

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

UNIVERSITE MOHAMED KHIEDER – BISKRA
Faculté des Sciences et de la technologie
Département de Chimie Industrielle



Polycopie : Chimie verte et procédés propres

Préparer Par

Dr : Chebbi Rachid

MCA L'université de Mohammed Khieder -Biskra

r.chebbi@univ-biskra.dz

Année Universitaire 2024-2025

Module : Chimie Vert et Bio...

Semestre : 1 Unité d'enseignement :

UED1.1 Matière 1: Chimie Verte-Procédés Propres

VHS : 22h30 (Cours : 1h30) Crédits : 1 Coefficient :1

Chapitre 1

Chimie verte et procédé vert

* Les 12 Principes de la chimie verte

Chapitre 2

Outils pour le génie des procédés propres

* Méthodologie de conception de procédés durables : une approche multicritère.
Concept de développement durable en Génie des Procédés. Frontières du système.
Conception de procédés durables.

* Stratégies d'optimisation du procédé. Exemples d'études et types d'optimisation
résultants. Méthodes d'optimisation.

* Représentation et modélisation des procédés. Aspect informatique.

Chapitre 3

Technologies et méthodes innovantes pour l'intensification

- * Miniaturisation des procédés. Principes de l'intensification par miniaturisation. Mélangeurs, Contacteurs et échangeurs miniaturisés. Quelques exemples d'applications industrielles.
- * Les réacteurs multifonctionnels.
- * Les ultrasons en génie des procédés (génie sonochimique)
- * Les micro-ondes en génie des procédés
- * Intensification par la formulation.

Chapitre 4

Nouvelle génération des procédés

Les fluides supercritiques. Les liquides ioniques. L'eau comme solvant et réactions sans solvant.

Procédés électrochimiques pour un développement durable. Génie photo-catalytique.

Biocatalyse et Bioprocédés. Apports de la catalyse à une chimie durable.

Références bibliographiques :

Préface

L'intensification de l'énergie et l'industrie chimique résulte une augmentation prégnante des produits chimique pour la satisfaction des besoins de la société. Cette forte augmentation découle des sous-produits toxiques qui influes sur l'environnement. les scientifiques et les chercheurs de lutte contre la pollution, a trouver la solution de la d'élimination des polluant et produits toxiques, par l'introduction des nouveaux procédés qui réduisent impact sur l'environnement qui sont les procédés verts ou chimie verte.

Ce polycopié répond au programme officiel du ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique. Il est destiné aux étudiants de première année Master Génie Chimique à l'université de biskra, ayant des connaissances dans le domaine pollution et la lutte contre la pollution, spécialement pour les étudiants qui ont des connaissances en plus des techniques des procédés verts, qui sont reliées au domaine du génie des procédés,

Ce cours est pour but de développer des nouvelle méthodes et techniques pour des solutions industriels, et environnement. Ses solutions permettant une production propre utilisant le moins de matière et d'énergie, tout en tenant compte de protection de l'environnement.

Objectif du cours est de comprendre les concepts, les Technologies, et Nouvelle génération des procédés, en plus spécialement sur les procédés permettant de limiter les déchets, la toxicité des produits et la dangerosité des procédés de production.

Le cours chimie verte (procédé vert) consiste de quatre chapitres comme suit. Le premier chapitre Chimie verte et Les 12 Principes de la chimie verte, Chapitre deux les Outils pour le génie des procédés propres), troisième chapitre Technologies et méthodes innovantes pour l'intensification, et le dernier chapitre est les Nouveaux générations des procédés durables

Sommaire

Introduction Générale	7
Chapitre I	
Introduction	8
I-1 Chimie verte	8
1-1 Définition	8
3 - Les 12 principes fondateurs de la chimie verte	10
Chapitre II	
Développement durable en Génie des Procédés	14
2.1 Génies des procédés propres	14
1.a Méthodologie du concept de développement durable	14
1.b Conception de procédés durables et la stratégie d'optimisation du procédé.	16
1-Identification des besoins et choix	17
2- Conception préliminaire	17
3- Conception détaillée	17
4- Conception finale	17
****Frontières du système :	17
***Optimisation du procédé	
1.2 Stratégie d'optimisation d'un procédé durable	18
1.3 Méthodes d'optimisation des procédé durables	19
CHAPITRE III	
Technologies et méthodes innovantes pour l'intensification	21
3.1 Intensification des procédés	21
3.2. Les équipements pour l'intensification et minia-turisation des procédés	22
2.1- Mélangeurs, Contacteurs et échangeurs miniaturisés.	22
2.2-. Mélangeurs et réacteurs microstructures	22
2.4 Les ultrasons en génie des procédés (sonochimie)	23
2.5 Les micro-ondes en génie des procédés durable	25
3.3 Intensification par la formulation	25

Chapitre IV

Nouvelle génération des procédés durables	27
4.1 Fluides supercritiques	27
Applications En chimie du végétal et en pharmacie par extraction	
Application de l'eau comme solvant	
4.1. a. La conversion de la biomasse	30
4.1. b. La destruction des déchets	31
4.2 Les liquides ioniques	31
4.3. Procédés électrochimiques	32
4.4 Génie photocatalytique	33
4.5 Biocatalyse et Bioprocédés	34

References

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

اقرا باسم ربك الذي خلق (1) خلق الانسان من علق

(2) اقرا وربك الاكرم (3) الذي علم بالقلم

(4) علم الانسان ما لم يعلم (5)

صدق الله العظيم

Introduction Générale

L'environnement est constamment mis à mal par la pollution qui se traduit par la diffusion en masse de déchets ou polluants, qui provoquant des conséquences préjudiciables pour la nature. Cette pollution due à l'activité industrielle qui implique le rejet massif de produit nocif mais aussi l'utilisation de diverses sources d'énergies polluantes comme la combustion des fossiles fuels.

Ce type d'activité paraissent les fumées et les déchets issus des grandes usines qui par la suite vont polluer l'environnement. Différentes actions agissent d'une façon de la lutte contre la pollution de l'environnement. Pour ces effets ont effectuent des traitements et l'élimination des déchets pour éviter les effets néfastes. D'autre part les scientifiques de l'environnement pensant à des nouvelles méthodes ou des nouveaux procédés chimiques pour éviter la pollution de l'environnement, ces derniers groupés sous la catégorise chimie verte ou procédé vert.

La chimie verte (procédé vert), appelée aussi chimie durable ou chimie écologique, prévoit la mise en œuvre de principes pour réduire et éliminer l'usage ou la génération de substances néfastes pour l'environnement, par de nouveaux procédés chimiques et des voies de synthèses « propres »,

Chapitre I

Introduction

Le génie des procédés moderne "vert" concerne l'ensemble des sciences et technologies qui permettent les transformations (bio) physico-chimiques optimales des matières premières et des énergies en produits utiles aux consommateurs. Cependant, il se doit de répondre aux besoins des industries chimiques et annexes.

La satisfaction de la demande économique changeante et respect des contraintes sociales et environnementales des procédés industriels. Tous ces aspects requièrent une approche multi-échelle fortement mobilisée sur l'intensification des procédés et sur le génie du couple produits verts/procédés verts, l'objectif étant de produire beaucoup plus et mieux, en consommant beaucoup moins, et de façon plus durable.

I-1 Chimie verte

1-1. Définition

Chimie verte ou procédé vert c'est la conception de produits et de processus chimiques qui réduisent ou éliminent l'usage et la formation de substances toxiques.

La chimie verte travail sous trois axes :

- 1- Conçoit à toutes les étapes du cycle de vie de la chimie.
- 2- Cherche à concevoir la nature inhérente des produits chimiques et des processus afin de réduire leur risque.
- 3- Fonctionne comme un système cohérent (similaire) de principes ou de critères de conception.

<u>Chimie fondamentale</u>	<u>Chimie verte</u>
Analyse des circonstances	Analyse du système intrinsèque
Utilisation des produits Exposition	Conception (design) moléculaire
Manipulation	Capacité réduite à présenter du danger

Traitements, Protection	Sécurité du produit en cas d'accident
Recyclage	Possibilités de profits augmentées
Coût +Gestion des déchets produits pour réguler exposition	L'objectif est de ne pas créer le danger

En 1990, la publication du "Pollution Prevention Act" par l'administration Clinton aux Etats-Unis fut le déclencheur d'une réflexion dont l'aboutissement est le concept de "Green Chemistry".

Paul Anastas et John C. Warner ont développé les douze 12 principes schéma.1 qui furent édités en 1998 dans leur livre "Green Chemistry Theory and Practice Ref 01

L'objectif de ces 12 principes est de limiter les déchets lors des fabrications et de rechercher l'usage de procédés moins polluants [1].

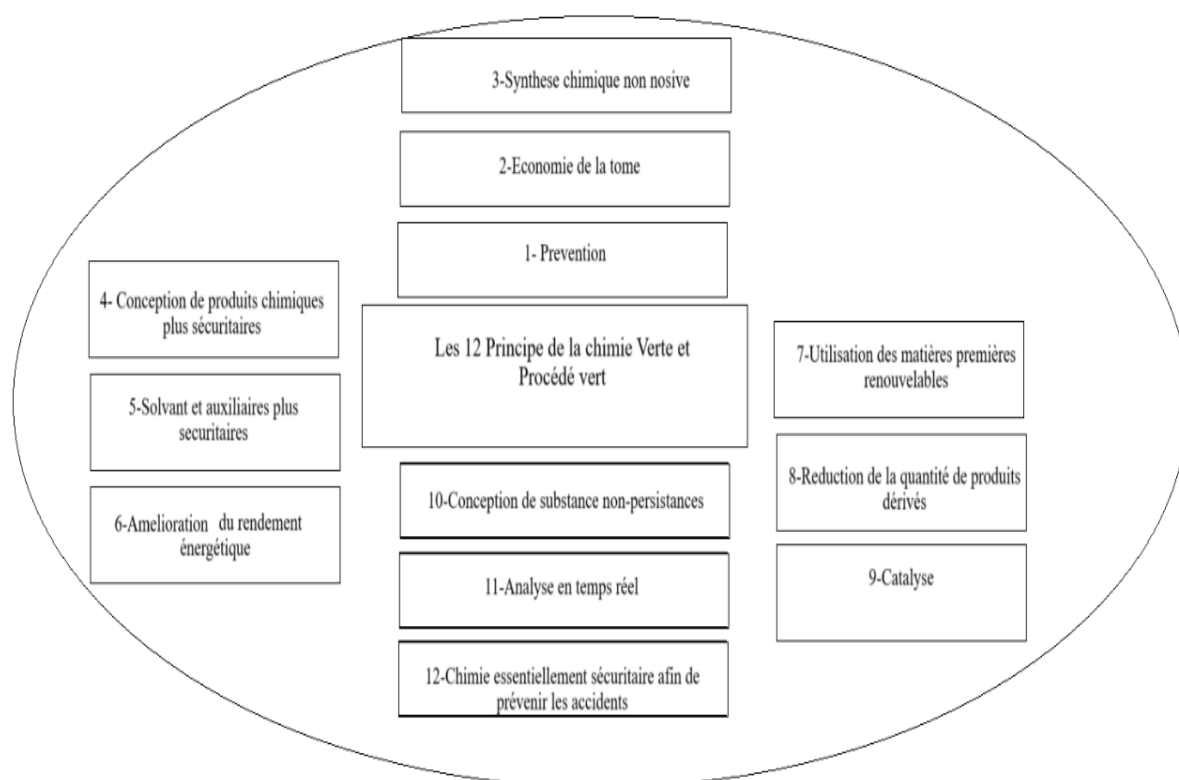
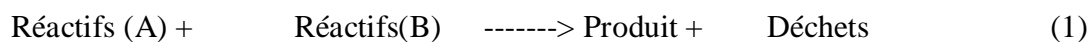


Schéma.1 Les 12 principes fondateurs de la chimie verte

2 - Les 12 principes fondateurs de la chimie verte

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

2- Économie d'atomes : les synthèses doivent être conçues dans le but de maximiser l'incorporation des matériaux utilisés (réactifs) au cours du procédé dans le produit final.

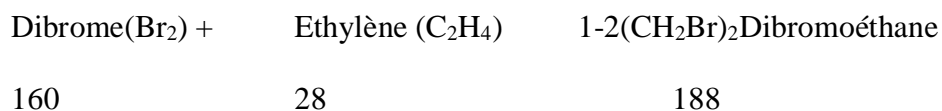


L'économie d'atome augmente plus les déchets sont faibles, ce qui répond au 1^{er} Principe

Pour le calculer l'économie d'atome il faut voir la réaction (1) et l'équation suivante.

Economie d'atome% = la masse des produits désiré/masse totale des produits x 100

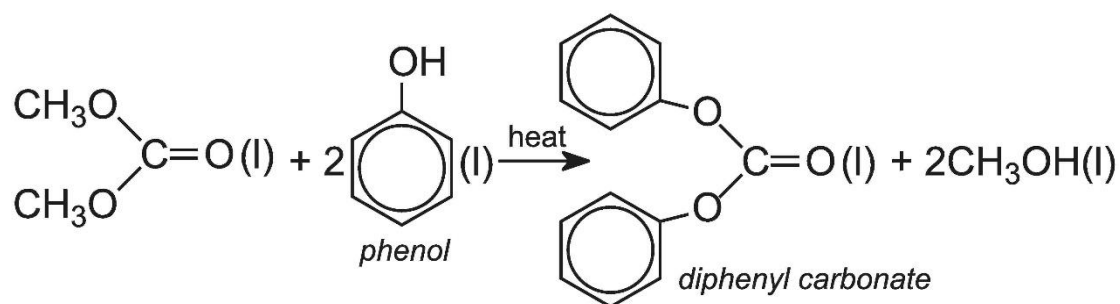
Exemple



A.num

$$EA (\%) = 188/188 = 1 \times 100 = 100 \%$$

Économie de l'atome est 100 % aucune formation de déchet



*Pour un procédé possèdent des déchets

Hydrazine est un carburant utilisé pour les fusées, ce produit selon la réaction suivantes.

Ammoniac (NH₃) + Hypochlorite de sodium (NaOCl) -----> Hydrazine (N₂H₄) + (Na Cl) + (H₂O)

32 58.5 18

EA (%) = 32/32 + 58.5 + 18 x 100 = 29.5% Faible avec un gaspillage de chlorure de sodium, et de l'eau, ce procédé est Inefficace et improductivité

3- Synthèses chimiques moins nocives : lorsque c'est possible, les méthodes de synthèse doivent être conçues pour utiliser et créer des substances faiblement ou non toxiques pour les humains et sans conséquences sur l'environnement.

Ancienne méthode de fabrication de Polyuréthane

RNH₂ (Amine) + COCl₂(Phosgène) → RNCO (isocyanate) + 2HCl → (R'OH)---RNHCO₂R'

La nouvelle voie de synthèse (procédé vert) pour la fabrication de l'uréthane

Réaction

RNH₂ (Amine) + CO₂ (Dioxyde de Carbone) → RNCO (isocyanate) + 2H₂O → (R'OH)---RNHCO₂R'(Uréthane) → Polyuréthane.

La Nouvelle voie (Procédé Vert)

Procédé ou synthèse moins nocive (Principe 3), remplacement des composés moins nocives (COCl₂ par CO₂ et HCl par H₂O).

4-Conception de produits chimiques plus sécuritaires : les produits chimiques doivent être conçus de manière à remplir leur fonction primaire tout en minimisant leur toxicité.

5-Solvants et auxiliaires plus sécuritaires : lorsque c'est possible, il faut supprimer l'utilisation de substances auxiliaires (solvants, agents de séparation...) ou utiliser des substances inoffensives.

6-Amélioration du rendement énergétique : les besoins énergétiques des procédés chimiques ont des répercussions sur l'économie et l'environnement dont il faut tenir compte et qu'il faut minimiser. Il faut mettre au point des méthodes de synthèse dans les conditions de température et de pression ambiantes.

7-Utilisation de matières premières renouvelables : lorsque la technologie et les moyens financiers le permettent, les matières premières utilisées doivent être renouvelables plutôt que non-renouvelables.

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

9-Catalyse

Les catalyseurs ont joué un rôle majeur dans le développement de procédés plus durables pour la fabrication de produits chimiques. Le développement et l'utilisation de catalyseurs pour les réactions industrielles présentent de nombreux avantages, dont les plus importants sont les suivants :

- ils modifient les conditions nécessaires, réduisant souvent la demande énergétique en abaissant la température et la pression utilisées
- Ils permettent d'utiliser des réactions alternatives qui présentent une meilleure économie atomique et réduisent ainsi les déchets
- Il est possible de contrôler les voies de réaction avec plus de précision, réduisant ainsi les produits secondaires indésirables et facilitant la séparation et la purification du produit requis.

Finalement, les réactifs catalytiques sont plus efficaces que les réactifs stœchiométriques. Il faut favoriser l'utilisation de réactifs catalytiques les plus sélectifs possibles.

10-Conception de substances non-persistantes : les produits chimiques doivent être conçus de façon à pouvoir se dissocier en produits de dégradation non nocifs à la fin de leur durée d'utilisation, cela dans le but d'éviter leur persistance dans l'environnement.

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

12-Chimie essentiellement sécuritaire afin de prévenir les accidents : les substances et la forme des substances utilisées dans un procédé chimique devraient être choisies de façon à minimiser les risques d'accidents chimiques, incluant les rejets, les explosions

Remarque

Les recherches pour trouver des solvants écologiquement sains et sûrs offrant des performances comparables aux options de solvants actuelles nous a conduit à Cyrene™ (dihydroxylévo-glucosénone), un composé chiral bicyclique aprotique dipolaire, capable de remplacer le diméthylformamide (DMF) et la N-méthyl-2 pyrrolidone (NMP).

Fabriqué à partir de sous-produits du bois, notamment de brindilles ou de sciure de bois, il est entièrement renouvelable à 98-100 %, avec une empreinte carbone proche de zéro. Au-delà de son impact sur la production, Cyrene™ est facilement dégradable dans des conditions d'exposition naturelles, pouvant se décomposer à 99 % en dioxyde de carbone et en eau en 14 jours, mais dans des conditions normales de laboratoire, il restera stable à la conservation. Cyrene™ a également été conçu pour la sécurité, ne présentant aucun danger pour la reproduction ou en tant que mutagène, des préoccupations souvent évoquées pour le DMF et la NMP, ce qui le rend plus sûr à manipuler

Chapitre II

Développement durable en Génie des Procédés

C'est le développement des technologies et des techniques de vente a causé une grande surconsommation des produits industriels, de haute technologie et dont les cycles de vie plus courts. Cette consommation augmente avec l'utilisation des matières premières propres et des énergies ainsi qu'à la croissance des polluants et des déchets industriels diminués, pour cela on peut dire que le développement propre ou durable est défini comme étant « un développement qui répond aux besoins du présent sans compromettre la capacité des générations futures à satisfaire leurs propres besoins » [2].

2.1 Génies des procédés propres

C'est des procédés propre et durables qui remplace les procédés traductionnels, et respect la protection environnementaux et sociaux.

Les outils pour le des procédés propres consiste aux éléments principaux qui sont : Méthodologie, Conception, Frontière du système et la stratégie d'optimisation du procédé de procédés durables.

1.a Méthodologie du concept de développement durable Traditionnellement, la conception des procédés est guidée par des considérations techniques et économiques. Cependant, il devient évident que ces deux types de critères ne suffisent plus et que les deux autres dimensions du développement durable, à savoir environnementale et sociale, doivent faire partie intégrante de la phase de conception [3] (Azapagic et al., 2004).

L'application des concepts de développement durable en Génie des Procédés s'inscrit dans un effort continu pour garantir les écosystèmes, les équilibres sociaux et la prospérité économique. Pour cela le développement des procédés durable elles visent les éléments suivants.

Une amélioration systématique et globale de la protection environnementale, l'exploitation des matières premières, l'efficacité énergétique, la sécurité et la protection de la santé. Au sein du Génie des Procédés, les activités axées sur le développement de procédures systématiques pour la conception et l'exploitation de procédés et de systèmes, comme elle est présentée dans la Fig 2.1.

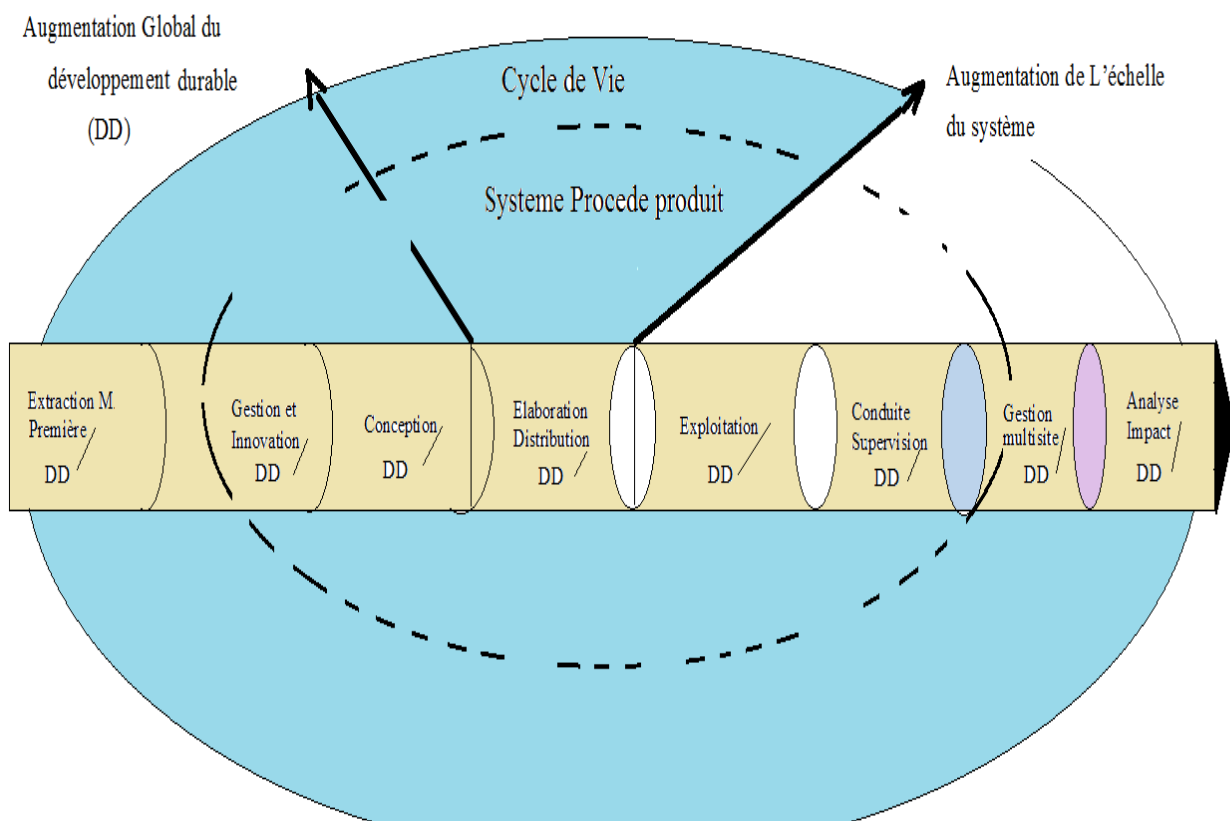


Figure. 2.1 Chaîne logistique chimique dans une démarche de développement durable (DD).

D'après la Fig.2.1 on peut dire que les démarches de développement durable, commencent par le développement durable des matières premières bio (DD) no toxiques, et la chaine logistique devient verte (durable), dans ce cas on peut donner la différence entre le concept de la chaine logistique traditionnelle et la chaine logistique verte (durable) présenter par Tableau 2.1.

Tableau 2.1 La différence entre la Chaîne logistique traditionnelle et la Chaîne logistique Propre ou durable

Aspets	Chaîne logistique traditionnelle	Chaîne logistique verte (propre)
Objectifs	Économique, cout, flexibilité, réactivité	Économiques et environnementaux
Considérations environnementales	Actions réactives et limitées à certaines étapes du cycle de vie	Actions stratégiques et durables couvrant tout le cycle de vie du produit.

Conception du produit	Basée sur des critères économiques et opérationnels ; Gouvernée par le fabricant d'origine.	Basée sur des critères économiques et environnementaux ; Réalisée en coordination continue avec tous les partenaires.
Collaboration	La collaboration commerciale attentive ; le partage de quelques informations sur les ventes et les stocks.	La confiance mutuelle et le partenariat à long terme ; - le partage de l'information utile. y compris la conception du produit et les impacts environnementaux.

En pratique, la conception des procédés durables doit être aux critères environnementaux et sociaux, est pris en compte dès la phase de conception, en plus des critères traditionnels qui sont techniques et économiques, nécessitant une approche propre comme schématise dans la Figure 2.2.

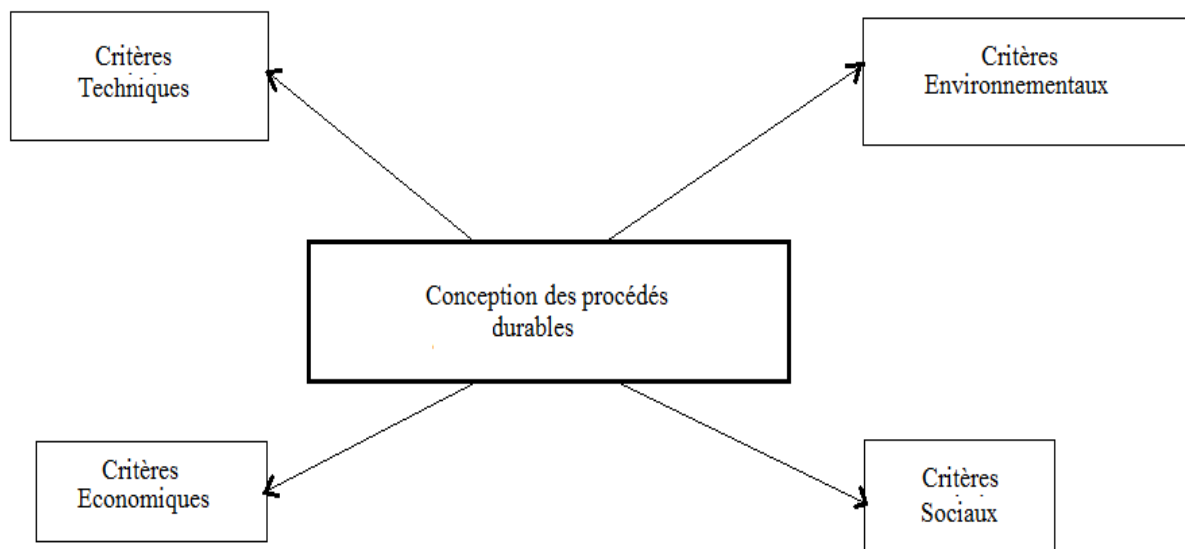


Figure 2.2 – Critères de la conception des procédés durables

1.b Conception de procédés durables et la stratégie d'optimisation du procédé.

Pour avoir un procédé durable (Vert) il faut suivre les étapes suivantes :

1-Identification des besoins et choix (Idées, voies, et les critères de conception durable).

2- Conception préliminaire

Sélection et description du procédé Sélection et Préparation du flowsheet (Design).
Spécification des équipements, Bilans de matière et d'énergie, et Estimation préliminaire des coûts.

3- Conception détaillée

Conception détaillée des équipements Analyse économique détaillée (coûts d'investissement, coûts opératoires, étude de rentabilité) Intégration énergétique
Contrôle du procédé et instrumentation Sécurité, prévention des risques et Calcul détaillé des critères de développement durable

4- Conception finale

Dessin des équipements, implantation Tuyauteries, diagrammes d'instrumentation
Génie d'environnement, génie civil, génie électrique.....

1.c Frontières du système : est défini comme un système autour duquel une frontière délimite tous les éléments et les constituants, et leurs interactions. Traditionnellement, la frontière du système c'est la borne le procédé (Fig 2.3).

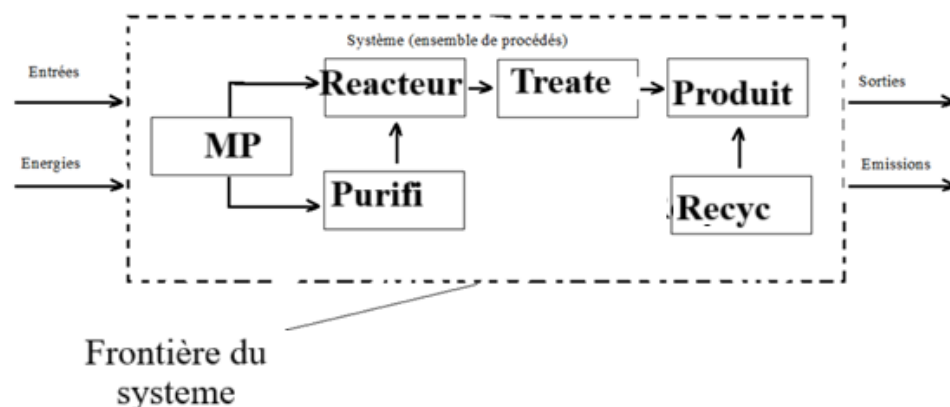


Figure 2.3 Frontière du système en conception des procédés classique

Pour la conception des procédés modernes ou durable consiste à éliminer tous les éléments et les paramètres qui produisent la pollution ou la toxicité, et la figure 3.4 présente la conception d'un procédé durable (vert)

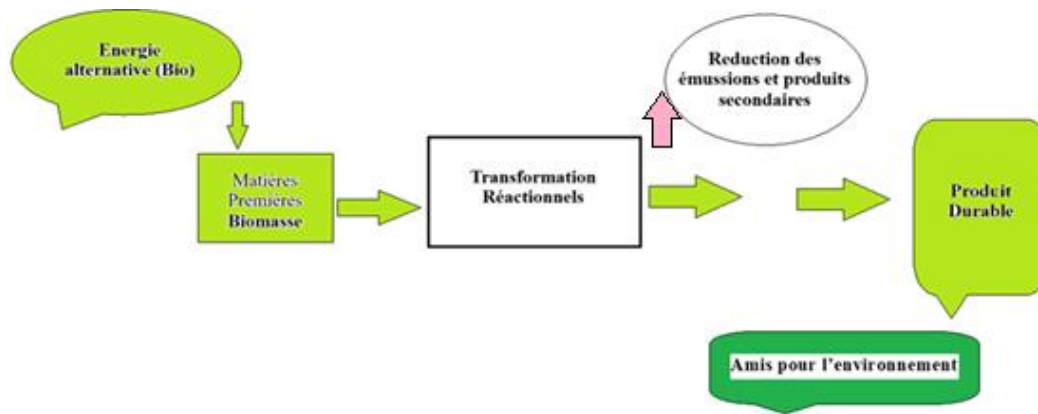


Figure 3.4 Présente la conception d'un procédé durable (vert)

1.2 Stratégie d'optimisation d'un procédé durable

Optimisation des critères économiques, environnementaux et sociaux

La Stratégies d'optimisation d'un procédé durable elle est base sur plusieurs paramètres tels que. Le temps réel du procédé inclus tous le paramètres et les éléments comme : Energies alternatives, chemins réactionnels,

Exemples d'études et types d'optimisation

- Produire un biocarburant à partir de la biomasse (Matières agricoles, algues....) l'optimisation d'énergie par l'utilisation d'énergie renouvelables (PV, éolienne, PEMFC..) pour l'alimentation du procédé de fabrication du bio éthanol Comme présenter dans la Figure 2.5

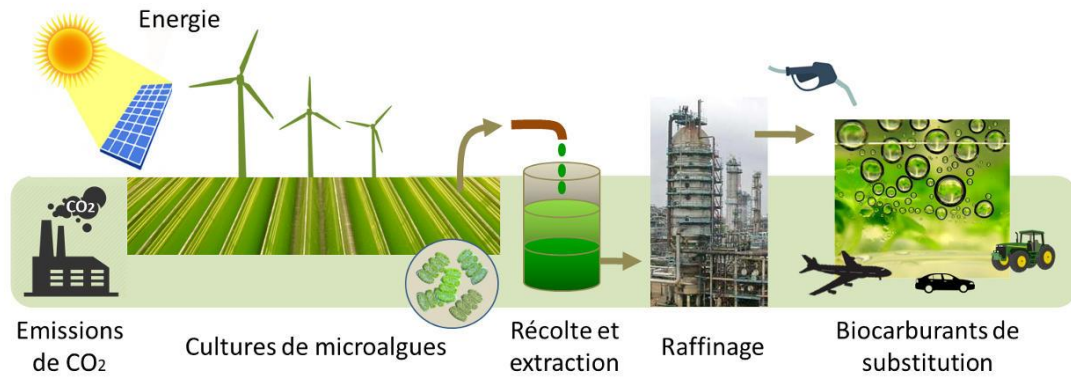


Figure 2.5 Production de bioéthanol a partir des algues

- Optimisation et élimination des composés toxiques dans des procédés industriels.

Exemple. Fabrication de Polyuréthane.

RNH_2 (Amine) + CO_2 (Dioxyde de Carbone) \rightarrow RNCO (isocyanate) + $2\text{H}_2\text{O}$ \rightarrow $(\text{R}'\text{OH})\text{---RNHCO}_2\text{R}'$ (Uréthane) \rightarrow Polyuréthane. Le remplacement COCl_2 par CO_2 ET HCl par H_2O

1.3 Méthodes d'optimisation des procédé durables

Optimisation des procédé durables ce fait par des aspects informatiques tels que

- Représentation et modélisation des procédés par :

Programmation Linéaire (LP)

Programmation Non Linéaire (NLP)

Programmation Linéaire Entière Mixte (MILP)

Programmation Linéaire Entière Non Mixte (MINLP)

- Représentation des phénomènes par les graphes de liaison ou « Bond Graph ».

1.Modélisation en bond graph

Le bond graph est une technique graphique utilisée pour modéliser les systèmes avec un langage unifié pour tous les domaines des sciences physiques [4] On peut associer des sous modèles de différents types de systèmes tels que les systèmes électriques, mécaniques, hydrauliques, thermiques en un seul bond graph, ce qui permet une

visualisation graphique des relations de cause à effet, et assure la conservation de la puissance. La construction du modèle se fait en 3 étapes :

- 1) Analyse fonctionnelle.
- 2) Analyse phénoménologique.
- 3) Analyse comportementale.

2.Application des graphes de liaison au génie des procédés

Exemple

Modèle du panneau photovoltaïque

D'une manière pratique les cellules photovoltaïques sont associées électriquement entre elles en série ou en parallèle pour avoir la valeur désirée du courant et/ou de la tension. Elles sont encapsulées dans un matériau qui les protège de l'intempérie. Traditionnellement, les panneaux sont construits avec 33 ou 36 cellules de silicium en série. Pour obtenir le modèle du panneau photovoltaïque il y a deux manières de procéder :

- 1) La première est la manière traditionnelle, qui consiste à reproduire le modèle de la cellule photovoltaïque basant par exemple sur le courant et la tension de la cellule (équation 1 et 2)

$$i_{\text{pan}} = i_{\text{cell}} N_{\text{cellp}} \quad \text{Équation 1}$$

$$V_{\text{cell}} = V_{\text{pan}} / N_{\text{cell}} \quad \text{Équation 2}$$

Où i_{pan} est le courant issu du panneau

V_{pan} est la tension aux bornes d'un panneau

N_{cellp} est le nombre de cellules mises en parallèle dans un panneau

N_{cell} est le nombre de cellules mises en série dans un panneau

- 2) La deuxième manière, (des logiciels comme 20Sim permettent de simuler ces modèles mais le temps de simulation augmente).

CHAPITRE III

Technologies et méthodes innovantes pour l'intensification

Dans le cadre du développement durable de la protection de l'environnement, et de la globalisation des marchés, il existe une prégnante et urgente demande qui combine à la fois l'attraction des marchés et une demande d'innovation technologique.

La réponse est apportée par l'intensification des procédés qui se définit par « produire beaucoup plus et mieux en consommant beaucoup moins » en utilisant de nouveaux modes opératoires avec les équipements existants ou bien en utilisant de nouveaux équipements basés sur des principes scientifiques qui conduisent à de nouveaux modes ou échelles de production de produits ciblés par des consommateurs de plus en plus exigeants [5]

3.1 Intensification des procédés

L'intensification d'un procédé durable consiste à développer des nouvelles méthodes, techniques et nouveaux équipements, pour atteindre un procédé plus compact et plus économique dont la capacité de production est de plusieurs fois supérieure à celle d'un procédé conventionnel.

L'intensification s'articule autour de deux axes.

1-Coupler plusieurs opérations unitaires pour aboutir à des procédés multifonctionnels, ou encore à détourner des équipements de leurs fonctions originelles.

2- Les micros technologies a les quelles les phénomènes de transferts et de mélange sont intensifiés, ou encore aux les technologies ayant recours à des matériaux innovants.

Deux enjeux essentiels sont concernés par le développement de l'intensification des procédés

a) la compétitivité (القدرة التنافسية) de l'industrie chimique

Elle permet une meilleure occupation de l'espace, des coûts de production réduits (gain de temps ...)

b) le développement durable

Maîtrise des consommations énergétiques, préservation des ressources naturelles. La technologie qui consiste à rétablir la confiance de la société vis-à-vis de l'industrie chimique à la fois en s'intégrant plus facilement dans l'environnement et en limitant son impact sur la santé publique.

3.2. Les équipements pour l'intensification et minia-turisation des procédés

Les grands principes de l'intensification par miniaturisation sont basés sur l'intensification d'une manière sélective d'un procédé en jouant sur les dimensions du système (Géométrie), trois types d'appareils de miniaturisation qui sont mélangeurs, contacteurs et échangeurs incorporé dans un system.

2.1- Mélangeurs, Contacteurs et échangeurs miniaturisés.

Les mélangeurs et contacteurs miniaturisés ont pour but de mettre en contact deux fluides miscibles ou non miscibles afin de les homogénéiser rapidement pour favoriser le transfert de matière ou une réaction, et créer une dispersion contrôlée qui peuvent être associée à un système de transfert de chaleur.

La performance de l'appareil et le résultat du procédé est définie par la géométrie et le type de contact des fluides (perpendiculaire, multilignes...) avec le réacteur. Comme présenter dans la Fig. 3.1.

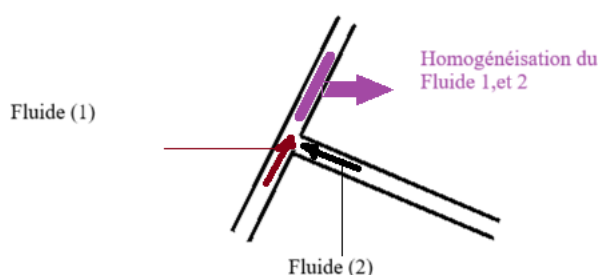


Figure 3.1 Contact et homogénéisation de deux fluides

2.2- .Mélangeurs et réacteurs microstructures

Un mélangeur et réacteur microstructures sont des dispositifs utilisant dans les procédés propres. Ce dispositif permet de mélanger des liquides et des gaz dans un milieu réactionnels à l'échelle microscopique, et de réduire le cout dans tous les sens.

2.3 - Les réacteurs multifonctionnels.

Sont des équipements couplent ou découplent les processus élémentaires comme : Purification, transfert, réaction, et séparation pour augmenter la productivité, sélectivité ou pour facilite la séparation des sous-produits indésirables.

Exemple

Procédé de la fabrication de l'hydrogène H₂, avec la réduction d'échelle industriels

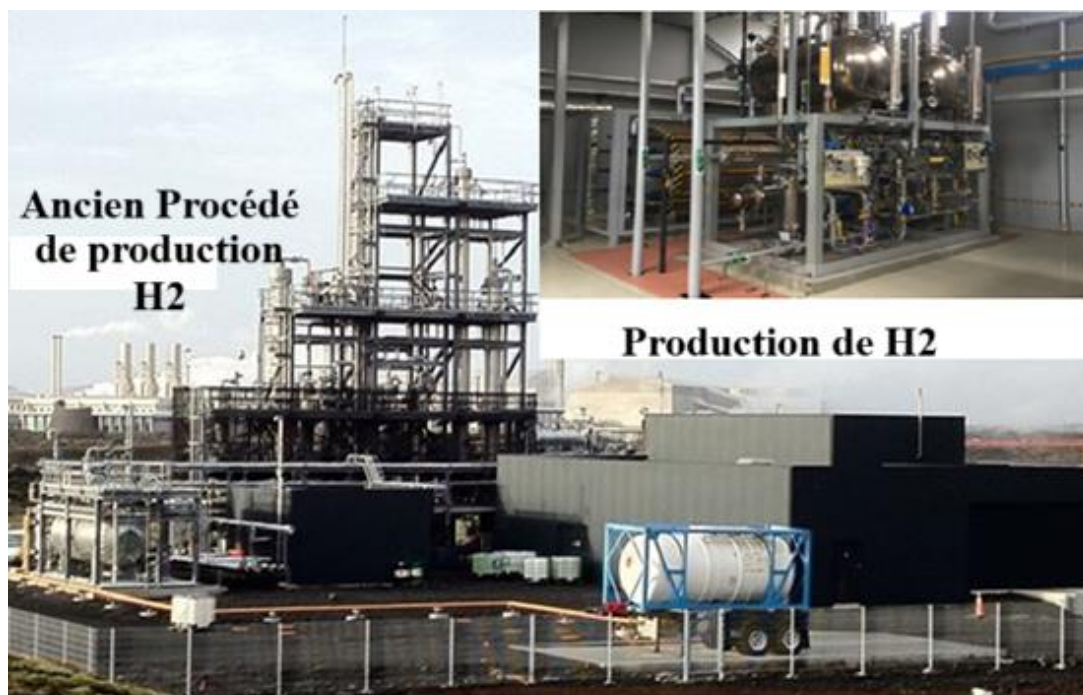


Fig 3.2 Procédé durable pour la production de H₂

2.4 Les ultrasons en génie des procédés (sonochimie)

Les ultrasons est reliés au terme **sonochimie** qui est un domaine de la chimie qui étudie les effets des ondes ultrasonores sur les réactions chimiques. Ces effets chimiques ne sont pas dus à une interaction directe entre l'onde ultrasonore et les réactifs à transformer (plus couramment dégrader), mais la sonochimie repose sur une modification des propriétés physico-chimiques du milieu, grâce au phénomène de cavitation harmonique qui est l'origine des transformations chimiques observées lors de la sonication.

Ultrasons est le terme employé à des ondes vibrantes dont les fréquences est supérieur à la limite maximale à l'oreille humaine (16KHz).

Deux types de L'ultrasons de puissance et diagnostic (faible puissance) Fig. 3.3.
 En générale l'ultrason de nature mécanique. Magnétostatique, piézo-électrique c.à.d. de transformée une énergie électrique a une énergie mécanique (vibration) a la même fréquence.

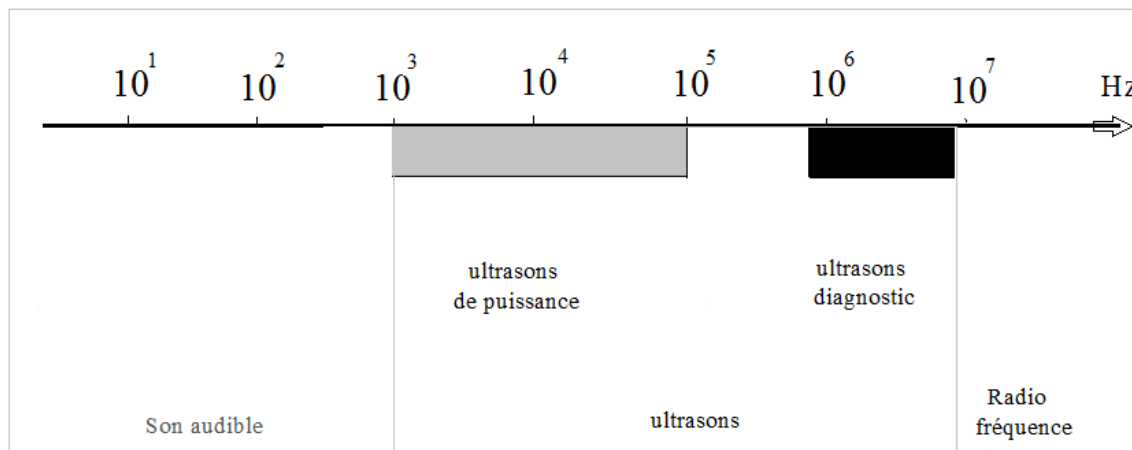


Fig. 3.3 Domaine d'utilisation d'ultrasons en fonction de la fréquence

4.1 Définition

Ultrason est une onde, de même nature que les ondes sonores, ou une onde mécanique et élastique, qui se propage au travers des supports fluides. Solides, gazeux ou liquides.

4.2 L'application des ultrasons des procédés chimiques ou biologiques a commencé depuis 1927.

Actuellement pour procédés Comme séparation (extraction, distillation, homogénéisation ...), agro-alimentaire (Filtration), médecine....

a- **L'extraction assistée par ultrasons** (ultrasound-assisted extraction (UAE) en anglais) est un procédé d'extraction d'une substance de n'importe quelle matrice vers une phase liquide appropriée (milieu d'extraction), assistée par des ondes ultrasonores (> 20 KHz de fréquence) qui se propagent à travers les milieux liquides. Cette technique s'applique à toute extraction par un liquide tel que l'extraction liquide-liquide et surtout l'extraction solide-liquide.

b. Effet des ultrasons (Extraction solide-liquide)

Les ultrasons ont des actions mécaniques et physiques sur les systèmes chimiques et biologiques sont largement attribués à la cavitation Fig.3.4.

Exemple. Destruction de l'interface solide-Liquide

Les solides utilisés peuvent être des graines, des herbes, des feuilles, des coques de fruits, des fleurs, etc. Pour favoriser l'extraction, ces solides peuvent être préalablement broyés sous forme de poudre. La taille des agglomérats peut être ensuite réduite grâce aux ultrasons.

Les ultrasons favorisent :

- La diffusion des substances dissoutes de l'intérieure de la matrice vers le milieu d'extraction.
- La pénétration du milieu d'extraction dans la matrice Fig.3.4.

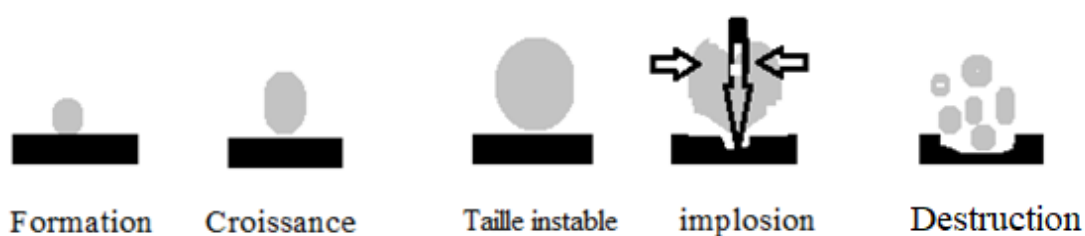


Figure 3.4 Destruction de l'interface solide-liquide par gravitation ultrasonore

Avantages :

L'extraction assistée par ultrasons peut être utilisée au laboratoire ou à un niveau industriel pour collecter des composés intéressants comme des huiles essentielles, des arômes, des huiles végétales, des graisses, des antioxydants ou des colorants.

2.5 Les micro-ondes en génie des procédés durable

Les micro-ondes sont des ondes électromagnétiques non ionisantes, composées d'un champ électrique et d'un champ magnétique avec des fréquences des micro-ondes (hyperfréquences) se situent dans le domaine 300MHz-300GHz qui correspond à d'une longueur d'onde entre 1m-1mm.

3.3 Intensification par la formulation

La formulation est souvent considérée comme l'ensemble des connaissances et des opérations mises en œuvre lors des mélanges, c'est l'association ou la mise en forme

des ingrédients naturels ou synthétiques souvent incompatibles entre eux, de façon à obtenir un produit commercial caractérisé par sa fonction d'usage : donc,

La formulation est une opération industrielle qui consiste à fabriquer un matériau homogène et stable non toxique qui possède des propriétés finales spécifiques de conformité avec les normes réglementaires en vigueur sociaux (sanitaires), environnementaux.

-Le rôle et le but de l'intensification par la formulation des procédés propre est de faire un rapport énergétique (interface) ou une méthode pour avoir une bonne compatibilité entre les phases (émulsion (Liq-Liq), suspension (Solide-Liq)).

Chapitre IV

Nouvelle génération des procédés durables

Nouvelle génération des procédés durables est d'avoir des nouveaux chemins ou nouvelle méthode d'application, en basant sur les principes fondamentaux. Les nouveaux procédés sont : Les fluides supercritiques. Les liquides ioniques. L'eau comme solvant et réactions sans solvant. Procédés électrochimiques pour un développement durable. Génie photo catalytique. Biocatalyse et Bioprocédés. Apports de la catalyse à une chimie durable.

4.1 Fluides supercritiques. Un fluide est dit dans un état supercritique lors que sa pression et température sont supérieurs à ses valeurs critiques respectives (P_c , T_c) Fig 4.1.

On parle de fluide supercritique lorsqu'un fluide est chauffé au-delà de sa température critique et lorsqu'il est comprimé au-dessus de sa pression critique

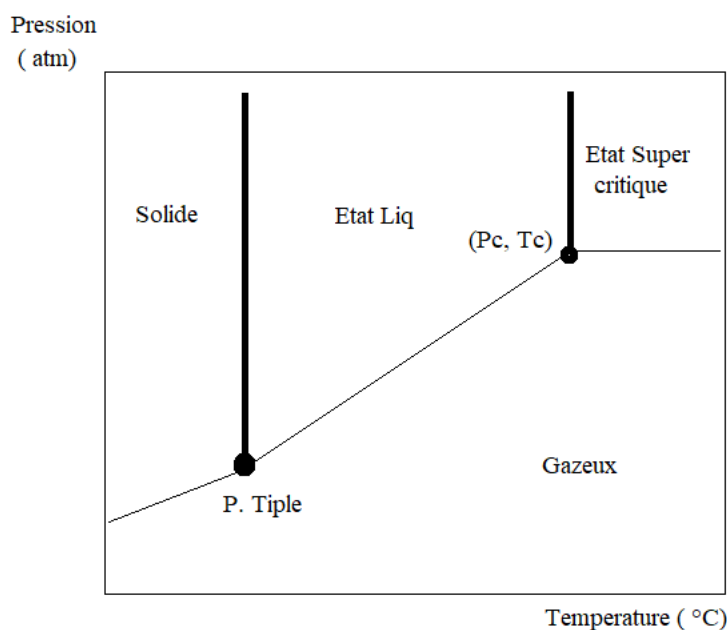


Fig 4.1 Diagramme d'Etat P, T d'un corps pur

Dans la pratique de cette technologie, on considère souvent des fluides au voisinage de leurs points critiques, donc on parle d'un fluide Quasi-critique (proche du point critique), dans ce cas l'état intermédiaire entre gaz et liquide présente des propriétés de transport qui favorisent la transformation de la matière.

Les fluides supercritiques sont considérés comme une **avancée** dans le domaine de la chimie et les procédés durables, en raison de leur **capacité à remplacer les solvants conventionnels** dans diverses applications industrielles. Ils offrent une alternative plus propre et plus écologique aux solvants chimiques traditionnels.

Par exemple, les fluides supercritiques peuvent être utilisés pour extraire les composants actifs des matières premières de manière plus efficace et plus respectueuse de l'environnement que les méthodes conventionnelles, et aussi, leur faible viscosité et leur forte diffusivité peuvent contribuer à la réduction de la consommation d'énergie et à la minimisation des déchets lors de ces processus.

L'extraction par des fluides supercritique est un procédé de séparation en génie chimique et en chimie de laboratoire qui consiste à extraire une espèce chimique, c'est-à-dire prélever une ou plusieurs espèces chimiques d'un mélange solide ou liquide

Les fluides supercritiques les plus utilisés sont le **dioxyde de carbone (CO₂)** et l'**eau (H₂O)**. Les deux fluides sont facilement disponibles et peuvent être utilisés sous pression pour remplacer les solvants organiques ou en tant que **procédés alternatifs respectueux de l'environnement**.

Solvant	Température critique (°C)	Pression critique (Bar)	Masse volumique critique (g/cm ³)
Carbone dioxyde (CO ₂)	31.1	73.8	0.469
Eau (H ₂ O)	374	220	0.322
Propane (C ₃ H ₈)	96.7	42.5	0.162

Applications

En chimie du végétal et en pharmacie par extraction

Liquéfaction de biomasse lignocellulosiques par l'utilisation du CO₂ comme fluide caloporteur
Hydrolyse de biomasse algale comme matière Première.

Extraction des solides et fractionnement des liquides par des fluides supercritiques (CO₂)

Exemple

*Dans la production d'huiles essentielles et de produits pharmaceutiques à partir des plantes

**Le dioxyde de carbone (CO₂) supercritique est le fluide le plus utilisé, surtout sa non toxicité et son inertie chimique. Lors de l'extraction, les conditions d'utilisation du dioxyde de carbone supercritique sont au-dessus de ses points critiques (température critique 31 °C et pression critique 74 bar).

Le dioxyde de carbone est apolaire et donc a quelquefois de faibles pouvoirs de dissolution et ne peut donc pas être utilisé comme solvant surtout pour les solutés polaires. Pour surmonter cette limitation, il est quelquefois accompagné de co-solvants comme l'éthanol ou le méthanol.

-L'un des principes clés de la chimie verte (procédé vert) est de limiter l'utilisation des solvants organiques dans les procédés industriels, en effet, ces solvants sont souvent toxiques, coûteux et possèdent des difficultés de leur élimination, l'un des meilleurs solvants est l'eau qui possède des caractéristiques telles que : non toxique, disponibles, et généralement gratuite.

***L'eau supercritique est obtenue en portant de l'eau à des températures supérieures à 374 °C sous une pression supérieure à 221 bar

****L'eau est un puissant solvant pour presque tous les composés organiques, et inversement produit un précipité de tous les composés inorganiques (qui peuvent alors colmater ou corroder les installations).

Application de l'eau comme solvant

4.1. a. La conversion de la biomasse

Parmi les constituants de la biomasse, le chimiste s'intéresse plus particulièrement à la biomasse lignocellulosique, composée de cellulose (un polymère linéaire de glucose), d'hémicellulose (un polymère branché contenant entre autres du glucose et des xyloses), de lignine, de lipides et de terpènes.

Ainsi, l'eau à haute température permet la conversion de la biomasse lignocellulosique en acide lévulinique dans un processus d'hydrolyse catalysée par acide. Si les mécanismes de réactions ne sont pas entièrement élucidés, cette conversion est de grand intérêt (Figure 4.2).

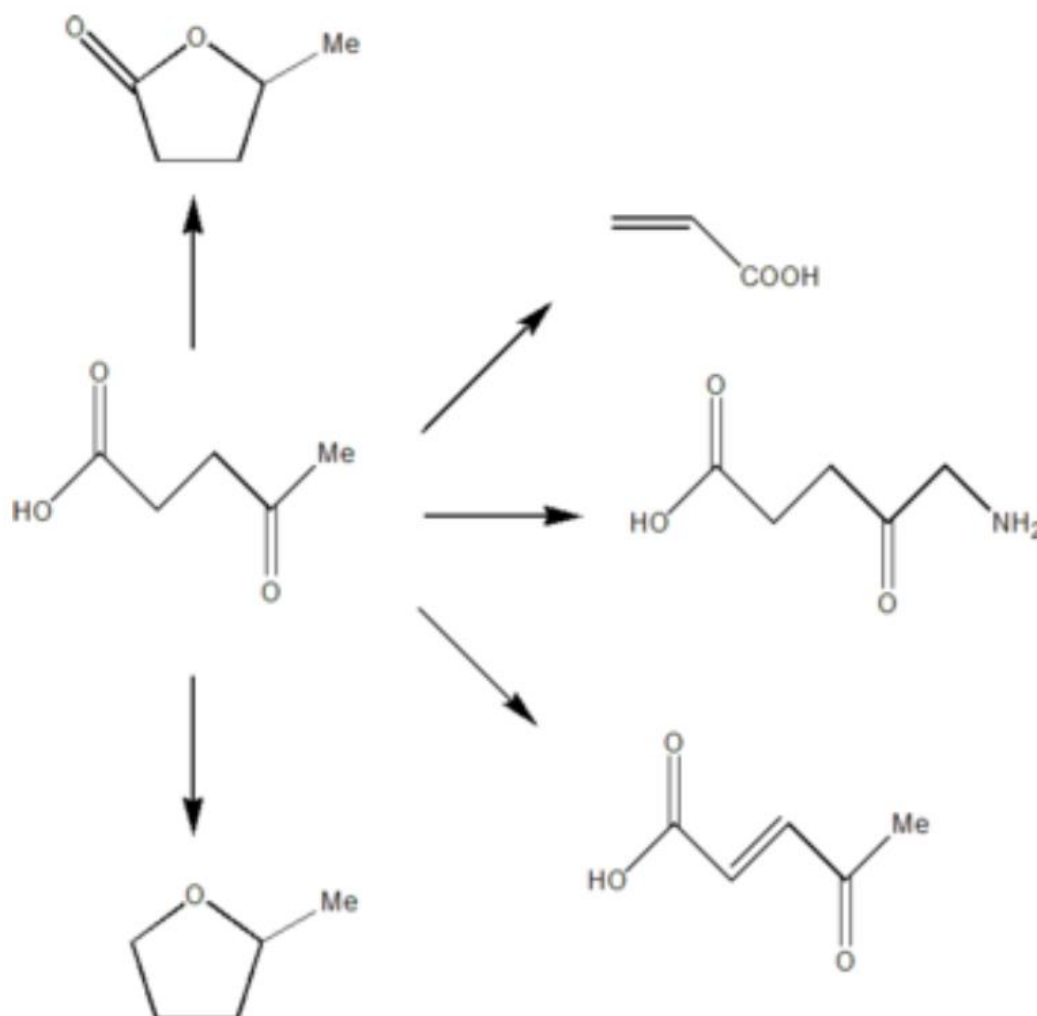


Figure 4.2. - L'acide lévulinique et quelques dérivés

L'acide lévulinique est en effet considéré comme un composé organique central pour une future industrie chimique reposant sur la biomasse : de nombreux composés utiles en sont des dérivés.

On peut notamment se servir de cette molécule pour la production de solvants, de plastifiants et de carburants verts. Lorsqu'on dit que cet acide est biosourcé, cela signifie qu'il est produit à partir de matières premières renouvelables, contrairement aux composés pétro sources qui sont issus de ressources fossiles.

4.1. b. La destruction des déchets

Il s'agit de répondre à une grande préoccupation des chimistes verts. L'oxydation par eau supercritique - notée sc-H₂O - est une technologie qui décompose complètement les déchets organiques domestiques et industriels en dioxyde de carbone (CO₂), en eau et en diazote (N₂). Outre l'intérêt commercial, cette technologie permet de répondre à une grande préoccupation du chimiste, à savoir : comment traiter les déchets après purification ? La miscibilité complète de sc-H₂O en présence de dioxygène avec de nombreux composés organiques rend la méthode excellente pour détruire tous matériaux oxydables.

L'introduction de ce traitement des déchets à l'échelle industrielle présente encore des défis, non pas du point de vue chimique mais du point de vue technologique. En particulier, il nécessite de développer des réacteurs capables de résister aux conditions de réaction extrêmement corrosives et de gérer la formation de sels, insolubles dans sc-H₂O. Plusieurs installations d'oxydation par sc-H₂O ont été créées, notamment par EcoWaste Technologies ou par Johnson Matthey, dans le cadre de traitement des déchets de l'industrie pétrochimique ou catalytique Ref . Mais beaucoup des sites ont fermés suite aux difficultés technologiques rencontrées telle la forte corrosion des réactions

4.2 Les liquides ioniques

Les liquides ioniques identifient comme des nouveaux milieux réactionnels peuvent se substituer aux solvants volatils comme, les sels d'anions, qui sont des composés formés par l'association d'un anion ou cations, dont l'un du deux ou moins est organique.

-Les liquides ioniques ont des températures de fusion inférieures à 100°C (température ambiante), et le premier liquide ionique est le nitrate d'éthylammonium (EtNH₂-HNO₃).

Les propriétés des liquides ioniques peuvent être contrôlées à l'aide de combinaisons d'anions et de cations adaptés les uns aux autres, permettant ainsi d'obtenir des liquides aux propriétés de polarité et de solubilité différentes

Liquides ioniques à des avantages multiples * Ne pas être volatiles aux conditions ambiantes : il n'y a pas de diffusion dans l'atmosphère et le risque d'exposition est nettement moindre que pour un solvant organique « conventionnel ».

*Non inflammables, ce qui diminue les risques d'accidents, et stables à haute température.

4.3. Procédés électrochimiques.

Procédé électrochimique est basé sur le phénomène d'oxydation et réduction, qui consiste à libérer des électrons, ce procédé dans la chimie durable et procédés durables est d'éliminer ou formation des composés indésirables (déchets, toxiques).

Exemple.

Piles à combustibles (PEMFCs, DMFC, Biopiles....)

Pile à combustible à hydrogène (PEMFC) est construite à partir d'une membrane électrolytique polymère conductrice de protons, généralement un polymère d'acide sulfonique perfluoré, c'est un système de conversion chimique vers une énergie électrique selon les réactions suivantes

Anode: $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ Oxidation

Cathode: $\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ réduction

Les composants d'anode et de cathode sont présentés à la Fig. 4.3. La membrane polymère en Pile à combustible à hydrogène (PEMFC) utilisée à l'état hydraté avec une épaisseur comprise entre (20-200 μm), souple et transparente. La température de fonctionnement de la pile à combustible à membrane échangeuse de protons est limitée à 90 °C ou moins. Alors que le H_2 est le carburant de choix, la densité de puissance élevée (300-1000 mW / cm^2), bonnes capacités de démarrage et d'arrêt, à basse température et possibilité d'application portable. Outre les inconvénients : un catalyseur de platine et une membrane polymère coûteux, un problème de gestion de l'eau. [6].

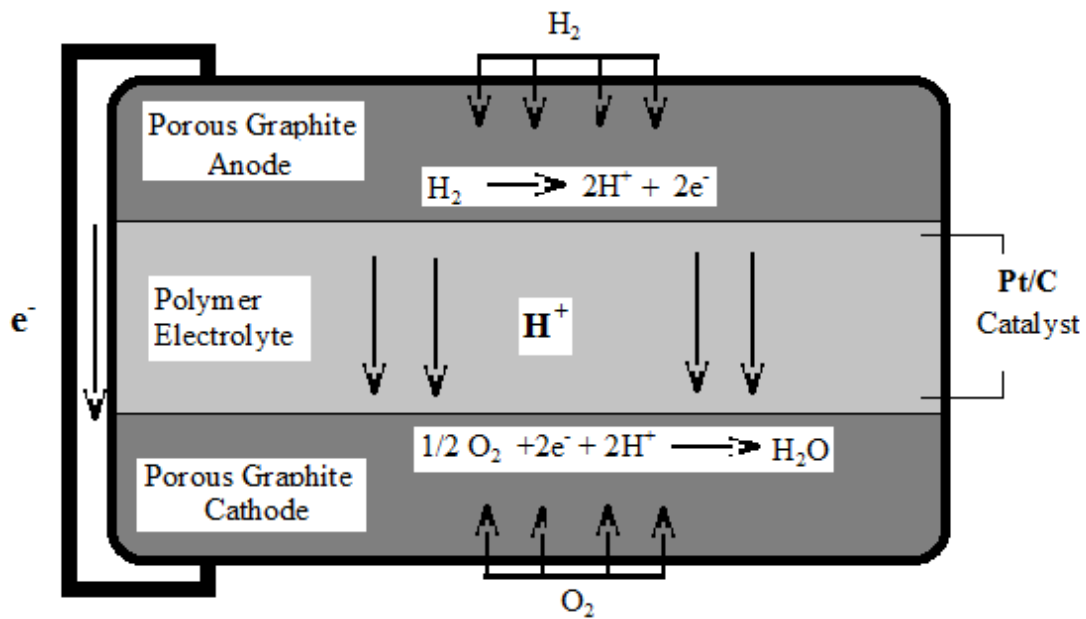


Figure 3. 2 Schéma présentant la Pile à combustible à hydrogène (PEMFC) H_2 / O_2 dans des électrodes de carbone poreuses (tissu ou papier de carbone) revêtues d'un catalyseur au Pt

Les applications des piles a combustible dans le domaine des véhiculés électriques, production hydrogène vert par électrolyse a membrane

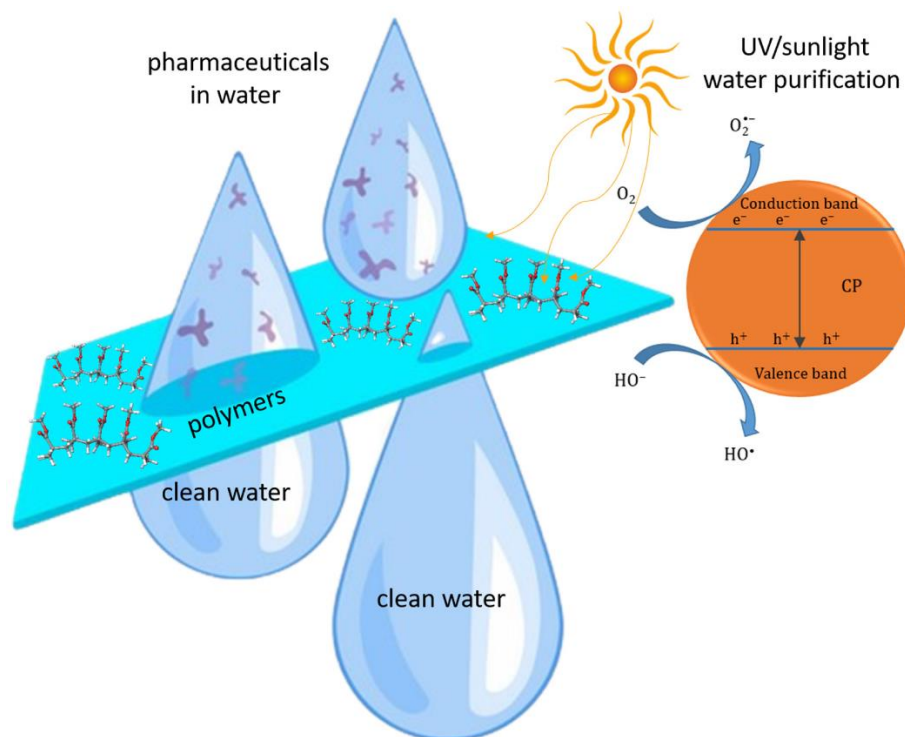
4.4 Génie photocatalytique.

La photocatalyse est une technologie d'oxydation avancée, qui repose sur l'activation d'un semi-conducteur par la lumière. Les matériaux susceptibles de provoquer ces réactions sont souvent à base de dioxyde de titane (TiO_2). Après avoir exposé le principe de la photocatalyse, traitement de l'eau couvrent les polluants inorganiques et organiques.

La désinfection par photocatalyse est un domaine très exploré, même si la compréhension des mécanismes d'action contre les micro-organismes doit être approfondie. Les applications pour le traitement de l'air concernent l'élimination des oxydes d'azote et le traitement des composés organiques volatils pour l'air intérieur. Plusieurs catalyseurs (semiconducteurs) sont utilisés dans les réactions photocatalysés comme TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , ZnS , CdS .

Application.

1-water traitement avec les produits pharmaceutique utilisent des polymères catalyses par semi-conducteurs a travers UV/Rayons solaire pour purification de Léau Fig.4.6 Le développement de nouveaux photocatalyseur à base de polymères et leur application pour l'élimination de composés pharmaceutiques, ainsi que les stratégies d'optimisation pour améliorer leurs performances [7].



4.5 Biocatalyse et Bioprocédés

La biocatalyse est l'utilisation des catalyseurs naturels, comme des enzymes(08), dans une réaction de synthèse organique. Pour cela, des enzymes ayant été plus ou moins isolées et/ou des enzymes étant toujours dans des cellules vivantes sont utilisées. L'optimisation de la biocatalyse nécessite une compréhension approfondie des conditions environnementales et des mécanismes enzymatiques pour maximiser la conversion et la spécificité des réactions.

L'un des applications des enzymes ou les microbes comme des biocatalyseurs dans les bioénergies (bioélectricité), qui sont des dispositifs qu'on appelle les piles à combustibles microbiennes (Enzymes, algues,)

Ces biopiles ont connu un développement depuis une dizaine d'années. Une biopile microbienne est donc biologique, car elle peut produire de l'électricité dans des milieux

organiques glycose fructose alcools, ester ...ou les quantités de bactéries sont presque infinies. Un objet comme une lampe par exemple

Références

- [1] Paul T. Anastas, John C. Warner. Green chemistry : theory and practice, Environmental protection agency, Published: 23 March 2000, U.S.
ISBN: 9780198506980
- [2] Mbarek El Bounjimi., contribution a la conception de la chaine logistique verte en boucle fermee. These de doctotate (Ph.D.) Département De Génie Industriel. Avril-2016 Université Du Québec
- [3] Azapagic, A. (2004). Developing a framework for sustainable development indicators for the mining and minerals Industry. *Journal of Cleaner Production*, 12,639-662.[https://doi.org/10.1016/S0959-6526\(03\)00075](https://doi.org/10.1016/S0959-6526(03)00075)
- [4] Roberto SANCHEZ., Application des bond graphs a la modélisation et a la commande de réseaux electriques a structure variable.,Thèse de doctorate, université des sciences et technologies de lille école centrale de Lille PP.1-2, 90-92 2012
- [5] Martine Poux, Patrick Cognet, Christophe Gourdon., Génie Des procédés durable Du concept à la concrétisation industrielle DUNOD, 25 août 2010 .
- [6] Chebbi, Rachid, (2016) .*Characterization and Modeling of Electrode for Proton Exchange Membrane Fuel Cell System (PEMFCS)*. Doctoral thesis, Université Mohamed Khider – Biskra, Algeria
- [7] Sanja J. Armaković,Stevan Armaković, and Maria M. Savanović. Photocatalytic Application of Polymers in Removing Pharmaceuticals from Water : A Comprehensive Review. *Catalysts* 2024, 14(7), 447; <https://doi.org/10.3390/catal14070447>

08.1. Pelmont, J. (1995). *Enzymes, catalyseurs du monde vivant* ; Grenoble, EDP Sciences

08.1 Zhang, X.; Houk, KN (2005), *Why enzymes are proficient catalysts: beyond the Pauling paradigm* ; Acc. Chem. Res, 38 (5), 379-385