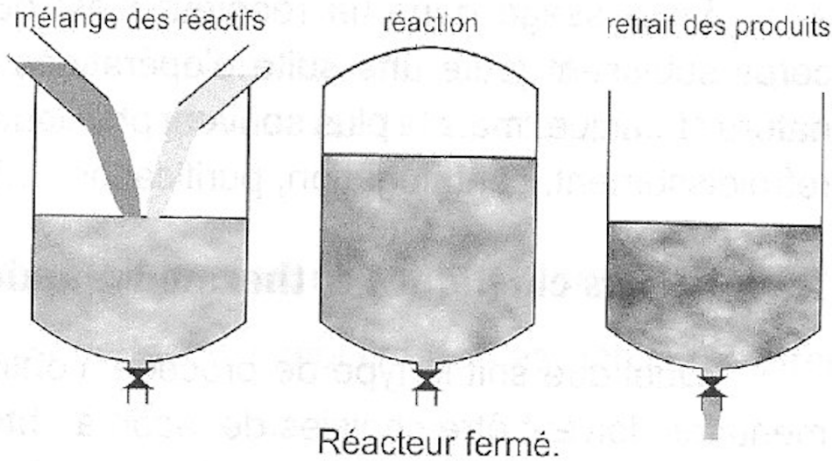


Procédés discontinus et continus

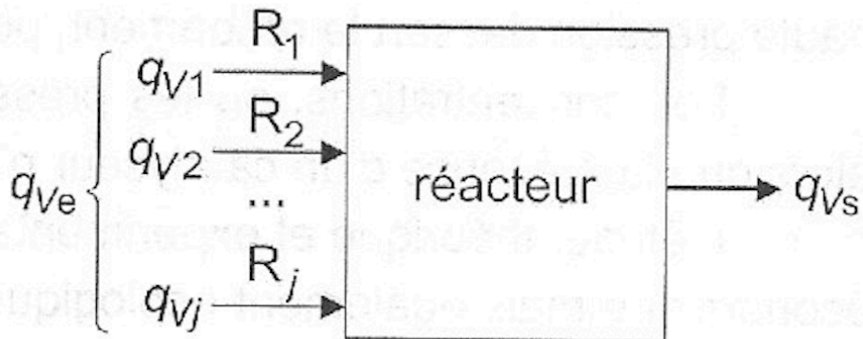
Processus discontinu en réacteur fermé

- Réactifs en réacteur fermé, on retire les produits une fois la réaction suffisamment avancée



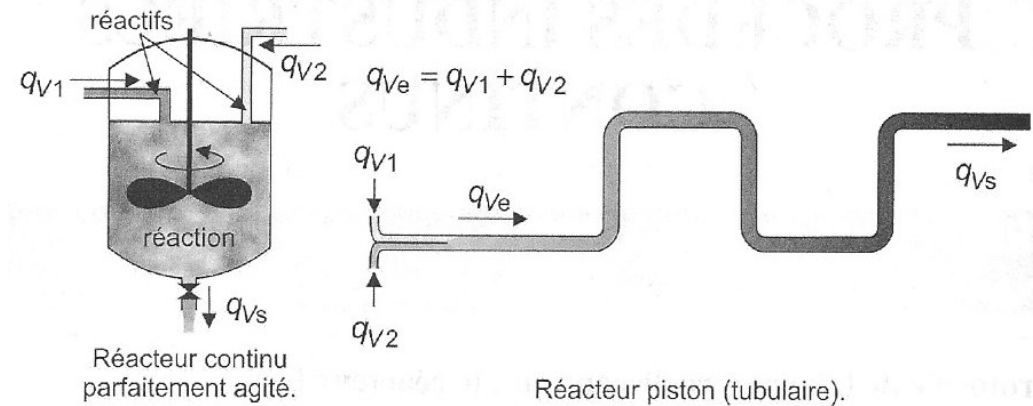
Processus continu en réacteur ouvert

- Moins de manutention, meilleur rendement énergétique et qualité des produits formés



Réacteurs parfaitement agité RPA (ou RPAC)

Réacteur piston (ou tubulaire)



Opérations unitaires

La description de la fabrication industrielle de l'aspirine montre qu'il existe un certain nombre d'étapes élémentaires autour de la réaction de synthèse proprement dite :

- préparation des réactifs, nécessitant elle-même des réactions en amont, ou bien des étapes de mise en condition physique. Par exemple, on peut penser à une étape de broyage-concassage d'un minéral;
- la réaction proprement dite qui s'opère au sein du réacteur. C'est le cœur de l'installation;
- séparation des produits, éventuellement un recyclage de certains produits, conditionnement (cristallisation, séchage, etc ...).

Si le réacteur est le cœur de l'installation de synthèse, il n'en constitue pas forcément la partie la plus onéreuse. Les opérations de séparation des produits, dont le rôle est évidemment de récupérer le produit recherché, mais aussi d'éviter de rejeter des déchets dangereux pour l'environnement, demandent souvent des installations lourdes et représentent un investissement très important.

La cristallisation, la filtration, le séchage, la distillation (souvent appelée *rectification*) sont des exemples d'*opérations unitaires*, dont la définition très formelle est donnée ci-après.



À retenir. Opérations unitaires

Une opération unitaire est une opération fonctionnelle élémentaire d'un procédé. En général, les opérations unitaires ont pour but le transfert de composés chimiques, d'une phase vers une autre, via un procédé composé d'une unité de séparation, nécessitant donc une installation spécifique.

Voici un inventaire non exhaustif des opérations unitaires couramment rencontrées dans les installations industrielles.

Tableau 4.1. Inventaire des opérations unitaires les plus courantes en génie des procédés.

Opération unitaire	Rôle	Exemple d'appareillage
Broyage	réduction de la granulométrie	concasseur
Mélange	obtenir un mélange homogène et stable	mélangeur liquide/liquide
Transport des fluides	transport des liquides et des gaz	pompes, compresseurs
Réaction	mise en contact des réactifs	réacteurs chimiques (en phase homogène ou hétérogène)
Distillation	séparation de liquides selon leur point d'ébullition	distillateur à plateaux
Cristallisation	solidification	cristalliseur
Filtration	séparation d'une phase solide d'un fluide	filtre

Exemple de la synthèse industrielle de l'aspirine

1.1.1. Mode de production

La synthèse de l'aspirine se fait en plusieurs étapes présentant chacune un certain rendement. Le produit de départ est le phénol, une molécule très utilisée dans le monde industriel.

- Le phénol, dont la France produit 175 000 tonnes par an dans une usine du groupe Rhodia située dans le Roussillon, est synthétisé à partir de cumène oxydé par de l'air entre 5 à 10 bars, entre 90°C et 130°C, à pH = 10 dans une réaction exothermique ($\Delta_r H^\circ \approx -120 \text{ kJ mol}^{-1}$). Le rendement est de 90 % avec 0,78 tonne de phénol pour 1 tonne de cumène. Après distillation en milieu acide, on obtient le phénol et un sous-produit : l'acétone (qui est très utilisé lui aussi dans l'industrie).
- Le cumène est obtenu à partir de benzène et de propène (tous deux issus de l'industrie pétrochimique) mélangés à 34 bars à 190°C ($\Delta_r H^\circ \approx -110 \text{ kJ mol}^{-1}$). Le rendement est de 91 % par rapport au propène et de 97 % par rapport au benzène. Les sous-produits sont presque tous réutilisés. Pour une tonne de phénol, il faut 0,872 tonne de benzène et 0,470 tonne de propène. Cela donne 1,310 tonnes de cumène et on récupère à la fin de la réaction 0,612 tonne d'acétone.
- Le phénol pur est mélangé dans une cuve avec une quantité stœchiométrique de soude sous forme de lessive de soude, ce qui donne du phénolate de sodium et de l'eau. L'eau est soigneusement éliminée par évaporation sous vide puis le phénolate de sodium solide est broyé. On injecte ensuite, à une température de 155°C, du dioxyde de carbone gazeux sous une pression de 5 bars. Le phénolate de sodium se transforme en salicylate de sodium et libère du phénol. Ce dernier est donc recyclé pour de nouvelles réactions de synthèse de l'aspirine (ce qui augmente le rendement). Le salicylate de sodium formé est dissous dans de l'eau, décoloré par passage sur du charbon actif et réagit avec de l'acide sulfurique concentré pour être transformé en acide salicylique solide.

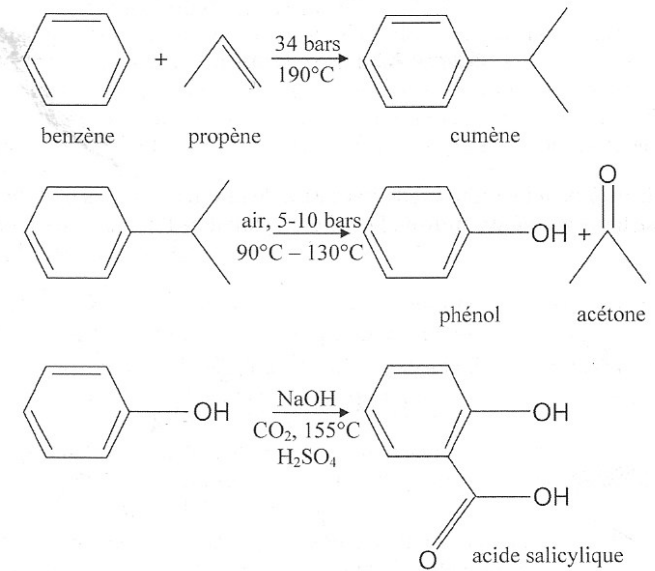


Figure 4.1. Fabrication de l'acide salicylique.

- L'acide salicylique est chauffé à reflux avec de l'anhydride acétique dans du toluène vers 90°C pendant 20 heures, ce qui donne enfin l'aspirine (acide acétylsalicylique). Cette réaction doit se faire en milieu très acide, ce qui est facilement obtenu puisque la réaction elle-même libère de l'acide acétique. Le mélange réactionnel est ensuite refroidi, l'acide acétylsalicylique précipite en gros cristaux qui sont séparés par filtration, rincés puis séchés. On le met alors sous forme de pastilles, enrobées ou non, ou additionné à d'autres composés afin d'obtenir les différentes formes orales ou injectables distribuées dans le commerce.

Tout en étant stœchiométrique, le rendement global de formation de l'aspirine à partir du phénol est de 88,3 % lorsque l'on travaille dans les conditions optimales de synthèse.

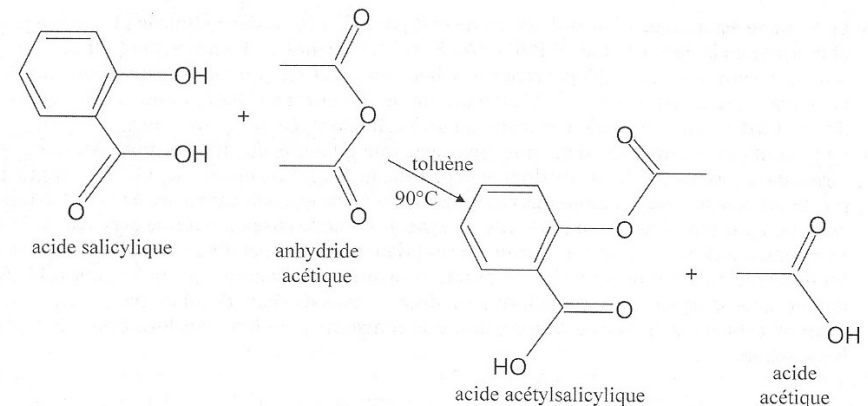


Figure 4.2. Synthèse de l'aspirine.

1.1.2. Industrie et environnement

La synthèse de l'aspirine à échelle industrielle nécessite de grands volumes et donc de grandes structures pour que tout se fasse au même endroit. Le schéma global de l'usine type est le suivant :

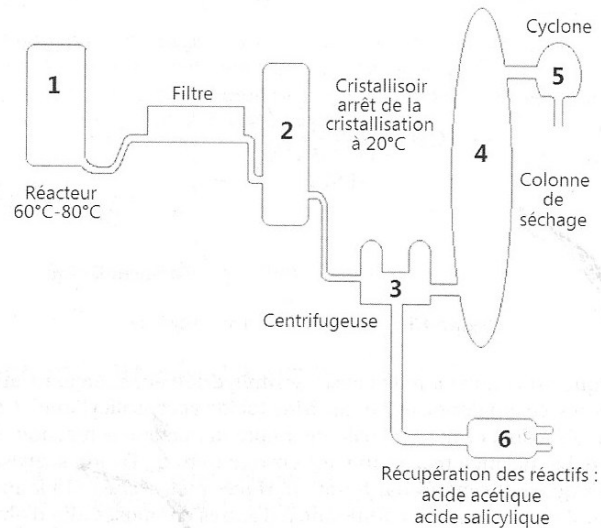


Figure 4.3. Usine de synthèse.

Avec

- 1 : chaîne de synthèse;
- 2 : phase de cristallisation;
- 3 : séparation solide/liquide;
- 4 : colonne de séchage;
- 5 : séparation gaz/solide;
- 6 : zone de mise en forme.

L'efficacité d'un procédé est traditionnellement mesurée par le rendement chimique, sans tenir compte de la quantité de sous-produits formés. Malheureusement, les sous-produits sont souvent difficiles à évacuer, traiter et détruire. Ils peuvent avoir un lourd impact sur l'environnement. Dans une optique de réduction de la pollution à la source, se développe depuis de nombreuses années la chimie verte. Elle propose une évolution du concept d'efficacité qui prend en compte la minimisation de la quantité de déchets. On utilise comme indicateur de l'efficacité d'un procédé son utilisation atomique (UA). L'utilisation atomique est définie comme le rapport de la masse molaire du produit recherché sur la somme des masses molaires de tous les produits qui apparaissent dans l'équation stoechiométrique. Si les sous-produits de la réaction ne sont pas tous identifiés, la conservation de la matière permet de remplacer le dénominateur par la somme des masses molaires de tous les réactifs.

Il s'avère que la synthèse massive d'aspirine est certes polluante, demandeuse de grandes quantités de produits chimiques issus de l'exploitation des ressources pétrochimiques de la planète, mais elle présente de nombreux avantages recherchés par la chimie verte :

- les réactions utilisées sont exothermiques, il est donc moins nécessaire de dépenser de l'énergie pour chauffer le milieu, il se chauffe déjà en partie par lui-même;
- les produits de base (cumène, propène, phénol) sont des sous-produits issus de la pétrochimie, il y a donc un recyclage de ces espèces qui limite le besoin de traitement des déchets;
- la réaction fabrique d'elle-même des sous-produits qui facilitent sa mise en œuvre (acide acétique et phénol notamment).

Facteurs cinétiques versus thermodynamiques

Quel que soit le type de procédé, continu ou discontinu, les conditions expérimentales doivent être choisies de façon à obtenir de bons rendements (c'est-à-dire à convertir le plus possible les réactifs en produits), avec des temps de passage dans le réacteur les plus courts possibles (le plus souvent, les réactions de synthèse industrielle, comme la synthèse de l'ammoniac, sont lentes, et leur cinétique est limitante).

Le choix de la température sous laquelle se fait la réaction voulue est crucial et peut faire l'objet d'un compromis, dans le cas d'une réaction exothermique, entre le rendement (un bon rendement nécessite alors une basse température) et la vitesse (la réaction est plus rapide à haute température).

Pour les réactions qui font intervenir des corps gazeux, la pression est un facteur thermodynamique et cinétique, et peut aussi faire l'objet d'un compromis, si une haute pression dessert le rendement, puisqu'elle tend aussi à améliorer la cinétique.

Les concentrations, ou les pressions partielles, jouent sur les deux aspects, alors que la présence d'un catalyseur n'intervient que pour « accélérer » la réaction.

L'étude, théorique et expérimentale, de l'influence de ces facteurs est un enjeu économique mais également écologique car l'optimisation des procédés et le bon dimensionnement des réacteurs permet d'économiser des matières premières et de l'énergie.

Les réactions chimiques dégagent ou absorbent de l'énergie sous forme de chaleur, ce qui doit être pris en compte pour adapter l'environnement thermique du réacteur (parois adiabatiques, réactions thermostatées, chauffage ou refroidissement). La sécurité peut être en jeu car un emballement est possible dans le cas d'une réaction exothermique. C'est pourquoi on procède à une étude thermique du système, le plus souvent à l'aide d'une modélisation suivie d'une simulation numérique.