



HAL
open science

Étude de procédés pour la chimie fine

Laurent Prat

► **To cite this version:**

Laurent Prat. Étude de procédés pour la chimie fine : méthodologies, exemples et démonstrations.. Chimie. Toulouse INP; CNRS; Laboratoire de Génie Chimique, 2006. tel-04317715

HAL Id: tel-04317715

<https://hal.science/tel-04317715>

Submitted on 1 Dec 2023

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

INPT - ENSIACET
INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE
ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES INGENIEURS EN ARTS CHIMIQUES ET
TECHNOLOGIQUES

CNRS - LGC
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
LABORATOIRE DE GENIE CHIMIQUE

Habilitation à Diriger les Recherches

Présentée par

Laurent Prat
Maître de Conférences

ETUDES DE PROCEDES POUR LA CHIMIE FINE
Méthodologies, exemples et démonstrations

Le 14 décembre 2006,

Devant un jury composé de :

M. J.L. HOUZELOT, Professeur, ENSIC, Nancy	rapporteur
M. H. PEERHOSSAINI, Professeur, POLYTECH', Nantes	rapporteur
M. P. SHARRAT, Professeur, UMAN, Manchester	rapporteur

M. M. CABASSUD, Professeur, UPS, Toulouse
M. C. GOURDON, Professeur, INPT, Toulouse
Mme. AM. GUE, Directeur de Recherche, CNRS-LAAS, Toulouse
M. L. RIGAL, Docteur HDR, INRA-LCA, Toulouse

Etudes de procédés pour la Chimie Fine

Introduction

Réacteurs multifonctionnels et stratégie optimale de mise en œuvre

L'extrudeur bi-vis
contexte
description
analyse et modélisation du système
modélisation dynamique
conclusion

Le réacteur batch couplé à une opération de séparation
contexte
modélisation du système
validation expérimentale
optimisation
application à des étapes de changement de solvant
application à des synthèses globales
conclusion

Intensification et développement rapide des procédés

Les colonnes pulsées
contexte
analyse et perspectives de développement
amélioration de la pulsation
intensification des colonnes pulsées
conclusion

Le réacteur-échangeur
contexte
description et analyses
le simulateur
validation expérimentale
la réaction d'estérification
la réaction de nitration du toluène
conclusion

Les micro-systèmes
contexte
mise en œuvre
mesure et étude du mélange en canal droit
étude du mélange dans des angles
mise en place et validation d'un outil de simulation
résultats de simulations
conclusions

Vers la démonstration et les nouvelles applications produits

Optimal design et supervision

Génération contrôlée de solides

Conclusions et Perspectives

Introduction et contexte...

Contrairement à un certain nombre de secteurs, l'industrie chimique ne possède pas de frontières clairement identifiées. Selon les pays, selon les interlocuteurs, le champ des activités qui s'y rattache est plus ou moins large. Toutefois, la classification la plus souvent répandue fait référence à une industrie répartie en trois secteurs : la chimie lourde, la chimie de spécialités et la chimie fine. L'association des secteurs de la chimie fine et de spécialités est cependant fréquente, tant leurs caractéristiques sont proches en comparaison de celles de la chimie lourde^{1, 2}. Ainsi, il s'agit très souvent d'unités de production fonctionnant en discontinu, par lots et mettant en œuvre des séries de réactions complexes et multi-étapes avec de très fréquents changements de milieu (solvant, conditions de températures et de pression). De plus, la production y est caractérisée par des petits tonnages de produits très spécifiques à forte valeur ajoutée. Enfin, en général, les cycles de vie de ces unités sont courts (une dizaine d'années) et l'investissement reste relativement faible.

Ainsi, les caractéristiques particulières de la chimie fine et de spécialités, qui se concentrent sur la commercialisation de molécules complexes à forte valeur ajoutée, expliquent en grande partie la bonne santé économique de ce secteur alors que dans le même temps, la chimie lourde souffre du prix élevé de ses matières premières et d'une très forte concurrence³. Toutefois, cette tendance risque de ne pas être respectée dans les années qui viennent, tant ces industries sont de plus en plus attaquées sur leurs marchés traditionnels par des sociétés qui n'étaient auparavant que des fournisseurs de produits intermédiaires à faible valeur ajoutée.

Les activités de recherche et développement dans l'industrie de la chimie fine s'articulent classiquement autour d'axes souvent très disproportionnés en termes de moyens et de temps disponibles :

- (i) La recherche de molécules ou de bouquets de molécules caractérisées par leurs propriétés actives ou leurs propriétés d'usage.
- (ii) La recherche des voies de synthèses acceptables d'après des critères de sécurité, économiques ou environnementaux. Cette étape est souvent le domaine de prédilection du seul chimiste organicien. Elle est tout aussi souvent réalisée à l'échelle du laboratoire dans de petits volumes agités.
- (iii) Le développement rapide et l'optimisation de procédés qui consistent à optimiser et valider, parfois au stade pilote (lot de faible quantité) la voie de synthèse retenue.

Ce schéma méthodologique conduit à plusieurs effets pervers sur la performance des industries concernées. Tout d'abord, il y a une perte d'information significative entre les développeurs de la catégorie « développement de la molécule et de la voie de synthèse » et ceux de la catégorie « mise en place industrielle ». En effet, lorsque le projet arrive à ces derniers, les contraintes sont telles qu'ils ont bien souvent très peu de latitude sur les technologies à utiliser, sur le mode opératoire à appliquer et sur les conditions du milieu (nature des solvants, températures, pressions...). De plus, la détermination de modèles utiles au dimensionnement et à l'optimisation du procédé, même sous la forme de modèles de comportement ou de modèles simplifiés

à l'aide de pseudo-composants nécessite un effort trop important en temps. Ceci, alors même que l'information nécessaire est le plus souvent contenue dans l'étape de développement de la molécule et ne nécessiterait pas une grande quantité d'expériences supplémentaires.

C'est ainsi que la mise en place industrielle se cantonne souvent à l'utilisation du réacteur discontinu. C'est en effet un appareil qui allie à une grande capacité cinétique des propriétés de flexibilité et de polyvalence. En outre, les similitudes qu'il présente avec les appareils de laboratoire en font un équipement privilégié pour une extrapolation rapide des modes opératoires. De fait, le réacteur discontinu représente un équipement considéré comme incontournable pour des procédés soumis à une production de type multi-produits ou multifonctions et réalisée par lots. C'est pourquoi, il constitue le cœur des procédés de la chimie fine et de spécialités.

De plus en plus, les arguments intrinsèques en faveur du réacteur discontinu commencent à être battus en brèche. En effet, rien n'oppose réellement une production par lot à des appareils fonctionnant en continu. D'ailleurs, la plupart des unités de production de Chimie Fine en comportent un certain nombre. La flexibilité et la polyvalence de ces réacteurs sont effectivement des avantages économiques certains en réduisant l'investissement nécessaire à chaque nouvelle production, mais il convient aussi de pondérer ce résultats par le taux réel d'occupation des appareils sur l'année. Dans ce cas-là, le bilan n'est pas aussi positif. Enfin, le changement d'échelle lors de l'extrapolation des modes opératoires accroît bien évidemment l'importance des contraintes liées aux transferts (c'est-à-dire liées au changement de la surface active par rapport au volume). Dans ce cas, la chimie est alors bien souvent adaptée aux contraintes technologiques de l'appareil (par exemple, diminution de la quantité de chaleur dégagée par la réaction en diluant les réactifs ou en effectuant des coulées).

Ces constats ont conduit les industriels et les laboratoires de recherche travaillant dans ce domaine à porter leurs efforts sur plusieurs axes.

Tout d'abord un travail sur l'amélioration de systèmes existants et des méthodologies utilisées pour la mise en place des procédés. Citons par exemple l'application de procédures d'optimisation dynamique par Bonvin⁴. C'est aussi le cas des travaux de l'équipe Procédés pour la Chimie Fine* sur la modélisation, l'optimisation et la supervision des réacteurs discontinus ainsi que sur la stratégie expérimentale pour la détermination des paramètres de modèles^{5,6}.

Un des chapitres de ce tapuscrit sera directement lié à cette partie et concernera l'optimisation de fonctionnement d'un réacteur batch couplé à une étape de

* A laquelle appartient le rédacteur du présent document

séparation (colonne à distiller, condenseur). La problématique de l'acquisition rapide des paramètres utiles au développement du procédé sera aussi abordée au travers d'études sur les contacteurs solide-liquide.

En parallèle à ces développements, de nombreux travaux en Génie des Procédés concernent l'intensification des procédés, c'est-à-dire les méthodologies et les technologies nouvelles permettant de produire davantage, avec une meilleure qualité, un impact environnemental plus faible, et un haut degré de fiabilité et de sécurité. La réduction du volume opératoire est, bien sûr, aussi associée à l'intensification. Deux domaines sont souvent distingués permettant de réaliser l'intensification : d'une part au travers de nouvelles technologies d'équipements (Spinning Disk Reactor, Static Mixer Reactor, Jet-Impingement Reactor...), d'autre part, par l'amélioration des méthodologies de mise en place dans des appareils existants⁷.

Plusieurs des chapitres de ce tapuscrit** peuvent s'inscrire dans cette démarche. Ils concernent l'étude de l'extrudeur bi-vis, appareil multifonctionnel détourné de son utilisation première, l'intensification de colonnes pulsées solide-liquide et l'intensification de réactions exothermiques dans un réacteur-échangeur. Mais ces exemples doivent aussi être envisagés sous l'angle de la mise en place et du développement de méthodologies pour passer du batch au continu.

Ce mémoire est divisé en trois parties principales.

Tout d'abord, l'intégration et la stratégie optimale de mise en œuvre des procédés seront abordées au travers de l'exemple de l'extrudeur bi-vis considéré comme un réacteur thermo-mécano-chimique, puis de celui du réacteur batch couplé à une opération de séparation.

Dans un deuxième temps, nous nous intéresserons à l'intensification et au développement rapide des procédés. Les colonnes pulsées ont été le premier support à ces études, suivies d'une étude sur un réacteur-échangeur ainsi que sur des micro-systèmes et des réacteurs micro-structurés.

Enfin, le dernier chapitre sera une ouverture vers la démonstration et la mise en place effective de procédés intensifiés continus et présentera quelques travaux en cours sur de nouvelles applications produits.

** Prends le même nombre de lettres que manuscrit, mais à l'avantage de faire se poser des questions.

-
- ¹ Le Meur P.J., L'ingénierie en chimie fine : définitions et fonction, Informations Chimie, No. 343, pp. 95-101, Novembre 1992.
- ² Polastro E., Tulcinsky S., La R&D en chimie fine, pour quoi faire ?, Information Chimie, No. 383, pp. 82-84, Novembre 1996
- ³ Savostianoff D., Espoirs et déboires de la chimie fine et de spécialités, Info Chimie Magazine, No. 429, pp. 58-59, Juin 2001
- ⁴ Bonvin D., Srinivasan B., Ruppen D., Dynamic optimization in the batch chemical industry, Proceedings of Chemical Process Control 6 (CPC6), Tucson, Arizona, USA, January 7-12, 2001
- ⁵ Cabassud M., Habilitation à diriger les recherches, INP Toulouse, 1996.
- ⁶ Cognet P., Habilitation à diriger les recherches, INP Toulouse, 2002.
- ⁷ A. I. Stankiewicz, J. A. Moulijn, Process Intensification: Transforming Chemical Engineering, Chem. Eng. Prog., 96 (1), 22-34 (2000).

Réacteurs multifonctionnels et stratégie optimale de mise en œuvre

Le premier point évoqué dans l'introduction consiste à réaliser au sein d'un appareil existant plusieurs opérations unitaires soit de manière simultanée, soit selon un agencement bien choisi. Il est alors possible de parler d'appareils multifonctionnels et d'intégration des procédés ou d'intégration des opérations unitaires.

La démarche adoptée consiste alors à modéliser le procédé considéré en intégrant le maximum de connaissances sur les phénomènes, la physique et la chimie du système. Cela permet de disposer d'un simulateur en régime permanent et en régime dynamique qui associe aux variables opératoires (discrètes ou continues) les réponses en termes de grandeurs mesurables physiques ou de propriétés d'usage. On peut alors passer à l'étape de contrôle optimal, tout en respectant des contraintes de sécurité ou d'environnement.

Le premier exemple présenté concerne l'étude d'un extrudeur bi-vis utilisé en fractionnement et en transformation de la matière végétale. C'est un exemple d'appareil classique, détourné de son utilisation première, et qui permet de coupler des opérations unitaires en continu. Ce premier point sera donc plus axé sur la détermination d'un modèle de comportement sur un appareil multifonctionnel complexe et fonctionnant avec une matière première elle-même complexe. Certaines des sorties (informations) du système restent des propriétés d'usage qui ne sont pas liées à des grandeurs physiques telles que concentrations, nature des produits, etc.

Le second exemple traité sera celui du réacteur discontinu couplé à une colonne à distiller. C'est un des ensembles d'appareils les plus utilisés en Chimie Fine. Dans ce cas, nos efforts se sont concentrés sur la mise au point d'un outil permettant l'optimisation simultanée des différentes étapes d'une synthèse, c'est-à-dire une approche globale de la procédure d'optimisation. Cet objectif a pu être atteint par le couplage d'un simulateur dynamique et d'une méthode d'optimisation de type programmation quadratique séquentielle. A cet effet, la structure modulaire du simulateur qui s'articule autour de trois opérations unitaires discontinues (réacteur, colonne de distillation, condenseur) associée à une procédure de gestion des événements, permettant en particulier la représentation des phases de démarrage et d'arrêt, offre une très grande liberté dans la gamme des procédés potentiellement étudiables.

L'extrudeur bi-vis

Le travail présenté dans ce chapitre a été effectué durant ma thèse de doctorat (1995-1998) et mes premières années de maître de conférences dans le cadre d'une collaboration entre le Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle (LCA UMR 1010 INPT-INRA) et le Laboratoire de Génie Chimique (UMR 5503 INPT-UPS-CNRS). Il a été soutenu par un contrat industriel avec le centre de recherche Nestlé de Lausanne (1998). L'application à un procédé original de production de substances humiques biomimétiques (SHB) a été financée par l'INPT et l'ANVAR (2002-2003). Le brevet qui a été déposé à la suite de l'étude est actuellement exploité par la société BOISVALOR.

L'ensemble de ces travaux a donné lieu à :

- 4 publications dans des journaux nationaux ou internationaux ;*
- 6 communications dans des congrès ;*
- 1 brevet et 3 rapports de contrats industriels.*

Contexte

L'extrudeur bi-vis, utilisé en fractionnement de la matière végétale, est un appareil fonctionnant en continu et sur des matières très diverses. Il permet de réaliser au sein du même appareil des opérations mécaniques, thermiques et chimiques. En particulier, dans le cas d'extraction par solvant de solutés contenus dans des matrices végétales, il permet d'enchaîner des opérations d'imprégnation, de broyage, de compression/détente et de séparation solide-liquide.

Les extrudeurs bi-vis, à-vis co-pénétrantes, ont, avant tout, un potentiel d'utilisation très large, se caractérisant par leur capacité de transport très importante, associée à une forte action de cisaillement sur la matière convoyée. L'utilisation de ces appareils permet donc de faire subir à des matières très diverses de nombreux traitements en continu, qui ont débouché sur une grande variété d'applications. Cependant, les difficultés rencontrées lors de l'acquisition de connaissances sur leur fonctionnement, lors de leur modélisation ou de leur optimisation, et notamment lors de la mise en fonctionnement sur de nouveaux matériaux explique le décalage entre les premières utilisations industrielles (vers 1845) et les premières études théoriques (vers 1970)^{1,2}.

A côté du domaine classique des polymères et du secteur de l'agro-alimentaire qui a connu ces dernières années l'essor le plus important, plusieurs types d'applications se sont développés. C'est le cas du secteur papetier où l'extrudeur bi-vis est appliqué à la transformation des plantes annuelles³ comme le sorgho. Il ne s'agit plus alors d'extrusion au sens premier, mais de défibrage des substrats ligno-cellulosiques, de cuisson des pâtes et de lavage⁴. L'extrudeur fonctionne alors comme un extracteur,

... l'extrudeur bi-vis



l'extrudeur bi-vis CLETRAL BC-45 au LCA

Réacteurs multifonctionnels et stratégie optimale de mise en œuvre...

ce qui le rapproche de son exploitation comme réacteur de fractionnement thermo-mécano-chimique, objet de ce travail.

Les travaux effectués pour développer de nouvelles voies de valorisation chimique des productions agro-industrielles au Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle ont mis en évidence les possibilités offertes par le réacteur extrudeur bi-vis comme outil de fractionnement et de transformation des agroressources⁵. L'adaptation de la configuration, du profil de vis et des conditions opératoires permettent d'exploiter le réacteur bi-vis comme un extracteur-raffineur des constituants de la matière végétale. Cette utilisation permet de produire en continu deux types de produits valorisables. D'une part un extrait en phase liquide concentré (huile essentielle, colorant, tanin, sucres, fractions lipidique ou protéique, polysaccharide pectique ou hémicellulosique, etc...) avec une bonne sélectivité, des temps de séjour minimisés et une productivité élevée⁶. D'autre part, un raffinat en phase solide dans lequel l'organisation structurale de la matière initiale a été modifiée pour permettre l'activation de certains constituants. Plusieurs domaines agro-industriels sont intéressés par la réalisation de cet objectif : la filière oléagineuse, pour la mise au point de nouveaux procédés de trituration et de transformation de la graine de tournesol^{7,8} ; la filière céréale, pour la valorisation des pailles et des sons de blé⁹ ; la filière matériaux pour la production de panneau de fibres ou de particules à partir de plantes annuelles ou de bois¹⁰.

L'autre grande catégorie de procédés intéressés par les performances de cet appareil est la filière pharmaceutique utilisant des extraits de plantes comme précurseurs de molécules. Les principaux attraits résident alors dans la capacité de l'extrudeur à travailler en milieu confiné pour éviter les rejets de solvants, et la possibilité de traiter des matières végétales aux comportements hydrodynamiques et mécaniques très différents. L'exemple développé dans ce travail concerne l'extraction des hémicelluloses du bois de peuplier par une solution de soude. Ce procédé a été choisi pour servir de base à la modélisation. Le fonctionnement en milieu polyphasique solide/liquide associé à une extraction réactive fait l'originalité et la complexité de cette utilisation de l'extrudeur bi-vis.

Description

L'extrudeur bi-vis est composé d'un moteur entraînant deux axes parallèles de rotation sur lesquels est inséré un ensemble d'éléments de vis, définissant le profil de vis. Ces vis tournent dans un fourreau régulé thermiquement. L'appareil est accompagné d'un ou plusieurs dispositifs d'introduction de matière (trémie, pompes). En plus des éléments de vis de transport (type vis d'Archimède), les équipementiers du domaine proposent d'autres éléments comme des éléments de malaxage ou des éléments de vis à pas inverse, appelés contre-filets. Ceux-ci permettent d'augmenter considérablement les actions de mélange et de cisaillement. Ainsi trois zones fonctionnelles peuvent être mises en évidence sur l'exemple traité. La première est une zone de mise en contact des deux phases solide et liquide, ainsi

... l'extrudeur bi-vis



éléments de convoyage



éléments contre-filet



éléments malaxeurs bi-lobes



éléments malaxeurs mono-lobes

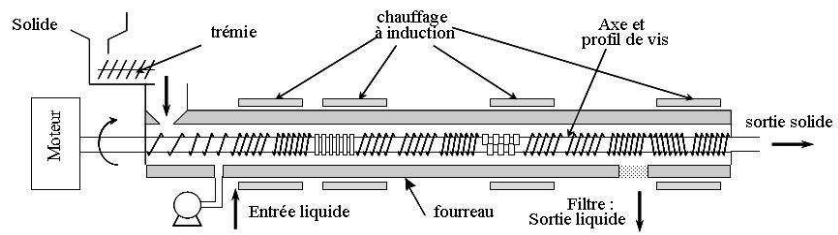


schéma de l'extrudeur bi-vis

Réacteurs multifonctionnels et stratégie optimale de mise en œuvre...

qu'un prétraitement mécanique du milieu. La seconde est la zone d'extraction proprement dite où alternent mises en pression et détente de la matière, facilitant ainsi l'extraction du soluté. La dernière zone est la zone de séparation des deux phases.

Analyse et modélisation du système

Le point le plus délicat lors de l'établissement du modèle réside dans le fait que l'ensemble des phénomènes sont couplés et que le taux de remplissage des différents éléments évolue dans l'espace et dans le temps. Par ailleurs, l'étude d'un réacteur complètement fermé à l'observation présente de nombreuses difficultés. La première étape de l'étude du procédé a consisté en une analyse et a permis de dégager les phénomènes, les opérations unitaires et leurs couplages.

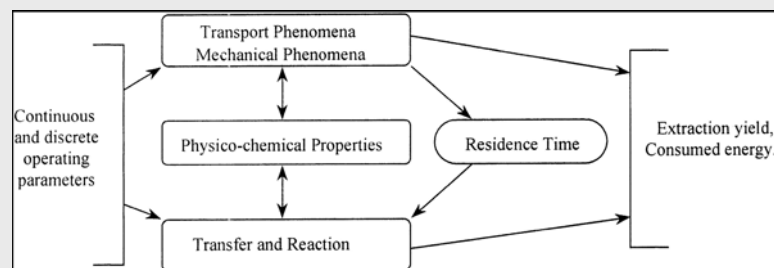
Une première étape a été proposée dans la modélisation en régime permanent de l'extrudeur bi-vis utilisé en fractionnement de la matière végétale. Ce travail aborde la modélisation des phénomènes de transport grâce à un modèle mono dimensionnel. La démarche adoptée a consisté à séparer l'extrudeur en zones fonctionnelles pour lesquelles un modèle spécifique est proposé. Ces modèles se basent sur des bilans matières et tiennent compte d'informations acquises expérimentalement afin d'intégrer les connaissances sur la géométrie des différents éléments de vis et sur les propriétés physico-chimiques du milieu matière végétale-solvant. Deux catégories d'éléments de vis sont ainsi identifiées : les éléments qui sont remplis en permanence et ceux qui ne le sont pas. De plus, deux zones de l'extrudeur peuvent être différenciées : une zone où les deux phases sont présentes, et une zone où seul le solide est présent.

Cette partie du travail est décrite dans :

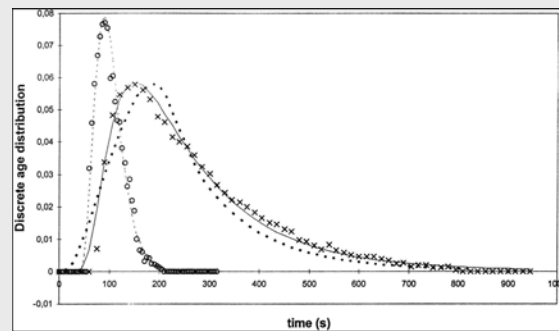
<p><i>L. Prat, P. Guiraud, L. Rigal, C. Gourdon, Two phase residence time distribution in a modified twin-screw extruder, Chemical Engineering and Processing, 38 (1), 73-83, 1999.</i></p>

L. Prat, P. Guiraud, L. Rigal, C. Gourdon, Chem. Eng. and Proc., 38 (1), 73-83, 1999.

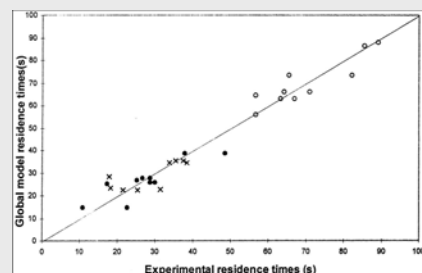
Biomass fractionation is performed with a modified Clextral twin-screw extruder used as a thermo-mechano-chemical reactor. This new process is firstly analyzed. Visual observations, residence time distributions, and global mass balances are used to obtain information about the process phenomena and their coupling. Residence time distributions (RTD) classical models are adopted to represent the experimental plots. The influence of continuous and discrete process parameters upon the RTD of the solid and liquid phases is analyzed.



Phenomena and coupling analysis in the TSE.



Experimental RTD at central functioning point for liquid (o) and solid (x) phase. Model A RTD for liquid (- -) and solid (· · ·) phase, model B for solid phase (—).



Prediction of the mean residence time for solid and liquid phase using a group contribution method. The TSE has been separated into functional elements.

Réacteurs multifonctionnels et stratégie optimale de mise en œuvre...

Dans un deuxième temps, une étude en réacteur de paillasse d'un litre a été réalisée afin d'obtenir un modèle des cinétiques d'extraction prenant en compte la taille des particules, la nature du solvant utilisé, ainsi que la température opératoire.

Le couplage du transport, de la réaction de libération du soluté et de la diffusion au sein de la matrice végétale solide a permis d'obtenir une prédiction des rendements d'extraction du procédé.

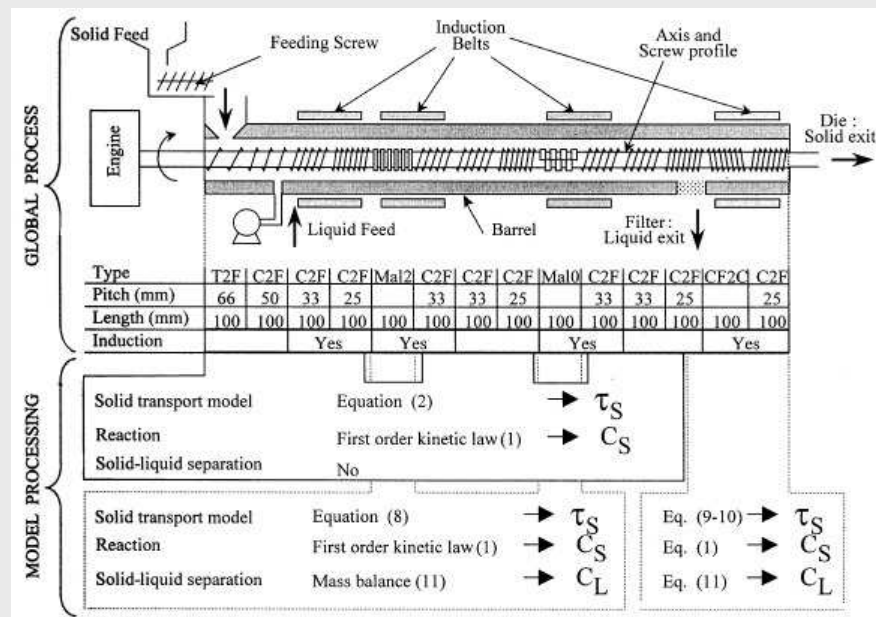
Cette partie du travail est décrite dans :

L. Prat, P. Guiraud, L. Rigal, C. Gourdon, A one dimensional model for the prediction of extraction yields in a two phase modified twin-screw extruder, Chemical Engineering and Processing, 41, 743-751, 2002.

... l'extrudeur bi-vis

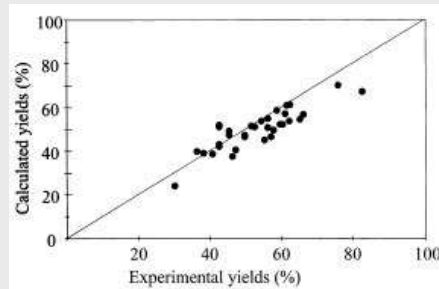
L. Prat, P. Guiraud, L. Rigal, C. Gourdon, Chem. Eng. and Proc., 41, 9, 743-751, 2002.

Solid/liquid extraction is performed on raw plant substrate with a modified twin-screw extruder (TSE) used as a thermo-mecano-chemical reactor. Visual observations and experimental residence time distributions (RTD) are used to develop a solid transport model based on classical chemical engineering method. Modeled and experimental residence times are compared. The transport model is then coupled with a reactive extraction model in order to predict extraction yields.



The TSE is described with functional zones in regards with transport, reaction and solid-liquid separation. Solid and liquid residence times are then calculated and coupled with solid-liquid extraction.

Experimental extraction yields are then compared to calculation. This study allows to point out that the main interest of the TSE for solid/liquid extraction lies in the suppression of the diffusion step during the operation. Furthermore, it validates the experimental method for the obtaining of kinetic parameters in batch reactor.



Réacteurs multifonctionnels et stratégie optimale de mise en œuvre...

Modélisation dynamique

A la suite de ces études, un modèle dynamique a été mis en place, permettant de représenter le comportement du mélange solide-liquide dans l'appareil, durant les phases de démarrage et d'arrêt, ainsi que lors des changements de valeurs des paramètres opératoires continus (vitesse de rotation, débit liquide ou solide). Ce simulateur a été validé lors d'expériences en régime transitoire, ainsi que par des mesures effectuées lors d'arrêts brusques du système. Couplé à une interface graphique, ce simulateur, malgré quelques imperfections, permet plus facilement d'appréhender le comportement du système et apporte une information supplémentaire pour les opérateurs.

Cette partie du travail est décrite dans :

<p><i>L. Prat, S. N'diaye, L. Rigal, C. Gourdon, Solid-liquid transport in a modified corotating twin screw extruder – Dynamic simulator and experimental validations, Chemical Engineering and Processing, 43 (7), 881-886, 2004.</i></p>
--

Conclusion

L'étude de l'extrudeur bi-vis comme réacteur thermo-mécano-chimique pour le fractionnement de la matière végétale a été l'occasion de mettre en place une méthodologie d'étude sur un appareil multifonctionnel. Après une analyse globale, des zones de comportements ont été distinguées et modélisées pour pouvoir y simuler le transport, la réaction et les actions mécaniques (pressage partiel, séparation solide-liquide). A cause de la complexité de la matière première utilisée, certaines réponses du système telles que l'intensité du moteur ou l'état de la compression ne restent accessibles qu'au travers de corrélations ou de paramètres ajustables en fonction de la matière.

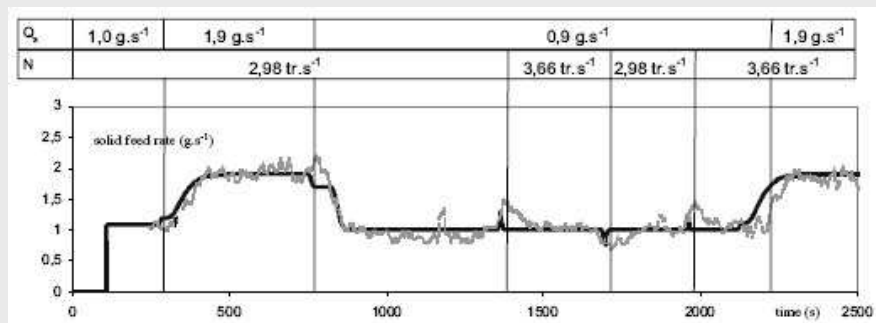
Toutefois, l'exploitation du simulateur dynamique permet d'espérer réduire significativement la phase expérimentale lourde nécessaire à l'acquisition de ces données. Ici se retrouve la thématique du développement rapide des procédés qui sera reprise au prochain chapitre. Cette méthodologie et ces outils sont en cours d'utilisation dans le cadre de la thèse de Philippe Evon, au LCA.

Enfin, une start-up est issue de cette activité et exploite le savoir-faire protégé par un brevet déposé par l'INPT. Avec l'extrudeur, la voie d'accès au produit final a été modifiée en se passant d'une attaque acide avérée dangereuse (risque d'apparition de nitrocelluloses) grâce à la maîtrise des conditions thermiques du procédé. Un appareil a été dessiné sur mesure pour le procédé, combinant réaction, extraction et séparation en un seul passage, ce qui permet d'assurer la productivité indispensable dans le cas d'un produit à valeur ajoutée relativement modeste.

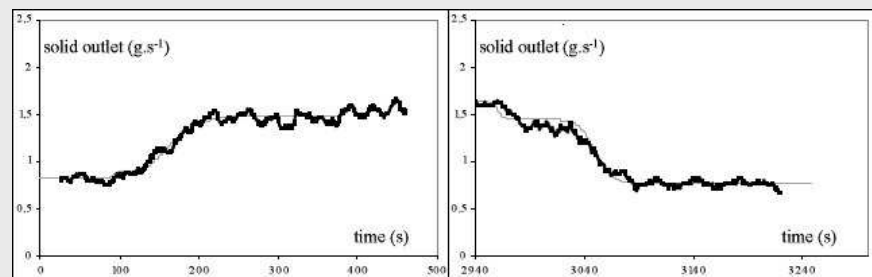
... l'extrudeur bi-vis

L. Prat, S. N'diaye, L. Rigal, C. Gourdon, Chem. Eng. and Proc., 43 (7), 881-886, 2004.

This work presents a dynamic transport model of a solid-liquid media through a twin-screw extruder (TSE). The application under consideration is the solid-liquid extraction of solute from raw plant substrate. Dynamic experiments are performed and compared with the simulated results for step functions on the solid feed rate and on the screw rotating speed.



Model (black line) and experimental (grey line) answers.



System answer to step functions on the solid feed rate. Model (grey line) and experimental (black line) answers.

The proposed model represents the experimental dynamic results in a correct way in the studied cases. Besides, values of the parameters β_1 and β_2 obtained in steady-state by RTD methods are preserved.

The model, in spite of its imperfections seems to be adapted to raw plant substrate fractionation in the twin-screw extruder. It can be used to characterise transport phenomena of solid-liquid medium in few experiments and then to avoid fastidious residence time distribution experimental phases. This parameters identification step will, of course, need further study on the mathematical structure as the model sensitivity to the adjustable parameters.

Réacteurs multifonctionnels et stratégie optimale de mise en œuvre...

-
- ¹ Tadmor Z., Klein J., Engineering Principles of Plasticating Extrusion, Rheinhold Pub., 1970.
- ² Zitt M., La cuisson extrusion en agro-alimentaire : quelques éléments d'analyse du processus d'innovation. Eds. INRA, Paris, Les colloques de l'INRA N°41, 1987.
- ³ Perrin J.L., De Choudens, C., L'extrusion dans la fabrication des pâtes papetières - données techniques et économiques pour un transfert de technomogie réussi, 40 ans d'extrusion bi-vis chez Clextal, Recueil de conférences, p. 40-51, Firminy, France, 8-10 octobre, 1996.
- ⁴ De Choudens, C., Angelier, R., Les pâtes chimicomécaniques blanchies obtenues avec le procédé bi-vis. Revue ATIP, 3 (44), pp.137-146, 1990.
- ⁵ Rigal L., Technologie d'extrusion bi-vis et fractionnement de la matière végétale, 40 ans d'extrusion bi-vis chez Clextal, Recueil de conférences, p. 26-33, Firminy, France, 8-10 octobre, 1996.
- ⁶ Bouzid N., Vilarem G., Gaset A., Extraction des huiles essentielles par des techniques non conventionnelles, Revista Italiana E.P.P.O.S., Agosto'97, 3-11, 1997.
- ⁷ Rigal L., Moulourgui Z., Lacaze Dufaur C., Gaset A., Procédé et dispositif pour l'extraction d'huile de graisses oléagineuses, Brevet français 9808063 du 25-06, 1998.
- ⁸ Lacaze Dufaur C., Fractionnement du tournesol oléique extrusion et transformation chimique des triglycerides de graines en ester lubrifiants et adjuvants en réacteur conventionnels et réacteur bi-vis, Thèse de Doctorat INPToulouse, 1998.
- ⁹ Rigal L., Magro C., Gaset A., Procédé pour fractionner des pailles de céréales, notamment de blé et d'orge, Brevet français 9700373 du 16-01-97 / PCT FR9800082, 1997.
- ¹⁰ Markessini E., Roffael L., Rigal L., Pannels from annual plant fibers bonded with uria-formaldehyde resins, 31th International Particule Board / Composite Materials Symposium, Wood Material and Engineering Laboratory, Pullman (USA), avril, 1997.

... le réacteur batch couplé à une opération de séparation

Le réacteur batch couplé à une opération de séparation

Cette étude a été réalisée dans le cadre de la thèse de doctorat de Sébastien Elgue (1998-2002) que j'ai encadré à hauteur de 30% et a été financée par SANOFI-SYNTHELABO (SANOFI-AVENTIS)¹. A la suite de cette thèse, les résultats ont été valorisés au travers d'un logiciel exploitable sur site de production et d'une base de données de description des appareils étudiés.

L'ensemble de ce travail a donné lieu à :

- 4 publications dans des journaux internationaux ;*
- 8 communications dans des congrès.*

Contexte

Le réacteur discontinu est un appareil qui allie à une grande capacité cinétique des propriétés de flexibilité et de polyvalence. En outre, les similitudes qu'il présente avec les appareils de laboratoire en font un équipement qui est, à tort, privilégié pour une extrapolation rapide des modes opératoires. De fait, le réacteur discontinu représente un équipement incontournable de procédés soumis à une production de type multi-produits ou multifonctions et réalisée par lots. Le réacteur discontinu, surmonté d'une zone de séparation (de la colonne à distiller au simple condenseur), constitue ainsi le cœur des procédés de la chimie fine et de spécialités.

Traditionnellement, l'optimisation de tels procédés se résume à l'optimisation dissociée de l'ensemble des étapes opératoires. Cette approche s'appuie ainsi sur de nombreux travaux de contrôle optimal développés tant au niveau de la réaction que des phases de séparation consécutives. Cependant, en favorisant les solutions de conversion maximales, une telle approche peut conduire, dans le cas de séparations difficiles, à des conclusions erronées du point de vue du critère d'optimisation considéré. C'est pourquoi, nous avons cherché à développer une approche globale de la procédure d'optimisation.

Le réacteur discontinu a fait l'objet de nombreuses études, en particulier dans le domaine de l'optimisation dynamique. Dans le secteur de la chimie fine et de spécialités, de culture essentiellement chimiste, ces travaux ont permis, par des techniques empruntées à l'ingénierie chimique, de forger ou de renforcer les convictions des chimistes, souvent empiriques, concernant la conduite optimale de réacteurs discontinus. Au sein de notre équipe de recherche, les travaux de Garcia² et Toulouse³ constituent des exemples pertinents de cette démarche.

L'extension de cette démarche, par l'introduction des techniques d'optimisation de l'ingénierie chimique, à l'intégralité de procédés de synthèse s'avère beaucoup plus

Réacteurs multifonctionnels et stratégie optimale de mise en œuvre...

délicate. Traditionnellement, la chimie et le génie chimique constituent deux milieux que l'on pourrait qualifier de « partiellement miscibles ». Aussi, afin de faciliter l'amalgame nécessaire entre les deux disciplines, les travaux d'optimisation de synthèses globales ont historiquement été développés à partir des études précédemment réalisées sur le réacteur discontinu. Concrètement, l'approche classique d'optimisation d'une synthèse globale repose sur une considération séquentielle du procédé (approche dissociée) intégrant ainsi l'utilisation d'outils de conduite optimale de réacteurs discontinus. Cependant, une telle approche, en focalisant le problème sur le réacteur et donc sur la partie réactive de la synthèse, peut conduire à des conclusions erronées en particulier dans le cas de synthèses intégrant des aspects réactifs et séparatifs fortement couplés.

La mise en œuvre d'une procédure d'optimisation nécessite le développement d'un modèle permettant de représenter le procédé. Dans le cas de synthèses globales, peu de modèles de ce type apparaissent au sein de la littérature. Barton et al.⁴ dénoncent cette situation et en expliquent les principales raisons. La dynamique d'une synthèse globale peut se représenter par une succession discrète d'étapes continues : introduction de réactifs, étape de réaction, démarrage de la chauffe, évaporation, etc... Nous parlons dans ce cas de procédés « hybrides ». En conséquence, la simulation du procédé correspondant fait intervenir une modélisation combinée des aspects discrets et continus. La frontière entre deux étapes continues est délimitée par un événement, les événements pouvant être de natures différentes : événement de temps (étape du protocole opératoire) ou événement d'état (discontinuité physico-chimique). En outre, la modélisation détaillée d'une étape continue conduit à une formulation complexe selon un système d'équations algèbro-différentielles. La nécessité d'une procédure de gestion des discontinuités du procédé associée au traitement de systèmes algèbro-différentiels explique ainsi la difficulté à développer un modèle de représentation fiable de synthèse globale.

Dans une optique de dimensionnement, une description modulaire du procédé de production permettant d'intégrer les différentes étapes s'avère nécessaire. Cette formulation se doit d'offrir une souplesse dans la représentation du procédé, de manière à pouvoir envisager différentes configurations de production. Une étude de contrôle optimal permet alors de valider ou de rejeter le schéma de procédé considéré. Le dimensionnement d'un procédé apparaît ainsi indissociable de son contrôle optimal. Cette caractéristique se traduit par la présence, au sein de la littérature, de méthodologies dédiées à la fois au dimensionnement et au contrôle optimal ou plus rarement, exclusivement au contrôle optimal.

La littérature fait mention de deux grandes techniques de représentation des procédés globaux : la « mass/heat exchange hyperstructure (MHEH) » développée par Kocis et Grossmann⁵ et la représentation «state-task network (STN)» développée par Kondili et al.⁶. Contrairement à la représentation MHEH qui limite la modélisation du procédé à des bilans de masse et d'énergie, la représentation STN

... le réacteur batch couplé à une opération de séparation



réacteur De Dietrich de 60L au LGC

colonne à distiller discontinue
à l'AIGEP



Réacteurs multifonctionnels et stratégie optimale de mise en œuvre...

autorise des descriptions complexes régies par des systèmes d'équations algèbro-différentielles. Cette caractéristique en fait la méthodologie la plus fréquemment utilisée dans les études de dimensionnement optimal. Comme son nom l'indique, la formulation STN est basée sur une représentation du procédé à partir de tâches décrivant le fonctionnement des opérations unitaires et d'états représentant les courants entrées-sorties des tâches.

Le dimensionnement d'une synthèse globale conduit à l'introduction de variables mixtes (variables discrètes et continues) au sein du problème d'optimisation. Les variables discrètes représentent les variables propres au dimensionnement et nécessaires au procédé pour atteindre l'objectif fixé : nombre d'opérations unitaires d'un type donné, nombre de plateaux ou position de l'alimentation d'une colonne, etc. Les variables continues représentent les conditions opératoires de chaque unité (tâche dans le cas d'une représentation STN) et dépendent du temps. Ainsi, comme dans le cas du contrôle optimal d'opérations unitaires, ces variables nécessitent une transformation du problème d'optimisation de dimension infinie en un problème de programmation non-linéaire de dimension finie. La prise en compte de l'ensemble des variables impose alors le traitement d'un problème de programmation non-linéaire à variables mixtes (mixed-integer non-linear programming, MINLP). Cette caractéristique a conduit au développement et à l'utilisation de méthodes d'optimisation propres aux problèmes MINLP.

Modélisation du système

La modélisation d'une unité intervenant au sein de la synthèse globale est assurée au moyen d'un système complet intégrant simultanément la représentation d'un réacteur, d'une colonne et d'un condenseur. Une phase d'adaptation du modèle en fonction de la configuration de l'unité de production considérée est alors nécessaire. A titre d'exemple, la représentation d'un réacteur de chimie fine entraînera un court-circuit de la colonne et du condenseur qui passe par la prise en compte d'une retenue et d'une efficacité nulles pour les plateaux associés à ces deux éléments.

Le modèle mathématique de réacteur développé a pour objectif de représenter le fonctionnement d'un réacteur discontinu de chimie fine. A ce titre, la modélisation permet de décrire les évolutions au cours du temps du milieu réactionnel, mais également de l'environnement thermique du réacteur. Sur ce dernier point, la représentation mise en place est particulièrement détaillée, de manière à autoriser une régulation de la température du milieu réactionnel par l'intermédiaire d'un fluide caloporteur. Le système de chauffage-refroidissement est supposé monofluide, c'est-à-dire assuré par la circulation dans la double enveloppe d'un fluide caloporteur unique. L'utilisation de plusieurs fluides caloporteurs différents, dont de la vapeur d'eau saturante a été envisagée.

Plusieurs travaux de la littérature ont influencé l'établissement du modèle mathématique de réacteur. Ainsi, les travaux de Cézerac⁷ pour le modèle général, de

... le réacteur batch couplé à une opération de séparation

Hernandez et al.⁸ pour la partie thermique et de Luyben⁹, Jarvis et Pantelides¹⁰, Kossik et Miller¹¹, Louleh¹² pour le chauffage par la vapeur saturante ont été utilisés.

Le modèle mathématique complet, représentant le fonctionnement d'un procédé global de type réaction-séparation, conduit à un système d'équations algèbro-différentielles (EDA), dont le nombre dépend du nombre de constituants et du nombre de plateaux représentatifs du procédé.

Ce système, comme la majorité des systèmes d'équations algèbro-différentielles, a une grande taille (plus de 500 équations pour un procédé intégrant une colonne à 10 plateaux et faisant intervenir 6 constituants différents) associée à une structure creuse. De plus, il possède un caractère fortement non linéaire (résultant de la modélisation des réactions chimiques, des équilibres thermodynamiques, etc) et une raideur (stiffness) résultant de la présence d'un large spectre de constantes de temps.

La résolution du système est réalisée selon une approche globale, par l'intermédiaire de l'intégrateur DISCO¹³. DISCO est un outil d'intégration de systèmes EDA basé sur la méthode de Gear^{14, 15}, méthode dite de différentiation rétrograde selon un schéma de prédicteur-correcteur. Le choix d'un tel outil a été motivé par la possibilité d'effectuer un traitement global du système, sans discrimination entre équations ou variables, d'intégrer au système de base, des équations et donc des variables supplémentaires, offrant ainsi une grande flexibilité au modèle mathématique. En outre, il autorise surtout des procédures automatiques de détection des événements et de calcul de conditions initiales cohérentes. Enfin, il est particulièrement bien adapté aux systèmes raides.

Validation expérimentale

Le modèle et le simulateur associé ont été validés sur une colonne à distiller discontinue pilote. Ce pilote se compose d'un assemblage de deux colonnes en verre, chacune d'une hauteur de 1 m et garnie de 10 plateaux perforés en verre de type Oldershaw. Des capteurs permettent d'enregistrer la température de la phase liquide d'un plateau sur deux. Le pilote offre également la possibilité de soutirer des échantillons de liquide au niveau de chaque plateau. Le pied de la colonne est composé d'un réservoir en verre connecté à un thermosiphon. Le thermosiphon est alimenté par un fluide caloporteur en provenance d'une chaudière. Enfin, ce pilote est complété par un condenseur situé à environ 2,5 m du pied et composé d'un échangeur en spirale alimenté par de l'eau froide. Des capteurs permettent de mesurer la température et le débit de l'eau de refroidissement en entrée et sortie du condenseur. Une vanne de régulation permet d'en contrôler le débit. Le condenseur est également muni d'un dispositif de régulation permettant de commander la politique de reflux du condensat dans la colonne. A cet effet, le régulateur composé d'une vanne tout ou rien permet d'ajuster sur une période de temps donnée, la durée des phases de reflux dans la colonne et de production du distillat. Le rapport entre la

Réacteurs multifonctionnels et stratégie optimale de mise en œuvre...

durée de reflux et la période de temps définie représente alors le taux de reflux instantané de la colonne.

Cette partie du travail est décrite dans :

*S. Elgue, L. Prat, M. Cabassud, J.M. Le Lann, J. Cezerac,
Dynamic models for startup operations of batch distillation
columns with experimental validation, Computers and
Chemical Engineering, 28 (12), 2735-2747, 2004.*

Optimisation

La formulation d'un problème d'optimisation et plus particulièrement l'expression de la fonction objectif et des contraintes constitue une étape importante de l'optimisation d'une synthèse. Cette formulation est rendue d'autant plus difficile qu'une synthèse pharmaceutique globale présente de nombreux objectifs : rendement de production, coût de production, réduction de la durée opératoire, limitation des émissions de polluant, etc. Afin de tenir compte de l'ensemble de ces critères dans la détermination des conditions opératoires optimales, un objectif global fonction de chacun d'entre eux est défini. Ainsi, comme dans de nombreux travaux d'optimisation^{16, 17}, une fonction objectif de type économique, somme pondérée de chacun des critères et représentant le coût global de l'opération, est introduite. Une des principales difficultés de la formulation réside alors dans la détermination des poids associés à chaque élément du critère.

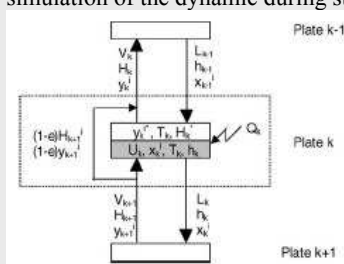
Une synthèse globale est généralement constituée d'un enchaînement d'étapes de natures différentes : étapes réactives et étapes de séparation. L'intégration de l'influence de chacune de ces étapes dans la détermination des conditions opératoires optimales apparaît essentielle. En conséquence, les variables d'optimisation du problème sont constituées de l'ensemble des variables de contrôle des différentes étapes intervenant. Le problème d'optimisation dynamique d'une synthèse globale se résume ainsi à un problème général de contrôle optimal non linéaire.

De nombreuses contraintes interviennent au cours d'une synthèse globale. Généralement, ces contraintes apparaissent propres à chaque étape : contraintes de pureté et de conversion pour une étape de réaction, taux de récupération pour une étape de séparation, etc. La formulation d'un problème d'optimisation relatif à la synthèse dans son ensemble impose un caractère global aux contraintes qui portent ainsi uniquement sur des conditions finales.

... le réacteur batch couplé à une opération de séparation

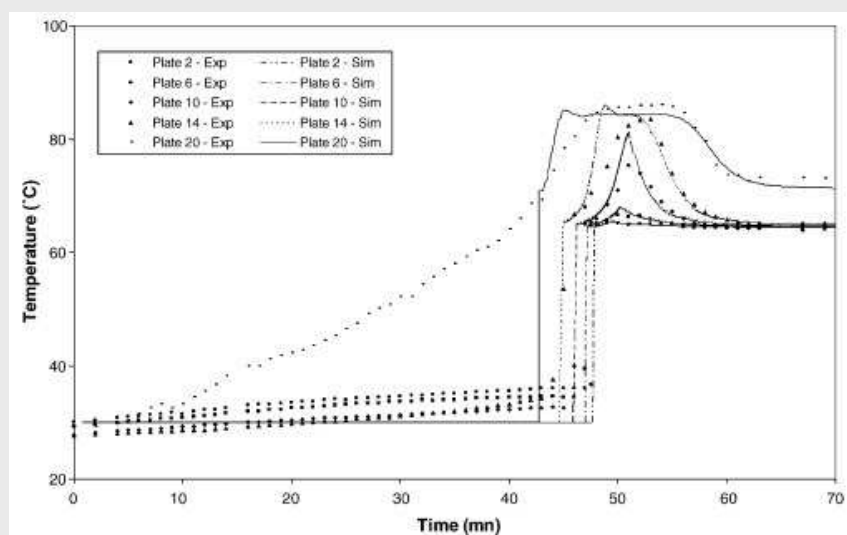
S. Elgue, L. Prat, M. Cabassud, J.M. Le Lann, J. Cezerac, *Comp. and Chem. Eng.*, 28, 12, 2735-2747, 2004.

The simulation of batch distillation columns during start-up operations is a very challenging modelling problem because of the complex dynamic behaviour. Only few rigorous models for distillation columns start-up are available in literature and generally required a lot of parameters related to tray or pack geometry. On an industrial viewpoint, such a complexity penalizes the achievement of a fast and reliable estimate of start-up periods. In this paper, two mathematical models are proposed for the simulation of the dynamic during start-up operations from an empty cold state.



These mathematical models are based on a rigorous tray-by-tray description of the column described by conservation laws, liquid-vapour equilibrium relationships and equations representative of hydrodynamics.

The models calibration and validation are studied through experiments carried out on a batch distillation pilot plant, with perforated trays, supplied by a water-methanol mixture. The proposed models are shown by comparison between simulation and experimental studies to provide accurate and reliable representations of the dynamic behaviour of batch distillation column start-ups, in spite of the few parameters entailed.



Experimental and simulated temperature profiles during startup for different plates.

Réacteurs multifonctionnels et stratégie optimale de mise en œuvre...

Les paragraphes précédents ont fait apparaître que la modélisation d'une synthèse globale est basée sur un système d'équations algébro-différentielles de la forme suivante :

$$f(x, \dot{x}, y, u, p, t) = 0$$

avec

t	:	variable de temps
x	:	variables d'état différentielles du système ;
\dot{x}	:	dérivées des variables d'état différentielles ;
y	:	variables d'état algébriques du système ;
u	:	variables de contrôle du système ;
p	:	paramètres invariants du système ;
n	:	nombre de variables d'état du système.

Le problème de contrôle optimal de ce système se résume alors à déterminer la politique de contrôle u, les paramètres p et le temps final qui minimisent l'index de performance J :

$$J = g_0(x_f, y_f, p, t_f)$$

Cette détermination est soumise à un ensemble de contraintes g_i et de bornes sur les variables :

$$\begin{aligned} g_i^L &\leq g_i(x_f, y_f, p, t_f) \leq g_i^U && \text{avec } i = 1, \dots, n_c \\ u^L &\leq u(t) \leq u^U \\ p^L &\leq p \leq p^U \end{aligned}$$

Le principal obstacle à la résolution d'un tel problème d'optimisation réside dans sa nature de dimension infinie. En effet, les variables d'état du système et les variables de contrôle, fonctions dépendantes du temps, font de ce problème, un problème d'optimisation dynamique de dimension infinie. La résolution d'un tel problème passe ainsi obligatoirement par sa réduction en un problème de dimension finie. Dans ce contexte, nous avons opté pour une technique de paramétrisation afin de réduire la dimension du problème : la « control vector parameterization » (CVP) ou paramétrisation des variables de contrôle.

... le réacteur batch couplé à une opération de séparation

Le principe de la technique de CVP consiste en la transformation, par l'intermédiaire d'un schéma de paramétrisation, d'un problème de contrôle optimal non-linéaire en un problème d'optimisation aux dimensions finies, résolu alors par programmation non-linéaire (NLP). Par opposition à la technique de « complete parameterization » (CP) où la paramétrisation porte sur l'ensemble des variables dépendant du temps, dans la technique de CVP, le schéma de paramétrisation n'est appliqué que sur les variables de contrôle du problème.

La résolution des différents problèmes d'optimisation mono-objectif intervenant au sein de ce mémoire, est effectuée par une méthode d'optimisation de type SQP : « successive quadratic programming »^{18, 19}. La méthode SQP constitue, en effet, une des méthodes les plus efficaces de résolution de problèmes NLP (Gill et al., 1985) et à ce titre intervient dans de nombreux travaux de contrôle optimal. Le principe de la méthode SQP repose sur une reformulation itérative du problème NLP en un problème de programmation quadratique (QP), au moyen d'une approximation quadratique du lagrangien de la fonction objectif et d'une linéarisation des contraintes. Le problème QP résiduel est ensuite résolu, pour chaque itération.

Un des points forts de la méthode SQP réside dans son caractère « infeasible path » : la progression vers la solution optimale est effectuée à partir de points intermédiaires « faisables » mais aussi « non faisables », proches du domaine des contraintes. Ainsi, contrairement à de nombreuses méthodes qui vérifient les contraintes à chaque itération, la méthode SQP n'impose le respect des contraintes que pour la solution finale. Cette caractéristique, associée à la technique BFGS (Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno) d'estimation de l'inverse de la matrice hessienne, conduit à faire de la méthode SQP utilisée, une méthode extrêmement rapide.

Applications à des étapes de changement de solvant

En chimie fine et chimie pharmaceutique, le développement d'un produit intègre généralement différentes étapes réactionnelles. Ces réactions, pour des raisons de solubilité des composants et dans certains cas de sélectivité, sont réalisées dans des solvants organiques. Chaque étape réactionnelle présente ainsi un solvant spécifique, conduisant à une réaction optimale en fonction de critères économiques et/ou environnementaux^{20, 21, 22}. Au cours d'une synthèse, il peut ainsi arriver que le solvant utilisé entre deux étapes réactionnelles consécutives ne soit pas le même. Dans de tels cas, une étape de changement du solvant de réaction est alors mise en œuvre. En chimie pharmaceutique, les changements de solvant sont particulièrement fréquents, certaines synthèses pouvant en intégrer une dizaine et parfois plus.

Deux exemples industriels de changement de solvant de configurations thermodynamiques radicalement différentes (changement léger-lourd et lourd-léger avec azéotrope) ont été étudiés. Dans ce cadre, la modélisation repose

Réacteurs multifonctionnels et stratégie optimale de mise en œuvre...

essentiellement sur les aspects thermiques et d'équilibre liquide-vapeur du modèle, réunis au sein d'un système hybride complexe, enchaînement de phases d'ajout et d'évaporation. La validation de ce modèle et en particulier des dynamiques des procédés considérés a ainsi permis de développer une étude fiable d'optimisation des changements de solvant.

Pour chaque exemple, une étude d'optimisation des conditions opératoires, en fonction du procédé de changement, a été réalisée. Trois procédés industriels différents ont ainsi été introduits dans cette étude : le procédé courant selon une procédure d'ajouts-évaporations, un procédé d'évaporation à volume constant et un procédé de distillation. L'optimisation a permis de proposer des alternatives au procédé courant, en termes de conditions de fonctionnement ou de procédé opératoire, conduisant à des économies substantielles.

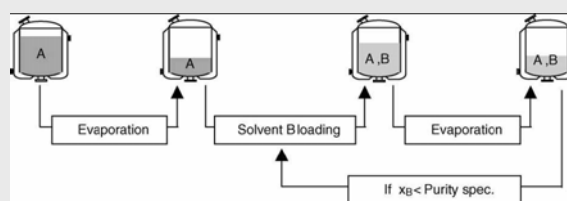
Cette partie du travail est décrite dans :

S. Elgue, L. Prat, M. Cabassud, J. Cezerac, Optimisation of solvent replacement procedures according to economic and environmental criteria, Chemical Engineering Journal, 117-2, p169-177, 2006.

... le réacteur batch couplé à une opération de séparation

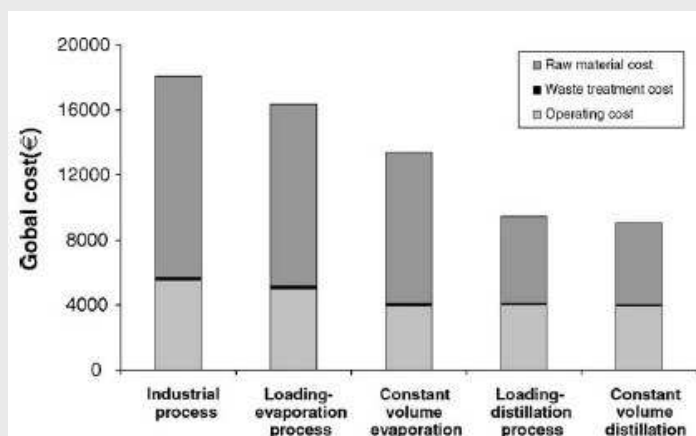
S. Elgue, L. Prat, M. Cabassud, J. Cezerac, Chem. Eng. J., 117-2, p169-177, 2006.

During pharmaceutical syntheses, the reaction solvent has often to be switched off from one reaction step to the following one. Because of the standard industrial practices, solvent replacement generally constitutes a slow and high solvent-consuming operation. In this paper, a specific methodology, based on an optimisation framework dedicated to batch processes, is proposed for the optimisation of solvent replacement procedures.



Loading–evaporation procedure

Two industrial applications are detailed to emphasize the benefits related to this methodology. In each case, the proposed methodology leads to the suitable recipe from comparison of traditional and empirical replacement procedures generally used in the pharmaceutical industry.



Comparison of the Methanol–pyridine replacement cost according to the process.

The interest of the methodology lies not only in the determination of the more suitable process, but also in the valuation of each possible process according to economic and environmental criteria. From a process design viewpoint, the proposed methodology offers relevant perspectives with regard to the choice of the reaction solvent. In fact, the methodology may allow to introduce some separation criteria during the design step of the reaction solvent. The choice of the reaction solvent then results from a compromise between reaction performances and separation facilities.

Réacteurs multifonctionnels et stratégie optimale de mise en œuvre...

Applications à des synthèses globales

Le domaine de la chimie fine et de spécialités est le siège de productions multi-étapes complexes. Les synthèses mises en place se composent en effet généralement d'une succession d'étapes réactionnelles ponctuée par des phases de séparation. Pour des raisons de sélectivité et de solubilité, les étapes de réaction sont souvent réalisées dans des solvants spécifiques, ce qui conduit à des phases intermédiaires de changement de solvant. La synthèse considérée se compose d'une phase réactive constituée d'un réarrangement de Beckmann suivie d'une phase de séparation (changement de solvant). Le schéma réactionnel d'un tel réarrangement se compose de deux réactions consécutives

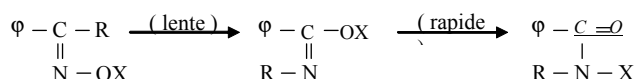


Figure 4.1 : schéma réactionnel d'un réarrangement de Beckmann

Une étude cinétique²³ a montré que plusieurs solvants peuvent être utilisés pour cette synthèse. Dans le cadre de notre étude, l'usage du chloroforme, du dichloroéthane et de l'acétonitrile, par ordre croissant de vitesse réactionnelle, a été retenu.

L'optimisation de manière distincte des phases de réaction et de séparation conduit à des résultats contradictoires en ce qui concerne le choix du solvant de réaction approprié à la synthèse. Si dans le cadre d'une approche classique focalisée uniquement sur la réaction, le choix du solvant approprié (dichloroéthane) apparaît évident pour des raisons de productivité, dans le cadre d'une approche globale, ce choix s'avère beaucoup plus délicat. Ainsi, seule une étude réalisée sur la globalité de la synthèse peut permettre de désigner le solvant de réaction économiquement le plus intéressant.

Cette partie du travail est décrite dans :

S. Elgue, L. Prat, P. Cagnet, M. Cabassud, J.M. Le Lann, J. Cezerac, Influence of solvent choice on the optimisation of a reaction-separation operation: application to a Beckmann rearrangement reaction, Separation and Purification Technology, 34 (1-3), 273-281, 2004.

Enfin, la démarche a été appliquée à une synthèse de type réaction-séparation, réalisée selon un procédé « classique » : phase de réaction suivie d'une phase de distillation. La synthèse considérée intègre en outre un schéma réactionnel plus

... le réacteur batch couplé à une opération de séparation

S. Elgue, L. Prat, P. Cognet, M. Cabassud, J.M. Le Lann, J. Cezerac, Sep. and Purif. Tech., 34 (1-3), 273-281, 2004.

The purpose of this study is to highlight the benefits of a global approach of optimisation for the solvent determination. In this way, an optimisation framework dedicated to global synthesis is applied to a simple reaction–separation operation integrating a Beckmann rearrangement reaction, leading to interesting solvent choices.

Reaction solvent	Operating time	Solvent consumption (kg)	Reaction cost (€)
Chloroform	5 h 38 min	1065	3240
Dichloroethane	1 h 49 min	900	734
Acetonitrile	0 h 37 min	561	833

Optimisation results of the reaction step according to the reaction solvent shows that the dichloroethane is the optimum in reaction cost.

The separation step is then optimized using the three different solvent and three different separation methods (loading-evaporation, constant volume evaporation and constant volume distillation):

Reaction optimisation	Separation optimisation
1. Dichloroethane	1. Chloroform
2. Acetonitrile	2. Acetonitrile
3. Chloroform	3. Dichloroethane

Reaction solvent choice according to the considered step

Bubble point (°C)	Solvent cost (€/kg)				
	0.38	0.76	1.14	1.52	
40	11159 (C)	14796 (C)	18432 (C)	22069 (C)	
56	5743 (A)	8131 (C)	9443 (C)	10755 (C)	
65	6495 (D)	7435 (C)	8369 (C)	9279 (C)	
78	4570 (A)	5822 (A)	7073 (A)	7680 (C)	
97	4088 (A)	4910 (A)	5731 (A)	6515 (A)	
110	3896 (A)	4558 (A)	5098 (A)	5591 (A)	

(C) Chloroform

(D) Dichloroethane

(A) Acetonitrile

Loading evaporation

Cst V Evaporation

Cst V Distillation

Synthesis optimal cost according to the solvent characteristics and the process of the substitution step.

Compared with the results of an optimisation only based on the reaction step, the results highlights the benefits of a global approach. In fact, a classical methodology favours the use of dichloroethane. When taking into account the overall synthesis, the use of dichloroethane rarely appears advantageous, only one case in of 24. Chloroform is more adapted when the volatility of the substitution solvent is low or its cost is high (12 cases out of 24) and acetonitrile in other cases (11 out of 24).

Réacteurs multifonctionnels et stratégie optimale de mise en œuvre...

complexe en termes d'optimisation que lors des études précédentes. L'objectif de l'étude réside ainsi dans la mise en évidence des avantages d'une approche globale en comparaison d'une approche traditionnelle, dans le cadre d'une synthèse « classique » : la synthèse du propylène glycol.

Le propylène glycol est un produit largement utilisé dans les domaines de la chimie pharmaceutique et de la chimie de spécialité. Deux procédés industriels sont exploités pour sa production²⁴ : l'hydrolyse de l'oxyde de propylène en propylène glycol et l'oxydation catalytique du propylène en présence d'acide acétique. Nous nous sommes intéressés au premier de ces procédés, c'est-à-dire une synthèse de type réaction-séparation avec un schéma de trois réactions consécutives compétitives conduisant à la formation de produits secondaires : di et tri-glycols. La modélisation cinétique de la synthèse du propylène glycol a fait l'objet de plusieurs études^{25, 26, 27}. Cette modélisation selon une loi d'Arrhenius met principalement en évidence les effets négatifs de l'augmentation de la température sur la production du propylène glycol. En effet, en raison de la répartition des énergies d'activation associées à chaque réaction, l'augmentation de la température favorise la formation de produits secondaires.

Dans le cas de la synthèse de l'éthylène glycol, qui implique un schéma réactionnel et une configuration de volatilité identiques, les avantages d'un procédé de distillation réactive inversée avec soutirage de l'éthylène glycol en pied de colonne ont été mis en évidence^{28, 29}.

L'analogie avec la synthèse du propylène glycol n'est cependant pas réalisable dans notre cas. En effet, la cinétique relativement lente et les écarts importants de volatilité entre les réactifs de la synthèse du propylène glycol empêchent toute production satisfaisante par un procédé de distillation réactive. La partie séparative de la synthèse est une distillation qui conduit à une séparation des produits légers (le méthanol et les réactifs non consommés, principalement de l'eau) et des produits lourds (les glycols). Cette séparation est réalisée consécutivement à la phase de réaction.

... le réacteur batch couplé à une opération de séparation

Conclusion

Cette étude a commencé par l'obtention d'un simulateur dynamique basé sur des modèles du réacteur mélangé avec double enveloppe et d'un appareil de séparation (condenseur ou colonne à distiller). A partir de cet outil, il a été possible de mettre en place un algorithme d'optimisation permettant de mettre en place un scénario optimal d'opérations.

En fonction d'un critère économique, intégrant les coûts liés à la durée des opérations, le nombre d'opérations discontinues nécessitant une intervention d'opérateurs ou le coût de traitement ou de destruction des solvants utilisés, les conditions optimales des paramètres opératoires, mais aussi de la nature du solvant utilisé ou de l'ordre des séquences d'opérations successives ont été explorées.

Cet outil a été appliqué avec succès sur des applications telles qu'un réarrangement de Beckam ou la synthèse du propylène glycol. De plus, une large partie de l'étude a été consacrée à l'optimisation des opérations de changements de solvant dans un réacteur après qu'une étape ait eu lieu et avant l'étape suivante. Ces opérations sont très courantes dans les industries de Chimie Fine et un gain significatif en temps et en produit consommé a pu être effectué grâce cet outil. Ce travail a conduit à un logiciel, OPTISOLVANT, qui vient rejoindre BATCHMOD et OPTIBATCH dans la suite de logiciels OPTISONION®©.

Références bibliographiques

-
- ¹ S. Elgue, Optimisation globale de synthèses pharmaceutiques, thèse de doctorat, INPT, 2002.
- ² Garcia V., Exploitation des modèles de tendance stœchiométriques et cinétiques pour l'optimisation des réacteurs discontinus de chimie fine, Thèse de doctorat, I.N.P. Toulouse, Toulouse, 1993
- ³ Toulouse C., Conduite optimale sous contraintes de sécurité des réacteurs batch ou alimentés de chimie fine, Thèse de doctorat, I.N.P. Toulouse, Toulouse, 1999
- ⁴ Barton P.I., Pantelides C.C., Modeling of combined discrete/continuous processes, *AIChE Journal*, Vol. 40, No. 6, pp. 966-979, June 1994.
- ⁵ Kocis G.R., Grossmann I.E., A modelling and decomposition strategy for the MINLP optimization of process flowsheets, *Computers and Chemical Engineering*, Vol. 13, No. 7, pp.797-819, 1989.
- ⁶ Kondili E., Pantelides C.C., Sargent R.W.H., A general algorithm for short-term scheduling of batch operations, I-MILP formulation, *Computers and Chemical Engineering*, Vol. 17, pp.211-227, 1993.
- ⁷ Cezerac J., Garcia V., Cabassud M., Le Lann M.V., Casamatta G., Optimal control under environmental considerations – Application to a pharmaceutical synthesis reaction, *Computers and Chemical Engineering*, Vol. 19, Suppl., pp. S415-S420, 1995
- ⁸ Hernandez H., Zaldivar J.M., Barcons C., Development of a mathematical model and a numerical simulator for the analysis and optimization of batch reactors, *Computers and Chemical Engineering*, Vol. 18, No. 11: European Symposium on Computer Aided Process Engineering-2 (ESCAPE-2), pp. S45-S50, 1993
- ⁹ Luyben W.L., *Process modeling simulation and control for chemical engineers* McGraw-Hill, 1990
- ¹⁰ Jarvis R.B., Pantelides C.C., Robust dynamic simulation of chemical engineering process, *Transaction of the Institution of Chemical Engineers*, Vol. 69, Part A, pp. 213-214, May 1991
- ¹¹ Kossic J.M., Miller G., Optimize cycle times for batch biokill systems *Chemical Engineering Progress*, pp. 45-51, October 1994
- ¹² Louleh Z., Modélisation et conduite des réacteurs discontinus par analyse des flux thermiques, Thèse de doctorat, I.N.P. Toulouse, Toulouse, 1996
- ¹³ Sargousse A., Le Lann J.M., Joulia X., Jourda L., DISCO, un nouvel environnement de simulation orientée objet, MOSIM'99, Modélisation et Simulation des flux physiques et Informatiques, 2ème Conférence Francophone de Modélisation et Simulation, Université de Savoie, Annecy, 6-8 octobre, 1999
- ¹⁴ Gear C.W., The simultaneous numerical solution of differential-algebraic equations, *IEEE Transactions on Circuit Theory*, CT-18 (1), pp. 89-95, 1971
- ¹⁵ Hindmarsh A.C., LSODE and LSODI, two new initial value ordinary differential equation solvers, *ACM-SIGNUM Newsletters*, Vol. 15, No. 4, pp. 10-11, 1980
- ¹⁶ Edgar T.F., Himmelblau D.M., *Optimization of chemical processes* McGraw-Hill, 1988
- ¹⁷ Georgakis C., Opportunities and challenges on the optimization and control of batch process, Sixteenth Advanced Control Conference – Generic control for batch manufacturing, Purdue University, September 24-26, 1990

- ¹⁸ Powell M.J.D., A fast algorithm for nonlinearly constrained optimization calculations, Lecture Notes in Mathematics (Edited by Watson G.A.), 630, pp. 144-157, Springer-Verlag, Berlin, Germany, 1978
- ¹⁹ Stoer J., Principles of sequential quadratic programming methods for solving nonlinear programs, Computational Mathematical Programming (edited by K. Schittkowski), NATO ASI Series, 15, Springer-Verlag, Berlin, Germany, 1985
- ²⁰ Odele O., Macchietto S., Computer aided molecular design: a novel method for optimal solvent selection, Fluid Phase Equilibria, Vol. 82, pp. 47-54, 1993.
- ²¹ Pretel E.J., Lopez P.A., Bottini S.B., Brignole E.A., Computer-aided molecular design of solvents for separation processes, AIChE Journal, Vol. 40, No. 8, pp. 1349-1360, 1994
- ²² Pistikopoulos E.N., Stefanis S.K., Optimal solvent design for environmental impact minimization, Computers and Chemical Engineering, Vol. 22, No. 6, pp. 717-733, 1998
- ²³ Chapman A.W., Howis C.C., CSL, p. 806, 1933
- ²⁴ PEP : Process Economics Program, Review 77-3-4 Propylene Glycol, SRI Consulting, 2001
- ²⁵ Fogler H.S., Elements of chemical reaction engineering, Third Edition, Prentice Hall PTR, 1998
- ²⁶ Xing Y., Master of Engineering Thesis, Widener University, Chester, PA, 1996
- ²⁷ Furusawa T., Nishiura H., Miyauchi T., Experimental study of a bistable continuous stirred-tank reactor, Journal of Chemical Engineering of Japan, Vol. 2, No. 1, pp.95-100, 1969
- ²⁸ Ciric A.R., Miao P., Steady state multiplicities in an ethylene glycol reactive distillation column, Industrial and Engineering Chemistry Research, Vol. 33, pp. 2738-2748, 1994
- ²⁹ Kumar A., Daoutidis P., Modeling, analysis and control of ethylene glycol reactive distillation column, AIChE Journal, Vol. 45, No. 1, pp.51-67, January 1999

Intensification et développement rapide des procédés

Le second axe de recherche sur lequel je me suis impliqué concerne l'intensification et le développement rapide des procédés. L'intensification a été décrite depuis quelques années^{1, 2, 3, 4}), et tend à remplacer les opérations unitaires traditionnelles par une combinaison de plusieurs de ces opérations réalisées dans une unité hybride. Stankiewicz¹ propose une classification de ces opérations au travers de nombreux exemples. Sharratt⁴ a aussi très tôt proposé des modes de classification des appareils en fonction des phénomènes y intervenant (transfert de chaleur, transfert de matière). L'objectif principal est de mener à des dimensionnements de procédés plus compacts, moins gourmands en énergie et en solvant, donc plus respectueux de l'environnement et plus rentables.

L'approche que j'ai suivie commence par une analyse du comportement des systèmes (appareils et phénomènes mis en jeu) et par l'identification des contraintes ayant générés un design et un mode opératoire. Dans un second temps, la modification de technologies existantes ou la génération de nouvelles technologies est utilisée pour réduire ces contraintes.

Le premier exemple traité concerne la mise en contact d'un solide et d'un liquide. Nous avons choisi de travailler sur les colonnes pulsées qui présentent de nombreux avantages lors d'opération type extraction de principes actifs ou lavage de solides. Nous avons travaillé à améliorer la maîtrise et le découplage des temps de séjour des deux phases.

Le second exemple choisi est celui de l'échangeur à plaques utilisé comme réacteur. Le gain en ration surface/volume de cet appareil par rapport à un réacteur batch en fait un candidat très sérieux pour mettre en place des réactions très exothermiques dans de bonnes conditions.

Dimensionner correctement un appareil intensifié nécessite d'avoir un bon modèle stoechiocinétique. Le travail sur la réaction et ses contraintes de mise en œuvre nous a aussi conduits à la constatation que les domaines de fonctionnement accessibles dans ces réacteurs intensifiés ne sont souvent pas ceux dans lesquels les modèles ont été établis. C'est pourquoi, nous avons aussi démarré des études sur l'acquisition des données nécessaires au fonctionnement de ces appareils :

Le dernier exemple de cette partie concerne l'étude de microsystemes. Il s'agit d'acquérir la connaissance pour pouvoir, d'une part, se servir de ce type d'appareils pour y déterminer des paramètres de modèles et d'autre part, correctement utiliser des microstructures à l'endroit adéquat le long du procédé.

Les colonnes pulsées et l'extracteur à vis

Ce travail a été effectué dans le cadre de la thèse de doctorat de Rutchadaporn Wongkittipong que j'ai encadré à hauteur de 70%, en collaboration avec l'Université de Chulalongkorn à Bangkok (Chulalongkorn University, Faculty of Science, Department of Chemical Technology, Bangkok, Thaïlande)⁵ et de la thèse de doctorat de Léna Brunet que j'ai encadré à hauteur de 70%, financée par RHODIA-CRTL. A l'issue de ce travail, les résultats ont été valorisés au travers d'un brevet dont une licence partielle a déjà été négociée avec un grand groupe pharmaceutique international. De plus, la thèse de doctorat de Rachel Poirot que j'encadre à hauteur de 70%, financée par le groupe Pierre Fabre - Plantes et Industrie poursuit ces travaux actuellement.

L'ensemble de ce travail a donné lieu à :

- 4 publications dans des journaux internationaux ;*
- 8 communications dans des congrès ;*
- 1 brevet national et 1 brevet international.*

Contexte en recherche et développement et en industrie

Les colonnes pulsées ont suscité de nombreux travaux dans les années 70-80 au moment du développement des procédés de retraitement du combustible nucléaire. En particulier, notre équipe a noué à cette époque une collaboration très étroite avec le CEA. Ces appareils ont alors été intensivement étudiés pour des applications d'extraction liquide-liquide et solide-liquide. Cependant, seules les applications en liquide/liquide ont abouti au stade de la production. Les applications solide-liquide sont restées plus confidentielles. L'équipe russe de Nam et al. a récemment travaillé sur l'adsorption d'uranium par des résines AMP échangeuses d'anions⁶. De la même manière, Bykov et D'yakov ont multiplié les essais pilote pour, par exemple, le lavage de charbon actif, le lavage de cendres de pyrite, ou encore pour l'extraction de cuivre des minerais^{7, 8, 9, 10}.

L'industrie du sucre est également particulièrement concernée par la colonne pulsée qui paraît bien adaptée à la nécessité de conditions opératoires strictes dues à la nature biologique des produits. En effet, d'une part, l'appareil peut être rendu étanche, d'autre part, il permet une bonne maîtrise de la constance des conditions opératoires (régularité de la qualité) de par sa nature continue et sa structure simple. Des industriels du sucre comme Agrichimie ont déposé des brevets pour des applications ambitieuses des colonnes pulsées¹¹, nécessitant une grande maîtrise des écoulements. Par exemple, une étude a été menée sur une déshydratation en présence d'un catalyseur hétérogène en suspension dans le liquide réactif alors qu'un solide d'extraction circule à contre-courant, descendant par gravité¹². Toutefois, aucune production à partir de ce procédé n'est à ce jour connue. L'entreprise Ernstein, en collaboration avec le CEA, a aussi développé un pilote du procédé précédent. Le procédé choisi était une catalyse hétérogène couplée à une extraction liquide-liquide. Parce que les propriétés hydrodynamiques du catalyseur

... les colonnes pulsées

étaient modifiées par la réaction, Ernstein s'est orienté finalement vers la catalyse homogène, revenant ainsi à un contacteur liquide-liquide.

D'autres projets ont également été mis en œuvre comme la décoloration de sucre (purification, élimination du HMF) par hydrolyse avec de l'alumine comme catalyseur ou la transformation du HMF en dialcool ou en diacide. A notre connaissance, ces études ne sont pas encore exploitées.

Dans les autres industries agro-alimentaires, divers projets ont été mis en place, toujours en lien avec le CEA : la déminéralisation des moûts de raisin par résines échangeuses d'ions pour laquelle la consommation de solvant s'avérait trop importante, ou l'extraction d'huile à partir de flocons de colza, également abandonnée.

Enfin, il existe un brevet britannique pour un procédé d'extraction d'huile de palme avec de l'hexane, dans lequel s'intègre une colonne pulsée à plateaux perforés¹³.

Ainsi, la plupart des applications industrielles de colonnes pulsées se sont effectuées dans le domaine du nucléaire et de l'agro-alimentaire. De nombreux autres domaines industriels pourraient ainsi être concernés par le contact méthodique avec mise en suspension du solide dans une phase liquide. Certaines de ces potentialités ont depuis longtemps été envisagées^{14,15} :

- En hydrométallurgie, le cuivre, le cobalt, le fer, le molybdène, le nickel, le zinc, le zirconium, les terres rares, l'uranium, le plutonium, les métaux précieux sont extraits à partir de minerais ou de sables, après lixiviation ou broyage. A l'heure actuelle, la lixiviation et l'extraction sont réalisés par contact avec le solvant percolant dans un lit de solide.
- De manière analogue, les sols ou les REFIOM (Résidus d'incinération) nécessitent un épuisement maximal des faibles quantités de produit toxique (métaux lourds) qu'ils contiennent. De même, les huiles minérales et certains produits hydrocarbonés sont éliminés des déchets industriels (boues, sables, copeaux).
- En industrie agro-alimentaire, la colonne pulsée peut traiter la matière végétale ou animale pour obtenir des huiles alimentaires, des extraits de houblon, des essences d'agrumes, du café, du thé, des huiles de poisson, du sucre, des hydrocarbures, ou encore des lipides et des protéines. L'extraction de ces produits est réalisée usuellement dans des appareils avec vis de convoyage ou par percolation.
- En pharmacie, l'extraction à partir de plantes, de vitamines, d'antibiotiques, d'alcaloïdes, de la quinine, de protéines et de lipides est réalisée à partir de matières végétales.

Intensification et développement rapide des procédés...

- Les produits cristallisés sont également concernés par les colonnes pulsées, soit pour la purification par cristallisation en milieu fondu, soit pour le lavage de cristaux comme l'acide salicylique, l'acide adipique ou des silices précipitées.
- Enfin, la colonne pulsée peut être le siège d'une catalyse hétérogène, couplée à une colonne de régénération, ou utilisée pour effectuer l'imprégnation de catalyseurs. De même, par échanges d'ions, il est possible d'envisager la déminéralisation et la démétallisation d'effluents sur résines.

Récemment, Ni et al.¹¹, ont identifié et étudié des perspectives nouvelles pour les colonnes pulsées en lien avec des domaines de recherche récents¹⁶. Ils ont notamment travaillé sur l'utilisation d'une colonne pulsée pour effectuer une polymérisation. Ils génèrent une suspension uniforme de gouttes de monomères dans la phase continue et contrôlent la taille du polymère en réglant amplitude ou fréquence. De même, des études, en lien étroit avec l'industrie, ont été réalisées sur l'intensification de procédés à partir de réacteurs batch, grâce à des colonnes pulsées. Ces dernières peuvent avoir un rapport longueur sur diamètre beaucoup moins important que les réacteurs pistons continus puisque les débits nécessaires pour assurer un bon brassage et un écoulement piston sont plus faibles^{11, 17}. Enfin, une étude a été menée à Cambridge sur le développement d'un réacteur triphasique, dans lequel le catalyseur solide est mis en suspension dans le liquide oscillant, pendant que les bulles de gaz traversent la colonne. Le cas étudié concernait l'oxydation des contaminants dans les eaux usées et le catalyseur était activé par UV. Les résultats se sont révélés très intéressants avec une augmentation de la rétention gazeuse, une meilleure efficacité de l'action catalytique et un moindre risque d'encrassement¹².

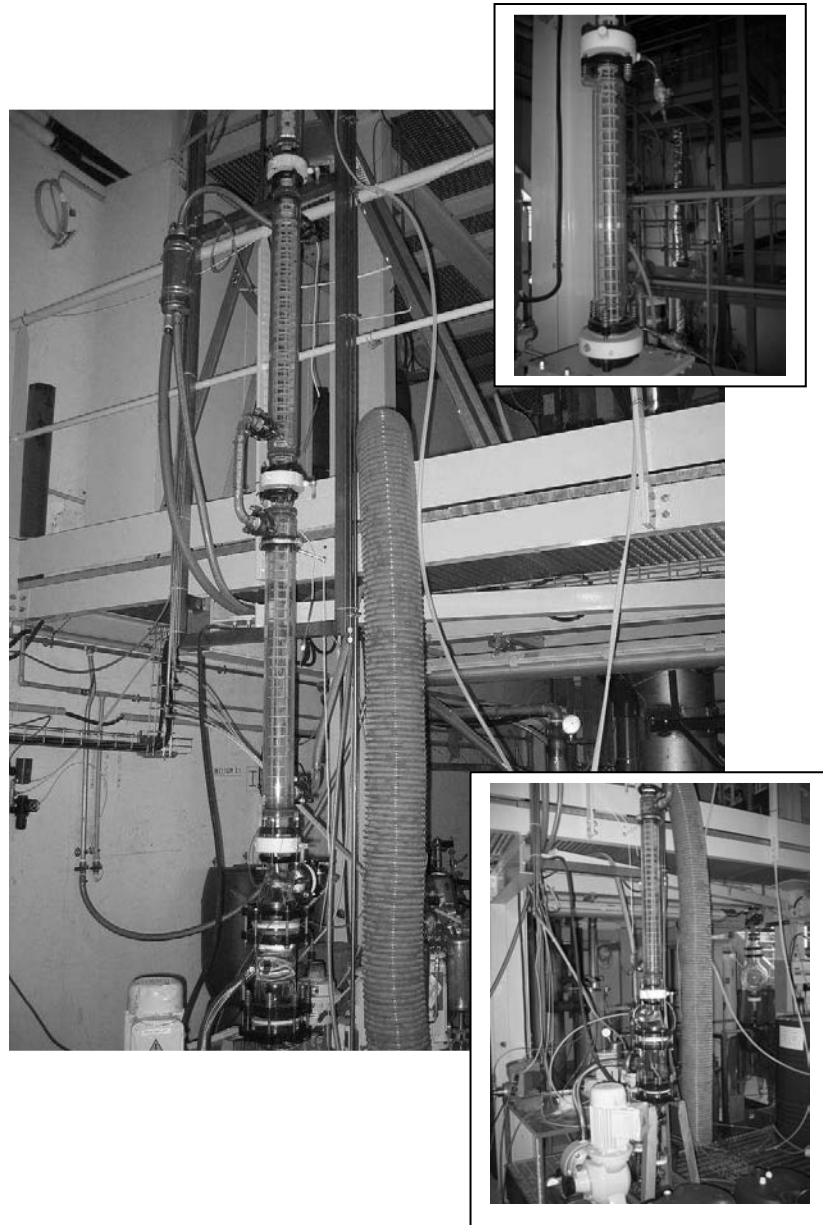
Ainsi, les démonstrations faites ont donné lieu à de nombreux espoirs, mais le tour d'horizon effectué révèle que l'essor des colonnes pulsées n'a pas été aussi important que ce qui était attendu.

Analyse et perspectives de développement

Il s'avère que, depuis le dépôt du brevet sur les colonnes pulsées en solide/liquide par le CEA en 1978, les développements connus et non couverts par la confidentialité sont limités par rapport à l'étendue des applications potentielles envisagées. Une analyse des raisons du manque d'aboutissement des projets met en exergue les points suivants :

- Pour la cristallisation, le fonctionnement et l'équilibrage des colonnes sont très délicats et ne permettent que peu de souplesse sur les débits d'alimentation ou de soutirage. Elles sont préconisées pour le traitement d'un seul produit, avec une grande productivité et un fonctionnement le plus

... les colonnes pulsées



Colonne pulsée solide-liquide au Laboratoire de Génie Chimique

Intensification et développement rapide des procédés...

constant possible. Et dans le domaine des cristallisations en particulier, les procédés discontinus sont largement concurrentiels car plus économiques et parce que l'extrapolation des pilotes que possèdent les fournisseurs est directe et fiable ;

- Concernant les contacteurs solide-liquide, les colonnes pulsées sont, bien sûr, concurrencées par les procédés "batch". Le pilotage nécessaire aux extrapolations est lourd : la connaissance du comportement hydrodynamique de particules solides dans un liquide est moins étendue que l'écoulement de deux phases liquide, et le dispositif métrologique relatif au solide est restreint. Le problème se pose particulièrement pour le traitement de matière végétale pour lesquelles des corrélations empiriques ne sont pas facilement accessibles, ou celui de populations dispersées, difficiles à décrire correctement. En outre, les propriétés physico-chimiques du solide peuvent changer au cours du traitement, ce qui rend le comportement dans la colonne très complexe. Tous les systèmes solide-liquide ne sont donc pas adaptés à un traitement en continu, ce qui freine le développement pour des applications plus immédiates.

- Enfin, une autre explication au manque de développement des contacteurs continus solide-liquide est liée à la délicate manipulation du solide en continu au niveau des alimentations et des soutirages.

En conclusion, le constat est que les problèmes de la colonne pulsée tournent systématiquement autour du manque de contrôle de l'écoulement solide. L'origine des problèmes est, en premier lieu, technologique tant, au niveau de la métrologie, de la mise en œuvre que de l'écoulement dans la colonne.

Cette étude bibliographique nous permet ainsi de mesurer l'intérêt d'améliorer la colonne pulsée. Outre son caractère continu, la pulsation autorise des vitesses apparentes faibles, c'est-à-dire des temps de séjour longs, et un mélange intense du système.

Amélioration de la pulsation

Classiquement, on engendre dans les colonnes pulsées des pulsations sinusoïdales ou triangulaires (vitesse constante). Avec des cames spécifiques pour les pulseurs mécaniques ou par un réglage adéquat des électrovannes pour les pulseurs pneumatiques, on peut également créer un signal carré, ou dissymétrique. Mais, les pertes de charge étant de plus en plus fortes lorsque les accélérations sont fortes, le signal sinusoïdal reste le plus intéressant énergétiquement¹⁸. Le rôle de la pulsation pour les contacteurs liquide/liquide et solide/liquide est, à chaque fois d'améliorer le transfert de matière. Mais l'action est différente : en effet, dans le premier cas, les oscillations favorisent la rupture des gouttes jusqu'à atteindre un état de dispersion sous forme de très fines gouttelettes, alors que, dans le second cas, il s'agit de mettre en suspension les particules solides au sein de la colonne et de les ralentir dans une certaine mesure¹⁹. En contact solide/liquide, la pulsation est favorable au transfert jusqu'à une valeur critique. Au delà de ce seuil, il n'est pas recommandé d'intensifier la pulsation, en raison d'une augmentation du mélange en retour, défavorable, cette fois, à l'efficacité du transfert^{20, 21, 22, 23}. Des modes de pulsation plus complexes sont parfois mis en œuvre, notamment lorsque la pulsation a un rôle plus étendu que simplement la mise en suspension du solide. Notamment, le CEA a breveté une colonne à paniers et couronnes dans laquelle le solide est soumis à la fois à une pulsation rapide et de faible énergie destinée au brassage, et à une pulsation de très faible fréquence, mais de forte énergie pour évacuer une partie de la phase solide se trouvant dans un panier et provoquer sa descente vers un panier inférieur²⁴. De cette manière, il est possible de régler le rythme de descente de la phase solide tout en maintenant des conditions propices à l'échange de matière.

Dans l'industrie de la chimie fine, des problèmes de filtrabilité et d'inertie de lits de particules se posent lors du lavage des cristaux, par exemple. Ainsi, un mode de pulsation dissymétrique est préconisé, avec une forte accélération du signal pour déliter le "gâteau" formé sur le plateau. Le mouvement descendant est plus lent et moins brusque. Entre chaque pulsation, un temps de repos est introduit de manière à laisser décanter le solide. Un tel mode de pulsation tend à minimiser les pertes d'énergie. Boyadzhiev et Angelino ont, de leur côté, développé un modèle de simulation de la vitesse du solide dans un écoulement, pour plusieurs modes de pulsation^{25, 26}. Il s'est avéré que, pour un signal dissymétrique avec une accélération plus forte que la décélération, un régime dans lequel le solide plus dense que le liquide a un mouvement ascendant pourrait être obtenu, en adaptant l'amplitude et la fréquence. L'exploitation de ces propriétés pourrait permettre soit de simplement ralentir le solide dans sa chute, soit de revoir le sens d'écoulement classique du solide.

Intensification et développement rapide des procédés...

Nous avons donc travaillé sur l'amélioration de la maîtrise de l'écoulement solide grâce à la pulsation. Ce travail a été réalisé dans le cadre du doctorat de Rutchadaporn Wongkittipong

Un mode de pulsation non-sinusoidal a été introduit dans une colonne d'extraction d'un principe actif à partir de matière végétale.

La démarche a consisté à caractériser en réacteur batch l'influence des paramètres opératoires sur les cinétiques d'extraction et sur le comportement hydrodynamique des particules solides. Nous avons étudié l'influence de la qualité du solvant (mélange hydro-alcoolique), de la taille des particules et de la température. Le système étudié couplait :

- réaction de libération du principe actif ;
- diffusion du soluté dans la matrice solide ;
- et réaction de destruction du principe actif.

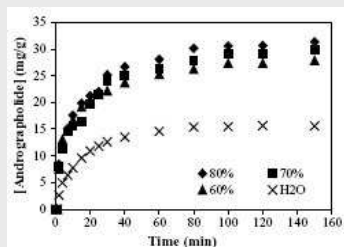
Nous avons donc établi un modèle de comportement de ce système et nous en avons déterminé les paramètres associés (coefficient de diffusion, facteur pré-exponentiel et énergie d'activation).

Cette partie du travail est décrite dans :

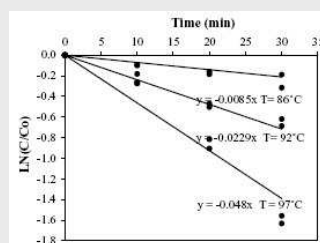
R. Wongkittipong, L. Prat, S. Damronglerd, C. Gourdon, Solid-liquid extraction of andrographolide from plants – experimental study, kinetic reaction and model, Separation and Purification Technology, 40 (2), 147-154, 2004

R. Wongkittipong, L. Prat, S. Damronglerd, C. Gourdon, Sep. and Pur. Tech., 40 (2), 147-154, 2004.

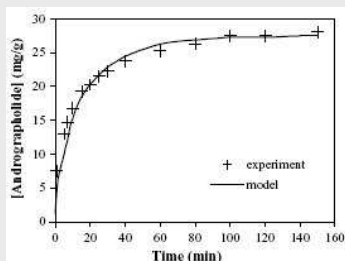
Solid-liquid extraction is performed from leaves and stems of *Andrographis paniculata* in ethanol-water solvent, in order to obtain andrographolide. The first part of this work concerns the acquisition of the raw plant geometric and physicochemical characteristics. Then batch experiments are done in order to study the influences of the operating parameters (temperature, nature of the solvent and particles size). Furthermore, the destruction of the solute with high temperature is also studied. In the last part, a two-shape extraction model is proposed and compared with experimental data (the particles population is composed of stems and leaves (cylinders and plates)).



Experimental extraction kinetics function of the percentage of ethanol in solvent.



Influence of the temperature on the kinetic of destruction of andrographolide



Comparison between experimental and calculated data. The model takes into account a reaction step and diffusion in the two-shapes particles population.

Batch extraction experiments were performed in order to study the influences of the operating parameters such as ethanol concentration, particle size and temperature. In this investigation, it has been found that the sizes of the particles have very little effect on both velocity of extraction and final concentration. The percentage of ethanol in the solvent has no effect on the kinetic of extraction but the final concentration increases with the percent of ethanol. The coefficient of diffusion D is higher when T increases. Finally, a reaction of destruction of the solute which is activated at high temperature (from about $67\text{ }^{\circ}\text{C}$) has been characterized. An extraction model is then proposed, taking into account the difference in shape of the particles. The experimental results are used to identify the diffusion coefficients for all experiments (from 8.43×10^{-14} to $52.1 \times 10^{-14}\text{ m}^2/\text{s}$). These results will now be used in the design of an industrial pilot.

Intensification et développement rapide des procédés...

La seconde partie du travail a concerné le comportement hydrodynamique global du système matière végétale/solvant dans une colonne pulsée.

Le fonctionnement en continu était rendu difficile parce qu'une partie des plantes traitées flottait, entraînant la formation d'un bouchon en haut de colonne, sous l'alimentation, et donc un engorgement rapide. Le profil de pulsation a donc été décomposé en deux étapes : dans une colonne pulsée à disques et couronnes, une série de pulsations sinusoïdales de forte fréquence et faible amplitude a pour but de ralentir le solide et d'assurer le mélange entre les deux phases tandis qu'une impulsion ascendante forte de liquide est destinée à purger, à travers une déverse, les particules solides flottantes.

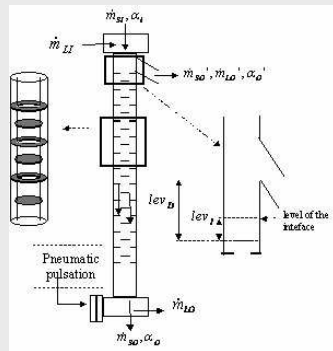
Cette partie du travail est décrite dans :

L. Brunet, L. Prat, R. Wongkittipong, C. Gourdon, G. Casamatta, S. Damronglerd, A new pulsation policy in disc and doughnut pulsed column - Application to the solid-liquid extraction of Andrographolide from plants, Chemical Engineering and Technology, 28 (1), 110-118, 2005.

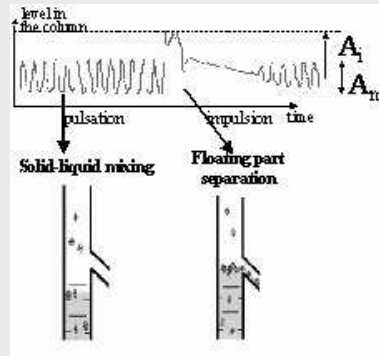
L. Brunet, L. Prat, R. Wongkittipong, C. Gourdon, G. Casamatta, S. Damronglerd, Chem. Eng. and Tech., 28 (1), 110-118, 2005.

Classically, sinusoidal oscillations are imposed to enhance mixing and mass transfer between two phases contacted. But, in any case of solid/liquid contact, it was noticed that this pulsation mode was not efficient enough to allow a controlled behaviour of the solid phase. The problem is particularly met for the treatment of raw plants or polydispersed populations with complex physical properties. The objective of this study is to demonstrate the viability of using a non-sinusoidal pulsation in a continuous contactor to replace a traditional batch sinusoidal mode.

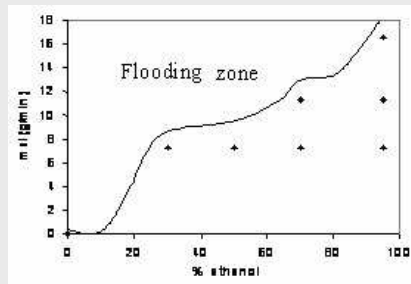
The proposed signal is composed of two different periods: in one hand, a classical sinusoidal pulsation step used to mix the liquid and solid phases in the active part of the column and allow an optimal mass transfer and, in a second hand, an impulsion phase, used generally for the transport of solid.



Discs and doughnuts pulsed column in co-current flow with the pneumatic pulsation



Experimental pressure profile and pulsation periods



Experimental operated domain and flooding zone function of the percentage of ethanol and the solid flow rate

The results showed that an optimal tuning of the geometric characteristics of the column, the level of interface and the parameters of the pulsation, could increase the operated domain where flooding is avoided.

Intensification et développement rapide des procédés...

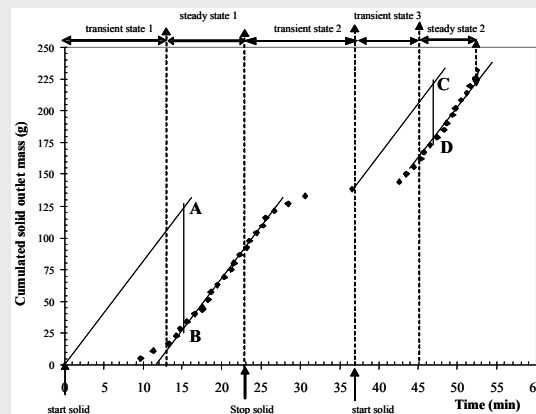
Le couplage entre l'acquisition des paramètres à l'échelle du laboratoire (cinétiques apparentes, mais aussi vitesse de chute, imprégnation du solide, dynamique de la flottation) et le comportement de la colonne, ainsi que l'optimisation des conditions opératoires a conclu cette étude. Nous avons pu montrer, dans ce cas particulier, que le mode de pulsation original mis en place permettait de transposer une opération "batch" en procédé continu.

Cette partie du travail est décrite dans :

L. Prat, R. Wongkittipong, G. Angelov, C. Gourdon, S. Damronglerd, Batch to continuous fast transposition. Application to the extraction of andrographolide from plants, Chemical Engineering and Technology, 29 (3), 401-407, 2006.

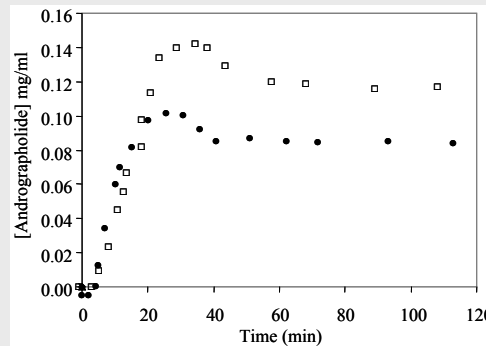
L. Prat, R. Wongkittipong, G. Angelov, C. Gourdon, S. Damronglerd, Chem. Eng. and Tech. 29 (3), 401-407, 2006.

The objective of this study is to propose a fast development method for batch to continuous processes transposition. This method is based on transient regime experiments analysis and is applied to a solid liquid extraction. The application under consideration is the extraction of an active principle from plant in a non-sinusoidal pulsed column.



The effects of the solid flow rate and of the solvent characteristics on the hydrodynamic behaviour of the column are studied. The mean residence time and the total solid hold up are calculated by using transient regime mass balance on experiments. These experiments allow pointing out and quantifying opposite effects of the operating parameters.

Mass transfer experiments have been performed and the results fit calculated values obtained by coupling the hydrodynamic with batch extraction results. Samples of liquid extract have been taken from the column mid and bottom at various times and analyzed for andrographolide concentration. Obviously the general trend of both lines is the same, the bottom samples being more concentrated as expected and with a time shift of about 3 min.



The initial rise of concentration corresponds to the initial filling-up with solid. The maximum is due to the complete extraction of the solute contained in the dead mass. The plateau corresponds to the steady state operation when only downward flowing solid is extracted.

The results fit calculated values obtained by coupling the hydrodynamic with batch extraction results. Despite of the simplification made, this validates the fast development method proposed to help the batch to continuous transposition.

Intensification et développement rapide des procédés...

Intensification des colonnes pulsées

Après le travail sur la pulsation, nous nous sommes intéressés au garnissage, dans le cadre du doctorat de Léna Brunet²⁷.

De manière générale, le garnissage a pour fonction de ralentir le solide et de réduire le mélange axial des deux phases. Dérivant de son utilisation pour le contact de deux phases liquides, la colonne pulsée est souvent munie de plateaux perforés. Et lorsque le CEA dépose son brevet en 1978 sur les colonnes à disques et couronnes, il répond à un problème posé par l'écoulement du solide qui a tendance à former des bouchons si les chicanes sont étroites. Mais, le problème récurrent des garnissages à plateaux simples provient essentiellement d'un manque de maîtrise des temps de séjour des particules solides. En effet, ces dernières, plus denses que la phase liquide, chutent trop vite, en particulier les plus grosses. Les colonnes ne sont pas assez efficaces, ce qui conduit à la construction d'appareillages trop hauts.

L'enjeu technologique consiste essentiellement à contrôler le temps de séjour du solide et à réduire l'effet de dispersion axiale. Plusieurs brevets ont été proposés avec comme caractéristiques communes, l'existence d'un compartiment privilégiant le contact des deux phases, et un passage forcé du solide par un obstacle, rendant son écoulement plus lent :

- Un système indépendant, dont on ne connaît pas les retombées industrielles avait été développé en 1962 par Grimmet, dans le cadre du développement de contacteurs solide-liquide impliquant des solutions radioactives²⁸. Le dispositif comportait un plateau perforé supportant une couche de billes d'acier. Ces billes formaient un filtre auto-nettoyant pour le solide tout en permettant le passage du liquide. Le solide circulait de haut en bas à travers des tubes qui percent le plateau.

- A partir de 1985, l'équipe de Göebel et Fortuin, puis de Mak et al., de l'université d'Amsterdam, a longuement étudié les colonnes pulsées à garnissage fixe, d'abord en liquide-liquide, puis en solide-liquide^{29, 30}.

De plus, diverses pistes d'études ont été employées concernant l'introduction d'éléments mobiles sur les plateaux ou sur la possibilité de forcer le solide à un mouvement ascendant :

- Sigal et Guryanov ont, par exemple, constaté que l'introduction de clapets dans une colonne pulsée accroissait son efficacité, du fait d'un meilleur mélange des deux phases³¹ ;

- Un brevet d'absorbeur pulsé fut déposé en 1961 par Van Dyck³². Il s'agissait d'une colonne formée de compartiments délimités par des chicanes perforées qui ne laissent passer que le liquide, alors que des vannes

... les colonnes pulsées

sont installées sur la chicane de manière à ne s'ouvrir que lors de la pulsation vers le bas, laissant ainsi circuler le solide et le liquide vers le bas ;

- Plus récemment, Charzat a déposé avec l'IFP un brevet pour un contacteur dont les plateaux comportent chacun un élément de séparation et un élément de passage du solide, munis d'un clapet³³. Lors d'une pulsation ascendante l'ensemble solide/liquide monte librement en soulevant les clapets sans filtre. Lors de la pulsation descendante, les clapets avec filtre s'ouvrent, les clapets sans filtre se referment et seul le liquide peut descendre à travers les filtres.

A la suite de ces travaux, nous avons porté l'effort sur la conception d'un nouveau type de garnissage et à son couplage avec un mode de pulsation non-sinusoïdal. Ce travail a été réalisé dans le cadre du doctorat de Léna Brunet, financé par RHODIA-CRL (Centre de Recherche de Lyon).

La colonne est composée de compartiments indépendants et démontables. Chaque compartiment comprend un media filtrant, sur lequel est vissée une vanne à boule. Au-dessus de la vanne, un disque a été fixé, afin de diviser le flux montant et d'éviter les circuits préférentiels et les volumes morts dans le compartiment.

Dans cette configuration, les vannes ne s'ouvrent pas au gré des mouvements du fluide et des différences de pression entre compartiments comme c'est le cas dans les systèmes présentés auparavant. L'ouverture des vannes est commandée par un actionneur pneumatique, qui entraîne la rotation de la boule percée. Enfin, la configuration des clapets est adaptée à un mouvement ascendant du solide et descendant du liquide.

Ce nouveau système vise à assurer un complet découplage entre brassage et transport. Le découplage est assuré grâce à la structure étanche des compartiments décrits plus haut et à la dissociation de deux systèmes de pulsation :

- lors de la phase de brassage, le mélange solide-liquide est maintenu en suspension à l'intérieur des compartiments fermés grâce à une pulsation de faible intensité, mais de forte fréquence. Cette pulsation ne contribue pas directement au transport du solide. Un flux de liquide descend à contre-courant de la phase solide en traversant les toiles et se superpose à la pulsation. Cette étape est caractérisée par sa durée ainsi que par l'amplitude et la fréquence de pulsation ;

- lors de la phase de transport, une impulsion de fort débit est générée pendant un instant assez court (quelques secondes) en même temps que les vannes séparant les compartiments s'ouvrent. L'impulsion a pour but de faire circuler le solide d'un étage à l'autre. L'impulsion est caractérisée par la vitesse débitante du fluide et par sa durée.

Intensification et développement rapide des procédés...

La mise en place de ces nouveaux internes a eu pour conséquence directe d'augmenter le nombre de paramètres opératoires et ainsi d'accroître les degrés de liberté du dispositif. De plus, le choix du sens de circulation du solide (du bas vers le haut) permet d'utiliser la gravité comme un atout au lieu d'un inconvénient. En effet, les plus grosses particules qui nécessitent un temps de contact plus important avec le liquide auront une résistance supplémentaire à leur écoulement.

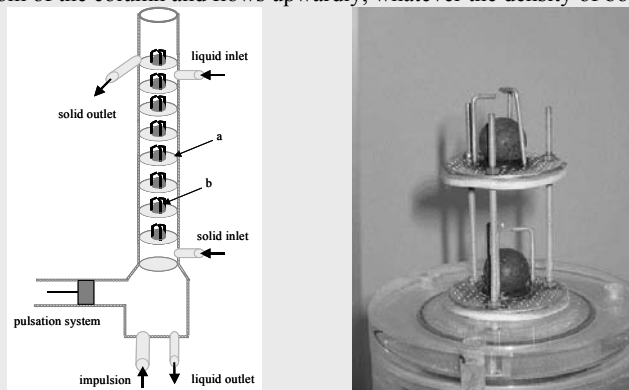
Cette analyse sur les degrés de liberté et sur l'utilisation d'un défaut du système au service de l'opération unitaire envisagée ont été détaillés dans :

L. Brunet, L. Prat, G. Casamatta, P. Carvin, An innovative pulsed column applied to solid-liquid contacting: the BPC column, Chemical Engineering and Technology, 29 (6), 729-735, 2006.

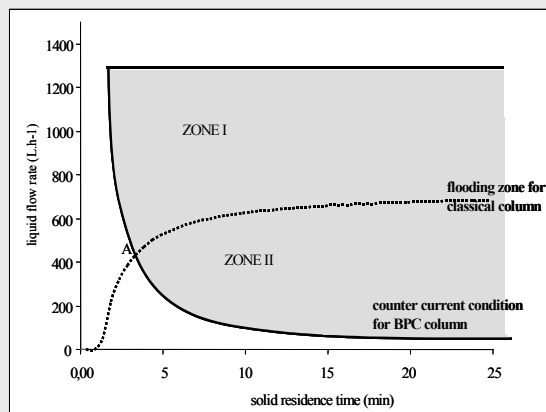
... les colonnes pulsées

L. Brunet, L. Prat, G. Casamatta, P. Carvin, Chem. Eng. and Tech., 29 (6), 729-735, 2006.

The innovative process presented is a novel type of pulsed column (BPC col.) used as a solid/liquid contactor. An evolution in the design of the internals and in the shape of the pulsation has been set up. Liquid and solid are flowing countercurrently. Solid is fed in at the bottom of the column and flows upwardly, whatever the density of both phases.



The behaviour of solid and liquid phases was investigated through the analysis of residence time distributions. It was found that an optimal tuning of the operating conditions could minimize the influence of the size and the density of particles and uncouple residence times of both phases.



The figure shows the operating domain (in grey) and the constraints in function of the desired solid residence time. Over point A, the BPC column allows the choice of the liquid flowrate over (zone I) or under (zone II) the liquid flowrate of the classical column. For solid residence time under point A, the range of liquid flowrates for the BPC column is much more restrictive.

On the basis of the model calculations and design considerations, preliminary data can be given on the technical and economical feasibility. Even if this study also shows that this new column presents less flexibility for low residence time, it should be useful for applications for which solid residence time must be long

Intensification et développement rapide des procédés...

La colonne a été caractérisée de manière globale par des DTS sur la phase solide et la phase liquide. L'influence des paramètres opératoires de la pulsation et de l'impulsion a été étudiée. Enfin, une application industrielle a été mise en place et le mode de fonctionnement de l'appareil a été adapté à ce cas particulier. Il s'agissait du lavage méthodique d'un cristal issu d'une unité de production. Nous avons pu démontrer les principaux avantages de l'utilisation de cette colonne :

- contrôle du temps de séjour du solide dans l'appareil, indépendamment des conditions d'écoulement du solide ;
- réduction significative de l'impact de la dispersion granulométrique sur le temps de séjour des différentes classes de particules.

Cette partie du travail a été présentée dans :

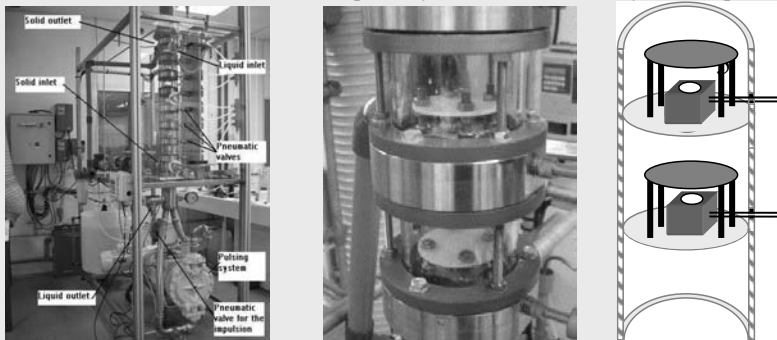
L. Brunet, L. Prat, G. Casamatta, P. Carvin, Conception of a new type of pulsed column applied to solid-liquid contacting : Design methodology based on experimental study, International Solvent Extraction Conference (ISEC05), Beijing, 19-23 September 2005.

Le système développé a été breveté et le brevet étendu à l'international. De plus, très rapidement, des accords d'exploitation de ce brevet ont été signés avec un autre industriel du domaine de la Chimie Fine.

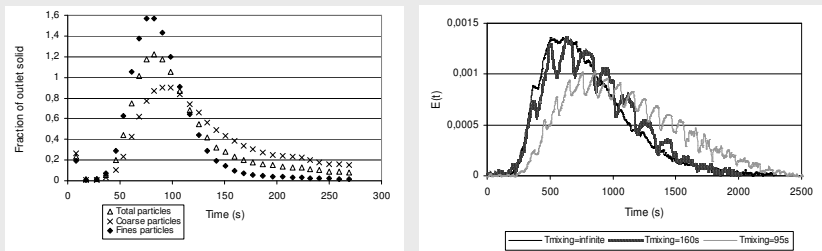
L. Brunet, L. Prat, G. Casamatta, L. Pollini, F. Dunglas, P. Carvin, Colonne pulsée pour système Solide/Liquide, RHODIA CHIMIE - CNRS, Brevet France (n° 04 10439, octobre 2004), Brevet Taïwan (octobre 2005), Brevet international (PCT/FR2005/02414, septembre 2005).

L. Brunet, L. Prat, G. Casamatta, P. Carvin, ISEC05, Beijing, 19-23 September 2005.

The innovative process presented is a novel type of pulsed column (BPC col.) used as a solid/liquid contactor. An evolution in the design of the internals and in the shape of the pulsation has been set up. Liquid and solid are flowing countercurrently. Solid is fed in at the bottom of the column and flows upwardly, whatever the density of both phases.



The behaviour of solid and liquid phases was investigated through the analysis of residence time distributions. It was found that an optimal tuning of the operating conditions could minimize the influence of the size and the density of particles and uncouple residence times of both phases.



The impact of impulsion and pulsation on the RTD has been studied. At high oscillatory velocities, the combined effect of the baffles and the pulsation causes the apparition of intense recirculation occupying the whole volume of the compartment, and reducing dead volumes. When the velocity in such vortices is equivalent to several times the terminal velocity, the particles are driven in recirculations, and maintained in suspension. The solid phase forms nearly a uniform slurry that will be transported upwardly thanks to the impulsion. Results show that it is essential to generate an intensity pulsation and impulsion flow rate superior or equal to the terminal velocity of the heaviest particles. In the operation mode of the column, pulsation is the base for mixing the particles in the compartment and enhances mass transfer between the suspension and the solvent, during the mixing step. It is now established that pulsation is also a precious tool to improve RTD performance and to allow more flexibility in the practical choice of the impulsion flowrate.

Intensification et développement rapide des procédés...

Conclusion

Ce chapitre, a été consacré aux travaux sur les colonnes pulsées pour effectuer de la mise en contact entre une phase solide et une phase liquide. Ces appareils sont utilisés à des endroits très différents dans les procédés de la Chimie Fine.

En début de procédé, par exemple lors de l'extraction de principes actifs, c'est une opération souvent non limitante et où les contraintes sur la qualité de la phase liquide sortante ne sont pas très strictes. Il s'agit alors, en fonction des lots de matières entrant dans l'unité, d'être capable de trouver les paramètres opératoires très rapidement, assurant une consommation de solvant minimales et permettant d'obtenir un extrait dans une gamme de concentrations.

En fin de procédé, lors du lavage de cristaux par exemple, c'est une opération où la contrainte principale est la qualité du produit. Il s'agit alors d'avoir un appareil relativement souple en terme de temps de séjour accessible et dont le contrôle et la supervision peuvent se faire de manière fine.

Nous avons travaillé à l'extension du domaine accessible dans ce type d'appareil grâce à la pulsation et grâce à un nouveau dessin d'internes. Il a été possible de relâcher les contraintes liant temps de séjour liquide et temps de séjour solide. De plus, le comportement de l'appareil obtenu est moins sensible que les colonnes classiques à la dispersion granulométrique de la phase solide.

Ce travail ouvre des voies intéressantes d'application de la colonne à des opérations couplées. En effet, l'appareil obtenu permet de discrétiser et de différencier son usage par zone (par exemple, une zone de cristallisation et une zone de lavage ou une zone d'extraction solide-liquide et une zone d'extraction liquide-liquide...).

Par ailleurs, une thèse est en cours en collaboration avec la société PIERRE FABRE – PLANTES ET INDUSTRIE sur la problématique de l'acquisition d'information pour le passage du batch au continu d'une étape d'extraction solide-liquide à partir de matière végétale (thèse de Rachel Poirot).

-
- ¹ Green A., B. Johnson, J. Arwyn, Process intensification magnifies profits, Chem. Eng., Dec., p. 66, 1999.
- ² Hendershot D.C., Process minimization: making plants safer, Chem. Eng. Prog., Vol. 96, p. 35, 2000.
- ³ Stankiewicz A., J.A. Moulijn, Process intensification, Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 41, p. 1920, 2002.
- ⁴ Sharratt PN and Borland JN, (2003) "Experience using the BRITEST™ Toolkit for process innovation", AIChE Annual meeting, San Fransisco, November, Paper 145b, 2003. Sharratt PN, "Use of knowledge capture and representation tools to enhance process development", AIChE Process Development Symposium, Chicago, 20th-23rd June, 2004.
- ⁵ Wongkittipong R. Development of andrographolide extraction process from andrographis paniculata nees in a pulsed column. Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2004.
- ⁶ Nam L.S., Smirnova T.Y., and Dmitriev K.S. Technology of the sorptive extraction of uranium from ore slurries in pulsation columns. Chemical and Petroleum Engineering, 32 (4), pp 324-326, July-August 1996.
- ⁷ Bykov E.D., D'yakov V.S., Litvinenko B.G., and Kirichenko T.G. Studying the process of copper cementation in a pulse column reactor. Russian Chemical Industry, 27 (7), pp 66-69, 1995.
- ⁸ Bykov E.D., Golubev V.Z., Popkov A.A., and D'yakov V.S. The use of pulse columns in the production of activated carbon. Russian Chemical Industry, 28 (9), pp 60-67, 1996.
- ⁹ Bykov E.D., Golubev V.Z., Popkov A.A., and D'yakov V.S. Development of the apparatus and flow sheet for a process of scrubbing activated carbons excluding acid treatment with the use of pulsating columns. Russian Chemical Industry, 28 (11), pp 76-83, 1996.
- ¹⁰ Bykov E.D., D'yakov V.S., Litvinenko B.G., and Kirichenko T.G. Experimental industrial checking of apparatus and technology of leaching pyrite cinders in pulse columns. Russian Chemical Industry, 27 (7), pp 77-81, 1995.
- ¹¹ Laporte F., Neau M., Faugeras P., and Gabriel R. Method and apparatus for performing a continuous reaction with at least one liquid phase and at least one solid catalyst in a pulsed column. Patent WO9617679, Agrichimie SA (FR), 1999.
- ¹² Rivalier P. et al. Development of a continuous catalytic heterogeneous column reactor with simultaneous extraction of an intermediate product by an organic solvent circulating in countercurrent manner with the aqueous phase. Catalysis today, 24, pp 165-171, 1995.
- ¹³ Sutanto J.B. and Kirkaldy J.L.R. Treatment of palm oil mill processing effluent by solvent extraction. Patent GB2023120, 1978.
- ¹⁴ Fremiaux P. Les colonnes pulsées à plateaux. Informations Chimie, 159, pp 139-144, Octobre 1976.
- ¹⁵ Charzat C. Process and apparatus for a mixture resolution. Patent WO9845015, 1998.

-
- ¹⁶ Ni X., Mackley M.R., Harvey A.P., Stonestreet P., Baird M.H.I., and Rama Rao N.V., Mixing through oscillations and pulsations - a guide to achieving process enhancements in the chemical and process industries. *Trans IChemE*, 81, pp 373-383, March 2003.
- ¹⁷ Stonestreet P. and Van Der Veecken P.M.J. The effects of oscillatory flow and bulk flow components on residence time distribution in baffled tube reactors. *Trans IChemE, Part A*, 77, pp 671-684, November 1999.
- ¹⁸ Rouyer H. La colonne pulsée : avantages et critères de choix. *Industrie Minérale-Minéralurgie*, pp 181-186, Juin 1977.
- ¹⁹ Sege G. and Woodfield F.W. Pulse column variables. *Chemical Engineering Progress*, 50, pp 396-402, 1954.
- ²⁰ Ngamprasertsith S. Extraction par solvant à partir de matières végétales en colonne pulsée à disques et couronnes. Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 1993.
- ²¹ Haunold C. Extraction de pyréthrinés : Analyse du procédé discontinu et de l'influence des ultrasons - Modélisation et mise en oeuvre d'un procédé continu. Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 1991.
- ²² Sukmanee S. Echange d'ions en colonne pulsée à disques et couronnes. Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 1984.
- ²³ Srisuwan G. Extraction solide-liquide en colonne pulsée à disques et couronnes : modélisation et application au cas du tanin. Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 1988.
- ²⁴ Hanssens A. et Morin M. Colonne pulsée avec garnissage à paniers. Brevet Français FR2663558, CEA, 1990.
- ²⁵ Boyadzhiev L. On the movement of a spherical particle in vertically oscillating liquid. *J. Fluid Mech.*, 57 (3), pp 545-548, 1973.
- ²⁶ Guiglion C., Angelino H., and Boyadzhiev L. On the stokes movement of a solid sphere in a vertically pulsating liquid. *Comptes rendus de l'Académie bulgare des Sciences*, 22 (7), pp 735-738, 1969.
- ²⁷ L. Brunet, Mise au point d'un nouveau type de contacteur solide-liquide, Optimisation du mode de fonctionnement, thèse de doctorat, INPT, 2005.
- ²⁸ Grimmet E.S. Pulse column. Patent US3116980, 1961.
- ²⁹ Mak A.N.S., Hamersma P.J., and Fortuin J.M.H. Solids holdup and axial dispersion during countercurrent solid-liquid contacting in a pulsed packed column containing structured packing. *Chemical Engineering Science*, 47 (3), pp 565-577, 1992.
- ³⁰ Göebel J.C. and Fortuin J.M.H. Solids holdup in a pulsed packed used for solid-liquid contacting. *Chemical Engineering Science*, 41 (10), pp 2531-2539, 1986.
- ³¹ Sigal P.A. and Gur'yanov A.I. Dynamics of mobile elements of contact devices for pulsating extractors. *Chem. Petroleum Eng.*, 24, pp 332-335, 1988.
- ³² Van Dyck Fear. Pulsed adsorber. Patent US3192126, 1961.
- ³³ Charzat C. Process and apparatus for a mixture resolution. Patent WO9845015, 1998.

Le réacteur-échangeur

Le travail présenté dans ce chapitre a été effectué dans le cadre d'un contrat industriel avec ALFA-LAVAL (2001-2003) dont j'ai été co-coordonateur scientifique qui a permis l'embauche de Sébastien Elgue et Audrey Devatines en post-doc. Ce programme associait les partenaires suivants : ALFA LAVAL, Chalmers University of Technology (Suède), GRETh (CEA Grenoble), Lund Institute of Technology (Suède), PROGEPI - LSGC Nancy et le LGC Toulouse.

L'ensemble de ces travaux a donné lieu à :

- 2 publications dans des journaux nationaux ou internationaux ;*
- 5 communications dans des congrès ;*
- 1 brevet international et 4 rapports de contrats industriels.*

Contexte

Comme l'ont montré les travaux antérieurs menés au sein de l'équipe, la mise en œuvre de réactions chimiques dans les réacteurs discontinus est généralement fortement limitée par les contraintes liées à l'évacuation de la chaleur générée par ces réactions. La majeure partie de la production en Chimie Fine s'opère dans des réacteurs multifonctionnels, habituellement des réacteurs agités fonctionnant en mode semi-batch. Ces appareils sont robustes et peuvent s'adapter à des productions à la demande, mais la transposition du laboratoire de développement à l'échelle de la production reste difficile. De plus, le faible ratio surface d'échange / volume force à diluer les mélanges réactionnels ou à faire des coulées lentes de réactifs afin de ralentir les cinétiques pour les adapter aux contraintes de la technologie utilisée.

Cette constatation a conduit des équipes de recherche à concevoir de nouveaux appareils associant de très bonnes performances en termes d'échange de chaleur et en termes de mélange et de comportement hydrodynamique. Les premiers exemples sont dérivés des technologies de mélangeurs statiques au sens large^{1, 2}. Une autre voie a consisté à adapter les dimensions des canaux dans lesquels circule le fluide procédé afin d'accroître le ratio surface / volume. C'est le cas du réacteur « HEX », développé par le BHR Group^{3, 4}, des réacteurs de type « In Passage » de HEATRIC, ou des réacteurs échangeurs développés par l'IMM⁵. Un autre type de réacteur, l'OBR (oscillatory baffled reactor) utilise les possibilités offertes par la pulsation pour intensifier les échanges⁶.

Depuis 2002, nous avons engagé un ensemble de travaux concernant l'étude et le développement de procédés permettant la mise en œuvre optimale de réactions chimiques tout en assurant une intensification des transferts (chaleur et matière). La maîtrise de la température du milieu réactionnel autorise alors une augmentation de la vitesse d'introduction des réactifs sans risque d'emballement thermique et une

Intensification et développement rapide des procédés...

diminution de l'utilisation des solvants. L'objectif est d'aboutir à des procédés qui permettent l'amélioration de l'efficacité énergétique, une production propre, un impact réduit sur l'environnement, une sécurité maximale, des installations plus compactes et multifonctionnelles.

Ce chapitre a pour but de présenter l'exemple du réacteur échangeur que nous avons caractérisé et qui a servi de support à la démonstration d'une méthodologie de mise en place de réactions dans des réacteurs intensifiés continus. Ce travail est pour partie resté confidentiel durant deux ans et n'a donc pas encore fait l'objet de publications sur les points importants. Je serai donc amené à développer davantage l'étude que je ne l'ai fait aux chapitres précédents.

Description et analyse

Nous avons travaillé sur un nouveau concept de réacteur-échangeur (l'OPR pour Open Plate Reactor) offrant une très bonne maîtrise des transferts thermiques dans un réacteur fonctionnant en continu. Cet appareil représente un équivalent continu du réacteur discontinu largement implanté dans des domaines importants de l'industrie chimique comme la chimie fine, la chimie pharmaceutique, les polymères et les biotechnologies.

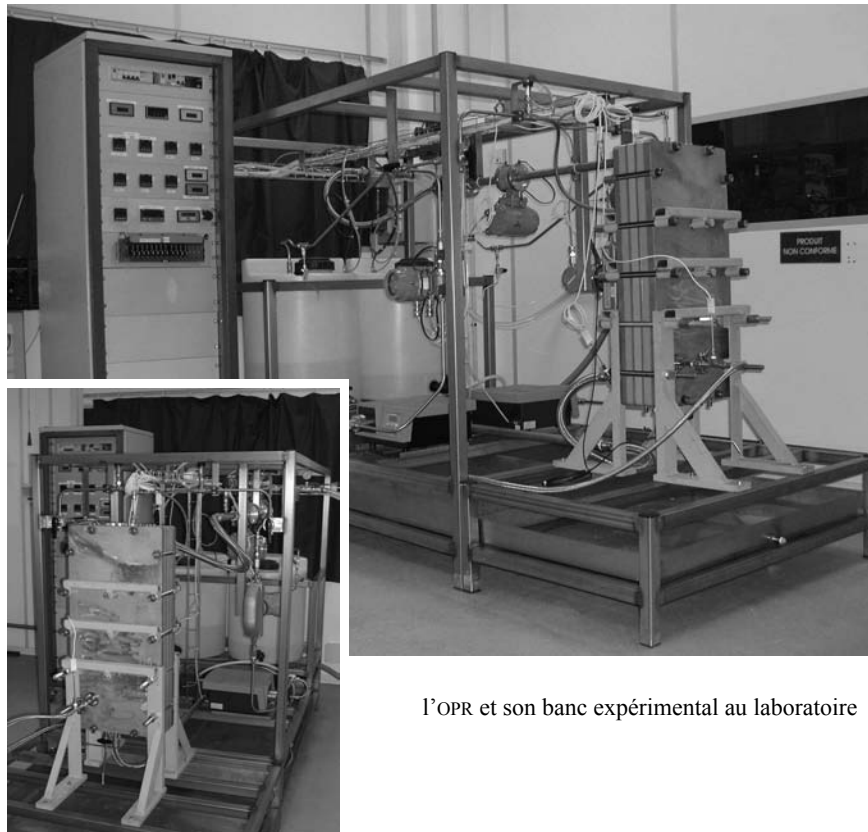
Le concept du réacteur OPR repose sur une structure modulaire par bloc, construite par empilement de différentes plaques : plaques de réaction, plaques latérales contenant le fluide utilité et plaques physiques de séparation et de fermeture. De par sa conception, l'OPR offre de très nombreuses possibilités de circulation des fluides d'utilité. Ainsi, au sein de chaque plaque sandwich la circulation du fluide peut se faire à co-courant ou à contre-courant du fluide procédé. En outre, chaque plaque peut être isolée en trois zones indépendantes, ce qui multiplie d'autant les possibilités de configurations thermiques.

Le réacteur utilisé dans cette étude est composé de 3 plaques dans lesquelles circule le fluide procédé. Ces plaques sont composées d'un seul canal comportant des chicanes pour accroître la turbulence. De plus, un jeu de tubes permet d'injecter un ou plusieurs fluides secondaires tout au long de l'appareil. De part et d'autre de la plaque procédé, un fluide utilité circule dans un garnissage de type NORDON. L'ensemble forme un bloc isolé thermiquement par une plaque supplémentaire et permet, au débit nominal de $50\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$ d'obtenir un temps de séjour moyen de 100s.

... le réacteur-échangeur

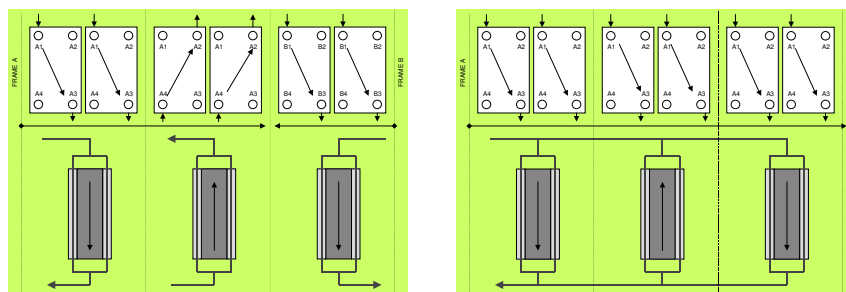


l'OPR en cours de montage au laboratoire



l'OPR et son banc expérimental au laboratoire

Intensification et développement rapide des procédés...



Exemples de configurations thermiques classiques de l'OPR

La première partie de l'étude a consisté à mettre au point une procédure de démarrage de l'appareil et à trouver un critère pour valider cette étape. Dans un second temps, des DTS ont été réalisées, à différents débits et à différentes viscosités du fluide procédé. Enfin, les capacités d'échange de chaleur de l'appareil ont été mesurées à différents nombre de Reynolds et nombre de Prandtl. Les expériences réalisées nous ont permis d'évaluer les temps caractéristiques de la dynamique de l'appareil. L'appareil a un comportement globalement piston, ce qui est en bon accord avec les résultats de Bouaifi⁷. Lors de débits trop importants ou de pressions trop élevées, des courants parallèles se mettent en place, provoquant des courts-circuits dans la plaque procédé. Ce défaut est lié au prototype que nous avons utilisé qui est entièrement démontable et ne devrait pas exister sur un appareil industriel entièrement brasé. Les dynamiques restent très rapides, autour de 2 à 3 minutes. L'OPR, dans le domaine expérimental étudié, a un coefficient d'échange global de l'ordre de $2000 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$.

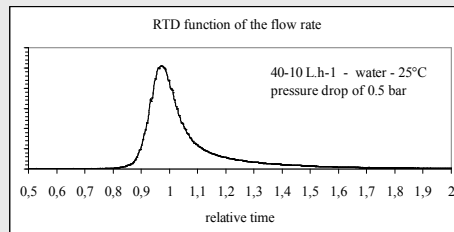
Nous avons ensuite mis en place des réactions chimiques dans le réacteur : la réaction de l'acide sulfurique sur la soude (instantanée et très exothermique) et la réaction du thiosulfate sur l'eau oxygénée (rapide et très fortement exothermique). Ces deux études nous ont permis de valider les résultats obtenus précédemment avec de l'eau et de montrer les capacités de l'appareil à réaliser des réactions exothermiques.

Cette partie du travail a été présentée dans :

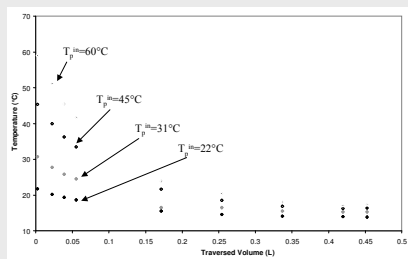
L. Prat, A. Devatine, P. Cognet, M. Cabassud, C. Gourdon, S. Elgue, F. Chopard, *Performance evaluation of a novel concept "open plate reactor" applied to highly exothermic reactions*, *Chemical Engineering and Technology*, 28 (9), p1028-1034, 2005.

L. Prat, A. Devatine, P. Cognet, M. Cabassud, C. Gourdon, S. Elgue, F. Chopard, Chemical Engineering and Technology, 28 (9), p1028-1034, 2005.

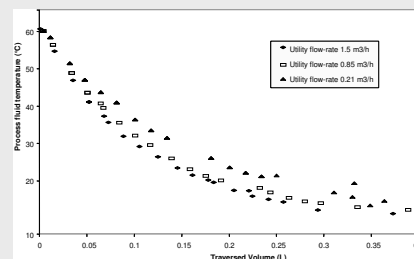
The implementation of chemical reactions in batch or semi-batch reactors is strongly limited by the constraints linked to the dissipation of the heat generated by the reactions. The novel concept of heat exchanger reactors offers enhanced thermal performances in a continuously operating reactor. Two kinds of reactions are carried out to characterize simultaneously the reactor performances in terms of reaction and heat exchange: the oxidation of sodium thiosulfate by hydrogen peroxide and an acid-basic reaction (NaOH/H₂SO₄). The resultant experimental data emphasize a significant thermal efficiency: the reactant concentrations and therefore the heat generation can be increased without risk of thermal runaway.



Residence Time Distribution in the OPR at nominal functioning point using a reduced time variable. The curves indicate a good plug-flow behaviour.



temperature profiles for different initial process fluid temperature



temperature profiles for different utility fluid flowrates

This work described the experimental implementation of a novel multifunctional channel reactor designed and built by Alfa Laval Vicarb. It has been instrumented in order to measure at the inlet and at the outlet the characteristics of the utility and the process flows. Furthermore, thermocouples have been implemented in order to obtain a temperature profile inside the reactor. Based on RTD experiments and on acid/base and oxidation experiments it has been possible to characterize this apparatus in a global point of view. The behaviour of the process flow tends towards a plug flow with good reagents mixing at the nominal functioning point. Heat transfer coefficients calculated from the experiments vary in a 1950 to 2500 W.m⁻².K⁻¹ range.

In the case of non instantaneous reactions, the next step of this study will be to introduce in the calculation the kinetic and the conversion along the reactor.

Intensification et développement rapide des procédés...

Le simulateur

En parallèle, un simulateur du réacteur a été développé. Son rôle est de pouvoir reproduire et prédire le comportement du réacteur uniquement en fonction des conditions opératoires. Dans cette optique, la description mathématique du réacteur, intervenant dans la modélisation, se doit d'être aussi proche que possible de la réalité. Cette nécessité d'une description réaliste est imposée par des caractéristiques liées à son développement et à son utilisation :

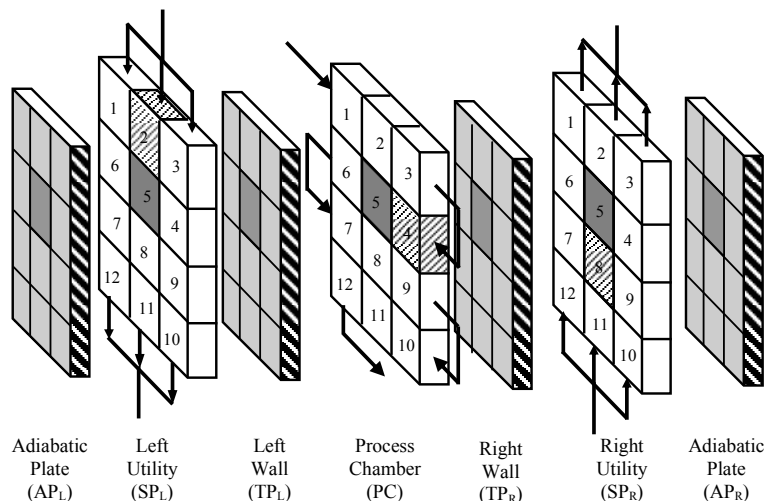
- La possibilité de représenter une propriété à un endroit précis du réacteur (par exemple, la température du fluide utilité au milieu d'un bloc).
- La possibilité de représenter différentes configurations d'OPR intégrant de nombreux paramètres géométriques (par exemple, des réacteurs avec des alimentations à différents points d'un bloc).
- La facilité d'intégration des lois de comportement estimées à partir de considérations physiques réelles du réacteur (par exemple, lois d'échange thermique relatives aux plaques d'utilité et d'autres relatives au fluide de procédé).
- La nécessité de tenir compte de l'inertie thermique du réacteur engendrée par certains éléments particuliers : inserts en PEEK, plaques de séparations et de fermetures.

Représentation des écoulements et des configurations thermiques

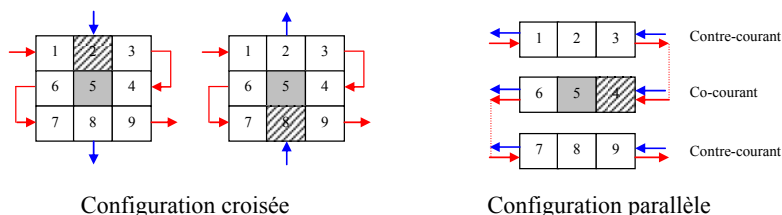
L'OPR s'apparente à un réacteur continu avec des échanges thermiques localisés à la paroi. Ainsi, la modélisation de l'écoulement selon une succession de bacs parfaitement agités constitue une approche intermédiaire entre l'approche locale, qui nécessite l'intégration des équations différentielles partielles, irréaliste dans un réacteur de géométrie complexe, et une approche simplifiée basée sur les deux modèles de base : piston et parfaitement mélangé.

De plus, la détermination de la configuration d'OPR la plus adaptée à une application donnée (dimensionnement optimal) sous-entend de pouvoir représenter et donc comparer l'ensemble des configurations possibles. Dans cette optique, l'hypothèse de modélisation des écoulements selon une série de bacs parfaitement agités constitue un véritable avantage. En effet, cette hypothèse induit que le comportement d'un bac (de la chambre réactionnelle ou des plaques sandwichs) dépend uniquement des courants d'entrée et des phénomènes qui interviennent en son sein : réaction, transfert thermique, transfert de matière, etc. La figure ci-dessous permet de visualiser l'influence de la configuration thermique sur la détermination du bac précédant le bac 5, le fluide utilité circulant à co-courant dans la plaque sandwich de gauche et à contre-courant dans la plaque sandwich de droite.

... le réacteur-échangeur



discretisation de l'OPR en fonction de la configuration thermique



discretisation en fonction de la configuration des plaques sandwichs

Simulation

La représentation du comportement de l'OPR est obtenue à partir de l'intégration d'un modèle dynamique. Ce modèle comporte une description réaliste des différentes parties de l'OPR : chambre réactive, plaques sandwichs, plaques de séparation et de fermeture.

La modélisation d'un bac est basée sur l'expression de bilans (matière et énergie) et sur des équations de contraintes. Les équations de contraintes permettent de prendre en compte les caractéristiques géométriques de l'OPR et les propriétés physiques du

Intensification et développement rapide des procédés...

milieu considéré. Les bilans en dynamique permettent de décrire l'évolution des grandeurs caractéristiques : température, masse, composition, pression, etc.

Compte tenu de la géométrie spécifique de l'OPR, on peut distinguer deux parties principales au niveau du modèle. Une première partie associée à la chambre réactive où l'on va retrouver des phénomènes complexes et couplés de réaction, transfert de matière et de transfert thermique. La deuxième partie rassemble le reste de la structure du réacteur où n'interviennent que des aspects de transfert thermique.

La chambre réactionnelle

La chambre réactionnelle est supposée remplie par un milieu composé d'une ou deux phases parfaitement agitées. Ainsi, chacune des phases contenues au sein d'un bac présente les caractéristiques suivantes :

- homogénéité des grandeurs caractéristiques (température, pression, débit, composition, ...),
- homogénéité des propriétés physiques (masse volumique, viscosité, ...),
- homogénéité des phénomènes physico-chimiques (réaction, transfert de matière, ...),

Afin de simplifier la modélisation, nous supposons que les effets thermiques et de pression subits par chacune des phases sont identiques.

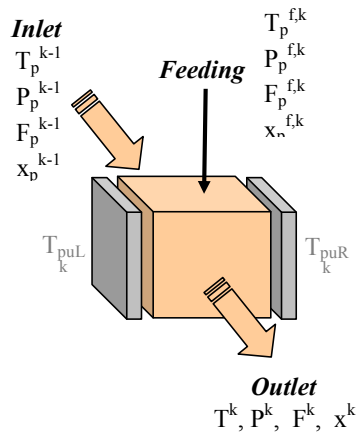
L'estimation des phénomènes intervenant au sein des bacs est basée sur des études réalisées en milieux homogènes au cours de l'étude. Les corrélations ou lois de comportement qui en découlent sont ainsi construites pour des milieux homogènes. Dans le cas d'une modélisation diphasique, l'utilisation de ces corrélations passe par la définition d'un milieu pseudo-homogène dont les propriétés physiques sont représentatives de celles du milieu diphasique réel. Nous utilisons alors des lois d'association pour estimer les propriétés physiques du milieu pseudo-homogène équivalent. L'utilisation de telles lois sous-entend que l'on néglige tous les effets de bord ou de ségrégation des phases : la répartition des phases est supposée homogène dans le bac.

Les échanges thermiques

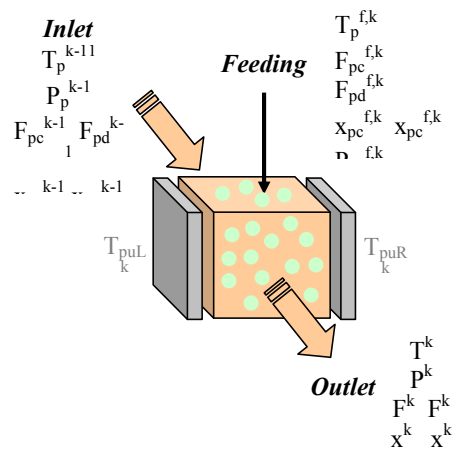
En ce qui concerne les échanges thermiques, la représentation de la structure du réacteur, conduit à considérer différentes zones d'échange thermique. Ainsi, les éléments suivant interviennent au sein des bilans thermiques décrits par le modèle :

- plaques de transitions (droite et gauche),
- chambres du fluide utilité (droite et de gauche),
- plaques adiabatiques (droite et de gauche),
- environnement thermique du fluide procédé (inserts).

... le réacteur-échangeur



représentation d'un bac k du modèle homogène



représentation d'un bac k du modèle diphasique

Intensification et développement rapide des procédés...

La modélisation des échanges thermiques s'accompagne également de bilans matières sur les fluides utilisés et nécessite l'estimation de différents coefficients de transfert. Ceux-ci sont directement reliés à la discrétisation de la structure physique. L'estimation de ces coefficients est réalisée à partir de corrélations établies sur la base d'expériences thermiques.

Expérimentalement, seul un coefficient global d'échange thermique de l'OPR peut être estimé. Ce coefficient global englobe les coefficients locaux des fluides de procédé et d'utilité ainsi que la résistance de la paroi de la plaque sandwich. La valeur du coefficient local du fluide procédé est ainsi déduite du coefficient global en supposant la valeur du coefficient local du fluide utilité connue (par l'intermédiaire de corrélations sur les plaques sandwichs fournies par le constructeur). La valeur du coefficient local du fluide procédé est alors corrélée à partir d'une formulation générale permettant d'obtenir le nombre adimensionnel de Nusselt en fonction des caractéristiques de l'écoulement.

Le calcul du coefficient de film utilité est basé sur des corrélations thermiques fournies par le constructeur des plaques sandwichs, corrélations adaptées à la structure particulière de l'OPR. Le coefficient de transfert local du fluide utilité est ainsi estimé à partir du facteur de Colburn. Le coefficient ainsi obtenu est relatif au transfert thermique total de la plaque sandwich et donc basé sur l'aire d'échange totale (plaques et ailettes). Ce coefficient doit être extrapolé à une face unique de plaque sandwich.

Modélisation de la réaction

La connaissance de la vitesse d'une réaction permet d'en estimer le taux de production pour un constituant donné, le taux de production total et la chaleur générée. Ces estimations sont alors utilisées au sein des bilans matières et énergie du bac. Dans le cadre du simulateur, la constante cinétique de réaction est supposée régie par la loi d'Arrhenius.

Modélisation du transfert de matière

La modélisation du transfert de matière repose sur l'hypothèse que la phase dispersée se présente sous la forme de gouttes (ou bulles) sphériques dont le diamètre moyen est le diamètre de Sauter. Le transfert de matière entre les deux phases fluides est modélisé à partir de la théorie du double film de Whitman. Dans ce cas, la modélisation du transfert de matière fait ainsi intervenir deux paramètres principaux : l'aire interfaciale et le coefficient de transfert de matière. L'estimation du coefficient de transfert de matière est basée sur des corrélations, issues de la littérature ou de l'expérience, fonctions des propriétés physiques et du diamètre de Sauter.

... le réacteur-échangeur

Comme on peut le constater au travers des modèles d'aire interfaciale et de coefficient de transfert de matière, le diamètre de Sauter est le paramètre clé de la modélisation du transfert de matière. C'est pourquoi une estimation précise de ce paramètre est nécessaire. En fonction des conditions d'écoulement et d'injection, deux cas de figures sont envisageables : (i) dans le cas d'une dispersion sous la forme de gouttes, le diamètre de Sauter peut être estimé à partir d'un bilan de population basé sur des modèles de coalescence et rupture de la littérature. (ii) dans le cas d'une dispersion sous la forme d'un spray, même si un bilan de population peut également être envisagé, aucun modèle n'est disponible dans la littérature. On utilisera une valeur constante du diamètre de Sauter basé sur des expériences préliminaires.

La complexité du modèle permettant d'obtenir le diamètre de Sauter (bilan de population de gouttes) est telle que l'on ne peut l'intégrer sous forme une forme directe (corrélation) et que l'on est ainsi amené à faire appel à un programme externe. Une procédure particulière de couplage entre notre modèle et ce programme a été mise en place afin de réduire les efforts de calcul.

Résolution du modèle

Le modèle mathématique représentant le fonctionnement de l'OPR est un modèle extrêmement complexe de par le nombre mais aussi le type d'équations qu'il implique : équations différentielles et équations algébriques.

Comme dans le cas du simulateur présenté dans la première partie, le modèle mathématique complet, présente les caractéristiques suivantes : (i) une très grande taille, (ii) une structure creuse, (iii) un caractère fortement non linéaire, résultant de la modélisation des réactions chimiques, du transfert de matière, etc., et (iv) une raideur résultant de la présence d'un large spectre de constantes de temps.

La résolution de ce système est ainsi réalisée selon une approche globale (i.e. traitement simultané de l'ensemble des équations sans discrimination selon le type d'équation) par l'intermédiaire de l'intégrateur spécifique DISCO, basé sur la méthode de Gear^{8,9} et présenté en première partie.

Ainsi, le simulateur a été conçu non seulement de manière à prédire le comportement de l'OPR pour des conditions opératoires données, mais également de manière à pouvoir en suivre les évolutions au cours du temps. La représentation de la dynamique offre de nombreuses perspectives en termes de :

Intensification et développement rapide des procédés...

- **Contrôle optimal du réacteur**
Des études dynamiques de sensibilité du comportement du réacteur aux variations des conditions opératoires vont ainsi permettre de fixer des critères de choix du système de contrôle (dimensionnement du système de contrôle). Le simulateur va également permettre, via l'introduction des algorithmes des contrôleurs, le test et le réglage de ce système.
- **Etudes de sécurité**
L'introduction de variations de conditions opératoires va permettre d'étudier l'impact dynamique sur le réacteur de la dégradation de certains paramètres (alimentation du fluide caloporteur, alimentation des réactifs). Ces études peuvent ainsi s'inscrire dans le contexte d'études générales de sécurité.
- **Gestion des périodes transitoires non productives**
Les phases de transitions (démarrage, changement des consignes opératoires) représentent des phases non productives. D'un point de vue industriel, il apparaît intéressant d'en réduire la durée. Le simulateur, par l'intermédiaire de la modélisation des dynamiques peut permettre l'optimisation de ces phases de transitions.

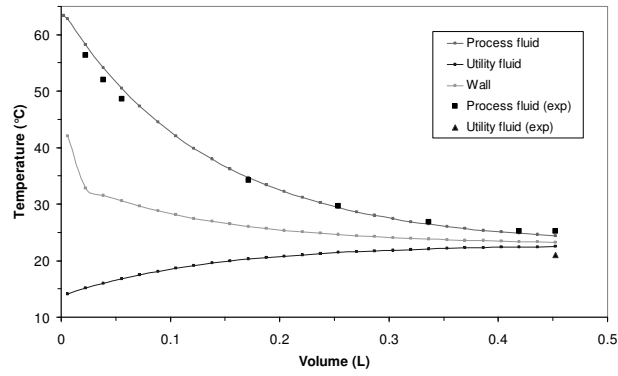
Validation expérimentale

Le simulateur a été validé sur les deux séries d'expériences décrites dans la première partie de ce travail : les expériences thermiques avec de l'eau et les expériences avec la réaction d'oxydation du thiosulfate par le peroxyde.

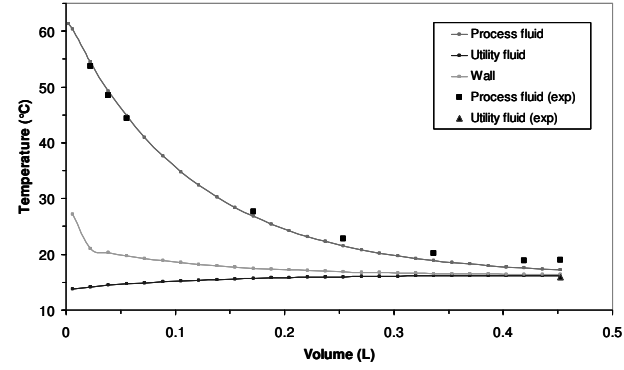
De par leur nature, les expériences en eau permettent d'étudier les aspects thermiques de la modélisation, indépendamment de tout autre phénomène (réaction, transfert de matière, etc.). A ce titre, cette étude constitue une étape préliminaire indispensable de la validation. En termes de validation, les expériences vont permettre de vérifier la description thermique du réacteur et les corrélations thermiques qui lui sont associées.

Les différentes expériences réalisées consistent dans le refroidissement ou le chauffage d'eau de procédé par de l'eau d'utilité. Les débits et températures de chacun des fluides varient d'une expérience à l'autre. 2 expériences sont présentées dans ce document, leurs conditions opératoires respectives sont décrites dans le tableau page suivante.

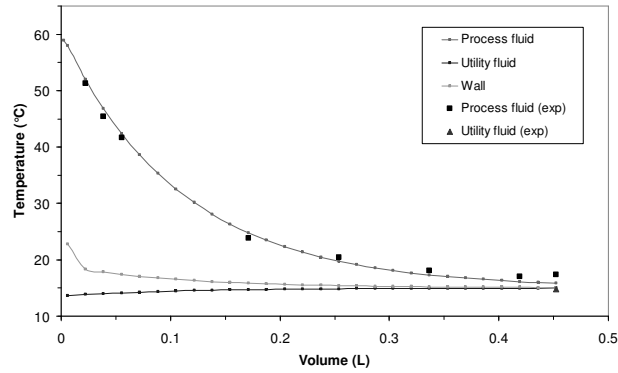
Les résultats des simulations mettent en évidence la précision de la modélisation liée à la description mise en place. Pour des faibles débits d'utilité, quelques imprécisions apparaissent cependant. Ces imprécisions proviennent principalement d'une mauvaise estimation des coefficients de transfert thermique à faibles débits d'utilité. Plusieurs causes peuvent expliquer ces incertitudes : Outre la précision des



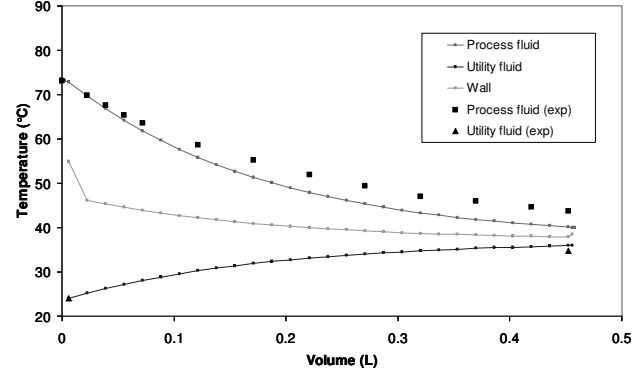
expérience 1 (débit procédé nominal, faible débit utilité)



expérience 2 (débit procédé nominal, débit utilité moyen)



expérience 3 (débit procédé nominal, fort débit utilité)



expérience 4 (fort débit procédé, faible débit utilité)

Intensification et développement rapide des procédés...

mesures, une mauvaise estimation du coefficient de film utilisé à faible débit (coefficients fournis par le constructeur) et l'apparition de phénomènes non négligeables de conduction thermique à l'intérieur des plaques sandwichs et au niveau des plaques de transition.

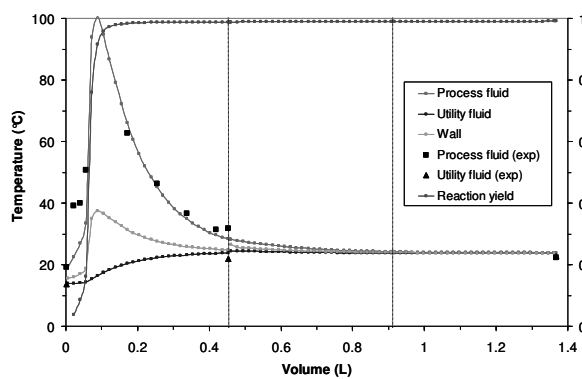
La seconde série de validation a été faite sur la réaction d'oxydation du thiosulfate par le peroxyde. Les caractéristiques de cette réaction en font un exemple idéal pour la validation des aspects thermocinétiques du modèle. Dans le cas présent, les aspects de transfert thermique et de réaction sont fortement couplés, par l'intermédiaire de la chaleur de réaction. La validation préliminaire du transfert thermique menée à partir d'expériences en eau, nous permet ainsi au travers de cette application de valider la modélisation cinétique tout en confirmant la précision de la modélisation des échanges thermiques.

Deux expériences différentes ont servi de base à la validation. Une expérience à forte concentration en réactifs et une expérience à des concentrations plus modérées. Dans chaque cas, une étude de l'influence du débit de fluide utilisé a été réalisée. Les conditions opératoires et les résultats des simulations associées à ces expériences sont respectivement présentés dans le tableau suivante

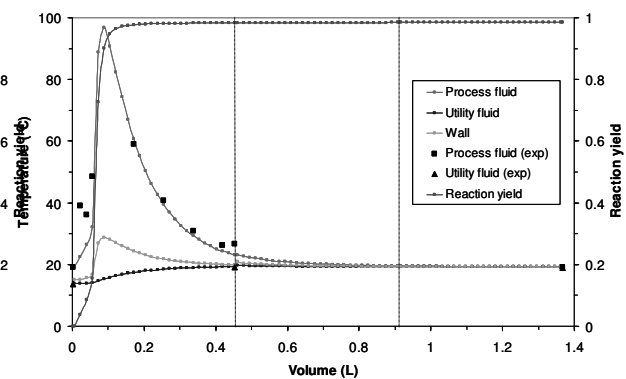
Les résultats des simulations mettent en évidence la précision de la modélisation tant au niveau des températures qu'au niveau du rendement de la réaction. Une telle précision est d'autant plus intéressante que dans cette application, les aspects d'échange thermique et de réaction sont fortement couplés, du fait de l'importante exothermicité. Ainsi, dans le cas de l'expérience 2, où l'on constate une très forte sensibilité de la réaction au refroidissement (le rendement et la chaleur générée sont directement fonction du débit d'utilité), cette sensibilité est décrite de façon très précise par les simulations.

Expériences 1					
Thiosulfate de sodium			Peroxyde d'hydrogène		
Débit	Composition	Concent.	Débit	Composition	Concent.
40.9 L/h	14.2 % w.	0.806 mol/L	10.5 L/h	26.7 % w.	1.727 mol/L
Fluide utilité					
Application	Débit	Température			
1	0.6 m3/h	13.6°C			
2	1.0 m3/h	13.6°C			
3	3.4 m3/h	13.4°C			

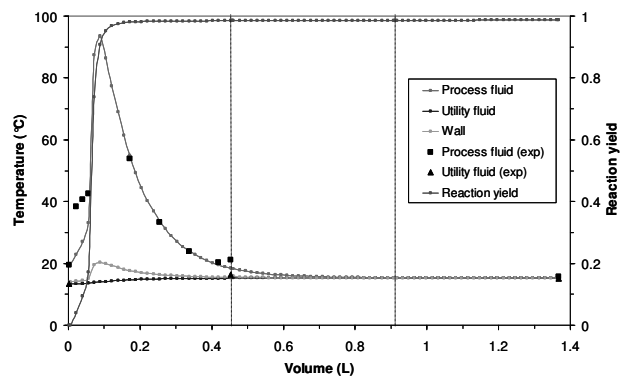
... le réacteur-échangeur



oxydation du thiosulfate, expérience 1, application 1



oxydation du thiosulfate, expérience 1, application 2



oxydation du thiosulfate, expérience 1, application 3

Intensification et développement rapide des procédés...

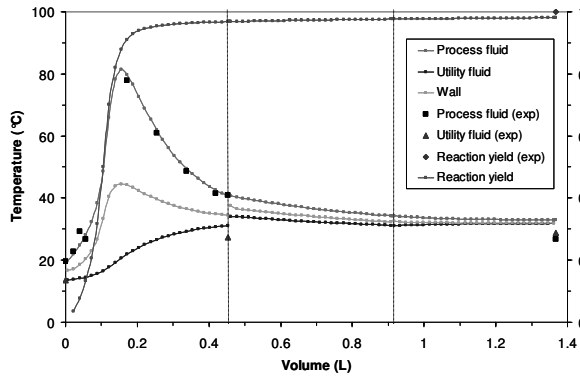
Expérience 2

<i>Thiosulfate de sodium</i>			<i>Peroxyde d'hydrogène</i>		
Débit	Composition	Concent.	Débit	Composition	Concent.
39.4	12.3 % w.	0.684	9.9 L/h	21.8 % w.	1.387
L/h		mol/L			mol/L

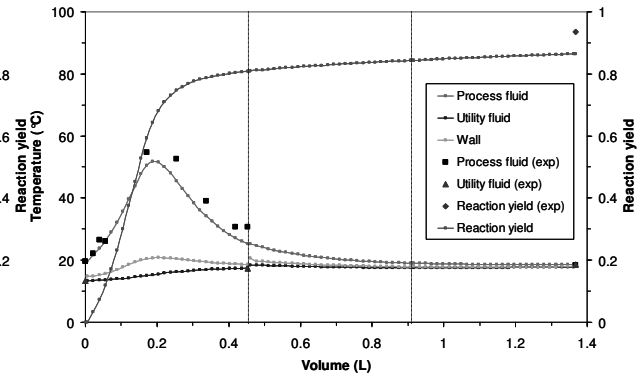
<i>Fluide utilisé</i>			
Application	Débit	Température	Figure
1	0.2 m ³ /h	13.7°C	
2	0.9 m ³ /h	13.3°C	
3	1.8 m ³ /h	13.3°C	

Afin de compléter la démonstration, nous avons mis en place une réaction de nitration du toluène (exothermique, diphasique et dangereuse). Dans ce cas, le simulateur a été utilisé en premier pour choisir les conditions opératoires des expériences.

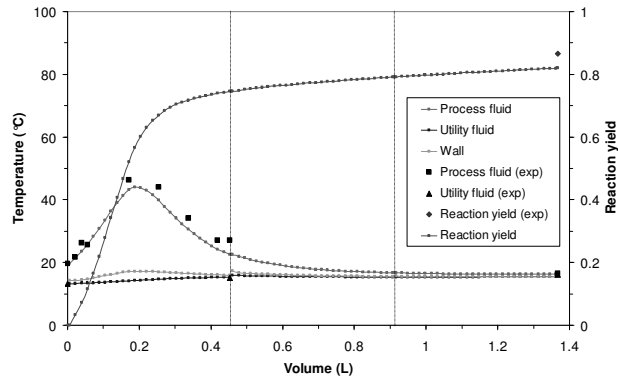
... le réacteur-échangeur



oxydation du thiosulfate, expérience 2, application 1



oxydation du thiosulfate, expérience 2, application 2



oxydation du thiosulfate, expérience 2, application 3

Intensification et développement rapide des procédés...

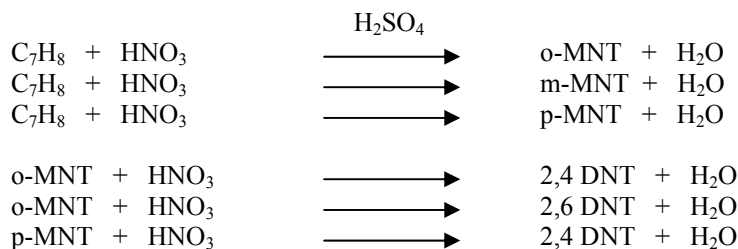
La réaction de nitration du toluène

La nitration du toluène entraîne la formation de trois isomères de position du produit mononitré : l'ortho, le méta et le para-mononitrotoluène. Selon les conditions opératoires (composition du milieu réactionnel, température), la distribution des isomères mononitrés varie pour une conversion totale en toluène¹⁰.

Certaines conditions opératoires, comme par exemple une température réactionnelle supérieure à 60°C et une force acide supérieure à 80 % peuvent favoriser la formation de composés dinitrés. Les composés dinitrés généralement formés sont les 2,4 et les 2,6 dinitrotoluènes.

Dans le cas présent, la nitration du toluène est réalisée dans un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique (mélange sulfonitrique). Dans ce cas, la concentration d'acide sulfurique dans le mélange permet de régler la force acide du milieu. Les composés aromatiques (toluène, MNT, DNT) étant peu solubles dans le mélange acide, le milieu réactionnel est diphasique. Pour les conditions opératoires étudiées, les phases aqueuses (mélange acide) et organique (composés aromatiques) constituent respectivement les phases continue et dispersée.

La réaction globale de mononitration du toluène par un mélange sulfonitrique est une réaction équimolaire entre le toluène et l'acide nitrique. Le schéma réactionnel de la réaction et de ses réactions secondaires est le suivant :



La réaction de nitration du toluène présente les caractéristiques suivantes :

- réaction irréversible,
- cinétique rapide,
- réaction exothermique ($\Delta H = -120$ kJ/mol),
- catalyse hétérogène par l'acide sulfurique (H_2SO_4)

Les caractéristiques de cette réaction en font un bon exemple pour la validation du modèle complet de simulation diphasique, en intégrant simultanément les aspects de transfert thermique, de transfert de matière et de réaction.

... le réacteur-échangeur

La cinétique de la réaction de nitration a fait l'objet de nombreuses études qui ont abouti au développement d'une modélisation particulière par Zaldivar¹¹. Ce modèle cinétique particulier induit différents régimes réactionnels caractérisés par de nombreux paramètres du milieu. Trois régimes réactionnels différents sont distingués, définis en fonction du nombre de Hatta. Ainsi, il apparaît que ce modèle est à la fois beaucoup plus précis et plus complexe que la modélisation standard de type loi d'Arrhenius et a donc été intégrée dans le simulateur.

Deux expériences différentes ont été utilisées lors de la validation. Une première expérience conduite à une force acide de 76 % et une deuxième conduite à une force acide de 81 %. Ces expériences ont servi de base à différentes études de sensibilité du rendement de réaction par rapport à la fraction volumique de phase dispersée ou au débit de fluide utilisé. Les conditions opératoires et les résultats relatifs à ces expériences sont respectivement présentés dans les tableaux et graphes suivants.

Les conditions opératoires des réactions étudiées entraînent une injection du courant de toluène sous la forme d'une émulsion fine. En outre l'absence d'informations expérimentales, concernant la taille des gouttes de toluène au sein du spray, autre qu'un ordre de grandeur (entre 100 et 300 μm), nous a conduits à considérer un diamètre de Sauter constant le long du réacteur, estimé à partir des simulations. Ainsi, pour chaque expérience (compositions fixées des réactifs) une simulation préliminaire permet d'estimer le diamètre de Sauter de la distribution des gouttes. Cette estimation est ensuite utilisée pour l'ensemble des simulations de l'expérience. Dans le cas des expériences présentées dans ce rapport, le diamètre de Sauter est d'environ 200 μm .

Les résultats des simulations permettent de valider la modélisation mise en place dans le cas de la nitration du toluène. Cette validation obtenue pour un modèle plus complexe que le modèle général (définition de différents régimes de réaction en fonction du critère de Hatta) permet toutefois de légitimer la description du transfert de matière et de la réaction selon une approche consécutive.

Intensification et développement rapide des procédés...

Expérience 1

<i>Phase aqueuse (mélange sulfonitrique)</i>			<i>Phase organique (toluène)</i>	
Application	Débit	Force acide	Débit	Fraction volumique
1	39 L/h	76 %	5.8 L/h	13 %
2	39 L/h	76 %	8.6 L/h	18 %

Fluide utilisé

Application	Débit	Température	Figure
1	0.9 m3/h	29.8°C	
2	0.6 m3/h	31.6°C	

nitration, expérience 1, application 1 & 2

Expérience 2

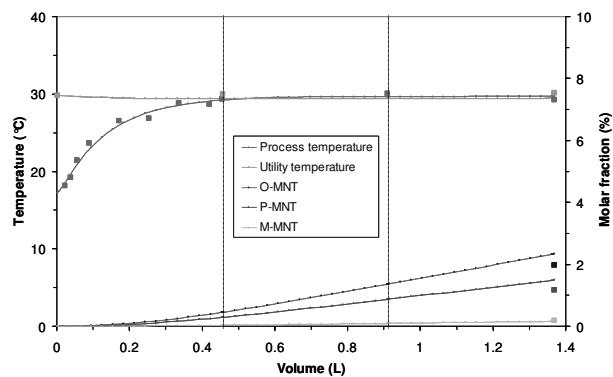
<i>Phase aqueuse (mélange sulfonitrique)</i>			<i>Phase organique (toluène)</i>	
Application	Débit	Force acide	Débit	Fraction volumique
1	39 L/h	81 %	7.5 L/h	16 %
2	39 L/h	81 %	7.6 L/h	16 %

Fluide utilisé

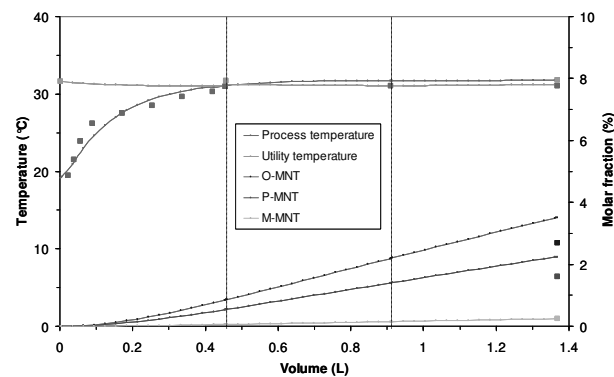
Application	Débit	Température	Figure
1	0.9 m3/h	30.4°C	
2	0.4 m3/h	33.8°C	

nitration, expérience 2, application 1 & 2

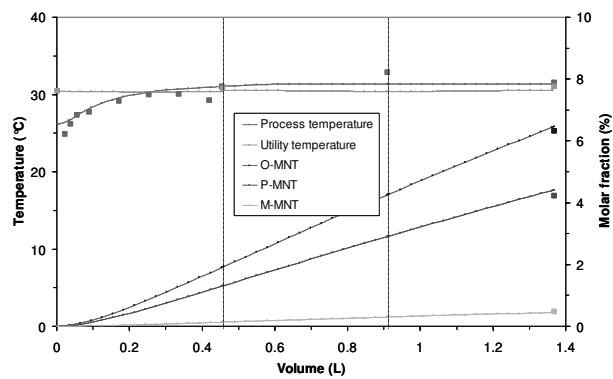
... le réacteur-échangeur



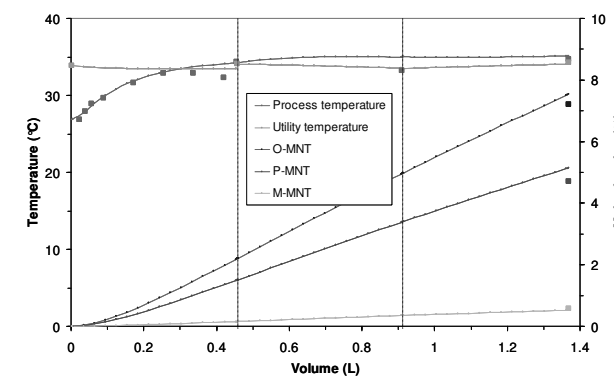
nitration, expérience 1, application 1



nitration, expérience 1, application 2



nitration, expérience 2, application 1



nitration, expérience 2, application 2

Intensification et développement rapide des procédés...

Conclusion

Nous avons appliqué sur cet appareil une méthodologie classique qui a consisté dans un premier temps à déterminer les caractéristiques globales et locales de l'appareil (écoulements, comportement thermique) avec de l'eau. Nous avons ensuite montré que l'appareil pouvait permettre de réaliser des réactions très exothermiques dans des conditions inaccessibles en réacteur agité (neutralisation et oxydation).

Un simulateur dynamique a été développé sur la base des informations obtenues et a servi de support à la mise en place de deux autres types de réactions, une estérification (non décrite dans ce document) et une nitration. Cette dernière opération a été aussi l'occasion de mettre en place une étude de sécurité qui nous a conduit à modifier le pilote pour pouvoir parer à des emballements ou des pannes (mise en place d'un système permettant de « noyer » le réacteur et de diluer l'ensemble des produits en quelques secondes).

Le simulateur développé constitue un outil précis de représentation du comportement, de réactions conduites en milieux homogènes liquides ou en milieux diphasiques. Cette représentation s'appuie sur une description détaillée du réacteur. La précision ainsi obtenue au niveau des différents phénomènes intervenant (hydrodynamique, transfert thermique, transfert de matière, réaction chimique) offre de nombreuses perspectives d'application de l'outil (design et dimensionnement optimal, conduite optimale, analyse de sensibilité et de sécurité...).

De plus, De 2003 à 2006, nous avons participé au projet de recherche « Echangeurs multi-fonctionnels » qui réunissait les partenaires suivants :

- Le Labo. de Thermocinétique de Nantes (LTN) – Nantes ;
- Le Labo. d'Energétique et Mécanique Théorique et Appliqué (LEMETA) – Nancy ;
- Le Complexe de Rech. Interprofessionnel en Aérothermochimie CORIA – Rouen ;
- Le Labo. de Mécanique des Fluides et Acoustique (LMFA) – Lyon ;
- Le Labo. de Génie Chimique (LGC) – Toulouse ;
- Le GRETh (CEA) – Grenoble.

Il s'agit de travaux relatifs à l'étude des phénomènes fondamentaux intervenants dans le processus d'intensification des transferts thermiques notamment ceux couplés aux mélanges et réactions. Le travail proposé intègre aussi des aspects plus globaux ce qui permet de répondre aux besoins des industriels qui désirent développer et utiliser cette nouvelle génération d'échangeur-réacteur

Enfin, comme je l'ai dit en introduction, le point essentiel à développer en suivant est l'acquisition des paramètres utiles au modèle. A la suite de cette étude, il apparaît clair que vu les domaines de fonctionnement, l'utilisation de réacteurs discontinus peut dans certains cas fausser l'établissement des modèles. Une solution est donc de faire ce travail préliminaire dans des réacteurs permettant eux-mêmes intensifiés. C'est pour répondre à cette problématique que nous nous sommes intéressés aux micro-systèmes, ... objet du chapitre suivant.

-
- ¹ Brechtelsbauer C., Ricard F., Reaction Engineering Evaluation and Utilization of Static Mixer Technology for the Synthesis of Pharmaceuticals, Organic Process Research and Development, 5, (2001) 646-651.
- ² Ferrouillat S., Tochon P., Garnier C. and Peerhossaini H., Intensification of heat-transfer and mixing in multifunctional heat exchangers by artificially generated streamwise vorticity, Applied Thermal Engineering, Volume 26, Issue 16, November 2006, Pages 1820-1829.
- S. Ferrouillat, P. Tochon, C. Garnier and H. Peerhossaini
- ³ Riley C.J. et Phillips C. H., Benefits of using integrated chemical reactor- heat exchangers (HEX reactors) in the Dutch chemical industry, BHR-6858. BHR Group, 18 August 1998, Cranfield, U.K.
- ⁴ Phillips C.H., G. Lauschket and H. Peerhossaini, Intensification of batch chemical processes by using integrated chemical reactor-heat exchangers, Applied Thermal Engineering 17 n°8-10 (1997) 809-824.
- ⁵ Gunther Kolb and Volker Hessel , Micro-structured reactors for gas phase reactions, Chemical Engineering Journal, Volume 98, Issues 1-2, (2004), 1-38.
- ⁶ Xiog-Wei Ni, Fitchand A., Webster P., From a maximum to most efficient production using a continuous oscillatory baffled reactor, Centre for Oscillatory Baffled Reactor Applications (COBRA), Chemical Engineering, School of Engineering and Physical Sciences, Heriot-Watt University, Edinburgh, EH144AS, UK.
- ⁷ Bouaifi M., Mortensen M., Andersson R., Orciuch W. Andersson B., Chopard F., Noren T., Experimental and numerical investigations of a jet mixing in a multifunctional channel reactor : passive and reactive systems, Trans IChemE, Part A, Chemical Engineering Research and Design, 2004, 82(A2): 274-283
- ⁸ Gear C.W., The simultaneous numerical solution of differential-algebraic equations, IEEE Transactions on Circuit Theory, CT-18 (1), p. 89, 1971
- ⁹ Hindmarsh A.C., LSODE and LSODI, two new initial value ordinary differential equation solvers, ACM-SIGNUM Newsletters, Vol. 15, No. 4, p. 10, 1980
- ¹⁰ Molga E., C. Barcons, J.M. Zaldivar, Mononitration of toluene and quantitative determination of the isomer distribution by gaz chromatography, Afinidad L., Vol. 443, Enero-Febrero, p. 15, 1993
- ¹¹ Zaldivar J.M., E. Molga, M.A. Alos, H. Hernandez, K.R. Westerterp, Aromatic nitrations by mixed acid. Slow liquid-liquid reaction regime, Chem. Eng. & Proc. , Vol. 34, p. 543, 1995.

Les microsystèmes

Le travail présenté dans ce chapitre a été réalisé dans le cadre de la thèse de doctorat de Flavie Sarrazin¹ (2003-2006) que j'ai encadré à hauteur de 70% et qui a été financée par RHODIA-CNRS-LOF. De plus, plusieurs actions sont en cours, dont la thèse de doctorat de Nathalie Di Miceli que j'encadre à 60% et financée par le projet européen IMPULSE².

L'ensemble de ce travail a donné lieu à :

- 4 publications dans des journaux internationaux ;*
- 5 communications dans des congrès.*

Contexte

Nous avons vu sur l'exemple du réacteur-échangeur comment, en réduisant la taille caractéristique de la structure interne de l'appareil, il est possible d'intensifier des réactions exothermiques grâce à l'augmentation du ratio surface/volume. La question de la bonne échelle en fonction d'un objectif donné se pose alors tout naturellement. Par ailleurs, le développement rapide des procédés dans un contexte où les molécules mises en œuvre sont très chères et toxiques peut bénéficier de l'introduction récente des microsystèmes comme outils pour l'acquisition de paramètres de modèles^{3,4} stoechio-cinétiques ou de modèles d'équilibre.

C'est dans ce double contexte que nous nous sommes intéressés aux microsystèmes.

L'émergence de nouvelles techniques pour réaliser et utiliser relativement aisément des circuits à l'échelle micrométrique permet d'envisager le développement de nouveaux outils d'acquisition des données. Le premier avantage de ces microréacteurs réside dans la possibilité de mettre en œuvre des quantités très faibles de produits. De plus, ces outils ouvrent des voies pour rendre les procédés intrinsèquement plus sûrs (par la réduction des en-cours ou la possibilité de générer le produit dangereux à l'endroit où il est vraiment nécessaire).

Parmi les possibilités d'utilisation des microcanaux en tant que microréacteurs, nous avons choisi de travailler sur la génération de gouttes dans une phase porteuse continue. Le « chapelet » obtenu permet de considérer chaque goutte comme un nano-volume réactionnel transporté régulièrement le long du canal. Ces systèmes présentent l'avantage de pouvoir générer des dizaines, voire des centaines de gouttes par secondes, toutes identiques. Une position dans le canal est alors équivalente à un temps donné.

Intensification et développement rapide des procédés...

Nous avons choisi dans un premier temps de travailler sur la caractérisation temporelle de ce type de microréacteur, notamment en ce qui concerne les étapes de mélange et de réaction après contact entre les deux réactifs.

L'objet de ce chapitre est de présenter les résultats obtenus lors d'études sur un seul micro canal, puis d'ouvrir les perspectives sur l'application de ces résultats à des réacteurs micro-structurés. Les résultats présentés dans ce chapitre n'étant pas encore publiés, je serai amené à développer davantage l'étude que je ne l'ai fait aux chapitres précédents.

Mise en œuvre des micro-canaux diphasiques

Des microcanaux sont réalisés, totalement en PDMS (poly-diméthylsiloxane) à sections carrées de surface S et de côté w égal à 100, 250, 500 et 1000 μm respectivement. Ces structures sont obtenues à partir de moules réalisés par photolithographie sur résine SU8 (réalisation des moules au LAAS). Le PDMS étant un matériau hydrophobe, les gouttes aqueuses sont naturellement générées par arrachage à l'intersection du courant aqueux avec l'huile. Elles sont enfin transportées à vitesse constante U_g dans un canal droit.

Les fluides utilisés sont stockés dans des seringues montées sur des pousse-seringues et l'injection se fait au travers de microtubes en polyéthylène. L'acquisition s'effectue à l'aide d'une caméra rapide montée sur un microscope. Plusieurs objectifs de grossissement différents sont utilisés afin d'adapter la fenêtre d'observation à la taille du canal étudié. L'éclairage de l'échantillon se fait en lumière transmise grâce à une lampe halogène. On veille à ce qu'elle soit centrée ; on règle également la hauteur du condenseur et son ouverture de manière à capter une image sur une épaisseur de champ la plus fine possible. Les paramètres d'acquisition de la caméra (fréquence d'acquisition et temps d'exposition) sont choisis suivant les plages de vitesses de gouttes ; le temps d'exposition doit être assez grand pour capter suffisamment de lumière, et assez petit pour que les gouttes n'apparaissent pas floues en raison de leur déplacement entre deux acquisitions.

Mesures et étude du temps de mélange en canal droit

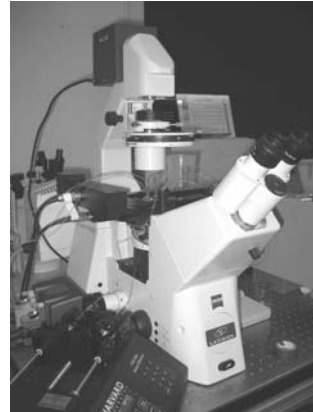
Afin de visualiser le mélange, une réaction acide/base est suivie par un indicateur coloré (BBT). C'est une réaction de type protonique qui peut être considérée instantanée, avec une constante de réaction k de l'ordre de $10^9 \text{ mol}\cdot\text{s}^{-1}$. La forme basique foncée est facilement détectable sur les images en niveaux de gris que le montage expérimental permet d'acquérir.

La figure suivante montre le détail d'un microréacteur en fonctionnement au niveau de la zone d'arrachage des gouttes. Les réactifs aqueux se rencontrent sur une distance très courte lors d'un écoulement co-courant avant la formation des gouttes.

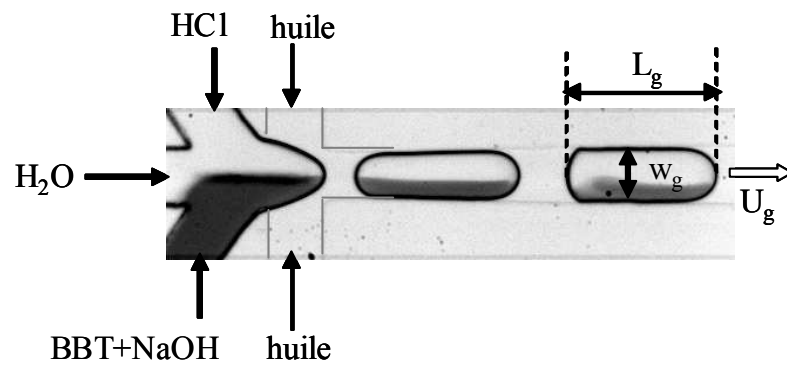
... les microsystèmes.



Microstructures en PDMS



microscope couplé à la caméra rapide



Génération de gouttes à trois constituants dans les microcanaux. Exemple dans un canal de 100 μm de côté où le débit total de la phase dispersée est de 525 $\mu\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$ et le débit total de la phase continue de 350 $\mu\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$. La phase continue est composée de PDMS et a donc le même indice optique que le matériau dans lequel sont formés les canaux, ce qui rend les parois peu visibles ; pour plus de clarté, celles-ci ont été soulignées au niveau de l'intersection huile/réactifs aqueux.

Intensification et développement rapide des procédés...

Afin de symétriser l'arrachage de la goutte, l'huile est amenée au niveau de l'intersection par deux courants frontaux. A débits de fluide fixés, les gouttes ainsi formées ont une taille monodisperse. Vues du dessus, elles ont une forme d'ogive de largeur w_g et de longueur L_g . La dissymétrie de courbure de l'interface entre l'avant et l'arrière de la goutte est due au gradient de pression ; elle est plus ou moins prononcée en fonction des débits imposés et des dimensions du microcanal.

Les conditions opératoires ont été choisies pour répondre à plusieurs critères. Tout d'abord, les conditions de débit ont été choisies afin que le rapport entre la longueur et la largeur des gouttes soit supérieur à l'unité. Ainsi, les gouttes touchent les parois du canal, ce qui génère des mouvements internes de convection forcée^{5,6,7}.

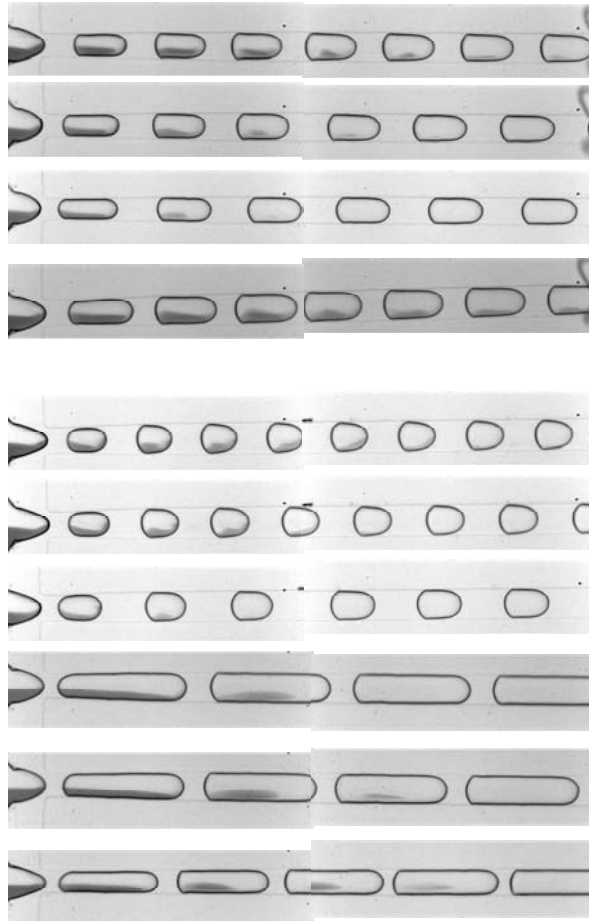
Par ailleurs, l'orientation initiale des fluides dans les gouttes doit être comparable dans toutes les expériences afin de pouvoir analyser l'influence de la taille et de la vitesse sur les mécanismes de mélange. Dans le cas le plus courant, les réactifs gardent la position relative qu'ils ont dans l'écoulement co-courant et occupent chacun une moitié de goutte, symétriquement par rapport au plan médian. Dans quelques cas où les débits sont faibles et le temps d'arrachage de la goutte long, on observe que les fluides tourbillonnent pendant l'arrachage de la goutte, si bien qu'ils traversent le plan de symétrie. Les expériences sont effectuées sur des plages de débits où ce phénomène est négligeable et où le confinement des réactifs dans un hémisphère de la goutte est respecté.

Pour chaque expérience effectuée à largeur de canal w et débits de fluides fixés, on mesure les caractéristiques de la goutte formée : longueur, largeur, vitesse, fréquence. Les résultats sont moyennés sur 3 gouttes pour chacune des 67 conditions expérimentales retenues.

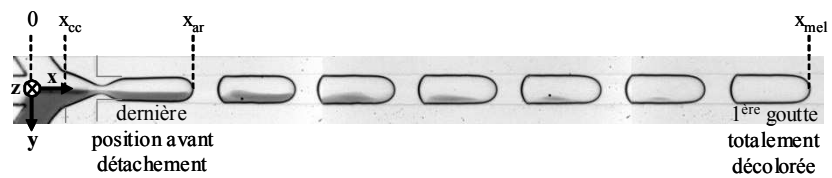
Le temps de mélange est détecté visuellement lorsqu'on ne distingue plus les pixels gris caractéristiques de la couleur basique du BBT. Il est important de remarquer que le temps de mélange auquel on accède par ces expériences correspond au temps d'homogénéisation d'une partie seulement de l'acide. En effet, théoriquement, il suffit que 10 % de la solution de HCl se mélange à la solution de NaOH contenant le BBT pour qu'il devienne entièrement jaune. Ainsi, à défaut de caractériser le temps d'homogénéisation totale des gouttes, le suivi de la décoloration du BBT permet de suivre les mécanismes de pénétration et d'homogénéisation du réactif en excès dans celui en défaut.

Le temps de mélange final est considéré comme étant la somme du temps de l'écoulement co-courant, du temps lié à l'arrachage de la goutte au niveau de l'intersection eau/huile et du temps nécessaire à la goutte formée pour s'homogénéiser.

... les microsystèmes.



exemples de suivis de la décoloration au cours du temps



Détermination de la longueur de mélange. Exemple dans un canal de $100\ \mu\text{m}$ de côté où le débit total de la phase dispersée est de $525\ \mu\text{L.h}^{-1}$ et le débit total de la phase continue de $350\ \mu\text{L.h}^{-1}$

Intensification et développement rapide des procédés...

Influence des caractéristiques de la goutte sur le temps de mélange

Le temps de mélange est très sensible à la largeur de la goutte. Celle-ci étant directement reliée à la largeur du canal, l'échelle exerce donc une grande influence. L'importance de l'échelle sur le temps de mélange est aussi traduite par la représentation du temps de mélange en fonction du volume de la goutte. En première approximation, on trouve que le temps de contact des réactifs dans un hémisphère de la goutte est proportionnel au volume à la puissance 0,6.

La vitesse des gouttes influence elle aussi le mélange. Le temps de mélange décroît globalement lorsque la vitesse augmente. Cet effet se confirme plus précisément à chaque largeur de canal si on considère des gouttes ayant le même facteur de forme.

Le facteur de forme semble avoir une légère influence sur la qualité du mélange : le temps de mélange augmente avec le ratio largeur sur longueur.

Enfin, le temps de mélange semble lié à la demi-largeur des gouttes par une loi de type diffusive suggérant que ce temps dépend du couplage entre une contribution diffusive et une contribution convective.

Caractéristiques de l'écoulement

Les valeurs expérimentales des nombres adimensionnels caractéristiques de l'écoulement des gouttes dans les microcanaux sont les suivants :

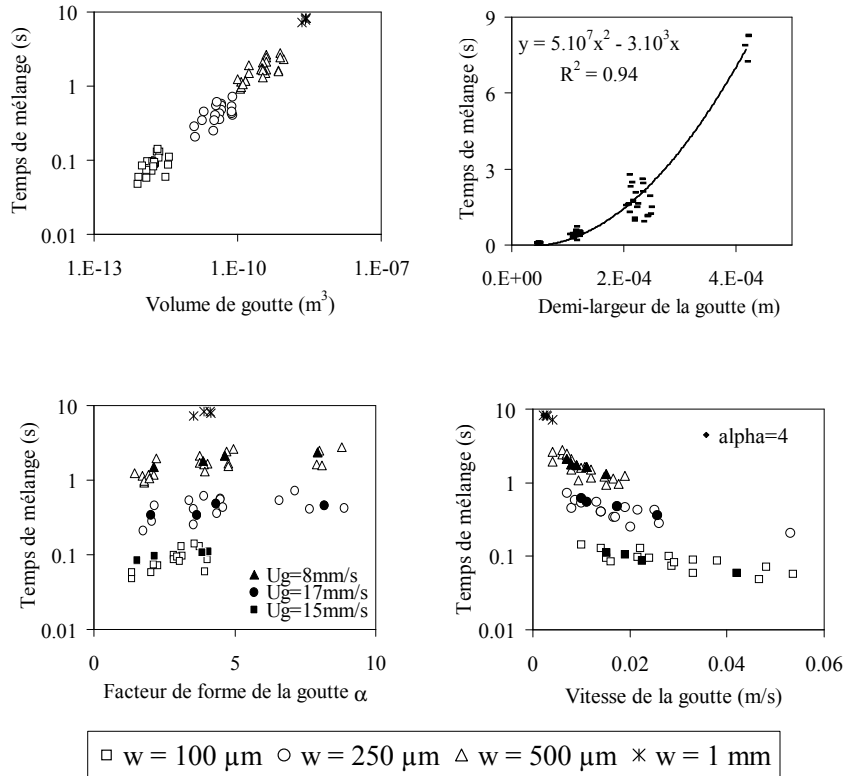
Le nombre de Reynolds, basé sur les propriétés de la phase continue, la vitesse des gouttes et le diamètre hydraulique du canal se situe entre 0,05 et 0,65. L'écoulement est donc laminaire et les effets inertiels négligeables.

Comme les fluides utilisés ont les mêmes propriétés tout au long des expériences, le nombre capillaire est proportionnel aux vitesses des gouttes. Comme celles-ci, les nombres capillaires accessibles sont donc plus petits dans les grands canaux. Dans tous les cas, ils sont compris entre 0,001 et 0,036. Ces petites valeurs de Ca montrent que les forces capillaires dominent les forces visqueuses, ce qui rend l'interface gouttes/huile très rigide.

Le nombre de Bond est évidemment sensible à l'échelle et les valeurs expérimentales balaient deux décades. Néanmoins, même dans les canaux d'un millimètre de côté, ce nombre reste inférieur à 1, ce qui permet de conclure que les effets de gravité sont négligeables par rapport aux forces capillaires.

Enfin, le nombre de Péclet a été adapté à notre problématique de mélange en goutte. Il est défini ici par le rapport entre le temps de diffusion sur la moitié de la goutte et le temps de convection de la goutte sur sa longueur. En fait, le temps de rotation des boucles de recirculation générées par la convection forcée au sein des gouttes serait plus adéquat pour représenter le temps de convection. Toutefois, la définition choisie présente l'avantage d'être accessible expérimentalement et donc réutilisable par l'expérimentateur.

... les microsystèmes.



Evolution du temps de mélange en fonction du volume, de la demi-largeur, du facteur de forme et de la vitesse de la goutte.

$$Re = \frac{\rho_c \cdot U_g \cdot d_h}{\mu_c} = \frac{\rho_c \cdot U_g \cdot w}{\mu_c}$$

$$Ca = \frac{\mu_c \cdot U_g}{\sigma}$$

$$Bo = \frac{\rho_c \cdot g \cdot w^2}{\sigma}$$

$$Pe = \frac{T_{diff}}{T_{conv}} = \frac{U_g \cdot w_g^2}{8 \cdot L_g \cdot D} = \frac{1}{8 \cdot D} \cdot \frac{U_g \cdot w_g}{\alpha}$$

Intensification et développement rapide des procédés...

Pour confirmer cette hypothèse, nous pouvons calculer la valeur expérimentale de l'épaisseur de diffusion sur laquelle l'acide pénètre l'hémisphère occupé par le BBT pendant le temps de mélange. En se basant sur le coefficient de diffusion apparent obtenu précédemment, on trouve que cette épaisseur de diffusion est de 0,55 fois la demi-largeur de la goutte.

Handique et Burns⁸ ont calculé numériquement l'ordonnée relative du point statique de la circulation interne dans chacun des hémisphères de la goutte et obtiennent une valeur de 0,577. D'ailleurs, on constate dans la majorité des films expérimentaux que la position de la dernière tâche noire de BBT à disparaître se situe à une ordonnée relative proche de cette valeur. Ainsi, grâce à la convection forcée, le mélange est en moyenne atteint lorsque l'acide a diffusé jusqu'au nœud de la recirculation qui a lieu dans l'hémisphère basique de la goutte et non jusqu'au bord de la goutte (cas de la diffusion sans convection).

Corrélations de calcul du temps de mélange

Enfin, à partir de ces différentes observations, une expression du temps de mélange peut être proposée :

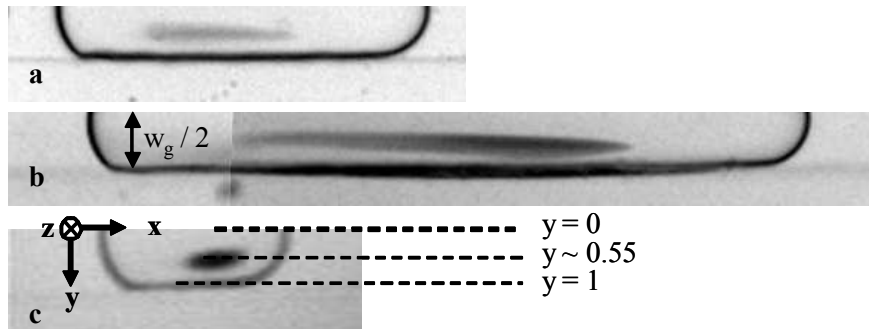
$$T_{mel} = T_{conv} \cdot Pe^{0.6} = T_{diff} \cdot Pe^{-0.4}$$

où T_{mel} est le temps de mélange, T_{conv} , le temps de convection de la goutte sur sa longueur et T_{diff} , le temps de diffusion sur la demi-largeur de la goutte.

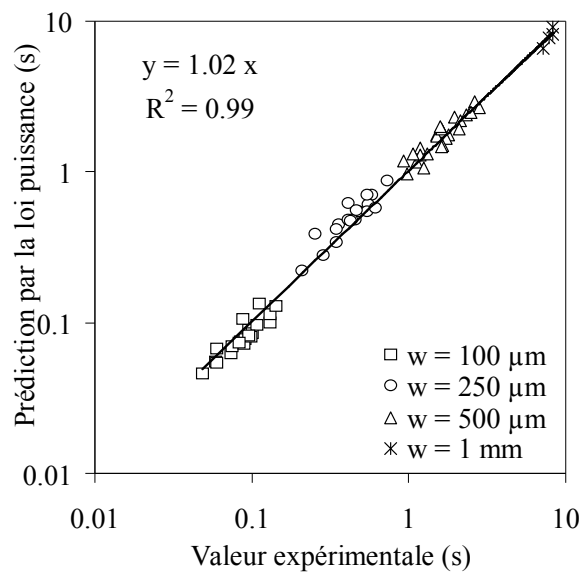
Etude du mélange en fonction de la géométrie des canaux

Dans la partie précédente, les réactifs sont injectés en continu dans un même canal sous forme de "coflow" laminaire. Leur séparation est assurée par la présence d'une solution tampon à l'interface. Des gouttes de ce courant multi-composant aqueux sont naturellement arrachées à l'intersection d'un courant d'huile. Le volume de la solution tampon doit être suffisant pour que les deux réactifs n'entrent pas en contact par diffusion pendant le temps du coflow précédant la génération des gouttes. D'autre part, le fluide tampon doit être totalement neutre vis-à-vis de la réaction étudiée car il est également présent dans les gouttes générées et donc dans le milieu réactionnel. Par ailleurs, la présence de cette solution tampon implique une dilution des réactifs dans les gouttes, et donc limite les concentrations initiales utilisables pour le suivi cinétique.

Le système que nous avons exploité dans cette partie ne présente pas ces inconvénients. Il a été initialement développé au Département de Physique d'Harvard dans l'équipe microfluidique de David Weitz, notamment par Darren Link, puis appliqué à nos systèmes réactionnels⁹. Le principe est de générer des paires de gouttes contenant chacune un réactif, puis de les forcer à coalescer. Après



Etat de la goutte avant la disparition complète de la forme basique du BBT. La zone la plus lente à mélanger se situe en moyenne à l'ordonnée relative $y \sim 0.55$. Les cas illustrés correspondent à plusieurs tailles de canal et rapports de débits.



Valeurs expérimentales et valeurs calculées du temps de mélange en fonction du temps de diffusion sur la demi-largeur de la goutte et du nombre de Péclet

Intensification et développement rapide des procédés...

coalescence, le contenu des gouttes est homogénéisé et réagit. La particularité du dispositif est qu'un champ électrique est appliqué entre deux électrodes placées à l'entrée des courants de réactifs. La force électrostatique qui en résulte permet de synchroniser la génération des paires de gouttes et aide la coalescence.

Pour améliorer le mélange, les gouttes circulent dans des coudes. A chaque rotation, elles subissent alors une déformation et une réorientation des mouvements internes. Les fluides se mélangent car ils sont poussés à franchir la ligne qui les sépare. Ces phénomènes sont appelés advection chaotique et obéissent aux lois de la « transformation du boulanger »^{4, 5}. Il est alors possible de calculer un temps de mélange théorique. Dans les cas présentés ici, où un colorant aqueux est mélangé à de l'eau, ce temps théorique est de 7ms.

Trois types de canaux ont été étudiés, comportant des coudes d'angles 135, 90 et 45 degrés. Entre chaque angle, les gouttes parcourent une distance égale à leur longueur, afin de permettre l'établissement de la boucle de recirculation.

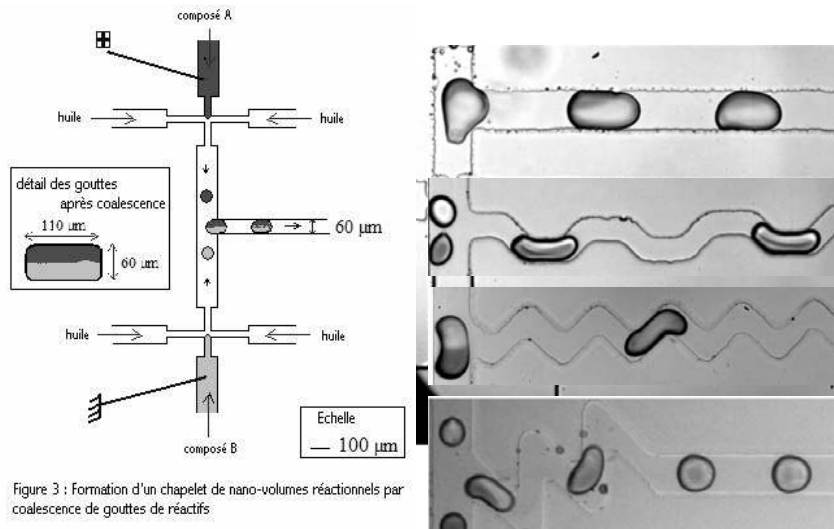
Les films obtenus à l'aide de la caméra rapide sont traités sous Matlab. Les gouttes suivies sont découpées en tranches concentriques. Ainsi, les effets dus à la rotondité de la goutte (circonférence claire près du bord par exemple) ne perturbent pas les calculs. Dans chaque couche, on calcule alors la déviation standard autour de l'intensité moyenne de la tranche. Si on se place dans une région centrale de la goutte non perturbée par les effets de bord, les courbes obtenues permettent de différencier les stades du mélange. Le mélange par diffusion est lent dans un canal droit, et intermédiaire dans les angles à 135°, le mélange est total au bout de 10 millisecondes dans les angles à 90° et au bout de 7 millisecondes dans les angles à 45°.

Enfin, afin de bénéficier au maximum de la convection naturelle pour accélérer le mélange au sein des gouttes, les gouttes sont forcées à coalescer de façon "décalée", c'est-à-dire de façon à ce que la ligne de séparation des deux produits soit directement perpendiculaire au courant. Ce dispositif conduit à un temps d'homogénéisation d'environ 7 ms.

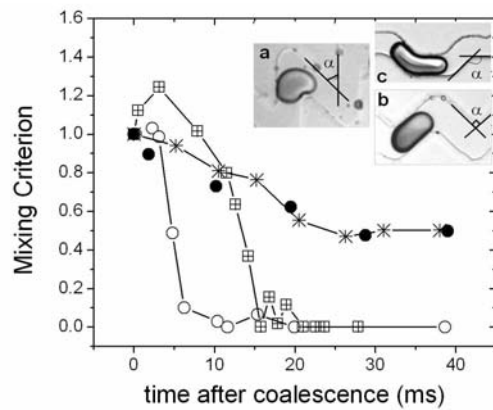
Dans ce cas, le mélange a aussi été suivi par la réaction acide-base présentée précédemment. Cela a conduit à observer l'apparition de deux zones statiques à l'avant et à l'arrière de la goutte où les deux réactifs se mélangent très lentement.

C'est pour mieux comprendre ces phénomènes qu'un outil de simulation des écoulements de fluides immiscibles a été utilisé.

... les microsystèmes.

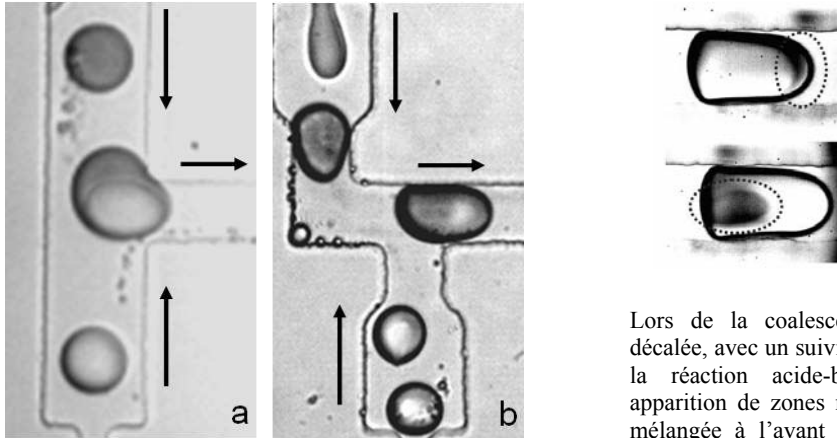


Mode de génération par coalescence et suivi du mélange entre un colorant et de l'eau dans des coudes.



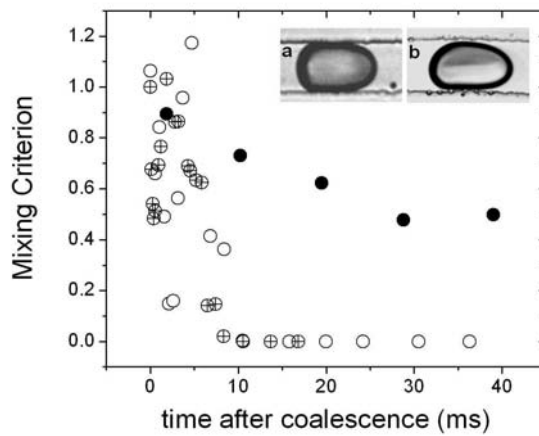
. Les images montrent l'état des gouttes après 6 ms et le graphe donne l'évolution du critère de mélange au cours du temps pour les différents angles : (a) et (cercle blancs) : 45°; (b) et (croix dans carrés) : 90°; (c) et (étoiles) : 135°; (cercles noirs) canal droit.

Intensification et développement rapide des procédés...



Coalescence standard et coalescence décalée

Lors de la coalescence décalée, avec un suivi par la réaction acide-base, apparition de zones non-mélangées à l'avant et à l'arrière de la goutte



Influence du mode de coalescence sur des gouttes circulant dans des canaux droits. Les images montrent l'état après 6ms. Le graphe montre l'évolution du critère de mélange en fonction du temps pour : (a) et (cercles blancs) : coalescence décalée, suivi par le colorant ; (b) et (cercles noirs) : coalescence classique, suivi par colorant ; (croix dans cercles) : coalescence décalée et suivi par réaction acide-base.

... les microsystèmes.

Mise en place et validation d'un outil de simulation

Le code JADIM, développé à l'IMFT a été utilisé pour simuler les écoulements des gouttes dans une phase continue. La méthode numérique utilise les volumes finis couplés à une technique de capture d'interface sans reconstruction. Les deux fluides sont supposés newtoniens et incompressibles sans changement de phase et avec une tension de surface uniforme. L'évolution des écoulements des deux phases est classiquement décrite par une formulation des équations de Navier-Stokes à un fluide. Les forces capillaires sont transformées en forces volumiques en utilisant le modèle de Brackbill et coll.¹⁰. Des détails sur la discrétisation et l'algorithme utilisé se trouvent dans les publications de Magnaudet et coll.^{11, 12, 13}.

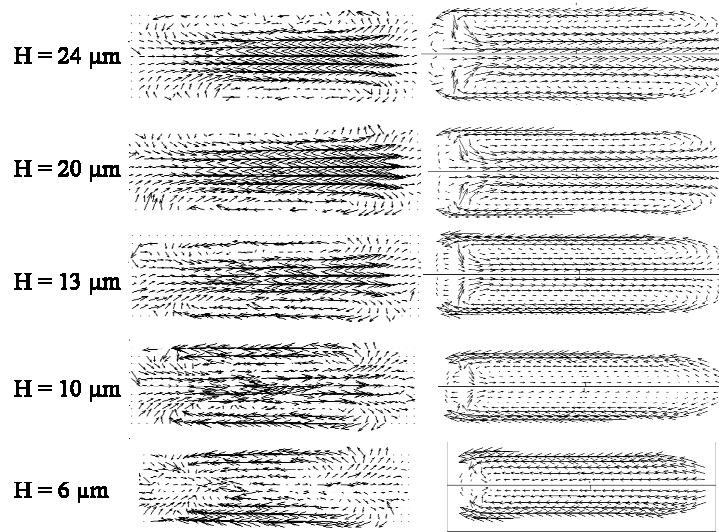
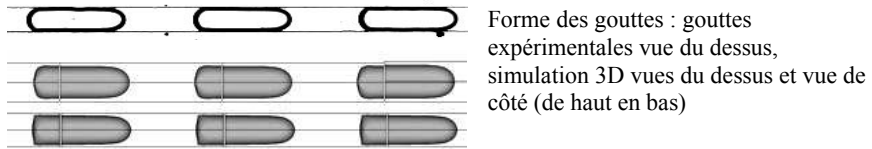
En parallèle, afin de valider le code, les champs de vitesses expérimentaux ont été étudiés par micro-PIV. Le dispositif utilisé est le système LaVision Axiovert 200 qui utilise un laser YAG, un microscope inversé Zeiss et une caméra rapide CCD Imager Intense LaVision. Les couples d'images sont traités par le logiciel Davis7. Des éléments sur les techniques, calculs et algorithmes utilisés peuvent être trouvés dans les publications de Meinhart et coll.^{14, 15} et Olsen et coll.¹⁶.

La comparaison entre simulations, observations visuelles et champs de vitesses obtenus par PIV donne de très bons résultats, permettant de valider l'outil.

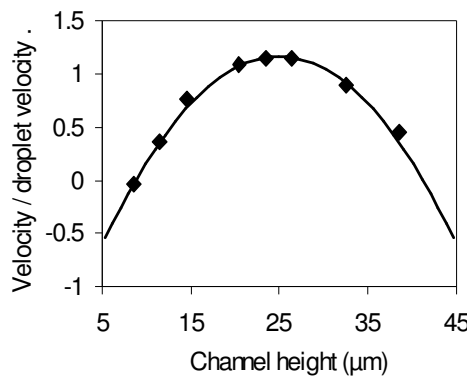
Résultats de simulations

Un traceur numérique a été introduit dans la goutte, dans les conditions obtenues expérimentalement lors de la coalescence décalée. La concentration en traceur est suivie au cours du temps et les lignes de courant sont tracées dans la goutte. Ces deux résultats montrent l'existence des deux zones mélangées à l'avant et à l'arrière de la goutte et expliquent les observations effectuées lors de la réaction acide-base.

Intensification et développement rapide des procédés...

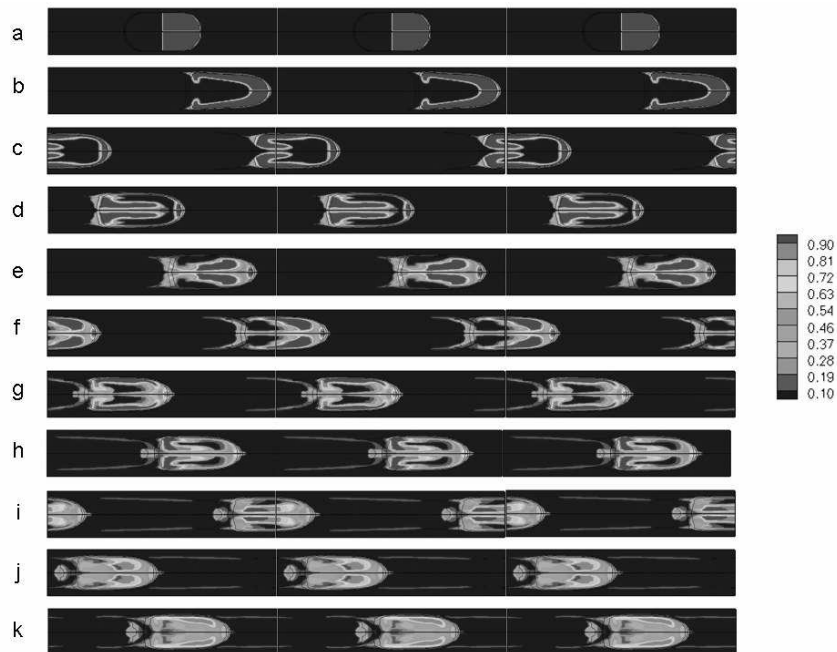


Comparaison des champs de vitesse obtenus en micro-PIV et en simulation 3D en fonction de la hauteur dans le canal.

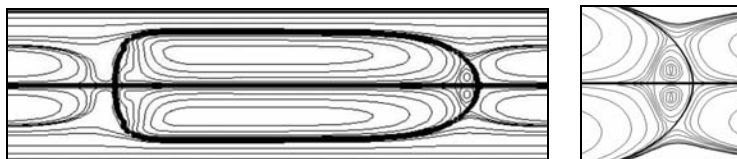


Profils transverses de la vitesse longitudinale. Comparaison entre les vitesses expérimentales (micro-PIV) (\blacklozenge) et les résultats de la simulation 3D (trait continu).

... les microsystèmes.



Suivi du traceur au cours du temps à partir d'une position initiale de type « coalescence décalée ».



Lignes de courant dans le référentiel de la goutte.

Intensification et développement rapide des procédés...

Conclusions

Cette première étude sur des micro-systèmes nous a permis tout d'abord de nous approprier le savoir-faire nécessaire à la mise en place des outils de microfluidique (fabrication des systèmes, mise en mouvement des fluides, techniques de mesures). De plus, le mélange au sein de gouttes transportées par une phase continue a été étudié et les résultats locaux et globaux obtenus nous ont permis d'avoir une meilleure vision sur les phénomènes de mélange intervenant dans les premières milli-secondes et de dégager des corrélations permettant de prévoir a priori les temps caractéristiques en fonction des tailles des canaux et des gouttes et des débits des deux phases.

-
- ¹ F. Sarrazin, Microréacteurs pour l'acquisition de cinétiques réactionnelles, these INPT, 2006.
- ² <http://www.impulse-project.net/>
- ³ H. Song, R.F. Ismagilov Milliseconds kinetics on a microfluidic chip using nanoliters of reagents, J. Am. Chem. Soc. 2003, 125, 14613-14619.
- ⁴ H. Song, J.D. Tice, R.F. Ismagilov, A Microfluidic system for controlling reaction network in time, Angew. Chem. Int., Ed. 2003, 42, No. 7
- ⁵ H. Song, M.R. Bringer, J.D. Tice, C. J. Gerds, R.F. Ismagilov, Experimental test of scaling of mixing by chaotic advection in droplets moving through microfluidic channels, Applied Physics Letters, Volume 83, Number 22, 1st December 2003
- ⁶ J.D. Tice, H. Song, A.D. Lyon, R.F. Ismagilov, Formation of droplets and mixing in multiphase microfluidics at low values of the Reynolds and the capillary numbers, Langmuir 2003, 19, pp. 9127-9133.
- ⁷ C. Castelain, A. Mokrani, Y. Le Guer, H. Peerhossaini, Experimental study of chaotic advection regime in a twisted duct flow, Eur. J. Mech. B - Fluids 20 (2001), pp 205-232
- ⁸ Handique K. and Burns M.A. (2001). Mathematical modeling of drop mixing in a slit-type microchannel. J. Micromech. Microeng. ; 11 ; pp. 548-554.
- ⁹ Darren R. Link, Erwan Grasland-Mongrain, Agnes Duri, Flavie Sarrazin, Zhengdong Cheng, Galder Cristobal, Manuel Marquez, and David A. Weitz, Electric Control of Droplets in Microfluidic Devices, Angew Chem. Int., Ed. 45 2556-2560 (2006).
- ¹⁰ Brackbill JU, Kothe DB, Zemach C. A continuum method for modeling surface tension. J. Comput. Phys. 1992; 100, 335-354.
- ¹¹ Magnaudet J, Rivero M, Fabre J. Accelerated flows around a rigid sphere or a spherical bubble. Part I: Steady straining flow. J. Fluid Mech. 1995; 284, 97-135.
- ¹² Calmet I, Magnaudet J. Large eddy simulation of high-Schmidt-number mass transfer in a turbulent channel flow. Phys. Fluids. 1997; 9, 438-455.
- ¹³ Legendre D, Magnaudet J. The lift force on a spherical bubble in a viscous linear shear flow. J. Fluid Mech. 1998; 368, 81-126.
- ¹⁴ Meinhart CD, Wereley ST, Santiago JG. PIV measurements of a microchannel flow. Exp. Fluids. 1999; 27 (5), 414-419.
- ¹⁵ Meinhart CD, Wereley ST, Gray MHB. Volume illumination for two-dimensional particle image velocimetry. Meas. Sci. Technol. 2000; 11 (6), 809-814.
- ¹⁶ Olsen MG, Adrian RJ. Brownian motion and correlation in particle image velocimetry. Optics & laser technology. 2000; 32, 621-627.

Vers la démonstration et les nouvelles applications produits

Le constat fait dans l'équipe Procédés pour la Chimie Fine¹ est que l'innovation dans les procédés semble marquer le pas en regard de celle relative aux produits. Paradoxalement, des solutions technologiques alternatives aux procédés traditionnels émergent régulièrement, sans qu'elles ne trouvent nécessairement un débouché en production industrielle. L'un des freins à la mise en place effective de ces innovations est le manque de démonstrateurs et de relais pour opérer un véritable transfert vers les sites industriels.

C'est pour cette raison que les travaux de l'équipe s'orientent aussi vers la démonstration de la pertinence de l'innovation, sur la base de pilotes semi-industriels ou industriels. Pour être implantables sur site de production, en plus d'être parfaitement instrumentés et automatisés, ces appareils doivent être accompagnés de méthodologies efficaces pour les adapter à des cas pratiques (détermination des paramètres de modèles, optimisation de fonctionnement), mais aussi pour en évaluer les aspects HSE.

Nous avons vu que l'essentiel des études présentées dans ce manuscrit tournent autour des appareils, de leur compréhension et de leur modélisation. A partir des analyses réalisées, nous avons travaillé dans deux directions :

- l'amélioration des caractéristiques du réacteur avec pour objectif le relâchement des contraintes procédés par un travail sur la technologie (nouveaux internes, nouveau mode de pulsation, modification et détournement d'appareils existants) ;
- la mise en place d'outils d'optimisation permettant d'établir les scénarios et les conditions opératoires optimaux.

Pour atteindre l'objectif de la démonstration, des efforts importants doivent encore être accomplis sur les étapes amont et aval de la démarche générale. En amont, l'identification des modèles et des paramètres pertinents, ainsi que le dessin a priori de l'équipement. En aval, la mise en place de techniques de supervision efficaces permettant de détecter au plus tôt des dérives de fonctionnement.

La dernière partie de ce mémoire sera ainsi consacrée aux derniers développements en cours, ainsi qu'à la description des perspectives qui s'ouvrent après le travail accompli.

Vers la démonstration ...

Identification de modèles et de paramètres de modèles

Le travail de doctorat de Flavie Sarrazin, en collaboration avec le LOF-CNRS-RHODIA, s'inscrit directement dans cette démarche. Il est complété par les résultats obtenus à l'aide des informations thermiques dans le cadre d'un projet inter-régional Midi-Pyrénées/Aquitaine (###titre du projet### + ###ref###). La thèse de Nathalie Di Miceli (financée par le projet européen IMPULSE) apportera aussi sa contribution par l'étude de la caractérisation du transfert de matière à l'échelle micrométrique et en mettant en place des systèmes d'acquisition en ligne. L'idée est de dessiner et de mettre en place un système respectant les contraintes analytiques (Jean François Blanco, LGC), les contraintes technologiques de fabrication (Josiane Tasselli, Antoine Marty, LAAS) et les contraintes du procédé.

Plusieurs questionnements se dégagent d'ores et déjà des résultats de la littérature dans le domaine et de ceux obtenus au laboratoire :

Quelle sont la bonne échelle et le bon système pour acquérir les paramètres des modèles ? Est-ce que le même système peut permettre d'acquérir tout type de données ? Idéalement, chacun des phénomènes intervenant dans le procédé devrait pouvoir être étudié séparément, c'est-à-dire dans un appareil et dans des conditions opératoires où les autres phénomènes ne sont pas limitants.

Dessin optimal a priori de réacteur

A partir de la connaissance de la cinétique et de quelques éléments de thermodynamique, il est possible d'envisager une méthodologie basée sur le canevas suivant : (1) identification avec Optibatch des profils optimaux de températures et de coulée ; (2) calcul des contraintes d'échange de chaleur à partir du profil de chaleur dégagée par la réaction ; (3) calcul des contraintes de mélange et de transfert en fonction du profil de coulée des réactifs.

Contexte

Cette démarche a commencé à être mise en place sur l'exemple de la sulfonation de l'alkyl benzène linéaire dans le cadre de la thèse de Nathalie Di Miceli du projet IMPULSE en collaboration avec Procter & Gamble.

Dans cette étude, un mécanisme simplifié de la formation du sulfonate et des sous-produits et des paramètres cinétiques simplifiés ont été utilisés dans la mesure où très peu de données sont disponibles sur cette réaction^{2, 3, 4}. Ce schéma réactionnel peut alors être utilisé dans OPTIBATCH⁵.

Pour éviter toute prise en masse du milieu ou ébullition (température de fusion du produit principal vers 20°C), des contraintes hautes et basses de température ont été imposées. Le résultat de l'optimisation s'exprime par un profil de température qui permet de maximiser le taux de conversion en LAS (93,21%). Toutefois, l'opération

... optimal design et supervision

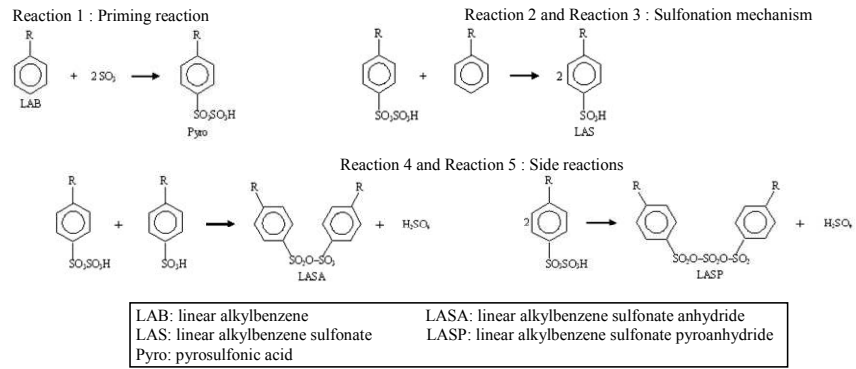
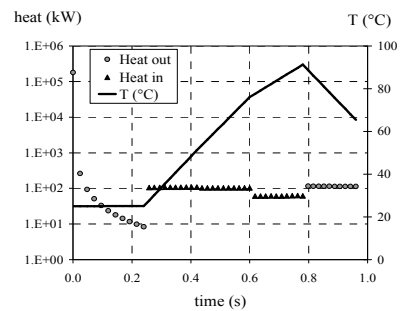
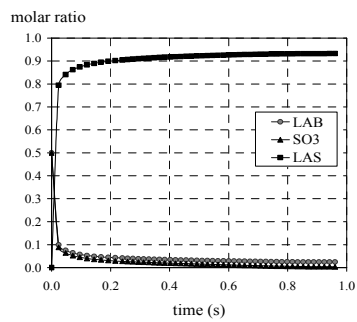
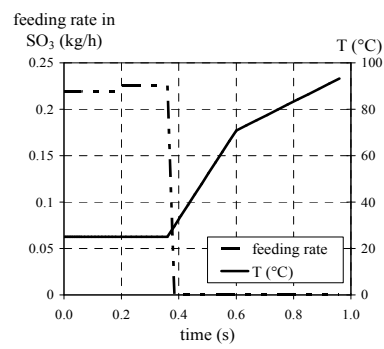
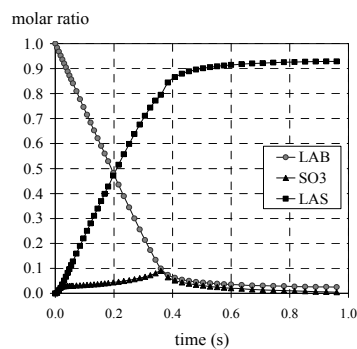


Schéma réactionnel simplifié pour la sulfonation du LAB



Résultats d'optimisation d'OPTIBATCH sans contraintes sur la chaleur



Résultats d'optimisation d'OPTIBATCH avec contraintes sur la chaleur

Vers la démonstration ...

proposée n'est pas réalisable car le dégagement de chaleur initiale est trop important ($2 \cdot 10^5$ kW / mole de LAS).

Dans un deuxième temps, le dégagement de chaleur a été contraint à une valeur haute correspondant à un coefficient d'échange de $2000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ qui correspond à des valeurs aisément accessibles en microcanaux. Le résultat de l'optimisation s'exprime par un profil de température et un profil de coulée du produit :

- une coulée constante en SO_3 durant 0,4 secondes pour respecter la contrainte de production de chaleur;
- suivi d'une augmentation progressive de la température jusqu'à la fin pour atteindre la conversion maximale (92,91%).

C'est à partir de cette base de renseignements que nous avons commencé la deuxième étape de la méthode.

La sulfonation est simulée dans un réacteur continu micro-structuré. Nous utilisons le simulateur développé pour le réacteur échangeur, adapté à des microstructures. La réaction se passe dans un seul micro-canal. Le LAB est introduit à l'entrée principale, alors que le SO_3 est injecté en différents point du canal principal. L'objectif est de voir quel est l'impact de la discrétisation de la coulée en de multiples injections et de comparer plusieurs stratégies entre elles.

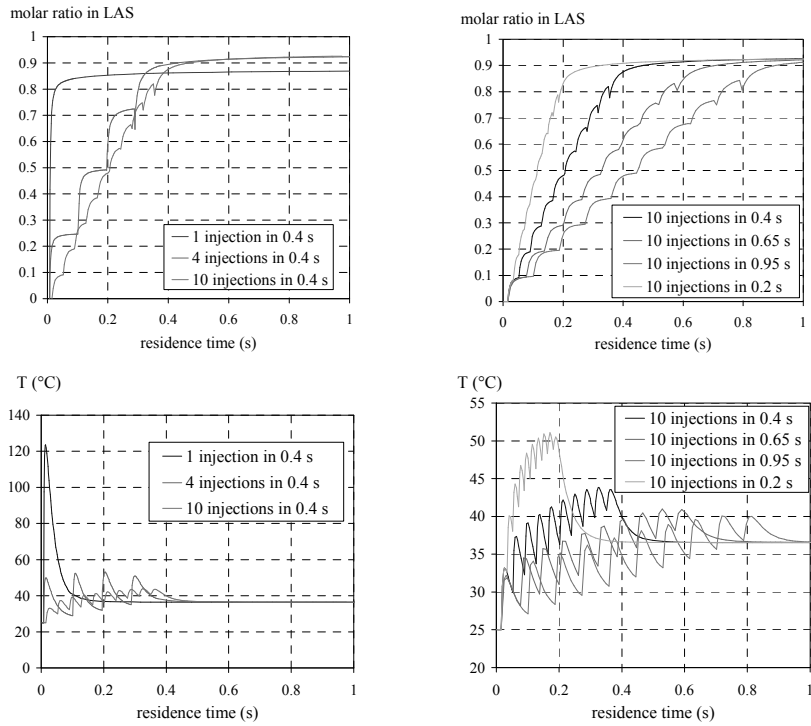
Pour approcher les résultats obtenus par OPTIBATCH, le débit total de SO_3 injecté est dans un ratio équimolaire avec le LAB. De plus, la même quantité est introduite à chaque injection pour se rapprocher de la coulée constante.

Les simulations montrent que plus il y a de points d'injections, durant la même période, plus le rendement en LAS est important. Cela est vrai car la température n'augmente pas de manière trop importante entre deux injections et que les réactions secondaires n'ont donc pas le temps de se développer. De plus, le temps optimal d'injection est bien 0,4 secondes, comme dans les résultats d'optimisation en batch.

Conclusion

L'étude présentée montre qu'un bon rendement en LAS peut être obtenu avec 10 points d'injection en SO_3 sur 0,4 secondes. Le réacteur obtenu est un ensemble de micro-canaux de $110 \mu\text{m}$ de large, $320 \mu\text{m}$ de haut et 33 mm de longueur. A l'aide de 1000 de ces canaux, un débit nominal de $3 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ pourrait être obtenu. Les caractéristiques utilisées pour en décrire le comportement sont tout à fait accessibles : $\text{Nu} = 2,181$ (avec un coefficient de transfert côté utilité de $1930 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ et de $1710 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ côté procédé.

... optimal design et supervision



Résultats de simulations dans le réacteur continu (fractions molaires en LAS et températures) pour 1, 4 ou 10 injections durant 0,4 s (courbes de gauche) et pour 10 injections durant 0,2, 0,4, 0,66 et 0,9 (courbes de droites)

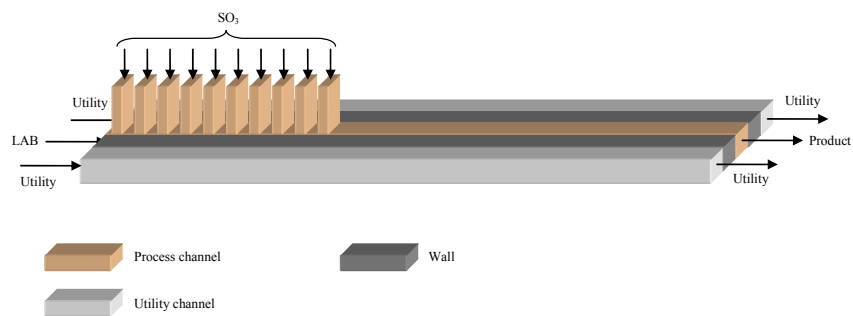


Schéma simplifié du réacteur continu

Vers la démonstration ...

Supervision et diagnostic

Un travail a été réalisé en collaboration avec le Professeur Marie-Véronique Le Lann (CNRS-LAAS) sur le pilote construit autour du réacteur-échangeur en vue de développer un outil de détection en-ligne de fautes et de diagnostic de dysfonctionnement. Pour cela, on utilise un logiciel 'SALSA' basé sur l'utilisation d'une technique de classification de données multidimensionnelles par apprentissage et reconnaissance de forme 'LAMDA' (Learning Algorithm for Multivariable Data Analysis) et une méthode de mesure de la quantité de l'information : l'Entropie.

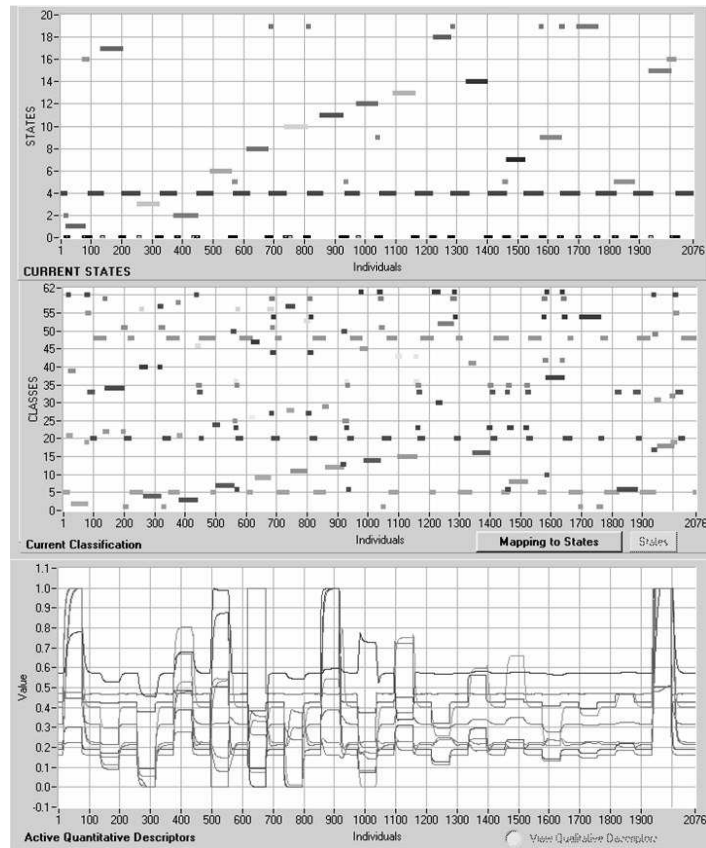
Cette méthodologie a été appliquée au réacteur-échangeur dans le cas de la mise en œuvre de la réaction d'oxydation du thiosulfate par l'eau oxygénée. Le modèle de simulation a été utilisé pour générer des données correspondant à différentes situations opératoires avec ou sans dysfonctionnement dans le cas de perturbations sur les grandeurs principales : températures et débits des réactifs et du fluide de refroidissement ainsi que sur les compositions des réactifs.

Une première étape a consisté à identifier les capteurs les plus significatifs parmi ceux implantés sur le pilote et concernant des grandeurs facilement mesurables (température, débit, pression). Par la suite, différentes classes ont été mises en évidence correspondant à un fonctionnement normal ou à une situation avec dysfonctionnement. Il s'agit dans cette étape de faire rentrer dans la classification l'expérience de spécialistes de l'appareil ou de l'opération afin de regrouper les états détectés dans des classes.

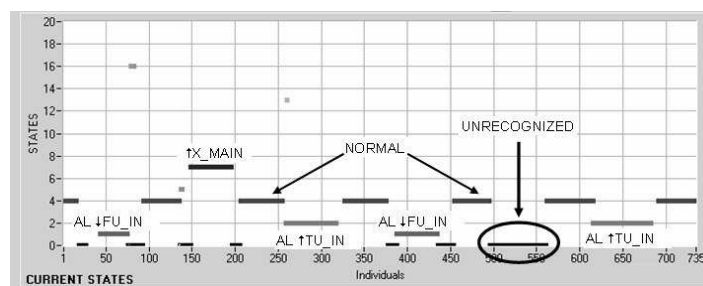
L'un des intérêts majeur de cette technique est la réduction de l'information immédiate sur laquelle les opérateurs des unités de production ont à porter leur attention. Le regroupement des descripteurs sous forme de classes et d'états de fonctionnement permet un affichage plus ergonomique de l'information. Bien sûr, l'information primaire (recopie des capteurs) est toujours accessible et doit rester la référence de base pour le suivi. Par ailleurs, cet outil permet aussi de détecter très tôt les dérives significatives dans des systèmes complexes⁶. Enfin, il a été utilisé avec succès pour la détermination des capteurs optimaux sur des installations complètes comprenant des étapes de réaction et de séparation⁷.

L'objectif est maintenant d'appliquer cette reconnaissance en-ligne pour détecter les phases pour lesquelles le fonctionnement du procédé s'éloigne du fonctionnement normal et entre dans une phase présentant une situation dangereuse.

... optimal design et supervision



mise en œuvre de la réaction d'oxydation dans le réacteur-échangeur : (De bas en haut) valeurs des descripteurs, identification des classes, regroupement en état de fonctionnement.



Application à la reconnaissance des états de fonctionnement sur une séquence réelle.
L'outil permet de détecter lorsque le système présente des dysfonctionnements

Vers la démonstration ...

¹ C. Gourdon, M. Cabassud, P. Cognet, L. Prat, Exemples de technologies intensifiées continues, Chem & Industries, Paris, 13-15 Septembre 2005.

² D. W. Roberts, Optimisation of the Linear Alkyl Benzene Sulfonation Process for Surfactant Manufacture, Organic Process Research & Development, 7, 172-184, 2003.

³ A. A. Frost, R. G. Pearson, Kinetics and Mechanism, John Wiley & Sons, New York, 1953.

⁴ N. C. Foster, Sulfonation and Sulfation Processes, The Chemithon Corporation, 1997.

⁵ Optibatch, Software for the optimization of operating conditions in batch or semi-batch reactor, License INPT, 1998.

⁶ Kempowsky, T., Subias, A., Aguilar-Martin, J., 2004: Supervision of complex processes: strategy for fault detection and diagnosis. MCPL'04, Third Conference on Management and Control of Production and Logistics, Santiago de Chile, Chile

⁷ Thèse A. Orantes

La génération contrôlée de solides

Le dernier point que j'évoquerai sera celui des nouvelles applications produits. En effet, en même temps que l'innovation technologique se développe pour répondre à des problématiques anciennes, de nouvelles voies chimiques et de nouveaux produits deviennent envisageables et réalisables. Au premier plan, les systèmes diphasiques liquide-liquide dans des systèmes contraints (gouttes dans des micro-canaux) et parfaitement mono-dispersés laissent envisager de nombreux développements en génération contrôlée de solides.

Génération de particules de polymères

Contexte

Si ces dernières années, les nouvelles technologies développées dans des domaines tels que l'électronique, les télécommunications ou le médical, ont connu un essor important, c'est en partie grâce à l'émergence de nouveaux matériaux polymères dits de fonction. Ces matériaux confèrent en effet au dispositif dont ils font partie la fonctionnalité requise.

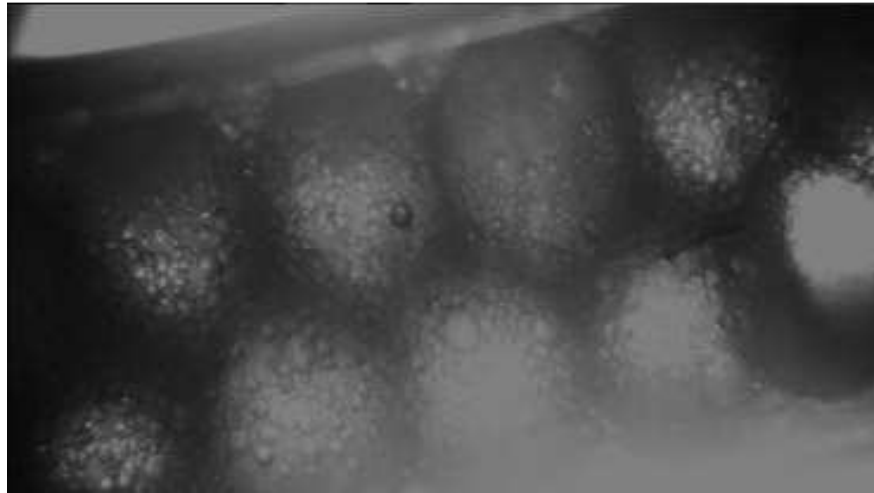
Toutefois, l'obtention d'une fonction donnée (semi-conducteur ou biocompatibilité par exemple) requiert en général des matériaux nano/micro structurés. Il est donc très important de bien maîtriser la structuration du matériau polymère final pour en optimiser sa fonction.

Ainsi dans la problématique des encres électrophorétiques pour papier digital, il s'agit de synthétiser des particules de polymères bien calibrées, chargées en pigments ou colorants et portant des charges de surface afin de pouvoir migrer sous l'action d'un champ électrique. Or la dispersion des pigments et le contrôle de la taille des particules sont toujours difficiles avec les méthodes classiques de laboratoire et ne sont, pour l'heure actuelle, pas satisfaisantes.

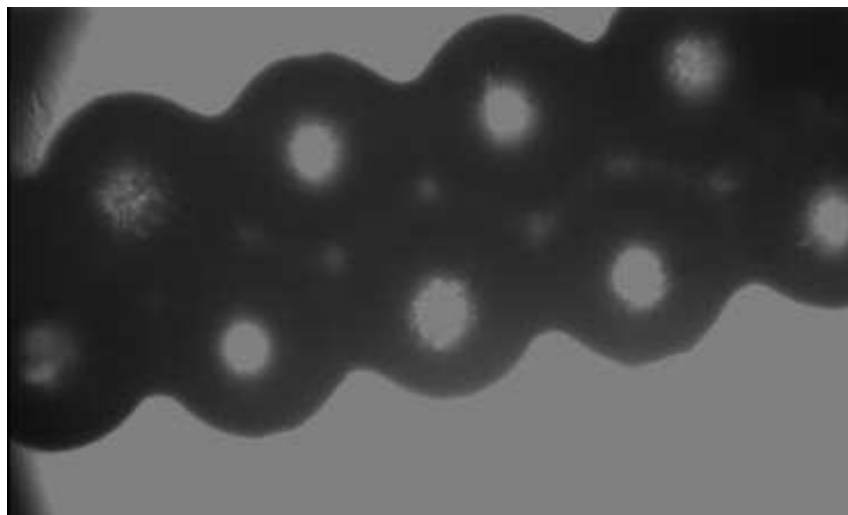
Description

Le projet présenté a été accepté par l'ANR en 2005 (démarrage février 2006) et est issu d'une collaboration avec le Laboratoire d'Ingénierie des Polymères pour les Hautes Technologies (LIPHT – ECPM / ULP – CNRS). Il vise à combiner une approche d'ingénierie macromoléculaire avec les techniques d'émulsification microfluidique pour synthétiser des microparticules de polymères ayant des structures tout à fait nouvelles. Ainsi envisage-t-on la synthèse de collier de perles de polymère et la formation de particules multicouches de structure oignon à gradient de fonctionnalité. Outre l'intérêt scientifique que peut présenter la rhéologie des colliers de perle de polymères et l'intérêt technologique à faire coalescer des

Vers la démonstration ...



Particules de polymères dans le tube, avant qu'elles ne soient liées



Premier collier de particules sortant du tube.
Les liens cassent sous un faible cisaillement

... les nouvelles applications produits

microgouttes pour obtenir une structure oignon, l'obtention de telles microparticules ouvrirait la porte à de nouvelles applications dans les domaines de l'électronique plastique ou le biomédical.

L'idée maîtresse de ce projet est d'utiliser les potentialités des systèmes microfluidiques quant à la génération de microgouttes monodisperses, leur manipulation individuelle et enfin leur coalescence et scission contrôlées pour synthétiser des particules de polymères microstructurées. Ainsi envisage-t-on de démontrer la très grande diversité de particules microstructurées qu'il est possible d'obtenir au travers de 2 exemples très différents 1) des colliers de perles de polymères, 2) des particules multicouches de structure oignon à gradient de fonctionnalité. La synthèse de telles particules ouvrirait la porte à de nouvelles applications dans les hautes technologies (électronique plastique, biomatériaux) telles qu'une nouvelle génération de capteurs piezo-électriques, d'encre électrophorétiques, de revêtements à effet miroir.

Génération de cristaux

Un autre projet a été déposé auprès de l'ANR en 2006 et vient de démarrer. Il concerne la génération de solide et serait une collaboration entre les départements RMS et GIMD (Béatrice Biscans, Sébastien Teychene) du LGC, ainsi qu'avec Stéphane Veeler (Centre de Recherche en Matière Condensée et Nanosciences – CRM-CNRS).

Ce projet s'intègre dans le pôle de compétitivité Bio-Cancer-Santé. L'enjeu majeur est de développer des anticancéreux sous forme de particules structurées aux propriétés spécifiques et contrôlées. Les problèmes majeurs freinant le développement de ces produits sont liés à la stabilisation, au transport et à la caractérisation de ces particules, problèmes fortement liés aux échelles de taille. Les méthodes de cristallisation dans une goutte offrent des potentialités de contrôle intéressantes à la fois sur le plan des propriétés d'usage mais également d'un point de vue de la sécurité et de l'environnement. Ces techniques ont fait l'objet de nombreux travaux ces dernières années mais sont restées purement empiriques et n'ont pas conduit à la conception d'un procédé. Il manque donc des études locales quantitatives sur l'hydrodynamique (qui conditionne les transferts à l'échelle de la goutte), la thermodynamique (évolution des propriétés interfaciales au cours du procédé et diagrammes de phase...), et la cinétique (nucléation et croissance des cristaux en milieu confiné, stabilité des miniémulsions). L'objectif de ce projet est de comprendre et de modéliser les mécanismes mis en jeu dans les différentes étapes du procédé d'élaboration de cristaux dans des gouttes, en intégrant des spécialistes du génie des procédés, de physique et des pharmaciens. Il devrait permettre la conception de technologies innovantes pour la mise en forme et la stabilisation de cristaux permettant de fabriquer des médicaments anticancéreux.

Conclusions et Perspectives...

Les études présentées dans ce tapuscrit ont toutes pour objet des opérations ou des appareils de la Chimie Fine. Le texte s'articule autour de l'intégration dans des appareils multifonctionnels ou multifonctions et de l'intensification des appareils ou des procédés.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'extrudeur bi-vis utilisé comme réacteur thermo-mécano-chimique ainsi qu'au réacteur discontinu couplé à une opération de séparation. Ces deux cas ont été l'occasion de développer des modèles de représentations intégrant au mieux la connaissance sur les phénomènes qui y interviennent. De plus, des simulateurs dynamiques ont été proposés et validés expérimentalement. Enfin, une procédure d'optimisation globale a été mise en place afin d'en définir au mieux les paramètres opératoires continus ou discrets.

Dans un second temps, nous avons travaillé sur les colonnes pulsées solide-liquide, sur la mise en place d'un réacteur-échangeur et sur celle de systèmes microstructurés. Les études sur les colonnes sont un exemple intéressant d'analyse d'un système conduisant à l'identification des limitations de leur utilisation. La modification de la technologie et des conditions opératoires a permis de réduire significativement les contraintes de fonctionnement de ces appareils et donc d'en ouvrir le domaine d'utilisation. De plus, nous avons montré comment, en augmentant le nombre de degrés de liberté de ces systèmes, il était possible d'agir sur les performances (maîtrise des temps de séjour du solide, réduction de la dispersion granulométrique).

Le projet sur le réacteur-échangeur est un exemple de détournement d'un appareil classique. Dans ce cas, ce sont les performances d'échange de chaleur qui sont utilisées au service de la réaction. Comme dans la première partie, un schéma d'étude passant par l'établissement et la validation d'un simulateur dynamique ainsi que par la mise en place d'une procédure d'optimisation a été suivi.

Enfin, nous avons commencé un travail sur les systèmes microstructurés. En plus de l'axe sur la recherche de la meilleure échelle pour un objectif procédé donné, les outils développés sont aussi abordés sous l'angle de la détermination à l'échelle paillasse des paramètres de modèles (cinétiques chimiques, thermiques ou de transfert de matière, détermination d'équilibres thermodynamiques).

Ces travaux ne sont qu'une partie des projets réalisés autour de ces thématiques dans le Laboratoire de Génie Chimique. Citons par exemple les travaux de l'équipe de M. Prevost et M. Meyer sur la simulation et la mise en place expérimentale de distillations réactives ainsi que sur le développement de méthodologies permettant de valider le choix a priori de ces techniques et de guider les conditions opératoires ; les travaux de l'équipe de H. Delmas et A.M. Wilhelm sur les contacteurs gaz-liquide ou gaz-liquide-solide ; les travaux de l'équipe de X. Joulia sur les réacteurs échangeurs et la simulation de schéma de procédés intensifiés.

De plus de nombreuses collaborations ont été poursuivies ou sont nées lors de ces études. Citons le LCA, le LAAS, le Greth-CEA, le LTN, le LSGC...

Conclusions et Perspectives...

Enfin, ces travaux s'inscrivent régulièrement et volontairement dans des projets industriels. Le travail en contact étroit avec le monde industriel présente l'inconvénient récurrent d'une opposition des constantes de temps caractéristiques et des objectifs à courts ou moyens termes. Toutefois, c'est dans les problématiques industrielles que peut se puiser une part importante des efforts à faire en innovation, en développement de méthodes et en recherche plus fondamentale. C'est aussi la confrontation avec une vision différente et, parfois, avec un langage différent du notre qui nous apprend comment transcrire et adapter nos résultats.

L'intensification des systèmes, c'est-à-dire l'intensification des appareils, des procédés, mais aussi l'intensification des systèmes d'acquisition de l'information, entraîne très souvent une complexité accrue. En effet, les appareils ont tendance à devenir plus complexes et à faire appel à des technologies de fabrication, mais aussi de mise en œuvre plus sophistiquées. D'autre part, le niveau de représentation nécessaire à la compréhension, à l'analyse et donc à la maîtrise des phénomènes devient lui aussi plus élevé. La diminution - voire la suppression - des solvants, la réduction des tailles caractéristiques, des volumes opérationnels entraîne forcément une diminution des temps caractéristiques des phénomènes. Pour maîtriser cette accélération, il faut, d'une part, développer des systèmes de régulation et de contrôle adaptés et, d'autre part, plus que jamais, assoir tout le développement sur une intégration solide des connaissances multidisciplinaires.

Parmi les objectifs à moyens ou longs termes, ceux qui me tiennent le plus à cœur concernent l'étude et la mise en place de procédés complets microstructurés. C'est-à-dire des enchaînements d'opérations de mélange, réactions et séparation. Cette mise en place peut se faire en intégrant les opérations dans des appareils dédiés. Il s'agit alors de poursuivre le travail réalisé sur le réacteur-échangeur et de l'étendre à l'utilisation d'appareils destinés à la séparation pour favoriser la réaction. Les extracteurs centrifuges liquide-liquide pourraient en être un exemple probant. Une autre voie consiste au contraire à découpler au maximum les opérations en utilisant des microstructures. Par exemple, sur une réaction gaz-liquide exothermique, l'alternance de zones dédiées à la réaction, à la séparation et au refroidissement des phases, permettrait de suivre au mieux un trajet optimal déterminé uniquement sur la base de la réaction chimique.

La maîtrise des opérations de génération et de manipulation des solides en microstructures me paraît aussi particulièrement prometteuse. En effet, pour les industries de la Chimie Fine il s'agit bien souvent de la dernière opération sur le produit et elle revêt donc une importance capitale.

A plus court terme, je pense que la réflexion et les outils que nous développons sur l'acquisition de l'information d'une part et les connaissances acquises sur les microcanaux d'autre part, nous permettent d'envisager la mise en place effective d'un système démonstratif. Il s'agit de dessiner un appareil fonctionnant en continu

Conclusions et Perspectives...

mais avec de très faibles quantités permettant l'identification de paramètres cinétiques. Pour être pertinent, « l'objet » développé devra répondre à l'ensemble des contraintes rencontrées en situation d'enseignement (toxicité des produits, robustesse et simplicité de comportement, facilité de mise en œuvre et coût faible).

En effet, quel que soit l'angle d'approche, au-delà de la recherche et du développement de méthodologies et de technologies sur les appareils multifonctionnels, intensifiés et continus, le principal obstacle à leur intégration dans l'industrie de la Chimie Fine ou de Spécialité est souvent humain :

Dans beaucoup de ces industries, le passage au continu et peut-être encore plus, le passage à des appareils intensifiés et multifonctionnels peut être considéré comme un bouleversement. Bouleversement en production pour les ingénieurs et les opérateurs, mais aussi bouleversement en amont lors des étapes de mise au point et de développement puisqu'il est nécessaire que le continu fasse aussi son apparition sur la paillasse du chimiste.

Ainsi, il faut dès à présent former des opérateurs et des ingénieurs à ces nouvelles technologies. Non seulement la position d'enseignants-chercheurs le permet, mais elle puise certainement dans ce rôle tout son sens.

**PRODUCTION SCIENTIFIQUE ASSOCIEE
A LA PREMIERE PARTIE**

Appareils multifonctionnels et stratégie de mise en œuvre

Publications dans des journaux internationaux

- L. Prat, P. Guiraud, L. Rigal, C. Gourdon, Two phase residence time distribution in a modified twin-screw extruder, *Chemical Engineering and Processing*, 38 (1), 73-83, 1999.
- L. Prat, P. Guiraud, L. Rigal, C. Gourdon, A one dimensional model for the prediction of extraction yields in a two phase modified twin-screw extruder, *Chemical Engineering and Processing*, 41, 743-751, 2002.
- L. Prat, S. N'diaye, L. Rigal, C. Gourdon, Solid-liquid transport in a modified corotating twin screw extruder –Dynamic simulator and experimental validations, *Chemical Engineering and Processing*, 43 (7), 881-886, 2004.
- S. Elgue, J.M. Le Lann, M. Cabassud, L. Prat, J. Cezerac, Influence of the optimisation approach on the determination of operating conditions on batch global syntheses, *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, 17 (1), 43-53, 2003.
- S. Elgue, L. Prat, P. Cognet, M. Cabassud, J.M. Le Lann, J. Cezerac, Influence of solvent choice on the optimisation of a reaction-separation operation: application to a Beckmann rearrangement reaction, *Separation and Purification Technology*, 34 (1-3), 273-281, 2004.
- S. Elgue, L. Prat, M. Cabassud, J.M. Le Lann, J. Cezerac, Dynamic models for startup operations of batch distillation columns with experimental validation, *Computers and Chemical Engineering*, 28 (12), 2735-2747, 2004.
- S. Elgue, L. Prat, M. Cabassud, J. Cezerac, Optimisation of solvent replacement procedures according to economic and environmental criteria, *Chemical Engineering Journal*, 117-2, p169-177, 2006.

Publications dans des journaux nationaux

- S. N'diaye, L. Prat, L. Rigal, Etude de la distribution des temps de séjour (DTS) dans un réacteur extrudeur bi-vis utilisé comme extracteur liquide/solide : Cas de l'extraction des hémicelluloses de peuplier, *J. Soc. Ouest-Afr. Chim.*, 10(19), 25-47, 2005.

Brevets

- P. Morard, C. Gourdon, L. Rigal, L. Prat, J. Silvestre, Brevet France, Procédé de préparation d'une composition humique artificielle et applications, INPT, N° 0509300, septembre 2005.

Rapports sur contrats industriels

- Contrat Nestlé – Etude de faisabilité d'un nouveau procédé en extrudeur bi-vis – Contrat INPT, 1998.
- Contrat ANVAR n° A0104046M/AT Mise en place et étude des paramètres opératoires d'un nouveau procédé en extrudeur bi-vis – Contrat CRITT Génie des Procédés et Techniques Environnementales, 2002.
- Contrat ANVAR n° A0104046M/AT "Fabrication de nouveaux produits de type "substances humiques" et validation du procédé de production associé - PROJET "HUMICPLUS" - P. MORARD, C. GOURDON, L. PRAT, C. HAUNOLD - Mars 2004.

Publications dans des actes de congrès avec comité de lecture sur texte final

- L. Prat, P. Guiraud, C. Gourdon, S. N'diaye, L. Rigal, Transport d'un milieu complexe polyphasique matériau végétal/solvant en extrudeur bi-vis, 6eme Congrès Français de Génie des Procédés, 24-26 septembre 1997 à Paris, Récents Progrès en Génie des Procédés, Vol.11, 53, 1997.
- L. Prat, P. Guiraud, L. Rigal, C. Gourdon, Solid/liquid reactive extraction with raw plant substrate, Recents Progres en Génie des Procédés (2nd European Congress of Chemical Engineering), 13(66), 357-364, 1999.
- G. Angelov, L. Prat, P. Guiraud, C. Gourdon, Volume Changes of Vegetal Particles in Contact with a Solvent, 4th European Congress of Chemical Engineering - ECCE 4, Granada, Spain, 21-25 Sept. 2003.
- S. Elgue, M. Cabassud, L. Prat, J.M. Le Lann, G. Casamatta, J. Cezerac, Optimisation of global pharmaceutical syntheses integrating environmental aspects, Computer-Aided Chemical Engineering, 9(European Symposium of Computer Aided Process Engineering-11), 2001.
- S. Elgue, M. Cabassud, L. Prat, J.M. Le Lann, G. Casamatta, J. Cezerac, Optimisation of global pharmaceutical syntheses integrating environmental aspects - model and experiments, Chemical Reaction Engineering VIII - Chemical Reactor Engineering 2001-Novel Reactor Engineering for the new millenium - Barga, Italy, June 24-29, 2001.
- S. Elgue, L. Prat, M. Cabassud, J.M. Lelann, J. Cezerac, Optimisation of a methyl acetate production process by reactive batch distillation, European Symposium of Computer Aided Process Engineering - ESCAPE12, The Hague, The Netherlands, 26-29 may 2002.
- S. Elgue, L. Prat, P. Cognet, M. Cabassud, J.M. Lelann, J. Cezerac, Influence of solvent choice on the optimisation of a reaction-separation operation: application to a Beckmann rearrangement reaction, ISCRE, august 2002.
- S. Elgue, M. Cabassud, L. Prat, J.M. Le Lann, J. Cezerac, A global approach for the optimization of batch reaction-separation process, Computer-Aided Chemical Engineering, 14(European Symposium of Computer Aided Process Engineering--13), 641-646, 2003.
- A. Marchetti, B. Srinivasan, D. Bonvin, S. Elgue, L. Prat, M. Cabassud, Measurement-based Run-to-run Optimization of a Batch Reaction-distillation system, ESCAPE 15, Barcelona, Spain, May 2005.

Communications avec actes et comité de lecture sur résumé

- L. Prat, P. Guiraud, L. Rigal, C. Gourdon, Etude générale d'un procédé d'extraction solide-liquide en extrudeur bi-vis pour la mise en place d'instrumentation, la modélisation et le contrôle, Colloque Extraction par solvant pour la valorisation des matières premières végétales, Toulouse, France, 27-28 avril 2000.
- D. Kantcheva, P. Guiraud, G. Angelov, L. Prat, Volume changes of solvent-submerged vegetal particles due to osmotic pressure, 9th international summer school of chemical engineering, Proceedings, Sozopol, Bulgaria, 18-24 sept. 2001.
- L. Prat, C. Gourdon, J. Morchain, L. Rigal, Transport d'un mélange polyphasique vegetal-solvant dans un extrudeur bivis. Simulateur Dynamique et validation experimentale, SIMO 2002, 24-25 oct, Toulouse, France, 2002.
- S. Elgue, L. Prat, P. Cognet, M. Cabassud, J.M. Le Lann, J. Cezerac, Influence du choix du Solvant sur l'optimisation d'une opération de réaction-séparation : application à une réaction de Beckmann, SIMO 2002, 24-25 oct, Toulouse, France, 2002.
- A. Marchetti, B. Srivanasan, D. Bonvin, S. Elgue, L. Prat, M. Cabassud, Optimisation de batch en batch basée sur les mesures – Application à un système de réaction-séparation, 10ème Congrès de la Société Française de Génie des Procédés, Toulouse, 20-22 Septembre 2005.

**PRODUCTION SCIENTIFIQUE ASSOCIEE
A LA DEUXIEME PARTIE**

Intensification et développement rapide des procédés

Publications dans des journaux internationaux

- R. Wongkittipong, L. Prat, S. Damronglerd, C. Gourdon, Solid-liquid extraction of andrographolide from plants –experimental study, kinetic reaction and model, *Separation and Purification Technology*, 40 (2), 147-154, 2004.
- L. Brunet, L. Prat, R. Wongkittipong, C. Gourdon, G. Casamatta, S. Damronglerd, A new pulsation policy in disc and doughnut pulsed column - Application to the solid-liquid extraction of Andrographolide from plants, *Chemical Engineering and Technology*, 28 (1), 110-118, 2005.
- L. Prat, R. Wongkittipong, G. Angelov, C. Gourdon, S. Damronglerd, Batch to continuous fast transposition. Application to the extraction of andrographolide from plants, *Chemical Engineering and Technology*, 29 (3), 401-407, 2006.
- L. Brunet, L. Prat, G. Casamatta, P. Carvin, An innovative pulsed column applied to solid-liquid contacting: the BPC column, *Chemical Engineering and Technology*, 29 (6), 729-735, 2006.
- L. Prat, A. Devatine, P. Cagnet, M. Cabassud, C. Gourdon, S. Elgue, F. Chopard, Performance evaluation of a novel concept “open plate reactor” applied to highly exothermic reactions, *Chemical Engineering and Technology*, 28 (9), p1028-1034, 2005.
- S. Elgue, L. Prat, M. Cabassud, C. Gourdon, F. Chopard, Dynamic optimisation of a novel intensified reactor, soumis à *Computers and Chemical Engineering*.
- S. Elgue, A. Devatine, L. Prat, P. Cagnet, M. Cabassud, C. Gourdon, F. Chopard, Intensification of methyl acetate production in a novel concept of continuous reactor, soumis à *Chemical Engineering and Processing*.
- L. Prat, F. Sarrazin, J. Tasseli, A. Marty, Increasing and decreasing droplets velocity in micro channels, *Microfluidics and Nanofluidics*, 2 (3), 271-274, 2006.
- F. Sarrazin, L. Prat, G. Casamatta, M. Joanicot, C. Gourdon, G. Cristobal, Mise en œuvre de micro-réacteurs à l'échelle de micro-gouttes : caractérisation du mélange, *La Houille Blanche*, 3, 2006.
- Flavie Sarrazin, Thomas Bonometti, Karine Loubière, Laurent Prat, Christophe Gourdon, Jacques Magnaudet, Hydrodynamics and mixing inside droplets moving in rectangular micro-channels: experimental and numerical study, acceptée dans *AICHE*.
- F. Sarrazin, L. Prat, N. Di Miceli, G. Cristobal, D. Link, Mixing characterization inside micro-droplets engineered on a microcoalescer, soumis à *Chemical Engineering Science*.

Brevets

- L. Brunet, L. Prat, G. Casamatta, L. Pollini, F. Dunglas, P. Carvin, Colonne pulsée pour système Solide/Liquide, RHODIA CHIMIE - CNRS, Brevet France (n° 04 10439, octobre 2004), Brevet Taïwan (octobre 2005), Brevet international (PCT/FR2005/02414, septembre 2005).
- M. Cabassud, P. Cagnet, L. Prat, C. Gourdon, S. Elgue, F. Chopard, Brevet France, optimisation d'une réaction chimique dans un réacteur ouvert du type à plaques, ALFA LAVAL VICARB, n°0500424, janvier 2005.

Rapports sur contrats industriels ou transferts de technologies

Contrat Alfa-Laval - Montage et tests d'un réacteur de type "Echangeur à plaques" pour la conduite du réacteur et la mise en œuvre de réactions chimiques industrielles – Contrat INPT-LGC, Octobre 2002.

Contrat Alfa-Laval - Montage et tests d'un réacteur de type "Echangeur à plaques" pour la conduite du réacteur et la mise en œuvre de réactions chimiques industrielles – Contrat INPT-LGC-AlfaLaval, avril 2003.

Contrat Alfa-Laval - Montage et tests d'un réacteur de type "Echangeur à plaques" pour la conduite du réacteur et la mise en œuvre de réactions chimiques industrielles – Contrat INPT-LGC-AlfaLaval, Octobre 2003.

Contrat Alfa-Laval - Acetic Acid esterification by methanol - Contrat INPT-LGC-AlfaLaval, Mars 2004.

Publications dans des actes de congrès avec comité de lecture sur texte final

L. Brunet, L. Prat, G. Casamatta, P. Carvin, Conception et modélisation d'un nouveau type de colonne pulsée appliquée au contact solide-liquide, 9eme Congrès Français de Génie des Procédés - FJC, 9-11 septembre à Saint-Nazaire, France, 2003.

L. Brunet, L. Prat, G. Casamatta, P. Carvin, An innovative pulsed column applied to solid-liquid contacting, 7th World Congress of Chemical Engineering, Glasgow, 10-14 July 2005.

L. Brunet, L. Prat, G. Casamatta, P. Carvin, Conception of a new type of pulsed column applied to solid-liquid contacting : Design methodology based on experimental study, International Solvent Extraction Conference (ISEC05), Beijing, 19-23 September 2005.

L. Brunet, L. Prat, G. Casamatta, P. Carvin, Evaluation of a New Concept of Pulsed Column Applied to Solid-Liquid Contacting, 6th International Conference on Process Intensification for the Chemical Industry, Sustainable (Bio) Chemical Process Technology, Delft, The Netherlands, 27 - 29 September 2005.

A. Devatine, L. Prat, P. Cognet, M. Cabassud, C. Gourdon, F. Chopard, Process Intensification: Performances Evaluation of a New Concept " Open Plate Reactor ", 4th European Congress of Chemical Engineering - ECCE 4, Granada, Spain, 21-25 Sept., 2003.

S. Elgue, A. Devatine, L. Prat, P. Cognet, M. Cabassud, C. Gourdon, F. Chopard, Dynamic simulation of a novel intensified reactor, ESCAPE14, Lisbon, Portugal, May 16-19, 2004.

L. Prat, P. Cognet, M. Cabassud, C. Gourdon, S. Elgue, F. Chopard, Performance evaluation of a new concept "open plate reactor" in non conventional experimental domain, 6th International Conference on Process Intensification for the Chemical Industry, Sustainable (Bio) Chemical Process Technology, Delft, The Netherlands, 27 - 29 September 2005.

F. Sarrazin, L. Prat, G. Casamatta, C. Gourdon, M. Joanicot, Mixing Characterisation in Micro-Drops, 7th World Congress of Chemical Engineering, Glasgow, 10-14 July 2005.

F. Sarrazin, L. Prat, G. Casamatta, C. Gourdon, M. Joanicot, Mixing characterization and fast reactions in micro-drops, 6th International Conference on Process Intensification for the Chemical Industry, Sustainable (Bio) Chemical Process Technology, Delft, The Netherlands, 27 - 29 September 2005.

Communications avec actes et comité de lecture sur résumé

R. Wongkittipong, L. Prat, S. Damronglerd, C. Gourdon, Solid-liquid extraction of Andrographolide from plants, 9th international summer school of chemical engineering, Proceedings, Sozopol, Bulgaria, 18-24 sept. 2001.

R. Wongkittipong, L. Prat, S. Damronglerd, C. Gourdon, Solid-Liquid extraction of andrographolide from plants – experimental study and model, CHISA, august 2002.

R. Wongkittipong, L. Brunet, L. Prat, C. Gourdon, G. Casamatta, S. Damronglerd, A New Pulsation Policy in Pulsed Column Applied to Solid-Liquid Extraction, CHISA, august 2004.

L. Brunet, L. Prat, G. Casamatta, P. Carvin, Conception d'un nouveau type de colonne pulsée appliquée au contact solide/liquide, 10ème Congrès de la Société Française de Génie des Procédés, Toulouse, 20-22 Septembre 2005.

G. Tanguy, G. Paternotte, M. Vafaei, J.P. Leclerc, A. Devatine, L. Prat, P. Cognet, M. Cabassud, C. Gourdon, F. Chopard, T. Norren, Etude expérimentale des performances d'un nouveau type de réacteur à l'aide de réactions en phase liquide, 10ème Congrès de la Société Française de Génie des Procédés, Toulouse, 20-22 Septembre 2005.

F. Sarrazin, L. Prat, G. Casamatta, M. Joanicot, C. Gourdon, G. Cristobal, Mise en œuvre de micro-racteurs à l'échelle de micro-gouttes : caractérisation du mélange, 2eme congrès français de microfluidique, Toulouse, France, 14-16 décembre 2004.

F. Sarrazin, L. Prat, G. Casamatta, C. Gourdon, M. Joanicot, Mélange et réaction en microgouttes, 10ème Congrès de la Société Française de Génie des Procédés, Toulouse, 20-22 Septembre 2005.

Communications sans actes

C. Gourdon, M. Cabassud, P. Cognet, L. Prat, Exemples de technologies intensifiées continues, Chem & Industries, Paris, 13-15 Septembre 2005.

F. Sarrazin, L. Prat, Couplage microscopie-caméra rapide appliqué à la caractérisation du mélange de gouttes après coalescence dans un microréacteur, 6eme journée thématique Fermat, 6 décembre, Toulouse, 2004.

**PRODUCTION SCIENTIFIQUE ASSOCIEE
A LA TROISIEME PARTIE**

Démonstration et nouvelles applications produits

Publications

A. Orantes, T. Kempowsky, M.-V. Le Lann1, L. Prat, S. Elgue, C. Gourdon, M. Cabassud, Selection of sensors by a new methodology coupling a classification technique and entropy criteria, soumis à Chem. Eng. Res. and Design.

Publications dans des actes de congrès avec comité de lecture sur texte final

M. Bouquey, C. Serra, L. Prat and G. Hadziioannou, Synthesis of polymer beads necklaces in a microfluidic device, In Proc. of 2006 AIChE Spring National Meeting, Orlando (USA), 22-27 April 2006.

F. Sarrazin, T. Bonomettia, K. Loubière, L. Prat, C. Gourdon, J. Magnaudet, Numerical Study and PIV validation of droplets hydrodynamics in micro-channels, microfluidique 2006.

A. Koenig, M. Bouquey, C. Brochon, L. Prat, C. Serra, G. Hadziioannou, Preparation of inorganic-organic hybrid particles in microreactors, IMRET 2006.

M. Bouquey, C. Serra, L. Prat and G. Hadziioannou, Microfluidic synthesis and assembly of reactive polymer beads to form new structured polymer materials, IMRET 2006.

N. Di Miceli, L. Prat, P. Cognet, C. Gourdon, Droplets manipulation in micro-channels, IMRET 2006.

N. Di Miceli, L. Prat, P. Cognet, M. Cabassud, Optimization of operating conditions : application to linear alkylbenzene sulfonation, GPE 2006.