

وزارة الجامعات والبحث العلمي
Ministère aux Universités et de la Recherche Scientifique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

DEPARTEMENT GENIE - CHIMIQUE

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

LES FLUIDES SUPERCRITIQUES ET LEUR UTILISATION DANS LES PROCÉDES D'EXTRACTION

Proposé par :

Pr R. BELABBES

Etudié par :

Tahar
BENIHADDADENE

Dirigé par :

Pr R. BELABBES

PROMOTION

Juillet 1992.

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	1
Définition d'un fluide supercritique.....	2
ETUDE THERMODYNAMIQUE	
I. THEORIE DES EQUILIBRES DE PHASES.....	6
1.1- Condition d'équilibre entre phases.....	7
1.2- Calcul et prévision des équilibres pour des mélanges ayant un ou plusieurs constituants à l'état supercritique	8
1.2.1- Calcul de fugacités	9
a- cas de mélanges binaires.....	9
b- cas de mélanges ternaires.....	16
1.2.2- Modèles thermodynamiques pour la prévision des équilibres de phases	27
1- Utilisation des équations modifiées	27
2- Choix de règles de mélanges	30
II- DIAGRAMMES DE PHASES AYANT UN CONSTITUANT A L'ETAT SUPERCRITIQUE	33
Introduction	33
Définition de l'UCEP et du LCEP	35
11.1- Diagrammes de phases pour les mélanges binaires	36
11.2- Diagrammes de phases pour les mélanges ternaires	43

ETUDE DU TRANSFERT DE MATIERE DANS LES FLUIDES SUPERCRITIQUES

I- INTRODUCTION	47
II- THEORIE ^{du transfert} DE MASSE DANS LES FLUIDES SUPERCRITIQUES	49
III- COEFFICIENTS DE DIFFUSION	52
IV- LA VISCOSITE	56
V- REGIMES D'ECOULEMENTS	57
VI- PROFIL DE LA MASSE VOLUMIQUE EN FONCTION DE LA COMPOSITION DU SOLUTE	59

MISE EN DEUVRE DE L'EXTRACTION PAR FLUIDE SUPERCRITIQUE

INTRODUCTION	63
I- PRINCIPE DE L'EXTRACTION PAR FLUIDE SUPERCRITIQUE	66
II- PROCEDES D'EXTRACTION PAR FLUIDE SUPERCRITIQUE	68
III- CHOIX DES METHODES D'EXTRACTION ET DE SEPARATION	69
IV- AVANTAGES ET INCONVENIENTS DE L'EXTRACTION PAR FLUIDE SUPERCRITIQUE	71

ETUDE CONCEPTUELLE D'UNE INSTALLATION D'EXTRACTION
PAR FLUIDE SUPERCRITIQUE, A L'ECHELLE LABORATOIRE

I- SCHEMA FONCTIONNEL DE L'INSTALLATION	72
1.1- Première version	72
1.2- Deuxième version	73

II- CARACTERISTIQUES DES EQUIPEMENTS	75
11.1- Encintes d'extraction et de séparation	75
11.2- Tuyautes, vannes, manomètres et soupapes de sûreté	78
11.3- Pompes HPLC	85
11.4- Filtre et sonde de niveau	85
11.5- Le four à moufle	86
11.6- Centrifugeage	86
III- PROCEDURE GENERALE D'INSTALLATION	91
IV- SCHEMA DETAILLE DE L'INSTALLATION	93
CONCLUSION	94

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Les fluides supercritiques mis en évidence dès 1880 et leur étude approfondie, dans les années 1950, ayant permis leur utilisation comme agents solvants dans de nouveaux procédés d'extraction et de séparation, continuent de susciter un intérêt et un engouement sans cesse grandissants. En effet l'on assiste à un développement de la recherche tant fondamentale qu'appliquée.

Il a été jugé opportun de lancer un axe de recherche dans ce domaine au niveau de notre département. Le travail que nous présenterons rentre dans ce cadre. Il consiste en une recherche bibliographique nous permettant de mieux comprendre les phénomènes thermodynamique et de transfert de masse et en une étude conceptuelle d'une installation d'extraction par fluide supercritique à l'échelle laboratoire.

Rappelons tout d'abord ce qu'est un fluide supercritique:

Définition d'un fluide supercritique :

Pour tous les fluides purs, il existe un état transitoire particulier dit "Etat critique". Alors qu'ils peuvent se trouver sous forme liquide et gazeuse à une température et à une pression inférieures à la température et à la pression critiques, une seule phase existe lorsque la pression et la température sont supérieures à ces coordonnées critiques: c'est l'état supercritique [1].

Le diagramme (P-T) pour un corps pur, représenté sur la figure (1), illustre ce comportement.

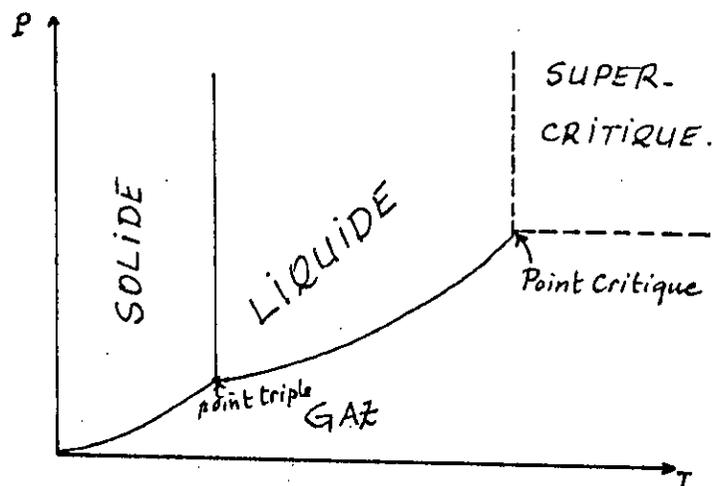


Figure (1) : Diagramme (P-T) pour un corps pur.

Le point critique peut être repéré sur le diagramme de phase de la substance comme marquant la fin de la courbe de vaporisation (Liquide-gaz), point au-dessus duquel ne subsiste plus de liquide. La compression isotherme de la vapeur (HIJK) à une température en dessous de celle critique, fait apparaître une phase liquide dont la masse volumique est donnée par le point J de la figure (2). Figure représentant la variation de la masse volumique réduite ρ_r d'une substance pure en fonction de ses coordonnées réduites ($P_r = P/P_c$; $T_r = T/T_c$) [2].

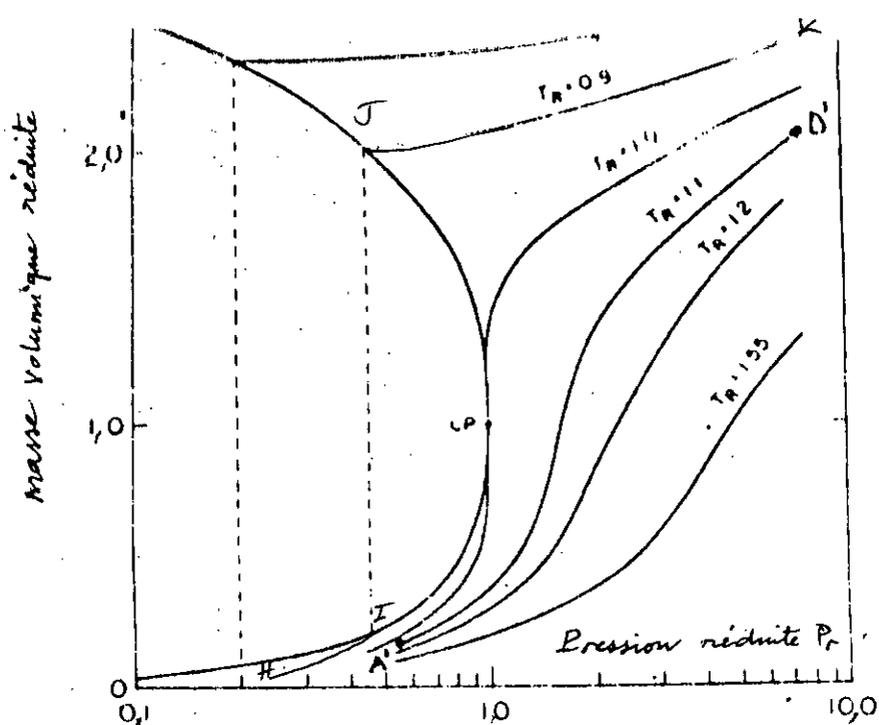


Figure (2) : masse volumique réduite en fonction de P_r et T_r pour une substance pure (ici CO_2)

En revanche une compression isotherme de la vapeur à une température au dessus de celle critique fait apparaitre une phase supercritique accompagnant d'une brusque variation de la masse volumique, conférant ainsi au fluide supercritique un fort pouvoir solvant.

L'on comprend donc l'immense intérêt d'utiliser les fluides supercritiques. Vue leur masse volumique élevée, ils se comportent comme d'excellents solvants. Dès lors qu'ils subissent une détente isotherme, leur pouvoir solvant devient quasiment nul [3], puisque redevenant des gazde faible masse volumique. Aussi, mettant à profit cet effet, la séparation solvant-extrait se simplifie avantageusement par rapport à celle utilisant un solvant liquide classique.

Nous présentons dans le tableau I [4] les coordonnées critiques des produits les plus courants.

Tableau I : Coordonnées critiques des produits les plus courants

Substance	Pc (bar)	Tc		Sc (Kg/m ³)
		°C	K	
Methane	45,5	-82	191	162
Ethane	48	32,4	305,6	203
Propane	42	97	370	217
Butane	38	152	425	225
n-pentane	33	197	470	237
n-Hexane	29	234	507	233
Ethylene	50	95	282,6	218
Propylene	45	92	365	233
Benzène	48	289	562	302
Toluène	40,5	319	592	292
Monoxyde de carbone	34,5	-140	133	301
Eau	218	374	647	325
<u>Dioxyde de carbone</u>	<u>73</u>	<u>31,3</u>	<u>304,3</u>	<u>468</u>
Protoxyde d'azote N ₂ O	71,6	36,5	309,6	457
Oxyde nitrique NO ₂	64,6	-93	180	520
Ammoniac	111	132,3	405,4	235
Methanol	80	240	513	272
Acétone	47	236	509	278
Ethanol	63	243	516	276
Pyridine	56,3	347	620	312
Diéthyl éther	36	193	467	265
Chlorofluorocarbones:				
R12 CCl ₂ F ₂	41,1	112	385	558
R13 CCl F ₃	38,7	28,9	302	578
R14 CF ₄	37,4	-45,7	227,5	626
R22 CHCl F ₂	49,8	96	369	525
R23 CHF ₃	48,4	25,9	299	525
R115 C ₂ Cl F ₅	31,6	79,9	353	613
(Bromo)				
R13 B1 CF ₃ Br	39,8	67	340	745
Hexafluorure de soufre SF ₆	37	45,5	319	734

Ainsi comparés aux solvants liquides, les fluides supercritiques possèdent une plus grande diffusivité D , une masse volumique (ρ) du même ordre de grandeur et une viscosité (η) bien plus faible, comme précisé dans le tableau [I] ci-dessous [5].

Tableau II : Ordre de grandeur des propriétés de transport (ρ, β, η) pour gaz, liquides et fluides supercritiques

	Gaz	Liquide	Fluide Supercritique
ρ : masse volumique (kg/m ³)	[0,6 - 2,0]	[0,6.10 ³ - 1,6.10 ³]	[0,2.10 ³ - 0,7.10 ³]
Diffusivité $\frac{D}{cm^2/s}$	[0,1 - 0,4]	[0,2.10 ⁻⁵ - 2.10 ⁻⁵]	[0,7.10 ⁻⁴ - 7.10 ⁻⁴]
Viscosité η (Poise)	[1.10 ⁻⁴ - 3.10 ⁻⁴]	[0,2.10 ⁻² - 3.10 ⁻²]	[2.10 ⁻⁴ - 10.10 ⁻⁴]

Aussi, nous présenterons dans un premier temps l'étude thermodynamique et le transfert de masse.

ETUDE THERMODYNAMIQUE

ETUDE THERMODYNAMIQUE

I . THEORIE DES EQUILIBRES DE PHASES

Le comportement thermodynamique des mélanges est fort complexe au voisinage et au-delà des points critiques de leurs constituants et de nombreux diagrammes de phases ont été décrits pour les mélanges binaires [2]. La prévision des équilibres reste encore délicate; cependant, de nombreux travaux récents permettent d'avoir une assez bonne description; l'utilisation de l'équation d'état de Peng-Robinson conduit aux meilleurs résultats comme l'ont montré Modell et Paulaitis [2].

Pour ce qui concerne les mélanges ternaires ou plus complexes, les diagrammes de phases rappellent ceux observés dans le cas d'équilibre de phases entre liquides, mais sont en général plus complexes avec des domaines d'existence de 1, 2 ou 3 phases selon la température et la pression. De même que pour les équilibres liquide-liquide ou liquide-solide, pour des systèmes ternaires et plus, on constate que le fluide supercritique est un solvant sélectif qui va donc permettre de réaliser une extraction sélective ou un fractionnement.

L'étude thermodynamique et la prévision du comportement des mélanges dont l'un ou plusieurs constituants sont à l'état supercritique est une étape très importante pour l'étude et la conception des procédés d'extraction par fluide supercritique; cette étude se fait grâce à des modèles thermodynamiques utilisant soit des équations d'état modifiées, ou bien l'exploitation des données expérimentales.

1.1 Condition d'équilibre entre phases

Avant de développer l'équilibre des phases, nous allons définir brièvement la condition d'équilibre d'un système hétérogène quelconque, à l'intérieur duquel, plusieurs constituants se répartissent entre plusieurs phases.

La condition d'équilibre est exprimée par le critère fondamental de J.W. GIBBS [7]:

$$(dG)_{T,P} = 0 \quad (1)$$

où G : Enthalpie libre de Gibbs ou enthalpie libre totale du système.

A partir de cette loi, la condition d'équilibre peut être exprimée par l'égalité des potentiels chimiques de chaque constituant i du système dans chacune des phases, à température et pression identiques.

Pour définir la condition d'équilibre entre phases, on préférera la fugacité au potentiel chimique. Cette notion a été introduite par G.N. LEWIS [7,8,9]

Par définition, la fugacité d'un système (gaz réel) exprime l'écart entre son enthalpie libre et l'enthalpie du gaz supposé parfait à l'état standard, pour une mole.

Nous avons donc :

$$g(T,P) - g^*(T,P_0) = RT \ln f \quad (2)$$

où $g(T,P)$: enthalpie libre du gaz réel à une température T et sous une pression P .

$g^*(T,P_0)$: enthalpie libre du gaz parfait à la même température T et sous une pression $P_0 = 1 \text{ atm}$.

Compte tenu de cette définition, pour tout constituant i d'un mélange, nous pouvons écrire à température constante

$$d\mu_i = R.T. \ln \hat{f}_i \quad (3)$$

μ_i : Potentiel chimique du constituant.

\hat{f}_i : fugacité du constituant dans la solution.

Nous pouvons donc caractériser un équilibre par l'égalité des fugacités de chaque constituant i dans chacune des phases.

Ainsi lorsqu'il s'agit d'un équilibre entre une phase vapeur et une phase liquide, nous écrivons :

$$\hat{f}_i^V = \hat{f}_i^L \quad (4)$$

\hat{f}_i^V : fugacité du constituant i dans la phase vapeur :

\hat{f}_i^L : fugacité du constituant i dans la phase liquide

et lorsqu'il s'agit d'un équilibre entre une phase supercritique et une phase liquide, nous écrivons :

$$\hat{f}_i^F = \hat{f}_i^L \quad (5)$$

où : \hat{f}_i^F : fugacité du constituant i dans la phase supercritique

\hat{f}_i^L : fugacité du constituant i dans la phase liquide

1.2 Calcul et prévision des équilibres pour des mélanges ayant un ou des composé(s) supercritique(s)

La prévision et les calculs d'équilibre dans le cas de mélanges qui contiennent un ou plusieurs composés supercritiques sont compliqués par le fait que ces substances ne sont pas à l'état de

liquide pur à la température du système. Il est ainsi très difficile de déterminer la pression de vapeur du système de même que la fugacité [10]. Nous développerons dans ce qui suit le calcul des fugacités pour les cas des systèmes binaires, ternaires, et de manière brève pour les systèmes multicomposants.

1.2.1 Calcul de fugacités: [10, 11]

Pour un mélange dont l'un ou plusieurs composés sont à l'état supercritique, il existe deux manières de déterminer les fugacités, les deux méthodes sont basées sur le coefficient d'activité. La première utilise la valeur de fugacité obtenue par extrapolation à partir d'un liquide pur hypothétique, la seconde utilise la valeur de la constante d'HENRY.

Dans le cas de mélanges binaires, il est préférable de considérer la seconde méthode c'est-à-dire en partant du coefficient d'HENRY, car il peut être mesuré; de légères difficultés ont été rencontrées. Alors que pour les systèmes ternaires et multicomposants des confusions énormes ont été constatées en utilisant la deuxième méthode, la première s'est avérée directe et simple pour de tels systèmes.

a - Cas de systèmes binaires

Sur la figure (3), on montre un diagramme schématique de $\ln f$ en fonction de x_1 , pour un système binaire à température T , et à une pression P , f étant la fugacité du mélange du mélange liquide et x_1 la composition du constituant (1) dans le mélange binaire.

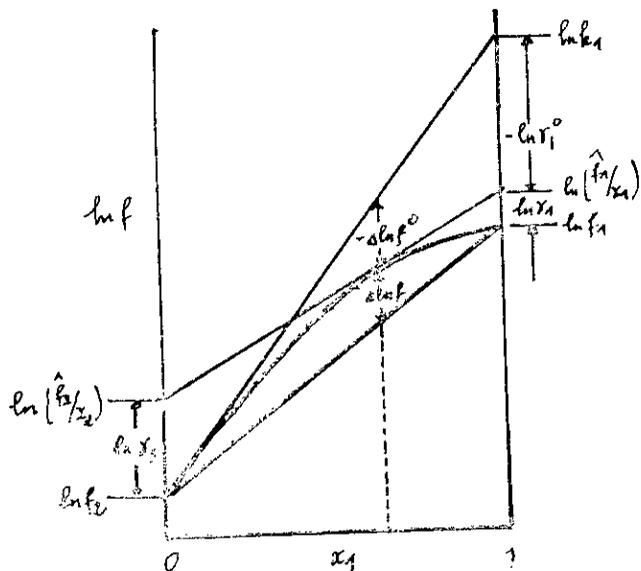


Figure 3: Diagramme schématique montrant la relation entre $\ln f$, ses propriétés partielles et coefficients d'activité pour un système binaire.

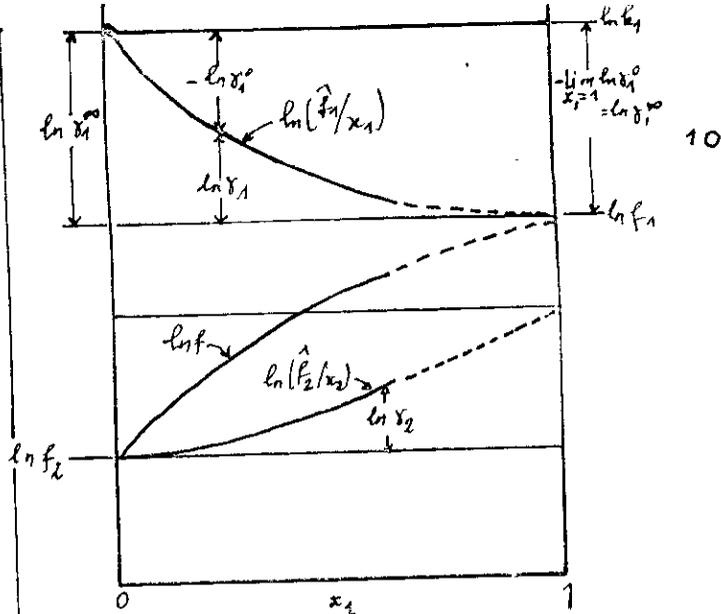


Figure 4: Diagramme schématique montrant la relation de $\ln f$ en fonction de la composition. (1) est à l'état supercritique, les lignes en discontinu sont des extrapolations

Si les valeurs de f sont déterminées à partir des données d'équilibre liquide-vapeur à température constante T , alors P représente la pression à laquelle les données seront corrigées. d'ici on considère que P est fonction de la composition seulement; et que le problème d'élimination de la dépendance de la pression ne se posera plus.

Les propriétés partielles correspondantes à $\ln f$ sont $\ln \frac{\hat{f}_1}{x_1}$ et $\ln \frac{\hat{f}_2}{x_2}$ où \hat{f}_1 et \hat{f}_2 sont les fugacités des constituants (1) et (2) dans la solution respectivement, et x_1, x_2 sont leurs compositions respectives. Ces propriétés partielles sont données par l'intersection des tangentes à la courbe au point d'abscisse x_1 avec les axes $x_1=0$ et $x_1=1$ (comme est montré sur la figure (3)); d'autre part la tangente à la courbe au point $x_1=0$ donne la constante d'HENRY k_1 ,

Par définition :

$$k_1 = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \frac{\hat{f}_1}{x_1} = \left(\frac{\hat{f}_1}{x_1} \right)_{\infty} \quad (6)$$

Où le signe (∞) signifie qu'on est à dilution infinie, ainsi :

$$\lim_{x_1 \rightarrow 0} \ln \frac{\hat{f}_1}{x_1} = \ln \left(\frac{\hat{f}_1}{x_1} \right)^\infty = \ln k_1 \quad (7)$$

Nous pouvons choisir une ligne de référence arbitraire :

$$\Delta \ln f = \ln f - \ln f^{\text{ref}}. \quad (8)$$

f^{ref} : fugacité mesurée à l'état de référence choisi.

L'état de référence peut être schématisé par un nombre limité de lignes de référence; nous choisissons la ligne de référence dont l'équation est :

$$\ln f^{\text{ref}} = x_1 \ln f_1 + x_2 \ln f_2. \quad (9)$$

Ceci est l'équation de la droite tracée entre $\ln f_1$ et $\ln f_2$.

f_1 et f_2 : fugacités des constituants (1) et (2) respectivement, les constituants sont considérés purs.

Combinons cette équation avec l'équation (8), nous obtenons

$$\Delta \ln f = \ln f - x_1 \ln f_1 - x_2 \ln f_2 \quad (10)$$

$\ln f$ peut être écrit en fonction des propriétés partielles comme suit :

$$\ln f = \sum_i x_i \ln \frac{\hat{f}_i}{x_i} \quad (11)$$

L'équation (10) devient : $\Delta \ln f = x_1 \ln \frac{\hat{f}_1}{x_1 f_1} + x_2 \ln \frac{\hat{f}_2}{x_2 f_2} \quad (12)$

Par définition $\frac{\hat{f}_i}{x_i f_i} = \gamma_i \quad (13)$ γ_i étant le coefficient d'activité.

L'équation (12) s'écrira donc :

$$\mathcal{G} \equiv \Delta \ln f = x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2 \quad (14)$$

$$\text{ou : } \mathcal{G} = \frac{G^E}{RT} \quad (15)$$

avec : G^E : Enthalpie d'excès de Gibbs.
 R : constante des gaz parfaits
 T : Température absolue.

Ces coefficients d'activité sont basés sur la fugacité des liquides purs pris à l'état standard.

Les coefficients d'activité de l'équation (14) sont dits coefficients d'activité symétriquement normalisés.

Cette façon de faire est généralement utilisée pour décrire les non-idéalités (liquide-phase) pour des systèmes en équilibre liquide-vapeur à une température inférieure aux températures critiques de tous les constituants.

Parmi le nombre limité de lignes de référence on trouve aussi la droite tangente à la courbe $\ln f$ en fonction de x_1 au point $x_1 = 0$, l'équation de cette droite entre $\ln f_2$ et $\ln k_1$ est :

$$\ln f^{ref} = x_1 \ln k_1 + x_2 \ln f_2 \quad (16)$$

Combinant avec l'équation (8) nous obtenons :

$$\Delta \ln f^\circ = \ln f - x_1 \ln k_1 - x_2 \ln f_2 \quad (17)$$

où le signe ($^\circ$) sert à identifier cette fonction particulière :

$$\Delta \ln f^\circ = x_1 \ln \frac{\hat{f}_1}{x_1 k_1} + x_2 \ln \frac{\hat{f}_2}{x_2 f_2} \quad (18)$$

$$g^\circ \equiv \Delta \ln f^\circ = x_1 \ln \gamma_1^\circ + x_2 \ln \gamma_2 \quad (19)$$

$$\text{où} \quad g^\circ = \left(\frac{G^E}{RT} \right)^\circ \quad (20)$$

G^E, R, T ont été initialement définis.

Ici le coefficient d'activité du constituant (1) est basé sur la fugacité de l'espèce pure (1) qui est prise égale à la constante d'HENRY

Ainsi l'état standard est l'état hypothétique de l'espèce pure (1).

La seconde ligne de référence représentée par la tangente à la courbe $\ln f$ vs x_1 au point $x_1 = 0$ est utilisée quand la phase liquide n'existe pas pour des valeurs de x_1 adjacentes à $x_1 = 1$, ce problème surgit lorsque la température est supérieure à la température critique du composé (1).

Dans ce cas de figure, la courbe $\ln f$ en fonction de x_1 doit être basée sur un intervalle limité des données disponibles, comme c'est illustré sur la figure (4) où la portion en pointillés représente une extrapolation.

L'intersection de la tangente à la courbe au point d'abscisse x_1 avec les axes $x_1 = 0$ et $x_1 = 1$ donne les valeurs de $\ln \frac{\hat{f}_1}{x_1}$ et $\ln \frac{\hat{f}_2}{x_2}$. Les courbes représentatives de ces quantités sont montrées sur la figure (4).

Notons que la portion extrapolée de la courbe $\ln \frac{\hat{f}_1}{x_1}$ en fonction de x_1 doit avoir une pente nulle au point $x_1 = 1$ car l'expression est une propriété partielle.

Nous voyons a partir de la figure (4) que :

$$\ln k_1 = \ln f_1 + \ln \gamma_1^\infty \quad (21)$$

$$\text{et que } \ln \gamma_1^\circ = \ln \gamma_1 - \ln \gamma_1^\infty \quad (22)$$

$$\text{où } \ln \gamma_1^\infty = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \ln \gamma_1 = - \lim_{x_1 \rightarrow 1} \ln \gamma_1^\circ \quad (23).$$

Des equations analogues sont appliquees dans le cas du constituant (2) du système binaire considere.

Pour un exemple élémentaire, les donnees disponibles peuvent etre corrigees par une expression simple:

$$g = A x_1 x_2 \quad (24)$$

où A est un parametre constant a temperature et pression donnees.

Les coefficients d'activite seront donc:

$$\ln \gamma_1 = A x_2^2 \quad (25)$$

$$\text{et } \ln \gamma_2 = A x_1^2 \quad (26)$$

De l'equation (23) on aura:

$$\ln \gamma_1^\infty = A \quad (27)$$

$$\ln k_1 = \ln f_1 + A. \quad (28)$$

$$\text{et } \ln \gamma_1^\circ = \ln \gamma_1 - A = A x_2^2 - A = A (x_2^2 - 1) \quad (29).$$

En ajoutant l'equation (19), nous aurons:

$$g^\circ = \Delta \ln f^\circ = x_1 A (x_2^2 - 1) + x_2 A x_1^2.$$

$$g^\circ = \Delta \ln f^\circ = - A x_1^2 \quad (30)$$

La valeur de A peut être determinee par plusieurs methodes a partir des donnees experimentales.

$$g = x_1 \ln \frac{\hat{f}_1}{x_1} - x_1 \ln f_1 + x_2 \ln \hat{f}_2 - x_2 \ln f_2 = A x_1 x_2.$$

Nous avons donc:

$$x_1 \ln \frac{\hat{f}_1}{x_1} + x_2 \ln \frac{\hat{f}_2}{x_2} = x_1 \ln f_1 + x_2 \ln f_2 + A x_1 x_2 \quad (31).$$

Les données fournissent une valeur pour f_2 et des valeurs de \hat{f}_1 et \hat{f}_2 pour une variation du couple des fractions molaires (x_1, x_2) au-delà de la région où la phase liquide existe. Les valeurs de f_1 et de A qui nécessitent des données appropriées, peuvent être trouvées par régression.

Une fois qu'on aurait obtenu la valeur de f_1 et celles des paramètres corrélés, les données peuvent également être représentées soit par une expression de g° en utilisant les coefficients d'activité dits non symétriquement normalisés définis par l'équation (19), soit par une expression de g en utilisant cette fois-ci les coefficients d'activité symétriquement normalisés. La valeur de δ_1^∞ est donnée par l'équation (23).

Pour cause d'interconvertibilité entre les équations qui sont basées sur les différents états standards. Il n'y a pas d'inconvénients à utiliser soit les états standards basés sur la loi d'HENRY ou bien les coefficients d'activité non symétriquement normalisés.

La loi d'Henry et l'état standard basé sur la constante d'Henry sont deux concepts différents: la loi d'Henry stipule que :

$$\hat{f}_i = k_i x_i \quad (32)$$

Ayant la valeur de f_i et une expression de δ_i , nous pouvons toujours évaluer la constante d'Henry à partir de l'équation (21):

$$k_i = f_i \delta_i^\infty \quad (33)$$

Nous trouvons ainsi une nouvelle expression de la loi d'Henry

$$\hat{f}_i = f_i x_i \delta_i^\infty \quad (34)$$

L'expression exacte de la loi d'Henry est:

$$\hat{f}_i = f_i x_i \delta_i \quad (35)$$

b - Cas des systèmes ternaires

b - 1 Evaluation à partir de la constante d'Henry

L'étude des systèmes ternaires est un premier pas vers l'étude des systèmes multicomposants. on considère un système ternaire pour lequel les constituants (1) et (2) sont miscibles, et le constituant (3) est un soluté non condensable. La situation est illustrée schématiquement par la figure (5) qui montre les variations de $\ln f$ en fonction des fractions molaires x_1 , x_2 et x_3 .

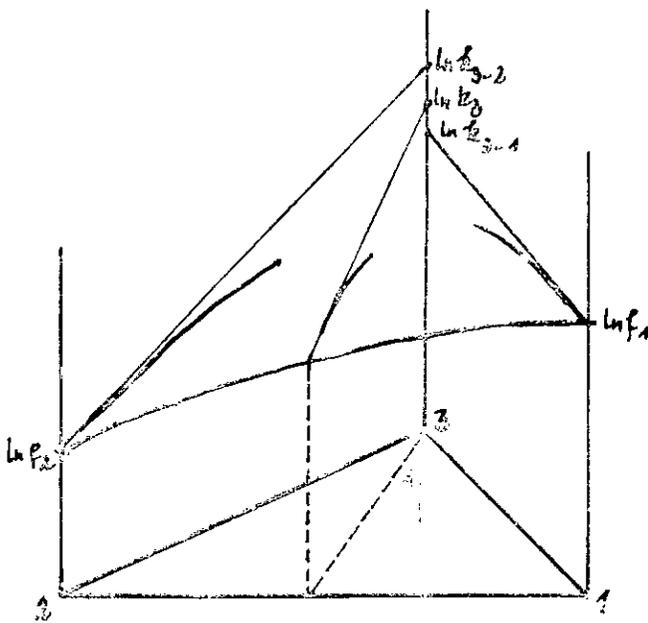


Figure 5: Diagramme schématique de la surface $\ln f$ pour un ternaire où le constituant (3) est supercritique.

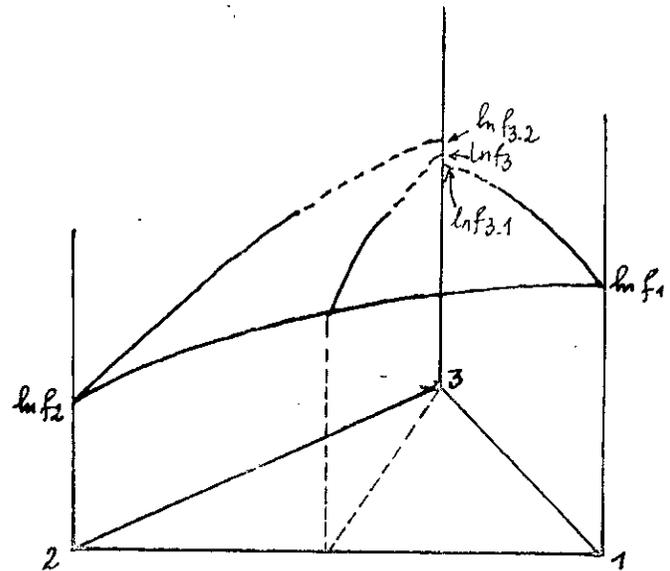


Figure 6: Extrapolation des courbes de la surface $\ln f$ pour des systèmes ternaires (ces extrapolations donnent les rugacités du constituant (3) à l'état de liquide pur hypothétique)

La surface représentée est incomplète pour cause de la non disponibilité des données expérimentales. les tangentes au point $x_3 = 0$ à la surface $\ln f = F(x_1, x_2, x_3)$

sont tracées pour les binaires (3-1) et (3-2). Les constantes d'Henry $k_{3,1}$ et $k_{3,2}$ correspondantes pour les constituants binaires (3-1) et (3-2) sont déterminées par l'intersection des tangentes à la courbe au point $x_3 = 0$ avec l'axe $x_3 = 1$.

$$\text{On pose : } x'_1 = \frac{x_1}{x_1 + x_2} \quad (36)$$

$$\text{et } x'_2 = \frac{x_2}{x_1 + x_2} \quad (37)$$

$$x'_1 + x'_2 = \frac{x_1}{x_1 + x_2} + \frac{x_2}{x_1 + x_2} = 1$$

$$\frac{x'_1}{x'_2} = \frac{x_1}{x_2}$$

La constante d'Henry k_3 est une fonction de x'_1 et a comme valeurs limites $k_{3,1}$ pour $x'_1 = 1$ et $k_{3,2}$ pour $x'_1 = 0$.

Si nous faisons des extrapolations indépendantes des courbes de $\ln f$ comme c'est illustré sur la figure (6), alors nous trouverons trois points sur l'axe d'équation $x_3 = 1$. Ce sont $\ln f_{3,1}$, $\ln f_{3,2}$ et $\ln f_3$, par analogie à l'équation (21) nous écrivons:

$$\ln k_{3,1} = \ln \gamma_{3,1}^{\infty} + \ln f_{3,1} \quad (38)$$

$$\ln k_{3,2} = \ln \gamma_{3,2}^{\infty} + \ln f_{3,2} \quad (39)$$

Par définition du coefficient d'activité :

$$\ln \frac{\hat{f}_3}{x_3} = \ln \gamma_3 + \ln f_3 \quad (40)$$

$$\lim_{x_3 \rightarrow 0} \ln \frac{\hat{f}_3}{x_3} = \lim_{x_3 \rightarrow 0} \ln \gamma_3 + \ln f_3 \quad (41)$$

$\ln \frac{\hat{f}_3}{x_3}$ est une propriété partielle, elle représente la dérivée par rapport à n_3 , n_1 et n_2 étant constants. Par conséquent sa valeur limite, $\ln k_3$ définit la constante d'HENRY pour le constituant (3) quand il approche la dilution infinie pour une composition

En identifiant avec l'enthalpie d'excès de Gibbs, nous pouvons écrire que :

$$\Delta \ln f^{\circ} = \mathcal{G}^{\circ} = \left(\frac{G^E}{R.T} \right) \quad (48)$$

Pour n moles, l'équation (46) devient :

$$n \Delta \ln f^{\circ} = n \ln f - n_1 \ln f_1 - n_2 \ln f_2 - n_3 \ln k_3 \quad (49)$$

Les dérivés partielles donnent :

$$\left[\frac{\partial (n \Delta \ln f^{\circ})}{\partial n_1} \right]_{n_2, n_3} = \left[\frac{\partial (n \ln f)}{\partial n_1} \right]_{n_2, n_3} - \ln f_1 - n_3 \left(\frac{\partial \ln k_3}{\partial n_1} \right)_{n_2, n_3} \quad (50)$$

$$\left[\frac{\partial (n \Delta \ln f^{\circ})}{\partial n_2} \right]_{n_1, n_3} = \left[\frac{\partial (n \ln f)}{\partial n_2} \right]_{n_1, n_3} - \ln f_2 - n_3 \left(\frac{\partial \ln k_3}{\partial n_2} \right)_{n_1, n_3} \quad (51)$$

$$\left[\frac{\partial (n \Delta \ln f^{\circ})}{\partial n_3} \right]_{n_1, n_2} = \left[\frac{\partial (n \ln f)}{\partial n_3} \right]_{n_1, n_2} - \ln k_3 \quad (52)$$

Signalons que $\ln k_3$ est fixe pour des valeurs de n_1 et n_2 données, chacune des quantités $\frac{\partial (n \ln f)}{\partial n_i}$ est la propriété partielle $\ln \frac{\hat{f}_i}{x_i}$.

Nous définissons que : $\ln \gamma_i^R = n_3 \left(\frac{\partial \ln k_3}{\partial n_i} \right)_{n_j} \quad (i=1,2) \quad (53)$

Les trois expressions (50), (51) et (52) deviennent alors :

$$\left[\frac{\partial (n \Delta \ln f^{\circ})}{\partial n_1} \right]_{n_2, n_3} = \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_1^R} \quad (54)$$

$$\left[\frac{\partial (n \Delta \ln f^{\circ})}{\partial n_2} \right]_{n_1, n_3} = \ln \frac{\gamma_2}{\gamma_2^R} \quad (55)$$

$$\left[\frac{\partial (n \Delta \ln f^{\circ})}{\partial n_3} \right]_{n_1, n_2} = \ln \gamma_3^{\circ} \quad (56)$$

Chacune des quantites representees par les equations (54).

(55) et (56) sont des quantites partielles par rapport a $\Delta \ln f^\circ$.

En multipliant par la fraction molaire appropriée chacun des membres des trois equations precedentes, nous aurons:

$$\Delta \ln f^\circ = x_1 \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_1^R} + x_2 \ln \frac{\gamma_2}{\gamma_2^R} + x_3 \ln \gamma_3^\circ \quad (57)$$

Comparons avec l'equation (57), nous aurons

$$x_1 \ln \gamma_1^R + x_2 \ln \gamma_2^R = 0 \quad (58)$$

Les termes individuels de l'equation ne sont pas tous nuls

$$\ln f_3 = x_1' \ln f_{3-1} + x_2' \ln f_{3-2} \quad (59)$$

En combinant avec l'equation (42) on obtiendra:

$$\ln k_3 = \ln \gamma_3^\infty + x_1' \ln f_{3-1} + x_2' \ln f_{3-2} \quad (60)$$

$$\ln \gamma_1^R = n_3 \left(\frac{\partial \ln \gamma_3^\infty}{\partial n_1} \right)_{n_2, n_3} + \frac{x_2' x_3}{x_1 + x_2} \ln \frac{f_{3-1}}{f_{3-2}} \quad (61)$$

Cette equation (61) est obtenue en remplaçant $\ln k_3$ de l'equation (53) par l'equation (60).

$$\text{et } \ln \gamma_2^R = n_3 \left(\frac{\partial \ln \gamma_3^\infty}{\partial n_2} \right)_{n_1, n_3} + \frac{x_1' x_3}{x_1 + x_2} \ln \frac{f_{3-2}}{f_{3-1}} \quad (62)$$

$$\hat{k}_3 = \lim_{x_3 \rightarrow 0} \frac{\hat{f}_3}{x_3} \quad (63)$$

Par definition de γ_3° :

$$\frac{\hat{f}_3}{x_3} = k_3 \gamma_3^\circ \quad (64)$$

$$\lim_{x_3 \rightarrow 0} \frac{\hat{f}_3}{x_3} = k_3 \lim_{x_3 \rightarrow 0} \gamma_3^\circ \quad (65)$$

Il faut que $\lim_{x_3 \rightarrow 0} \gamma_3^\circ$ soit égale à 1.

La méthode décrite précédemment est une étude thermodynamique complète d'une phase liquide pour un système ternaire quand on considère que la constante d'Henry sert comme fugacité à l'état standard pour un soluté unique. Lors de l'étude faite par CHUEH et PRAUSNITZ (1968) et corrigée par ABRAMS (1975) [12], ces chercheurs ont utilisé cette méthode tout en apportant une nouvelle fonction définie par :

$$\Delta \ln f' = x_1 \ln \gamma_1' + x_2 \ln \gamma_2' \quad (66)$$

Ceci donnerait : $\Delta \ln f^\circ - \Delta \ln f' = x_1 \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_1^R \cdot \gamma_1'} + x_2 \ln \frac{\gamma_2}{\gamma_2^R \cdot \gamma_2'} + x_3 \ln \gamma_3^\circ$ (67).

avec $\gamma_i' = \frac{\hat{f}_i'}{x_i \cdot f_i}$ ($i=1, 2$) (68)

Où \hat{f}_i' désigne la fugacité du constituant i dans le système binaire ((1), (2)) considéré à base libre de soluté (3).

L'équation de GIBBS-DUHEM pour ce système s'écrit :

$$x_1' d \ln \gamma_1' + x_2' d \ln \gamma_2' = 0 \quad (69)$$

En multipliant par $(x_1 + x_2)$: on aura :

$$x_1 d \ln \gamma_1' + x_2 d \ln \gamma_2' = 0 \quad (70)$$

L'équation (67) s'écrit :

$$\Delta \ln f^+ = x_1 \ln \gamma_1^+ + x_2 \ln \gamma_2^+ + x_3 \ln \gamma_3^\circ \quad (71)$$

ou le signe (+) identifie l'apport de CHUEH et PRAUSNITZ-ABRAMS. Comparons avec l'équation d'origine, nous trouverons que :

$$\Delta \ln f^+ = \Delta \ln f^\circ - \Delta \ln f'$$

$$\gamma_i = \frac{\hat{f}_i}{x_i \cdot f_i} = \gamma_i^+ \cdot \gamma_i^R \cdot \gamma_i' \quad (i=1, 2) \quad (72)$$

γ_i est donné par le produit des trois quantités γ_i^+ , γ_i^R , γ_i' .

b - 2 Evaluation à partir d'un état standard

Une autre façon de faire est d'utiliser les valeurs de f_3 , fugacité pur du liquide hypothétique, comme il a été montré sur la figure (6); nous n'avons pas de valeur unique pour caractériser un état standard unique pour le soluté (3); mais plutôt une variété de solutés liquides purs qui sont considérés comme hypothétiques et une surface extrapolée $\ln f = F(x_1, x_2, x_3)$.

$\ln f_3$ sera défini par l'équation (59)

Le plan de référence est choisi tel qu'il passe par les points fixes $\ln f_1$, $\ln f_2$ et par le point variable $\ln f_3$. Les fugacités de référence seront, par conséquent, données par :

$$\ln f^{ref} = x_1 \ln f_1 + x_2 \ln f_2 + x_3 \ln f_3 \quad (73)$$

$$\Delta \ln f = \ln f - \ln f^{ref}$$

$$\Delta \ln f = \ln f - x_1 \ln f_1 - x_2 \ln f_2 - x_3 \ln f_3 \quad (74)$$

Procédant exactement comme pour le développement de l'équation (57); on trouve que :

$$\Delta \ln f = x_1 \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_1^F} + x_2 \ln \frac{\gamma_2}{\gamma_2^F} + x_3 \ln \gamma_3 \quad (75)$$

Où pour chaque constituant :

$$\gamma_i = \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i}$$

et γ_i^F est défini par : $\ln \gamma_i^F = n_3 \left(\frac{\partial \ln f_3}{\partial n_i} \right)_{n_j} \quad (i = 1, 2) \quad (76)$

En faisant intervenir l'équation (59), on pourra écrire que :

$$\ln \gamma_1^F = \frac{x_2' x_3}{x_1 + x_2} \cdot \ln \frac{f_{3-1}}{f_{3-2}} \quad (77)$$

et $\ln \gamma_2^F = \frac{x_1' x_3}{x_1 + x_2} \cdot \ln \frac{f_{3-1}}{f_{3-2}} \quad (78)$

Ces equations satisfassent clairement la condition :

$$x_1 \ln \gamma_1^F + x_2 \ln \gamma_2^F = 0 \quad (79)$$

L'equation (75) peut ainsi s'écrire :

$$\Delta \ln f = x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2 + x_3 \ln \gamma_3 \quad (80)$$

$$\Delta \ln f = g = \frac{G^E}{R.T}$$

Les propriétés partielles par rapport a cette fonction sont les logarithmes qui se trouvent dans le second membre de l'equation (75) et non ceux de l'equation (80).

Comme exemple élémentaire, on considère le cas où les constituants binaires peuvent être représentés par un modèle dont l'equation a la forme suivante :

$$g_{ij} = A_{ij} x_i x_j \quad (81)$$

Dans le cas du ternaire :

$$g = \sum_i g_{ij} \quad ; \quad g = g_{12} + g_{1-3} + g_{2-3} \quad (82)$$

$$g = \Delta \ln f = A_{12} x_1 x_2 + A_{13} x_1 x_3 + A_{23} x_2 x_3 \quad (83)$$

A partir de cette equation, nous obtenons :

$$\left[\frac{\partial (ng)}{\partial n_1} \right]_{n_2, n_3} = A_{12} x_2 + A_{13} x_3 - g \quad (84)$$

$$\left[\frac{\partial (ng)}{\partial n_2} \right]_{n_1, n_3} = A_{12} x_1 + A_{23} x_3 - g \quad (85)$$

$$\left[\frac{\partial (ng)}{\partial n_3} \right]_{n_1, n_2} = A_{13} x_1 + A_{23} x_2 - g \quad (86)$$

Le calcul de γ_1, γ_2 et γ_3 se fera alors a l'aide de ces equations (derivees partielles) et en faisant intervenir les equations (75), (77) et (78); on obtiendra :

$$\ln \gamma_1 = A_{12} x_2 + A_{13} x_3 - g + \frac{x_2' x_3}{1-x_3} \ln \frac{f_{3-1}}{f_{3-2}} \quad (87)$$

$$\ln \gamma_2 = A_{12} x_1 + A_{23} x_3 - g + \frac{x_1' x_3}{1-x_3} \ln \frac{f_{3-2}}{f_{3-1}} \quad (88)$$

$$\ln \gamma_3 = A_{12} x_1 + A_{23} x_2 - g \quad (89) \quad 24$$

Une fois que les valeurs de A_{12} , A_{13} , A_{23} , f_{3-1} et f_{3-2} sont évaluées à partir des données expérimentales, il sera aisé de déterminer les coefficients d'activité γ_1 , γ_2 et γ_3 ; les fugacités seront alors données par :

$$\hat{f}_i = x_i \gamma_i f_i \quad (90)$$

Où f_3 est évaluée grâce à l'équation (59)

Cette méthode dite, méthode basée sur les coefficients d'activité symétriquement normalisés est une méthode simple et directe dans le cas des systèmes ternaires; la première méthode consistant à prendre comme fugacité à l'état standard la constante d'Henry est complexe et elle est de ce fait pas du tout attractive.

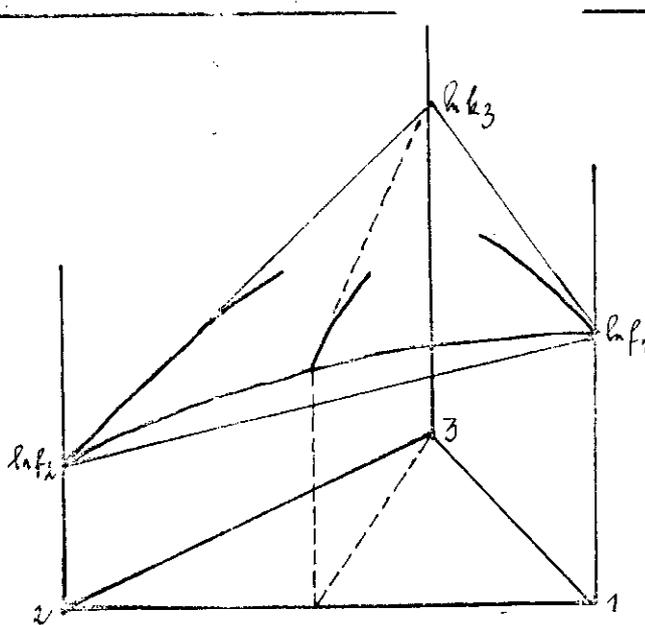


Figure 7: Plan de référence pour la surface $\ln \gamma$, ce plan passe par les points

Nous avons présenté dans le chapitre précédent, une étude thermodynamique des solutions liquides contenant un constituant supercritique. Au début, cette étude était conditionnée par des suppositions et les corrections des données à une pression fixée. Comme il a été montré par VAN NESS (1979) [10], la correction des

coefficients d'activité à une pression zero. une manière suggérée par CHUEH et PRAUSNITZ, n'est pas surrisamment respectée dans la région critique. Jusqu'ici nous pouvons considérer correctement: pour la dépendance de la pression et de la composition en fonction des coefficients d'activité, que n'importe quelle méthode générale, qui traite les équilibres liquide-vapeur à des hautes pressions en utilisant les coefficients d'activité, ne conduira à des résultats certains, et ce quelle que soit l'exactitude de l'étude thermodynamique entreprise: toutefois, les données T, P, x, y d'équilibre, peuvent être corrélées en se référant premièrement aux principes thermodynamiques, deuxièmement aux relations générales exactes entre les fonctions thermodynamiques et enfin aux équations appropriées décrivant les propriétés thermodynamiques des substances pures ou des mélanges: ainsi des relations mathématiques ont été établies pour le calcul des fugacités: [11]

1 / Si l'équation d'état est utilisée pour décrire le comportement du mélange fluide à basse et haute densité, alors le coefficient de fugacité pour chaque constituant dans la phase fluide et la phase liquide pourra être calculé par:

$$\ln \phi_i = \int_{\infty}^v \left[\frac{1}{v} - \left(\frac{1}{R.T} \right) n \left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, v, n_{j \neq i}} \right] dv - \ln \frac{P \cdot v}{R.T} \quad (91)$$

Où: v : volume molaire.

ϕ_i : coefficient de fugacité du constituant i .

R : constante des gaz parfaits.

T : température absolue.

n : nombre de moles total.

n_i : nombre de moles du constituant.

P : pression.

La condition d'équilibre représentée par l'équation (4) ou (5) nous donne les valeurs de la constante K_i telle que

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\phi_i^L \cdot P}{\phi_i^F \cdot P} = \frac{\phi_i^L}{\phi_i^F} \quad (92)$$

Où: y_i : fraction molaire du constituant i dans la phase fluide.

x_i : fraction molaire du constituant i dans la phase liquide.

K_i : constante d'équilibre.

ϕ_i^L : coefficient de fugacité du constituant i dans la phase liquide.

ϕ_i^F : coefficient de fugacité du constituant i dans la phase fluide.

2 / Par contre si le modèle thermodynamique décrit le mélange liquide et si la pression de vapeur et les volumes molaires des constituants subcritiques sont connus, alors la fugacité du constituant i dans le mélange liquide peut être calculée comme suit : [11]

$$f_i^L = x_i \gamma_i P_{oi}^{LF} \phi_{oi} \exp \left[\frac{v_{oi}^L (P - P_{oi}^{LF})}{R.T} \right] \quad (93)$$

et f_i^F sera calculé en utilisant les coefficients d'équilibre définis par l'équation (92).

3 / Si le modèle thermodynamique décrit des solutions diluées, et si le coefficient d'Henry et les volumes molaires, à dilution infinie, pour les constituants supercritiques sont connus, la fugacité du constituant i , dans la phase liquide, pour un système binaire [11] est :

$$f_i^L = x_i \gamma_i^\infty H_{ij} \exp \left[\frac{v_{\infty j}^L (P - P_{oj}^{LF})}{R.T} \right] \quad (94)$$

Où γ_i^∞ : coefficient d'activité du constituant i , à dilution infinie.

H_{ij} : coefficient d'HENRY du constituant (solute) dans le solvant j .

$v_{\infty j}^L$: volume molaire du constituant à dilution infinie de dans la phase liquide.

P_{oj}^{LF} : pression partielle du constituant j , substance j est considérée pure dans la région de coexistence des phases liquide et fluide

ϕ_{oi} : coefficient de fugacité du constituant i pur.

v_{oi}^L : volume molaire du constituant i pur dans la phase liquide.

Nous présenterons, dans ce qui suit, quelques modèles thermodynamiques permettant de calculer et prévoir les équilibres de phases.

1.2.2 Modèles thermodynamiques pour la prévision des équilibres de phases

1. Utilisation des équations modifiées [13]:

Les équations d'état modifiées permettent d'aborder le traitement thermodynamique des mélanges non idéaux, contenant à la fois des composés sous-critiques (ou subcritiques) et supercritiques. Les modifications ont été apportées par SOAVE à l'équation d'état de REDLICH-KWONG, notées (SRK1), et l'équation de PENG-ROBINSON (P.R.), représentant les équations d'état les plus utilisées. Des formes modifiées de ces équations, proposées récemment, permettent un traitement satisfaisant de mélanges non-idéaux. Les deux équations peuvent être décrites par la formule unique suivante:

$$P = \frac{R \cdot T}{V - b} - \frac{a(T)}{V(V+b) + rb(V-b)} \quad (95)$$

Où r peut prendre deux valeurs :

$r = 0$ pour S.R.K.1

$r = 1$ pour P.R.

La reproduction des données expérimentales est améliorée sensiblement, si on considère une dépendance de température du paramètre a . Ceci s'exprime par :

$$a = a_c(T_c) \cdot \alpha(T_r) \quad (96)$$

Où α représente un facteur de correction de la valeur de correspondance au point critique, T_r étant la température réduite

a - Dans l'équation S R K 1 cette correction prend la forme suivante:

$$\alpha(T_r) = \left[1 + m (1 - T_r^{0,5}) \right]^2 \quad (97)$$

Où le paramètre m est une fonction du facteur acentrique ω selon :

$$m = 0,48 + 1,54 \omega - 0,176 \omega^2 \quad (98)$$

b - Dans le cas de l'équation S.R.K. (2), le facteur de correction α est donnée par :

$$\alpha = 1,0 + m (1 - T_r) + n \left(\frac{1}{T_r} - 1 \right) \quad (99)$$

Les deux constantes ajustables m et n , caractéristiques pour chaque corps pur, doivent être identifiées à partir de données expérimentales de type : tension de vapeur-température, à l'aide d'un programme approprié de régression.

L'équation S.R.K.2 est le produit de la deuxième modification apportée par SOAVE en 1979 [14] sur l'équation de REDLICH-KWONG; elle représente le premier progrès majeur dans ce domaine.

L'introduction des deux constantes ajustables dans l'expression du facteur de correction produit un net effet d'amélioration de la reproduction des données expérimentales de saturation, particulièrement pour les corps non polaires. De même, la précision du calcul de l'enthalpie et de l'entropie est remarquablement augmentée.

c - Pour le cas de l'équation de PENG-ROBINSON-STRYJEK-VERA; une première équation (PRSV 1) contient deux constantes sur le facteur de l'équation (97), dont une ajustable et l'autre fonction du facteur acentrique (ω).

L'expression de calcul est :

$$m = r_0 + r_1 (1 + T_r^{0,5}) (0,7 - T_r) \quad (100)$$

$$\text{avec } r_0 = 0,378893 + 1,4897153 \omega - 0,1713184 \omega^2 + 0,0196554 \omega^3. \quad (101)$$

Pour 90 corps de classes chimiques, les erreurs de la tension de vapeur sont en général au dessous de 1%, typiquement de 0,2 à 0,3%. Une deuxième modification (PRSV 2) introduit trois constantes ajustables :

$$m = r_0 + \left[r_1 + r_2 (r_3 - T_r) (1 - T_r^{0,5}) \right] \left[(1 + T_r^{0,5}) (0,7 - T_r) \right]. \quad (102)$$

Où r_0 est donné par l'équation (101). Pour $r_2 = 0$, on retrouve l'équation PRSV1. L'identification des 3 constantes est évidemment plus difficile. Elle est nécessaire uniquement dans le cas des corps très polaires ou de molécules de très grande taille.

d - L'équation de MATHIAS:

Le facteur de correction α est donné dans ce cas par

$$\text{la relation : } \alpha = \left[1 + m(1 - T_r^{0,3}) - P(1 - T_r)(0,7 - T_r) \right]^2 \quad (103)$$

$$\text{où } m = 0,48508 + 1,55171 \omega - 0,15613 \omega^2 \quad (104)$$

e - L'équation de VAN DER WAALS :

SÒAVE a constaté que la correction de l'équation originale de VAN DER WAALS par l'expression (99) donne aussi de bons résultats qu'en utilisant l'équation REDLICH-KWONG. Cette observation met en évidence les limites des tentatives qui choisissent des formes plus sophistiquées de l'équation de départ.

2 . Choix des règles de mélanges

Le choix de règle de mélange conditionne d'une manière considérable la capacité de reproduction des données expérimentales de l'équilibre des phases du mélange, même si le comportement des corps purs est fidèlement estimé. HURON et VIDAL ont développé une étude thermodynamique, reprise par SÒAVE, qui permet d'introduire des règles de mélange, dont la forme est proche de corrélations utilisées pour le calcul du coefficient d'activité de la phase liquide: Vanlaar, NRTL, UNIQUAC. La précision atteinte pour certains mélanges non idéaux typiques est comparable avec les méthodes mentionnées (Vanlaar, NRTL, UNIQUAC).

- L'étude de l'applicabilité de l'équation SRK2 au traitement de mélanges non idéaux; fait appel aux règles de mélanges suivantes :

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad \text{avec} \quad a_{ij} = (1 - C_{ij} - 1000 C_{ij} / T) (a_i a_j)^{0,5} \quad (105)$$

$$b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \quad \text{avec} \quad b_{ij} = (1 - D_{ij} - 1000 D_{ij} / T) \left(\frac{b_i + b_j}{2} \right) \quad (106)$$

Les constantes d'interaction binaires C_{ij} , D_{ij} et éventuellement C'_{ij} , D'_{ij} peuvent être calculées à l'aide d'un programme d'identification non linéaire ou bien peuvent être tirées de la littérature.

L'étude de quelques dizaines de problèmes d'équilibre de phases montre que l'équation SRK(2) donne des résultats très satisfaisants pour la précision requise par l'industrie.

L'application privilégiée se trouve dans les traitements des mélanges contenant à la fois des substances subcritiques et supercritiques.

- L'étude de l'équation de PENG-ROBINSON (PR) modifiée montre qu'elle est applicable aux mélanges non-idéaux et donne de bons résultats, elle fait appel aux règles de mélanges suivantes

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad \text{avec} \quad a_{ij} = (1 - C_{ij}) \sqrt{a_i a_j} \quad (i \neq j) \quad (107)$$

C_{ij} étant le paramètre d'interaction binaire. Le tableau III donne quelques valeurs de ce paramètre pour le système ISOPROPANOL-EAU-CO₂ [15] à différentes températures:

Tableau n° III : Paramètres d'interactions binaires

Température	CO ₂ - ISOPROPANOL	CO ₂ - H ₂ O	H ₂ O - ISOPROPANOL
60 °C	0.017	- 0.025	- 0.208
50 °C	0.017	- 0.053	- 0.207
40 °C	0.017	- 0.080	- 0.206

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (108)$$

x_i étant la fraction molaire du constituant i .

Le paramètre d'interaction binaire est une caractéristique de chaque paire de constituants du mélange.

Le critère de convergence pour ce modèle est :

$$\sum_i \sum_j \left(\ln \frac{f_{ij}}{f_i^0} \right) \leq \varepsilon \quad (109)$$

f_i^0 : fugacité du constituant i à l'état de référence .

ε : Critère d'arrêt.

En plus de ces deux modèles, fortement utilisés, on trouve d'autres modèles élaborés et établis pour les mêmes buts. Nous citons ici le modèle DCFI [16] (Direct Correlation Function Integral) qui se base sur la loi des états correspondants; et le modèle GC.EOS (Group Contribution - equation of state) ce modèle utilise l'équation N°(110) pour calculer la solubilité y_2 d'une phase solide dans un fluide supercritique; y_2 s'écrit comme suit :

$$y_2 = \frac{P_2^{sat} \cdot \phi_2^{sat} \cdot \exp \left[\frac{v_2^s (P - P_2^{sat})}{R \cdot T} \right]}{\phi_2 \cdot P} \quad (110)$$

Où : P_2^{sat} : Pression de vapeur saturante du soluté.

ϕ_2^{sat} : Coefficient de fugacité, au point de saturation, du soluté.

v_2^s : Volume du solide,

P : Pression du système.

ϕ_2 : Coefficient de fugacité du soluté dans la phase fluide.

D'autres équations ont été établies pour rendre compte de la distribution des compositions en fonction de la température, de la pression et des volumes molaires partiels, l'équation (111) [19] est l'une de ces équations, elle s'écrit comme suit :

$$RT \ln \frac{x_i}{y_i} = \int_{P_0}^P \left[\bar{v}_i(y_i) - \bar{v}_i(x_i) \right] dP \quad (111)$$

Avec: x_i : composition du constituant i dans la phase liquide.

y_i : composition du constituant i dans la phase fluide.

$\bar{v}_i(y_i)$: volume molaire partiel du constituant i dans la phase fluide.

$\bar{v}_i(x_i)$: volume molaire partiel du constituant i dans la phase liquide.

P_0 : Pression à laquelle le constituant i se comporte comme gaz parfait.

P : Pression du système.

T : Température du système.

R : Constante des gaz parfaits.

II . DIAGRAMME DES PHASES AYANT UN CONSTITUANT A L'ETAT SUPERCRITIQUE

Introduction [20, 2, 21]

La conception et le développement des procédés d'extraction par fluide supercritique dépend de notre capacité à interpréter les informations expérimentales obtenues en laboratoire. Cela voudra dire que nos idées sur la mise en oeuvre de cette nouvelle technologie sont toujours limitées par le comportement des phases au voisinage et au-delà du point critique. Pour minimiser la complexité des diagrammes de phases des systèmes multicomposants, nous allons décrire les diagrammes de phases pour le cas des systèmes binaires et ternaires.

La compréhension et la prévision du comportement des phases, dans ces cas limités, nous fourniront des éléments de base pour assimiler et généraliser les principes des équilibres de phases qui sont primordiaux lors de l'étude de l'extraction par fluide supercritique.

Des diagrammes de phases complexes peuvent être interprétés et clarifiés de manière directe mais relative en utilisant la règle des phases. Comme l'a montré STREET en 1983, la règle des phases impose certaines contraintes géométriques pour la construction de ces diagrammes.

Pour les procédés d'extraction par fluide supercritique, les régions les plus importantes du diagramme (P-T-x) sont les régions à deux phases liquide-vapeur (L-V), liquide-liquide (L-L) et solide-vapeur (S-V), celles à 3 phases : liquide-liquide-vapeur (LLV); solide-liquide-vapeur (S-L-V) et solide-solide-vapeur (SSV), puis celles à 4 phases (L.S.S.V. et L.L.S.V.).

Les représentations géométriques sont considérablement simplifiées lorsqu'on les projette sur des diagrammes (P-T); Ainsi deux surfaces représentant un équilibre entre 2 phases tracées dans un diagramme (P-T-x) se simplifient en une ligne dans le diagramme P - T.

Il existe six types de projections (P-T) dans le cas de systèmes binaires et de ce fait il y aura six types de systèmes binaires, le tableau IV résume les caractéristiques de ces six types, leurs diagrammes de phases ainsi qu'un exemple de chaque type.

Il convient de définir certains termes, il s'agit de l'UCEP (Upper Critical End Point : Point critique final supérieur) et le LCEP (Lower Critical End Point : Point critique final inférieur) [20].

Définition de l'UCEP (*upper critical end point : point critique final supérieur*) :

a) pour les systèmes solide-fluide supercritique :

Pour ces systèmes l'UCEP est le point d'intersection de la courbe critique du mélange avec la branche haute de température de la ligne SLG (Solide-liquide-gaz). A ce point la phase liquide et la phase fluide se "fusionnent" de manière critique pour donner une phase fluide en présence d'une phase solide non critique.

b) Pour le système liquide-fluide supercritique pour ces systèmes l'UCEP est l'intersection de la courbe des températures critiques supérieures de la solution avec la courbe des 3 phases liquide-liquide-vapeur. En ce point les phases liquide et vapeur se "fusionnent" de façon critique pour former une seule phase liquide en présence d'une autre phase liquide non critique tout en ayant une température augmentante. La température critique supérieure de la solution est définie comme étant la température à laquelle deux phases liquides se "fusionnent" pour donner une phase liquide seule tout en ayant une température qui augmente.

Définition du LCEP (*Lower critical end point : point critique final inférieur*) :

Pour les systèmes solide-fluide supercritique le LCEP est le point d'intersection de la branche inférieure de température, de la ligne représentant l'équilibre solide-liquide-gaz, avec la courbe

critique du mélange. Au LCEP les phases liquide et gaz se "fusionnent" pour donner une phase unique fluide en présence d'une phase solide non critique.

Le mot "se fusionnent" de façon critique peut être remplacé par "deviennent critiqueusement identiques" à une phase unique.

11.1 Diagramme de phase pour les mélanges binaires

Le tableau IV suivant résume les principales caractéristiques de ces systèmes suivant le type, un exemple de chaque type et les diagrammes de phases généraux de ces systèmes:

Tableau IV : Diagrammes de phases, caractéristiques et exemples pour chacun des six types des systèmes binaires

<p>Type I : Caractéristiques</p>	
<p>Ces systèmes présentent une continuité des lieux des points critiques du mélange entre C_1 et C_2 des composés purs, voir fig. (8), ces systèmes sont composés de molécules de même polarité et ont approximativement les mêmes dimensions. La fig (9) montre qu'à une température supérieure à la température critique du composé (1) le plus volatil mais toutefois inférieure à la température critique du composé le moins volatil, l'existence d'une région, biphasique fluide supercritrique-liquide sous forme de boucle. Ainsi, dans un tel mélange, on distingue une phase liquide de composition x et une phase supercritrique de composition y.</p>	
<p>Diagrammes de phases (P-T), (P-Composition)</p>	
<p>Figure 8 : Diagramme général de phases (P-T) pour les systèmes de type I</p>	<p>Figure 9 : Diagramme (P-Comp) pour un binaire de type I</p>
<p>Exemples : CO_2 - nbutane ; Méthane - propane ; benzène - Toluène</p>	

Suite

Type II : Caractéristiques

Les composés (1) et (2) du mélange ont une différence de polarité qui augmente ou encore les dimensions de leurs molécules qui diffèrent. La fig. (10) montre une continuité du lieu des points critiques des mélanges entre C_1 et C_2 . Les systèmes du type II ont une région de non miscibilité liquide-liquide, ce qui est contraire aux systèmes I. Aux basses températures, une autre courbe critique existe pour les équilibres (L-L) et est distincte de la précédente

Diagramme de phases (P-T)

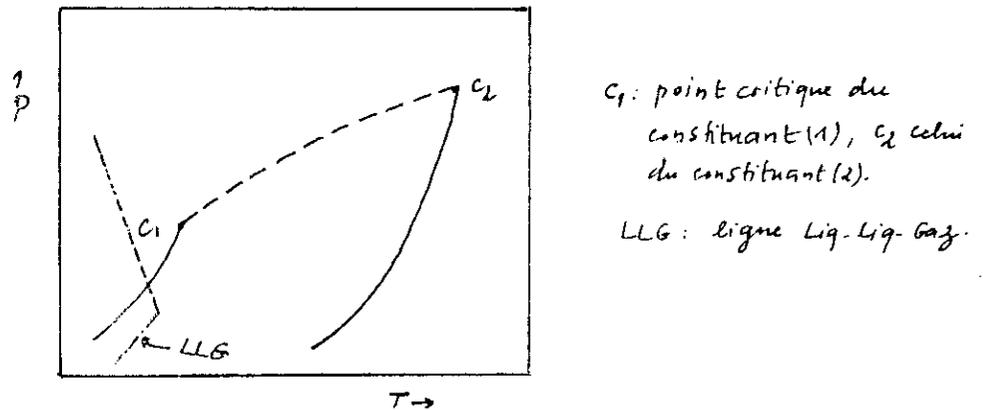


Figure 10: Diagramme de phases général du type II

Exemples: Ammoniac - Toluène
 CO_2 - n-Octane

Suite

Type III: Caractéristiques

La différence des polarités des constituants (1) et (2) augmente considérablement, l'augmentation dont il s'agit est nettement supérieure à celle enregistrée dans le cas du système du type II. La fig. (11) montre qu'il existe une discontinuité du lieu des points critiques du mélange entre C_1 et C_2 . La Fig. (12) est un diagramme (P-composition) à une température telle que $T_2 < T_c$. nous remarquons deux zones biphasiques en équilibre :
 - zone liq-vap, aux basses pressions
 - zone fluide-liq, aux hautes pressions

Ces deux zones sont séparées, aux pressions intermédiaires, par une région où les composés sont complètement miscibles en toute proportion.

Diagramme de phases (P-T), (P-composition)

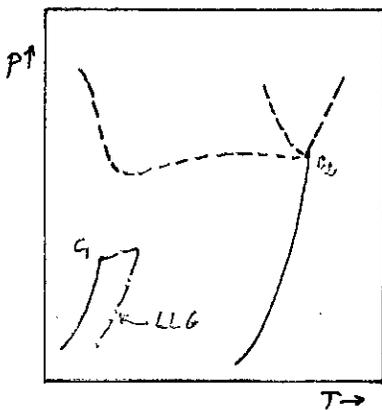


Figure 11: Diagramme de phases (P-T) général des systèmes de type III

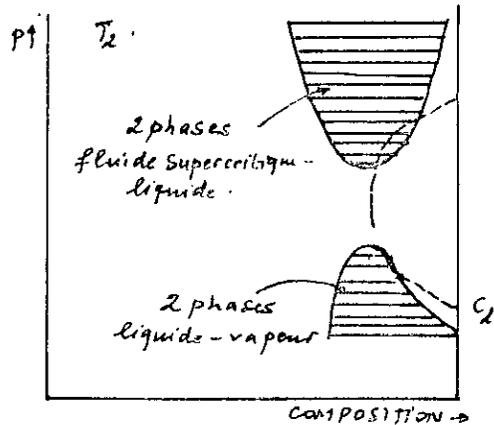


Figure 12: Diagramme (P-Composition) du type III à $T_2 > T_c$

Exemple : CO_2 - Squalane.

Suite

Type IV : Caractéristiques

La figure (13) montre un diagramme (P-Température) qui présente trois lieux des points critiques du mélange, la première va du point C_2 jusqu'au point critique final le plus bas M et la seconde du point C_1 jusqu'au point critique final le plus haut K comme est le cas pour le type III. Aux basses températures, on observe une courbe critique similaire à celle du type II, démontrant ainsi l'existence d'un équilibre liquide-liquide.

Diagramme de phases (P-T)

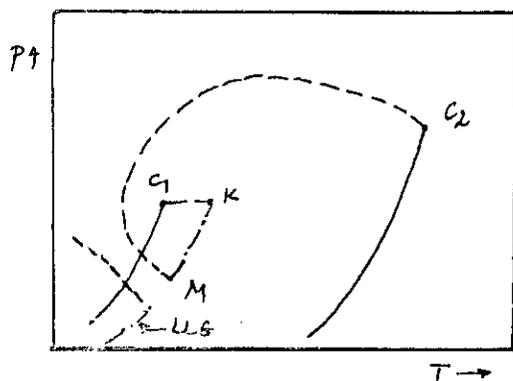


Figure 13: Diagramme général de phases (P-T) du type IV

Exemple : CO_2 - Nitrobenzène

Suite

Type V : Caractéristiques

La figure (14) montre le diagramme (P-T) des systèmes du type V, il est similaire à celui du type IV, sauf que la courbe d'équilibre liq-liq n'existe pas au dessous de la température du point critique final le plus bas M. Les liquides sont miscibles en toute proportion.

Le comportement des phases est proche de celui du type I, ceci est dû au fait que la courbe d'équilibres triphasiques est souvent très courte.

Diagramme de phases (P-T)

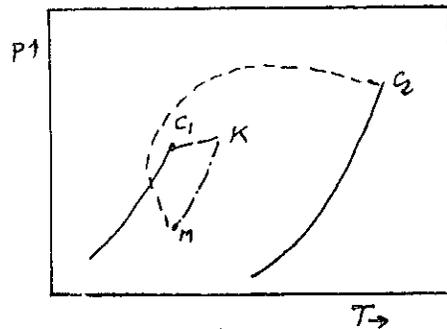


Figure 14 : Diagramme général de phases (P-T) du type V

Exemples : Ethane - Ethanol ; Méthane - Hexane ; hydrocarbures - polymères
Propane - huiles lubrifiantes.

Suite

Type VI : Caractéristiques

La figure (15) montre le diagramme (P-T) du système binaire du type VI, la courbe critique des équilibres liq-vap est interrompue par deux lignes d'équilibres triphasiques S-L-G. Il existe aussi un équilibre solide-fluide allant jusqu'aux très hautes pressions. La région d'équilibre liquide-vapeur n'existe que dans un domaine restreint de pressions. Au voisinage de la température T_2 du point critique final supérieur et de la température constante T_1 - juste au dessus de T_2 , ce diagramme de la figure (16) montre une région d'équilibre solide-vapeur.

U : point critique final supérieur

L : point critique final inférieur

Diagrammes de phases (P-T); (P-Composition)

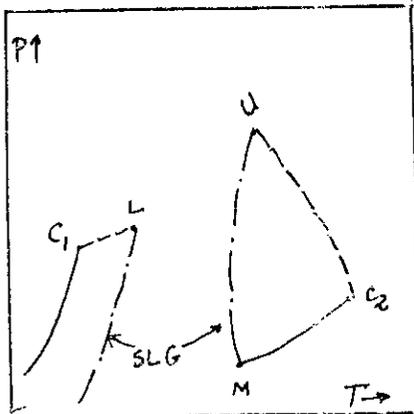


Figure 15: Diagramme général de phases (P-T) pour les systèmes du type VI

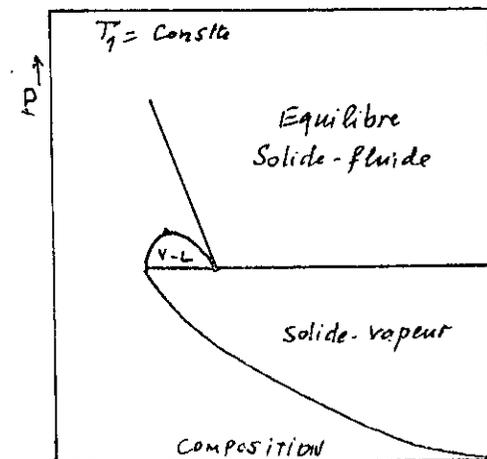


Figure 16: Projection isothermes (P-Comp) pour le type VI

Exemple : CO_2 - Naphthalène.

II-2: Diagramme des phases des systèmes ternaires

Malheureusement, les diagrammes ternaires rapportés dans la littérature sont en nombre insuffisant et ce lorsque ces mélanges contiennent un constituant à l'état supercritique. Ils ont été classés en 3 types; cette classification est basée sur l'apparition de régions LLV dans un mélange ternaire.

Type I :

Le comportement des phases dans un système ternaire le type I est illustré dans la figure 17. Les trois diagrammes de cette figure représentant les mélanges à une température fixée légèrement supérieure à la température critique du constituant supercritique. Nous choisissons un système ternaire du type I pour lequel nous décrirons le comportement, la plupart des systèmes ternaires du type I, II ou III ont un comportement similaire à ce système

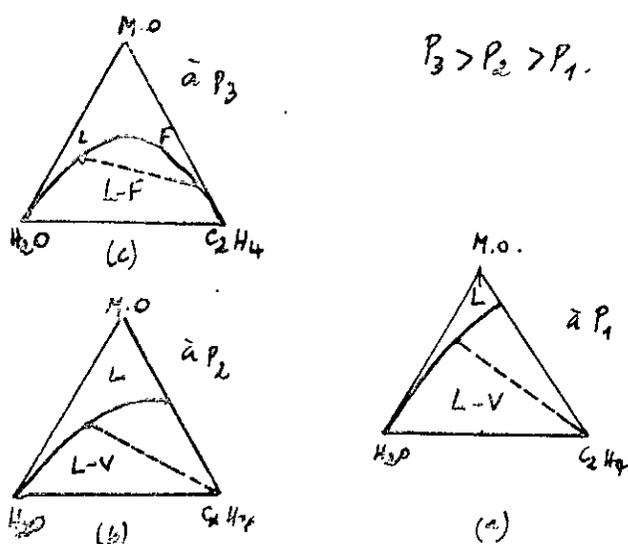


Figure 17: Diagramme des phases des systèmes ternaires de type I.

choisi, il s'agit du système éthylène - eau - matières organiques. La caractéristique fondamentale des systèmes du type I est l'absence des régions d'immiscibilité (LLV) à l'intérieur du diagramme ternaire. La figure (17-a) représente le comportement de ce type à la pression atmosphérique, à cette pression l'eau est miscible en toute proportion avec les matières organiques. Le diagramme représenté sur la figure (17-b) schématise le comportement des phases à une pression légèrement inférieure à la pression critique du constituant gazeux, ici l'éthylène, à cette pression l'éthylène reste insoluble dans l'eau comme est le cas à la pression atmosphérique; par contre la solubilité des matières organiques dans l'éthylène augmente considérablement; la courbe de solubilité s'incline plus vers le sommet "éthylène"; la phase vapeur est essentiellement constituée de l'éthylène pur, à cette température, les pressions de vapeur de l'eau et de la matière organique sont extrêmement basses. La figure (17-c) est représentée pour une pression supérieure à la pression critique du mélange binaire éthylène-matière organique, l'éthylène devient alors miscible en toute proportion avec la matière organique et insoluble dans l'eau. La phase liquide constituée par l'eau et la matière organique est en équilibre avec la phase constituée par l'éthylène et la matière organique, la matière organique est sélectivement extraite du mélange H_2O - matière organique. Comme exemple de ce système de type I, le ternaire Ethanol-eau-éthane; [20] ; éthanol-eau- CO_2 [22], éthanol-eau-éthylène [20], Isopropanol-eau- CO_2 [15, 23]

Type II :

A pression atmosphérique, le comportement est exactement similaire à celui décrit pour le type I, il est schématisé dans la fig. (17-a). Lorsque la pression augmente jusqu'à une pression P_2 qui soit au dessous de la pression critique de l'éthylène (l'analyse peut être faite pour tout autre gaz comme on l'a signalé), une miscibilité entre les constituants du ternaire : eau-composé organique et éthylène apparaît, formant ainsi deux régions, une région (LL) liquide-liquide et une région (LLV) liquide-liquide-vapeur voir fig (18-b). Notons que souvent les lignes délimitant les régions LL sont parallèles à l'axe eau-composé organique, et dans ce cas la sélectivité prend des valeurs supérieures à 1.0, ce qui indique qu'une très bonne préparation des mélanges composé organique - eau peut s'opérer avec de l'éthylène dans les conditions de pression qu'on a initialement précisées. A l'intérieur de la région (LLV) la composition des trois phases en équilibre est invariante. Lorsque la pression augmente davantage, les régions LL et LLV s'étendent de façon considérable voir figure (18 - c), ceci aura pour effet l'augmentation des valeurs de la sélectivité, l'extraction des composés organiques à partir des solutions aqueuses se fera alors de façon meilleure. Quand la pression devient supérieure à la pression critique du mélange binaire éthylène - matière organique, comme montré sur la figure (18-d), la miscibilité disparaît et le comportement devient identique à celui décrit pour les systèmes de type I pris à la même pression. Le ternaire (n - propanol - eau - éthylène) est un exemple des systèmes ternaires du type II, de nombreux autres systèmes ont été rapportés par PAUL AITIS, GILBERT et NASH en 1981 [20].

TYPE III :

La caractéristique fondamentale des systèmes ternaires de type III est que la région de miscibilité des 3 constituants intercepte l'axe eau - composé organique. A pression atmosphérique le mélange binaire eau - composé organique montre déjà une région d'immiscibilité LL (voir figure 19-a), d'où une très large région LLV dans ce type de diagramme. Lorsque la pression augmente (Voir figure 19-b), la région LL (composé organique - eau) s'étend davantage, quand cette pression atteint une valeur qui soit supérieure à celle de la pression critique du binaire éthylène - composé organique, alors il n'y aura qu'une seule courbe de solubilité liquide-fluide. Dans la figure (19-c), cette courbe de solubilité coupe l'axe eau - composé organique en 2 lieux. Pour les système ternaires de type III, la région (LL) augmente avec l'augmentation de la teneur en éthylène (voir figure 19-b).

Les matières organiques, qui étaient auparavant, légèrement miscibles dans l'eau pour des pressions basses et en absence de l'éthylène peuvent être à présent séparées en utilisant de l'éthylène à l'état supercritique; le système (eau - MEK, éthylène) est un exemple des systèmes ternaires de type III.
MEK : méthyl-éthyl ketone

Cette classification des systèmes ternaires se fait pour une température fixe.

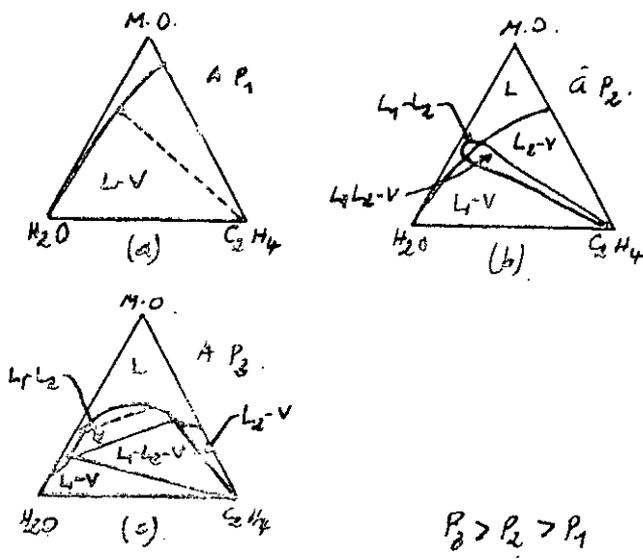


Figure 18: Diagrammes de phases des systèmes ternaires de type II

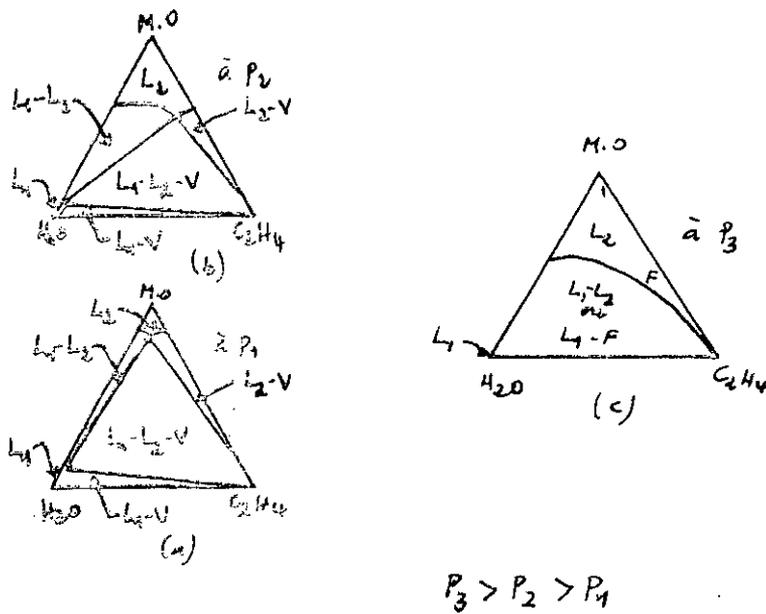


Figure 19: Diagrammes de phases des systèmes ternaires de type III.

ETUDE DU TRANSFERT DE MATIERE DANS LES
FLUIDES SUPERCRITIQUES

I- Introduction

L'étude du transfert de matière, tout comme l'étude thermodynamique, est une étape primordiale dans toute étude conceptuelle de procédés mettant en oeuvre les fluides supercritiques.

Les comportements de la densité et de la viscosité d'un fluide dense font que la viscosité cinématique de ce gaz augmente. Cette viscosité cinématique est toutefois inférieure à celle des liquides dans la région supercritique. En conséquence, l'effet de la convection naturelle est plus important dans un fluide supercritique que dans un liquide ordinaire; le nombre de Reynolds étant pris constant. [24]

Les coefficients de diffusion binaires de soluté dans les fluides supercritiques sont mesurés par des techniques qui impliquent des écoulements laminaires et la diffusion dans des canaux rectangulaires. Une de ces techniques est la variation de l'inclinaison du plan de la source du soluté par rapport à la position horizontale [24]

Des relations théoriques ont été établies dans le but de déterminer les coefficients de diffusion, il s'agit notamment de la théorie de Stokes-Einstein. [21]

Les récents progrès dans l'instrumentation et la technologie haute pression ont permis la détermination exacte des propriétés de transports des fluides supercritiques (Diffusion, viscosité et masse volumique).

En général, les phénomènes de transfert de matière sont bien représentés par des corrélations du type : [25]

$$Sh = f(Re, Sc) \quad (112)$$

où Sh : nombre de Sherwood défini par: $Sh = \frac{k l}{D}$

Re : nombre de Reynolds défini par : $Re = \frac{\bar{u} l}{\nu}$

Sc : nombre de Schmidt défini par: $Sc = \frac{\nu}{D}$.

avec :

k : coefficient de transfert de matière en m/s

l : longueur en m.

\bar{u} : vitesse moyenne d'écoulement en m/s.

D : diffusivité en m²/s,

ν : viscosité cinématique en m²/s.

Mais si des fluides supercritiques sont impliqués, alors les corrélations du type $Sh = f(Re, Sc)$ ne sont plus valables, et elles seront remplacées par des corrélations du type [24] :

$$Sh = f'(Re, Sc, Gr) \quad (113)$$

où Gr est le nombre de Grashof donné par la relation suivante :

$$Gr = \frac{g l^3 (\Delta \rho / \rho)}{\nu^2} \quad (114)$$

g étant l'accélération de la pesanteur en m/s²

ρ : la masse volumique en kg/m³.

Pour la diffusion de solutés dans les fluides supercritiques, les nombres de Schmidt sont intermédiaires entre 10² - valeur de pour des solutions liquides aqueuses et organiques - et 1 - valeur de pour des mélanges de gaz à faible pression : les nombres de Schmidt avoisinent la dizaine [26].

II. THEORIE DU TRANSFERT DE MASSE DANS UN FLUIDE SUPERCRITIQUE [24]

Pour l'étude d'un écoulement laminaire d'un fluide incompressible Newtonien sous l'influence des forces de gravitation et d'un gradient de pression imposé, nous écrirons que :

$$\eta \nabla^2 u + \rho g - \nabla P = 0 \quad (115)$$

où η : viscosité dynamique en kg/m.s .

ρ : masse volumique en kg/m³ .

g : accélération de la pesanteur en m/s² .

P : pression en N/m² .

u : vitesse d'écoulement en m/s .

Si un fluide est en contact avec la surface à partir de laquelle un soluté se dissout dans ce fluide supercritique, alors le gradient de concentration résultant fera augmenter le gradient de masse volumique, qui à son tour, modifie le profil des vitesses.

En exprimant la masse volumique du fluide pur en fonction de la concentration du soluté par les termes de la série de Taylor et en faisant abstraction de la dépendance de la concentration des autres propriétés physiques, la masse volumique s'écrira alors comme suit :

$$\rho = \rho_0 + \left(\frac{\partial \rho}{\partial c} \right)_{T, P, c_0} (c - c_0) \quad (116)$$

$$\text{ou : } \rho = \rho_0 [1 - \beta_m (c - c_0)] \quad (117)$$

$$\text{avec : } \beta_m = - \frac{1}{\rho_0} \left(\frac{\partial \rho}{\partial c} \right)_{T, P, c_0} \quad (118)$$

avec ρ : masse volumique du fluide en kg/m^3 .

ρ_0 : masse volumique du fluide à l'état initial en kg/m^3 .

c : concentration du soluté en moles/m^3 .

β_m : terme défini par l'équation (121) en m^3/mol .

Substituons (117) dans (115), nous aurons :

$$\eta \nabla^2 u + \rho_0 g (1 - \beta_m c) - \nabla P = 0 \quad (119)$$

tout en ayant supposé que $c_0 = 0$.

L'équation (119) est appelée approximation de BOUSSINESQ, elle n'est valable que pour de petits gradients de concentration.

En guise d'illustration, essayons d'étudier l'écoulement dans une conduite cylindrique de rayon R et d'appliquer l'approximation de BOUSSINESQ, pour enfin montrer ou conclure que le transfert de matière dans les fluides supercritiques se fait principalement par convection naturelle.

Définissons certains termes :

1 / La pression modifiée π :

$$\pi = P + \rho_0 g h \quad (120)$$

h étant la hauteur relative du plan de la pression hydrostatique qui est prise constante, h est mesurée le long de la direction de la gravité (en m)

2 / Le nombre adimensionnel π'

$$\pi' = \frac{\pi}{\rho_0 \bar{u}^2} \quad (121)$$

où \bar{u} : vitesse moyenne en m/s

3 / Le nombre adimensionnel u'

$$u' = \frac{u}{\bar{u}} \quad (122)$$

\bar{u} : vitesse moyenne de l'écoulement en m/s

u : vitesse d'écoulement en m/s

4 / La saturation relative α :

$$\alpha = \frac{c}{c_i} \quad (123)$$

où c_i : concentration du soluté à la limite de la conduite où les phases sont supposées à l'équilibre

Substituons l'équation (120) dans (119)

on obtiendra :

$$\frac{2}{Re} (\nabla')^2 u' - \nabla' \pi' - g \left(\frac{Gr}{Re^2} \right) \left(\frac{\alpha}{2} \right) = 0 \quad (124)$$

Dans le transfert de masse dans les fluides supercritiques, les types de forces qui interviennent sont :

forces d'inertie par le terme : $\bar{u}^2 \rho_0$

forces visqueuses par le terme : $\eta \bar{u} / 2R$

et les forces de gravitation par le terme : $2Rg \Delta \rho$.

R étant le rayon de la conduite.

$$\frac{Gr}{Re^2} = \left[\frac{(2Rg \Delta \rho) (\bar{u}^2 \rho_0) / (\eta \bar{u} / 2R)^2}{(\bar{u}^2 \rho_0)^2 / (\eta \bar{u} / 2R)^2} \right] = \frac{2Rg \Delta \rho}{\bar{u}^2 \rho_0} \quad (125)$$

$$\frac{Gr}{Re^2} = \frac{\text{forces de gravitation}}{\text{forces d'inertie}}$$

La ratio Gr/Re^2 peut être utilisé pour montrer l'importance de la convection naturelle, comme suit : Si différents fluides sont

amenés à s'écouler à l'intérieur de conduites identiques sous des conditions de transfert de masse, alors, pour chaque nombre de Reynolds donné, et pour chaque $\frac{\Delta \rho}{\rho}$, l'importance relative de la convection naturelle est inversement proportionnelle au carré de la viscosité cinématique du fluide en question. Cette deduction est liée au fait que les viscosités cinématiques des fluides supercritiques sont assez faibles, et par conséquent les forces de gravitation sont celles qui prédominent dans les problèmes de transfert de masse *qui se fait donc par convection naturelle*.

La figure (20) représente η , ν et ρ en fonction de la pression pour une température $T = 310K$ pour le CO_2 , on remarque qu'au delà de 60 bars environ, ν est voisin de $(8.10^{-8} - 9.10^{-8}) m^2/s$.

III . COEFFICIENTS DE DIFFUSION [26,27]

Les coefficients de diffusion des fluides supercritiques sont comme on l'a déjà signalé, intermédiaires entre ceux des gaz et ceux des liquides. Il n'y a pas une grande variété de données expérimentales concernant les coefficients de diffusion dans les conditions supercritiques néanmoins, des techniques ont été développées ces dernières années, dans le but d'enrichir ces données, parmi ces techniques, on a déjà parlé de la technique qui se base sur la variation de l'inclinaison du plan de la source de soluté par rapport à l'horizontal, on trouve aussi des techniques chromatographiques telles que la C.P. B.M. (Chromatographic Peak-Broadening Method) [27] qui est souvent utilisée pour étudier et montrer l'effet de la pression et de la température sur les coefficients de diffusion. Fondamentalement, cette technique (CPBM) est basée sur le travail de Taylor et ARIS et

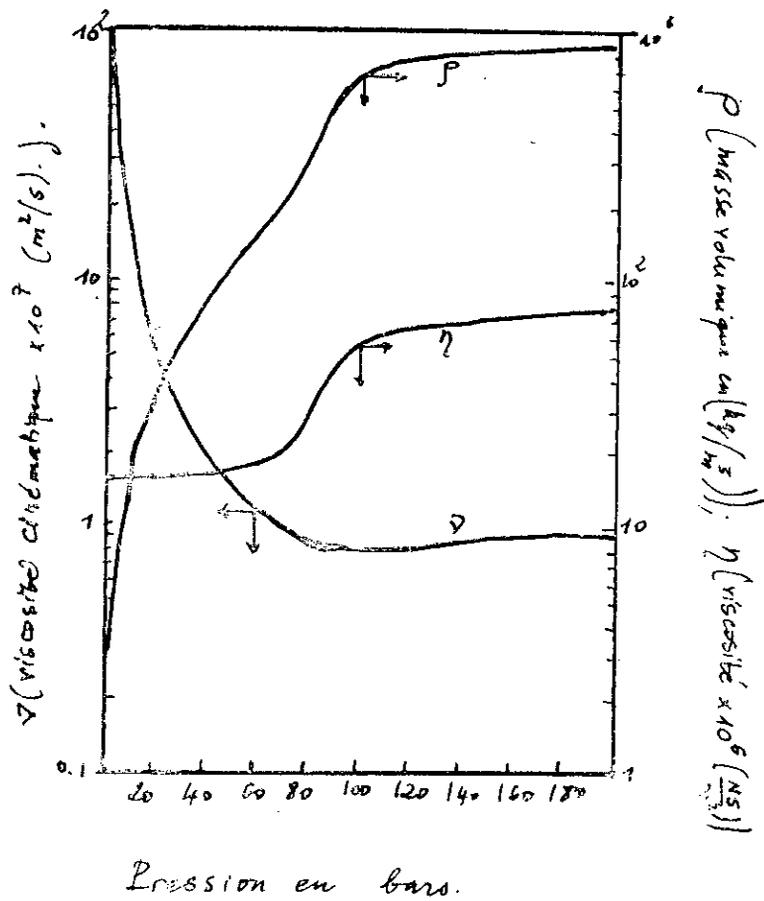


Figure 20: variations de η , ρ et ν en fonction de la pression.

indépendamment développée par GIDDINGS et SEAGER, BOHEMAN et PURNELL; la méthode était en premier lieu utilisée pour déterminer les coefficients de diffusion dans les mélanges de gaz, plus tard la technique est étendue pour les liquides.

Comme l'a montré Taylor, la dispersion du soluté, dans un écoulement laminaire entièrement développé, est le résultat de l'action combinée de la convection le long de l'axe de la colonne et de la diffusion moléculaire dans la direction radiale. La résolution de l'équation de bilan de masse, obtenue avec des suppositions et sous des conditions aux limites, donne pour solution, une expression qui représente un profil de concentration moyenne, , comme fonction de la distance axiale et du temps .

Le coefficient de diffusion apparent s'écrit :

$$D = D_{AB} + \frac{R_0^2 \bar{u}^2}{48 \cdot D_{AB}} \quad (126)$$

Où D_{AB} : coefficient de diffusion binaire

\bar{u} : vitesse moyenne de la phase mobile (fluide supercritique)

R_0 : rayon intérieur du tube

En utilisant la notion de la hauteur équivalente pour un plateau théorique (HEPT) en chromatographie, celle-ci s'écrit :

$$H = \frac{2 D_{AB}}{\bar{u}} + \frac{R_0^2 \bar{u}}{24 \cdot D_{AB}} \quad (127)$$

Ce qui est identique aux résultats de Van Deemter

La vitesse optimale u_{opt} de la phase mobile qui minimise H est :

$$u_{opt} = \sqrt{48} \cdot \frac{D_{AB}}{R_0} \quad (128)$$

En réarrangeant l'équation (127), on aura :

$$D_{AB} = \frac{\bar{u}}{4} \left[H \pm \sqrt{H^2 - \frac{R_0^2}{3}} \right] \quad (129)$$

H est obtenue par experimentation, en utilisant l'expression suivante :

$$H = \frac{l \cdot w_{1/2}^2}{5.545 \cdot t_R^2} \quad (130)$$

t_R : temps de rétention

$w_{1/2}$: largeur du pic à la mi-hauteur de ce pic

l : la longueur du tube

Ces grandeurs (t_R , $w_{1/2}$) seront obtenues par un chromatogramme fonctionnant avec fluide supercritique, l'instrumentation de la HPLC (High Performance Liquid Chromatography) convient pour réaliser un tel chromatogramme.

Des théories se basant sur la diffusion moléculaire ont été établies, on citera la théorie de STOCKES - EINSTEIN [26], cette théorie se base sur l'équation suivante :

$$D_{AB} = \frac{R \cdot T}{6} \cdot \frac{1}{\eta \cdot r_M} \quad (131)$$

D_{AB} : coefficient de diffusion binaire.

η : viscosité du mélange.

r_M : coefficient de résistance à la diffusion.

T : température.

R : constante des gaz parfaits.

Les caractéristiques de la diffusion sont illustrées sur la figure (21), on remarque que D_{AB} diminue quand la pression augmente, aux plus hautes températures D_{AB} devrait augmenter.

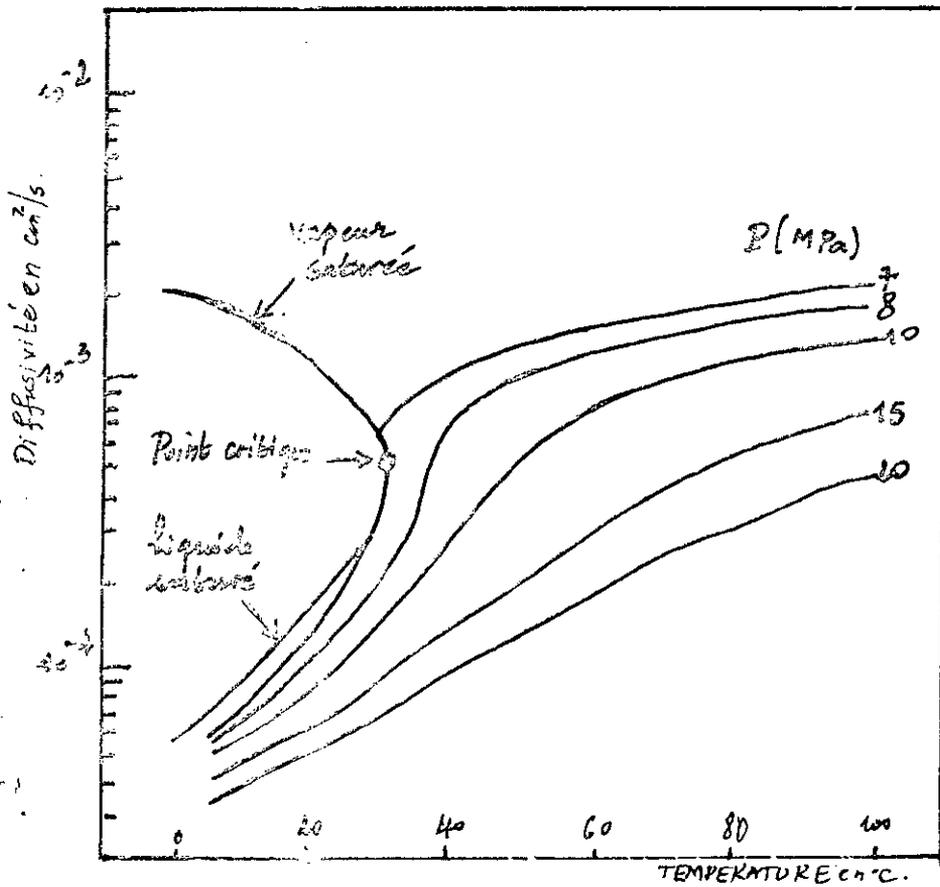


Figure 21: Diffusivité d'un soluté dans le dioxyde de carbone selon la théorie de Stokes-Enstein

La diffusivité D est donnée par la relation :

$$D = \frac{P \cdot D_{AB} \left(\frac{T_{CAB}}{P_{CAB}} \right)^{2/3}}{\left[T_{CAB} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right) \right]^{1/2}} \quad (132)$$

où : T_{CAB} : une température critique définie par :

$$T_{CAB} = (T_{CA} \cdot T_{CB})^{1/2} \quad (133)$$

T_{CA} et T_{CB} étant respectivement les températures critiques des constituants A et B .

et P_{CAB} : une pression critique définie par :

$$\frac{T_{CAB}}{P_{CAB}} = \left[0,5 \left(\frac{T_{CA}}{P_{CA}} \right)^{1/3} + 0,5 \left(\frac{T_{CB}}{P_{CB}} \right)^{1/3} \right]^3 \quad (134)$$

P_{CA} et P_{CB} étant les pressions critiques de A et B respectivement.

IV . VISCOSITE

La viscosité est indépendante de la pression, si cette dernière est inférieure à la pression critique P_c . si on dépasse P_c , alors la viscosité augmentera alors avec la pression [28]. Pour l'influence de la température, une corrélation a été établie par ANDRADE. En effet, en examinant l'expression de η en fonction de T , on remarque une forte décroissance de η lorsque T augmente. La corrélation d'ANDRADE [24] s'exprime par :

$$\eta = A \exp\left(\frac{B}{T}\right) \quad (135)$$

η : viscosité dynamique en kg/m.s.

T : température en k.

A et B : facteurs empiriques.

La figure (22) illustre les variations de la viscosité η en fonction de la pression dans le cas du CO_2

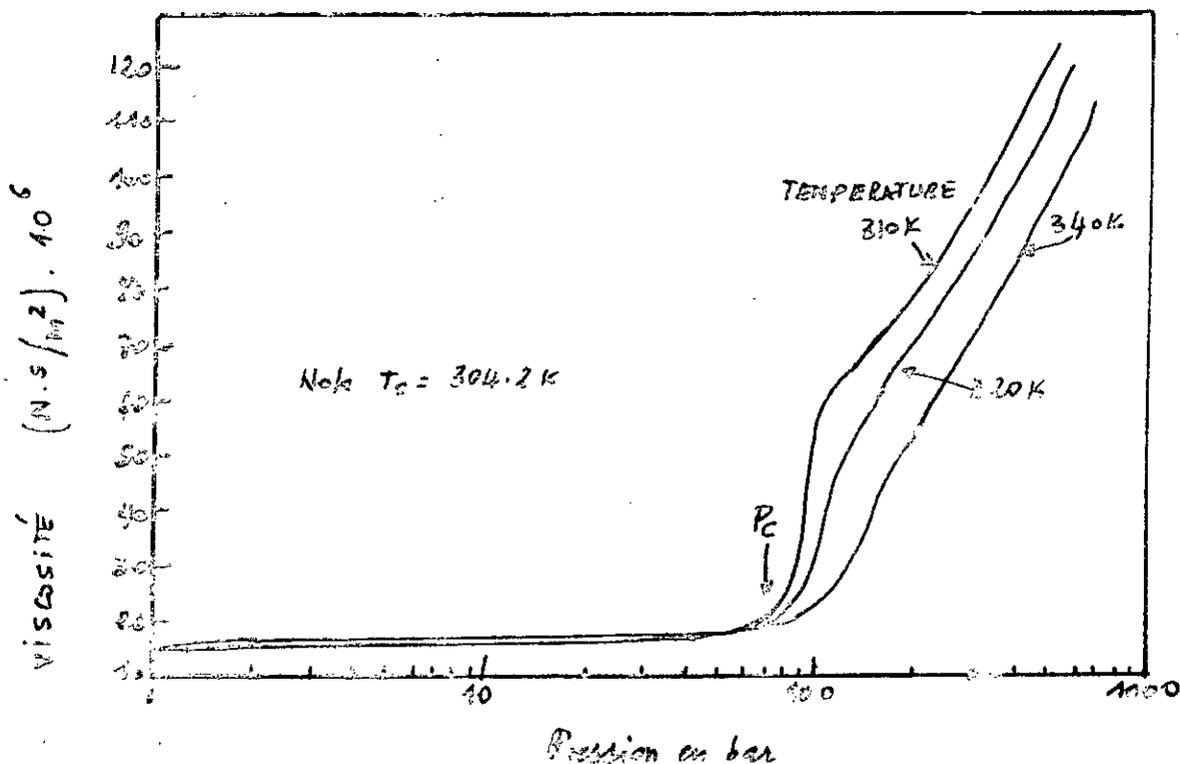


Figure 22: Variation de la viscosité du CO_2 avec la pression pour une température donnée entre 310 et 340K

V . REGIMES D'ÉCOULEMENTS [24]

La totalité des mécanismes de transport dans les fluides supercritiques sont très bien illustrés en prenant le cas d'un écoulement vertical dans une conduite cylindrique.

La figure (23) [adaptée pour le transfert de masse à partir de la théorie de transfert de chaleur] montre les régimes d'écoulement possibles qui peuvent exister lors d'un écoulement transversal à l'intérieur d'une conduite cylindrique sous les influences combinées des forces de gravité et du gradient de pression.

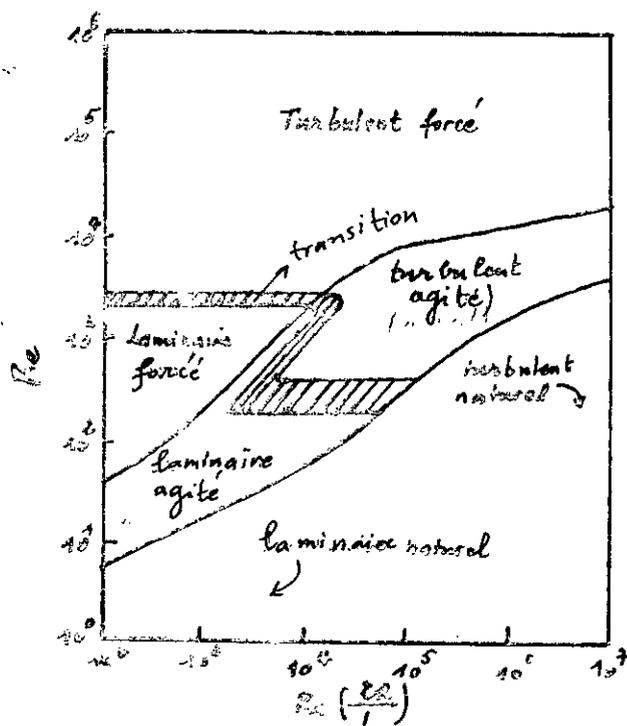


Figure 23: Régimes d'écoulement hydrodynamiques à travers une conduite cylindrique verticale.

Cette figure résume les données expérimentales disponibles ainsi que celles issues des prévisions théoriques et couvre les cas de convection naturelle et forcée.

Cette figure (23) est valable pour $\frac{Sc \cdot d}{l}$ compris entre 0,01 et 1.

Sc : nombre de Schmidt; d : diamètre de la conduite, et l sa longueur

Ce diagramme représente les variations du nombre de Reynolds en fonction du nombre adimensionnel ($Ra \cdot \frac{d}{l}$);

Le nombre de Rayleigh noté Ra est défini comme suit :

$$Ra = \frac{g \cdot l^3 \cdot \frac{\Delta \rho}{\rho}}{\nu \cdot D} \quad (136)$$

avec g : accélération de la pesanteur.

l : longueur en m.

$\frac{\Delta \rho}{\rho}$: variation relative de la masse volumique (sans dimensions).

ν : viscosité cinématique en m^2/sec .

D : coefficient de diffusion obtenu par la relation de STOCKES - EINSTEIN en m^2/sec .

On remarque que : $Ra = Gr \cdot Sc$. (137)

La condition nécessaire, mais pas suffisante, pour avoir un écoulement laminaire est : $\frac{Ra \cdot d}{l} < 10^4$. ce critère est utilisé dans la figure (24) où les surfaces au dessus de chaque courbe représentent les régions pour lesquelles l'écoulement laminaire n'est pas possible (les valeurs de Sc et ν pour lesquelles les courbes ont été tracées sont notées sur la figure). Le paramètre est la variation relative de la masse volumique $\frac{\Delta \rho}{\rho}$. On peut voir que pour des variations relatives $\frac{\Delta \rho}{\rho}$ négligeables (de l'ordre de 10^{-3}), l'écoulement laminaire forcé ne peut être observé pour des valeurs de d supérieures à 8mm.

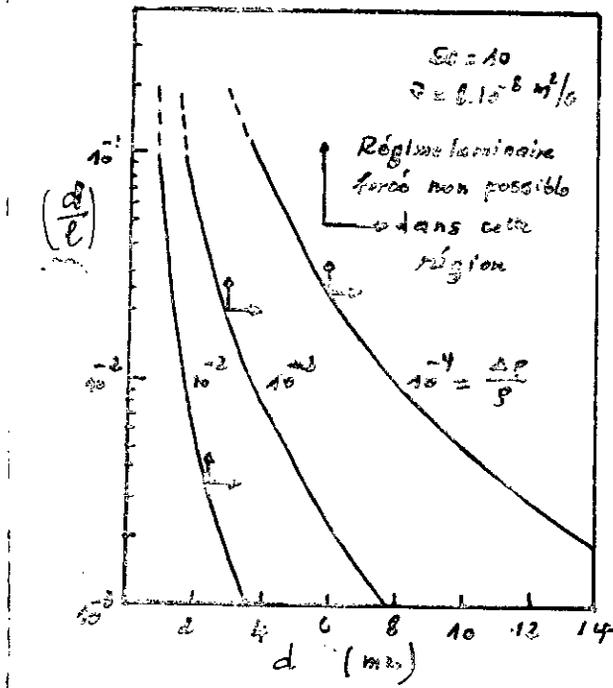


Figure 24 : Diagramme illustrant l'impossibilité d'existence d'un régime laminaire forcé sous des conditions supercritiques

Pour des écoulements à travers des lits garnis, la grande contribution des forces de gravité fait que les corrélations usuelles de transfert de matière ne sont plus valables quand les deux conditions suivantes se réalisent à la fois.

- un ou des fluides supercritiques sont impliqués
- la résistance au transfert de matière dominante est celle de la phase supercritiques

Des corrélations, tenant compte des forces de gravité ont été établies par KARABELAS en 1971 [29], mais celles-ci ne couvrent pas le faible intervalle des nombres de Schmidt caractérisant l'état supercritiques.

VI . PROFIL DE LA MASSE VOLUMIQUE EN FONCTION DE LA COMPOSITION DU SOLUTE [24]

On a déjà montré l'importance de la convection naturelle dans les mécanismes de transfert de masse engageant des fluides supercritiques

Imaginons une interface plane où le fluide supercritique est saturé par le soluté qui diffuse dans le solvant sous l'influence du gradient de concentration, si on note par x_1 la fraction molaire du soluté, et par ξ les distances à l'interface mesurées le long de la ligne perpendiculaire à cette interface, nous pourrions dire que la masse volumique ρ est fonction de ξ et qu'elle s'écrit comme suit :

$$\rho(\xi) = \frac{M_2 \left[1 + x_1(\xi) \left(\frac{M_1}{M_2} - 1 \right) \right]}{\bar{v}_2 \left[1 + x_1(\xi) \left(\frac{\bar{v}_1}{\bar{v}_2} - 1 \right) \right]} \quad (138)$$

où

$\rho(\xi)$ est la densité locale en kg/m³

$x_1(\xi)$ est la fraction molaire du soluté au point distant de ξ de l'interface.

M_1 et M_2 masses molaires du soluté (1) et du solvant (2).

\bar{v}_1 et \bar{v}_2 volumes molaires partiels des espèces (1) et (2).

Lorsqu'on s'éloigne indéfiniment de l'interface, c'est à dire lorsque ξ tend vers l'infini (∞)

nous aurons :

$$v(\infty) = v_2(T, P) \quad (139)$$

$$M(\infty) = M_2 \quad (140)$$

$$\text{et } \rho(\infty) = \frac{M_2}{v_2} \quad (141)$$

Pour des solutions diluées, nous pouvons supposer que :

$$\bar{v}_2 = v_2 \quad (142)$$

à l'interface nous avons :

$$\rho(0) = \frac{M_2 \left[1 + x_1(0) \left(\frac{M_1}{M_2} - 1 \right) \right]}{\bar{v}_2 \left[1 + x_1(0) \left(\frac{\bar{v}_1}{\bar{v}_2} - 1 \right) \right]} \quad (143)$$

$$\rho(\infty) = \frac{M_2}{v_2} \quad \Rightarrow \quad \frac{\rho(0)}{\rho(\infty)} = \frac{1 + x_1(0) \left(\frac{M_1}{M_2} - 1 \right)}{1 + x_1(0) \left(\frac{\bar{v}_1}{v_2} - 1 \right)} \quad (144)$$

A partir de l'équation (144), nous concluons que :

$$\rho(0) > \rho(\infty) \Leftrightarrow \left(\frac{M_1}{M_2} \right) > \frac{\bar{v}_1}{v_2} \quad (145)$$

Le profil de densité en fonction de ξ :

$$\frac{1}{\rho(\infty)} \cdot \frac{d\rho}{d\xi} = \left(\frac{d\rho}{dx_1} \cdot \frac{dx_1}{d\xi} \right) \frac{1}{\rho(\infty)} \quad (146)$$

où $\frac{dx_1}{d\xi}$ est une fonction décroissante montone.

En définissant I et J tels que :

$$I = \frac{M_1}{M_2} - 1 \quad (147)$$

$$J = \frac{\bar{v}_1}{v_2} - 1 \quad (148)$$

En supposant que J ne dépend pas de la composition (cas des solutions diluées), alors nous obtiendrons :

$$\frac{1}{\rho(\infty)} \cdot \frac{d\rho}{dx_1} = \frac{I - J}{(1 + Jx_1)^2} \quad (149)$$

et nous concluons que pour les solutions diluées :

$$\frac{M_1}{M_2} > \frac{\bar{v}_1}{v_2} \Leftrightarrow \text{Masse volumique décroît de façon monotone en s'écartant de l'interface.}$$

La figure (25) montre le profil de masse volumique, on représente sur cette figure $\frac{\rho}{\rho(\infty)}$ pour un système binaire dans lequel le soluté se dissout dans le solvant à partir du plan ($\xi=0$) pour une composition constante donnée.

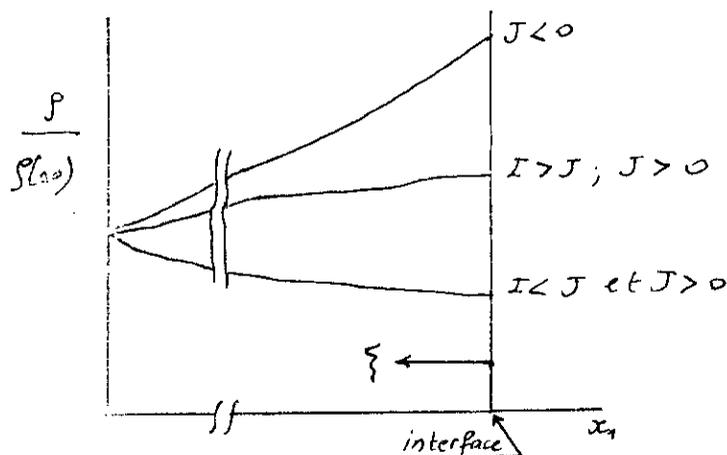


Figure 33: Diagramme schématisé du profil de la masse volumique pour un mélange binaire dilué en fonction de la composition x_1 du soluté.

Le profil représenté est un profil stable pour lequel la masse volumique augmente uniformément dans la direction de la gravité. Des augmentations notables de la vitesse d'écoulement dues à la convection naturelle seront enregistrées dans les procédés d'extraction par fluide supercritique chaque fois que la résistance au transfert de matière dans la phase supercritique est la plus grande que toutes les autres résistances dans les autres phases. Ceci est une conséquence des faibles viscosités cinématiques des fluides au voisinage de la région supercritique, ces dernières sont à leur tour, résultats des comportements différents de la densité et de la viscosité en partant de l'état de gaz dilué à l'état de gaz dense.

Le comportement hydrodynamique à l'échelle moléculaire peut être utilisé pour corréler les données expérimentales [19]

En guise de conclusion, nous dirons qu'avec une viscosité sensiblement faible et ~~des~~ coefficients de diffusion plus grands que ceux des *liquides*, les fluides supercritiques possèdent d'excellentes propriétés de transport qui vont permettre d'obtenir des coefficients de transfert de matières élevés pour des dépenses d'énergie moindres, et à ces fluides d'acquies un excellent pouvoir solvant [4].

Dans ce qui suivra, nous essayerons de mettre en oeuvre l'extraction par fluide supercritique, qui met à profit cet excellent pouvoir solvant des fluides supercritiques.

MISE EN OEUVRE DE L'EXTRACTION PAR
FLUIDE SUPERCRITIQUE

INTRODUCTION.

Les méthodes de mise en oeuvre de l'extraction par fluide supercritique diffèrent selon le type de charge (solide ou liquide, le régime d'utilisation (en batch ou en continu), le mode de contact (mono-étagé ou multi-étages à co ou à contre courant), le procédé de séparation solvant-extrait (détente isotherme ou chauffage isobar), et le recyclage du solvant (condensation - pompage ou compression - refroidissement) [3].

Les procédés mettant en oeuvre les fluides supercritiques s'appuient sur la possibilité de faire varier fortement le pouvoir solvant en faisant varier la masse volumique par le biais de la pression.

Le plus grand nombre d'applications actuellement rencontrées utilisent le dioxyde de carbone (CO_2) à l'état supercritique, vu les caractéristiques fort intéressantes de ce corps, que nous présentons dans ce qui suit :

Le dioxyde de carbone (CO_2) supercritique en tant que solvant :

- Le dioxyde de carbone supercritique est un bon solvant pour plusieurs matières organiques, solubilité actuelle avec l'eau relativement faible, volatilité élevée relativement aux matières organiques extraites ;
- Faible viscosité, coefficients de diffusion convenables ;
- Point critique accessible, faible enthalpie de vaporisation ;
- Non toxique, ininflammable, ne cause pas de dégâts à l'environnement, ne donne pas de résidus toxiques et ne laisse aucune note dans les extraits ;
- Bon marché, abondant et "naturel".

La figure (26) [31] représente le diagramme (P - T) du dioxyde de carbone.

Le tableau V donne pour chaque température et pour une pression de 100 bars certaines propriétés physiques du CO_2 .

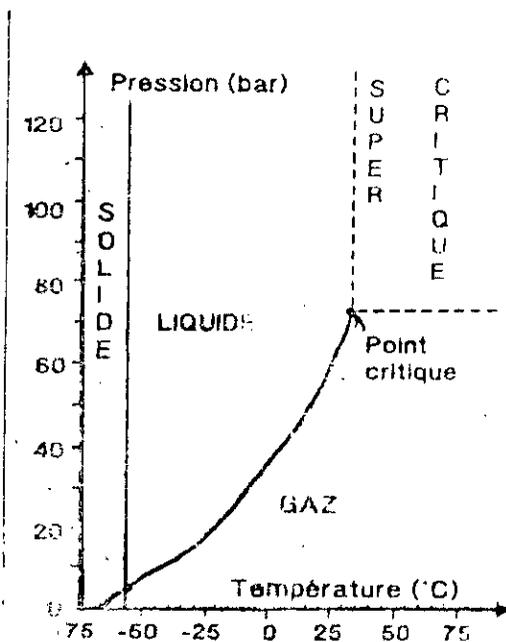


Figure 26. Courbe pression-température du dioxyde de carbone

Tableau V :

PROPRIETES PHYSIQUES DU DIOXYDE DE CARBONE SOUS LA PRESSION

$$P = 100 \cdot 10^5 \text{ Pa.}$$

	T, K	ρ (kg/m ³)	h (J/kg)	c_p (kJ/kg.°C)	$\lambda \cdot 10^2$ (W/m.°C)	$D \cdot 10^6$ (m ² /s)	$\eta \cdot 10^5$ (Pa.s)	$\delta \cdot 10^4$ (K ⁻¹)	$Pr.$
ρ : masse volumique	275	964,6	502,0	2,20	11,9	5,59	11,1	52,9	2,06
h : Enthalpie spécifique	280	938,1	513,1	2,28	11,3	5,31	10,3	58,4	2,07
λ : conductivité thermique	285	909,6	524,8	2,38	11,8	5,01	9,52	65,6	2,09
D : Diffusité	290	878,2	537,0	2,51	10,3	4,67	8,76	75,4	2,14
η : viscosité dynamique	295	853,0	550,0	2,70	9,77	4,30	8,00	89,4	2,21
Pr : nombre de Prandtl	300	802,1	564,1	2,99	9,23	3,85	7,23	111	2,34
δ : coefficient de dilatation thermique	301	793,0	567,1	3,06	9,11	3,75	7,07	117	2,38
h : chaleur spécifique	302	783,6	570,2	3,15	9,00	3,65	6,91	123	2,42
	303	773,7	573,4	3,24	8,88	3,55	6,75	131	2,46
	304	763,3	576,7	3,35	8,76	3,43	6,58	139	2,51
	305	752,4	580,1	3,47	8,64	3,31	6,41	149	2,57
	306	740,9	583,7	3,61	8,52	3,19	6,24	160	2,64
	307	728,7	587,3	3,76	8,39	3,06	6,06	173	2,72
	308	715,7	591,2	3,95	8,26	2,92	5,88	188	2,81
	309	701,8	595,3	4,18	8,12	2,77	5,69	206	2,92
	310	686,7	599,5	4,23	7,97	2,62	5,50	228	3,05
	311	670,4	604,1	4,74	7,81	2,46	5,29	254	3,21
	312	652,5	609,0	5,11	7,65	2,29	5,08	286	3,39
	313	632,9	614,4	5,55	7,47	2,12	4,86	326	3,61
	314	611,2	620,2	6,08	7,27	1,96	4,63	373	3,87
	315	587,2	626,6	6,68	7,05	1,80	4,38	428	4,15
	316	561,0	633,5	7,28	6,81	1,67	4,13	487	4,42
	317	532,9	641,1	7,79	6,54	1,58	3,89	538	4,63
	318	504,0	649,0	8,05	6,26	1,54	3,65	571	4,69
	319	475,9	657,1	7,87	5,98	1,57	3,44	575	4,57
	320	449,7	664,9	7,63	5,71	1,66	3,25	553	4,35
	321	426,2	672,2	7,10	5,46	1,80	3,10	516	4,03
	322	405,7	679,1	6,52	5,24	1,98	2,97	472	3,70
	323	387,9	685,3	5,96	5,04	2,18	2,87	429	3,39
	324	372,3	691,0	5,46	4,87	2,40	2,78	339	3,12

I- Principe de l'extraction par fluide supercritique :

Pour illustrer le principe de cette extraction, nous allons considérer un procédé isotherme. Soit alors le schéma représenté sur la figure (27) [30], dans lequel nous montrons le principe de l'extraction par fluide supercritique.

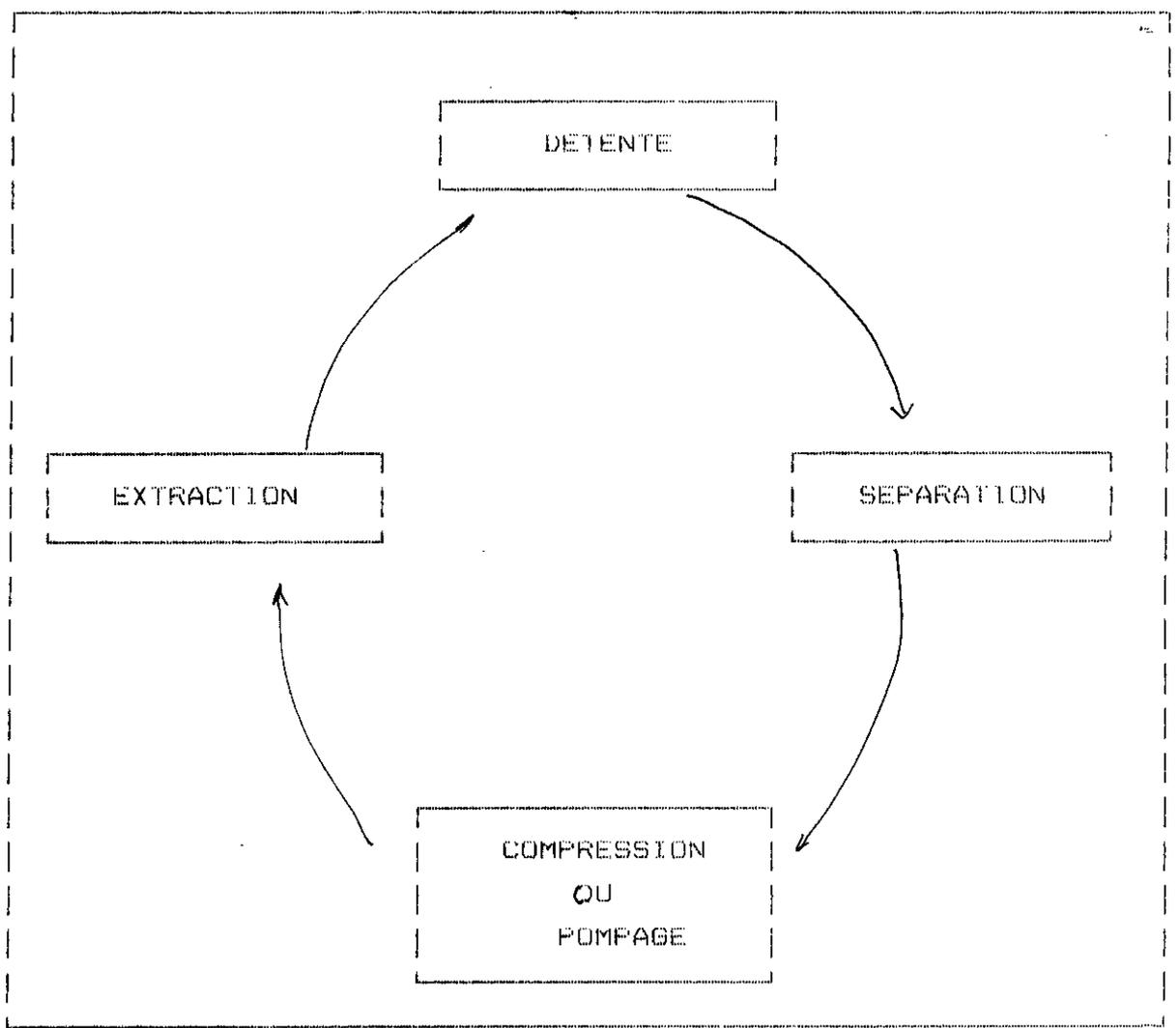


Figure 27 : Principe de l'extraction par fluide Supercritique

Le principe du procédé tel que schématisé est sous forme de cycle sur la figure (26), repose sur la bonne solubilité des matières à extraire dans le CO₂ ou dans un autre fluide supercritique. L'extraction par fluide supercritique comporte deux étapes, l'étape d'extraction proprement dite où l'on recherche une solubilité maximale du soluté dans le fluide supercritique et l'étape de séparation où au contraire cette solubilité doit être la plus faible possible afin de récupérer l'extrait dans sa totalité.

L'appareillage est constitué de quatre éléments principaux :

- Le récipient d'extraction ;
- La valve de détente ;
- Le séparateur ;
- Le compresseur pour recycler le fluide et atteindre les conditions supercritiques (un échangeur est toujours annexé au compresseur).

A ces éléments principaux s'ajoutent des équipements complémentaires :

- Pompes ;
- Echangeurs de chaleur ;
- Vannes ;
- Réservoirs.

II Procédés d'extraction par fluide de supercritique :

Nous présentons dans les figures (28), (29) et (30) les schémas de principe de trois (03) types de procédés d'extraction par fluide supercritique ainsi que le chemin suivi sur un diagramme enthalpique [4].

Dans les deux premiers procédés, la séparation solvant - extrait est réalisée par une baisse de pression, ils diffèrent sur la façon de recycler le solvant, dans le premier procédé on utilise une pompe pour élever la pression du liquide condensé et dans le second, un compresseur suivi d'un échangeur refroidissant le fluide à la température désirée. Dans le troisième type de procédé, la séparation solvant - extrait est obtenue par élévation de température, le recyclage est réalisé à l'aide d'un compresseur (fonctionnement à faible taux de compression en régime établi).

Plusieurs applications des fluides supercritiques ont été étudiées en vue de diminuer les consommations en énergie par les procédés existants : en effet, les quantités de chaleur à fournir et à récupérer sont voisines ; d'autre part dans le cas du procédé représenté dans la figure (29), l'énergie de pompage est assez faible, dans le cas du procédé de la figure (30) où l'énergie de compression est plus importante. Certains chercheurs proposent de réaliser la détente après extraction à travers une turbine permettant de fournir ainsi au compresseur une part notable de l'énergie requise. On remarquera que cette proposition conduit d'une part à une augmentation sensible du coût de l'investissement et risque d'autre part de conduire à de sévères difficultés de mise en oeuvre du fait de la possible démixion d'une partie de l'extrait à l'intérieur même de la turbine. Du point de vue énergétique, il est souvent préférable de mettre en oeuvre le procédé (3) représenté sur la figure (30), lorsqu'il n'est pas utilisable (produit thermolabiles, ...), le procédé (1) est recommandé [4].

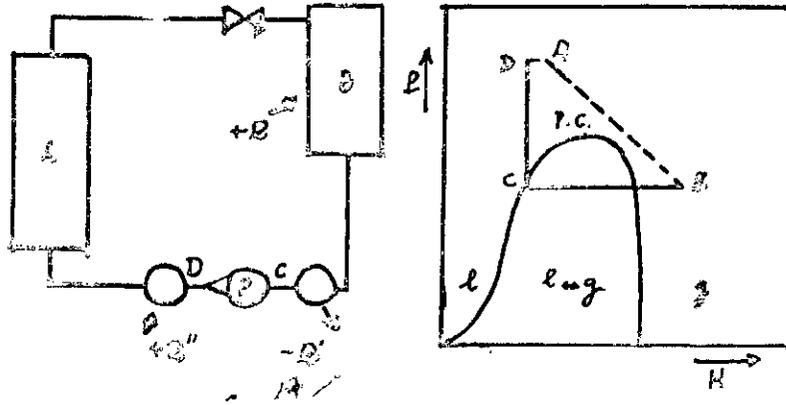


Figure 28 : Procédé 1.

(Schéma des circuits utilisés + Diagramme enthalpique correspondant).

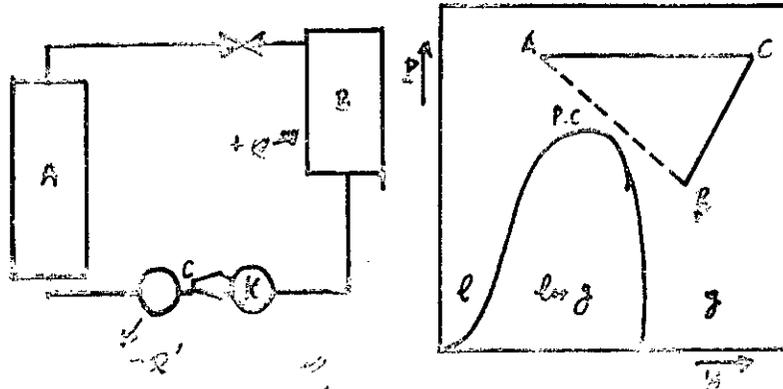


Figure 29 : Procédé 2

(Schéma des circuits + Diagramme enthalpique correspondant)

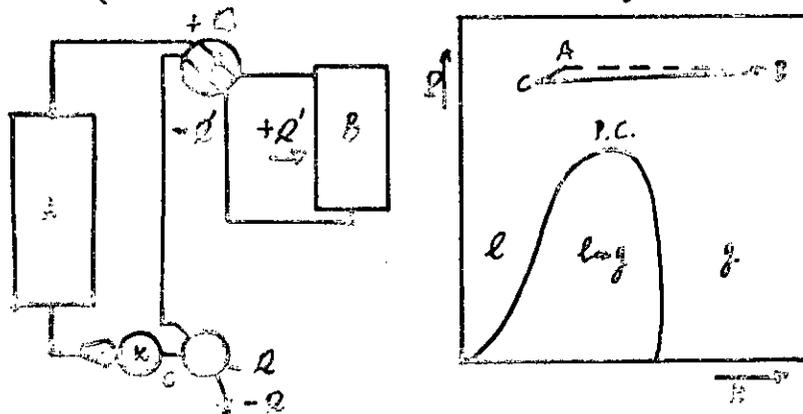


Figure 30 : Procédé 3.

(Schéma des circuits utilisés + Diagramme enthalpique correspondant).

III- CHOIX DES METHODES D'EXTRACTION ET DE SEPARATION.

Dans la plupart des applications mettant en oeuvre des charges solides, on utilise un régime discontinu ou batch avec un ou plusieurs autoclave(s) d'extraction monoétage(s), en revanche lorsque l'on traite de charges liquides (ou des suspensions pompables), il est souvent avantageux d'utiliser des colonnes d'extraction multiétagées avec un contact à contre - courant entre le solvant et l'alimentation ; cependant, on peut toutefois utiliser un régime semi-batch avec des autoclaves pour le cas des liquides [3].

Dans les procédés en batch monoétagés, un ou plusieurs constituants B sont extraits à partir d'un mélange M dans l'extracteur E utilisant un fluide supercritique L. L'extrait P est séparé du fluide supercritique en changeant l'état de ce dernier, c'est à dire en jouant sur la pression ou la température, dans la plupart des cas cette séparation se fait par absorption ou adsorption et ce, une fois qu'une détente isotherme ait été réalisée.

On favorise la détente isotherme, sur le chauffage isobar, mais ce dernier aurait été plus efficace, car il nous permettra de ne pas avoir à recomprimer le solvant, il n'est applicable qu'aux produits nonthermolabiles (Desasphaltage des coupes lourdes du pétrole). [3]

Dans les procédés continus à contre - courant ou semi-batch, l'extraction par fluide supercritique est comparable à l'extraction liquide - liquide et est traitée de façon analogue, ces types d'extraction sont utilisées pour l'enrichissement de l'éthanol à partir de solutions aqueuses, la séparation des Mono et diglycérides et la séparation d'acides gras.[19]

Nous présentons dans le tableau VI, un résumé des méthodes d'extraction et de séparation.

Type de charge	ETAPE D'EXTRACTION			ETAPE DE SEPARATION	
SOLIDE	BATCH		UN OU PLUSIEURS AUTOCLAVES	CHAUFFAGE ISOBARE OU DETENTE ISOTHERME	Colonnes ou Autoclaves
LIQUIDE	CONTINU	A	COLONNE MULTI-ETAGEE	CHAUFFAGE ISOBARE ou DETENTE	Colonnes ou Autoclaves
	SEMI-BATCH	"	Un ou plusieurs autoclaves, certains serviront de recettes de raffinab	ISOTHERME	

Tableau VI : Méthodes et appareillages d'extraction et de séparation

IV- AVANTAGES ET INCONVENIENTS DE L'EXTRACTION PAR FLUIDE SUPERCRITIQUE.

Le tableau VII [19] résume les principaux avantages et inconvénients de l'extraction par fluide supercritique :

AVANTAGES	INCONVENIENTS
- Pouvoir solvant suffisant.	- Pressions opératoires élevées.
- Pouvoir solvant variable par le biais de la masse volumique.	- Coûts d'investissement très lourds.
- Températures opératoires faibles.	- Comportement thermodynamique (prévisions d'équilibre de phases) très complexe.
- Séparation complète de l'extrait du solvant.	
- Deux phases sont toujours distinguées.	
- Economie d'énergie.	

Tableau VII : Avantages et inconvénients de l'extraction par fluide supercritique.

ETUDE CONCEPTUELLE D'UNE INSTALLATION D'EXTRACTION PAR
FLUIDE SUPERCRITIQUE A L'ECHELLE LABORATOIRE

Dans ce qui suit, nous mènerons une étude conceptuelle d'une installation d'extraction par fluide supercritique, à l'échelle laboratoire, nous proposerons un schéma fonctionnel de l'installation, qui à notre sens peut être réalisée au niveau du département de Génie Chimique, puis nous présenterons les caractéristiques de chaque équipement ainsi qu'une procédure à suivre pour montrer cette installation.

I- SCHEMA FONCTIONNEL DE L'INSTALLATION :

Deux versions ont été envisagées :

I.1- Première version :

Cette première version a été établie à partir des figures (31) et (32) qui schématisent des installations en fonctionnement au laboratoire de physico-chimie industrielle à l'École Supérieure des Industries Chimiques de Nancy (ENSIC) [4]. Ces deux installations seront considérées comme base du schéma final que nous proposons de réaliser en faisant abstraction dans un premier temps du recyclage du solvant. Schéma susceptible d'être amélioré au fur et à mesure.

Les schémas des figures (31) et (32) représentent respectivement une extraction en discontinu (batch), pour le cas de charges solides, et une extraction en continu, dans le cas où l'on traite de charges liquides.

Le concepteur de ces deux installations a prévu, pour la première, d'utiliser quatre autoclaves dont deux serviront d'enceintes d'extraction et les deux autres pour la séparation solvant - extraits, deux échangeurs de chaleur et une pompe haute pression servant à atteindre des conditions supercritiques, deux vannes de réduction de pression lors de l'étape de séparation. Pour le second extracteur travaillant en continu avec des charges liquides, une colonne (diamètre 53mm, hauteur 140mm) est ajoutée, elle est dotée de capteurs permettant de maintenir l'interface liquide au niveau souhaité; les autres équipements restent inchangés. Cependant, les deux premiers autoclaves serviront de recette pour le raffinat et

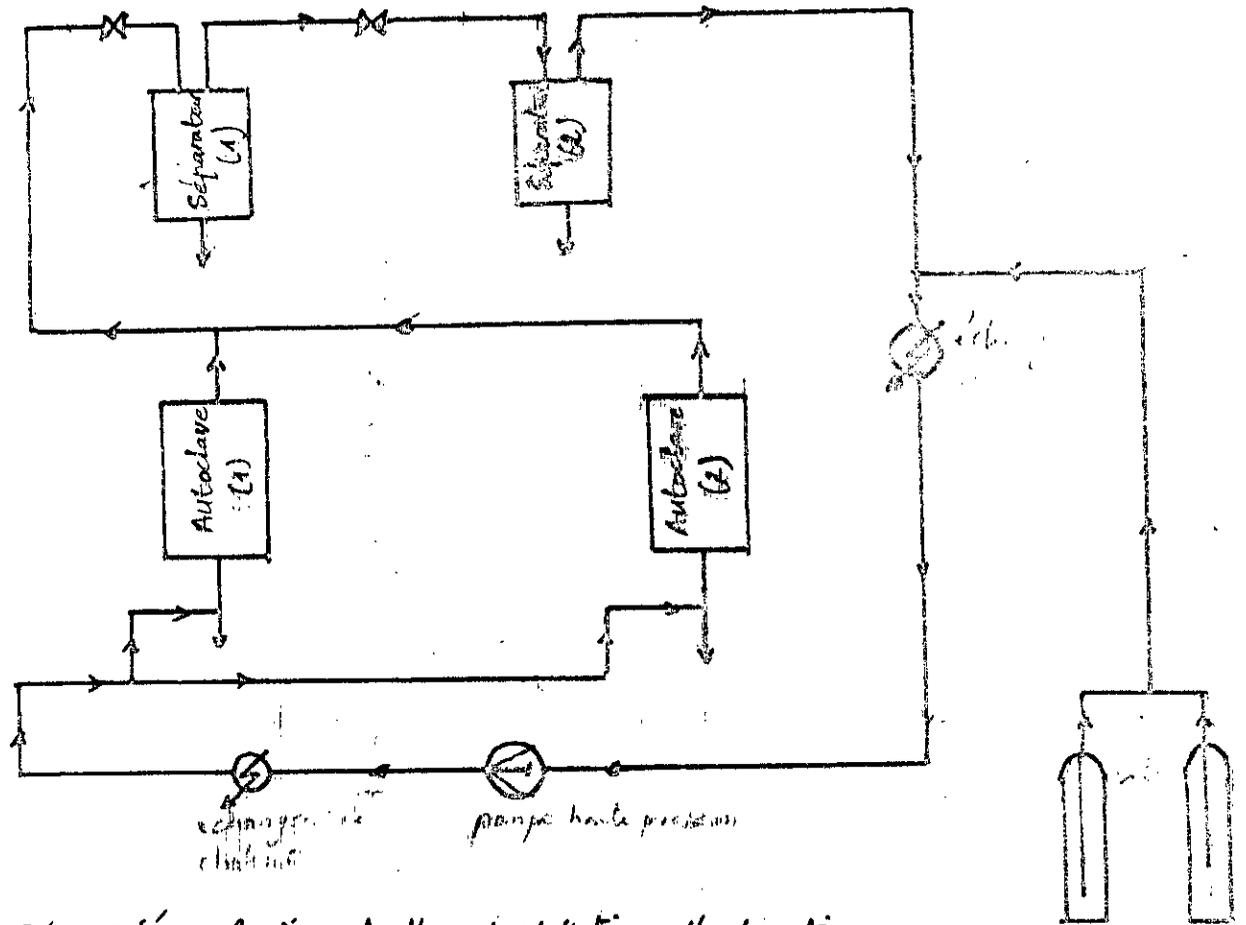


Figure-31: Schéma fonctionnel d'une installation d'extraction par fluide supercritique fonctionnant en régime discontinu ou batch

Figure 32: Schéma fonctionnel d'une installation d'extraction par fluide supercritique, en régime continu

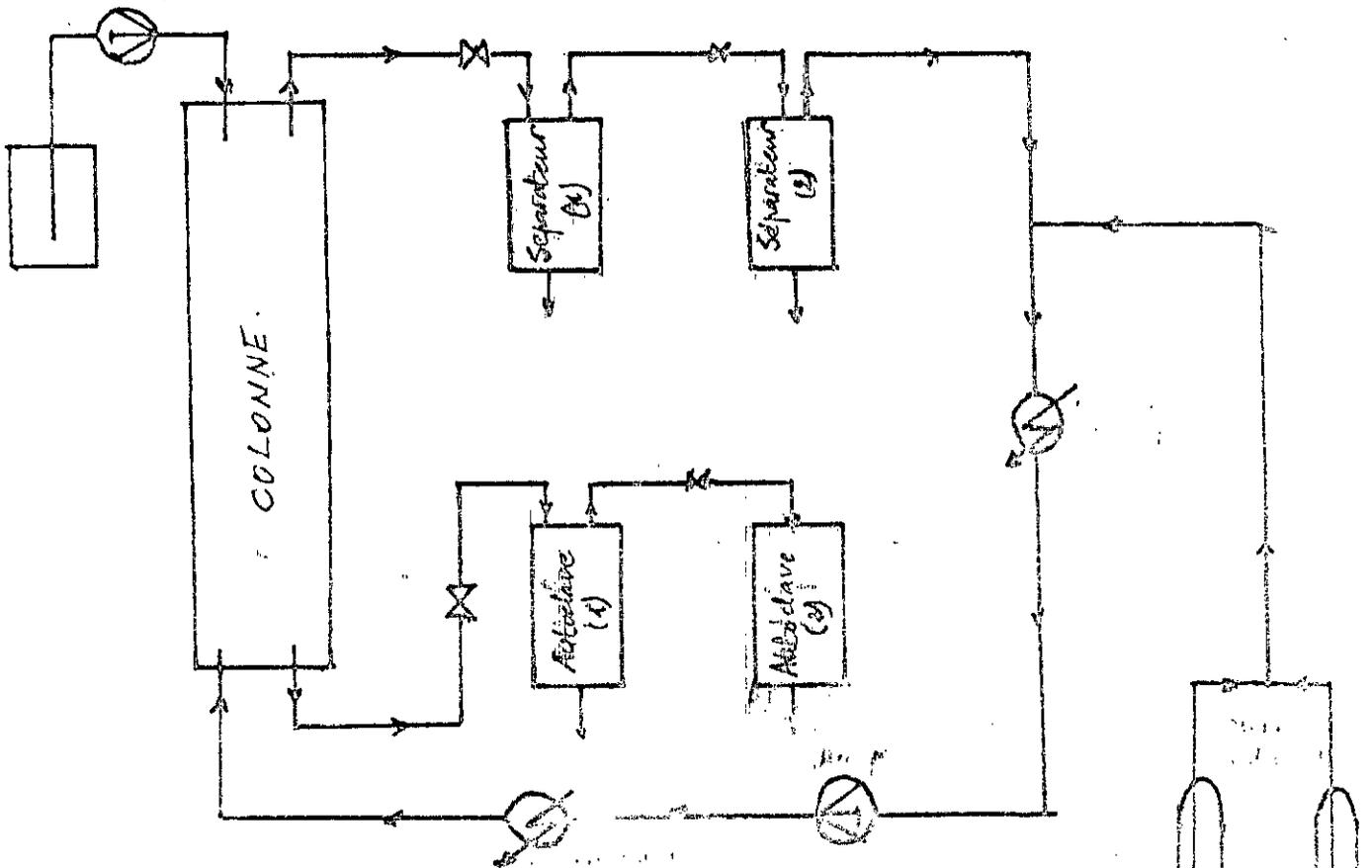


Figure-32: Schéma fonctionnel d'une installation d'extraction par fluide

une autre pompe est installée pour aspirer l'alimentation liquide et l'amener aux conditions opératoires voulues. Il reste qu'une légère modification apportée à la première installation travaillant en discontinu permet de la faire fonctionner en régime semi-continu et traiter ainsi des charges liquides. Cette modification consiste à utiliser le second autoclave d'extraction comme recette de raffinat, des capteurs sont toutefois nécessaires pour maintenir l'interface au niveau souhaité. Aussi en combinant ces deux approches, nous proposons la première version de notre installation telle que représentée sur la figure (33).

Cependant, des difficultés d'ordre matériel nous ont conduit à réduire le schéma présenté sur la figure (33) en apportant les modifications tant au niveau des étapes d'extraction - séparation que de la préparation et de la mise en condition du solvant. Ce qui a permis de présenter une deuxième version.

I.2- Deuxième version :

Les modifications apportées ont respectivement intéressé :

a- L'étape d'extraction : nous proposons :

1- de réduire le nombre d'autoclaves de deux à un. Cet unique autoclave servira d'extracteur pour les deux régimes de fonctionnement de l'installation (discontinu ou semi-continu).

2- de remplacer le second autoclave qui, en régime semi-continu, est prévu initialement pour servir d'enceinte de raffinat par un récipient ordinaire, le raffinat sera récupéré dans ce récipient une fois qu'on a réduit totalement la pression par une vanne.

b- L'étape de séparation :

Nous préconisons de ne réduire qu'une fois la pression à l'aide d'une vanne, dans un autoclave de séparation du même type que celui d'extraction. Nous séparerons ainsi l'extrait

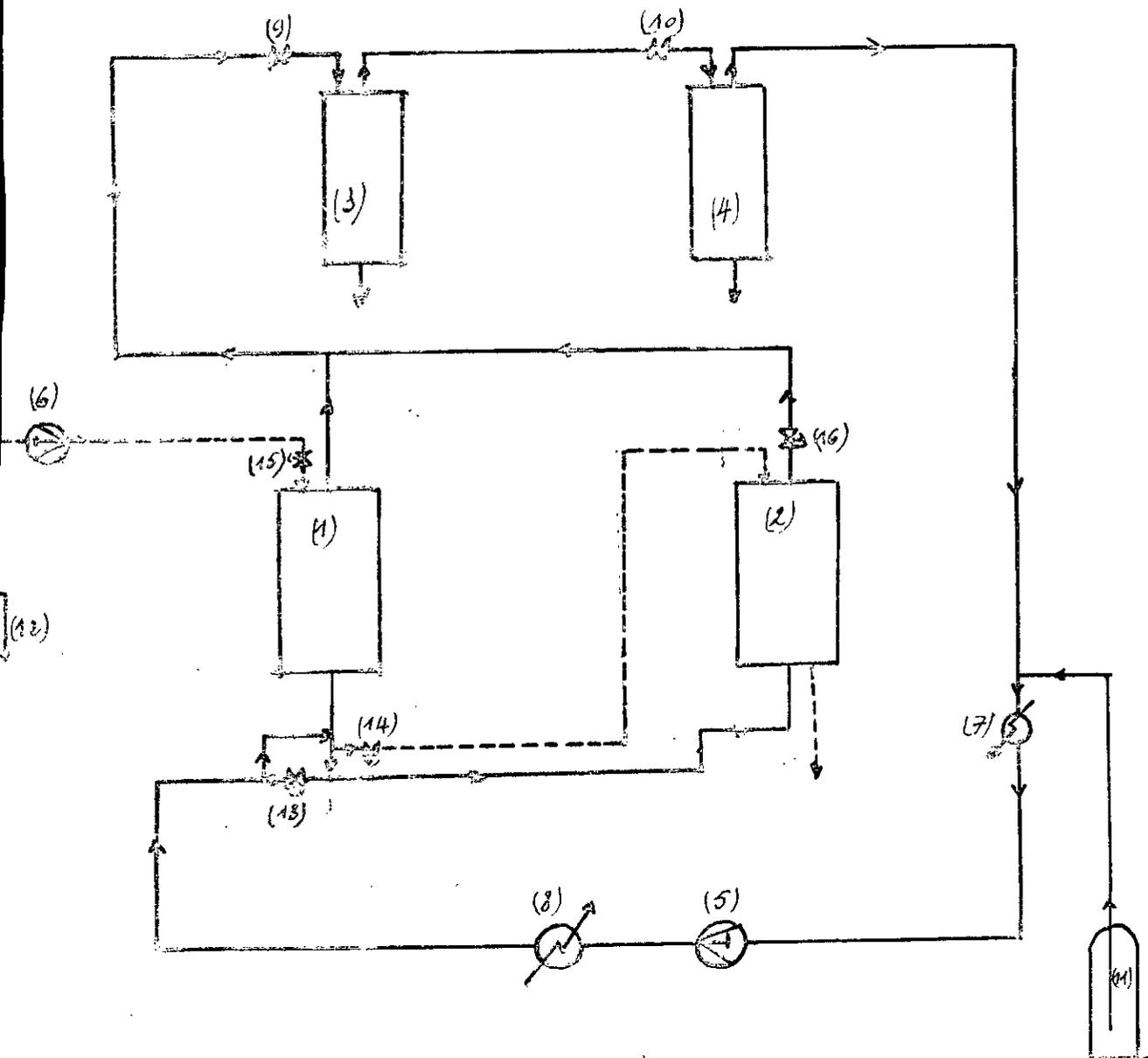


Figure 33 : schéma fonctionnel de l'installation : 1^{ère} version

- | | |
|--------------------------------------|---|
| (1), (2) : Autoclaves d'extraction | (12) : réserve de l'alimentation liquide. |
| (3), (4) : Autoclaves de séparation. | (13), (14), (15), (16) : vannes d'arrêt. |
| (5), (6) : Pompes hautes pressions. | |
| (7), (8) : Échangeurs de chaleur. | |
| (9), (10) : vannes de détente. | |
| (11) : tube plongeur | |

liquide du solvant gazeux et ce en jouant sur une soupape de sécurité.

c- L'étape de préparation et de mise en circulation du solvant :

Le choix du solvant s'est porté sur le dioxyde de carbone (CO_2) vues les propriétés fort intéressantes de ce corps. Le dioxyde de carbone (CO_2) liquide est livré industriellement par l'Entreprise Nationale des Gaz Industriels (E.N.G.I) sous deux formes :

- du CO_2 liquide livré en vrac sous une pression de 15 bars et une température de -20°C .
- du CO_2 gaz liquéfié sous une pression de 100 bars et une température de 15°C . Ce dernier est livré en bouteilles.

Pour le faire acheminer sous forme de gaz liquéfié dans la tuyauterie de notre installation, nous proposons :

- 1- d'introduire un tube plongeur à l'intérieur de la bouteille.
- 2- d'installer une pompe de type HPLC pour aspirer le CO_2 liquéfié de la bouteille sous une pression de 100 bars.
- 3- de fixer, à la sortie de la pompe HPLC la tuyauterie avec un raccord et une vanne à pointeau d'arrêt à passage d'équerre, tous de type McCABAR.

Néanmoins, le CO_2 devant être à l'état supercritique avant son entrée dans l'extracteur, devra subir une élévation de température au delà de la température critique 31°C . Pour cela nous proposons d'installer un four à moufle muni de sa régulation.

La figure (34) représente le schéma de cette deuxième version de notre installation. Le niveau de l'extracteur doit être plus haut que celui de la pompe HPLC pour que celle-ci puisse refouler le CO_2 liquéfié à la pression désirée.

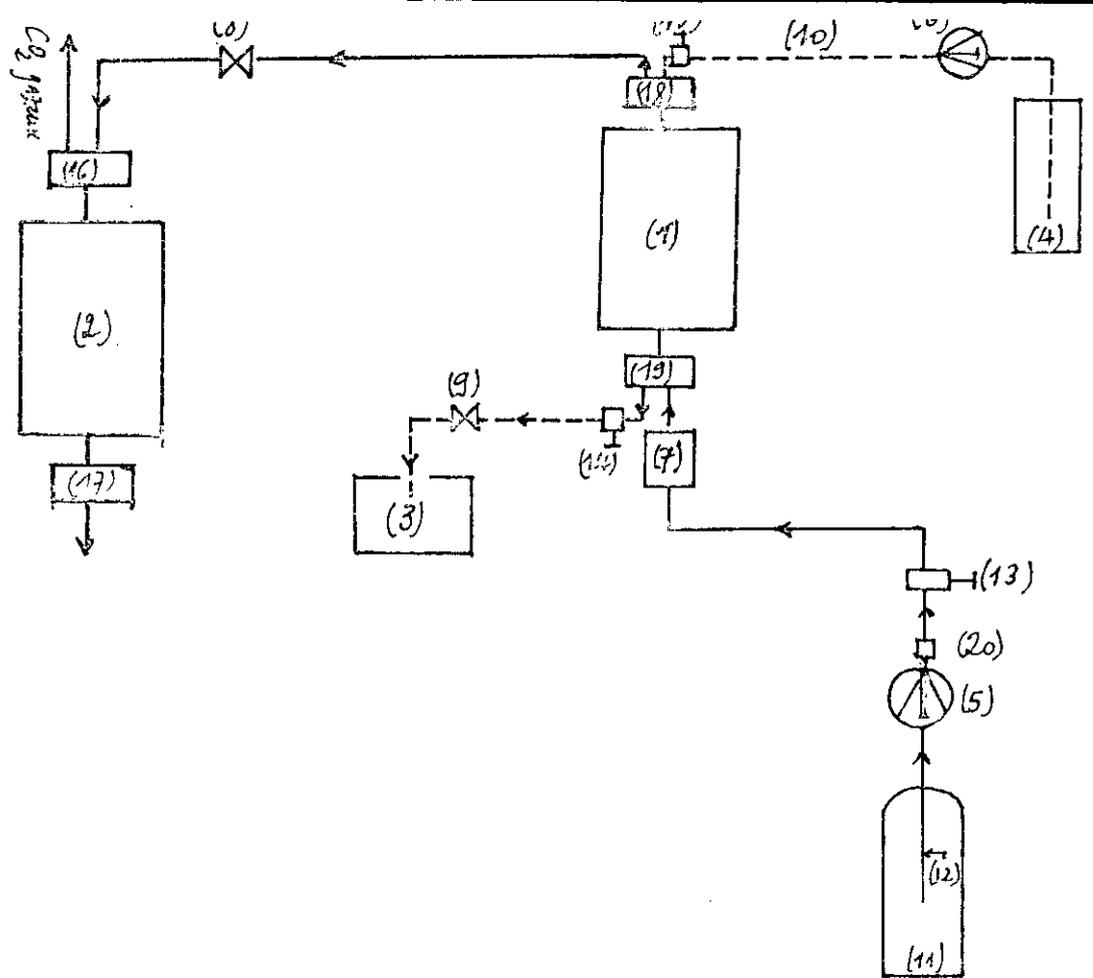


Figure-3A: Schéma fonctionnel de l'installation, 2^{ème} version .

(1): Autoclave d'extraction .

(2): Autoclave de séparation.

(3): récipient de récupération du raffinat.

(4): réserve de l'alimentation liquide.

(5);(6): pompes de type H.P.L.C.

(7): four à moufle.

(8): vanne de détente

(9): vanne de détente

(10) colonne remplie de type H.P.L.C. .

(11): bouteille de dioxyde de carbone sous forme de gaz liquéfié.

(12): tube plongeur

(15);(13);(14): vannes à pointe d'arrêt à passage équerre

(15), (8), (13); (19) : blocs de commande des fluides

(20): raccord.

II- CARACTERISTIQUES DES EQUIPEMENTS.

II.1- Enceintes d'extraction et de séparation (33) :

Comme enceinte d'extraction et de séparation nous proposons d'utiliser des autoclaves de type PROLABO à fermeture rapide. Nous disposons actuellement d'un autoclave de ce type. Il peut être utilisé dans la plupart des applications potentielles déjà rencontrées telles que l'extraction d'huile de colza, la décaféination du café; l'extraction des résines molles du houblon, l'extraction d'alcools à partir de solutions aqueuses, l'extraction d'huiles essentielles, etc... Aussi présentons nous les caractéristiques de ces autoclaves.

II.1.1- Capacités :

Il existe quatre modèles de volumes respectifs : 125, 250, 500 et 1000 cm³, leur pression de service est de 300 bars, leur pression d'épreuve est de 450 bars, la température maximale est de 400°C.

II.1.2- Principe d'utilisation :

Ils sont conçus pour être utilisés de façon simple et rapide. Dans le cas où l'on traite de charges solides, on met le produit à l'intérieur du corps de l'autoclave et l'on visse manuellement la tête de l'autoclave, tout en serrant modérément les vis de bridage pour obtenir une étanchéité métal - métal. Dans le cas des charges liquides, on réalise tout d'abord l'étanchéité de la même manière que précédemment. En reliant chacun des deux orifices de l'autoclave à un bloc de commande de fluides, nous pourrons alors mettre en contact continu et à contre - courant le CO₂ supercritique avec le mélange liquide. Chacun de ces deux blocs de commande de fluide est constitué de deux vannes à pointeau d'arrêt à passage droit et d'un manomètre. Un dessin de ce bloc est présenté en annexe.

II.1.3- Circuit de mise en pression :

Chaque autoclave est muni d'une allonge sur laquelle est fixé un élément de raccordement constitué d'une soupape de sécurité à pastille d'éclatement tarée à 300 bars (ou plus faible si nécessaire), et d'une vanne d'arrêt de type MECABAR de 8 qui permet d'isoler l'autoclave. Le manomètre gradué de 0 à 500 bars fixé sur le bloc de commande de fluides affiche en permanence la pression à l'intérieur de l'autoclave.

II.1.4- Choix des matériaux :

Les autoclaves de type PROLABO à fermeture rapide sont construits avec de l'acier inoxydable austénitique (76 CNDT 17 - 12 : norme Américaine) au chrome-Nickel - Molybdène stabilisé au titane. Cet acier se caractérise par sa résistance intrinsèque à la corrosion intergranulaire. De plus, il allie son excellente résistance chimique à des caractéristiques mécaniques élevées, même à hautes températures.

II.1.5- Etanchéité :

C'est une étanchéité sans joint. Mais dans le cas d'utilisation intensive, les autoclaves arrivent à se déformer légèrement au niveau de la ligne de contact de la tête sur le corps. Il est nécessaire dans ce cas, de faire reusinier les portes de joint. Pour éviter cette déformation, il est conseillé d'utiliser les joints tronconiques, dans ce cas seul le joint s'use et doit être changé de temps en temps.

II.1.6- Chauffage et régulation de température :

Le chauffage se fait par le biais de fours électriques tubulaires. Ces fours reçoivent le corps d'autoclave. Tous les fours ont le même encombrement et les mêmes écrous de fixation (voir photographies N° 1 de l'annexe). Le tableau VIII donne les puissances en watts à fournir au four en fonction de la capacité du corps d'autoclave ; l'alimentation est de 220 Volts entre 2 fils.

Capacité du corps d'autoclave en ml	125	200	500	1000
Puissance à fournir au four en watts	500	700	1000	1300

Tableau VIII :

Puissance à fournir au four en fonction de
la capacité du corps d'autoclave.

Notons que ces fours serviront à préchauffer l'autoclave à la température opératoire voulue.

La régulation de la température se fera grâce au thermocouple Chrome - Alumel situé dans un doigt de gant pour les autoclaves de 500 et 1000ml et directement dans l'épaisseur de la paroi pour ceux de 125 et 250ml. Il donne ainsi la température réelle du corps d'autoclave. Le régulateur automatique Pro-labo, identique pour les autoclaves est équipé d'un doseur d'énergie qui règle la puissance de chauffage afin d'éviter les dépassements du point de consigne ainsi que les battements dus à une puissance trop importante.

En résumé l'autoclave considéré présente les parties suivantes:

- 1- Corps d'autoclave en acier inoxydable 18/8 Mo, doté d'un couvercle spécial à gaine tubulée étanche (voir photographie N°2 de l'annexe).
- 2- Vanne d'arrêt et soupape de sécurité simple étalonnée à 300 bars.
- 3- Bloc de commande des fluides avec double vanne et manomètre.
- 4- Four électrique adapté à la dimension du corps d'autoclave.

5- Coffret de commande du four avec régulateur de température.

II.2- Tuyauterie, vannes, manomètres et soupape de sûreté [33]:

Les éléments énoncés en sous-titre auxquels s'ajoutent les éléments de jonction, les raccords, les réductions et les bouchons constituent un ensemble d'éléments haute pression du type MECABAR faciles à assembler sans outillage spécial, qui permettent de réaliser sur place des circuits de tuyauterie en acier inoxydable, étanches sous hautes pressions et à plus forte raison sous pressions modérées et sous vide.

II.2.1- Tuyauterie :

a- Les tubes : Pour une telle installation, nous conseillons d'utiliser des tubes MECABAR, car ils ont été essayé sous une pression de 1000 bars.

Nous présentons dans le tableau IX ci-dessous cinq familles de tubes MECABAR ; la photographie N°3 de l'annexe montre certains de ces tubes.

Famille	Diamètre extérieur (en mm)	Diamètre intérieur (en mm)	Pression maximale (en bars)	Rigidité
MECABAR 1,6	1,6	0,5	900	Souple
MECABAR 3,2	3,2	1,6	750	Souple
MECABAR 6,3	6,3	4	750	Rigide
MECABAR 8	8	2,5	900	Rigide
	8	4	750	Rigide
MECABAR 14	14	8	650	Rigide

Tableau IX :

familles de tubes MECABAR

b- Eléments de jonction : Pour les différentes dimensions des tubes, on distingue différents éléments de jonction. S'il s'agit des tubes de 1,6 ; 3,2 et 6,3 mm de diamètre extérieur, ces éléments sont constitués par deux pièces : Un anneau biconique et une vis de serrage. L'extrémité du tube à monter reçoit une vis de serrage et ensuite un anneau biconique. L'étanchéité réalisée résiste à la pression de l'ordre de 500 bars. Par contre s'il s'agit des tubes de 8 ou 14 mm, alors les éléments de jonction seront constitués d'une bague d'appui et d'une vis de serrage. Le tube doit être fileté et façonné en cône à son extrémité.

Pour faire l'étanchéité, on visse une bague d'appui à l'extrémité du tube fileté et façonné en cône, puis on pousse l'ensemble contre la potée conique du raccord ou de la vanne à l'aide de la vis de serrage. L'étanchéité ainsi réalisée résiste à des pressions de l'ordre de 1000 bars.

c- Raccords : Les raccords MECABAR sont usinés dans de l'acier inoxydable au molybdène qui a une grande résistance chimique au milieu corrosif.

L'usinage soigné des portées garantit une étanchéité aux hautes pressions.

L'étanchéité est réalisée métal sur métal, c'est à dire que le fluide ne peut être en contact qu'avec de l'acier inoxydable 1/8 Mo.

On distingue deux grandes familles de raccords MECABAR :

1- Raccords MECABAR pour tubes de 1,6 ; 3,2 et 6,3 mm (diamètre extérieur).

Ces raccords en acier inoxydable 18/8 Mo sont à l'épreuve de la pression jusqu'à 500 bars. Leurs orifices filetés de raccordement sont faits pour recevoir des éléments de jonction à joints biconiques sertis. Leur forme et leur passage sont étudiés de façon à réduire au maximum les volumes morts, c'est à dire les volumes qui ne se trouvent pas sur le circuit direct du fluide. Un dessin de ces raccords est présenté en annexe.

2- Raccords MECABAR pour tubes de 8 et 14 mm : Ces raccords sont aussi en acier inoxydable 18/8Mo et sont mis à l'épreuve sous une pression de 1000 bars. Leurs orifices filetés de raccordement sont faits pour recevoir des éléments de jonction à bague d'appui. Leur passage, qui a un diamètre égal à celui des tubes, ne crée aucune perte de charges dans le raccord. Nous présentons également un dessin de ces raccords dans l'annexe.

d- Réductions, tubes de jonction et bouchons :

1- Réductions : Les réductions permettent le passage d'une famille de tubes MECABAR à une autre famille quel que soit le type d'étanchéité de cette famille. Ces réductions sont réalisées en acier inoxydable 18/8 Mo et les soudures sont réalisées sous atmosphère d'argon. La photographie N°4 de l'annexe présente une réduction entre deux tubes montés avec un anneau biconique.

2- Tubes de jonction : Ces tubes sont de dimension de 8 ou 14 mm ; sont filetés soit à une extrémité, soit aux deux ; leur emploi évite à effectuer soit-même les usinages correspondants.

Le tableau X résume les dimensions de ces tubes.

Tableau X :

Tubes de jonction de 8 mm (Diamètre extérieur),
coniques et filetés aux deux bouts.

Diamètre intérieur (en mm)	2,5	4	2,5	4	2,5
Longueur (en mm)	75	75	150	150	300

3- Bouchons : Les bouchons MECABAR sont en acier inoxydable 18/8 Mo montés avec les éléments de jonction de la famille correspondante. Ils permettent d'obturer des orifices sur des vannes ou des raccords MECABAR.

e- Soupape de sûreté à pastille d'éclatement étalonnée :

Ces soupapes de sûreté, de forme différente, selon la pression d'éclatement et la précision voulue pour cette pression, sont constituées par une monture, maintenant une pastille d'éclatement en fonte protégée du côté de l'autoclave par une rondelle de nickel pur.

Le corps de soupape est usiné de façon à recevoir un élément de jonction standard à tube de 8 ou de 14 mm. L'autre côté est fileté au pas de gaz pour être raccordé éventuellement sur un tuyau d'évacuation. Si la pression d'éclatement doit être déterminée avec précision, il nous est recommandé alors d'adopter une soupape de grand diamètre.

1.2.2- Vannes :

Nous aurons besoin de trois types de vannes : des vannes à pointeau d'arrêt à passage droit ou en équerre, des vannes à pointeau de réglage et des vannes de détente.

a- Vannes à pointeau d'arrêt à passage droit ou en équerre:

Les caractéristiques de ces vannes de type MECABAR diffèrent selon le diamètre du tube, ainsi on distingue :

- 1- Des vannes pour tubes de 1,6 mm : Ces vannes ont une pression de service de 500 bars.
- 2- Des vannes pour tubes de 3,2 et 6,3 mm : Elles sont peu encombrantes, légères et sont prévues pour des pressions de service de 500 bars. Le corps de vanne est en acier inoxydable 18/8 Mo et usiné avec précision. Le pointeau est en alliage noble très dur, il s'agit du STELLITE à 33% de chrome et 50% de Cobalt. Le presse - étoupe est équipé d'une garniture d'étanchéité en TEFLON. De forme plate, ces vannes ont toutes

un trou de fixation de 4,5 mm de diamètre. Le passage peut être droit ou en équerre.

3- Vannes pour tubes de 8 et 14 mm : Les vannes à pointeau, MECABAR, pour tubes de 8 et de 14 mm ont des pressions de service qui atteignent les 1000 bars. Celles pour les tubes de 8 sont aussi excellentes aux pressions intermédiaires et sous-vide. Le corps de lavanne est usiné avec précision dans la barre d'acier inoxydable 18/8 Mo forgée, le pointeau est en STELLITE, la garniture du presse-étoupe est en TEFLON ; ces vannes sont parfaitement étanches à la fermeture, leur manoeuvre est remarquablement douce et précise. Les vannes à passage de 2,5mm ont des orifices de raccordement de 18 mm filetés pour recevoir des éléments de jonction de 8 pour tubes de diamètre extérieur de 8 mm.

S'agissant des vannes pour les tubes de 14 mm, celles ci ont des dimensions plus importantes et leur passage de 5 mm permettent leur utilisation dans des installations plus importantes nécessitant des débits de fluides plus grands. Leur passage de 5 mm permet de réduire au maximum les pertes de charge. Quant aux matériaux de construction, ils sont tout à fait semblables à ceux entrant dans la construction des vannes pour les tubes de 8 mm.

Nous présentons dans l'annexe un dessin d'une vanne pour 14 mm à pointeau d'arrêt et à passage en équerre.

b- Vannes de réglage de débits :

Pour chaque diamètre de tubes, on trouve des vannes à pointeau de réglage ; les deux principales sont :

1- Vannes de réglage pour microdébits : Les débits varient de 0 à 800 cm³/min. Ce sont des vannes pour tubes de 1,6 mm.

La variation du débit est sensiblement proportionnelle à l'angle de rotation du bouton de commande. Cette commande s'effectue sans aucun jeu, si bien que le débit obtenu est strictement reproductible. Cette vanne résiste à une pression de 300 bars, elle peut aussi régler le flux d'un liquide sous pression.

2- Vannes de réglage pour des grands débits : Ce sont des vannes pour tubes de 14 mm. Elles présentent un pointeau et un siège de forme conique allongée.

c- Vannes de détente :

Ces vannes de détente peuvent être du type UGINE V3. Ces dernières sont peu encombrantes. Le corps est en acier inoxydable, elles peuvent servir également à toutes sortes de réglage de débits gazeux ou liquides.

Constituées de pièces interchangeables, elles sont faciles à démonter. Leur manoeuvre est douce et précise. La pression d'emploi atteint les 150 bars. Le corps du pointeau est en acier inoxydable, le siège est en TEFLON.

Chargé de Nickel, la garniture du presse-étoupe en TEFLON ou en élastomère fluoré VITON. Les garnitures d'étanchéité sont comprimées entre une "lanterne" en acier inoxydable et une vis de serrage en laiton.

Il existe deux types de garnitures : à rondelle TEFLON plate serrée entre deux rondelles d'appui à arrête circulaire, mises en place avec deux rondelles d'épaisseur en laiton ; cette garniture est avantageuse en présence de fluides agressifs. Et, second type de garniture, à joints toriques souples VITON comprenant deux porte-garnitures en acier inoxydable et quatre joints toriques serrant le pointeau et le corps.

La photographie N°6 montre des vannes de type USINE-V3 pour tubes de 8mm.

I.2.3- Manomètres :

Les manomètres requis sont des manomètres en acier inoxydables 18/8 Mo de 100 mm de diamètre. L'élément manométrique qui est un tube elliptique est soudé sur le raccord en atmosphère d'Argon. La façade est protégée par un

verre épais. A l'arrière se trouve un évent de sécurité en perbunan. L'aiguille est réglable par vis micrométrique blocable. La précision est de + 0,5% de l'étendue de l'échelle dans le 2^{ème} et 3^{ème} quart ; de + 1% de l'étendue de l'échelle dans le 1^{er} et le 4^{ème} quart. Le tableau X présente l'échelle du manomètre pour la graduation considérée.

Echelle en bar	Gradué en
1	0,02
4	0,1
10	0,2
40	1
160	2,5
600	10

Tableau XI :

Echelle et graduation des manomètres
en acier inoxydable 18/8 Mo

II.3- Pompes HPLC [34] :

On préconise d'utiliser comme pompe haute pression des pompes de type HPLC (High Performance Liquid Chromatography). Elles ont un débit variant de 0 à 9,9 ml/min, elles délivrent des pressions pouvant atteindre des pressions de l'ordre de 6000 psi (413 bars), elles nous permettent de faire augmenter la pression du CO₂ liquéfié.

II.4- Filtre et sonde de niveau [30], [35] :

Lorsque l'on travaille avec des charges solides, un filtre est nécessaire pour empêcher les fines particules du solide, préalablement traité, de sortir de l'autoclave ; ce filtre doit avoir des trous dont les diamètres doivent être petits.

En ce qui concerne la sonde, celle-ci servira à maintenir l'interface des liquides à séparer au niveau souhaité, la sonde prévue peut être un détecteur de carbone. Ces types de détecteurs sont largement utilisés dans les manipulations des fluides cryogéniques.

II.5- Le four à moufle [36] :

En guise de four à moufle, on se propose d'utiliser le four tubulaire récupéré de l'analyseur C.H.N. modèle 240 Perkin-Elmer muni de sa régulation. Sa section peut recevoir des tubes de diamètre 14 mm. Sa longueur utile est d'environ 30cm.

Ce four réglé permettra d'élever la température du CO_2 de $15^\circ C$ à la température opératoire voulue et ce, selon l'application envisagée.

II.6- Calorifugeage :

La portion de tube reliant la sortie du four à l'entrée de l'autoclave, doit être calorifugée. Le calorifugeage préconisé est de la laine de verre. Nous nous proposons de calculer l'épaisseur de la couche de calorifuge nécessaire pour le maintien d'une température de service maximale de $300^\circ C$. Le tube à calorifuger est de type MECABAR, de diamètre extérieur 14 mm et de diamètre intérieur 8 mm, en acier inoxydable (chrome - Molybdène) possédant une conductivité thermique à $T = 300^\circ C$ égale à $21,7 W/m^\circ C$ [32]. La laine de verre possède quant à elle une conductivité thermique de l'ordre de $0,055 W/m^\circ C$ [32]. La température est supposée être la même en tout point de la conduite. En outre, supposons que le régime stationnaire de transfert de chaleur entre le fluide supercritique circulant à l'intérieur de la conduite et l'extérieur soit atteint.

Ce transfert de chaleur se fait par conduction à travers l'épaisseur du tube, puis par le même mode de transmission à travers la couche du calorifuge et enfin par convection de la surface extérieur du calorifuge vers l'air supposé à une

température de 10°C et ayant un coefficient de transfert de chaleur par convection égal à 6,973 W/m²°C (37).

1- flux de chaleur transmis par conduction à travers l'épaisseur du tube. Ce flux s'écrit à partir de l'équation de conduction de Fourier [37].

$$\dot{Q} = \frac{\lambda_1}{e_1} S_{m11} (T_1 - T_2) \quad (150)$$

où \dot{Q} : flux de chaleur transmis vers l'extérieur par conduction.

S_{m11} : Surface moyenne logarithmique ; elle s'exprime en fonction des rayons R_1 et R_2 par relation (151)

e_1 : Epaisseur du tube $e_1 = R_2 - R_1$

T_1 et T_2 : Température intérieure et extérieure du tube.

λ_1 : Coefficient de conductivité thermique en W/m.°C.

$$S_{m11} = \frac{S_2 - S_1}{\ln \frac{S_2}{S_1}} = \frac{2\pi R_2 L - 2\pi R_1 L}{\ln \frac{R_2}{R_1}}$$

$$S_{m11} = \frac{2\pi (R_1 + e_1)L - 2\pi R_1 L}{\ln \frac{R_2}{R_1}} = \frac{2\pi R_1 L + 2\pi e_1 L - 2\pi R_1 L}{\ln \frac{R_2}{R_1}}$$

$$S_{m11} = \frac{2\pi L e_1}{\ln \frac{R_2}{R_1}} \quad (151)$$

ici : L : désigne la longueur du tube à calorifuger.

R_1 : rayon intérieur du tube.

R_2 : rayon extérieur du tube

et $e_1 = R_2 - R_1$.

2- flux transmis par conduction à travers la couche du calorifuge :

$$\phi = \frac{\lambda_2}{e_2} S_{m12} (T_2 - T_3) \quad (152)$$

S_{m12} étant défini comme précédemment :

$$S_{m12} = \frac{2\pi L e_2}{\ln \frac{R_3}{R_2}}$$

$$R_3 = R_2 + e_2 \quad S_{m12} = \frac{2\pi L e_2}{\ln \frac{R_2 + e_2}{R_2}}$$

et : T_3 : température à la surface extrême du calorifuge.
 λ_2 : conductivité du matériau servant de calorifuge.
 e_2 : épaisseur du calorifuge à calculer.

3- flux transmis par convection de la surface externe du calorifuge vers l'extérieur :

$$\phi = h_a S_3 (T_3 - T_a) \quad (153)$$

S_3 : surface de la couche de calorifuge.

$$S_3 = 2\pi R_3 L = 2\pi (R_2 + e_2) L$$

T_a : température de l'air (à l'extérieur).

h_a : coefficient de transfert de chaleur par convection de l'air
 en $W/m^2 \cdot ^\circ C$

$$h_a = 6 \text{ kcal/hm}^2 \cdot ^\circ C.$$

Les équations (150), (152) et (153) donnent :

$$(T_1 - T_2) = \frac{e_1}{\lambda_1} \cdot \frac{1}{S_{m11}} \phi$$

$$(T_1 - T_2) = \frac{e_1}{\lambda_1} \frac{1}{\frac{2\pi L e_1}{\ln \frac{R_2}{R_1}}} \phi = \frac{\ln \frac{R_2}{R_1}}{\lambda_1 (2\pi L)}$$

$$(T_1 - T_2) = \frac{\phi}{L} \frac{\ln(R_2/R_1)}{2\pi \lambda_1} \quad (154)$$

$$(T_2 - T_3) = \frac{\phi}{L} \frac{\ln \frac{R_2 + e_2}{R_2}}{2\pi \lambda_2} \quad (155)$$

$$T_3 - T_a = \frac{\phi}{L} \frac{1}{2\pi h_a (R_2 + e_2)} \quad (156)$$

$$(154) + (155) + (156) \Rightarrow T_1 - T_a = \frac{\phi}{2\pi L} \left[\frac{\ln \frac{R_2}{R_1}}{\lambda_1} + \frac{\ln \frac{R_2 + e_2}{R_2}}{\lambda_2} + \frac{1}{h_a (R_2 + e_2)} \right]$$

$$\frac{\phi}{L} = \frac{2\pi (T_1 - T_a)}{\left[\frac{1}{\lambda_1} \ln \frac{R_2}{R_1} + \frac{1}{\lambda_2} \ln \frac{R_2 + e_2}{R_2} + \frac{1}{h_a (R_2 + e_2)} \right]} \quad (157)$$

$$\frac{\phi}{L} = \frac{2\pi (T_1 - T_a)}{\left[\frac{1}{\lambda_1} \ln \frac{R_2}{R_1} + \frac{1}{\lambda_2} \ln \frac{R_3}{R_2} + \frac{1}{h_a (R_3)} \right]}$$

On calcule la valeur de R_3 qui minimise la quantité $\frac{\phi}{L}$.

$$\lambda_1 = 21,7 \text{ W/m.}^\circ\text{C} ; \lambda_2 = 0,055 \text{ W/m.}^\circ\text{C} ; h_a = 6,973 \text{ W/m}^2\text{.}^\circ\text{C}.$$

$$T_1 = 300^\circ\text{C} ; T_a = 20^\circ\text{C} ; R_1 = 8 \cdot 10^{-3} \text{ m} ; R_2 = 14 \cdot 10^{-3} \text{ m}.$$

$$\frac{\phi}{L} = \frac{1821,2}{\left(0,026 + 18,182 \ln \frac{R_3}{0,014} + \frac{0,143}{R_3}\right)}$$

On procède analytiquement :

1- Dérivons $\frac{\phi}{L}$ par rapport à R_3 :

$$\left(\frac{\phi}{L}\right)' = \frac{1821,2 \left[18,182 \cdot \frac{0,014}{R_3} - \frac{0,143}{R_3^2} \right]}{\left(0,026 + 18,182 \cdot \ln \frac{R_3}{0,014} + \frac{0,143}{R_3}\right)^2}$$

2- annulons $\left(\frac{\phi}{L}\right)'$ et déduisons la valeur de R_3 .

$$\left(\frac{\phi}{L}\right)' = 0 \Rightarrow 18,182 \cdot \frac{0,014}{R_3} - \frac{0,143}{R_3^2} = 0 \text{ car l'expression}$$

du dénominateur est supérieure à zéro.

$$R_3 = 0,036 \text{ m}.$$

Pour bien calorifuger le tube, il faut mettre une épaisseur de calorifuge supérieure à $R_3 - R_2 = 0,036 - 0,014 = 0,022 \text{ m}$.

III- PROCEDURE GENERALE D'INSTALLATION.

Nous proposons dans ce présent chapitre une méthodologie pour réaliser notre installation et ce, en suivant le chemin que parcourt le CO₂ liquéfié de la bouteille jusqu'à sa sortie de l'autoclave de séparation en passant par la pompe HPLC, le four à moufle, l'extracteur et la vanne de détente UGINE V3.

III.1- De la bouteille vers la pompe HPLC :

Nous plaçons, à l'intérieur de la bouteille, un tube plongeur, qui continue à l'extérieur de celle-ci. Il ne doit y avoir aucun jeu entre ce tube et la bouteille. Le tube est du type MECABAR de 14 mm de diamètre. L'extrémité extérieure du tube est montée sur la pompe HPLC par le biais d'un raccord MECABAR, en utilisant les éléments de jonction adéquats : bague d'appui et vis de serrage. Cette extrémité doit être fileté et façonnée en cône.

III.2- De la pompe HPLC vers le four à moufle :

A la sortie de la pompe nous fixons un raccord, un tube de 14mm fileté et façonné en cône est poussé contre la portée de ce raccord, la fixation se fait à l'aide des éléments de jonction précités. Une vanne de réglage doit être installée entre la pompe et le four. Le même tube de 14 mm traverse le four à moufle. Il est aussi question d'installer un manomètre, il sera monté sur un raccord par soudage en atmosphère d'argon.

III.3- Du four à moufle vers l'autoclave d'extraction :

Un tube de même diamètre que précédemment est à utiliser; il doit être calorifugé avec de la laine de verre. A l'entrée de l'extracteur, on fixe le tube au bloc de commande des fluides par les éléments de jonction précités. Ce bloc de commande de fluide est en bas d'extracteur. Cet extracteur est équipé d'une soupape de sécurité.

III.4- De l'autoclave vers la vanne de détente :

Un tube de type MECABAR de diamètre 14 mm est prévu pour relier ces deux éléments. A la sortie du second bloc de commande des fluides, installé en tête d'autoclave d'extraction, on fixe un raccord MECABAR et à l'aide d'une bague d'appui et d'une vis de serrage on monte le tube de 14 mm. A proximité de la vanne de détente de type LIGNINE V3 on réalise une réduction de 14 à 8 mm, car cette vanne ne reçoit que des tubes de 8 mm.

III.5- De la vanne de détente vers l'autoclave de séparation :

Cet autoclave de séparation est équipé en tête d'un bloc de commande des fluides et d'un élément de raccordement avec soupape de sécurité. Le tube reliant la vanne de détente au bloc de commande de fluide du séparateur a 14 mm de diamètre et fixé par les mêmes éléments de jonction.

III.6- De l'autoclave de séparation vers l'extérieur :

Un petit tube d'évacuation sera relié à cet autoclave pour pouvoir chasser le CO₂ qui devient à l'état gazeux après qu'on a décomprimé grâce à la vanne de détente et levé la soupape de sécurité de l'autoclave de séparation.

III.7- Dans le cas de fonctionnement en semi-continu de l'installation, il est nécessaire d'annexer aux équipements déjà cités les éléments suivants :

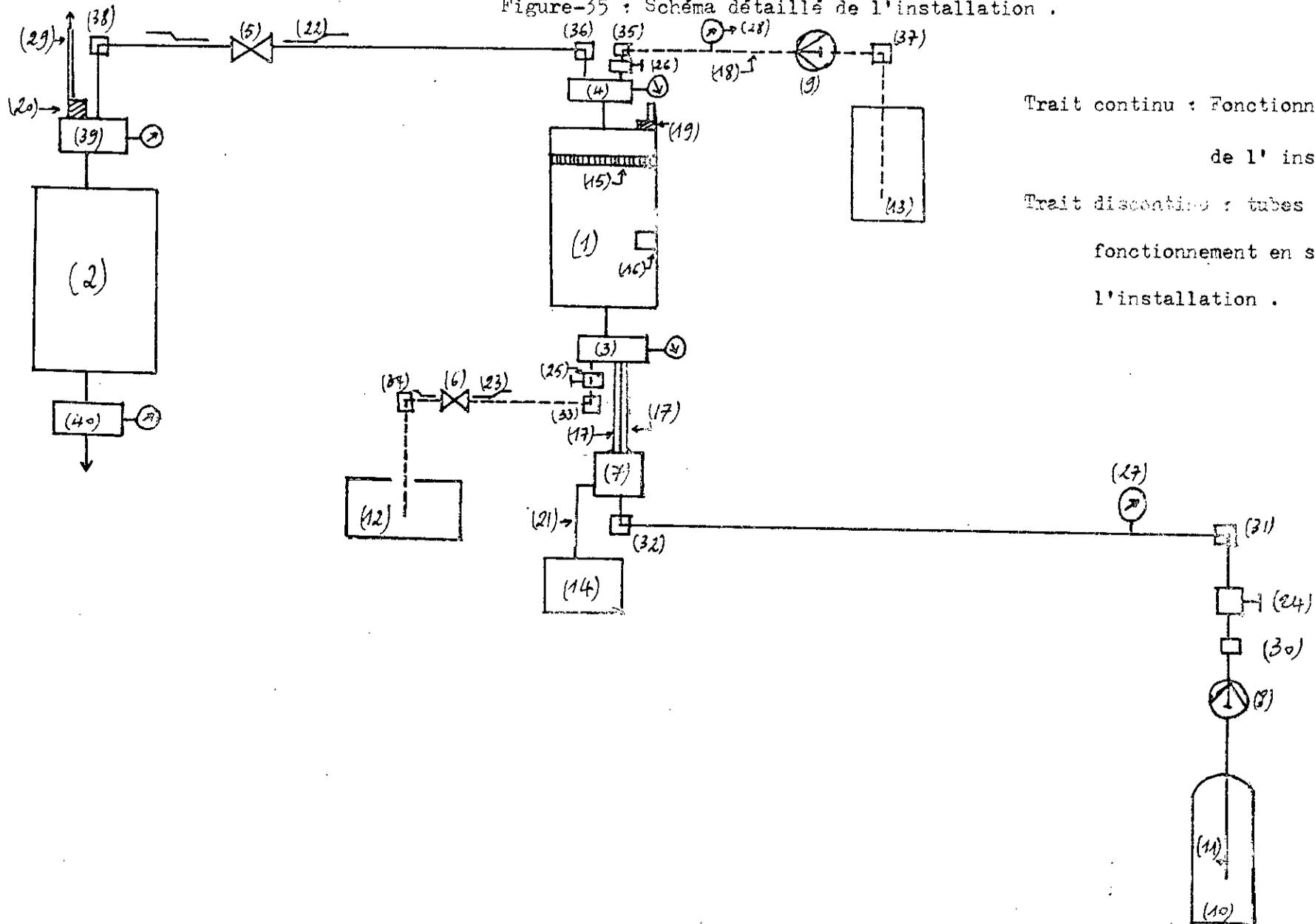
- Un bac pour stocker l'alimentation liquide.
- Une pompe haute pression (du type HPLC si de faibles débits venaient à être utilisés).
- Une enceinte pour récupérer le raffinat (un récipient ordinaire).

- Une vanne pouvant décompresser des solutions liquides. Cette vanne est de type MECABAR de 1,6mm pour microdébit (0 à 800 $\frac{\text{ml}}{\text{min}}$).
- Tubes ordinaires du bac jusqu'à la pompe.
- Tubes MECABAR de 14 mm et de 1,6 mm de la pompe vers la vanne avec une réduction MECABAR pour passer des tubes de 14 mm à ceux de 1,6 mm, autres tubes de 14 mm et de 1,6 mm pour relier la sortie du raffinat de l'autoclave d'extraction vers la vanne de décompression, après la série des tubes MECABAR on place à la sortie de cette vanne des tubes ordinaires pour conduire le raffinat vers le récipient de récupération. Des vannes à passage seront installées, ces vannes seront ouvertes si l'installation fonctionne en semi-continu, elles seront fermées si celle-ci fonctionne en Batch. les vannes et les tubes MECABAR seront montés en utilisant les éléments de jonction MECABAR appropriés : bague d'appui + vis de serrage pour tubes de 14 mm et anneau biconique + vis de serrage pour tubes de 1,6mm ainsi que des raccords MECABAR à la sortie de la deuxième pompe HPLC (pompe d'alimentation). Les tubes reliant cette pompe à l'extracteur doivent être remplis (type colonnes HPLC) pour permettre à cette pompe d'aspirer et de refouler le liquide jusqu'à la pression opératoire.

IV/ Schéma détaillé de l'installation :

La figure (35) représente le schéma détaillé de l'installation.

Figure-35 : Schéma détaillé de l'installation .



Trait continu : Fonctionnement en discontinu
de l' installation .

Trait discontinu : tubes arrêtés lors du
fonctionnement en semi-batch de
l'installation .

- (1) : autoclave d'extraction de type PROLABO à fermeture rapide .
- (2) : autoclave de séparation de type PROLABO à fermeture rapide.
- (3);(4) : blocs de commande des fluides de l'autoclave d'extraction .
- (5) : vanne de détente de type UGINE V3 .
- (6) : vanne de détente de type MECABAR 1,6 .
- (7) : four à moufle .
- (8);(9) : pompes de type H.P.L.C. .
- (10) : bouteille de CO₂ sous forme de gaz liquéfié .
- (11) : tube plongeur dans la bouteille, de type MECABAR 14mm .
- (12) : récipient de récupération du raffinat .
- (13) : réserve d'alimentation liquide .
- (14) : régulateur du four à moufle .
- (15) : filtre .
- (16) : détecteur de niveau (à installer quand on traite de charges liqui
- (17) : couche de laine de verre.
- (18) : tube rempli de type H.P.L.C. .
- (19);(20) : soupapes de sécurité à pastille d'éclatement tarées à 300 bars
- (21): câble électrique .
- (22) : réduction de type MECABAR DE 14 à 8mm
- (23) : réduction de type MECABAR de 14 à 1,6mm .
- (24);(25);(26) : vannes à pointe de réglage de type MECABAR. 14mm.
- (27);(28) : Manomètres de type MECABAR gradués de 0 à 500 bars.
- (29) : tube d'évacuation ordinaire.
- (30) : raccord droit de type MECABAR.
- (31) à (38) : raccords en queue de type MECABAR.
- (39);(40) : blocs de commande des fluides de l'autoclave de séparation

CONCLUSION

CONCLUSION

Dans ce travail, nous avons tenté en premier temps de faire une mise au point relative à la thermodynamique et au transfert de masse, pour des systèmes à un ou plusieurs constituants à l'état supercritique, et ce en utilisant une documentation récente. Puis de faire une étude conceptuelle, à l'échelle laboratoire d'une installation d'extraction par fluide supercritique, après que cette extraction soit mise en oeuvre. Il importe de souligner que :

* la nécessité de mieux connaître les équilibres thermodynamiques et plus généralement les propriétés physico-chimiques des mélanges dans les conditions voisines du point critique s'impose si on souhaite optimiser les procédés d'extraction ; en particulier la sélectivité des solvants supercritiques est dépendante des conditions opératoires et reste quasiment impossible à prévoir.

* Si les études de laboratoire sont nombreuses et souvent prometteuses, les procédés d'extraction par fluide supercritique suscitent également bien des réserves liées au niveau de pression élevée et aux difficultés de mise en oeuvre. D'autres part, dans l'état actuel des connaissances, il n'est pas possible d'extrapoler directement les résultats obtenus à petite échelle car, le transfert de matière et même le transfert de chaleur dans les extracteurs et les séparateurs ne sont pas facilement prévisibles.

* Notre installation est sujet d'amélioration.

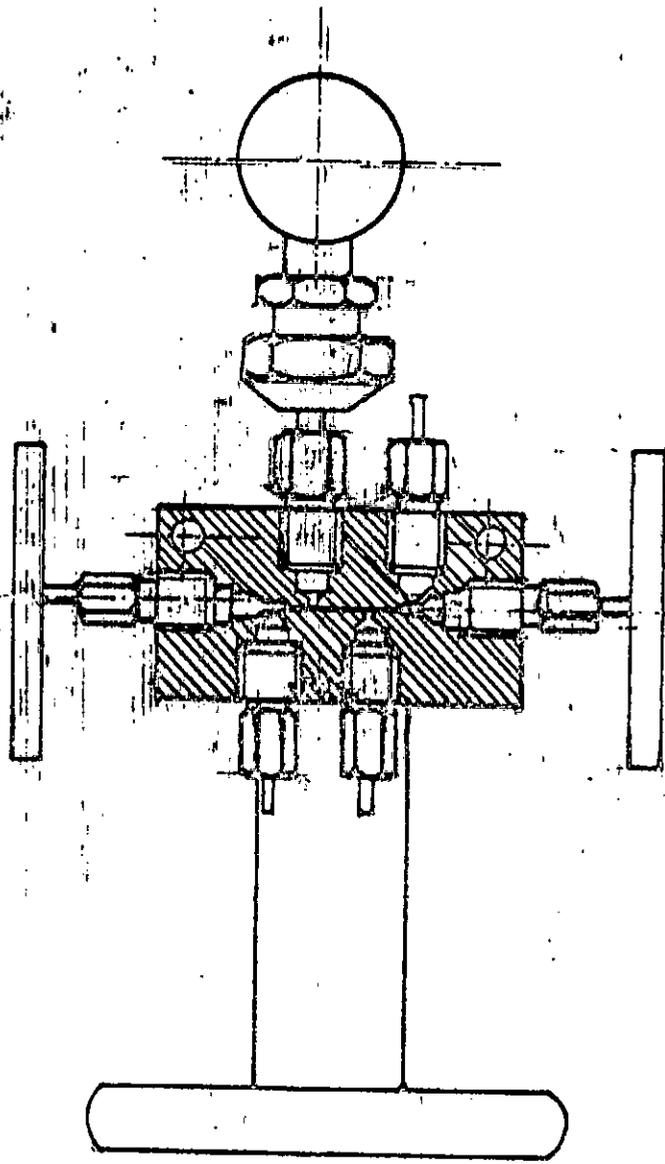
BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE :

- 1-M.Perrut , Les procédés de fractionnement avec fluides supercritiques
Actes du colloque de pont-à-Mousson - 1987, INPL - Nancy .
- 2-R.T.Kurnik,R.C.Reid, reviews in chemical engineering,1(2),181-250, 1983 .
- 3-M.Perrut, l'actualité chimique, avril-mai 1988 .
- 4-M.Perrut, informations chimie , mai 1986, N° 172 129-140 .
- 5-M.Perrut, biofutur, juin 1989, 43-47 .
- 6-M.Modell, industrial liaison program seminar, Paris, Dec,9, 1980.
- 7-Prausnitz,Anderson,Eckert,Hieh,O'Connell, computer calculations for multi-
component vapor-liquid and liquid-liquid equilibria , ed. Prentice Hall 1988
- 8-J.Vidal, thermodynamique ; méthodes appliquées au raffinage et au génie
chimique. *Tomes I et II . ed. Technip, 1973*
- 9-J.Houriez, thermodynamique des équilibres liquide-liquide,ENSIC,Nancy .
- 10-H.C.Van Ness,M.M.Abott, AICHE journal, 25(4), 1979;.
- 11-W.Dorau,I.M.Al-wakeel,H.Knapp, cryogenics , janvier 1983.
- 12-J.Abrams, ind.eng.chem.fundm. 14,52(1975).
- 13-A.Dimian, F.Danes, récents progrès en génie des procédés, colloque de
Toulouse 1988, ed. Lavoisier Technique et documentation Paris, volume 2, N° 6 .
- 14-G.Soave, chem.eng.science, 39(357),1983 .
- 15-J.R.Diandreth,M.E.Paulaitis,chem.eng.science,44(5),1989 .
- 16-E.A.Campanella,P.M.Mathias,J.P.O'Connell, AICHE journal,33(12),1987.
- 17-E.A.Brignall,ber.bunsenges.phy.chem.,88 , 1984.
- 18-J.F.Brenneck,C.A.Eckert,AICHE journal, 35(9),1989.
- 19-G.Brunner, int.chem.eng.,30(2),1990.
- 20-M.McHugh,V.J.Krukonis, supercritical fluid extraction practice and
principles
- 21- J.F.Ely, J.K.Baker, gov.rep.announce.index(US),84(10),1984.

- 22-M.L.Gilbert, M.E.Paulaitis, jour.chem.eng.data, 31, 296-298, 1986.
- 23-J.R.Diandreth, M.E.Paulaitis, American chem.society, 30(3), 1985 .
- 24-P.G.Debenedetti, R.C.Reid; AICHE journal, 32(12), 1986.
- 25- Treybal , mass transfer operations , ed.
- 26-L.SL. Tee, G.R.Knether, R.C.Robinson, W.E.Stewart, Am.pet.inst., Houston
may 1966.
- 27-S.F.Y.Li, jour.chem.tech.biotechnol., 46, 1989.
- 28-Prausnitz, Sherwood, Reid, properties of gases and liquids, ed. McGraw-Hill
3^eéd. 1977.
- 29-A.J.Karabelas, T.H.Wegner, T.J.Hanratty, chem.eng.science, 26(1581), 1971.
- 30-S.Merrouche, projet de fin d'études, E.N.P., juin 1991.
- 31-Atkins , chimie physique . ed. Tome I
- 32-Soukamel, Problèmes de transfert de chaleur , ed. mir Moscou
- 33-Catlogue PROLABO.
- 34 Catalogue H.P.L.C. .
- 35-Catalogue AIR-LIQUIDE ;
- 36-Catalogue FERKIN-ELMER.
- 37-Kreith , thermodynamique et transmission de la chaleur, ed. Masson and
Cie. 1967, Paris.

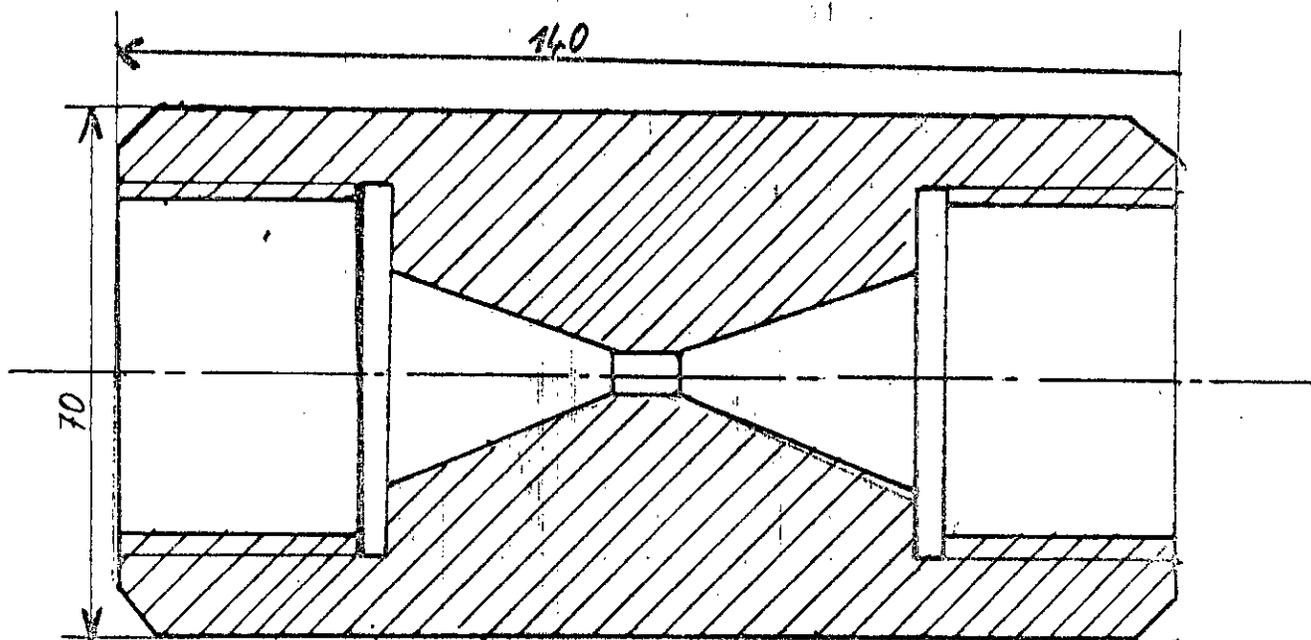
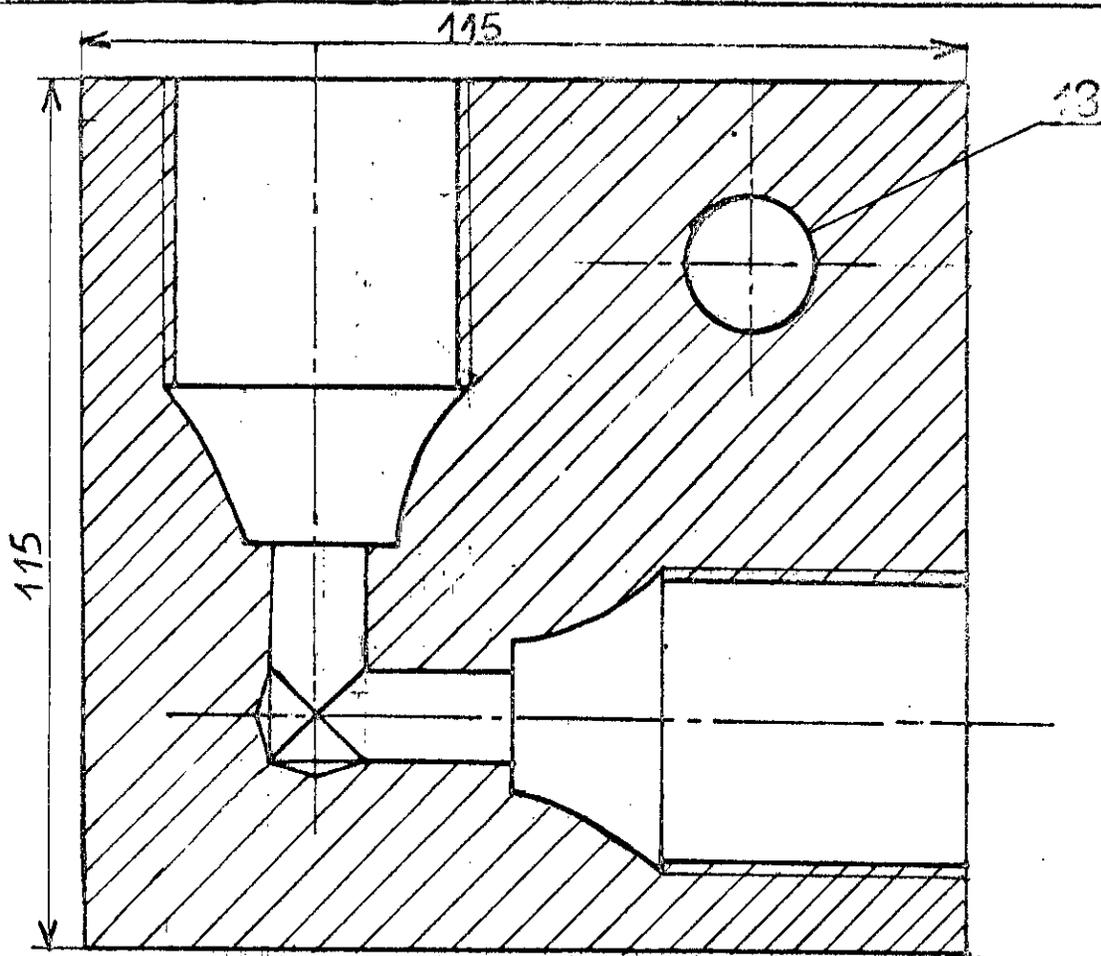
ANNEXES



Echelle 1:0.75

Dessin n° 1

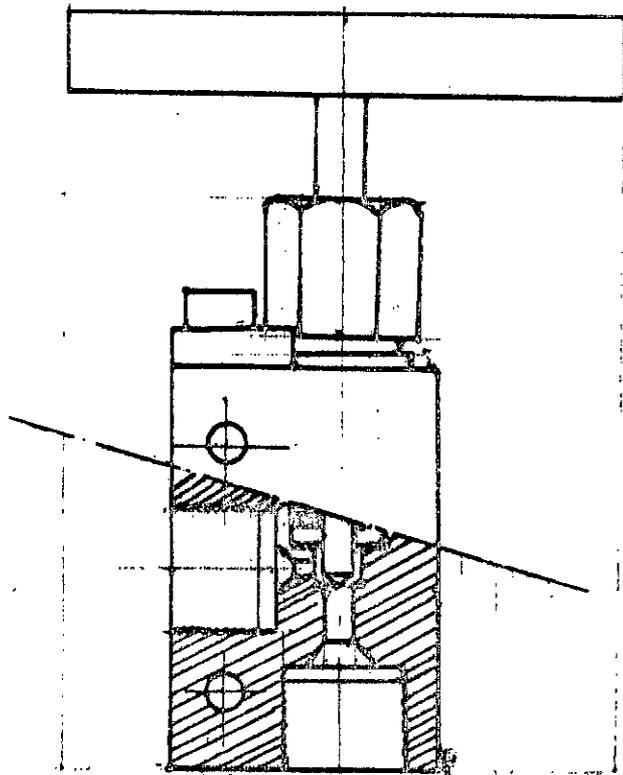
BLOC DE COMMANDE DE FLUIDES



Echelle 1:10

Dessin n° 2

RACCORDS DE TYPE MECABAR DROIT ET
D'EGUERRE.



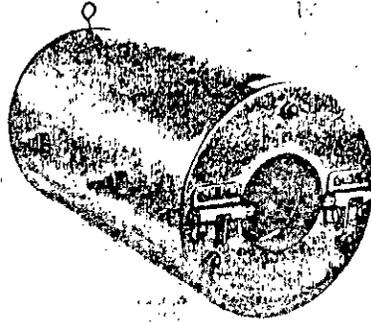
Echelle 1: 1

Dessin n° 3

VANNE DE TYPE MECABAR 14mm.

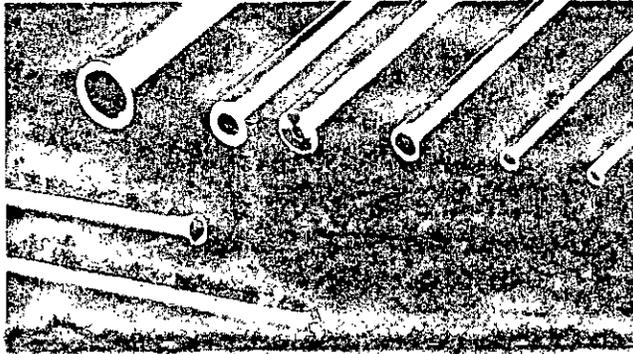
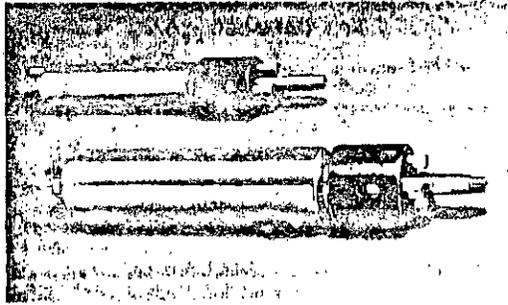
Photographie N° 1 :

Fours électriques
tubulaires



photographie N° 2

Corps d'autoclaves PROGLASO à fermeture rapide

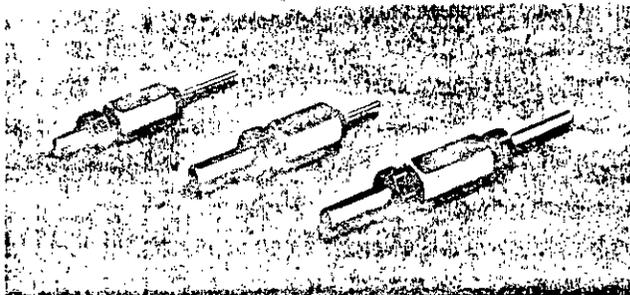


Photographie N° 3

Tubes télescopiques

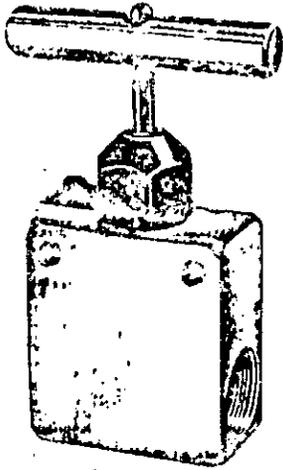
Photographie N° 4 :

Réduction entre 2 tubes
montés avec anneau biconique

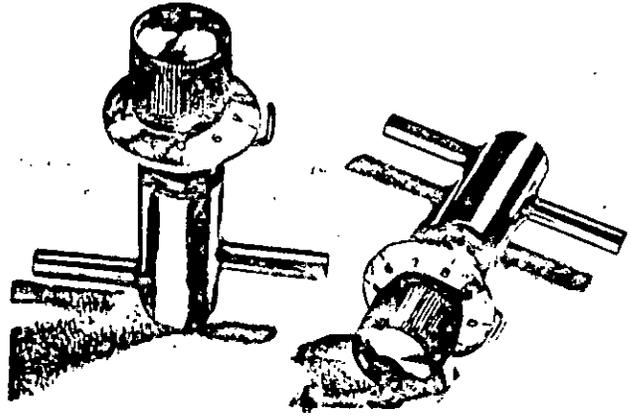


Photographie N° 5:

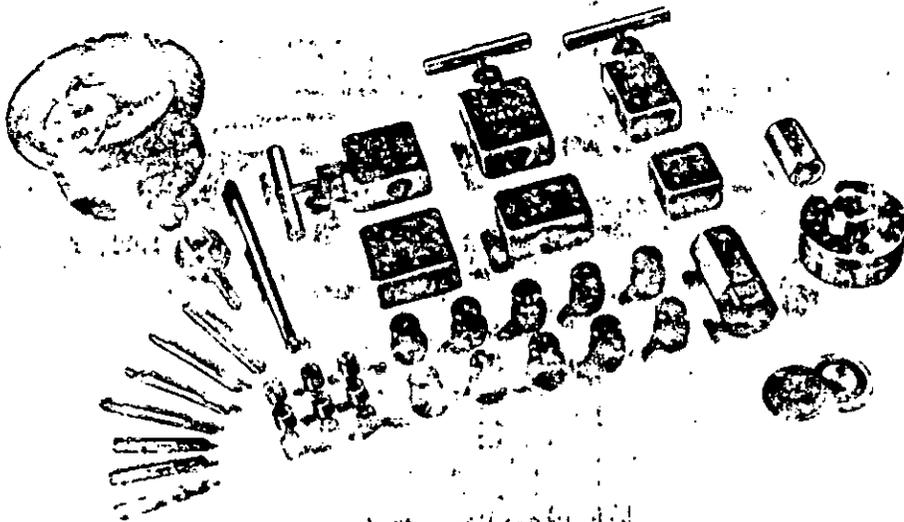
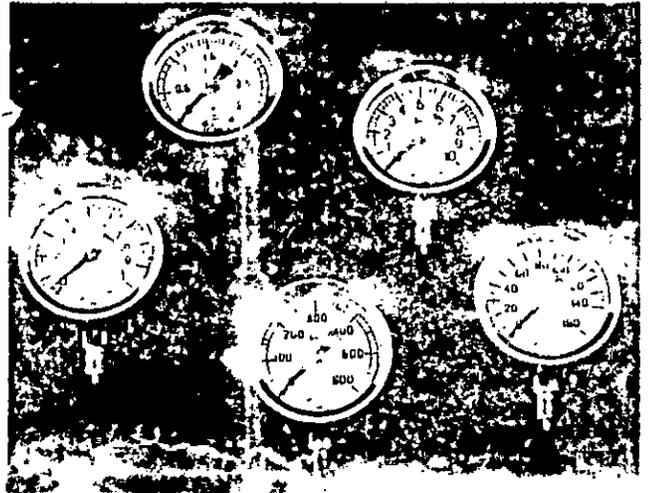
Vannes MECABAR pour tubes de 16 mm



Photographie N° 6:
Vannes UGINE-V3.



photographie N° 7: Manomètres



photographie N° 8: vue générale du matériel pour hautes pressions
MECABAR.