

Intensification des procédés

1- Introduction :

Le génie des procédés concerne l'ensemble des sciences et technologies qui permettent les transformations physico-(bio) chimiques optimales des matières premières et des énergies en produits utiles aux consommateurs. Pour répondre aux besoins des industries chimiques et annexes qui doivent satisfaire à la fois des demandes économiques changeantes et rester mondialement compétitives, le génie des procédés moderne doit appréhender à la fois la demande des marchés pour des produits à propriétés d'usage définies aux nano et micro-échelles de temps et d'espace et les contraintes sociales et environnementales des procédés industriels aux échelles méso et macro de production. Il doit répondre au défi de proposer des procédés comportant des technologies durables pour des produits. Le but est de produire beaucoup plus et mieux en consommant beaucoup moins, et de produire des molécules plus durables possédant des enjeux environnementaux et économiques avec des technologies et procédés innovants conduisant à une meilleure utilisation des matières premières et de l'énergie. C'est sur cette philosophie que s'articule la notion de l'intensification des procédés (IP).

2- Historique :

Actuellement, l'intensification des procédés (IP) est l'une des tendances (axes) les plus importantes dans l'ingénierie chimique et des procédés commerciaux prennent place d'un jour à l'autre en remplaçant les procédés conventionnels existants.

Le début ?

C'était au quinzième siècle, quand G. Agricola a publié son livre De La Metallica en métallurgie, à l'époque l'extraction de l'or se fait par le mercure qu'est un élément toxique.

Le terme IP est apparu aux années 1960-1970 en Europe de l'est. Après quelques années, c'est la naissance de IP comme une discipline de l'industrie chimique en UK . en 1983, Colin Ramshaw de l'ICI propose l'application de la centrifugation en procédés de distillation. Aux cours des années 90 c'était toujours l'UK qui domine sur ce domaine (IP) en l'appliquant aux 04 domaines à savoir :

Centrifugation, transf. Chaleur, mélange (mixage) et combinaison de technologies.

Le PI est ensuite considéré comme un véritable business international dont des procédés à l'échelle industrielle sont commercialisés (ex : procédé de fabrication de l'acétate de méthyl (Estman chemicals), acide hypochlorure (Dow chemical), peroxyde d'hydrogène (Sulzer)).

3- Définition de l'IP :

Selon C. Ramshaw (1995), lors d'une conférence sur l'IP dans l'industrie chimique *' une stratégie pour faire des réductions notables de la taille des installations chimiques pour atteindre un objectif déterminé de production'*

En 2000 A. I. Stankiewicz et J. A. Moulijn proposent la définition suivante *' un développement d'ingénierie chimique qui conduit à une technologie plus petite, plus propre et plus efficace énergétiquement'*

En 2007, une nouvelle définition a été proposée *' L'intensification des procédés présente un ensemble de principes innovants (changement de paradigme) dans la conception du procédé de son équipement. Cela apporte des bénéfices significatifs en terme de procédé et d'efficacité globale, en dépense d'investissement et e opération, en pertes de qualité, en sécurité des procédés et bien plus'*

Pourquoi intensifier ?

Améliorer les performances des procédés chimiques tout en s'inscrivant dans une démarche de développement durable qui comprend différents enjeux : économiques, environnementaux et sociétaux.

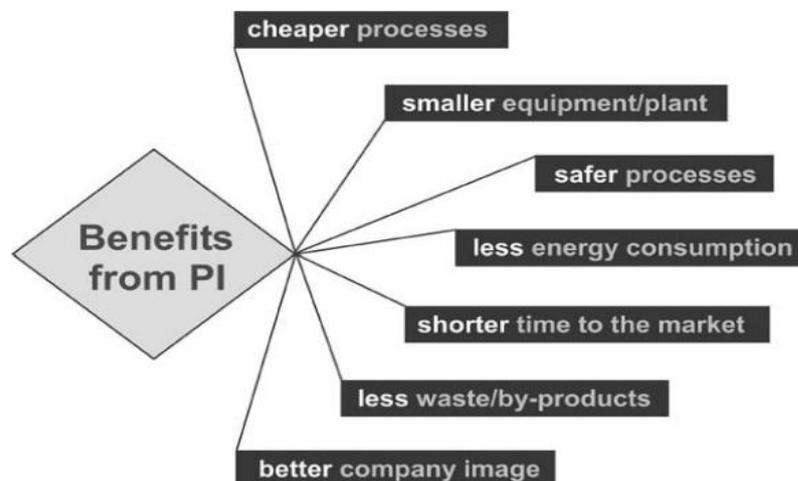


Une vision de l'usine du futur mettant en oeuvre l'utilisation des technologies de l'intensification des procédés (à droite), à comparer avec une usine actuelle (à gauche).

4- Caractéristique de l'IP :

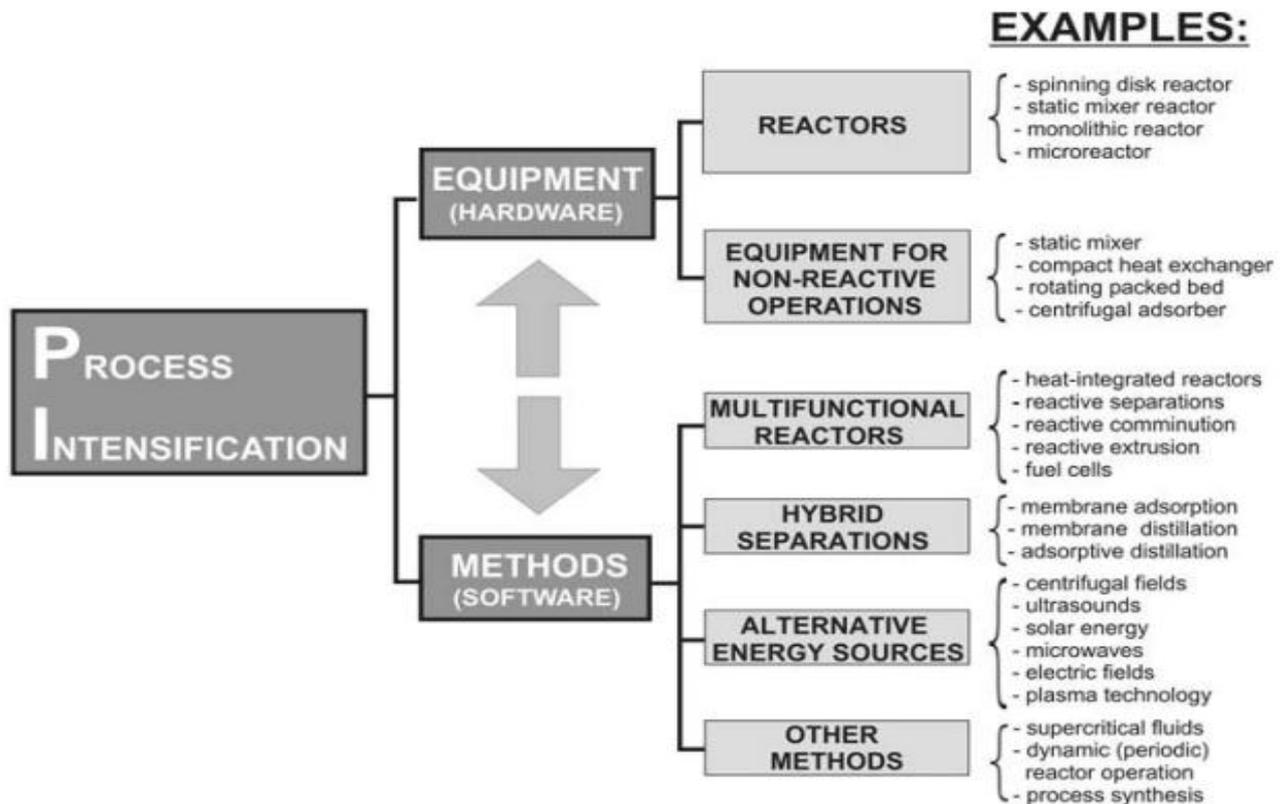
En 04 mots, l'IP se caractérise par : Smaller, Cheaper, Safer et Slicker.

Avantage de l'IP :



5- Axes de l'IP :

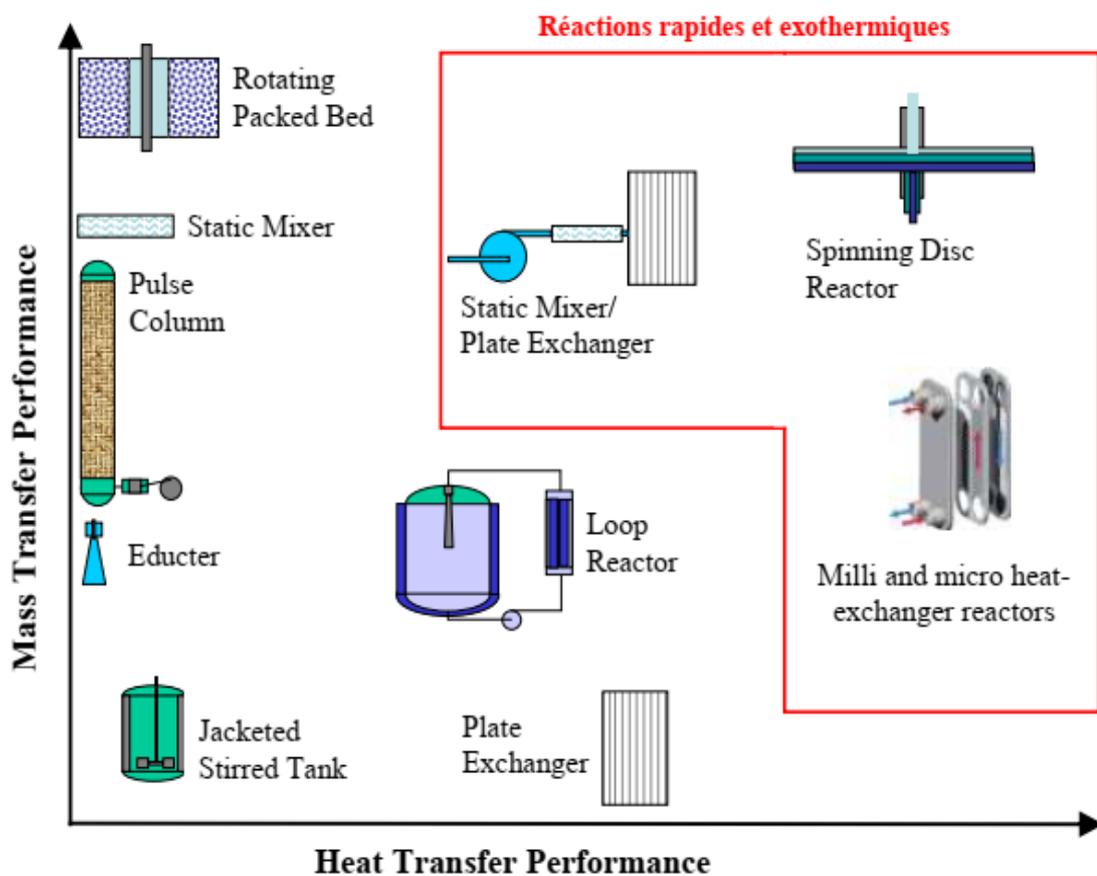
L'IP repose sur deux axes à savoir l'intensification basée sur les **équipements** (PI hardware) et l'intensification basée sur les **méthodes** (PI software). (Schéma ci-dessous)



6- Equipements pour l'IP :

Au sein de ce que l'on appelle communément microtechnologies, on distingue en fait plusieurs échelles : l'échelle millimétrique (taille caractéristique des canaux de 1 à quelques millimètres) et l'échelle micrométrique (taille caractéristique des canaux de quelques μm à quelques centaines de μm). Selon l'application visée, le choix se portera plutôt sur l'une ou l'autre échelle. Par exemple, l'échelle micro permettra d'accéder à des données sur la réaction à très

faibles temps de séjour et dans des conditions très proches de la chimie moléculaire. Une classification des technologies issues de la miniaturisation des procédés selon leurs performances en termes d'intensification des transferts thermiques et des transferts de matière a été proposée. D'après ce diagramme (ci-dessous), les technologies envisageables pour le cas des réactions rapides et fortement exothermiques, seraient donc le « Spinning disc reactor », les mélangeurs statiques (« Static mixer ») et les réacteurs échangeurs compacts (« milli and micro heat-exchanger reactor »).



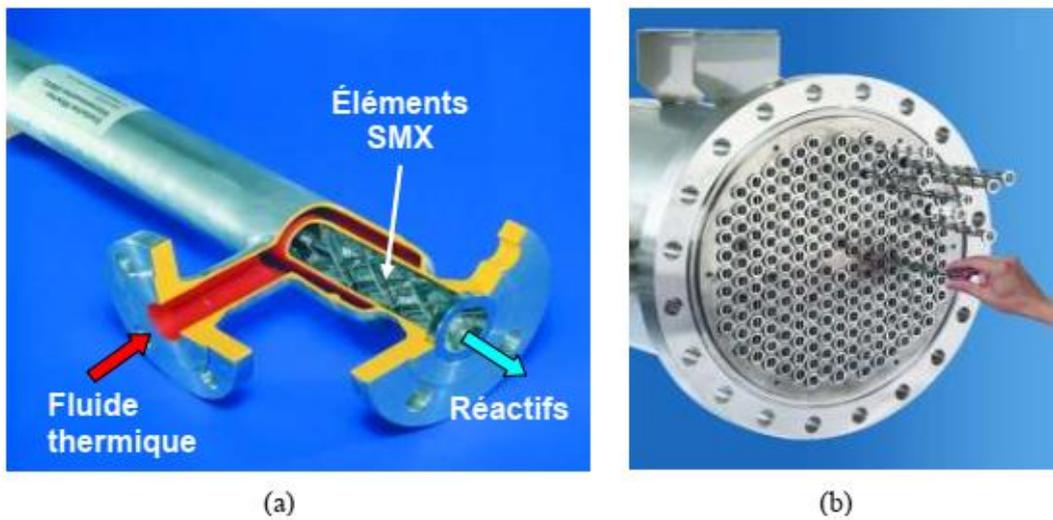
4-1 Les mélangeurs statiques :

Les mélangeurs statiques sont composés d'un ensemble d'éléments structurés immobilisés en série à l'intérieur d'un corps tubulaire. Ils peuvent être placés dans une canalisation, une colonne ou un réacteur et sont alimentés en fluides grâce à un système de pompes. Ces inserts, à la géométrie bien particulière, ont l'avantage d'offrir un excellent mélange grâce à leur principe de division et de redistribution des fluides perpendiculairement à leur écoulement sans avoir recours à une énergie extérieure.

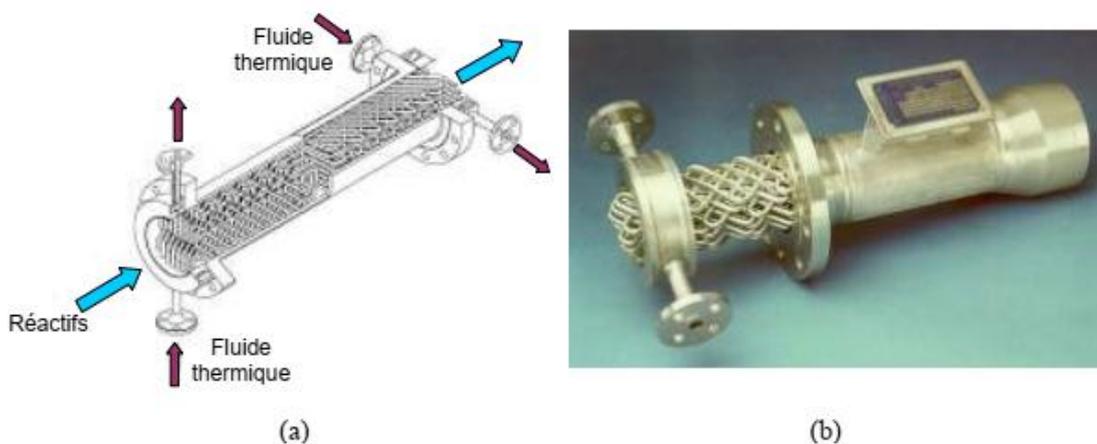
Les mélangeurs statiques sont donc des équipements moins consommateurs d'énergie qu'un agitateur conventionnel et nécessitent moins de maintenance étant donnée l'impossibilité des éléments à se déplacer dans le tube.



Quelques types de mélangeurs statiques



Le mélangeur statique SMXL: (a) SMXL monotube, (b) SMXL multitubes



Le mélangeur statique SMR: (a) Coupe schématique de l'intérieur, (b) photographie du SMR

La polymérisation en masse du polystyrène est un des exemples d'exploitation du SMR le plus connu. Ce procédé consiste en plusieurs réacteurs tubulaires mis en série et dont le premier est une boucle de recirculation dans lequel sont introduits des éléments de SMR. Ce procédé arrive à maîtriser avec succès l'exothermie que dégage la réaction de polymérisation. Au final, les mélangeurs statiques de type SMX sont des technologies bien adaptées au passage de réactions visqueuses en régime laminaire par leur efficacité de mélange mais aussi aux réactions très exothermiques pour leur capacité à échanger la chaleur. Cependant leur utilisation peut être limitée par les problèmes de pertes de charges et d'encrassement au sein des éléments.

4-2 Le Spinning Disk Reactor (réacteur à disque rotatif) (SDR):

Récemment, le réacteur à disque rotatif (SDR) a été présenté comme une alternative au réacteur traditionnel à agitation prétendant offrir des avantages en ce qui concerne les caractéristiques de mélange, le transfert de chaleur et distribution du temps de séjours.

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

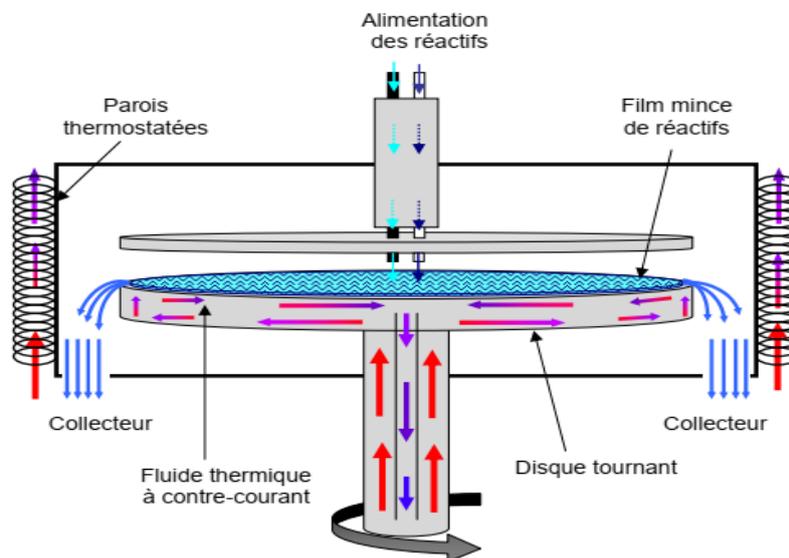


Schéma de principe du Spinning Disk Reactor

Fonctionnement du SDR :

Un moteur électrique ou à air comprimé mise en rotation le SDR. Les réactifs sont alimentés au centre du disque à l'aide d'un système de pompe. Ils sont alors expulsés vers l'extérieur par la seule force centrifuge, générant un film mince d'une épaisseur pouvant descendre jusqu'à

quelques dizaines de micromètres. Le fort cisaillement du flux induit par la vitesse de rotation va créer des ondulations au sein du film. Celui-ci retombe ensuite contre la paroi pour être collecté sur le côté du dispositif. Le disque ainsi que les parois du système sont maintenus en température par un fluide caloporteur qui les traverse. L'infime épaisseur du film entraîne une réduction significative des longueurs de diffusion moléculaire et thermique, ce qui a pour conséquence d'intensifier considérablement les transferts de masse et de chaleur.

La technologie du SDR peut être utilisée dans le domaine de la polymérisation en continu. Ces réactions sont souvent soumises aux problèmes de fortes exothermie et de limitation par transfert de masse due à une viscosité réactionnelle croissante. L'utilisation de réacteurs SDR permet de les synthétiser dans des conditions plus sûres et beaucoup plus efficaces en termes de conversion.

4-3 Les réacteurs échangeurs compacts :

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

Ainsi un réacteur échangeur va se composer d'une alternance de plaques dites « procédé » au sein desquelles les flux de réactifs circulent et se rencontrent pour réagir et de plaques dites « utilité » parcourues par un fluide caloporteur externe.

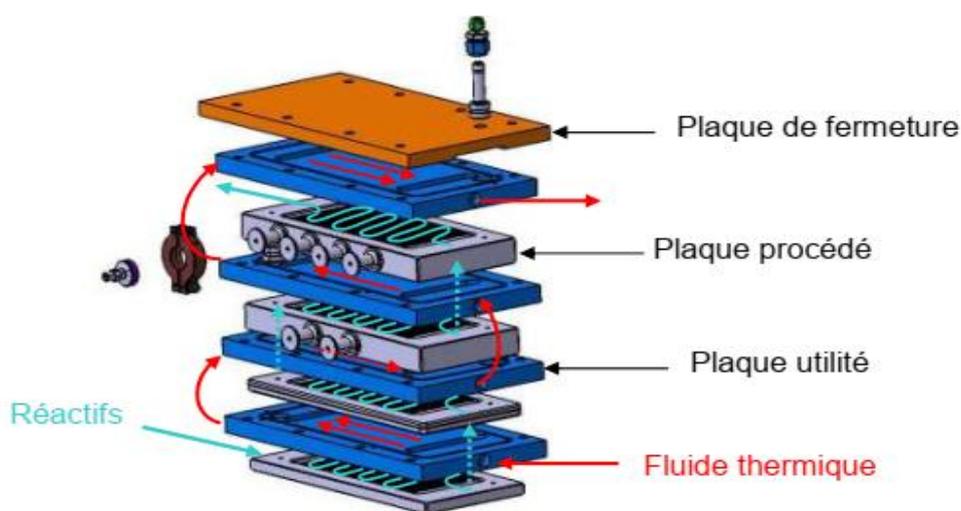


Schéma de principe d'un réacteur échangeur compacte

Avantage des réacteurs échangeurs compacts :

- Grâce à leur échelle millimétrique, les réacteurs-échangeurs compacts permettent de travailler avec de faibles volumes de réactifs ;
- Ils peuvent résister à de fortes pressions et températures, notamment grâce à leur technique de fabrication et à leur matériau ;
- Par leurs excellentes performances de transfert, il sera possible de s'affranchir de l'utilisation de solvant et de travailler avec des réactifs en milieu plus concentré ;
- Enfin, l'efficacité de ce type d'équipement permet de réduire les coûts énergétiques du procédé dans lequel ils sont impliqués et par conséquent les coûts globaux de production.

Exemple d'application : Nitration du benzène

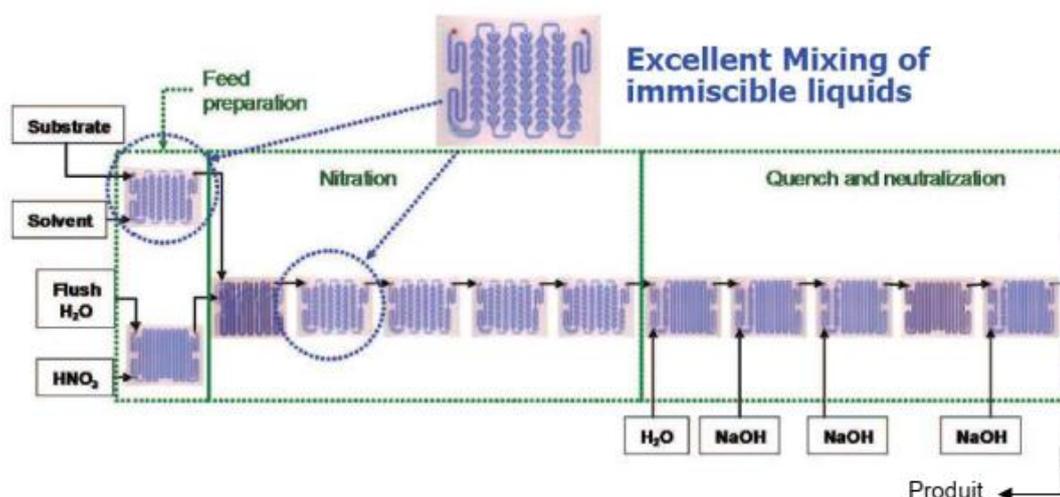


Schéma de la partie réactive du procédé de nitration en continu,

Les deux phases sont d'abord indépendamment mises en température dans une plaque de préchauffage dans laquelle le substrat et le solvant de la phase organique sont pré mélangés. La phase aqueuse contient de l'acide nitrique concentré à 65 %.

Les phases sont ensuite mises en contact dans une plaque Corning spécialement dédiée au mélange de liquides non miscibles. Il s'agit d'une plaque où le canal est constitué d'une série d'éléments de mélange en cœur, permettant de générer de la turbulence. La réaction démarre rapidement et se propage dans une succession de plaques de mélange à cœur. L'efficacité de l'échange thermique dû au design spécifique de ces plaques permet de maîtriser complètement la température.

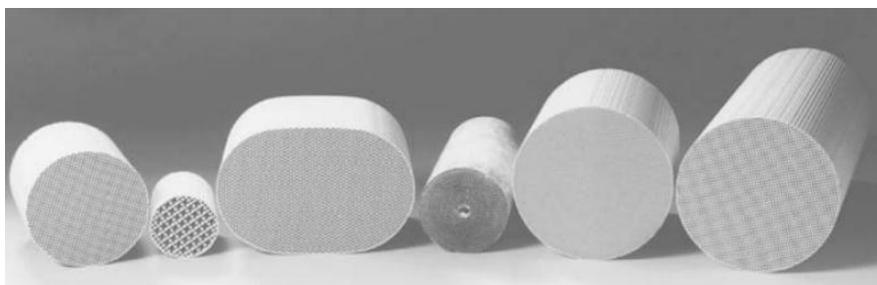
Le flux réactionnel va ensuite subir une étape de dilution à l'eau pour éviter la précipitation de sels qui pourrait avoir lieu lors de l'étape de neutralisation suivante, réalisée avec de la soude caustique. On récupère ensuite le produit final.

4-4 Catalyse monolithique

Les procédés catalytiques hétérogènes peuvent souvent être intensifiés par l'utilisation de *catalyseurs monolithiques*. Il s'agit de corps métalliques ou non métalliques fournissant une multitude de canaux étroits rectilignes en section transversale uniforme.

Afin d'assurer une porosité suffisante et d'améliorer l'activité catalytique (surface active), les parois internes des canaux monolithiques sont généralement enduites d'une fine couche de washcoat, qui sert de support aux espèces catalytiquement actives. Les principales caractéristiques plus importantes sont :

- Très faible perte de charge en flux monophasé et biphasique ;
- Zones géométriques élevées par volume de réacteur, typiquement 1,5-4 fois plus que dans les réacteurs avec des catalyseurs particuliers;
- Rendement catalytique élevé, pratiquement 100%, en raison de chemins de diffusion très courts dans la couche de washcoat mince;
- Faibles coûts d'investissement, car Les réacteurs monolithiques en ligne sont des modules prêts à l'emploi installés en une partie des pipelines;
- Capacité à répondre plus aux normes de sécurité et d'environnement que les réacteurs conventionnels ;
- Remplacement très facile et rapide (par exemple, en cas de désactivation du catalyseur) simplement en échangeant un morceau de pipeline, au lieu de décharger et charger le nouveau catalyseur;
- La possibilité de distribuer plusieurs points d'alimentation le long du réacteur.



Monolithic catalysts.

5- Les méthodes de l'IP :

5-1 Séparation réactive :

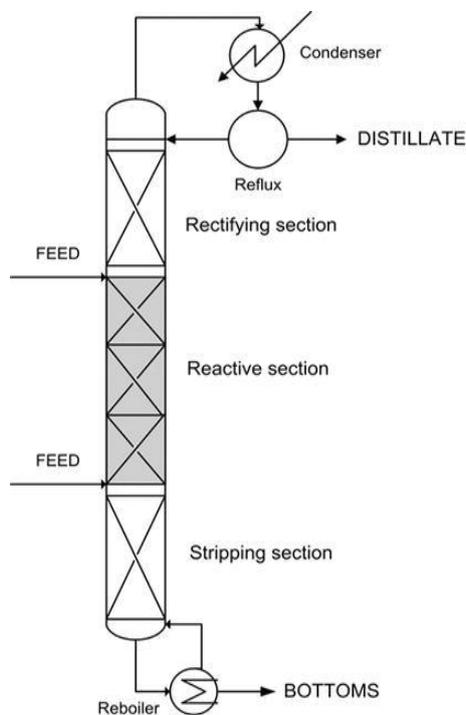
Dans le cas le plus simple, l'intégration de la réaction et de la séparation peut se faire uniquement au niveau de l'équipement, dans ce cas, la réaction n'aura aucune influence sur la séparation, et le processus de séparation n'a aucun effet sur la réaction. Le résultat visé de cette combinaison peut être :

- Coûts d'investissement plus faibles (disposition compacte de la structure, conception intégrée) ;
- Inventaire (structure) plus réduit (aspects sécurité) ;
- Meilleure gestion de la chaleur/utilisation de l'énergie.

a/ La distillation réactive :

La distillation réactive est l'un des procédés chimiques intensifiés les plus reconnus, qui intègrent la séparation et la réaction au sein d'un même appareil. Les principaux avantages de la distillation réactive concernent l'amélioration de la conversion de la réaction, la diminution significative des investissements, des coûts de fonctionnement, de la consommation énergétique, et de la production de sous-produits.

Schéma de distillation réactive



Exemples industriels d'utilisation de la distillation réactive :

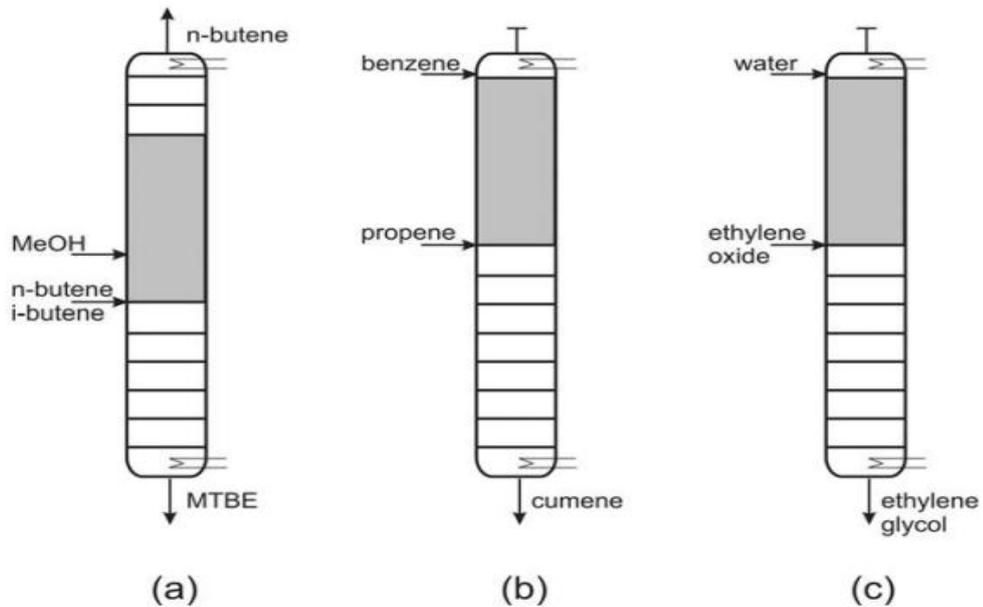
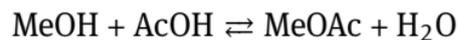


FIGURE 1 Examples of industrial processes employing reactive distillation: (a) methyl *tert*-butyl ether (MTBE) from isobutene and methanol; (b) cumene via alkylation of benzene with propylene; (c) ethylene glycol via hydration of ethylene oxide.

Synthèse de l'acétate de méthyle :

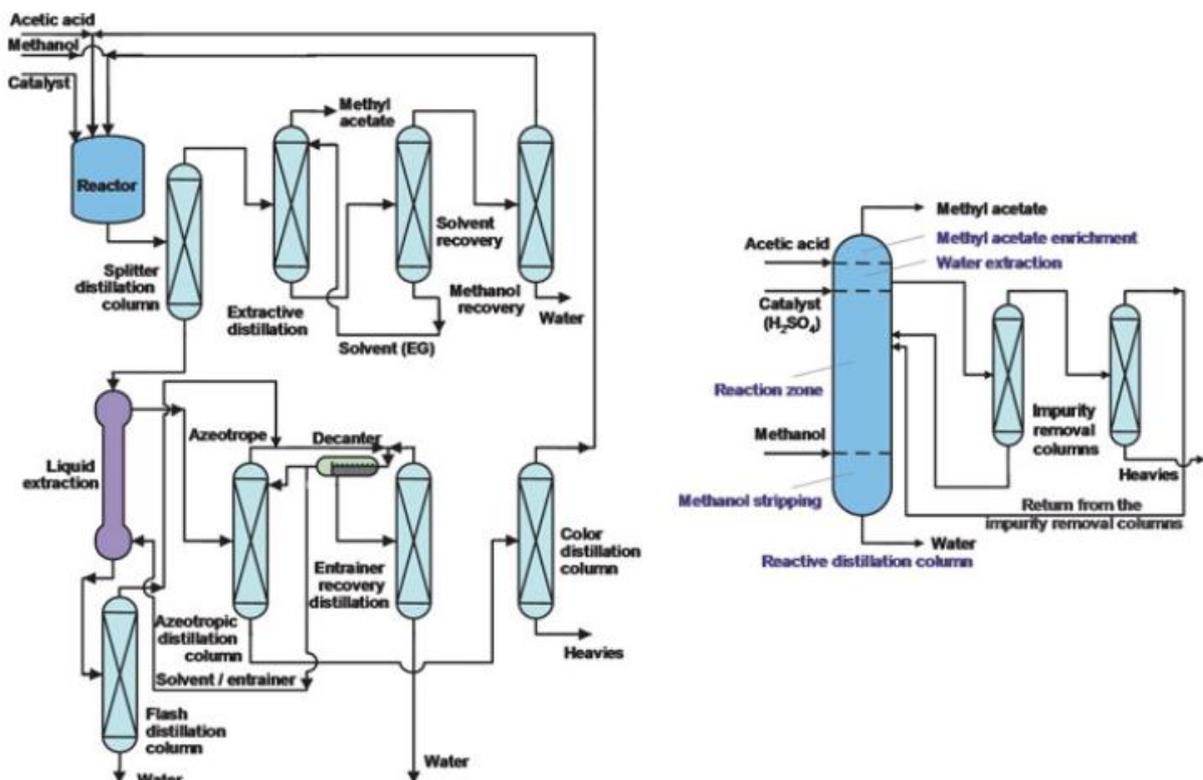
L'acétate de méthyle est un produit chimique de base à fort volume, utilisé comme intermédiaire dans la fabrication d'une variété de polyesters, tels que l'acétate de cellulose, base pour la fabrication de film photographique, les plastiques cellulosiques.... Le procédé industriel de synthèse de l'acétate de méthyle (MeOAc) est basé sur la réaction d'estérification, en phase liquide et en présence d'un cata. acide (comme l'acide sulfurique) du méthanol (MeOH) avec l'acide acétique (AcOH) :



Contrairement au procédé conventionnel, La chaleur de réaction est faible ($\Delta H = -3,0165$ kJ/mol), la réaction est légèrement exothermique, ce qui favorise la formation de l'ester . La réaction peut être réalisée à 310-393° K et a pression atmosphérique. La seule réaction secondaire principale est la formation de dimethyl ether (DME), à haute température, par éthérification du méthanol.

La colonne de distillation extractive (cas de Estman Kodak, délivre un produit de pureté élevée) se compose de sections suivantes :

- Section enrichissement méthyl acétate ;
- Section d'extraction de l'eau ;
- Section de réaction ;
- Section de séparation de méthanol.



Methyl acetate production: conventional process (left) compared with reactive distillation

Avantages de la DR :

Les principales motivations de la DR sont d'ordre économique (les différentes dépenses sont réduits à 20%, coût d'investissement et consommation d'énergie), environnementaux (émission de CO₂ réduit, pas ou faible déchets en sels), sociétaux (sécurité et santé).

5-2 Séparation hybride :

a/ Pervaporation :

Références bibliographiques :

1. A. Stankiewicz, J. A. Moulijn, *Re ingeneering the chemical processing plant, Process intensification*, M. Dekker, 2004, USA.
2. J. G.Hernández, A. B. Segovia, *Process Intensification in Chemical Engineering, Design, Optimization and Control*, Springer, 2016.
3. N. Gherraf, *Principe de l'intensification des procédés*, cours, ULBM, Oum el Bouaghi.
4. M. C. Chevrel, *Intensification des procédés de polymérisation*, thèse d'état, univ. Lorraine, France, Hal, 2018.
5. Anton A. Kiss, *Process intensification by reactive distillation*, in. *Process Synthesis and Process Intensification*, De Gruyter, Germany, 2017.