

L'extraction par fluides supercritiques

par Alfred MATHIS

Lycée Jean Rostand - 67000 Strasbourg

RÉSUMÉ

L'industrie agro-alimentaire et pétrochimique utilisent depuis quelques années déjà les fluides supercritiques. Des recherches récentes ont montré que ces fluides peuvent également être utilisés dans des procédés de dépollution.

1. GÉNÉRALITÉS SUR LES FLUIDES SUPERCRITIQUES

1.1. Le point critique

La figure 1 représente l'allure générale du diagramme d'état de la plupart des corps purs.

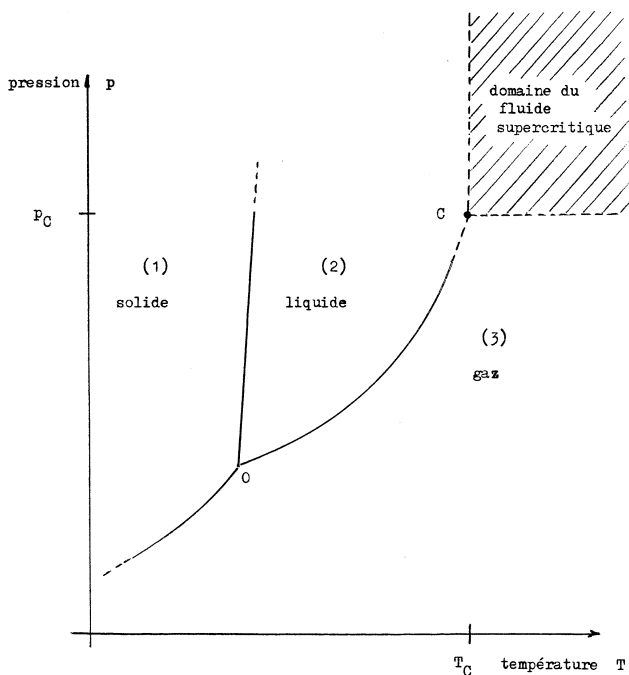


Figure 1 : Diagramme d'état $p = f(T)$ d'un corps pur

(O : point triple - C : point critique - p_C : pression critique - T_C : température critique).

Le plan y est divisé en trois régions correspondant aux domaines d'existence des trois états physiques de la matière. Les courbes correspondent aux équilibres entre deux états qui coexistent alors avec un échange de matière entre les deux phases.

La courbe de vaporisation liquide $\rightleftharpoons$ vapeur s'arrête au point C appelé le point critique.

1.2. L'état supercritique

Lorsque la température et la pression de vapeur augmentent, la masse volumique du liquide diminue et celle du gaz augmente.

A la température critique ces deux masses volumiques ont la même valeur. Le liquide et le gaz deviennent alors indiscernables. On est en présence d'une phase homogène. Au-delà de cette température le liquide ne peut pas exister, quelle que soit la pression.

Le tableau 1 donne quelques valeurs des pressions et températures critiques de quelques corps purs [1, 2].

Corps pur	P _C (atm)	T _C (K)
Acétone	52,0	506
Ammoniac	112	406
Benzène	50,1	563
Eau	218	647
Éthanol	62,3	514
CO ₂	73,0	305
Dioxygène	50,8	155
Dioxyde de soufre	78,0	430

Tableau 1 : Coordonnées du point critique de quelques corps purs.

1.3. Conséquences

Dans la phase homogène supercritique, le système possède quelques propriétés particulièrement intéressantes.

Ainsi par variation de la pression ou de la température on obtient une variation de la masse volumique de la phase supercritique et par conséquent une variation du pouvoir solvant, en particulier de substances organiques [3, 4].

La figure 2 représente graphiquement ces variations.

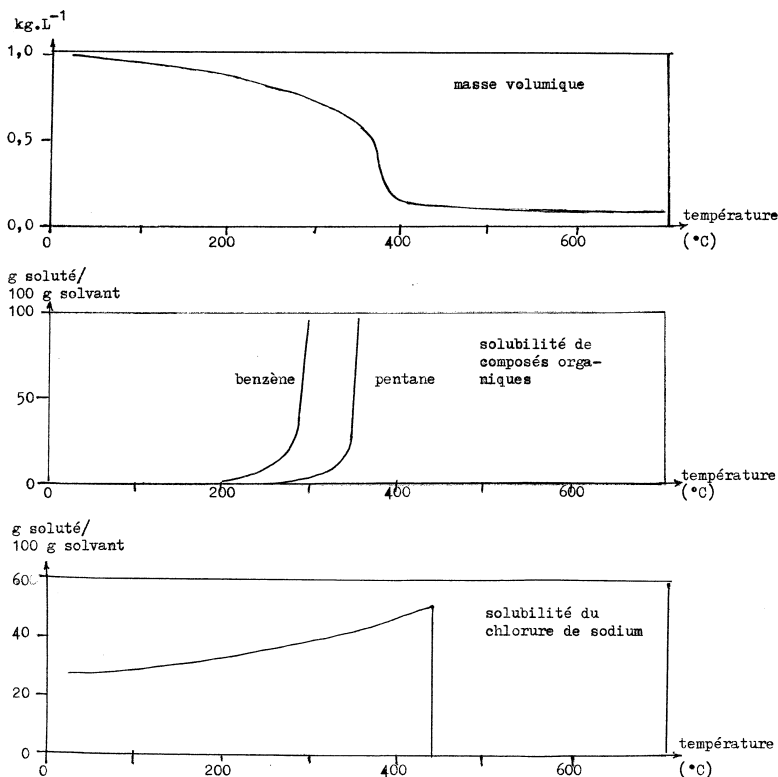


Figure 2 : Variation de quelques propriétés de l'eau avec la température pour une pression de 25 MPa.

On peut alors comparer le pouvoir solvant d'un fluide supercritique avec celui des solvants classiques.

Ainsi du dioxyde de carbone supercritique, avec une masse volumique de $0,9 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ a un pouvoir solvant comparable au benzène, toluène et chloroforme. Lorsque sa masse volumique est de $0,6 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ le pouvoir solvant est comparable à celui du diéthylether ou du pentane [5].

On change la masse volumique du dioxyde de carbone supercritique par variation de la pression à une température voisine de 100°C . A cette température il n'y a pratiquement pas de réaction entre le dioxyde de carbone et les produits d'extraction qui interviendront.

Il en est de même pour l'eau qui à l'état supercritique devient un excellent solvant de substances organiques tandis que les composés ioniques ne se dissolvent plus.

Un intéressant article donne plus d'informations sur les propriétés physico-chimiques des fluides supercritiques [6].

1.4. Fluide supercritique comme solvant d'extraction

Compte tenu du pouvoir solvant important des fluides supercritiques vis-à-vis des composés organiques, ces fluides deviennent intéressants comme solvant d'extraction. Pour que l'opération devienne rentable industriellement il faut parvenir à une séparation simple et efficace du soluté et du solvant.

La figure 3 illustre le principe de l'extraction supercritique.

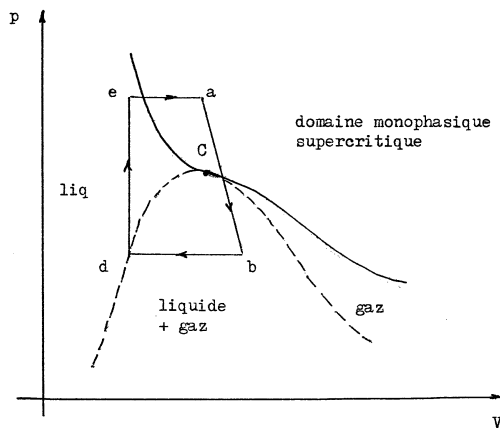


Figure 3 : Principe de l'extraction par fluide supercritique.

La dissolution a lieu dans la zone monophasique supercritique (point a). Le solvant chargé de soluté est alors détendu (trajet a-b) et refroidi (trajet b-d). Les solutés beaucoup moins solubles dans ces conditions précipitent ou décantent et sont donc ainsi séparés, le fluide extracteur passant à l'état gazeux. Le fluide extracteur est ensuite refroidi et recondensé (point d), puis recomprimé (trajet d-a) pour repasser dans le domaine supercritique.

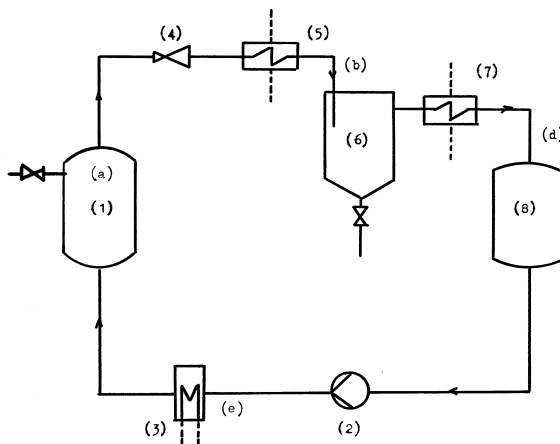
L'extraction supercritique est donc une absorption modulée en pression et en température au voisinage du point critique.

C'est le dioxyde de carbone qui, compte tenu des caractéristiques du point critique, est le fluide le plus utilisé. Ce solvant d'extraction est habituellement utilisé à températures voisines de l'ambiante et à des pressions de 80 à 200 bars.

2. APPLICATIONS INDUSTRIELLES DES FLUIDES SUPERCRITIQUES

2.1. Dans l'industrie agro-alimentaire

Industriellement le dioxyde de carbone est utilisé depuis quelques années pour l'extraction de la caféine, de la théine ou des acides du houblon [7, 8]. La figure 4 indique le schéma de procédé d'une extraction, par exemple, de caféine par un fluide supercritique.



- | | |
|---------------------------|---------------------------|
| (1) réacteur d'extraction | (5) refroidisseur |
| (2) compresseur | (6) séparateur solide gaz |
| (3) réchauffeur | (7) refroidisseur |
| (4) détendeur | (8) réservoir |

Remarque : pour des raisons de compréhension le séparateur (6) n'a pas été représenté selon les normes.

Les vannes et instrumentations de régulation et de sécurité n'ont pas été représentées.

Les repères : (a), (b), (d) et (e) correspondent aux changements indiqués sur la figure 3.

Figure 4 : Schéma de procédé d'une extraction à l'aide d'un fluide supercritique.

Le réacteur d'extraction (1) contient le produit à traiter. Le fluide d'extraction est amené à la température d'extraction grâce à l'échangeur de chaleur (3) et introduit dans le réacteur à l'aide du compresseur (2).

Après extraction le fluide arrive dans le détendeur (4) où la pression diminue jusqu'à la pression ambiante. Un échangeur de chaleur (5) permettra au besoin d'abaisser la température à la valeur souhaitée. Du fait de l'abaissement de la pression et de la température, il y a séparation du soluté et du solvant redevenu gaz, ce qui permet une séparation facile dans le séparateur (6).

Le soluté sera récupéré tandis que le gaz passera par le refroidisseur (7) pour passer à l'état liquide et sera stocké dans la cuve (8). De là le gaz est à nouveau pompé dans le réacteur et le cycle recommence.

L'extraction à partir de substances solides (café en grain, houblon...) se fait généralement en discontinu, tandis que celle à partir de substances liquides se fait généralement en continu.

Rappelons que la décaféinisation se faisait d'abord avec du benzène, puis avec des solvants chlorés (chloroforme) avant l'utilisation du dioxyde de carbone à l'état supercritique.

L'utilisation du dioxyde de carbone comme solvant d'extraction dans l'industrie agro-alimentaire présente plusieurs avantages :

- non toxique,
- bactéricide,
- non inflammable,
- utilisable à des températures peu élevées (31°C) ce qui permet de traiter des produits sensibles à la chaleur.

2.2. Dépollution à l'aide de fluides supercritiques

2.2.1. Utilisation du dioxyde de carbone

Des essais sont actuellement réalisés dans des installations pilotes [3] pour séparer :

- les copeaux métalliques imprégnés d'huile de coupe,
- la poussière de verre contaminée par des huiles obtenues lors du rodage du verre.

Ces installations se composent des mêmes appareils que ceux décrits précédemment pour l'industrie agro-alimentaire. Le coût de ces procédés se situe entre 1000 et 1500 F. par tonne. Compte tenu de l'intérêt écologique et des coûts croissants pour la mise en décharge contrôlée, ces techniques sont promises à un avenir certain.

L'efficacité de la méthode dépend :

- pour un débit de dioxyde de carbone donné, de la pression,
 - pour une pression en dioxyde de carbone donnée, du débit du fluide supercritique.
- comme le montre la figure 5.

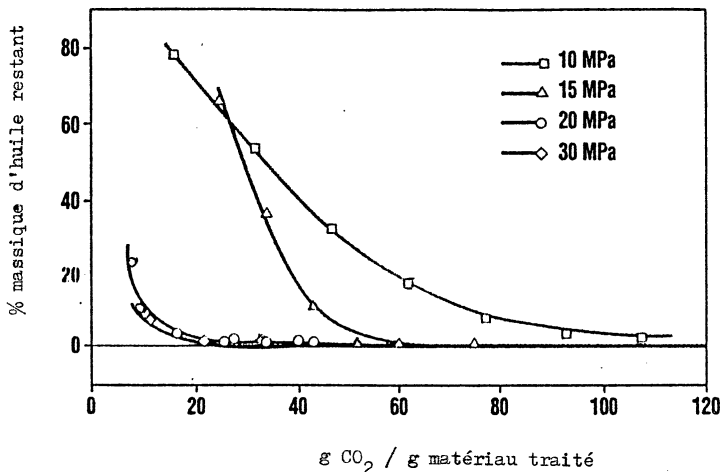


Figure 5 : Variation de la quantité d'huile de rodage restant en fonction du débit de CO₂ pour différentes pressions de travail.

Pour une pression de 10 MPa en dioxyde de carbone la quantité d'huile de rodage ne tend que lentement vers zéro par augmentation du débit en fluide supercritique d'extraction. Avec une pression de 20 MPa on atteint une quantité d'huile restante pratiquement nulle dès la valeur de 30 g de dioxyde de carbone par g de matériau traité. De cette façon on peut donc séparer totalement l'huile de rodage de la poussière de verre. Les deux produits peuvent être intégralement réutilisés [9].

2.2.2. Utilisation de l'eau à l'état supercritique

Dans l'état supercritique, l'eau présente une grande capacité de dissolution de substances organiques et une solubilité pratiquement infinie du dioxygène [10]. Ceci permet d'utiliser l'eau à l'état supercritique pour transformer, à l'aide d'oxydants, des substances difficilement dégradables en substances inertes telles que CO₂, H₂O, N₂, sels...

Dans les installations du centre de recherche de Karlsruhe, il a été montré que des substances organiques pouvaient être oxydées totalement en dioxyde de carbone, en

utilisant l'eau à 500°C et sous 250 bars et avec l'air comme oxydant. De plus, cette méthode ne conduit pas à la formation d'oxydes d'azote. Le chlore et le soufre présents dans certains composés organiques se transforment en acide hydrogéné correspondant ou en sels.

Cette technique permet une meilleure destruction des polluants que par combustion (incinération).

Il subsiste cependant des problèmes, en particulier pour le choix des matériaux de construction des réacteurs. En effet, les halogènes éventuellement présents dans les composés organiques dégradent, dans les conditions de fonctionnement, le métal. Même des alliages de nickel, résistant habituellement très bien à cette corrosion, sont attaqués.

2.3. Autres applications des fluides supercritiques [11]

Dans l'industrie pétrolière, le dioxyde de carbone est utilisé pour le desasphaltage des coupes pétrolières lourdes.

Il est envisageable de réaliser des réactions chimiques en utilisant des fluides supercritiques, soit comme milieu réactionnel, soit directement comme réactif.

Parmi ces réactions chimiques, on peut citer : [2, 12]

- isomérisations,
- polymérisations,
- coupures sélectives,
- synthèses organométalliques,
- réactions enzymatiques.

Un autre type de réaction intéressante est la gazéification catalytique de produits organiques tels la biomasse avec de l'eau à l'état supercritique.

CONCLUSION

Les expérimentations de dépollution sont actuellement menées dans des installations pilotes (Karlsruhe, USA) afin de montrer la faisabilité et de déterminer le coût de ces procédés de dépollution. Il ne fait pas de doute que la mise en place d'installations industrielles de dépollution à l'aide de fluides supercritiques verra le jour. Ce sera évidemment une alternative heureuse par rapport aux incinérateurs !

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. EGGERT et L. HOCK : «*Lehrbuch der physikalischen Chemie*» - Verlag Hirzelin (Leipzig).
- [2] G. LAVERTHE : «*Appareil d'enseignement pour l'étude des propriétés des fluides au voisinage du point critique*» - BUP n° 589, p. 321, (1976).
- [3] H. SCHMIEDER : «*Institut für technische Chemie Forschungszentrum Karlsruhe*».
- [4] A. STORCK et G. GREVILLOT : «*Génie des procédés*» - Tec et Doc, p. 174.
- [5] A. JAYASRI et M. YASEEN : «*Nomograms for solubility parameter*» - J. Coatings Techn 52, p. 41 (1980).
- [6] R. ROSSET, P. MOURIER et M. CLAUDE - L'Actualité Chimique n° 7, p. 18 (1986).
- [7] Hochdruckextraktion mit Kohlenstoffdioxid - Praxis der Naturwissenschaften Chemie 43/5, 22 (1994).
- [8] Chemie für Labor und Biotechnologie - Hochdruckextraktion 41/9, 543 (1990).
- [9] Kernforschungszentrum Karlsruhe (KFK) - Nachrichten 2, p. 128 (1994).
- [10] E.U. FRANCK : «*Fluids at high pressures and temperatures*» - J. Chem. Thermodyn. 19, 225 (1987).
- [11] M. PERRUT : «*L'extraction par fluide supercritique*» - L'Actualité Chimique avril-mai 1988, p. 165.
- [12] M. PERRUT : Informations Chimie 272, p. 129 (1986).

Hewlett-Packard

Note d'application : «*Méthode d'extraction de pesticides dans les fruits et les légumes avec l'extracteur HP 7680 T*» - Informations Chimie n° 384, p. 140 (1996).