

Vingt ans du SPI (département des Sciences pour l'ingénieur du CNRS) et l'émergence du génie des procédés

Victor Sanchez* directeur de recherche CNRS, Henri Brunet** professeur, Yvan Segui*** directeur de recherche CNRS

In 20 years of the SPI, process engineering grows beyond its chemical engineering base

During the second half of the XXth century, chemical engineering, by becoming a scientific discipline, was able to solve numerous problems raised by the chemical industry. Its extension towards new fields of application was achieved by generalizing concepts that apply to any process for the transformation of matter and energy : it thus developed into process engineering. It is explained how this discipline was able to adapt itself to new requirements both by continuing its own inherent evolution and by exchange with other disciplines.

Génie des procédés, génie chimique.

Process engineering, chemical engineering.

Dans le domaine de l'industrie chimique, la recherche a connu une évolution très importante au cours du XXe siècle. Elle est passée de la chimie industrielle au génie des procédés par l'intermédiaire d'une étape primordiale : le génie chimique. Les procédés de fabrication des produits chimiques ont longtemps été décrits, ils le sont parfois encore, sous forme de monographies allant des matières premières jusqu'au produit fini. Un corps de connaissance a ainsi été élaboré

dans lequel les étapes de transformation de la matière (réactions, séparations...) sont propres au produit recherché.

Le génie chimique est né dans la première moitié du siècle sur le continent nord-américain, les chercheurs, ingénieurs et industriels étant alors confrontés au problème du raffinage du pétrole. Le constat de l'époque montrait que les procédés de chimie industrielle étaient tous constitués d'un petit nombre d'opérations unitaires basées sur des techniques semblables et sur des principes identiques. Ces opérations pouvaient dès lors être étudiées d'une manière plus scientifique par une analyse fine des phénomènes réactionnels et de transfert mis en jeu, ainsi que par une approche phénoménologique et systémique. En France, le génie chimique a connu son véritable essor au lendemain de la deuxième guerre sous l'impulsion de diverses personnalités (J. Cathala, M. Letort, H. Gardy et P. Le Goff) qui développaient les écoles de Toulouse et de Nancy.

La caractéristique principale de cette discipline est de s'être développée au contact de l'industrie sur une base matérielle et technique importante. En effet, dans la plupart des procédés, le technicien a le plus souvent précédé l'ingénieur

qui, homme de l'art, a fait fonctionner le procédé par son savoir-faire. Le chercheur en génie chimique a essayé de comprendre le fonctionnement des divers éléments et de les optimiser avant d'en imaginer de meilleurs. Il a su répondre à la demande du monde industriel, confronté à des problèmes variés et complexes, en introduisant une méthodologie d'étude nouvelle et généralisable, mais il a su aussi insuffler une dynamique propre en forgeant de nouveaux concepts, indépendamment des sollicitations, aptes à répondre à toute demande.

Dès lors, cette méthodologie d'approche scientifique des problèmes industriels a débordé du cadre de l'industrie chimique pour s'ouvrir vers de nouveaux champs d'applications. C'est ainsi qu'est né le génie des procédés en France au début des années 80. Il peut être défini comme " l'ensemble des connaissances relatives à la conception et à la mise en œuvre des procédés industriels de transformation de la matière et de l'énergie ".

Concepts, paradigmes

Les principaux concepts découlant de la recherche en génie chimique s'appliquent à tout procédé de transformation de la matière indépendamment du

* Laboratoire de génie chimique, Université Paul Sabatier, 118, route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex. Tél. : 61.55.60.64. Fax : 61.55.61.39.

** Centre de Physique des Plasmas et de leurs Applications, Université Paul Sabatier, 118, route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex. Tél. : 61.55.68.57. Fax : 61.55.63.32.

*** Laboratoire de génie électrique, Université Paul Sabatier, 118, route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex. Tél. : 61.55.67.16. Fax : 61.55.64.52.

Conférence présentée dans le cadre du Sitef (Toulouse, 24-28 octobre 1995), à l'occasion de la célébration du XXe anniversaire du département des Sciences pour l'ingénieur (SPI) du CNRS.

produit à traiter. Ils ont été décrits par de nombreux auteurs, en particulier par J. Villiermaux [1], de sorte qu'ils sont simplement résumés ici. Leur liste est loin d'être exhaustive.

Les opérations unitaires

Introduit par A.D. Little vers 1920 et décrit par G.G. Brown en 1950, ce concept qui consiste à découper les procédés en un enchaînement d'opérations élémentaires s'est révélé très fructueux. La liste des opérations s'est enrichie au cours du temps. Son intérêt réside dans la recherche de lois d'extrapolation et de dimensionnement ainsi que dans la recherche de schémas de circulation des fluides et des solides. C'est un excellent outil pour les études scientifiques et technologiques.

Les bilans de matière, d'énergie et de quantité de mouvement

Ces bilans reposent sur les équations de conservation, sur les lois d'équilibre et sur la cinétique. Ils peuvent être écrits au niveau macroscopique ou microscopique en fonction du degré de finesse recherché et de la complexité des phénomènes. Ils servent de base à la modélisation.

Analyse dimensionnelle

Il s'agit de la réduction des variables figurant dans les équations de bilan afin d'obtenir des corrélations de portée universelle. Cette façon de procéder n'est pas propre au génie chimique, mais cette discipline a beaucoup enrichi ces méthodes de normalisation pour l'étude du transfert de matière de chaleur et, également, pour rendre compte de propriétés physico-chimiques. La représentation des résultats expérimentaux sous forme de nombres sans dimension est un outil puissant d'extrapolation.

Phénomènes de transport

Le transport de matière à l'intérieur d'une phase, ou entre phases est une opération de base du génie chimique. L'approche unifiée de ces phénomènes a été réalisée progressivement jusqu'à la parution de l'ouvrage *Transport Phenomena* de Bird et coll., qui a montré une forme nouvelle de pensée permettant en particulier d'appréhender le couplage des

phénomènes considérés le plus souvent de manière isolée.

Auparavant, des concepts comme les unités de transfert de matière et de chaleur ou les hauteurs équivalentes de plateaux théoriques ont permis de représenter le fonctionnement des séparateurs de manière unifiée, lorsque la séparation est basée sur des lois d'équilibre.

Le réacteur

Cette opération est souvent considérée comme le cœur du procédé puisque c'est en son sein que s'effectue la transformation de la matière. Ici aussi, l'ouvrage de O. Levenspiel, en 1962, montrant que les phénomènes de cinétique physique combinés à la réaction chimique constituaient les éléments de calcul des réacteurs chimiques, a été déterminant. Ces concepts, en France, ont été développés et analysés par J. Villiermaux. Le réacteur parfaitement agité continu est un exemple d'un dispositif universel, utilisé également pour décrire le fonctionnement d'autres systèmes.

Approche systémique

Le génie chimique est confronté à des systèmes trop complexes pour être simplement résolus par une approche analytique. Il a dû définir des méthodes quantitatives plus globales basées sur des comportements, s'appuyant sur des relations entrée/sortie. C'est là l'une de ses caractéristiques essentielles, qui est connue sous le nom d'approche systémique. Deux exemples peuvent illustrer cette démarche.

Le premier, introduit par Danckwerts, en 1953, est relatif à la distribution des temps de séjour (DTS). Il a montré la possibilité de diagnostiquer très facilement, à l'aide d'un traceur, l'écoulement dans un réacteur complexe.

Le deuxième est le bilan de population qui généralise la DTS en décrivant dans l'espace et dans le temps une population d'entités quelconques possédant des propriétés caractéristiques évoluant dans le temps. Ce concept s'applique aux bulles, gouttes, grains...

Modélisation

La modélisation d'un phénomène, d'une opération ou d'un procédé est une

action de base ; elle s'accompagne parfois d'une simulation. En génie chimique, la modélisation ne vise pas à représenter un phénomène isolé, mais le plus souvent un ensemble de phénomènes couplés ou d'appareils conduisant à la fabrication d'un produit donné. Le modèle se base sur la phénoménologie, sur les réactions chimiques, sur les phénomènes de transport et de transfert, sur la thermodynamique ou tout autre propriété du système. Il peut être macroscopique ou microscopique, dans le premier cas en s'appuyant sur l'expérience, en fonction du degré de description ou de précision souhaité. Deux écueils sont à éviter : un modèle trop complexe ou un modèle trop simple, peu précis et difficilement utilisable.

Les modèles globaux, fondés sur l'approche systémique ont été développés pour deux raisons majeures :

- d'une part, à cause de la complexité des phénomènes et des systèmes ; ils nécessitent la formulation d'hypothèses simplificatrices et la recherche des phénomènes limitants,
- d'autre part, pour fournir un outil à l'ingénieur ; il faut pour cela donner une représentation simple d'un procédé avec une finesse adaptée aux informations disponibles.

Cependant, les chercheurs doivent de plus en plus mettre en œuvre des modèles locaux reflétant la structure fine d'un phénomène. Le problème est ensuite le passage d'une microéchelle à une macroéchelle pour représenter le système.

Évolution du génie des procédés

De nombreux articles ont été récemment publiés [2, 3, 4] sur l'évolution du génie des procédés dans les prochaines années. Cela est dû à une importante réflexion menée dans divers pays, notamment en France par le Groupe Français du Génie des Procédés.

Plusieurs facteurs sont à prendre en compte pour cerner ces nouvelles orientations.

1 - Le génie des procédés a su forger ses propres concepts qui ont permis de rationaliser des problèmes complexes afin de mieux les résoudre. Il s'est doté

d'un corps de doctrine qu'il convient de conforter.

2 - Des disciplines voisines ont déjà appliqué cette méthodologie et ces concepts pour leur propre recherche. C'est le cas, par exemple, de la biotechnologie [5]. D'autres champs d'application sont ouverts, ce qui place le génie des procédés à l'interface de diverses disciplines accentuant ainsi son caractère pluridisciplinaire.

3 - L'industrie est en pleine évolution car elle doit s'adapter à de nouveaux besoins de la société. La demande est tournée vers de nouveaux produits, l'accent étant mis sur la qualité et les propriétés d'usage. Ainsi, les ateliers de fabrication deviennent de plus en plus polyvalents et les critères évolutifs dans le temps. Les procédés doivent tenir compte de la sécurité de fonctionnement, de la fiabilité, de l'environnement (zéro défaut, zéro rejet), mais aussi de la qualité du produit en fonction de son utilisation ultérieure, enfin de l'économie des matières premières et de l'énergie.

Le chercheur doit donc faire face à de nouveaux défis parmi lesquels on peut citer [1] :

- 1) l'amélioration du rendement et de la sélectivité,
- 2) la fabrication d'un produit pour ses propriétés d'usage,
- 3) l'amélioration des méthodes d'extrapolation (micro et macro)
- 4) la sûreté, la conduite et la commande du procédé,
- 5) l'utilisation rationnelle de l'énergie,
- 6) la réduction des rejets ainsi que leurs traitements.

Ces défis posent des problèmes scientifiques et technologiques qu'il convient de résoudre pour donner naissance à de nouveaux concepts.

Ils sont, par exemple, liés :

- à la *dynamique des systèmes non linéaires* : comment prévoir la stabilité d'un réacteur donnant deux réactions consécutives ou concurrentes ? quelle est sa réponse à une perturbation ?
- au *micromélange* : comment l'obtenir ? par un écoulement turbulent, chaotique ?...
- au *pilotage local* : où fournir ou enlever l'énergie pour rendre le procédé plus économique ?
- aux *fluides complexes* : quelles grandeurs physico-chimiques doit-on utiliser pour les caractériser ?
- aux *catalyseurs* : comment les conce-

voir à la demande ? comment adapter et préparer le catalyseur pour un fonctionnement à l'échelle industrielle en maîtrisant l'activité, la sélectivité, le vieillissement ?

- au *traitement des solides divisés* : quelle doit être leur forme ou leur morphologie en fonction de leur propriété d'usage ?

La réponse à ces questions passe par une recherche de plus en plus fine qui va de l'échelle moléculaire à l'usine elle-même, ouvrant ainsi un champ d'action vers les disciplines voisines tout en restant à l'écoute du monde industriel.

Pour illustrer ces propos, quatre exemples sont donnés ci-après pour montrer l'évolution de la discipline ainsi que les besoins de collaboration avec des chercheurs travaillant dans l'élaboration de matériaux. Une multitude d'autres exemples auraient pu être choisis. Ils montrent que des concepts déjà anciens méritent d'être exploités dans toutes leurs potentialités et que de nouveaux concepts sont en émergence. Ils sont liés à l'évolution de l'industrie, aux besoins de la société mais aussi et surtout à l'évolution de la science.

L'émergence d'un génie bioélectrochimique

La production très sélective de molécules complexes à propriétés bien définies est un secteur de la chimie fine en fort développement représentant des enjeux économiques considérables. L'industrie pharmaceutique utilise, par exemple, un grand nombre de molécules chirales dont les propriétés thérapeutiques ne sont liées qu'à un seul isomère optique ; les autres isomères sont inefficaces, ou induisent des réactions secondaires indésirables, voire dangereuses. Des normes de plus en plus sévères exigent donc la mise sur le marché de produits de plus en plus purs. A l'heure actuelle, l'effort porte essentiellement sur les séparations et purifications en aval du réacteur de production et les moyens manquent pour gagner en sélectivité sur la synthèse même.

Parallèlement, les biochimistes et biotechnologues ont mis sur le marché une foule d'enzymes dont l'extrême sélectivité du mécanisme catalytique permettrait de produire des isomères optiques quasiment purs. Parmi ces enzymes, un grand nombre sont des

oxydoréductases, dont on ne sait pas encore exploiter de façon satisfaisante les propriétés de sélectivité exceptionnelles. Pourtant, elles contrôlent une multitude de réactions essentielles telles la fonctionnalisation de corticostéroïdes, utilisés comme anti-inflammatoires, les interconversions d'alcools en aldéhydes et cétones, qui sont des réactions centrales pour les industries des parfums et arômes, ou la production de diverses molécules chirales : L-amino acides, lactones, hydroxyacides... qui représentent des molécules de base pour la synthèse de composés pharmaceutiques complexes tels que pénicilline, céphalosporine, composés anti-obésité...

Dans ce cadre, la création de procédés bioélectrochimiques, qui associeraient l'utilisation d'énergie électrique, comme source ou puits d'électrons, avec la catalyse par les oxydoréductases, serait la solution optimale. Le bilan théorique global ne comporte qu'une entrée de substrat, une alimentation électrique et une sortie unique constituée du produit pur seulement pollué des restes de substrat non transformé. Ce constat fait, le Laboratoire de génie chimique s'est engagé dans la conception de tels procédés.

La première partie des recherches a consisté à analyser le détail du mécanisme réactionnel. La clef de la plupart de ces procédés se situe au niveau de l'oxydoréduction du composé nicotinamide adénine dinucléotide (NAD) qui intervient comme le relai électronique d'un très grand nombre d'oxydoréductases. Le rôle essentiel de cette étape réactionnelle explique le nombre important de travaux de nature électrochimique qui lui ont été consacrés. Ils démontrent tous que la réaction reste difficile à réaliser, surtout dans le sens le plus intéressant de la réduction, qui est trop peu sélective pour donner lieu au développement d'un procédé efficace. Ce problème, situé en amont des thématiques traditionnelles du génie des procédés, fut résolu grâce à la collaboration de biochimistes, biotechnologues et microbiologistes de la société Elf, de l'Insa de Toulouse et de l'université de Göttingen. Une enzyme fut ainsi identifiée, qui assure la catalyse de la réduction électrochimique du composé NAD et rend la réaction très rapide et sélective. Testé au niveau analytique sur la produc-

tion d'un L-acide aminé, le procédé s'est avéré largement assez performant pour entreprendre son extrapolation au réacteur de synthèse.

Plusieurs tentatives de développement avaient été effectuées préalablement par divers groupes de chercheurs. Aucun des procédés traditionnels proposés, tels que réacteur électrochimique agité ou électrode poreuse percolée, ne peuvent prétendre à un développement industriel car ils ne sont absolument pas adaptés à la mise en œuvre de catalyses enzymatiques très spécifiques.

La démarche suivie au laboratoire cherche à tirer profit des techniques mises au point à très petite échelle pour la conception de capteurs qui utilisent la même association de base électrode-oxdoréductase. La fixation des enzymes à la surface de membranes perméables appliquées contre l'électrode ou à l'intérieur d'une matrice polymérique adhérant à sa surface sont des techniques éprouvées dans ce domaine. Lorsqu'il s'agit de passer du capteur de quelques millimètres carrés au réacteur de synthèse, l'analyse théorique met en lumière l'extrême importance de la localisation des enzymes à l'intérieur ou à la surface de la structure polymérique. Dans cette couche appliquée à la surface de l'électrode, dont l'épaisseur n'excède généralement pas quelques dizaines de micromètres, la seule modification des lieux de fixation des enzymes peut induire des facteurs d'ordre dix sur la productivité du réacteur. De plus, l'agencement optimal des enzymes au sein de l'interface varie suivant les caractéristiques du système à traiter, si bien que l'architecture de l'interface électrode-enzymes doit être conçue en fonction du système réactionnel.

De la même manière, l'approche à la fois théorique et expérimentale du couplage entre réactions enzymatiques et transferts de matière montre l'importante limitation des performances due à la faiblesse des vitesses de transfert. Le problème a été résolu en créant, en collaboration avec des spécialistes du génie de l'élaboration des polymères, une technique de confinement des enzymes au sein d'un polymère électroformé donnant des structures beaucoup plus perméables, qui autorise simultanément une rétention maximale des enzymes. La modélisation des phénomènes, menée en parallèle avec l'approche expérimentale,

a constamment servi de guide à la mise au point de cette interface. Le dernier problème, qui reste à résoudre aujourd'hui, concerne les interactions entre enzymes et polymère qui engendrent dans certains cas une diminution sensible de l'activité enzymatique. Afin de lever cet obstacle, une collaboration avec des biochimistes maîtrisant les techniques de stabilisation et d'immobilisation des enzymes a été initiée, et quelques pistes s'en dégagent.

Dans le type de démarche suivie ici, l'efficacité du réacteur est conçue au niveau de la fabrication même de l'interface électrode-enzymes, en définissant la meilleure architecture possible, en modifiant les conditions locales du couplage réactions-transferts, en créant un environnement protégeant le catalyseur enzymatique... L'électrode, qui constitue ici le cœur du procédé, est construite en fonction du système réactionnel. Dans ce cadre, le développement du génie bioélectrochimique passe nécessairement par la conception et la maîtrise locale de nouvelles surfaces réactives.

Histoire du procédé de dépôt par plasma de couches minces diélectriques pour les composants électroniques

L'histoire débute en 1972, lorsque, ayant réalisé que, sous certaines conditions, une décharge électrique dans une vapeur basse pression pouvait permettre le dépôt d'un film mince (typiquement quelques centaines de nanomètres), une équipe du Laboratoire de génie électrique émet l'idée que l'on a là un moyen de fabriquer des couches d'isolants d'épaisseur largement inférieure à tout ce que l'on peut alors imaginer (les films plastiques les plus fins à cette époque étaient de l'ordre de 12 μm). Un fabricant de condensateurs, et le Laboratoire de génie électrique s'associent alors pour explorer cette possibilité dans l'objectif de fabriquer des condensateurs à très haute capacité volumique puisque la valeur de la capacité est proportionnelle à l'inverse de l'épaisseur.

Nous construisons alors un réacteur de dépôt de 12 cm de diamètre, 20 cm de haut à paroi de verre et muni de deux électrodes planes parallèles en laiton.

On crée un plasma dans des vapeurs de styrène et, pour une pression donnée, on dépose des films d'épaisseurs variables selon le temps de dépôt. Ces films sont caractérisés par leurs propriétés électriques (conductivité en courant continu et en courant alternatif, pertes diélectriques, champ de rupture diélectrique).

Certaines de ces caractéristiques sont bonnes (conductivité en courant continu et rupture diélectrique), d'autres doivent être améliorées. La variation des paramètres d'entrée n'est d'aucun secours pour cela : il faut alors développer des outils de diagnostics, si possible *in situ*, pour approcher les mécanismes qui entraînent des pertes diélectriques élevées. Une mesure des pertes, *in situ*, est alors mise en place et on montre que l'histoire post dépôt doit être prise en compte. Cette opération permet de préconiser un procédé qui améliore la performance mais qui ne permet pas de déterminer la cause du problème. On vient de démontrer que les pertes sont dues à la formation de liaisons chimiques polaires par recombinaison des sites actifs avec l'oxygène de l'air.

Il faut donc, maintenant, préciser les mécanismes de formation de sites actifs et leur durée de vie. Pour cela, un certain nombre de diagnostics permettant l'analyse des phénomènes à l'échelle ato-mique ou moléculaire sont mis en place : spectroscopie d'émission, spectroscopie infrarouge d'absorption d'un plasma. Les résultats de ces études permettent de déterminer la nature et les paramètres du plasma afin d'obtenir les meilleurs compromis entre vitesse de dépôt et qualité fonctionnelle des films déposés. Actuellement, on dépose des films de type silice à des vitesses de 5 000 A/min. Ces films ont des pertes diélectriques de 10^{-4} (au lieu de 10^{-2} dans les années 80), un champ de rupture de l'ordre de 10^{15} Ω/cm sous un champ de 1 MV/cm.

On voit donc, à travers l'histoire de ce développement, que l'on a procédé par étapes successives conduisant chacune vers une asymptote. Partant d'une approche procédé, il a fallu ensuite introduire un diagnostic *in situ* s'adressant à la propriété recherchée ; puis il a fallu exécuter un retour vers la physique de base avant de retourner ensuite vers le procédé.

Procédés plasma pour dépôt de silicium amorphe en grande surface

Le problème posé en 1990 concernait le dépôt en grande surface (de l'ordre du m^2) de silicium amorphe destiné à la conversion photovoltaïque. Il est né des travaux de l'ARC Pirsem qui regroupait la société Solems et quatre laboratoires dont trois toulousains : le Laboratoire de génie chimique (équipe de J.-P. Couderc), le Laboratoire de génie électrique (équipe de B. Despax) et le Centre des Plasmas et de leurs Applications (équipe J.-P. Bœuf).

L'analyse du problème a montré qu'il fallait prendre en compte plusieurs aspects :

- la modélisation de la décharge et du transport de la matière,
- l'ingénierie du réacteur,
- la caractérisation du matériau déposé.

Traditionnellement, ce genre de problème était traité en séquence au sein d'un même laboratoire. L'existence, sur un même site géographique, d'équipes complémentaires a permis de mettre en place une stratégie efficace et plus rationnelle. Dès le départ, les trois équipes toulousaines citées ci-dessus se sont associées pour prendre en compte les différents aspects du projet.

Pour répondre à la question posée, quatre étapes devaient être franchies :

1) La première étape d'un procédé plasma concerne l'apport d'énergie d'une source extérieure aux électrons du gaz. Ceci nécessite la modélisation de la décharge, ce qui permet de déterminer la densité et la fonction de distribution en énergie des électrons (résolution de l'équation de Boltzmann).

2) La création des espèces chimiquement actives résulte de l'interaction des électrons et des espèces moléculaires (SiH_4 et ses produits de dissociations). Au cours de cette étape, la cinétique chimique est établie à partir des différentes réactions électrons-neutres. Les constantes de réaction sont soit tirées de la littérature, soit introduites comme paramètre du modèle.

3) L'étape précédente fournit le terme source d'espèces ; il s'agit ensuite de modéliser leur transport dans un réacteur de grandes dimensions et d'apprécier leur répartition sur le substrat (résolution de l'équation de Navier-Stokes).

4) Il reste, enfin, à caractériser le procédé, ce qui est fait à travers l'analyse du produit déposé et la mesure de l'épaisseur des couches en divers points du substrat.

A l'issue de ces quatre étapes, on a montré que le procédé dans son ensemble était bien décrit par les modèles proposés. La validité du modèle présente un double intérêt, au niveau de l'optimisation et du contrôle du procédé.

L'optimisation peut porter :

- sur la recherche des meilleurs paramètres d'entrée (puissance, pression, débit),
- également sur la prédiction du comportement de réacteurs dont la géométrie est modifiée.

Le contrôle permet la détermination de la sensibilité des paramètres d'entrée et la mise en place de leur pilotage.

Le projet a duré 3 ans et permis à la société Solems d'améliorer le fonctionnement de son réacteur de dépôt de silicium amorphe. L'acquis des équipes a permis de confronter et même d'étendre leur collaboration dans le domaine des procédés de dépôt plasma de nitrure de silicium. Ceci se concrétise à travers un projet soutenu par les régions Midi-Pyrénées et Aquitaine, et regroupant des équipes de Toulouse, de Bordeaux et de Pau.

De la cristallisation industrielle vers la cristallisation élaborée

La cristallisation est une opération largement répandue dans la chaîne de fabrication des produits solides, qu'ils soient finis ou semi-finis. Elle concerne des secteurs aussi variés que la chimie de base, la chimie fine, l'agro-alimentaire, la pharmacie, les matériaux ou les pigments. Cette opération met en œuvre la génération et le développement de particules cristallines à partir d'une solution.

La conception, la simulation, l'extrapolation, l'optimisation et l'automatisation d'une opération de cristallisation passent par la définition d'expériences spécifiques, l'élaboration de modèles mathématiques et la valorisation par des essais pilotes.

Face à l'évolution de la demande industrielle, l'approche développée pour mettre en place ces modèles a conduit cette opération unitaire vers de nouveaux

concepts et a permis de créer ses propres objets. Cette émergence peut être illustrée par trois stades dans l'évolution de la cristallisation.

Les modèles globaux

Le but premier de la cristallisation industrielle est d'aboutir à un rendement maximal. Dans ce cas, des critères de taille ou de forme des cristaux ne sont pas imposés. Pour atteindre cet objectif de production en masse, des méthodes d'approche quantitatives globales ont été définies. Le cristalliseur est assimilé à un réacteur agité continu, il est qualifié d'idéal.

Les bilans simultanés de matière et d'énergie auxquels s'adjoignent les lois d'équilibres thermodynamiques sont à la base des modèles mathématiques décrivant le cristalliseur. Ces modèles globaux s'intéressent donc davantage aux relations entrée/sortie qu'aux lois locales de la physique. En s'appuyant sur l'expérience et le bon sens, on effectue des moyennes spatiales et des choix de paramètres judicieux. Ces modèles sont aujourd'hui insuffisants.

Les modèles complexes

La demande extérieure du monde industriel confronté à des problèmes variés et difficiles d'environnement, d'énergie, de sécurité et de qualité a conduit à modifier les critères de fabrication des cristaux. L'industrie doit de plus en plus synthétiser des propriétés en vue d'applications spécifiques plutôt que des produits de formule définie. Le contrôle de la taille et de la forme des cristaux devient un critère prépondérant. La recherche s'est ainsi tournée vers une analyse aussi fine que possible des phénomènes déterminant ces propriétés. La conception du cristalliseur est effectuée à partir de données de base, en distinguant bien ce qui relève des contraintes thermodynamiques, de l'hydrodynamique, des transferts de matière et de chaleur et de la cinétique intrinsèque de la transformation. Cette démarche s'appuie sur des essais en maquette froide et des mesures dans des appareils appropriés isolant la contribution de chaque phénomène : nucléation, croissance, attrition, agglomération, ceci en vue d'établir les lois phénoménologiques associées.

La problématique des trois bilans classiques

matière, énergie, quantité de mouvement s'enrichit ainsi d'un bilan portant sur la taille des cristaux dont on peut prévoir l'évolution. Il s'agit d'un bilan de population qui repose sur la statistique d'une population de cristaux en écoulement et sur la probabilité qu'ils ont de séjourner pendant un temps donné dans le cristalliseur. Ce bilan permet de déterminer la distribution de taille des cristaux dans un cristalliseur continu.

On s'efforce alors de bâtir un modèle flexible et modulaire où la complexité est ajustée à chaque instant aux nécessités de l'application considérée.

La cristallisation élaborée

Les recherches précédentes ont montré que la taille et la forme des cristaux sont les propriétés clefs qui conditionnent leur valeur d'usage. Il faut donc pouvoir créer de manière reproductible des conditions de fabrication parfaitement contrôlées. L'une des voies possibles est celle de la cristallisation que nous appelons "élaborée" ou cristallisation en émulsion. Elle permet de s'affranchir des contraintes liées au procédé.

Le principe consiste à produire une émulsion dont les gouttes sont de taille calibrée et à provoquer la cristallisation du produit désiré, à l'intérieur de ces gouttelettes. L'application considérée dans notre cas est celle de la fabrication de grains sphériques constitués d'une multitude de cristaux de principe actif pharmaceutique. Ce procédé met en œuvre un solvant S_1 du principe actif, un non-solvant S_2 ainsi qu'un agent émulsifiant. S_1 et S_2 doivent être miscibles. La méthode consiste à couler une solution du principe actif dissous dans son solvant S_1 à la température T_1 dans le non-solvant S_2 contenant l'agent émulsifiant et maintenu à une température T_2 . Une émulsion constituée de gouttelettes de solution de principe actif apparaît alors. Le transfert thermique dû à la différence de température T_1-T_2 et le transfert de matière résultant de la diffusion à contre-courant de S_1 qui sort de la gouttelette et S_2 qui pénètre à l'intérieur de la gouttelette, conduisent la gouttelette à un état de sursaturation limite permettant l'apparition du solide.

La forme des agglomérats sphériques et leur texture (porosité, masse volumique) dépendent de la physico-chimie du système composant la goutte d'ori-

gine et de l'intensité des transferts de chaleur et de matière ainsi que de celle des circulations internes. L'analyse de l'influence des paramètres opératoires a permis de dégager un mécanisme de formation des grains en trois étapes, formation des gouttelettes, création de la sursaturation et cristallisation du principe actif. La taille initiale des gouttelettes formant l'émulsion gère les structures internes des grains en jouant sur l'importance respective des phénomènes mis en jeu. Les étapes de création de la sursaturation et de cristallisation ont été modélisées.

Ainsi, dans cette étude, la méthodologie appliquée au cristalliseur a été transposée à l'échelle de la goutte. Cette dernière agit comme un micro-cristalliseur avec des transferts et une hydrodynamique propre.

La recherche en cristallisation développe des théories et techniques qui permettent de gérer et d'optimiser les propriétés des produits. Pour atteindre cet objectif, de nouvelles connaissances ont été développées qui font le lien entre les composés de départ, le procédé d'élaboration et les propriétés industrielles. Cette démarche s'applique à toutes les échelles de phénomènes.

Conclusion

La transformation chimique, biochimique ou physique de la matière et de l'énergie passe par des procédés dont l'appréhension, la connaissance et la mise en œuvre sont complexes. Pour résoudre les problèmes posés, des solutions originales ont été imaginées, ne relevant pas d'une simple juxtaposition de chimie, de thermique et de mécanique. Il a fallu "simplifier" la complexité en introduisant des concepts scientifiques propres à la discipline.

C'est là l'originalité de la démarche scientifique du génie chimique. L'universalité des concepts a permis leur application à des domaines différents de l'industrie chimique. Le génie des procédés ouvre ainsi des horizons nouveaux amplifiant l'approche pluridisciplinaire des problèmes posés.

L'évolution de cette nouvelle discipline doit ainsi être à la fois la continuité du génie chimique et la diversification.

La continuité, car le chercheur doit

affermir son corps de doctrine en restant le scientifique qui met au point de nouveaux concepts généralisables qui soient en particulier exploitables par l'ingénieur. La diversification, car ces concepts ne pourront résulter que d'une collaboration entre chercheurs de disciplines voisines et d'une ouverture vers des champs d'application nouveaux.

Références

- [1] Villermaux J., *Le génie des procédés, une science clé pour l'ingénieur*, chapitre 1, *Technique et Documentation Lavoisier*, (Paris), 1993.
- [2] Villermaux J., Future challenges for basic research in chemical engineering, *Chem. Eng. Sci.*, 1993, 48, p. 2525-2535.
- [3] Amundson N.R., *Frontiers in chemical engineering : research needs and opportunities*, National Academy Press, Washington DC, 1987.
- [4] Astarita G., *Frontiers in chemical engineering*, *Chem. Eng. Prog.*, 1992, p. 55-59.
- [5] Bailey J.E., Ollis D.F., *Biochemical Engineering Fundamentals*, Mc Graw-Hill International Editions, 1987.