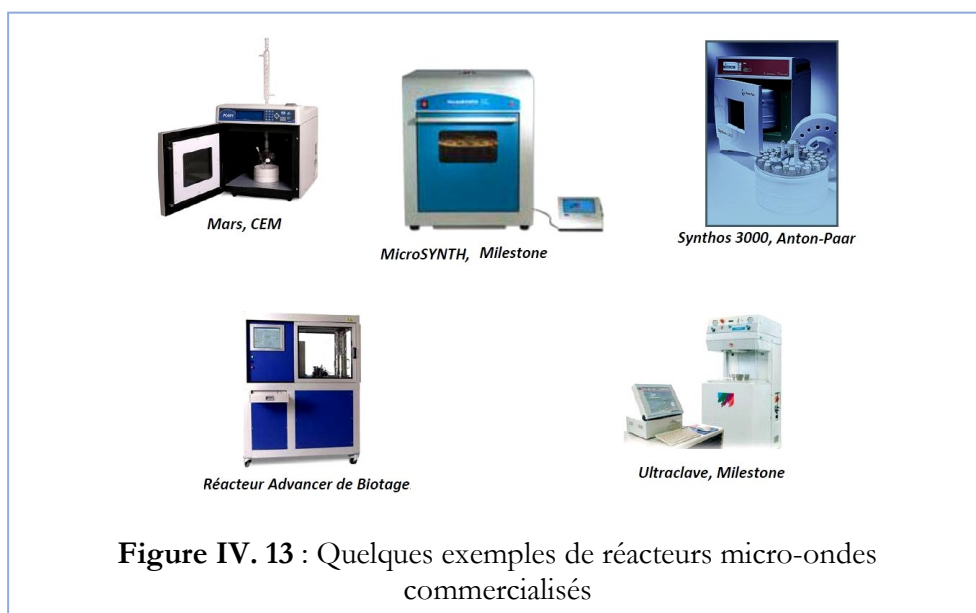
Figure IV.12 : Schéma d'un four micro-ondes monomode et multimode

naire oscille sans se déplacer et possède des minima (nœuds) et des maxima (ventres) d'amplitude fixes dans l'espace). On dit que l'on a une cavité résonnante. Il existe donc plusieurs configurations de champ avec une distribution variable. Dans cette cavité on peut traiter une quantité de produit plus grande que la cavité monomode, mais il est difficile de contrôler la distribution du champ et de forts gradients de température peuvent se développer dans le produit. Pour pallier ce problème, une solution technique courante consiste à utiliser des brasseurs d'onde ou des plateaux tournants (comme dans les fours domestiques). Il est universellement employé dans les fours domestiques, dans un très grand nombre d'unités industrielles à basse puissance et dans beaucoup d'installations à haute puissance. Il est mécaniquement simple et capable d'accepter une ample gamme de charges à chauffer, mais le chauffage est généralement non uniforme.

2.10 Systèmes commerciaux

De nombreux constructeurs ont proposé ces dernières années des appareils élaborés, contribuant à rendre les expériences plus pertinentes et plus reproductibles. De taille allant de quelques millilitres, ils sont conçus pour mener à bien des synthèses rapides, par exemple, en vue de la recherche de nouveaux médicaments ou à des fins analytiques, jusqu'à quelques litres.

Trois constructeurs majeurs sur le marché proposent toute une gamme d'appareils. Il s'agit de Cem (USA), Anton Paar (Autriche) et Milestone (Italie) dans le domaine de la



chimie assistée sous micro-ondes. On peut citer aussi BIOTAGE (Suède), société spécialisée dans le domaine des Sciences de la Vie. Les appareils proposés sont tous équipés d'un asservissement en température, d'une mesure de pression et d'un système d'agitation lorsque la taille du réacteur le nécessite, ce qui permet ainsi d'obtenir une bonne reproductibilité des expériences. La plupart de ces appareils fonctionnent en multimode. Les acheteurs clés de ces technologies sont les compagnies pharmaceutiques, biotechnologiques et chimiques et les instituts académiques et de recherche.

2.11 Apport des micro-ondes en synthèse chimique

Actuellement, l'application du chauffage micro-ondes s'oriente vers deux voies de recherche. :

- La première est la réalisation des réactions chimiques difficiles ou impossibles avec d'autres méthodes permettant d'accéder à des niveaux thermiques et/ou des temps de réactions considérablement réduits.
- La seconde voie est la mise en évidence d'une activation spécifique par les microondes.

Les effets observés par rapport à un chauffage classique posent la question de savoir si ce sont les gradients de température enregistrés qui sont à l'origine de ces différences ou si une activation au niveau moléculaire est possible. C'est certainement l'évocation de ce dernier thème dans de nombreuses publications contradictoires, qui entretient une polémique sur l'existence d'une activation non thermique des réactions chimiques.

Dans un réacteur, substituer l'apport d'énergie réalisé de façon classique par la circulation d'un fluide colporteur par l'énergie micro-onde est une démarche relativement récente initiée au début des années 90 par la communauté des chimistes organiciens. Elle a été introduite pour la première fois par Gedye en 1986 avec la mise en œuvre dans un four micro-ondes de réactions d'hydrolyse, d'estérification et d'oxydation. Depuis, le nombre de publications à ce sujet n'a cessé de croître (plus de 4000 articles à ce jour). Beaucoup d'auteurs ont constaté une accélération de la synthèse sous chauffage micro-onde atteignant un facteur allant de 100 jusqu'à 1000 par rapport au chauffage classique. Toutefois, les premiers travaux ont été réalisés par fours domestiques adaptés pour les circonstances et ils ne disposaient pas de système de mesures de température et de puissance.

La chimie assistée par micro-onde a connu un essor considérable ces dernières années avec l'arrivée d'appareillages spécifiquement adaptés à la synthèse. Elle couvre aujourd'hui un vaste domaine : synthèse organique, synthèse organométallique, de polymérisation...etc. Et domaine analytique pour la minéralisation, l'extraction, l'hydrolyse de protéines, l'analyse d'humidité et la spectrométrie.

2.12 Effets et avantages du chauffage micro-onde

La spécificité du chauffage micro-ondes laisse supposer les effets suivants :

- la montée rapide de la température (elle peut atteindre 10 °C/s) ;
- l'absence de surchauffe en paroi ;
- l'échauffement sélectif des produits.

Les conséquences de ce type de chauffage en synthèse chimique se traduit par :

- la réduction du temps de la réaction ;
- l'absence ou la diminution de la formation de sous-produits ;
- augmentation du rendement de la réaction.

a. Inhomgnéité du chauffage par micro-onde

Le chauffage par micro-ondes possède un caractère inhomgène. En effet, le champ de température va dépendre ce qui suit :

- du champ appliqué localement qui est lui-même non homogène du fait de la présence des ondes stationnaires et de par le phénomène d'atténuation des ondes dans le matériau ;
- de la conductivité thermique du matériau qui va déterminer la qualité du transfert thermique. La rapidité de la vitesse du chauffage micro-onde va générer au sein du matériau des hétérogénéités en température, l'équilibre thermique est difficilement atteint ;
- des pertes thermiques en surface et en paroi. Les parties les plus froides se trouvent en surface et en paroi.
- si le produit à chauffer est par nature hétérogène, par exemple s'il se présente sous la forme de deux phases solides et liquide, les différences entre les propriétés diélectriques du solide et du liquide vont être à l'origine de zones de températures plus élevées.

b. Séchage par micro-ondes

Le séchage par micro-ondes permet d'obtenir des temps de séchages plus courts, tout en diminuant la quantité d'énergie consommée et en améliorant généralement la qualité finale du produit séché (couleur, arôme et texture).

Exemple : l'utilisation du séchage micro-ondes permet de réduire les temps de séchage par un facteur de :

- 2 pour les pommes ;
- 4 pour les champignons ;
- 60 pour les pommes de terre.

Le séchage micro-onde a quelques inconvénients tels que la surchauffe du produit à une puissance élevée qui peut entraîner des altérations de la texture associées à des dommages physiques comme la carbonisation et le noircissement ou apparition d'une odeur désagréable dans le produit. Pour pallier ces inconvénients le séchage micro-onde peut être combiné à d'autres méthodes de séchage tel que le séchage sous vide, le séchage conventionnel à air chaud, la lyophilisation ou le le séchage en lit fluidisé.



Figure IV.14 Micro-ondes batch 915 MHz



Figure IV.15: Micro-ondes continu de 915 MHz pour tempérer de -20 à $-4/-2$ °C des quantités de 1,25 à 1,5 t/h)

2.13 Décongélation et tempérage par micro-onde

La décongélation d'un aliment est atteinte lorsque la température du produit est supérieure à 0°C et qu'il ne reste plus de traces de glace. C'est une opération unitaire très importante dans l'industrie alimentaire. Le tempérage est une opération similaire, achevée lorsque la température du produit est proche de -5 ou -2°C de telle sorte que, par exemple, le poisson ou la viande peut être tranché pour un traitement ultérieur. Le tempérage peut être considéré comme la phase initiale dans une étape complète de décongélation. La méthode de décongélation la plus courante consiste à appliquer de la chaleur à la surface des aliments surgelés pour qu'elle se propage vers l'intérieur. Cependant, ce procédé est lent et les aliments sont susceptibles d'être endommagés par des changements chimiques, physiques ou par l'apparition de microorganismes. Pour limiter ce développement microbien, les industries alimentaires s'intéressent à des systèmes de plus en plus rapides, et la décongélation et le tempérage par micro-ondes ont été développés pour répondre à cette attente. En effet, ces techniques assistées par micro-ondes requièrent des temps de décongélation assez courts, réduisent les problèmes microbiens et la détérioration chimique.

Cependant, la surchauffe en des points localisés a limité l'utilisation des micro-ondes pour la décongélation des systèmes alimentaires. Il est donc nécessaire d'améliorer l'homogénéité de la température pour éviter l'emballement thermique.

2.14 Autres applications dans le domaine agroalimentaire

Le chauffage par micro-ondes est aussi appliqué dans divers procédés tels que :

-**la pasteurisation** : inactivation thermique des micro-organismes pathogènes, notamment les cellules végétatives, levures et moisissures. Cette application a concerné le traitement des laits frais, des jus.

-**La stérilisation** : inactivation de micro-organismes et de leurs spores qui sont généralement thermorésistants. La pasteurisation et la stérilisation en continu des liquides alimentaires avec des équipements micro-ondes sont des traitements alternatifs mais leurs prix restent relativement élevés.



Figure IV.16 : Micro-ondes en continu pour la pasteurisation des liquides alimentaires

-**Le blanchiment** : ce procédé a pour but de conserver les nutriments des aliments (vitamines, minéraux, fibres...). Il consiste à immerger les légumes et les fruits dans l'eau bouillante, ou dans la vapeur, pendant une courte durée, mais à condition que ces derniers n'atteignent pas la température d'ébullition. Les légumes sont ensuite refroidis pour stopper la cuisson et préserver ainsi la rétention des éléments nutritifs. C'est un traitement thermique qui précède la congélation ou la mise en conserve. Le blanchiment par micro-ondes offre de nombreux avantages :

- réduction du temps dans le procédé ;
- meilleure rétentions des nutriments ;
- amélioration de la qualité sensorielle et de la texture des aliments.

2.15 Extraction par micro-ondes

Il s'agit de l'extraction solide-liquide. L'introduction des micro-ondes dans le domaine de l'extraction a été réalisée dans la même période qu'en synthèse chimique, soit en 1986. A ce jour, on dénombre plus de 600 articles sur le sujet. Les dernières décennies rapportent une demande croissante pour de nouvelles techniques d'extraction. En effet, l'avantage de l'utilisation des micro-ondes en extraction se traduit par une réduction de la durée d'extraction pouvant passer de l'heure à quelques minutes, une diminution de la quantité de solvant nécessaire et le cout de la préparation de l'échantillon. Le rendement restant comparable à celui obtenu avec la méthode classique. Ce procédé apporte également des économies en termes de quantité de solvant utilisé (récupération de 90 % du solvant), un gain de 34 % d'énergie et une diminution des émissions de CO₂ de 7 % par rapport à l'extraction classique.

C'est dans le domaine de l'extraction des produits végétaux que cette nouvelle technique se développe le mieux. Mais les applications ne sont pas restées là, elles ont touché au domaine analytique pour l'extraction des produits organiques. Le progrès de l'extraction par micro-onde a donné lieu à trois classes :

- l'extraction par solvant assisté par micro-ondes ;
- la distillation par micro-ondes ;
- l'hydrodiffusion/gravité sous micro-onde.

2.15.1 . Extraction par solvant assistée sous micro-ondes (MASE)

La technique MASE (Microwave Assisted Extraction) a été brevetée en 1990 par Paré et Bélanger. Avec cette technique, la matrice solide est immergée dans un solvant chauffé par micro-ondes.



Figure IV.17 : Extracteur micro-ondes

- *Le solvant est sensible au micro-ondes :*

L'échauffement de la matrice se fera par conduction via le solvant qui, une fois porté à sa température d'ébullition, solubilera le soluté.

- *Le solvant est transparent aux micro-ondes :*

On peut citer comme exemple l'hexane et le toluène. Dans ce cas, la matrice riche en eau est irradiée directement et de ce fait elle est chauffée préférentiellement. L'eau contenue dans cette matrice monte en température et la pression interne s'élève jusqu'à provoquer la rupture de la membrane libérant ainsi plus facilement les substances intéressantes.

Si la matrice est pauvre en eau, le mécanisme d'extraction est lié à l'existence d'un gradient de température inversé qui augmente la diffusion du soluté sensible aux micro-ondes vers l'extérieur de la membrane.

2.16 Problèmes d'extrapolation en synthèse chimique

Dans la littérature, à notre connaissance, il n'existe pas de méthodologies générales pour le dimensionnement des réacteurs micro-ondes agités à une échelle industrielle. La technique couramment employée pour l'extrapolation d'une réaction en mode fermé est la synthèse en parallèle multi-récipients en multimode. Le principal avantage du chauffage conventionnel est l'existence d'une technologie bien développée et bien acceptée à l'échelle industrielle, en ce qui concerne les procédés de synthèse chimique. La technologie micro-ondes est maintenant bien

développée pour des réacteurs de laboratoire mais son application pour des réacteurs industriels n'est pas encore étendue.

Si de grands progrès ont été réalisés en matière d'activation des réactions chimiques par micro-ondes, beaucoup d'obstacles restent encore à surmonter pour parvenir à une exploitation à grande échelle dans le domaine industriel. En effet, ces dernières années, la persévérance des chercheurs a permis de passer de l'échelle du gramme vers des centaines de grammes, voire du kilogramme, ce qui est tout à fait intéressant pour la production des petits volumes. Toutefois, cela reste au-deçà des attentes de la demande industrielle. Les raisons principales qui sont à l'origine de ce blocage peuvent être résumées comme suit :

- En passant à grande échelle, on défavorise les effets intéressants qui se déroulent à petite échelle : montée rapide de la température.
- Impossibilité de maintenir des conditions opératoires extrêmes à grande échelle (ex. 300°C/30 bar) pour l'obtention de l'effet nécessaire du chauffage par micro-ondes.
- Refroidissement rapide à petite échelle mais se révèle impossible à réaliser quand il s'agit de grands volumes.
- La profondeur de pénétration des ondes dans le milieu est aussi un obstacle pour des applications à grandes échelles. Si la taille est importante, seule la zone proche de la paroi est irradiée. Le cœur est alors chauffé par conduction et par convection.
- La répartition du champ électromagnétique est d'autant plus homogène et contrôlée pour une taille réduite de la cavité.
- L'extrapolation de la synthèse chimique réalisée à l'échelle du laboratoire vers les ateliers de productions nécessite une réflexion en ce qui concerne la technologie à mettre en œuvre qui dépend des caractéristiques de la réaction à réaliser (phase en présence, viscosité, température, temps de réaction...).

Cependant, les auteurs affirment que pour que la synthèse par micro-ondes soit une technologie pleinement acceptée dans le milieu industriel, il est nécessaire de développer les techniques capables d'atteindre des productions journalières à l'échelle de quelques kilogrammes et plus.

Les réacteurs de synthèse sous micro-ondes sont souvent développés en fonction de la demande industrielle par des équipements spécialisés dans la technologie de micro-onde.

2.17 Exemple de synthèse industrielle

2.17.1 Synthèse de la Laurydone

La production de la Laurydone est le premier procédé industriel de la chimie fine sous micro-ondes à grande échelle (1m³). La Laurydone-ester laurique de l'acide L-pyrrolidone carboxylique est un produit qui entre dans la formation de nombreux cosmétiques en raison de ses propriétés hydratantes. Cette réaction d'estérification se déroule en mode classique à 110 °C en présence du toluène comme solvant et est catalysée par de l'acide p-toluène sulfonique et de l'acide sulfurique. Sous l'irradiation de micro-ondes, cette réaction s'effectue sans solvant, à 150 °C, et ne nécessite pas de catalyseur, ce qui simplifie l'étape de purification. Ainsi, une réduction de 80 % de la durée du procédé est constatée, associée à une réduction énergétique de 40 % uniquement due à la diminution des étapes. En effet, dans ce cas, il a été montré qu'il n'y a eu aucun effet sur l'accélération de la réaction. Toute une série de produits dérivés du L-PCA dédiés à des fins cosmétiques sont fabriqués selon le même principe.

2.17.2 Production d'ester d'acides gras

Les esters des acides gras rentrent dans la fabrication des produits cosmétiques. Par exemple, le stéarate de stéaryle est un agent émoullant, hydratant, d'entretien de la peau qui présente la caractéristique de s'étendre facilement et de pénétrer facilement dans la peau. Sa synthèse s'opère par une réaction d'estérification avec des acides gras catalysés par de la montmorillonite. Elle peut être réalisée à sec pour un meilleur respect de l'environnement. La difficulté réside dans le maintien de la température à 170°C pour éviter la formation de produits indésirables. Pour l'extrapolation du procédé, un réacteur micro-ondes continu, semi-industriel a été conçu par ATO-DLO (Wageningen-Pays-Bas). La capacité du réacteur varie de 10 à 100 kg/heure. La solution technique adoptée a été la mise en œuvre de la réaction sur un tapis roulant dans une enceinte micro-onde adaptée (puissance 6 Kw, longueur de l'enceinte : 150 cm). Ainsi, il a été possible de produire 10 à 100 kg/heure d'ester gras avec un rendement de 95 %. La réaction s'est avérée 20 à 30 fois plus rapide que dans le réacteur conventionnel. La mesure de la puissance consommée a révélé que le système a un rendement énergétique comparable aux réacteurs industriels.

2.18 Couplage de la technique micro-ondes avec d'autres techniques d'activation

La technique d'activation par micro-ondes parfois s'avère insuffisante pour mener à bien le procédé. Selon les cas, les raisons sont différentes. Par conséquent, un couplage avec d'autres techniques d'activation s'impose comme une solution.

2.18.1 Micro-ondes et ultrasons

Le chauffage par micro-ondes génère une énergie qui n'est pas suffisante pour une activation moléculaire (de l'ordre de 10^{-6} eV). Une des solutions pour activer réaction chimique est de combiner cette technique avec les ultrasons permettant ainsi d'atteindre des niveaux d'énergie proches de ceux des liaisons chimiques, soit de l'ordre de quelques eV.

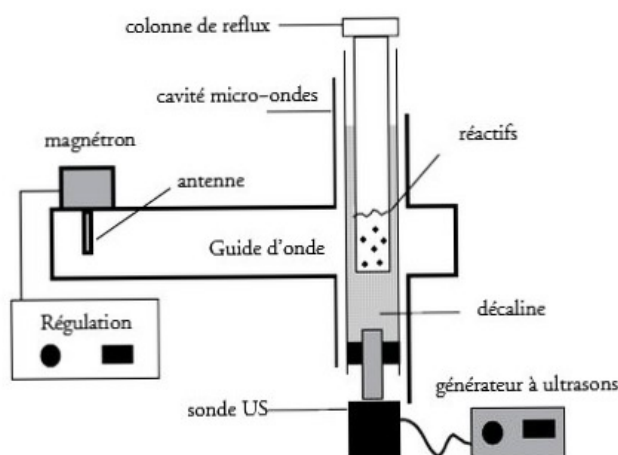


Figure IV.18 : Réacteur combinant les micro-ondes et les ultrasons

2.18.2 Micro-ondes liquides ioniques

Les liquides ioniques sont de par leur nature sensible aux micro-ondes. Ils peuvent être combinés avec les micro-ondes en vue d'atteindre trois objectifs :

1. Pour leur propre synthèse : la synthèse des liquides ioniques nécessite une étape de purification qui consomme une grande quantité de solvants. L'apport des micro-ondes permet de réduire considérablement l'utilisation de solvant voire supprimer leur emploi, augmenter le rendement, réduire le temps de la réaction et enfin aboutir à une pureté très élevée.
2. Dans des réactions tant que solvants, réactifs ou catalyseurs, l'extrême sensibilité des liquides ioniques aux micro-ondes permet une montée très rapide en température du milieu et permet d'atteindre des températures très élevées.

3. Comme convecteur dans des milieux peu sensibles aux micro-ondes, il suffit d'une faible concentration de liquide ionique pour accélérer la montée de la température d'un milieu peu réceptif aux micro-ondes.

2.18.3. Micro-ondes photochimie

La combinaison de la photochimie et les micro-ondes induisent des interactions différentes et complémentaire sur la matière.j-

Si l'énergie fournie par l'irradiation micro-onde est insuffisante pour casser des liaisons, le rayonnement ultraviolet ou infrarouge est capable de porter des molécules dans un état excité.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Poux, M., Cognet, P., Gourdon, C., 2015. *Green Process Engineering-From Concepts to Industrial Applications*. CRC Press. Floride.
- Stankiewicz, A., Moulin, J.A., 2004. *Re-engineering the chemical processing plant- process intensification*. New York : Dekker.
- Stankiewicz, A., 2001. *Process intensification in in-line monolithic reactor*. Chemical Engineering Science. 56, 359- 364.
- Reay, D., Ramshaw, C., Harvey, A., 2008. *Process intensification-Engineering for efficiency sustainability and flexibility*. Elsevier. New York.
- Keil, F.J., 2007. *Modeling of process intensification*. Wiley-VCH. Weinheim.
- ondes comme éco-procédé en industrie agroalimentaire. Techniques de l'Ingénieur. Réf. F3070-V1.
- Bandelier, P., Caney, N., Minvielle, Z., 2014. *Echangeurs de chaleur-Intensification des échanges thermiques*. Techniques de l'Ingénieur. Réf. BE9518 -V1.
- Aubin, J., Xuereb, C., 2008. *Microréacteurs pour l'industrie*. Techniques de l'Ingénieur. Réf. IN94 V1.
- Charpentier, J.C., 2016. *Intensification des procédés-Introduction*. Techniques de l'Ingénieur. Réf. J7000 V1.
- Gourdon, C., 2016. *Intensification des procédés-Fondamentaux et exemples d'industrialisation*. Techniques de l'Ingénieur. Réf. J7002 V1.
- Benaïssi, K., 2013. *Le CO₂ supercritique appliqué à l'extraction végétale*. Techniques de l'Ingénieur. Réf. CHV4015 V1.
- Cecilia, R., Kunz, U., Turek, T., 2007. *Possibilities of process intensification using microwaves applied to catalytic microreactors*. *Chemical Engineering and Processing* 46, 870–881.
- Segovia-Hernandez, J.G., Bonilla-Petriciolet, A., 2016. *Process intensification in chemical engineering : design optimization and control*. Edit : Springer.
- Gallucci, F., Van Sint Annaland, M., 2015. *Process intensification for sustainable energy conversion*. Edit. Wiley.
- Wirth, T., 2008. *Microreactors in organic synthesis and catalysis*. Edit. Wiley-VCH.
- Kan, A., 2010. *Conception et Caractérisation d'un microcontacteur à film tombant : concept de distillation microstructurée*. Thèse de doctorat. Institut National Polytechnique de Lorraine.
- Abbana Bennani, M., 2008. *Apport des mousses métalliques en réacteur continu intensifié*. Thèse de doctorat. Institut National Polytechnique de Toulouse.

Anxionnaz, Z., 2009. *Etude de l'influence de la géométrie des canaux sur les performances d'un réacteur/échangeur*. Thèse de doctorat. Université de Toulouse.

Belaissaoui, B., 2006. *Généralisation d'une approche de conception de procédés de distillation réactive : application à la production d'hydrogène par le cycle thermo-chimique i-s*. Thèse de doctorat. Institut National Polytechnique de Toulouse.

Bulliard-Sauret, O., 2017. *Étude expérimentale de l'intensification des transferts thermiques par les ultrasons en convection forcée*. Thèse de doctorat. Université Grenoble Alpes.

Jantaporn, W., 2016. *Technologies membranaires innovantes pour la réutilisation des eaux*. Thèse de doctorat. Université de Toulouse.

Stéger, C., 2006. *Distillation discontinue extractive et réactive dans une colonne avec un bac intermédiaire*. Thèse de doctorat. Institut National Polytechnique de Toulouse.

Fustier, C., 2012. *Développement d'un réacteur intensifié en Carbone de Silicium pour la transposition en continu de réactions d'hydrosilylation*. Thèse de doctorat. Université de Toulouse.

Léal, L., 2012. *Étude de mécanisme de nucléons par action simultanée de l'ébullition et de la cavitation*. Thèse de doctorat. Université de Toulouse.

Chevrel, M.C., 2014. *Intensification des procédés de polymérisation : passage du batch au continu*. Thèse de doctorat. Université de Lorraine.

Ladeveze, F., 2005. *Microréacteurs en synthèse chimique : rôle de l'hydrodynamique et effet de la miniaturisation*. Thèse de doctorat. Institut National Polytechnique de Toulouse.

Steger Lukacs, T., 2009. *Étude de la distillation réactive dans une colonne avec un bac intermédiaire avec des réactions consécutives*. Thèse de doctorat. Université de Toulouse.

Duboin, A., 2013. *Écoulement de fluides complexes en présence d'interfaces dans des systèmes microfluidiques*. Thèse de doctorat. Université Pierre et Marie Curie.

Brehelin, M., 2006. *Analyse de faisabilité, conception et simulation de la distillation réactive liquide-liquide-vapeur. Application et validation expérimentale sur la production de l'acétate de n-propyle*. Thèse de doctorat. Institut National Polytechnique de Toulouse.

Ballestras Castro, D.J., 2010. *Études d'un réacteur micro-ondes monomode de type cuve agitée pour la synthèse chimique et proposition d'une méthodologie d'extrapolation*. Thèse de doctorat. Université Claude Bernard - Lyon I.

laugier, F., 2007. *Ultrasons en procédés polyphasiques : transfert gaz-liquide et réaction liquide-liquide*. Thèse de doctorat. Institut National Polytechnique de Toulouse.

Chibane, L., 2012. *Approche théorique pour l'étude d'un réacteur membranaire pour la production d'hydrogène : application pour la réaction du vaporéformage et de l'oxydation du méthane*. Thèse de doctorat. Université Ferhat Abbas-Sétif 1.