

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université de Ghardaïa

Faculté des : Sciences et Technologies.

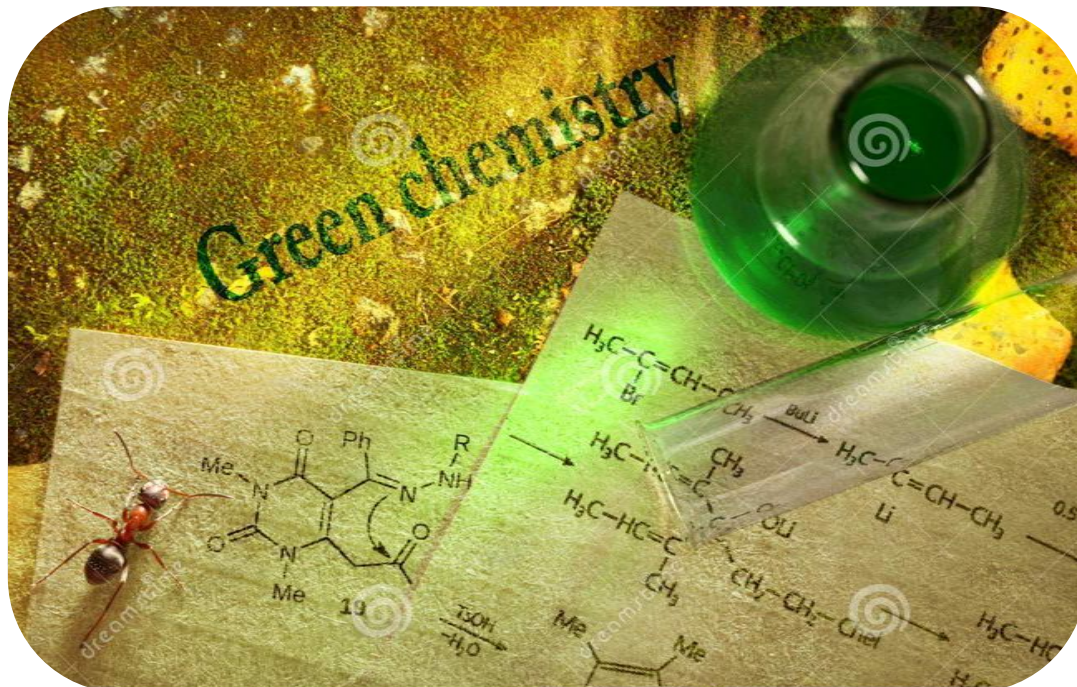
Département : Génie des procédés.



Cours

# **Chimie verte-**

## **Procédés propres**



Ce cours est destiné aux étudiants de première année Master Génie Chimique à l'université de Ghardaïa.

Réalisé par **Dr. Laghouiter Oum Kelthoum**

## AVANT-PROPOS

Les produits chimiques naturelles ou synthétiques (médicaments, produits plastiques, savons...) constituent la base de notre vie. En revanche, certains produits chimiques sont des sous-produits de processus chimiques. Ces produits peuvent pénétrer, s'accumuler ou persister dans l'environnement durant plusieurs années lors de leur fabrication, de leur utilisation ou de leur mise au rebus ce qui influe négativement sur l'environnement et associée à des catastrophes écologiques et/ou humaines.

Avec l'apparition de développement durable, la chimie verte apparue comme outil correctif aux problèmes posés par les activités de la chimie industrielle en changeant l'image noire dessinée par la chimie de pétrole. Elle propose de traiter les problèmes écologiques à la source en mettant au point des procédés sûrs permettant de minimiser les déchets en contrôlant les substances toxiques à tous les stades des procédés : manutention, utilisation, traitement et élimination et en développant des processus et des procédés propres sans dangers, rentables, moins d'énergie et pas coûteux.

Ce polycopié de cours de **Chimie verte** répond au programme officiel du ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique. Il est destiné aux étudiants de première année Master Génie Chimique à l'université de Ghardaïa.

Ce cours est pour but de développer des méthodes de gestion de l'information dans le but de structurer et de capitaliser les données afin d'accéder rapidement et fidèlement à des solutions permettant l'évolution du procédé de production vers un procédé propre utilisant le moins de matière et d'énergie tout en tenant compte de la protection de l'environnement.

Unité d'enseignement : UED1.1

VHS : 22h30 (cours 1h :30)

Crédits : 1

Coefficient : 1

## **Sommaire**

<b>Introduction</b> .....	1
<b>Chapitre I : Chimie verte</b> .....	2
I.1. Génie des procédés propres ou durables .....	2
I.2. Historique .....	3
I.3. Les principes de la chimie verte .....	4
<b>Chapitre II : Outils pour le génie des procédés propres</b> .....	7
II.1. Méthodologie de conception de procédés durables : une approche multicritère	7
II.1.1. Concept de développement durable en génie des procédés .....	7
II.1.2. Conception de procédés durables .....	8
II.1.3. Frontières du système .....	11
II.1.4. Analyse de cycle de vie, outils l'éco conception .....	12
II.2. Stratégies d'optimisation du procédé durable .....	16
II.2.2. Exemples d'études et types d'optimisation résultats .....	16
II.2.3. Méthodes d'optimisation : .....	17
Les principales méthodes d'optimisation et leurs applications : .....	19
II.3. Représentation et modélisation des procédés .....	19
II.3.1. Aspect informatique : .....	19
II.3.2. Représentation des phénomènes par les graphes de liaison « Bond Graph » : .....	19
II.3.3. Application des Graphes de liaison « Bond Graph » au génie des procédés .....	20

<b>Chapitre III. Technologies et méthodes innovantes d'intensification</b> .....	22
III.1. Miniaturisation des procédés : .....	22
III.2. Intensification des procédés :.....	22
III.3. Mélangeurs, Contacteurs et Echangeurs miniaturisés.....	23
III.4. Quelques exemples d'applications industrielles : .....	24
III.5. Les réacteurs multifonctionnels : .....	24
III.6. Les Ultrason en Génie des procédés (Sonochimie) : .....	25
III.7. Les Micro-ondes en Génie des procédés: .....	27
III.8. Intensification par la formulation.....	29
<b>Chapitre IV : Nouvelle génération de procédés</b> .....	30
IV.1. Les fluides supercritiques : .....	30
IV.1.1. Le CO <sub>2</sub> , le fluide supercritique pertinent pour le développement durable .....	30
IV.1.2. H <sub>2</sub> O supercritique .....	32
IV.2. Liquides ioniques et leur utilisation comme solvant .....	32
IV.3. L'eau comme solvant et réaction sans solvant .....	34
a. L'eau comme solvant .....	34
b. Les réactions sans solvant.....	34
IV.4. Procédés électrochimiques pour un développement durable .....	34
IV.5. Génie photocatalytique.....	35
IV.6. Biocatalyse et Bioprocédés .....	35
IV.6.1. Biocatalyse .....	35
IV.6.2. Bioprocédés.....	36
IV.7. Apports de la catalyse à une chimie durable .....	36
<b>Bibliographie</b> .....	40

«ظَهَرَ الْفَسَادُ فِي الْبَرِّ وَالْبَحْرِ  
بِمَا كَسَبَتْ أَيْدِي النَّاسِ لِيُذِيقَهُمْ  
بَعْضَ الَّذِي عَمِلُوا لَعَلَّهُمْ يَرْجِعُونَ ﴿١٠١﴾»

## I. Introduction

La chimie est la science qui s'intéresse à la structure, aux propriétés et aux transformations de la matière. C'est également une pratique qui a débuté dans diverses civilisations antiques avec la fabrication et l'utilisation de parfums, d'encens, de décoctions, la distillation, etc.

L'industrie chimique a utilisé majoritairement des dérivés pétrochimiques pour fabriquer les substances de bases ou les produits finis destinés à des domaines variés que la pharmacie, la cosmétique et l'agroalimentaire. Plus la quantité de rejets et des déchets est grande plus leur influence et leur impact sur l'environnement sera plus nocif. Il est donc nécessaire de concevoir une nouvelle façon de synthèse.

### Notion de base de procédés propres

Génie des procédés ou Génie Chimique est une Science de l'Ingénieur multidisciplinaire acquises par les études, par l'expérience et par la pratique, appliquées de façons: économique, sans impact environnementale en utilisant les matières premières et l'énergie pour le bénéfice de l'humanité et qui intègre les concepts des sciences de base: Thermodynamique, Catalyse, Cinétique physique (transfert de chaleur, de masse et de quantité de mouvement), mécanique des fluides et des milieux poreux et dispersés, optimisation, Simulation et-Sciences économiques.

Le Génie des procédés moderne est concerné par la compréhension, la conception, l'expérimentation, la modélisation, simulation, et le fonctionnement optimal de tous les processus complexes qui interviennent aux différentes échelles de "la chaîne de production chimique", depuis les échelles des nano et microsystèmes où les composés chimiques doivent être synthétisés et caractérisés au niveau moléculaire (**chimie verte**) jusqu'au échelles industrielles des procédés durables fonctionnant en continu ou en batch (**procédés verts**).

La tendance vers des procédés verts ou durables plus propres nécessite une évolution des concepts traditionnels, via la recherche et la création de nouvelles réactions chimiques, de nouveaux procédés et techniques respectent les douze principes de la chimie durable.

Relever les défis pour la conception des technologies et des procédés propres et sûrs, (procédés zéro pollution, zéro défaut, zéro accident) pour produire « durablement » des molécules aux enjeux environnementaux et économiques et ce, pour un consommateur exigeant et changeant souvent quant à sa demande de la valeur d'usage du produit à l'aide d'une approche multi-échelle de type « molécules-produits-procédés ». C'est le but du génie des procédés moderne avec ses concepts comme l'intensification des procédés ou le génie des produits.

## **I : Chimie verte**

### **I.1. Génie des procédés propres ou durables**

La chimie verte appelé aussi la chimie durable, renouvelable, propre, environnementale, biosourcée est une philosophie de la recherche chimique et du génie chimique fait appel à des voies de synthèse propres en respectant les principes du développement durable. Il s'agit d'une chimie qui se soucie de l'équilibre économique, social et environnemental du milieu dans lequel elle s'exerce.

Le concept de procédés propres est sûrs est inhérent à l'activité industrielle de transformation de la matière. Le génie chimique, puis le génie des procédés, ont énoncé depuis d'un demi siècle déjà les paradigmes et élaboré les bases scientifiques et méthodologiques qui sous tendent la prise en considération de l'impact environnemental, au sens large. La minimisation de l'impact de l'industrie chimique passe tout naturellement d'abord par le développement durable et l'amélioration continue de procédés de dépollution en suivant la réglementation les plus sévères.

Le concept de « Chimie verte » a été développé depuis 1991 par **P. Anastas et J. Warner** qui ont le défini leur livre « *Green chemistry: theory and practice* » par « La conception, le développement et l'élaboration des produits et procédés chimique pour réduire ou éliminer l'usage, la génération et la synthèse de substances dangereuses».

La Chimie verte est une chimie douce, prend son nom « verte » de la couleur de l'argent aux Etats Unis. Ce qui présente leur importance environnemental et économique. Toujours autour de quatre piliers :

- Eviter les déchets ;
- Choisir des ressources renouvelables ;
- Limiter la consommation d'énergie
- Améliorer la sécurité des procédés et des produits.

### **Outils pour l'ingénierie des procédés durables**

- Matières premières renouvelables plus efficace.
- Réactifs alternatifs (verts).
- Solvants/milieus réactionnels alternatifs (verts).
- Produits/molécules cibles nouveaux (Transformable et recyclable).
- Catalyseurs alternatifs.
- Analyse de procédés et d'innovations technologiques durables (propres).
- Réduction des déchets.

## **I.2. Historique**

Le concept de « chimie verte », né aux États-Unis au début des années 1990, propose un nouveau paradigme pour répondre à la demande croissante de produits issus de la chimie tout en préservant les ressources de matières premières indispensables et en minimisant les impacts négatifs sur l'homme et son environnement.

**1990:** US Congress passed the Pollution Prevention Act.

**1991 :** l'EPA (Environment Protection Agency) définissait la chimie verte et le terme officialisé par Paul T. Anastas.

**1995:** Presidential Green Chemistry Challenge Award créée par Bill Clinton (C-J Li en 2001).

**1997:** Green Chemistry Institute (ACS).

**1998:** Enoncé des 12 Principes de la chimie verte par Paul T. Anastas et John C. Warner (Green Chemistry: Theory and Practice, Oxford University Press).

**2001:** Canadian Green Chemistry Network (affilié à l'ACS).

**2003 :** Ajout des 12 principes de Green Engineering.



2005, le chimiste japonais Ryōji Noyori a identifié trois clés pour favoriser le développement de la chimie verte : l'utilisation de CO<sub>2</sub> à l'état de fluide supercritique comme un solvant « vert ».

2007: REACH rationalise et améliore l'ancien cadre réglementaire de l'Union européenne sur les produits chimiques (**Europe Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of CHemicals**).

### I.3. Les principes de la chimie verte

Douze principes de base de la chimie verte ont été énoncés dès 1998, à savoir :

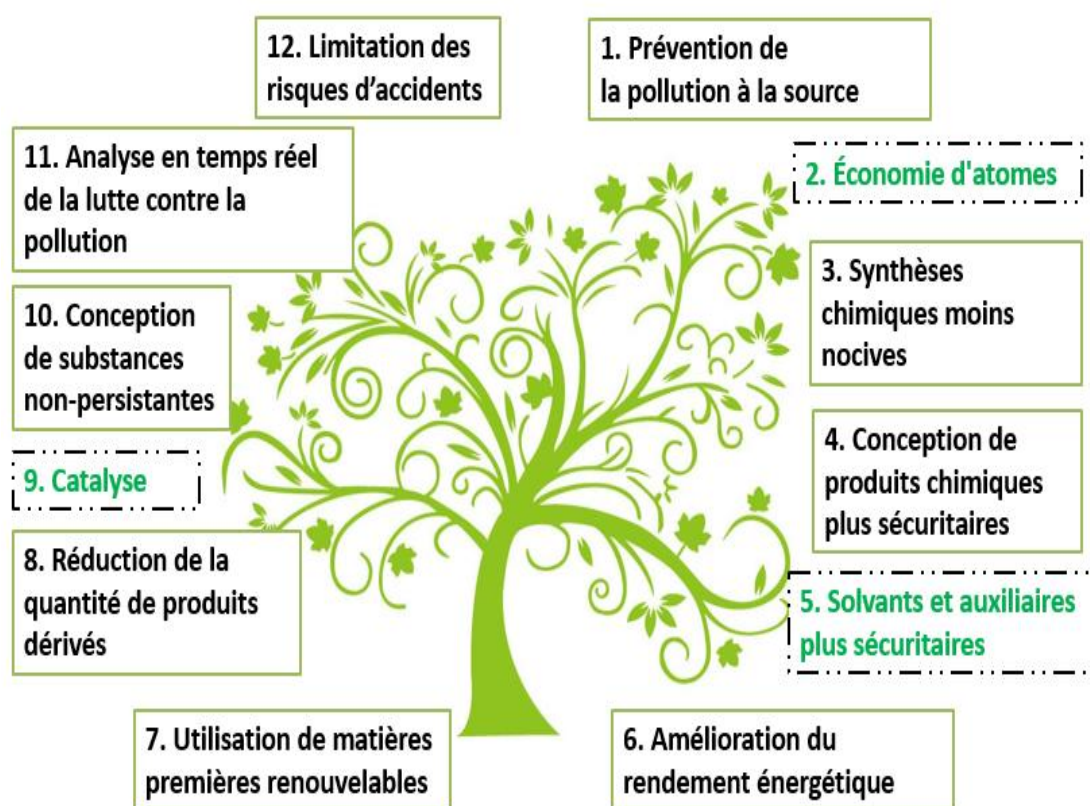
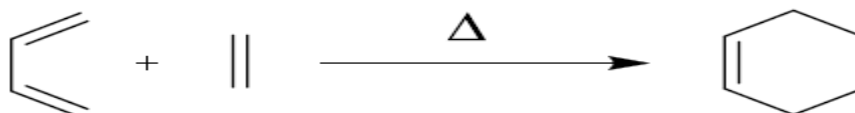


Figure 01 : Représente les douze principes de chimie verte.

**1. Prévention des déchets** : Il vaut mieux produire moins de déchets qu'investir dans l'assainissement ou l'élimination des déchets.

**2. Économie d'atomes** (utilisation atomique) UA: Tous les atomes de réactifs doivent être dans le produit de réaction. **Ce facteur doit être proche de 1 (100%).**

La réaction de Diels-Alder thermique présente 100% d'économie d'atomes puisque l'intégralité des atomes incorporés initialement va se retrouver dans le produit final.



**Le facteur environnemental (*E- Factor*)** introduit par Roger A Sheldon en 1980, il est la mesure de quantité (masse) de déchets produits pour fabriquer un produit donné, comparé à la quantité (masse) de ce même produit finale (utilisable) selon la formule suivant:

$$\text{Facteur } E = \frac{\sum M (\text{déchets})}{M (\text{Produit désiré})} \quad \text{UA} = \frac{1}{1+E}$$

La valeur idéale de facteur environnemental « E » **tend vers zéro** la plus possible.

Le facteur E augmente avec la complexité des produits synthétisés, si bien que la chimie fine et l'industrie pharmaceutique génèrent en fin de compte des quantités de déchets comparables à celle générée par la chimie lourde pour des tonnages de produits inférieurs de plusieurs ordres de grandeur. Ces données montrent que l'optimisation des procédés en vue de réduire le facteur E est profitable dans tous les domaines de l'industrie chimique.

**3. Synthèses chimiques moins nocives :** L'utilisation des substances faiblement ou non toxiques et sans impact sur l'environnement.

**4. Conception de produits chimiques plus sécuritaires.**

**5. Solvants et auxiliaires plus sécuritaires:** il faut éviter l'utilisation de substances auxiliaires (solvants, agents de séparation...) ou utiliser des alternatives inoffensives le plus possible.

**6. Amélioration du rendement énergétique :** Il faut mettre au point des méthodes de synthèse dans les conditions de température et de pression ambiantes.

**7. Utilisation de matières premières renouvelables:** les matières premières utilisées doivent être renouvelables plutôt que non-renouvelables.

**8. Réduction de la quantité de produits dérivés:** toute déviation inutile du schéma de synthèse (utilisation d'agents bloquants, protection/déprotection, modification temporaire du procédé physique/chimique) doit être réduite ou éliminée.

**9. Catalyse:** Il faut favoriser l'utilisation de réactifs catalytiques les plus sélectifs possibles.

**10. Conception de substances non-persistantes :** les produits chimiques doivent être conçus de façon à pouvoir se dissocier en produits de dégradation non nocifs.

**11. Analyse en temps réel de la lutte contre la pollution:** des méthodologies analytiques doivent être élaborées afin de permettre une surveillance et un contrôle en temps réel et en cours de production avant qu'il y ait apparition de substances dangereuses.

**12. Limitation des risques d'accident.**

## **Chapitre II : Outils pour le génie des procédés propres**

### **II.1. Méthodologie de conception de procédés durables : une approche multicritère**

La conception de procédés doit prise en compte les critères techniques et économiques en adaptant la stratégie de développement durable de qui permet d'ajouter les critères environnementaux et sociaux.

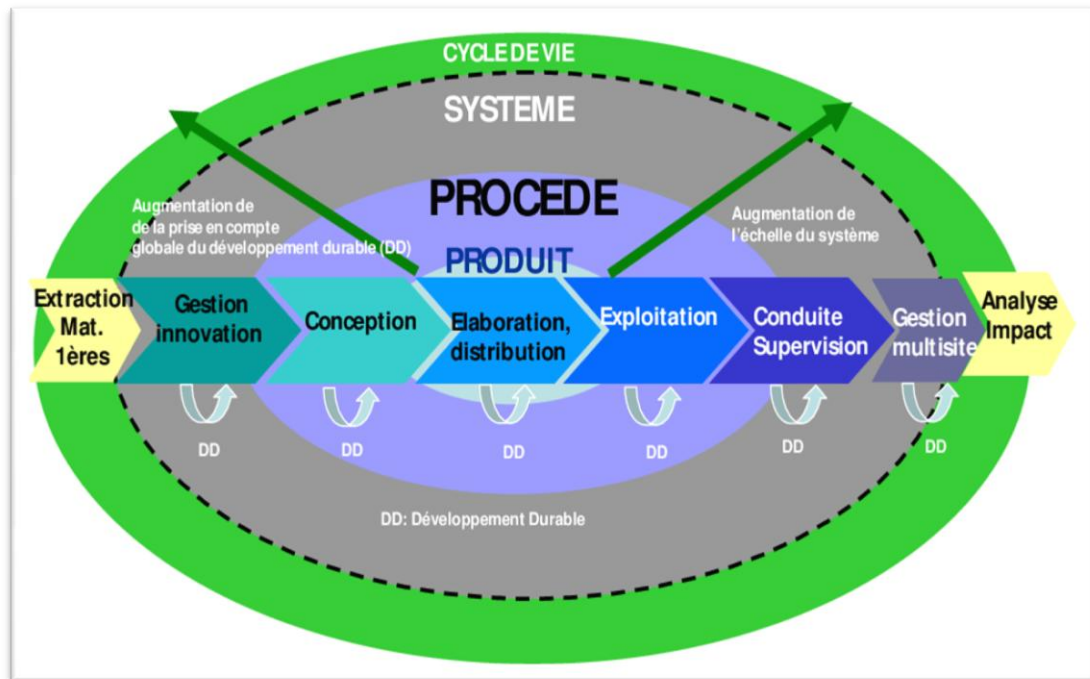
#### **II.1.1. Concept de développement durable en génie des procédés**

Le Développement durable connu au début « développement soutenable », introduit pour la 1<sup>ère</sup> fois en 1980 par l'Union International pour la conservation de la nature (UICN).

Le développement durable est défini par Mme Bruntland en 1987 comme : « Un développement qui répond aux besoins du présent sans compromettre la capacité des générations futures de répondre aux leurs ». Il se repose sur 3 piliers : environnement, économie et social.

L'application de ce concept en Génie des procédés vise à une amélioration systématique et globale de la protection de l'environnement, l'exploitation des matières premières, l'efficacité énergétique, la sécurité et la protection de la santé, dans tous types de procédés de conversion et de production de matière.

Le développement durable doit pris en compte dans tous les démarche de cycle de vie d'un produit depuis l'extraction des matières premières, la gestion de l'innovation, la conception, l'exploitation, la conduite et la supervision du procédé, l'élaboration et la distribution du produit, la gestion multi site jusqu'à l'analyse d'impact.



**Figure 02** : Nouvelles frontières en génie des procédés.

### II.1.2. Conception de procédés durables

La **conception** de procédés durables nécessite une approche systémique dans laquelle les aspects liés au développement durable doivent être de façon inhérente intégrés à la phase de conception. *Pratiquement*, cela signifie que les critères environnementaux et sociaux doivent être pris en compte dès la phase de conception, en plus des critères techniques et économiques, nécessitant une approche pluridisciplinaire.

Le concepteur alors peut aboutir à un schéma d'unité qui réduit les impacts environnementaux de ce procédé à travers un choix de matières premières et de sources d'énergie non-durables.

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

- Initialisation du projet ;
- Conception préliminaire ;
- Conception détaillée ;
- Conception finale.

D'après Michel Tollenaere, l'approche de conception de produit comporte quatre phases, contenant chacune plusieurs étapes :

- **Phase 1:** identifier et traduire la nécessité (identifier le besoin, la nécessité d'une traduction dans l'entreprise, la rédaction d'un cahier des charges fonctionnel);
- **Phase 2:** interprétation de besoin grâce à des concepts de recherche (définition du produit, trouver répertoires concepts disponibles, préparation des spécifications pour conception);
- **Phase 3:** définir les besoins (définition du produit, documentation du produit);
- **Phase 4:** Validation de la nécessité (validation du produit, test de prototype par l'utilisateur, fabrication du produit).

Ces phases peuvent être résumées en quatre questions de base :

Pourquoi ?	Identification du besoin	• études de marche et l'analyse de la concurrence
		• innovation produit ou amélioration produit ?
		• planification de la conception et du développement
		• interfaces organisationnelles et techniques
Quoi et combien ?	Conception préliminaire	• données d'entrée = cahier des charges fonctionnel (besoins, exigences légales et réglementaires)
		• création de la maquette et du prototype (maquette acceptée)
Avec quoi ?	Développement	• matières premières
		• moyens techniques
		• contraintes
Comment ?	Industrialisation	essais industriels, en vue de :
		• dossier de fabrication
		• qualification des postes et matériels
		• spécification produit

		<ul style="list-style-type: none"> <li>analyse des coûts</li> </ul>
	Validation	données de sortir : résultats obtenus (étude de faisabilité industrielle, analyse des risques)
	Production	revue de conception :
		<ul style="list-style-type: none"> <li>validation de conformité spécifications</li> </ul>
		<ul style="list-style-type: none"> <li>écarts</li> </ul>
		<ul style="list-style-type: none"> <li>solutions</li> </ul>
		<ul style="list-style-type: none"> <li>vérification des preuves documentaires</li> </ul>

### **i. Initialisation du projet**

Dans ce stade, le concepteur doit

- Identifie leur besoins sociaux et économiques,
- Identifié les critères de conception durable
- Identification des choix.

Le concepteur doit prise en charge les critères sociaux (santé des employés, leur nombre et sécurité), les critères économiques (coûts, profits) et bien sur les critères environnementaux (consommation en énergie et eau, les rejets, les déchets et les différents effets types de pollution) d'un point de vue qualitatif, puis d'un point de vue quantitatif lors de l'étape préliminaire de conception.

Par exemple, une société chimique peut identifier le besoin de consommateurs pour un certain produit dont la production s'avère rentable. La tâche du concepteur est alors d'imaginer, puis de créer le procédé et le produit correspondants. À ce stade, il s'agit seulement de dresser l'inventaire des filières possibles de production et les critères de développement durable associés, suffisamment génériques pour s'appliquer à tout type de procédé.

L'application de l'outil de développement durable implique la vérification d'application des critères environnementaux dans chaque procédé qui veut dire la quantification des émissions et des rejets du procédé qui ont un impact sur l'environnement dont certains causent l'effets de serre, trou d'ozone, eutrophisation et acidification, etc comme le CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> et NO<sub>x</sub>. Ceci peut réaliser par une étude d'impact environnemental selon des démarches réglementaires ou dans l'analyse de cycle de vie ACV.

**ii. Conception préliminaire** : cette phase traite les points suivants :

- Sélection et description du procédé et du site ;
- Préparation de flowsheet ;
- Estimation préliminaire des coûts ;
- Quantification des critères de développement durable.

Après l'identification de projet et l'inventaire des besoins et spécifier le choix (de procédés, de matières premières, sources d'énergies) dans le cadre de développement durable, le concepteur doit préparer un brouillant ou simples flowsheets en déterminant et identifiant le bilant de matière et d'énergie, les équipements nécessaires et alors d'estimer les coûts.

**iii. Conception détaillée:**

A ce stade, le concepteur prend en considération les critères analysés dans les stades précédents en détails accompagné d'un analyse économique détaillée (coût en capital, coûts opératoires, profits, rentabilité, valeur ajoutée, impôts...), l'intégration énergétique, le contrôle du procédé et les instrumentations, sécurité et prévention des risques. Les meilleurs critères sont sélectionnés après une optimisation des critères économiques, environnementaux et sociaux.

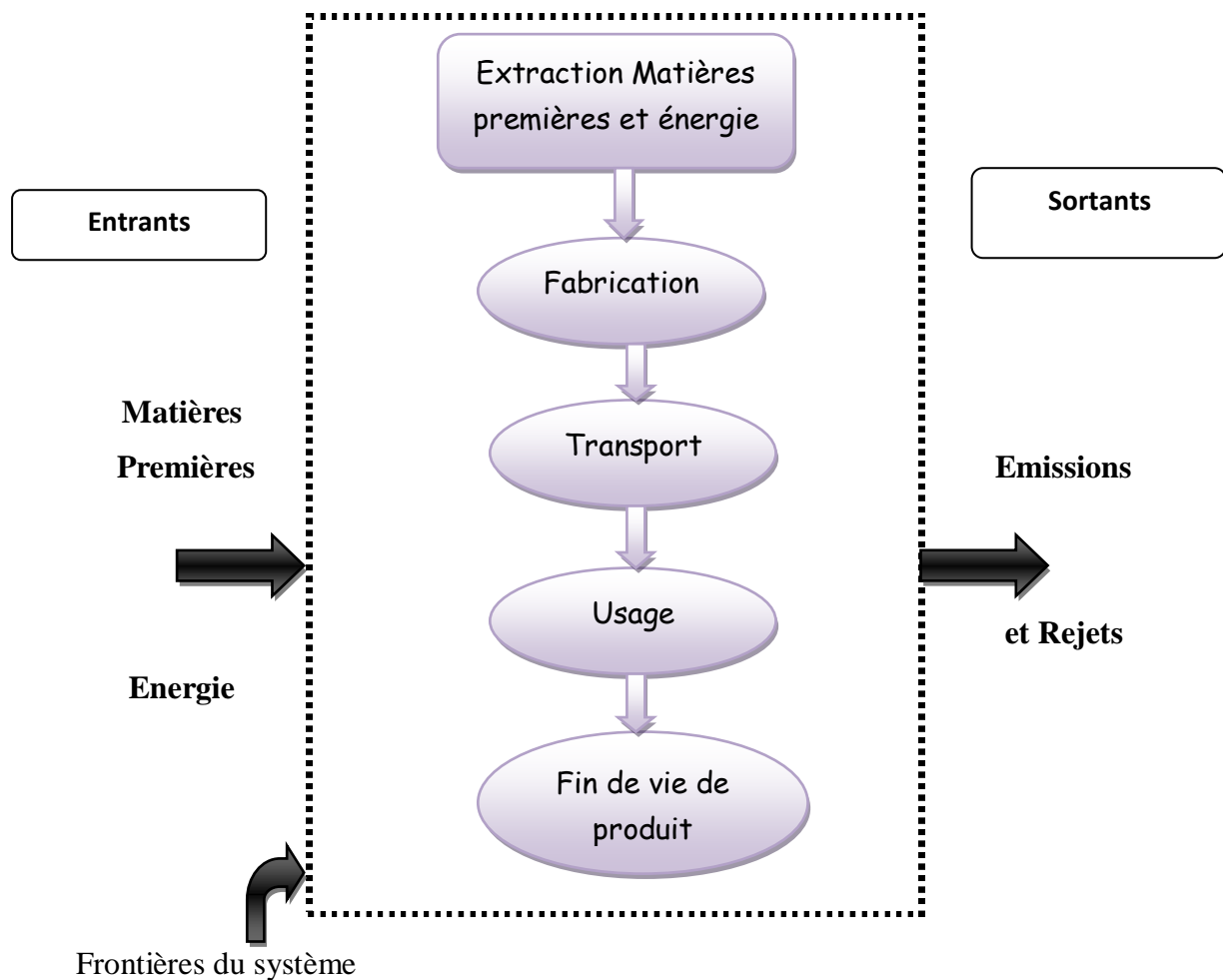
**iv. Conception Finale:** A ce stade

- Dessin des équipements, implantation...
- Tuyauteris, diagrammes d'instrumentation
- Utilisation et relation avec d'autres domaines : génie civil, génie électrique...

### **II.1.3. Frontières du système**

Une frontière de système définit les processus à inclure dans le système (extraction matières premières et énergie, fabrication, transport, distribution, utilisation et éliminations en fin de vie) autrement dit qu'un système autour duquel une frontière délimite tous les éléments le constituant et leurs interactions (figure 04). Il se situe sur un plan méthodologique afin de guider le concepteur dans sa démarche face à l'abondante littérature sur le développement durable et ses applications dans le domaine des procédés.



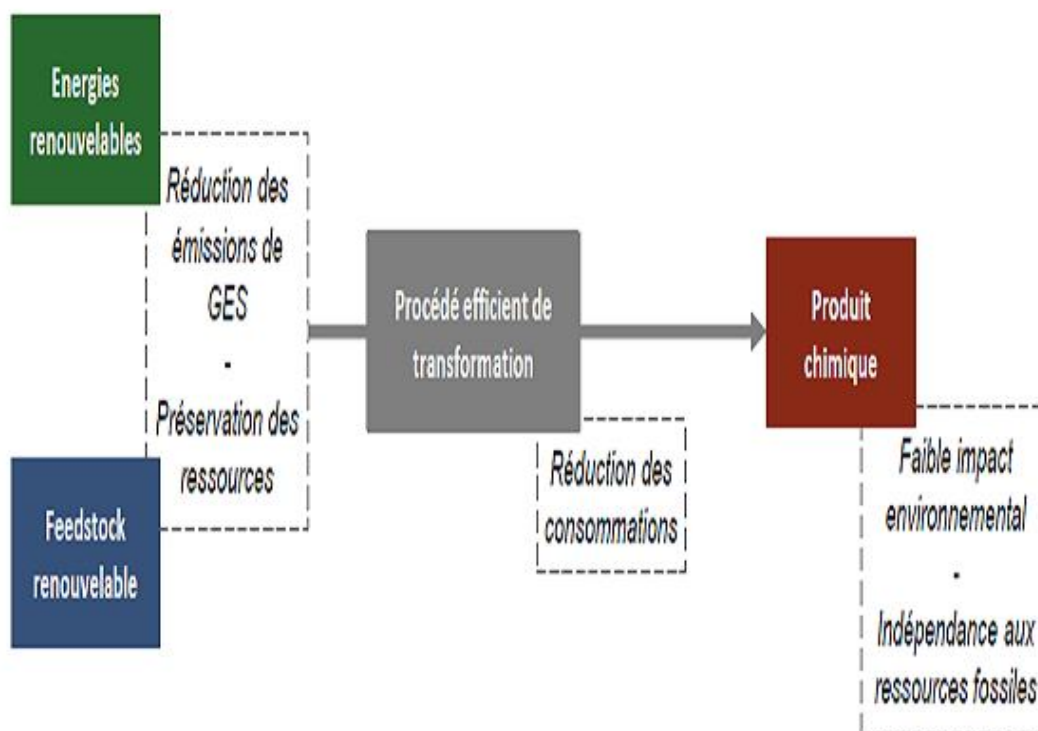


**Figure 03:** Représentation d'une Frontière du système.

## II.1.4. Analyse de cycle de vie, outils l'éco conception

### II.1.4.1. L'éco-conception

L'éco conception peut être vue comme une démarche de conception qui intègre le paramètre environnement dans le processus de développement du produit. C'est aussi inclure la fin de vie des matériaux dans la réflexion, et anticiper leur recyclage, leur réparation et leur réutilisation. C'est une **démarche préventive et innovante** qui permet de réduire les impacts d'un produit sur l'environnement tout au long de son cycle de vie depuis l'extraction de ses matériaux constitutifs jusqu'à son élimination en fin de vie tous en conservant ses qualités d'usage.



**Figure 04:** Eco conception d'un produit chimique.

#### II.1.4.2. L'Analyse de Cycle de Vie (ACV)

La chimie verte apparue comme nouvelle voie de synthèse, centré sur le couple procédé-produit, basé sur l'incorporation d'outil de cycle de vie de produit en explorant l'optimisation énergétique et l'économie de matière ; la réduction des rejets et des émissions des usines; la sécurisation des installations ; la valorisation des sous-produits et de la chaleur fatale ; et l'intensification des procédés via la recherche de nouveaux procédés et de nouveaux modes de production.

L'analyse de cycle de vie est une méthode de quantification des impacts sur l'environnement d'un service ou d'un produit depuis l'extraction des matériaux nécessaires à son élaboration jusqu'à son élimination en fin de vie (figure 06). C'est une démarche qui fait le bilan des flux de matière et d'énergie entrant et sortant à chaque étape du cycle de vie d'un produit.

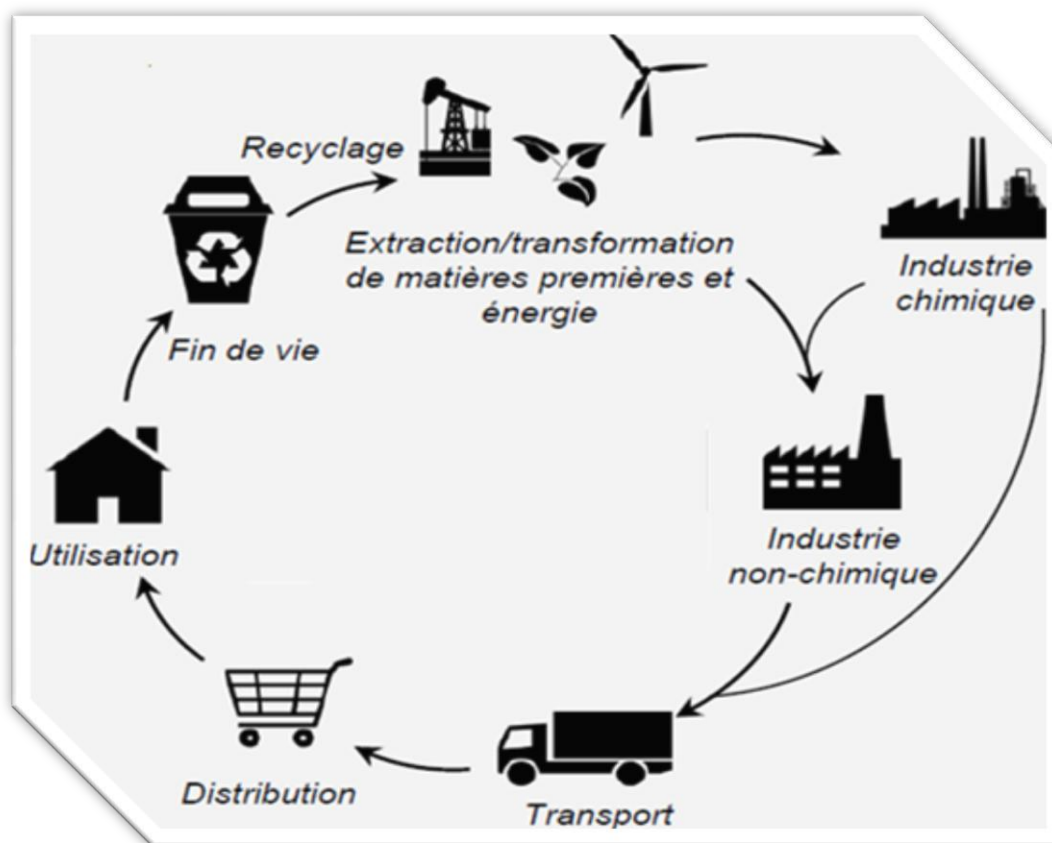
Il existe maintenant un grand nombre des méthodes d'évaluation de l'impact de produit permettant de mesurer et de comparer les impacts écologiques de fabrication et, en plus de celles historiques (analyse du cycle de vie, Economie d'atome, facteur E...), les entreprises ont souvent développé leurs propres systèmes d'évaluations.

La prise en compte des impacts environnementaux au cours du processus de fabrication, et pas seulement la mesure des émissions, mais aussi d'intégrer l'éco conception aux processus de conception et d'innovation, ce qui permet de réduire la consommation des ressources fossiles, limiter les émissions de gaz à effet de serre, la gestion des déchets qui est requise par la législation.

L'impact d'un produit prend ainsi en compte les impacts liés à sa fabrication et à son usage, mais aussi ceux des éléments et matériaux qui le composent, leur origine et les impacts liés à leur production.

Pour les chimistes, c'est l'opportunité de se différencier en proposant de manière proactive des intrants durables à leurs clients.

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



**Figure 05** : Etapes d'analyse de cycle de vie d'un produit.

## Méthodologie de l'analyse de cycle de vie :

Selon les normes ISO 14040 et 14044, l'analyse de cycle de vie comporte **quatre stades**:

- ✓ La **définition** de but, objectif et les limites du système;
- ✓ L'**analyse** des bilans;
- ✓ L'**évaluation** de l'impact;
- ✓ L'**amélioration** de l'impact.

L'analyse de cycle de vie doit être couplée à l'optimisation multi objectif pour permettre une conception de procédé optimisant simultanément des critères environnementaux techniques et économiques.

**Le cycle de vie d'un produit est divisé en cinq 5 phases:**

1. Phase d'extraction des matières premières (MP);
2. Phase de production du produit, avec la transformation et fabrication du MP;
3. Phase de distribution du produit;
4. Phase d'utilisation du produit (consommation, entretien, réparation et utilisation).
5. Fin de vie de produit (Recyclage, valorisation, élimination, génération des déchets).

Un produit de bons résultats lors de l'analyse de leur cycle de vie est un produit qui :

Utilise peu des ressources naturelles (matières premières, énergies), ou utilise des ressources renouvelables et/ ou recyclables non polluants, sans ou peu des émissions à effets de serre ou rejets non dégradables lors de son cycle de vie (fabrication, utilisation et élimination).

## **II.2. Stratégies d'optimisation du procédé durable**

### **II.2.2. Exemples d'études et types d'optimisation résultats**

#### **II.2.2.1- Etude liées à l'énergie :**

(Giannantoni, 2005) a effectué une étude importante concernant un système de cogénération avec possibilité de réaliser une transformation de l'unité pour passer du cycle vapeur au cycle combiné.

Les analyses énergétiques (bilans de matière et de l'énergie sur le système ou le sous système, rendement énergétique au sens du premier principe de la thermodynamique...) exergetique et thermodynamique.

Plusieurs indicateurs thermodynamiques peuvent être utilisées :

- Le coût de destruction d'exergie, l'augmentation de coût due aux irréversibilités et au coût d'achat du composant.
- Parmi les indicateurs étudier : la valeur actualisée nette, l'indice de profit, le taux de rentabilité interne, le temps de retour d'investissement.
- Les variables continues représentent des débits les conditions opératoires et des variables de conception.
- Les variables binaires tiennent compte de l'existence ou non d'unités du procédé et alors de sa configuration.

#### **II.2.2.2 Emission de gaz polluants :**

L'analyse de cycle de vie a été utilisé par (Golonka, 1996, 1997) pour évaluer et comparer les émissions de SO<sub>2</sub> en vue d'éviter l'acidification à partir des haute fourneaux en Australie.

Le procédé est optimisé par comparaison de simulations réalisées avec de simples variations des paramètres du procédé.

#### **II.2.2.3 Etudes liées à l'impact environnemental lors de la conception optimale et de l'ordonnancement des procédés discontinus :**

Stefanis (1997) introduit une méthodologie d'impact environnemental minimum qui incorpore les principes de l'analyse de cycle de vie.

Les procédés discontinus présentent des particularités de génération de déchets dépendant de la conception et de l'ordonnancement variables dans le temps. Cela a

pour but d'obtenir un coût optimal, une conception structurée et des recettes opératoires minimisant l'impact environnemental.

#### **II.2.2.4- Génération de chemins réactionnels alternatifs :**

(Buxton, 1997) décrit une procédure systématique pour la synthèse de chemins réactionnels en chimie organique en prenant en compte l'impact environnemental pour réduire les déchets. Il propose une méthodologie en différents étapes pour un produit final.

-L'utilisation des co-matériaux sans mécanismes faisant intervenir les matières de base entre le produit et le coproduit.

- L'utilisation des techniques de conception moléculaire assistée par ordinateur.

#### **II.2.2.5- Problèmes de solvants :**

Pistikopoulos (1998) propose une procédure systématique pour la sélection de solvant dans les procédés où les agents de séparation jouent un rôle important afin de tenir compte des interactions environnementales.

#### **II.2.3. Méthodes d'optimisation :**

**LP** : Programmation Linéaire ;

**NLP** : Programmation Non Linéaire ;

**MILP** : Programmation Linéaire Entière Mixte ;

**MINLP** : Programmation Linéaire Entière Non Mixte.

#### **II.2.3.1- Différentes formulations du problème d'optimisation :**

Le problème le plus général de programmation linéaire entière mixte (MILP) peut s'écrire sous forme :  $\max F=f(X,Y)$ .

La méthode de résolution typique d'un problème MINLP consiste d'une part en une boucle extérieure où un problème maître MILP est résolu.

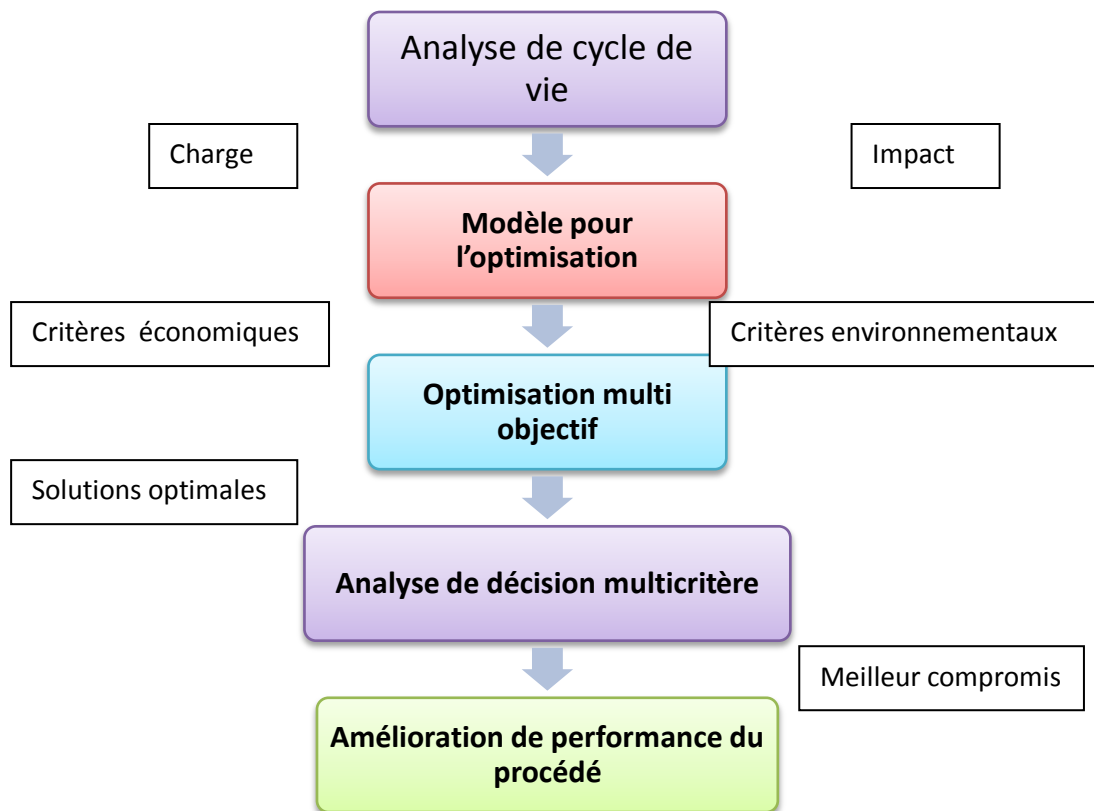
Dans un programme de résolution linéaire entière non mixte (MINLP), le problème de programmation non linéaire (NLP) est résolu au moyen d'un simulateur de procédés possédant des possibilités d'optimisation et une interface commune entre les boucles externe et interne. Lorsque le nombre de variables binaires est réduit, le

problème maître MILP peut être simplifié en balayant tous les ensembles possibles de variables entières.

Si la fonction objectif est linéaire où les contraintes sont linéaires où il n'existe pas de variables entières, mais seulement des variables continues, le problème d'optimisation se réduit à un problème de programmation linéaire (LP) souvent qualifié de simplexe.

Si la fonction objectif est linéaire et que les contraintes sont linéaires, lorsqu'il existe à la fois des variables entières et des variables continues le problème d'optimisation est de type programmation linéaire entière mixte (MILP).

Si la fonction objectif est non linéaire où les contraintes sont non linéaires où il n'existe que des variables continues, le problème d'optimisation se réduit à un problème de programmation non linéaire (NLP).



**Figure 06 :** Optimisation multi objectif à partir de l'analyse de cycle de vie.

## **Les principales méthodes d'optimisation et leurs applications :**

- La méthode de la somme pondérée ;
- La méthode dite « du but à atteindre » ;
- La méthode du compromis ou des contraintes.

Deux stratégies sont possibles :

- Une optimisation mono-objective sous contraintes ;
- Une optimisation multi objectif faussant appel à des outils mathématiques plus élaborés.

Ex : Une synthèse chimique menée en réacteur discontinu, dont on désire optimiser le rendement.

## **II.3. Représentation et modélisation des procédés**

Produire beaucoup plus et mieux avec beaucoup moins nécessite des technologies complexes qui remplacent les équipements chers, de grandes dimensions, énergivores et polluantes par des équipements de petites dimensions, combinent de multiples opérations dans un unique équipement (distillation réactive) ou dans un moindre nombre d'équipements par une approche simplifiée intégrative au stade de la conception, moins chers, moins polluant, exigeant moins d'énergie, plus sûrs et plus efficaces (microfluidique) ou de nouveaux modes opératoires avec des solvants néotériques verts (fluides supercritiques, liquides ioniques) ou avec application de sources et formes alternatives d'énergie.

### **II.3.1. Aspect informatique :**

En génie des procédés, la maîtrise des coûts et des délais passe par modélisation et simulation assistées par ordinateur. C'est là où l'utilisation de l'informatique et les différents logiciels présentent une nécessité à l'ère de numérique.

### **II.3.2. Représentation des phénomènes par les graphes de liaison « Bond Graph » :**

Les graphes de liaison sont un langage graphique de modélisation basé sur la notion universelle d'interaction énergétique. Comparés à une autre représentation visuelle en schéma-blocs, les bonds Graphs ont plusieurs avantages :



Le langage des Bond Graph sert au développement de nombreux logiciels commerciaux en particulier dans les domaines de la mécatronique, de l'automatique, de la robotique.

L'utilisation de Bond Graph dans le cas des systèmes thermodynamiques tels que ceux rencontrés en génie des procédés ou en énergétiques est rare.

### II.3.3. Application des Graphes de liaison « Bond Graph » au génie des procédés:

En génie des procédés, l'utilisation de bond graphs introduit des variables d'effort thermique et chimique (entropie, potentiel chimique) qui sont de nature complexe et inadaptée aux problèmes de simulation, car ils n'obéissent pas à des lois de conservation simples. Alors, pour leur modélisation, un pseudo bond-graph est utilisé pour lequel le produit des variables d'effort et de flux n'a plus la dimension d'une puissance.

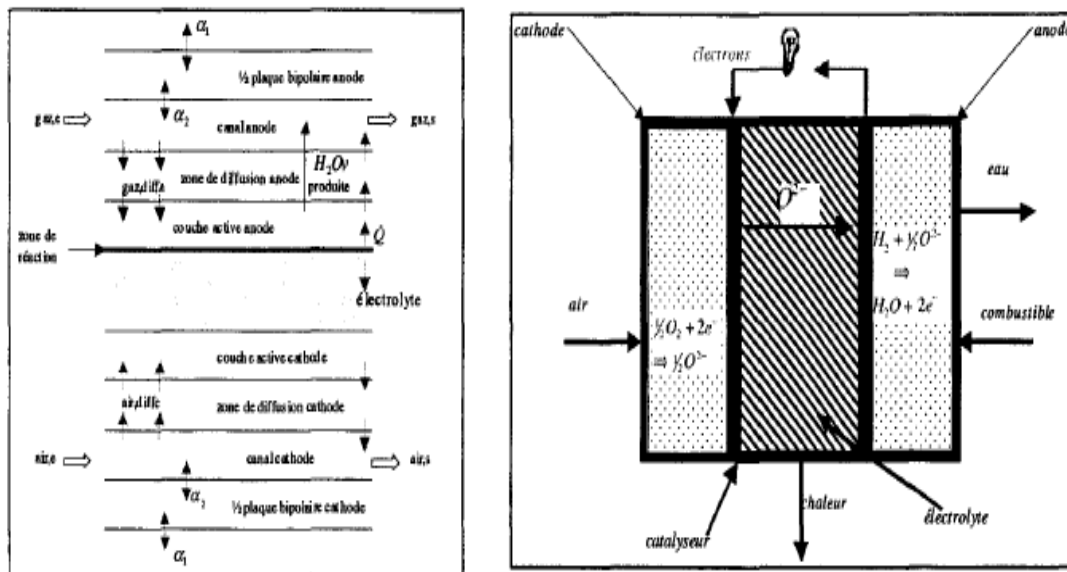


Figure 07: Bond graphs en électrochimie- application à la pile à combustible.

#### a)- cas des systèmes de dimensions finies :

Les variables d'état qui décrivent un système de dimension finie sont en nombre finie : elle constituant les coordonnées du vecteur d'état qui est de ce fait de dimension finie.

**En génie des procédés**, cela correspond à un système représenté par un ensemble de sous domaines matériels dont l'état est uniforme dans l'espace.

Ex : La colonne à distiller vue comme une cascade de plateau théorique est un exemple de système de dimension finie.

**b)- cas des systèmes de dimensions infinies :**

Les variables d'état qui caractérisent un système de **dimension infinie** varient **continûment dans l'espace**. Un vecteur représentant les valeurs d'une variable d'état dans un domaine matériel serait de dimension infinie. Dans ce cas un modèle dynamique est constitué d'équations aux dérivées partielles du temps et de l'espace.

**En génie des procédés**, on aboutit à ce genre de modèle lorsqu'on établit des bilans locaux. Le cas du transfert thermique par conduction ce qui permettra de faire le lien avec le modèle du piston.

Les outils de modélisation assistée par ordinateur et les pratiques seront un moyen essentiel pour réaliser la conception et le contrôle de ces types de systèmes.

## Chapitre III. Technologies et méthodes innovantes d'intensification

### III.1. Miniaturisation des procédés :

La miniaturisation des procédés permet d'ouvrir de nouvelles perspectives en termes de sécurité, de qualité des produits et de développement durable.

L'intensification des procédés et la miniaturisation des équipements ont l'avantage de rapidité d'implantation sur site, la flexibilité, la rentabilité.

### III.2. Intensification des procédés :

L'intensification des procédés consiste, par le développement de méthodes, de techniques et d'appareils adaptés, à concevoir des procédés plus performants, plus compacts et plus économiques, moins consommable en énergie dont la capacité de production est de plusieurs fois supérieure à celle d'un procédé conventionnel dans l'esprit de développement durable.

La recherche des dispositifs combinant des opérations multiples dans un même appareillage et des équipements et des procédés de production de petites dimensions, moins coûteux, plus efficaces plus sécurisées et moins polluants est l'objectif de l'intensification des procédés. Il concerne l'ensemble d'une chaîne de production : réaction, séparation, isolement et analyse des produits voir séchage et mise en forme.

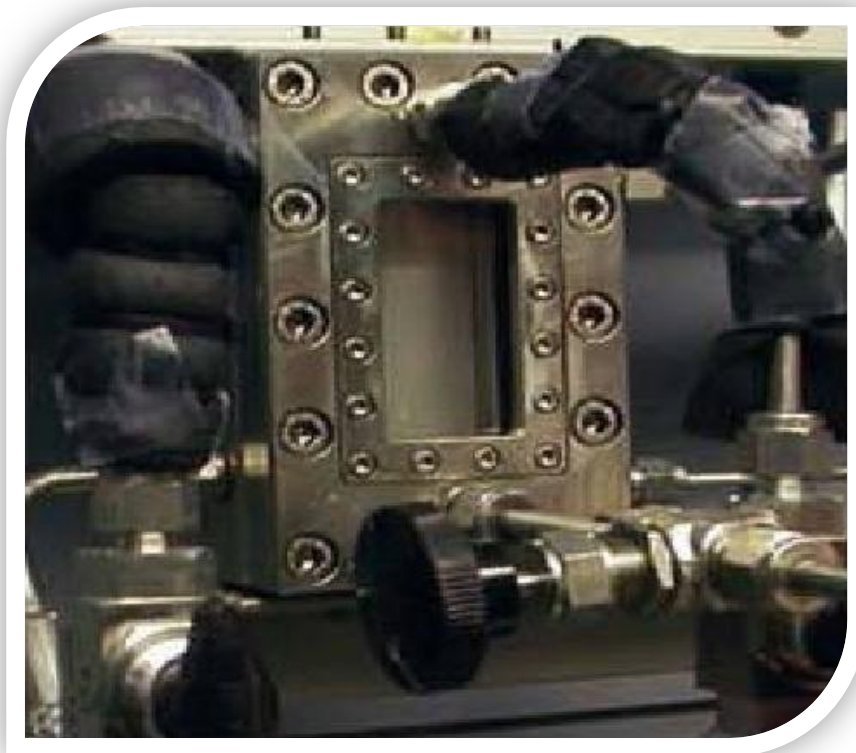
L'utilisation des microréacteurs est l'une des voies technologiques qui permet d'intensifier les étapes d'un procédé mais aussi de rendre accessible des chimies comportant des difficultés et envisager un accès maîtrisé et plus sûr à certains produits.

L'intensification des procédés alors veut dire *Plus petit volume, une meilleure efficacité et une plus grande sélectivité en utilisant moins d'énergie, moins d'effluents et de matière première, moins de solvant, moins de déchets ultimes, moins de risques et des coûts de transport réduits.*

Une des bases de l'intensification par miniaturisation consiste en diminuant la dimension caractéristique de système, à modifier l'influence relative des phénomènes en jouant sur leurs vitesses respectives.

L'intensification peut être réalisé en utilisant des réacteurs multifonctionnels qui couplent ou découplent dans un même équipement des processus élémentaires pour accroître la productivité ou la sélectivité par rapport au produit désir et pour faciliter la séparation des sous produits indésirables, aussi l'utilisation de microréacteurs, de

micro-mélangeurs, micro-séparateurs, micro-échangeurs de chaleur, de microanalyseurs et de réacteurs microstructurés contribuent déjà aujourd'hui de manière significative aux domaines de la chimie et du génie chimique.



**Figure 08 :** Micro-réacteur à film tombant inclus dans une installation pilote de fluoration.

### III.3. Mélangeurs, Contacteurs et Echangeurs miniaturisés

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

La géométrie et le type de mise en contact des fluides définissent la performance de l'appareil et la résultante du procédé.

Ex : le temps de mélange est lié directement à la distance caractéristique entre les espèces à mélanger. Ce qui est généralement déterminé par la géométrie de l'appareil ; dans le cas des fluides immiscibles, le régime d'écoulement et la taille de goutte ou de bulle sont contrôlés en partie par les dimensions caractéristiques du contacteur.

### **III.4. Quelques exemples d'applications industrielles :**

Parmi les principales applications de chimie verte les réactions sans solvant, ou en utilisant des solvants supercritiques ou des réactions catalysées, et aux réactifs biosourcés (biocatalyse ou enzymatiques) et/ou recyclés, où sont privilégiées les voies minimisant les sous-produits non-valorisables, conduit à des procédés plus économes en énergie, minimisant les réactifs toxiques et les déchets.

L'utilisation des réacteurs microstructures, microréacteurs et des appareils miniaturisés dans divers pays constitue l'un des applications de chimie verte les plus récentes et plus efficaces.

Les équipements microstructures mélangeurs, échangeurs-réacteurs et contacteurs présentent des performances importantes qui ont été démontrées depuis plusieurs années dans différents domaines.

Les procédés qui en résultent sont plus efficaces, moins consommateurs d'énergie et de matière pour un rendement supérieur à des procédés conventionnelles et conformes aux critères environnementaux (sans impact sur l'environnement et respectent les principes de développement durables).

### **III.5. Les réacteurs multifonctionnels :**

Le concept réacteurs « multifonctionnels » occupe une place de choix :

D'un point de vue pratique cela a conduit à l'émergence de technologie :

- \*Les réacteurs intensifient (réacteurs échangeurs de chaleur).
- \*Les techniques séparatives réactives (distillation, extraction, absorption).
- \*Le broyage réactif ;
- \*L'extraction réactive etc ;

La multifonctionnalité des réacteurs fait partie intégrale du stratégie d'intensification des procédés.

### III.6. Les Ultrason en Génie des procédés (Sonochimie) :

Les ultrasons, tout comme les sons audibles, sont des **ondes mécaniques**, c'est-à-dire des vibrations d'un milieu gazeux ou liquide. Les ultrasons sont des ondes acoustiques sinusoïdales dont la plage de fréquence se situe entre 16 kHz et 10 MHz, hors de l'audience humaine (16000 à 18000 Hz pour les enfants, plus de 14000 Hz pour les adultes).

La production d'ultrasons à l'aide de matériaux piézoélectriques qui permettent de réaliser des transducteurs (des appareils transformant un signal électrique en onde mécanique).

De nos jours, l'utilisation des ultrasons est surtout associée à la médecine avec les échographies, au test mécanique non destructif des matériaux et à la technologie des SONARS dans le domaine maritime. Dans le nettoyage, dégazage, dispersion, l'émulsification, le nettoyage des surfaces démoulage et la découpe par ultrasons sont devenus des opérations courantes. Au début, l'ultrason a été utilisé dans le chauffage, la lumière et la pression. Leur application est vaste comme outil de diagnostic et de contrôle, comme technologie de transformation, de préservation et d'extraction.

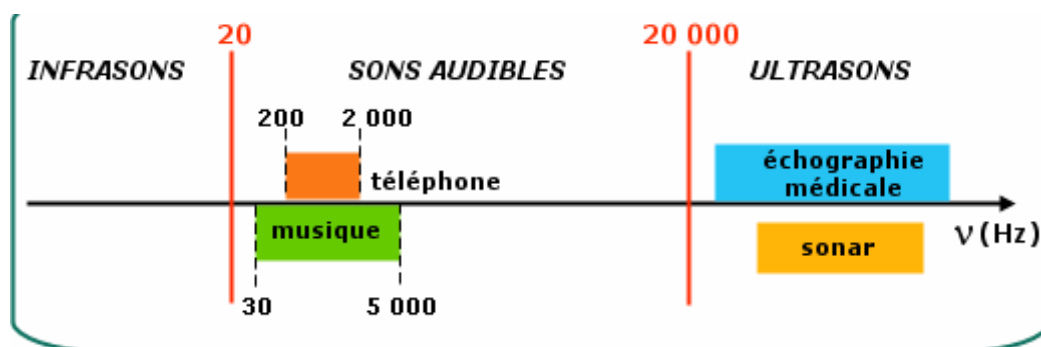


Figure 09 : Domaine ultrasonore.

Les ultrasons ont également de nombreuses applications lorsqu'ils se propagent dans un liquide, le plus souvent basées sur un phénomène physique surprenant appelé la **cavitation**.

Le concept de « cavitation » était peu connu dans le domaine de la chimie appliquée. Avec le prix élevé des réactifs en chimie organique et leur grande toxicité, l'utilisation

des ultrasons est devenue très important pour diminuer l'utilisation de réactifs et gagner de temps de réaction. D'où la naissance la sonochimie.

Parmi les techniques d'activation qui permettent l'intensification des procédés physico-chimiques, les ultrasons de puissance sont connus pour augmenter la conversion et/ou la sélectivité de nombreuses réactions chimiques ainsi que pour améliorer divers procédés physiques grâce aux effets de la cavitation.

Le phénomène de cavitation fut observé pour la première fois en 1895 par Sir John Thornycroft et Sidney Barnaby, qui remarquèrent que les hélices d'un nouveau modèle de bateau s'usaient très vite, et rendaient le bateau très peu efficace.

Le terme « **sonochimie** » est utilisé pour décrire les processus chimiques et physiques qui se produisent en solution grâce à l'énergie apportée par les ultrasons, notés généralement « **US** » ou représentés schématiquement par quatre parenthèses. La sonochimie a également été développée dans des combinaisons innovantes avec l'électrochimie, les micro-ondes, les liquides ioniques ou encore les enzymes.

La sonochimie a été explorée dans de **nombreuses applications** :

- en sonocatalyse et en chimie organique (activation de catalyseurs ou de molécules),
- pour la polymérisation, la dégradation de polluants organiques en phase aqueuse,
- pour l'extraction de molécules,
- pour la valorisation de la biomasse végétale en biocarburants ou en produits chimiques d'intérêts, etc.

**Il existe deux types de sonochimie :**

La vraie sonochimie qui provient des effets de la cavitation homogène, il est associé à la production radicalaire causée par le transfert de masse lors de la croissance de la bulle de cavitation.

La fausse sonochimie qui provient de la cavitation hétérogène, il est associé aux effets de transfert de matière ou «effet mécanique» provenant de l'implosion de la bulle de cavitation.

La sonochimie a lieu lors de la croissance finale de la bulle de cavitation et lors de son implosion. La bulle de cavitation oscille dans le champ ultrasonique et atteint une pression élevée 20 atm ainsi qu'une température élevée maximale de 5000 K. Lors de

la croissance de la bulle de cavitation, il y a un transfert de matière entre la zone liquide vers l'intérieur de la bulle. Les gaz dissous provenant du milieu et la vapeur du milieu se diffusent dans la bulle selon la loi de Henry lors de zone de raréfaction.

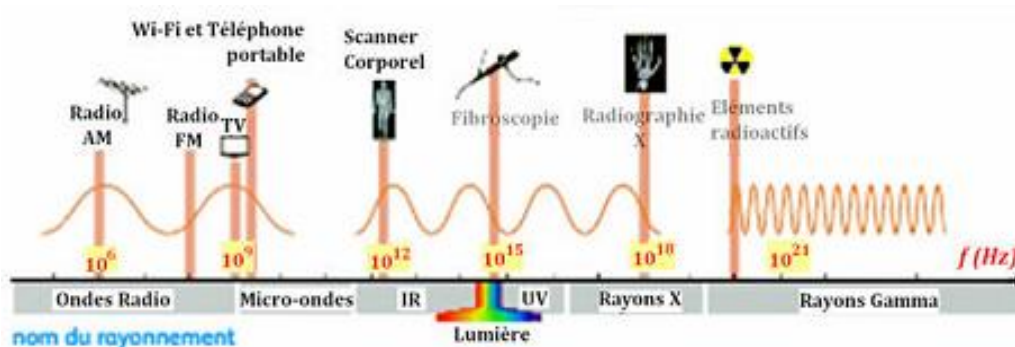
#### Les avantages de la sonochimie sont multiples :

- L'utilisation d'un milieu réactionnel organique ou aqueux,
- La production de radicaux lors de la cavitation et la production de zones de haute vélocité lors de l'éclatement de la bulle de cavitation.
- L'utilisation des ultrasons est aussi associé au domaine de la chimie verte, car il diminue la consommation d'énergie pour certaines réactions chimiques et diminue l'utilisation de divers réactifs toxiques pour l'environnement.

### III.7. Les Micro-ondes en Génie des procédés:

Dans un contexte de développement de procédés plus propre, la technologie de chauffage par microondes paraît être une alternative intéressante puissante puisqu'elle autorise l'utilisation réduite de solvant, des temps de traitement plus courts, des rendements plus élevés, une meilleure sélectivité...

Les Micro-ondes sont des ondes électromagnétiques comme la lumière visible, les rayons X...Elles se situent entre l'IR et les ondes radio avec  $\lambda=1\text{m}$  (300MHz) à 1mm (300 GHz). On les trouve dans le chauffage des aliments, les fours à micro-ondes domestiques mais elles le sont dans les Radars, télécommunications : GPS, Bluetooth et Wifi.

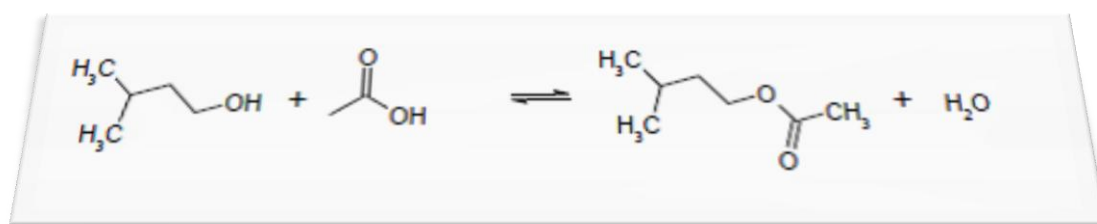




**Exemple: Synthèse d'ester- 3-méthylbutylacétate « essence de banane » par deux méthodes (méthode conventionnel et d'autre par micro onde) :**

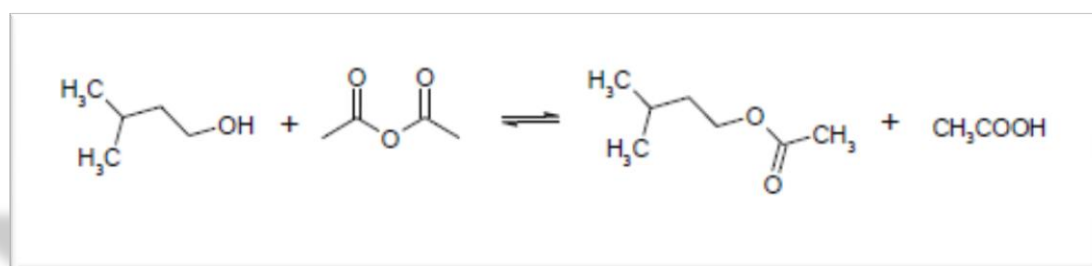
**Par chauffage à reflux :**

Un mélange de 15 ml de 3-méthylbutan-1-ol et 20 ml d'acide éthanoïque avec l'addition des gouttes d'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) et quelques grains de pierre ponce est mise à ébullition douce à 120 °C pendant 45 minutes. Après chauffage à reflux, les réactifs et les produits restent dans le milieu réactionnel, on procède alors à une extraction liquide-liquide suivi d'une filtration puis un séchage pour récupérer l'ester. Une distillation fractionnée permettrait d'éliminer les dernières traces d'alcool que peut encore contenir la phase organique. Après purification, un volume de 15,5 mL d'ester est obtenu. Le rendement atteint 67 %.



**Par chauffage aux micro-ondes :**

Dans un récipient, introduire 15,0 ml de 3 méthylbutan-1-ol, 8,0 mL d'acide éthanoïque et 1 mL d'acide sulfurique concentré.



Le récipient est placé dans le four à micro-ondes et chauffé pour atteindre 180 °C. À la fin de la synthèse, après les étapes d'extraction et de purification, le volume est de 19,5 mL d'ester. Le rendement atteint 93 %.

**Tableau 01** : comparaison des conditions entre deux méthodes de synthèse.

Méthode de synthèse	Chauffage à reflux	Micro ondes
Temps	45 min	8 min
Température	120°C	180°C
Déchets	H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> COOH
Rendement	67 %	93%.
Volume de produit final	15.5 ml	19,5 mL

La comparaison entre les deux méthodes permet de dire qu'une synthèse assistée par chauffage à micro-ondes permet d'effectuer en quelques secondes des synthèses pouvant durer plusieurs heures avec un système de chauffage conventionnel avec un rendement et quantité de produit plus élevés.

### III.8. Intensification par la formulation

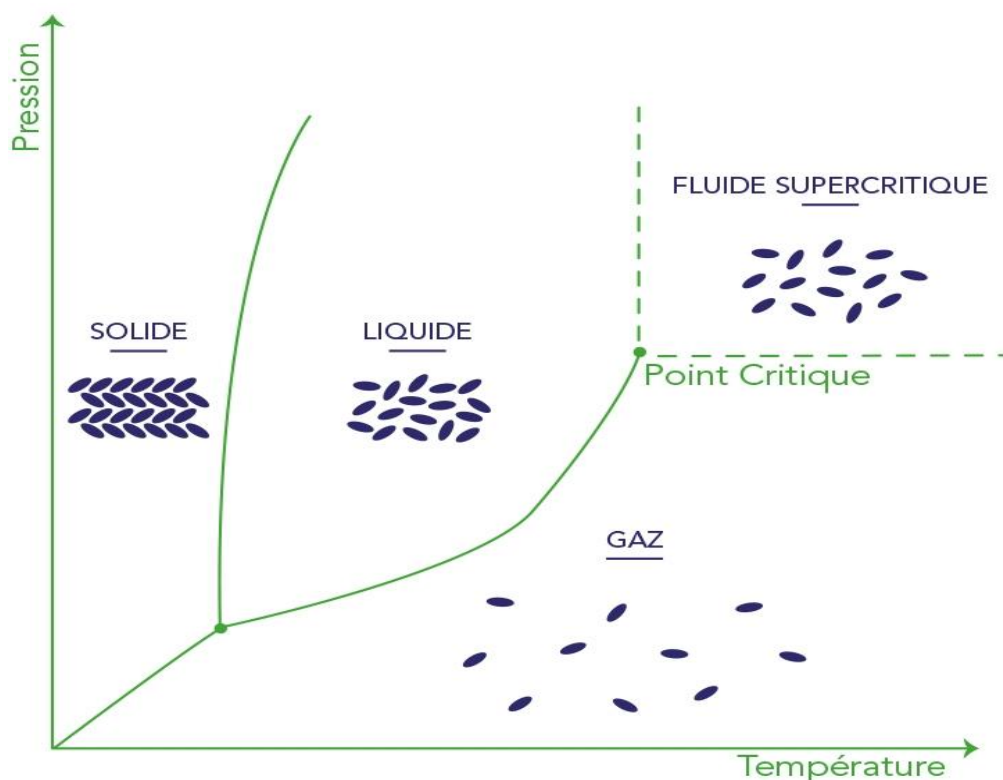
La formulation est souvent considérée comme « l'ensemble des connaissances et des opérations mise en œuvre lors du mélange, de l'association ou de la mise en forme d'ingrédients d'origine naturelle ou synthétique.

L'intérêt de la formulation est de conférer aux mélanges obtenus des propriétés originales, différentes des propriétés de chacune des phases prise séparément. Ces propriétés sont issues de la coexistence forcée des deux phases et sont directement liées aux propriétés aux interfaces. L'interface est la zone de séparation entre deux phases en contact, cette phase a des propriétés particulières, c'est le lieu d'échanges d'énergie et de matière et donc constitue un milieu privilégié pour l'intensification des réactions chimiques.

## Chapitre IV : Nouvelle génération de procédés

### IV.1. Les fluides supercritiques :

Les fluides supercritiques sont produits en chauffant un gaz au-dessus de sa **température critique** ou en comprimant un liquide au-delà de sa **pression critique** ( $P_c$ ,  $T_c$ ). Ce comportement de la matière a été observé pour la première fois en 1822 par le physicien, Charles Cagniard de La Tour. Il a ensuite été utilisé sous le terme de fluide supercritique par le chimiste Irlandais Thomas Andrews.



**Figure 11** : Diagramme de phase d'un corps pur.

Deux fluides sont utilisés : l'eau et le  $\text{CO}_2$ . Cependant, l'eau possède une température critique élevée ( $374^\circ\text{C}$ ) qui interdit d'y réaliser la majorité des réactions de synthèse organique.

#### IV.1.1. Le $\text{CO}_2$ , le fluide supercritique pertinent pour le développement durable

Le fluide supercritique pertinent pour le développement durable en raison de sa facilité d'obtention (température critique  $31^\circ\text{C}$ , pression critique  $73,8\text{ bar}$ ) et de ses propriétés économiques et écologiques intéressantes (non inflammable, non toxique,

relativement peu cher et sans coût d'élimination comparativement aux solvants organiques).

Le CO<sub>2</sub> présente les avantages suivants :

- Relativement inerte vis-à-vis des composés réactifs ;
- Ne peut pas être oxydé ;
- Il ne crée pas de contamination dans les phases liquides en contact avec lui ;
- Le CO<sub>2</sub> possède une faible viscosité ; excellente diffusivité, excellentes propriétés de transport ;
- Le CO<sub>2</sub> est inépuisable, inodore, réutilisable et recyclable.

Les molécules solubles dans le CO<sub>2</sub> supercritique, donc extractibles, sont les composés peu polaires de faible masse moléculaire :

- Composés lipidiques : acides gras, di/triglycérides, insaponifiables
- Huiles essentielles : terpènes, aldéhydes
- Molécules chimiques : hydrocarbures, monomères et petits polymères

L'utilisation de co-solvants permet de modifier la polarité du CO<sub>2</sub> et d'extraire des molécules plus polaires.

Les produits peu solubles dans le CO<sub>2</sub> comme les protéines, les sucres, mais aussi les polymères et les matières textiles pourront être purifiés.

### **Les grands domaines d'application**

- Extraction de produits naturels (caféine, vanille, thym, épices...).
- Extraction du trichloroanisole du liège.
- Nettoyage de pièces mécaniques (automobile, machine-outil).
- Synthèses chimiques (avec amélioration des procédés existants).
- Formation des nano et micro particules.
- Utilisé dans l'HPLC. Et pour le séchage.

### V.1.2. H<sub>2</sub>O supercritique

- Point critique pour  $T > 374^{\circ}\text{C}$  et  $P > 221$  atm.
- Non toxique, non inflammable, recyclable.
- Miscibilité totale avec solvants organiques.
- Faible solubilité de sels minéraux.

#### Utilisé pour:

- Dépolymérisation de PVC et PET.
- Extraction d'huiles essentielles.
- Gazéification.

Outre l'eau et le CO<sub>2</sub>, des composés tel que l'éthane, le propane sont également utilisés dans leur phase supercritique pour certaines applications (extraction, réactions chimiques..)

**Tableau 02** : Températures et pressions critiques de quelques fluides.

Fluide	Température critique (°C)	Pression critique (bar)
Dioxyde de carbone (CO <sub>2</sub> )	31.1	73.8
H <sub>2</sub> O	374	220
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	101	101.6
Ethane (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )	32.2	48.8
Propane (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> )	96.6	42.5
Ethylène (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )	9.5	50.76
Propylène (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> )	91	46.1

### IV.2. Liquides ioniques et leur utilisation comme solvant

Les sels d'onium sont des composés formés par l'association d'un anion et d'un cation, dont l'un des deux au moins est organique.

Ils sont des sels dont la T de fusion  $< 100^{\circ}\text{C}$  beaucoup sont liquides à la T ambiante.

Ex : nitrate d'ethyammonium (EtNH<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub>).

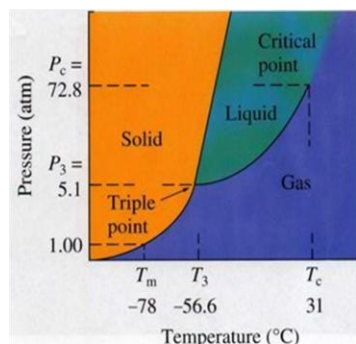
- Leur pression de vapeur saturante est très faible ;
- Constitués d'ions et non pas de molécules neutres ;
- Propriétés de miscibilité propres en fonction de la composition chimique du sel.
- Recyclage aisé (lavage, séchage...)
- Non inflammable, non volatil, non toxique ;
- Synthèse de l'acide cinnamique.

### Les solvants dérivés de la biomasse :

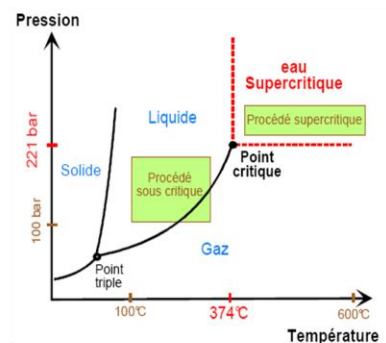
- Glycérol
- Ester d'acides gras EMAG ;
- Limonène.

### \*Les solvants verts :

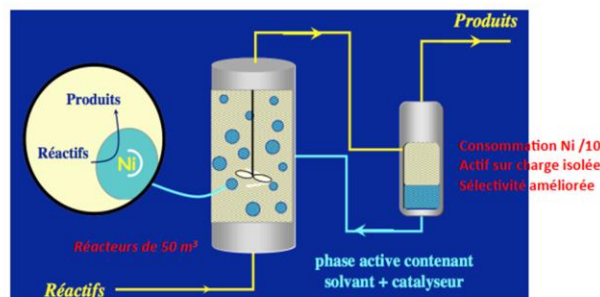
#### A)-CO<sub>2</sub> supercritique



#### B)-H<sub>2</sub>O supercritique



#### C)-liquide ioniques



Procédé Difasol (IFP, Y. Chauvin) : dimérisation des éthyléniques (synthèse d'octènes pour l'utilisation comme plastifiant)

Figure 12 : Quelques exemples des solvants verts.

### IV.3. L'eau comme solvant et réaction sans solvant

#### a. L'eau comme solvant

L'utilisation de l'eau en synthèse organique est très intéressante pour plusieurs raisons :

Avantages	Inconvénients
Le coût	Distillation coûteuse
Non toxique	Effluents difficiles à retraiter
Source abondante	(chauffage et refroidissement lents)
Peu coûteux	
Non inflammable	
Capacité calorifique spécifique (Réaction exothermique)	

#### b. Les réactions sans solvant

L'utilisation des solvants organiques et des composés génère un grand problème sur l'environnement, la santé et la sécurité.

La réalisation des réactions sans solvant est une alternative intéressante dans la mesure où elle permet de réduire les rejets.

Tel que : le broyage en voie sèche.

### IV.4. Procédés électrochimiques pour un développement durable

Les procédés électrochimiques sont utilisés depuis des décennies dans divers domaines industriels tels que la synthèse de composés de chimie fine, la production de masse de certains métaux (Al, Na).

Ils sont très utilisés en chimie analytique, dans l'étude de phénomènes de transfert de matière ou de quantité de mouvement dans un liquide au voisinage de la surface d'un solide.

#### - Principales caractéristiques:

Les réactions électrochimiques sont des processus hétérogènes qui présentent de nombreux points communs avec la réaction à la surface d'un catalyseur.

Les charges électriques obéissent à des lois spécifiques pour le transport comme la loi d'Ohm et la conversion de la matière à la surface de l'électrode (loi de Faraday).

Ces techniques concéder comme écofriendly. Ils ont été adaptés et utilisées pour le traitement des déchets et des effluents.

#### **IV.5. Génie photocatalytique**

La photocatalyse à été initiée en travaillant en phase gazeux comme en catalyse hétérogène puis elle à été étendue à la phase liquide et aqueuse.

La génie photocatalytique est en plein essor au Japon et concerne la chimie durable, la chimie de l'environnement et la chimie verte.

Les photocatalyseurs sont des chocogénéurs semi conducteurs pour une bonne activité. Ils doivent combiner simultanément les trois aptitudes, l'absorption de photons, l'adsorption des réactifs et l'absence de recombinaison électron trou.

La nature de ces réactions est de type redox à l'exception de réaction d'échange isotopique ( $^{18}\text{O}_2$ ,  $^{16}\text{O}_2$ ) et alcane/ deutérium).

Application :

- Traitement d'eau ;
- Photocatalyse solaire.

#### **IV.6. Biocatalyse et Bioprocédés**

##### **IV.6.1. Biocatalyse**

La biocatalyse met en œuvre des enzymes pour réaliser des transformations de matière première ou de précurseurs en produits d'intérêt. les enzymes permettent de réaliser des synthèses dans des conditions plus douces que la plus part des réactions chimiques en (pH, T, P) avec une consommation d'énergie modérée.

Les enzymes sont fortement régi sélectives ce qui présente des avantages :

- Economie d'atome, diminution des étapes.
- Les produits obtenus sont de grande pureté chimique.



#### IV.6.2. Bioprocédés

Permettent de produire des molécules à partir de matière première renouvelables (glucose, saccharose, amidon, cellulose...) par fermentation ou par biocatalyseur.

Biocatalyseurs	Bioprocédés
Enzymes	Bioréacteur
Cellules microbiennes, animales, végétales.	Extraction, Purification
Ingénierie enzymatiques et cellulaire	Ingénierie de bioprocédés

#### Modélisation de bio réacteur enzymatique et cellulaire

Modélisation	Simulation
Bioinformatique	Cinétique de bioprocédé
Structure- activité d'enzyme.	Evaluation économique
Flux métabolique cellulaires	Evaluation environnementale

#### Boîte à outils de la biocatalyse et Bioprocédés

#### IV.7. Apports de la catalyse à une chimie durable

Pendant toute la période du développement industriel y compris la vingtaine d'années après la seconde guerre mondiale consacré à la reconstruction du tissu industrielle et de toute l'économie. L'objectif vise par l'industrie chimique était centré sur la fabrication de produits de première nécessité et la production d'énergie.

##### 1)- Sélectivité, économie d'atome :

-Synthèse diastéréosélective du (-)- menthol.

##### 2)- Energie :

- Synthèse de l'ammoniac ;

-Synthèse de l'acide Acétique ;

-Piles à combustible.

## Techniques de la chimie verte:

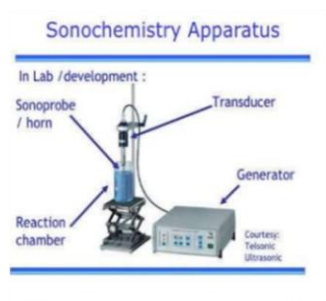
\* Micro-ondes



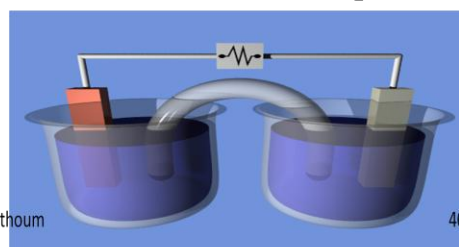
\*Énergie solaire



Énergie ultrasonique



\* Cellules électrochimiques



Laghouiter Oum Kelthoum

40

Figure 13 : Quelques exemples des procédés verts.

Tableau 03 : Comparaison entre la chimie verte et la chimie traditionnelle.

Chimie traditionnelle	Chimie verte
<ul style="list-style-type: none"> <li>-Utilisation des produits chimiques</li> <li>-Exposition à des produits chimiques</li> <li>-Traitement de la pollution</li> <li>-Protection</li> <li>-Recyclage</li> <li>-Les processus longue</li> <li>-Plusieurs déchets</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Molécules plus sécuritaires</li> <li>-Diminution de l'exposition</li> <li>-Diminution intrinsèque du risque</li> <li>-Moins cher</li> <li>-Les processus court</li> <li>-Plus efficace</li> <li>-Faible déchets</li> </ul>
<p><b>Gestion des déchets produits pour réguler exposition.</b></p>	<p><b>L'objectif est de ne pas créer le danger.</b></p>

**Nouvelles voies de synthèse:** (répondant notamment aux douze principes de la chimie verte). On y trouve :

- Les synthèses mettant en jeu une ou plusieurs étapes catalytiques (hydrogénation, oxydation, formation de liaisons C-C, etc...) avec une sélectivité maximale vers les produits recherchés (chimio-, régio-, stéréo-sélectivité).
- La synthèse multi-étapes « tout-en-un » : seul le produit cible est isolé puis purifié. Les sous-produits de la réaction ou les coproduits formés ne sont pas éliminés au fur et à mesure de l'avancement de la synthèse. Ce type de synthèse est particulièrement à développer pour les conversions de la biomasse afin de réduire les coûts des procédés.
- Les solvants volatiles utilisés en synthèse doivent être remplacés par de nouveaux milieux réactionnels, les solvants verts (liquides ioniques, bio-liquides),

**Biomasse :** L'utilisation des matières premières renouvelables pour la production de produits chimiques et de carburants devient un enjeu majeur du fait de la plus grande rareté et du coût des matières premières fossiles. D'où l'importance de la valorisation de la biomasse (sucres, huiles végétales et ligno-cellulose) vers des produits, matériaux et carburants. Ce sous-projet vise également à convertir des dérivés de la biomasse telle que le glycérol (sous-produit de la production de biodiesel) et l'éthanol. Il concerne également les nouveaux procédés chimiques de blanchiment des pâtes à papier n'utilisant pas de dérivés chlorés (délignification).

**Energie :** Ce sous-projet vise à répondre à des préoccupations à court, moyen et long terme sur la production de carburants et de nouveaux vecteurs d'énergie en prenant en compte tous les paramètres écologiques et économiques d'un secteur en pleine évolution du fait du renchérissement et de la raréfaction à terme des ressources en pétrole

- *Production de carburants propres :* Il s'agit d'améliorer l'outil de raffinage actuel pour produire à partir du pétrole des carburants répondant aux normes futures sur les teneurs en soufre, en azote et en métaux (carburants propres)
- *Production de carburants synthétiques :* Le but est de préparer des carburants synthétiques par synthèse catalytique Fischer-Tropsch à partir de gaz de synthèse ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ). Ces procédés nécessitent l'amélioration des formules catalytiques existantes et le développement de nouveaux types de réacteurs (microréacteurs, monolithes, etc.)
- *Production d'hydrogène :* Production d'hydrogène pur pour alimenter les piles à combustible par une chaîne de réactions catalytiques

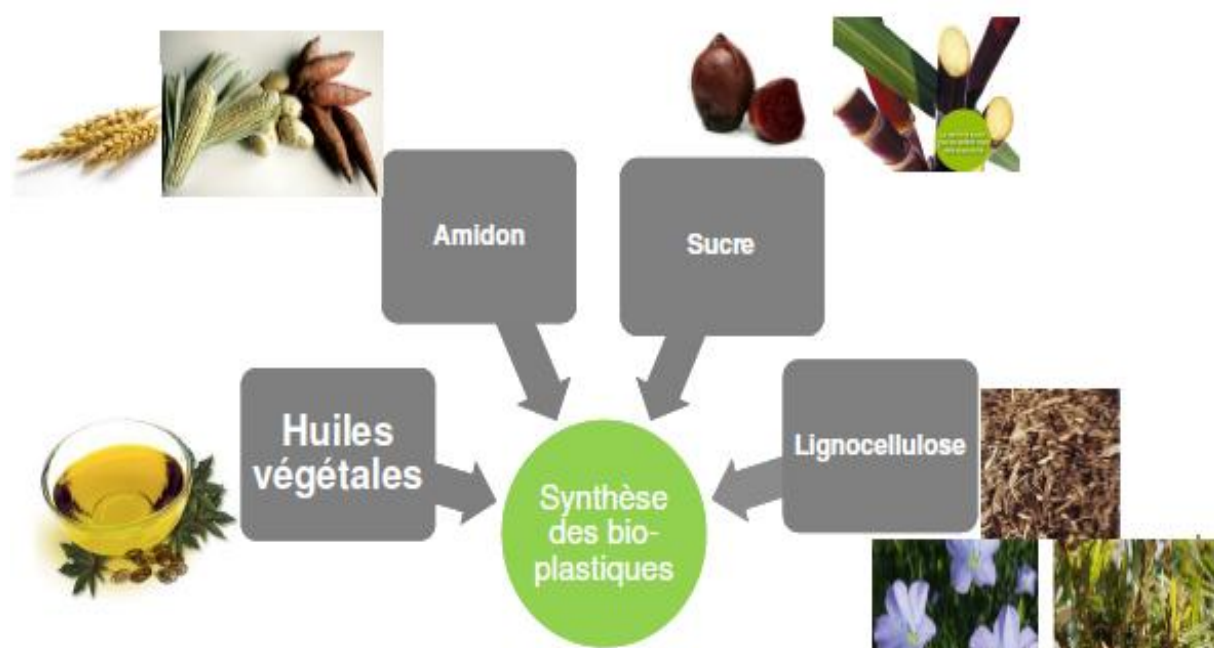
- *Production de bi-carburants* : Cette activité est commune aux sous-projets « Biomasse » et « Energie ».

- *Combustion propre* : Combustion catalytique de matières premières fossiles ou renouvelables pour la production d'énergie (chauffage, électricité) sans émission de polluants (CO, NOx, Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques, particules).

La combustion propre évite ou minimise les traitements de dépollution en fin de chaîne.

La réalisation de l'ensemble de ces objectifs des sous-projets nécessite une approche multidisciplinaire réunissant des compétences de nombreuses branches de la chimie (physico-chimie, chimie analytique, chimie organique et inorganique, catalyse, chimie théorique) et du génie des procédés (génie de la réaction, conception et réalisation de nouveaux réacteurs, modélisation des procédés,...).

Le développement des procédés propres nécessite d'entreprendre des recherches en relation avec des spécialistes de l'environnement (étude d'impact), de l'analyse du cycle de vie des produits finals, de la sûreté des procédés, de l'analyse des coûts économiques.



**Figure 15** : Les quatre catégories d'agro-ressources.

## 15.5. Bibliographie

- 1). M. Poux, P. Cognet, C. Gourdon « Génie des procédés durables : Du concept à la concrétisation industrielle », Dunod, Paris, 2011.
- 2). C. Baird – M. Cann « Chimie de l'environnement », 5<sup>ème</sup> Ed De Boeck Supérieur, 2016.
- 3). Sylvain COLLET « La Chimie Verte et Alternative prépare l'avenir », Faculté des Sciences et Techniques, Université de Nantes, JESPC- 16 juin 2010.
- 4). R. Behling, N. Araji, G. Chatel, L'Actualité Chimique, 2016, N°410, 11–20.
- 5). J. Augé et M. C. Scherrmann « Chimie verte, concepts et applications », 2016, CNRS Éditions, Paris.
- 6). S. Michel. L'usine du futur : vers un génie des procédés durables In : Le développement durable à découvert. Paris: CNRS Éditions, 2013.
- 7). N. Benamara « Intensification de procédés par chauffage micro-ondes pour la chimie verte ». Doctorat en Génie des procédés, de l'Institut National des Sciences Appliquées de Rouen, 2017.
- 8). C'est pas sorcier - Chimie verte, des végétaux pour remplacer le pétrole. <https://www.youtube.com/watch?v=hh5INGoRFgo>.
- 9). Anastas, P. T.; Warner, J. C. Green Chemistry: Theory and Practice. New York, Oxford University Press (1998).