

7/93

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET
POPULAIRE

وزارة التربية الوطنية

MINISTERE DE L'EDUCATION NATIONALE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT : GENIE CHIMIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

PROJET DE FIN D'ETUDE

SUJET

L'EXTRACTION AU CO₂ SUPERCRITIQUE
ASPECTS PHYSIQUES, THERMODYNAMIQUES
ET TECHNICO-ECONOMIQUES

Proposé Par :

P^r R. BELABBES

Etudié Par

BENMANSOUR
Abderrahim

Dirigé Par :

P^r R. BELABBES

PROMOTION 1993

E.N.P 10, Avenue Hacen Badi El-Harrach - ALGER-

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET
POPULAIRE

وزارة التربية الوطنية

MINISTERE DE L'EDUCATION NATIONALE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT : GENIE CHIMIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

PROJET DE FIN D'ETUDE

SUJET

*L'EXTRACTION AU CO₂ SUPERCRITIQUE
ASPECTS PHYSIQUES, THERMODYNAMIQUES
ET TECHNICO-ECONOMIQUES*

Proposé Par :

P^r R. BELABBES

Etudié Par

BENMANSOUR
Abderrahim

Dirigé Par :

P^r R. BELABBES

PROMOTION 1993

E.N.P. 10, Avenue Hacén Badi El-Harrach - ALGER-

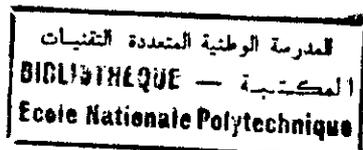
المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

"Le déterminisme de la science chimique se prouve sur des corps purifiés, en se référant à des qualités énumérées"

- GASTON BACHELARD -

Le nouvel esprit scientifique

DEDICACES



- A la mémoire de mon unique et défunt jeune frère.

Un être qui aurait aimé assouvir sa soif de savoir et de connaissance

- A tous ceux qui m'ont aidé et encouragé. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma gratitude

El Harrach le 17 /06/1993

A. Benmansour

Ecole Nationale : polytechnique

Département : Génie chimique

Promoteur : Pr R Belabbes

Elève ingénieur : Mr A. Benmansour

- الموضوع : الاستخلاص بواسطة ثاني أكسيد الكربون في درجة
حرارة عليا : مظاهر فيزيائية، ترموديناميكية وتقنية - إقتصادية
- ملخص : إن السوائل في درجة حرارة عليا، حاليا، محل دراسات
عميقة تتعلق باستعمالها كمذيب للاستخلاص .
في هذا الإطار، نتقدم بدراسة كيفية و كمية لخصائصها
الفيزيائية و الترموديناميكية وكذلك بدراسة تقنية -
إقتصادية فيما يخص استعمالها على المستوى الصناعي

Titre: L'extraction au CO2 supercritique: aspects physiques,
thermodynamiques et technico-économiques.

Résumé: Les fluides supercritiques font actuellement l'objet
d'études approfondies quant à leurs applications comme solvants
d'extraction.

Nous présentons dans ce contexte une étude tant qualitative que
quantitative de leurs propriétés physiques et thermodynamiques,
ainsi qu'une étude technico-économique relative à leurs
applications à l'échelle industrielle.

Title: Extraction with supercritical CO₂: physical, thermodynamical and technico-economical aspects

Abstract: Supercritical fluids are subjects of extensive studies as for their applications as extraction solvents.

In this context, we present a study both qualitative and quantitative of their physical and thermodynamical properties as well as a technico-economic study related to their practices at an industrial scale.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
I/ ETUDE DES PROPRIETES PHYSIQUES	4
I.1 La masse volumique	5
I.2 La viscosité	8
I.3 La diffusion	12
I.4 Polarité et pouvoir solvant d'un fluide supercritique	17
A-Modification du comportement physique (PVT) du mélange	23
B-Augmentation de la solubilité	24
C-Introduction de sélectivité ou son amélioration	26
II/ ETUDE THERMODYNAMIQUE	28
II.1 Diagrammes de phases ayant un constituant à l' état supercritique	30
A-Diagrammes de phases de mélanges binaires	32
B-Diagrammes de phases solide -fluide supercritique	36
C-Diagrammes de phases de mélanges ternaires	38
II.2 Modèles thermodynamiques pour la prévision des équilibres de	
phases	43
A-Les équations d'état	46
a-Equation d'état de Peng -Robinson	46
b-Equation d'état de Soave - Redlich-Kwong	48
c-Equation d'état de Patel -Teja	48
B-Les règles de mélanges et les expressions du coefficient de	
fugacité	50
a-Equation d'état de Peng -Robinson	50
b-Equation d'état de Soave - Redlich-Kwong	53

c-Equation d'état de Patel -Teja

III/ETUDE TECHNICO-ECONOMIQUE DE L'EXTRACTION	
SUPERCRITIQUE	58
III.1-Ternaire eau-éthanol-dioxyde de carbone	60
III.2-Etude du marché des alcools	63
A-Marché de l'éthanol	63
B-Marché des alcools superieurs	66
a-Marché du butanol secondaire	66
b-Marché de l'isopropanol	66
III.3-Séparation du mélange eau-éthanol	68
III.4-Principe de l'extraction supercritique	70
III.5-Etude du coût du procédé d'extraction supercritique	73
A-Evaluation de l'investissement en limites des unités	73
B-Calcul du prix de revient	74
C-Optimisation du procédé supercritique de base	76
III.6-Comparaison de l'extraction supercritique avec le procédé	
classique de distillation	79
A-Sur le plan énergétique	79
B-Sur le plan économique	80
CONCLUSION	83
BIBLIOGRAPHIE	84
ANNEXE	90

TABLE DE NOTATIONS

D:diffusivité en cm^2/s
 D_{AB} :coefficient de diffusion binaire en m^2/s
 FSC:fluide supercritique
 K_T :facteur de compressibilité en atm^{-1}
 K_i :coefficient de partage
 LCEP:point critique final inferieur
 LCST:temperature critique inferieure de la solution
 M^S :masse molaire du soluté en gramme
 MF:million de franc francais
 P:pression en atm ou Pa
 P_C :pression critique en atm ou Pa
 P_r :pression reduite
 R: constante des gaz parfait
 T:temperature absolue en Kelvin
 T_C :temperature critique en Kelvin
 T_r :temperature reduite
 UCEP:point critique final superieur
 UCST:temperature critique superieure de la solution
 V:volume molaire en Litre ou M^3
 X:fraction molaire
 Z:facteur de compressibilité
 a,b,c:paramètres d'équation d'état
 f_i^l :fugacité du composé i dans la phase liquide
 f_i^f :fugacité du composé i dans la phase fluide
 k_{ij} :coefficient d'interaction binaire entre les composés i et j
 g_i^E :énergie libre d'excès du composé i
 n_T :nombre de moles total
 n_i :nombre de moles du composés i
 v_i^{sat} :volume molaire du composé i à la saturation
 v^S :volume molaire du solité
 w_i :facteur acentrique du composé i
 x_i :fraction molaire de la phase liquide en composé i

y_i : fraction molaire de la phase fluide en composé i

ρ : masse volumique en g/cm^3

η : viscosité en cp ou Pa.s

δ : paramètre de solubilité de Hildebrand en $cal^{1/2}.cm^{-3/2}$

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

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

ϕ_i^{sat} : coefficient de fugacité du composé i à saturation

γ_i : coefficient d'activité du composé i

λ_{ij} : interaction d'énergie entre les molécules i et j

η_{ij} : paramètre ajustable dans l'équation de Patel-Teja

Introduction

Introduction :

Mis en évidence dès 1880, les fluides supercritiques ont fait l'objet d'études approfondies. Ils révélèrent un pouvoir solvant sélectif indéniable.

En effet, sous des conditions de température et de pression appropriées, les fluides supercritiques assurent l'extraction du soluté pour en être séparés et récupérés ensuite aisément.

Les premières applications industrielles des fluides supercritiques remontent aux années 50, essentiellement dans les industries pétrolières.

Actuellement, après la mise en place de mesures et lois relatives à la protection de l'environnement, les fluides supercritiques suscitent un intérêt et un engouement sans cesse grandissants. Les applications s'orientent vers divers domaines notamment dans le secteur alimentaire.

Ainsi de nombreux procédés d'extraction par les fluides supercritiques ont été réalisés à l'échelle laboratoire ou semi-industrielle. Cependant, la généralisation de l'extraction par fluides supercritiques se heurte à des problèmes d'ordre :

1. Economique : les installations de hautes pressions sont onéreuses.
2. Théorique : consistant à mettre en oeuvre des modèles thermodynamiques et mathématiques qui permettent de prévoir les équilibres de phases en présence d'un fluide supercritique. De nombreux travaux de recherches allant dans ce sens sont en cours de par le monde.

Notre travail rentre dans le cadre de l'axe de recherche dans ce domaine qu'il a été jugé opportun de lancer au niveau de notre département.

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

Définition d'un fluide supercritique

Dans le diagramme de phase (température - pression) d'une substance pure, représenté sur la fig. 1, les régions correspondant aux "trois" états de la matière sont séparées par les courbes de changement d'état concourantes au point triple.

Le point critique C, peut être ainsi repéré comme étant le point d'arrêt, marquant la fin de la courbe de vaporisation liquide - gaz [1].

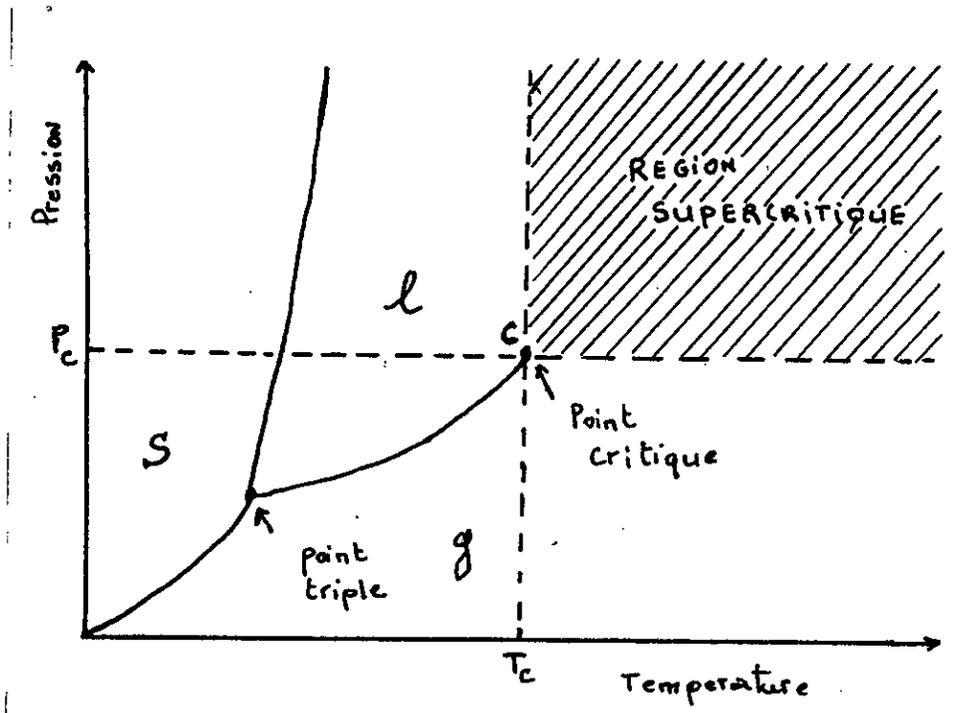


Fig. 1 : Diagramme (P - T) pour un corps pur.

Au delà de C, on a un état intermédiaire entre l'état liquide et l'état gazeux, que l'on appelle état critique ou, si l'on s'éloigne notablement de C, état supercritique.

Cet état correspond donc à des températures supérieures à la température critique T_c et à des pressions supérieures à la pression critique P_c .

En fait, le fluide supercritique le plus utilisé est le dioxyde de carbone. En effet, outre le fait qu'il est bon marché et abondant, le CO_2 est non toxique, non combustible et "naturel". De plus, le véritable intérêt porté au CO_2 est lié à ses coordonnées critiques ($T_C = 31^\circ\text{C}$ et $P_C = 73,8$ bar) facilement accessibles et qui permettent de travailler à une température voisine de l'ambiante et à des pressions "tolérables" (80 - 200 bar). Le CO_2 se trouve donc, être un solvant de choix.

Chapitre I

Etude des propriétés physico-chimiques

Le succès et la mise en oeuvre de toute opération d'extraction dépend en grande partie des propriétés physiques et rhéologiques du solvant pur, ainsi que celles du mélange solvant/soluté. Ces propriétés physiques déterminent le degré de solubilité du composé à extraire et le taux de transfert de masse dans le solvant considéré.

Aussi le pouvoir solvant des fluides supercritiques est intimement lié à certaines de leurs grandeurs physiques dont : la masse volumique, la viscosité, la diffusion et la polarité. D'autre part, il s'est avéré que la solubilité d'un tiers corps dans les fluides supercritiques peut-être améliorée par l'ajout des substances appelées co-solvants ou entraîneurs.

Dans cet ordre d'idées, nous examinerons dans ce qui suit, les propriétés physiques des fluides supercritiques les plus importantes, à savoir :

1. la masse volumique.
2. la viscosité.
3. la diffusion.
4. la polarité et le pouvoir solvant.
5. l'addition d'un co-solvant ou entraîneur.

I.1 - La masse volumique

La figure 2 illustre la variation de la masse volumique réduite d'une substance pure en fonction de la pression réduite.

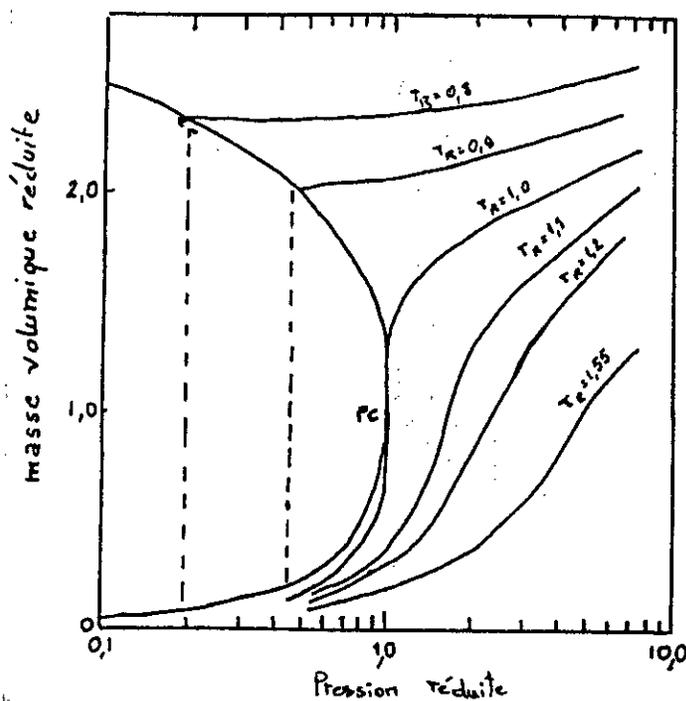


Fig. 2 : masse volumique réduite en fonction de P_r et T_r pour une substance pure (ici CO_2) selon Perrut [1].

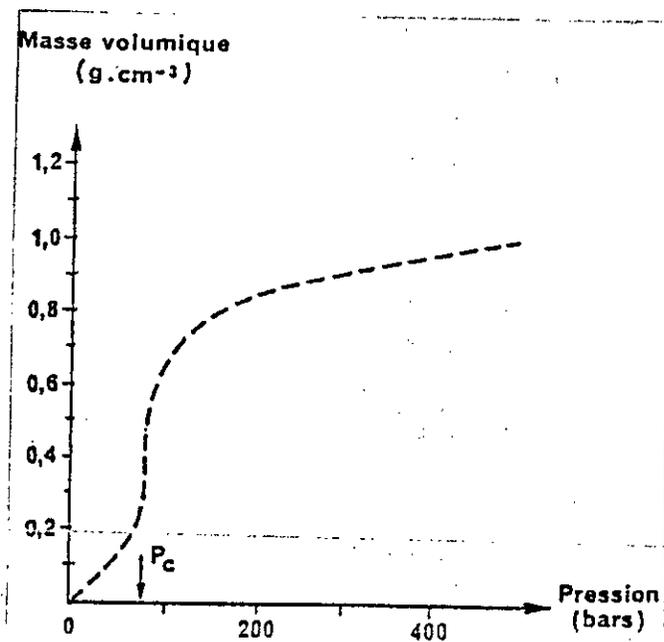


Fig. 3 : Variation de la masse volumique ρ en fonction de la pression à 40°C, dans le cas du CO_2 selon Rosset et Coll. [2].

Pour toute température supérieure à T_C , on constate qu'à une augmentation continue de la pression correspond une augmentation continue de la masse volumique.

Le facteur de compressibilité :

$$K_T = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T \quad (I - 1)$$

augmente lorsque la température se rapproche de T_C , au point critique, K_T tend vers l'infini; une faible augmentation de pression provoque un accroissement important de la masse volumique.

D'autre part, à pression constante la masse volumique diminue lorsque la température augmente. A température constante, elle augmente rapidement avec la pression au voisinage de la pression critique P_C comme le montre la figure 3.

Ainsi, on voit qu'il est possible de choisir une masse volumique entre 0,2 et 1 g/cm³. Autrement dit, la masse volumique d'un fluide supercritique est beaucoup plus proche de celle d'un liquide que celle d'un gaz comme indiqué dans le tableau I.

Tableau I : Ordre de grandeur de la masse volumique ρ , pour les gaz, les liquides et les fluides supercritiques.

	Gaz	Fluides supercritiques		Liquides
	1 atm. 15-30°C	T_C, P_C	$T_C, 4P_C$	1 atm. 15-30°C
ρ (g.cm ⁻³)	(0,6-2) . 10 ⁻³	0,2-0,5	0,4-0,9	0,6-1,6

Comme le montre la figure 4, l'élévation de la masse volumique du fluide supercritique conduit à une augmentation considérable de la solubilité d'un tiers corps [3].

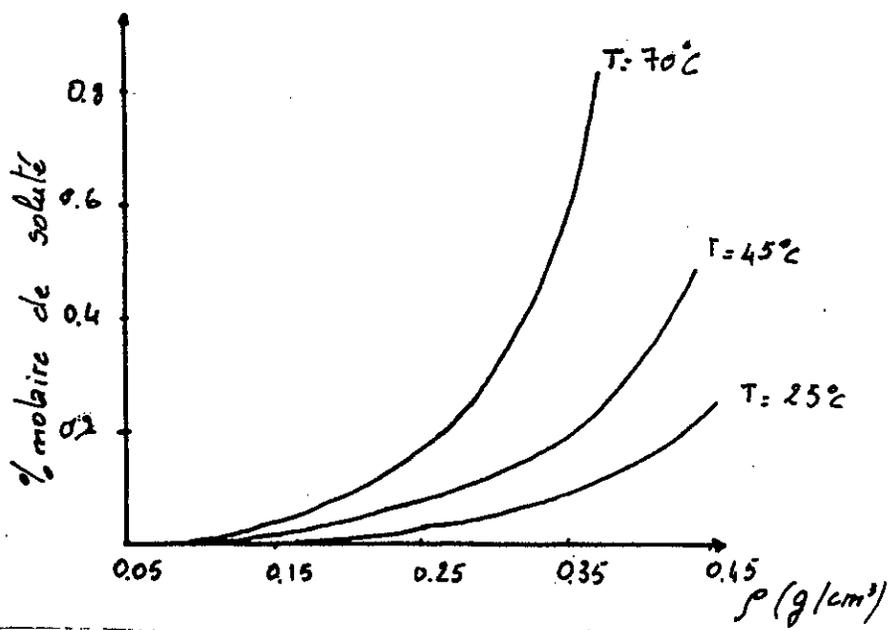


Fig. 4 : Solubilité du phénanthrène dans l'éthylène supercritique selon Eckert et Coll. [3].

On comprend à présent l'intérêt d'utiliser les fluides en état supercritique : vu leur masse volumique élevée, ils se comportent alors comme d'excellents solvants alors qu'après une détente isotherme, ils présentent un pouvoir solvant quasiment nul, redevenant des "gaz" classiques. Dès lors, on comprend que la séparation solvant - extrait va être beaucoup plus simple que pour un solvant liquide classique.

II.2 La viscosité :

Comme le montre la figure 5 et le diagramme généralisé de la figure 6, la viscosité d'un gaz à température fixe est essentiellement indépendante de la pression tant que celle-ci est inférieure à la pression critique P_c .

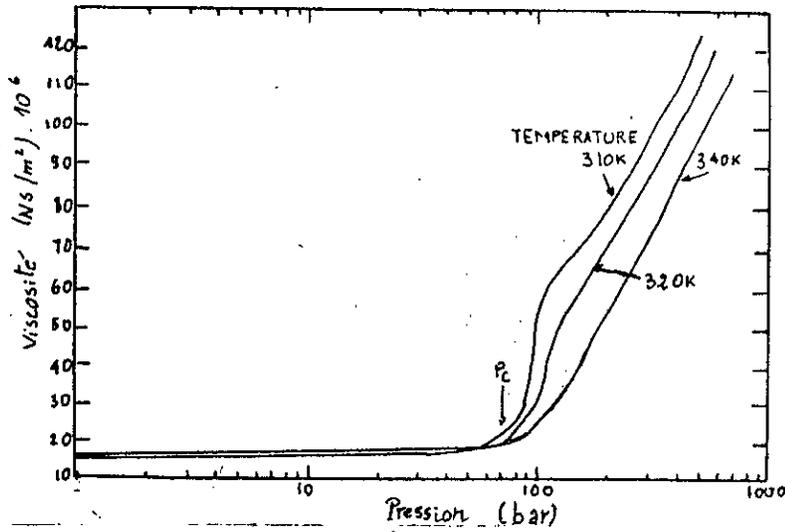


Fig. 5 : variation de la viscosité du CO₂ avec la pression.

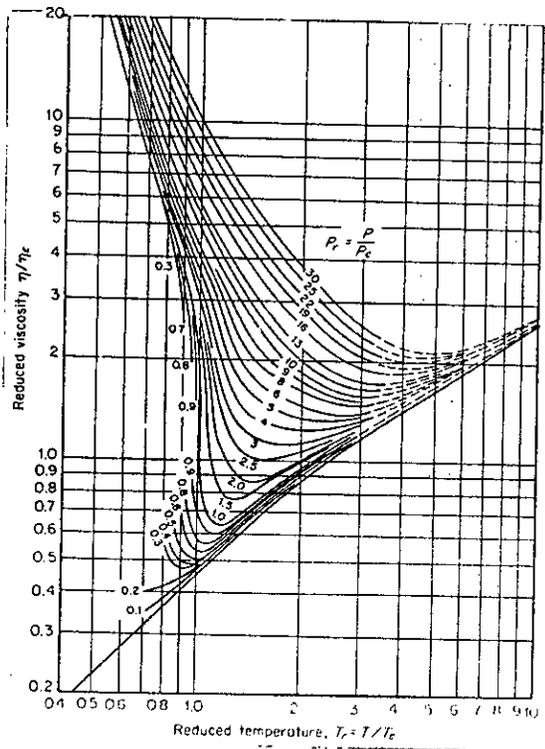


Fig. 6 : Diagramme généralisé des viscosités selon Watson et Coll. [4].

Par contre, pour le cas d'un fluide supercritique, la viscosité augmente avec la pression comme l'illustre la figure 7, mais elle approche celle du liquide plus lentement que ne le fait sa masse volumique.

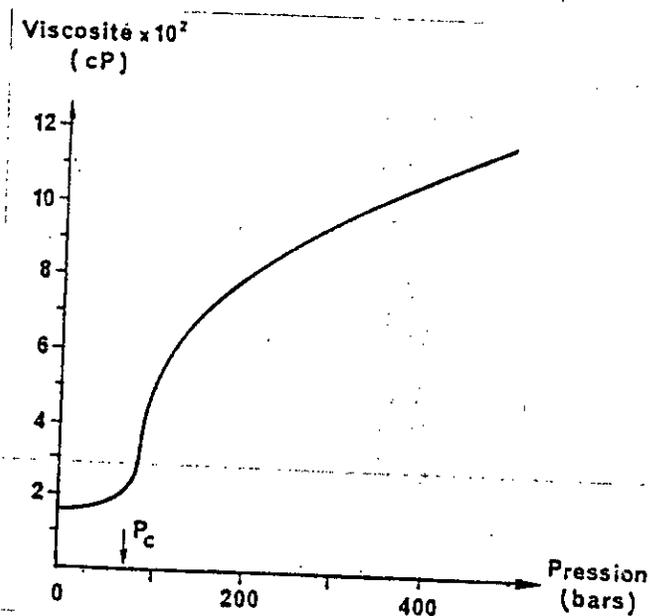


Fig. 7: Variation de la viscosité η en fonction de la pression, à 40°C dans le cas du CO₂. Selon Rosset et coll. [2].

Comme le montre le tableau II, à pression élevée, la viscosité des fluides supercritiques est supérieure à celle des gaz, mais elle est 10 à 100 fois inférieure à celle des liquides.

Tableau II : Ordre de grandeur de la viscosité pour les gaz, les fluides supercritiques et les liquides.

	Gaz	Fluides supercritiques		Liquides
	1 atm. 15-30°C	Tc, Pc	Tc, 4Pc	1 atm. 15-30°C
η (CP)	(1-3).10 ⁻²	(1-3)10 ⁻²	(3-9)10 ⁻²	0,2-3

Une augmentation de la température provoque une augmentation de la viscosité pour un gaz, mais une diminution de la viscosité pour un liquide ou pour un fluide supercritique.

A masse volumique constante, la viscosité d'un fluide supercritique est indépendante de la température [4].

Selon les travaux de Perrut [5], il semble que la viscosité $\eta(P, T)$ d'un fluide supercritique peut être corrélée suivant les recommandations de Reid et Coll. [6] par :

$$\eta(P, T) - \eta_0(T) = \frac{1}{\varepsilon} f(\rho_r) \quad (I - 2)$$

avec

$$\varepsilon = T_C^{1/6} M^{-1/2} P_C^{-2/3} \quad (I - 3)$$

où

$\eta(P, T)$ Viscosité à la pression P et la température T en micropoises.

$\eta_0(T)$ Viscosité du produit à basse pression et à la même température T en micropoises.

T_C Température critique en Kelvins

M Masse molaire en g.mol⁻¹

ρ_r Masse volumique réduite

P_C Pression critique en atm.

Selon que le fluide supercritique est ou non polaire, ces auteurs recommandent d'utiliser les corrélations suivantes :

- Produit ^{non} polaire : corrélation de Jossi et coll. [7]

$$[(\eta - \eta_0)\varepsilon + 1]^{0,25} = 1,0230 + 0,23364\rho_r + 0,58533\rho_r^2 - 0,40758\rho_r^3 + 0,093324\rho_r^4 \quad (I - 4)$$

pour $0,1 \leq \rho_r \leq 3,0$

- Produit polaire : de corrélation de Stiel et Thodos [8].

$$\log(4-\log[(\eta-\eta_0)\varepsilon])=0,6439-0,1005\rho_r$$

(I - 5)

pour $0,9 \leq \rho_r \leq 2,2$

1.3 La diffusion

Outre les équilibres de phases, l'extraction par fluides supercritiques dépend également des propriétés physiques du mélange solvant/soluté.

La diffusion constitue un paramètre important qui régle le taux de transfert de masse.

Ainsi le coefficient de diffusion est une grandeur physico-chimique dont l'évaluation est indispensable afin d'envisager une quelconque extraction.

Des théories se basant sur la diffusion moléculaire ont été établies. On citera la théorie de Stokes-Einstein. Cette théorie se base sur l'équation suivante [9] :

$$D_{AB} = \frac{RT}{6 \eta \gamma_A} \quad (I - 6)$$

D_{AB}	Coefficient de diffusion binaire
η	Viscosité du mélange
γ_A	Coefficient de résistance à la diffusion
T	Température
R	Constante des gaz parfaits

La diffusivité D est donnée par la relation :

$$D = \frac{\rho D_{AB} (T_{CAB}/P_{CAB})^{2/3}}{[T_{CAB}[(1/M_A)+(1/M_B)]]^{1/2}} \quad (I - 7)$$

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

$$T_{CAB} = (T_{CA} T_{CB})^{1/2} \quad (I - 8)$$

T_{CA} et T_{CB} étant respectivement les températures critiques des constituants A et B. Et P_{CAB} : une pression critique définie par :

$$\frac{T_{CAB}}{P_{CAB}} = [0,5(T_{CA}/P_{CA})^{1/3} + 0,5(T_{CB}/P_{CB})^{1/3}]^3 \quad (I - 9)$$

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

D'autre part, Sassiati et coll. [4] ont montré que la relation de Wilke et Chang, pour les liquides ne donnant pas de liaisons hydrogène, s'appliquait au dioxyde de carbone supercritique avec :

$$D_{AB} = \frac{7,4 \cdot 10^{-15} T (M_S)^{1/2}}{\eta V^{0,6}} \quad (I - 10)$$

D_{AB}	Coefficient de diffusion en m^2/s
T	Température en Kelvin
M_S	Masse molaire du solvant en gramme
η	Viscosité du solvant en Pa.s
V	Volume molaire du soluté $cm^3/mole$ à la température ordinaire

La figure 8, montre, pour divers solutés et pour des états physiques du CO_2 différents (T et η varient) que la relation de Wilke et Chang donne une assez bonne appréciation du coefficient de diffusion avec une précision tolérable.

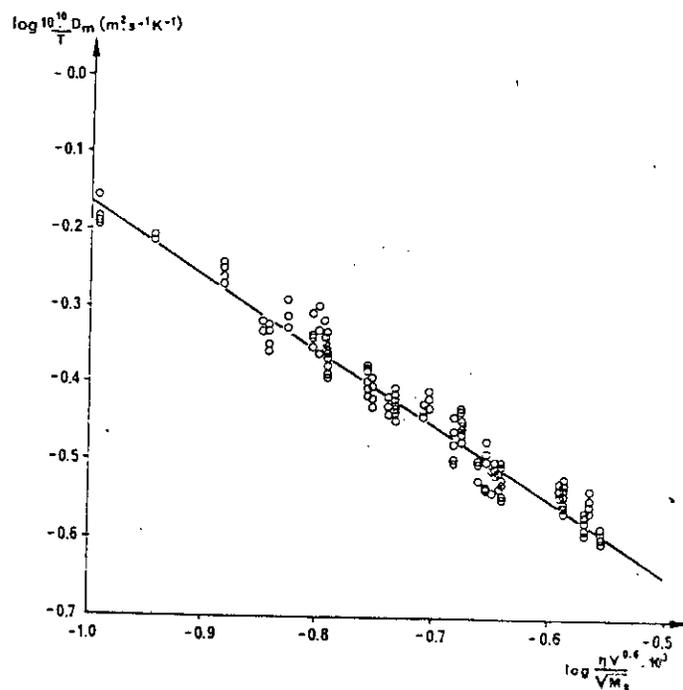


fig. 8 : Variation de $\log(D_m/T)$ en fonction de $\log(\eta V^{0.6} / \sqrt{M})$, pour des solutés variés (benzène, acétone, naphthalène, triméthylbenzène, phénanthrène, pyrène). Température comprise entre 30 et 60°C. Pression comprise entre 70 et 300 bars. Selon Rosset et coll. [2].

Le coefficient de diffusion dans les fluides supercritiques est intermédiaire entre celui des gaz et des liquides comme l'indique le tableau III.

Tableau III : ordre de grandeur du coefficient de diffusion pour les gaz, les fluides supercritiques et les liquides.

	Gaz	Fluides supercritiques		Liquides
	1 atm. 15-30°C	Tc, Pc	Tc, 4Pc	1 atm. 15-30°C
D(m ² /s)	(0,1-0,4)10 ⁻⁴	0,7.10 ⁻⁷	0,2.10 ⁻⁷	(0,2-2).10 ⁻⁹

A température constante les coefficients de diffusion diminuent lorsque la masse volumique et la pression augmentent, ceci est illustré par les figures 9 et 10. La figure 11 montre que le coefficient de diffusion augmente avec la température, à masse volumique constante.

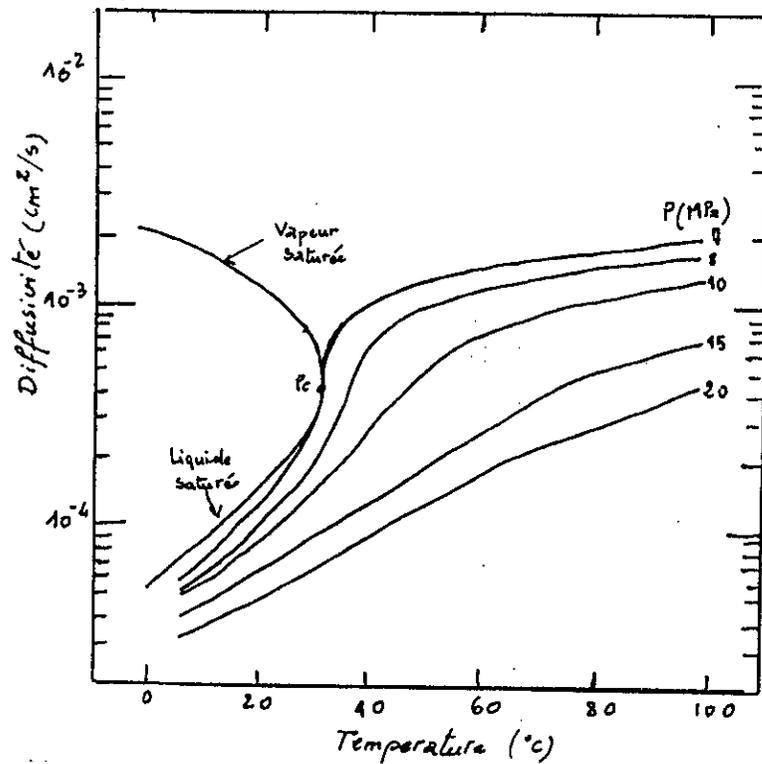


Fig. 9: Diffusivité d'un soluté dans le CO₂ selon la théorie de Stokes-Einstein.

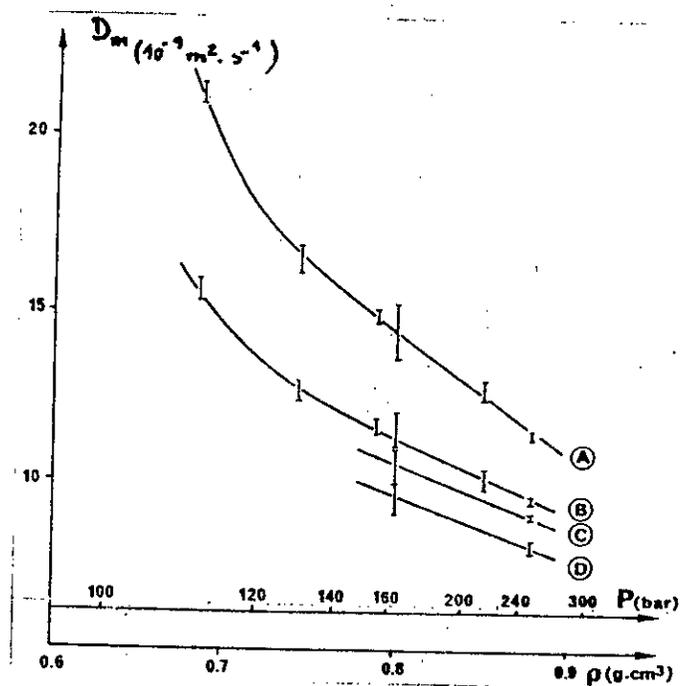


Fig. 10: Variation du coefficient d'hydrocarbures aromatiques dans le CO₂ supercritique en fonction de sa masse volumique à 40°C A: toluène; B: Naphtalène; C: Triméthyl -1, 3, 5 benzène; D: phénanthrène. Selon Rosset et coll. [2].

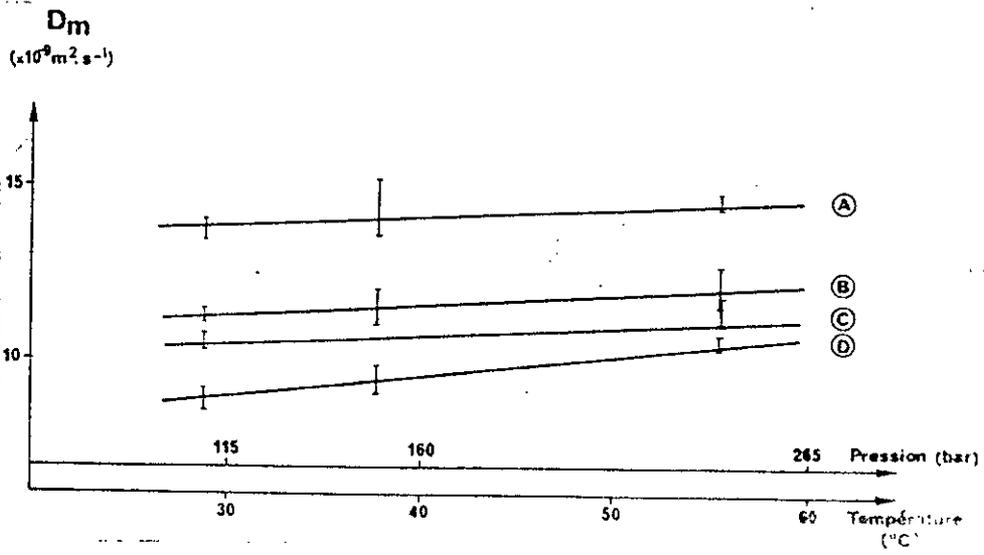


Fig. 11: Variation du coefficient de diffusion d'hydrocarbures aromatiques dans le dioxyde de carbone supercritique en fonction de la température pour une masse volumique égale à $0,8 \text{ g/cm}^3$. A: benzène; B: naphthalène; C: triméthyl benzène; D: phénanthrène. Selon Rosset et coll. [2].

1.4 Polarité et pouvoir solvant d'un fluide supercritique

Le pouvoir supercritique dépend de son état physique décrit par sa pression, sa température et sa masse volumique. C'est ce que l'on appelle "l'effet d'état". Il dépend également de la nature chimique du fluide, c'est à dire de sa polarité de ses propriétés acide - base, de sa tendance éventuelle à former des liaisons hydrogène ou des liaisons dipôle/dipôle. C'est ce que l'on peut appeler "l'effet chimique".

On utilise souvent, comme paramètre permettant d'évaluer le pouvoir solvant d'un fluide, le paramètre de solubilité de Hildebrand δ et, dans le cas des fluides supercritiques, on a proposé l'expression suivante [2] :

$$\delta = 1,25 \cdot p_c^{1/2} \rho / \rho_1 \quad (\text{I} - 11)$$

où

- p_c Pression critique du fluide en atm.
- ρ Masse volumique du fluide en g/cm³
- ρ_1 Masse volumique du liquide en g/cm³

Dans cette équation, $1,25 \cdot p_c^{1/2}$ représente l'effet chimique et ρ/ρ_1 l'effet état.

La figure 12 rassemble les paramètres de solubilité de liquides et de fluides variés dans un état tel que $\rho=\rho_1$, c'est à dire le terme $1,25 \cdot p_c^{1/2}$

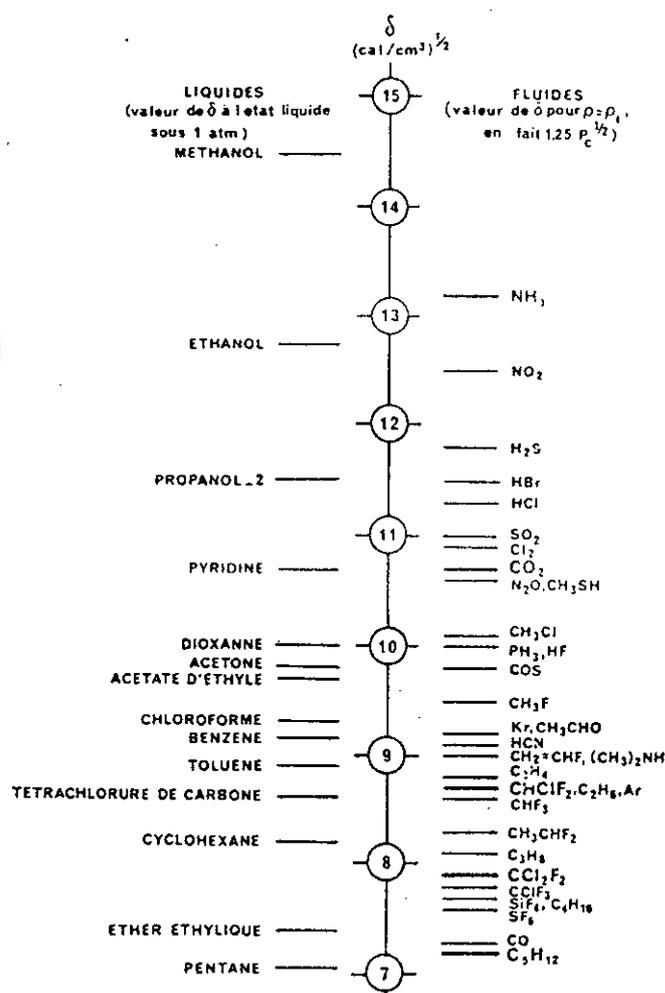


Fig. 12 : paramètres de solubilité δ de quelques solvants usuels (à gauche) et valeur de $1,25 \cdot \rho_c^{1/2}$ pour différents fluides (à droite, c'est à dire paramètres de solubilité du fluide à l'état liquide). Selon Rosset [2].

Le dioxyde de carbone liquide ($\rho_1=1,23 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) aurait ainsi une polarité voisine de celle de la pyridine. Sa masse volumique à l'état supercritique peut varier entre 0,2 et 1 g/cm^3 , mais en fait, on descend rarement au dessous d'une masse volumique de 0,6 - 0,7 g/cm^3 de sorte que son paramètre de solubilité varie entre ceux du pentane et du toluène. Selon les conditions de température et de pression, le CO_2 supercritique est apolaire ou peu polaire. La figure 13 représente les variations du paramètre de solubilité du CO_2 , en fonction de sa masse volumique pour deux températures réduites T_R .

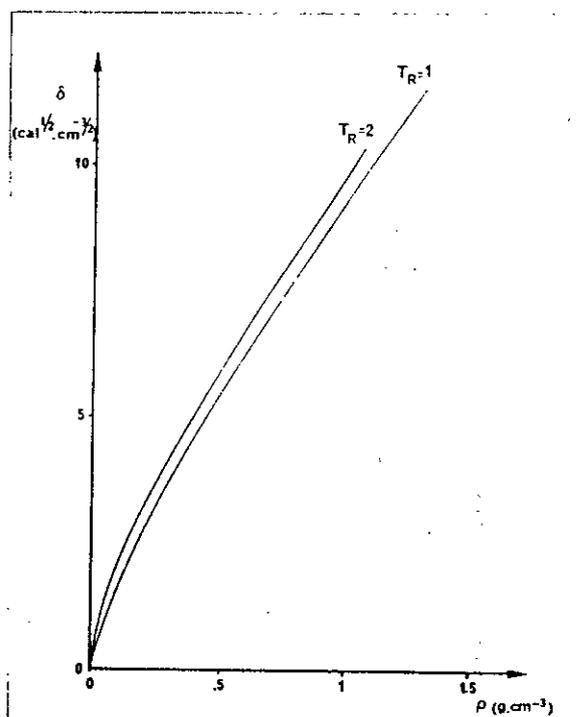


Fig. 13 : Variation du paramètre de solubilité δ du dioxyde de carbone en fonction de sa masse volumique pour deux températures réduites. Selon Rosset et coll. [2].

La constante diélectrique constitue également une mesure de la polarité du fluide. La figure 14, représente la variation de la constante diélectrique du CO_2 en fonction de sa masse volumique. Aux masses volumiques usuelles ($0,6 - 1 \text{ g/cm}^3$), la constante diélectrique du CO_2 est inférieure ou voisine à celle des premier termes des n-alcanes.

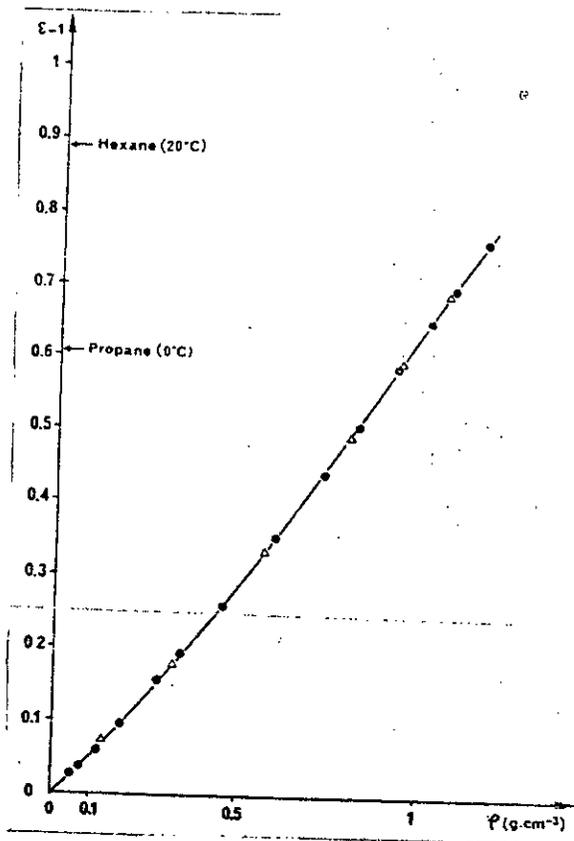


Fig. 14 : Variation de la constante diélectrique du CO_2 en fonction de de la masse volumique à deux températures. (\bullet : $49,7^\circ\text{C}$; Δ : $99,8^\circ\text{C}$). Selon Rosset [2].

Dans le cas des solutions régulières, le paramètre de solubilité de Hildebrand permet de calculer la solubilité d'un soluté dans un solvant donné. On a :

$$\ln(X_0/X) = -(\Phi^2 V_0 [\delta - \delta_0]^2 / RT) \quad (\text{I} - 12)$$

- X_0 Fraction molaire du soluté à saturation (i.e. lorsque la solubilité est atteinte).
- X Fraction molaire du fluide
- ϕ Fraction volumique du fluide
- V_0 Volume molaire du soluté
- δ_0 Paramètre de solubilité du soluté
- δ Paramètre de solubilité du fluide.
- R Constante des gaz parfaits.
- T Température absolue.

Expérimentalement, il a été montré que le logarithme de la fraction molaire X_0 varie en fonction de δ selon la relation parabolique :

$$\log(X_0) = -A\delta^2 + B\delta - C \quad (I - 13)$$

A, B, et C des constantes positives.

En remplaçant δ par son expression en fonction de la masse volumique du fluide, on obtient

$$\log(X_0) = -A'\rho^2 + B'\rho - C' \quad (I - 14)$$

où A' , B' et C' des constantes positives.

A basse pression, quand la température augmente, la masse volumique diminue et la solubilité est une fonction décroissante de la température. Pour observer une augmentation de la solubilité lorsque la température augmente, il faut avoir un comportement proche de celui d'un liquide, c'est à dire se placer à une pression très supérieure à la pression critique.

Sur la figure 15, on observe bien cette inversion de la variation de la solubilité du naphthalène dans le CO_2 supercritique en fonction de la température quand on fait varier la pression. Le même phénomène s'observe pour la solubilité du phénanthrène sur la figure 16.

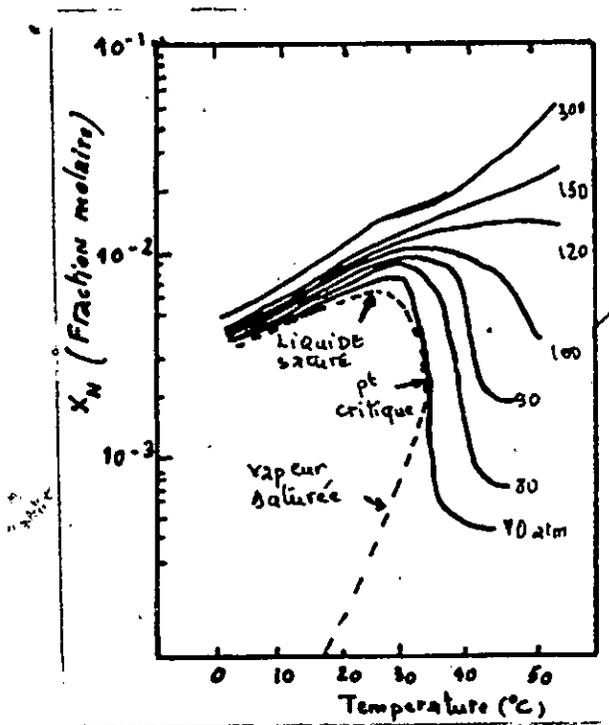


Fig. 15 : Solubilité du naphtalène dans le CO₂

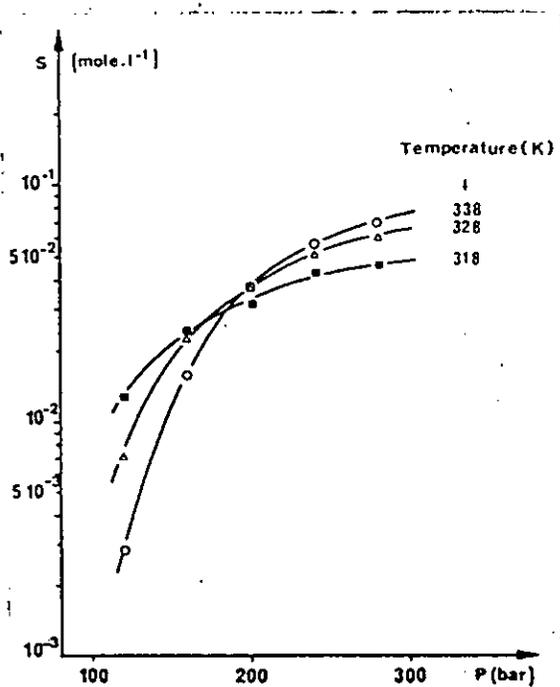


Fig. 16 : Variation de la solubilité du phénanthrène dans le CO₂ supercritique en fonction de la pression à trois températures différentes. Selon Rosset [2].

1.5 Addition d'un co-solvant ou entraîneur

La définition du co-solvant ou entraîneur, deux termes utilisés indifféremment, a été donnée par Brunner en 1978, mais ce concept a probablement été suggéré pour la première fois, par Peter et coll. en 1974.

Un entraîneur ou co-solvant est un composé additionnel, usuellement de volatilité intermédiaire entre celle du solvant et du soluté et dont l'ajout par petite quantité (1-15%) modifie très peu les propriétés critiques et la densité du solvant. Le co-solvant peut-être choisi pour interagir beaucoup plus fortement avec un composé et faciliter la séparation par la suite [3].

Les propriétés caractéristiques recherchées du co-solvant seraient la modification du comportement physique (P, V, T), l'augmentation du pouvoir solvant et l'amélioration de la sélectivité.

A - Modification du comportement physique (P, V, T) du mélange

De nombreux auteurs se sont penchés sur l'importance que peut revêtir cette modification vis à vis de l'extraction par les fluides supercritiques [10, 11, 12].

En effet, si par exemple la thermostabilité du soluté à extraire exige une température opératoire supérieure à la température critique du solvant, cette dernière peut-être améliorée en ajoutant un co-solvant de coordonnées critiques supérieures à celles du solvant critique.

Cependant, il faut noter que la connaissance du diagramme de phase du mélange est nécessaire car il est préférable d'opérer non loin des conditions critiques où le pouvoir solvant est prononcé et le procédé plus économique énergiquement.

B - Augmentation de la solubilité

Comme l'illustre la figure 17, la solubilité des solutés organiques lourds peut être considérablement améliorée par l'addition d'entraîneurs au solvant supercritique.

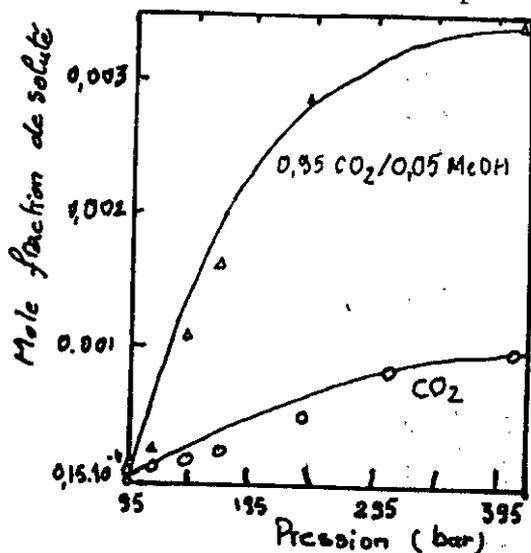


Fig. 17 : Augmentation de la solubilité de l'acridine à 50°C avec un co-solvant. Selon Eckert [3].

Brunner [13] présenta l'utilité des entraîneurs à élever la solubilité des composés liquides de faible volatilité dans les fluides supercritiques. La solubilité des solutés solides peut-être aussi favorisée par de nombreux co-solvants.

En général, les co-solvants apolaires élèvent la solubilité des hydrocarbures aromatiques non-fonctionnels considérablement (600 - 700 %). Pour les n-alcanes, l'élévation de solubilité augmente linéairement avec la longueur de leur chaîne [3]. Aussi, plus la concentration du co-solvant est appréciable plus la solubilité du tiers composé augmente.

Dobbs et coll. [14] obtinrent des résultats similaires avec des co-solvants polaires vis à vis de solutés polaires. Cependant, l'augmentation de la solubilité pour les systèmes présentant des possibilités de liaisons hydrogène ou de fortes interactions dipôle/dipôle a été plus fréquemment rencontrée que celle observée avec les solutés apolaires. Pour l'acide Aminobenzoïque-2, l'addition de 3,5 mol % de méthanol améliore sa solubilité dans le CO₂ supercritique de 700 % [15]

Selon les travaux de Dobbs, Wong et Johnston [14, 16], il apparaît que les co-solvants apolaires améliorent indistinctement la solubilité des composés polaires et apolaires. Quant aux co-solvants polaires, ils agissent de façon plus sélective vis à vis des composés polaires.

Comme ultime exemple, nous présentons celui rapporté par Johnston [17] concernant la solubilité de l'hydroquinone dans le CO_2 supercritique avec le tributyl phosphate comme co-solvant (fig. 18). Il nous est clair à présent, que l'expression : "solvant dopé" n'est guère usurpée, vu l'augmentation phénoménale de la solubilité.

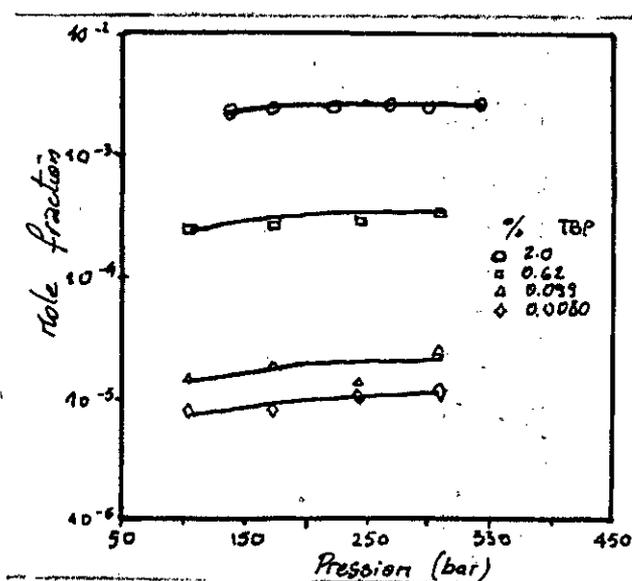


Fig. 18 : Effet du tributyl phosphate sur la solubilité de l'hydroquinone dans le CO_2 supercritique. Selon Johnston [17].

C - Introduction de la sélectivité ou son amélioration

la sélectivité peut-être induite par l'addition d'un solvant polaire favorisant la solubilité des composés polaires sans influencer celle des composés apolaires comme illustré sur la figure 19. Ceci s'explique par la création de forces d'interaction d'ordre moléculaire (liaison H, couples dipôle/dipôle ...)

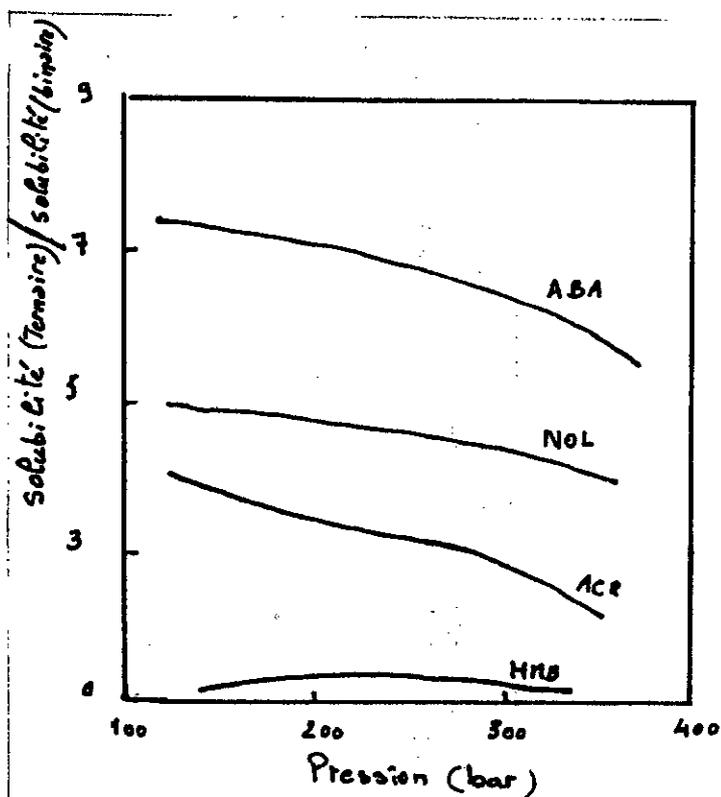


Fig. 19 : L'effet de 3,5 % de méthanol sur la solubilité des solides dans le CO₂ supercritique. Selon Johnston [15].

ABA : acide aminobenzoïque - 2

Nol : naphtol - 2

ACR : acridine

HMB Héxaméthylbenzène

D'autre part, la sélectivité peut se manifester autrement. C'est le cas rapporté par Wong [18]. En effet, les trois stérols de polarités similaires cholestérol, stigmastérol et ergostérol peuvent être séparés par l'ajout d'éthanol qui forme un précipité complexe avec la cholestérol.

Il en ressort de cette étude que les fluides supercritiques, en particulier le CO₂ supercritique, présente les propriétés requises d'un bon solvant. Aussi, il nous est clair que leurs facultés solvatantes sont étroitement liées à leurs états physiques caractérisés par leurs masse volumique, leurs viscosité, leurs diffusivité et leurs polarité.

D'autre part, pour un mélange de plusieurs composés, une séparation sélective serait envisagée avec les fluides supercritiques vis à vis d'un composé en particulier. Mieux encore, la solubilité de ce dernier pourrait être considérablement améliorée par l'ajout de co-solvant ou entraîneurs.

Ainsi cette étude des propriétés physiques des fluides supercritiques est justifiée par le fait que la mise en oeuvre de l'extraction exige un choix des conditions opératoires judicieux afin d'optimiser la rentabilité économique du procédé. Ce choix impliquerait la connaissance des grandeurs physiques rhéologiques de la charge, l'extrait et le raffinat; données nécessaires et précieuses pour le dimensionnement d'une unité d'extraction quelconque à l'échelle industrielle.

CHAPITRE II

ETUDE THERMODYNAMIQUE

L'extraction, comme toute autre opération unitaire de séparation, nécessite la présence d'au moins deux phases de composition différente en équilibre.

L'équilibre et la composition de ces phases dépend de plusieurs variables telles que la température, la pression, la nature chimique et la concentration des substances dans le mélange.

De ce fait, le but de la thermodynamique des équilibres de phase est d'établir les relations mathématiques entre différentes propriétés, en particulier la température, la pression et la composition, pour prévoir les équilibres ou encore les décrire.

Ainsi, la thermodynamique des équilibres de phases est un sujet d'une importance fondamentale pour bon nombre de sciences, aussi bien physiques que biologiques.

Ces données d'équilibres peuvent être obtenues de deux manières :

1. Expérimentalement: en établissant les diagrammes d'équilibre. Cela s'avère plus coûteux d'une part et d'autre part, l'information obtenue est plutôt d'ordre qualitatif dû à la discontinuité des points d'équilibres expérimentés.
2. Par les modèles mathématiques : méthode plus rapide et plus économique. Cependant, l'information obtenue est moins fiable que l'expérimentale.

Aussi, la méthode la plus recommandée consiste à conjuguer l'expérience à la théorie, autrement dit, corréler les données expérimentales par les équations appropriées.

Afin d'envisager une extraction par les fluides supercritiques, la connaissance des équilibres de phases demeure d'une importance tout aussi capitale.

Dans le but de réaliser ces extractions, plusieurs systèmes de mélanges sont étudiés de par le monde. Nous citerons celui consistant à extraire l'éthanol des moûts de fermentation.

Au niveau de notre département, l'extraction par les fluides supercritiques pourrait s'avérer une opération complémentaire à certains travaux déjà réalisés jusqu'à présent, comme par exemple:

- L'extraction de l'essence térébenthine riche à 97 % en α -pinène.
- L'extraction du cinéol -1,8 de l'eucalyptus globulus.
- L'extraction du limonène des agrumes.

En effet, une amélioration de la pureté de ces huiles en ferait des huiles essentielles à très haute valeur ajoutée.

II.1 Diagramme de phases ayant un constituant à l'état supercritique [19]

Il est indéniable que la conception ou la mise en oeuvre d'un procédé de séparation exige la connaissance du diagramme de phases du système considéré.

Concernant l'extraction par les fluides supercritiques, ceci dépend de notre capacité et habileté à interpréter les informations expérimentales obtenues au laboratoire.

En raison de la complexité des diagrammes de phases des systèmes multicomposants au voisinage et au delà du point critique, nous nous limiterons à l'étude des systèmes binaires et ternaires. A nous de faire de la compréhension de ces cas limites, une base pour généraliser le principe du comportement des équilibres de phases lors d'une extraction par un solvant supercritique.

Evidemment, pour l'extraction avec les fluides supercritiques les régions les plus importantes du diagramme (P-T-x) sont les régions où deux ou plusieurs phases coexistent.

Par ailleurs, la projection bi-dimensionnelle pression-température (P-T) des diagrammes de phase simplifie considérablement leur représentation. Ainsi, deux surfaces représentant un équilibre entre deux phases tracées dans un diagramme (P-T-x) se simplifient en une ligne dans le diagramme P-T.

Toutefois, avant de présenter les différentes classes de diagrammes de phase, il convient de définir et expliciter certaines abréviations fréquemment utilisées dans ce contexte.

Définition de la LCST (Lower Critical Solution Temperature: Température critique inférieure de la solution)

- a. Température à laquelle deux liquides se "fusionnent" de façon critique pour former une phase liquide unique et ceci lorsque la température du système est abaissée.
- b. Température à laquelle a lieu la même transition qu'en (a) mais en présence d'une phase gazeuse non critique.

Définition de l'UCST (Upper Critical Solution Temperature : Température critique supérieure de la solution).

Température à laquelle deux liquides se "fusionnent" de façon critique pour formé une phase liquide unique et ceci lorsque la température du système est augmentée; l'UCST est inférieure la LCST.

Définition de l'UCEP (Upper Critical End Point : Point critique final supérieur)

- a. Pour les systèmes solide fluide supercritique, l'UCEP est le point d'intersection de la courbe critique du mélange avec la branche haute 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 les systèmes liquide-fluide supercritique, l'UCEP est le point d'intersection de l'UCST et de la courbe à trois phase (LLV) liquide-liquide-vapeur. A ce point, une phase liquide et la phase vapeur se "fusionnent" de manière critique pour former une phase liquide unique en présence d'une autre phase liquide non critique, ceci en augmentant la température.

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 basse - température et de la ligne (SLG) solide-liquide-gaz. En ce point, la phase gazeuse et la phase liquide se "fusionnent" de façon critique pour former une phase fluide unique, en présence d'une phase solide non critique.

A - Diagrammes de phases des mélanges binaires:

Scott et Van Konynenburg [19], montrèrent que les diagrammes de phases des mélanges binaires peuvent être réduits essentiellement à 5 types de diagrammes (figure 21).

- **Type I : (ex. : benzène - Toluène)**

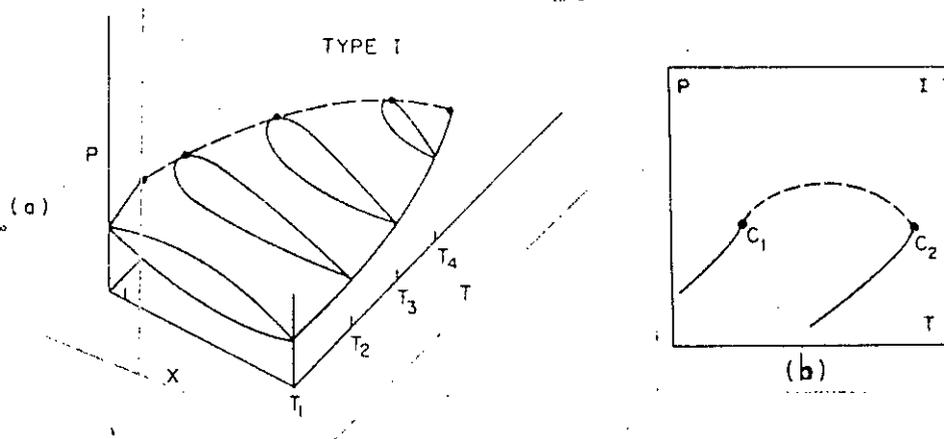


Fig. 20 : diagrammes de phases P-T-x (a) et P-T (b) pour un mélange binaire du type I.

Ces systèmes présentent une continuité des lieux des points critiques du mélange entre ceux composés purs comme le montre la figure 20.

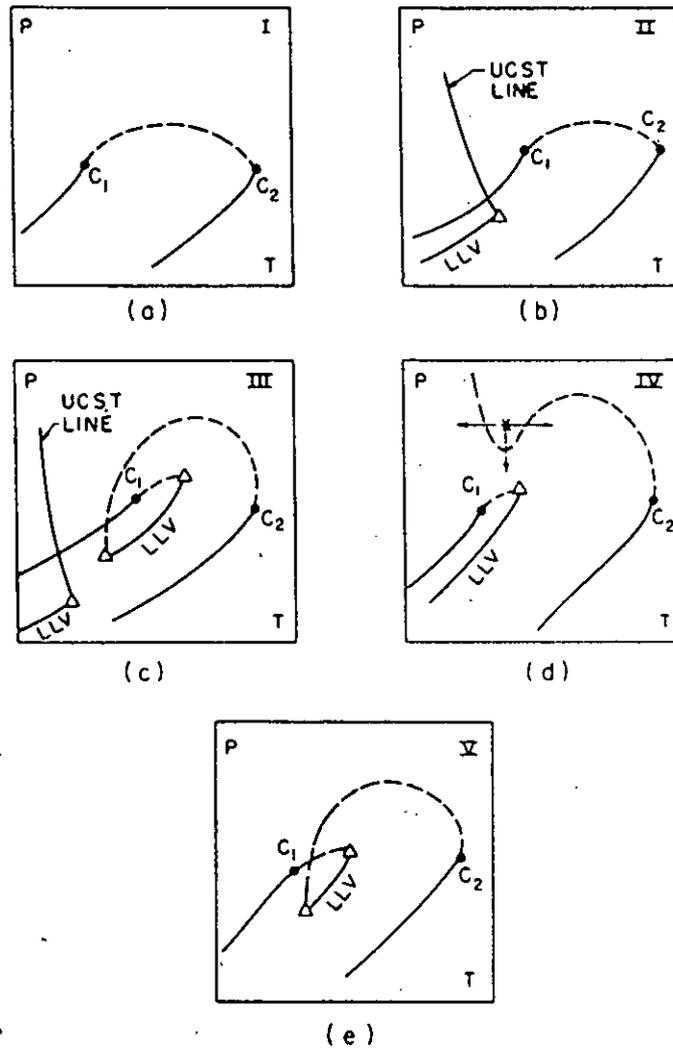


Fig. 21 : Les cinq classes ou types de diagrammes de phase possibles pour un mélange binaire.

Les points C_1 et C_2 représentent respectivement les points critiques des composés purs 1 et 2. La ligne en continu : la courbe triphasique, en discontinu : la courbe de mélange critique. Les points critiques finaux sont représentés par des triangles.

Les systèmes sont composés de molécules de même polarité et ont approximativement les mêmes dimensions. Le type I est probablement le plus familier aux ingénieurs en génie-chimique.

• **Type II (ex. : CO₂ - n-octane) :**

Comme le montre la figure 21.b, les diagrammes de phase du type II, présentent quelques similarités avec ceux du type I. Cependant, il existe dans ce cas une région où on trouve trois phases en équilibre liquide-liquide-vapeur. Cette ligne triphasique prend fin au point critique final supérieur (UCEP). Les mélanges binaires du type II ont été rencontrés pour des composés dont la polarité ou encore les dimensions de leurs molécules différent.

• **Type III (ex. : CO₂ - Nitrobenzène) :**

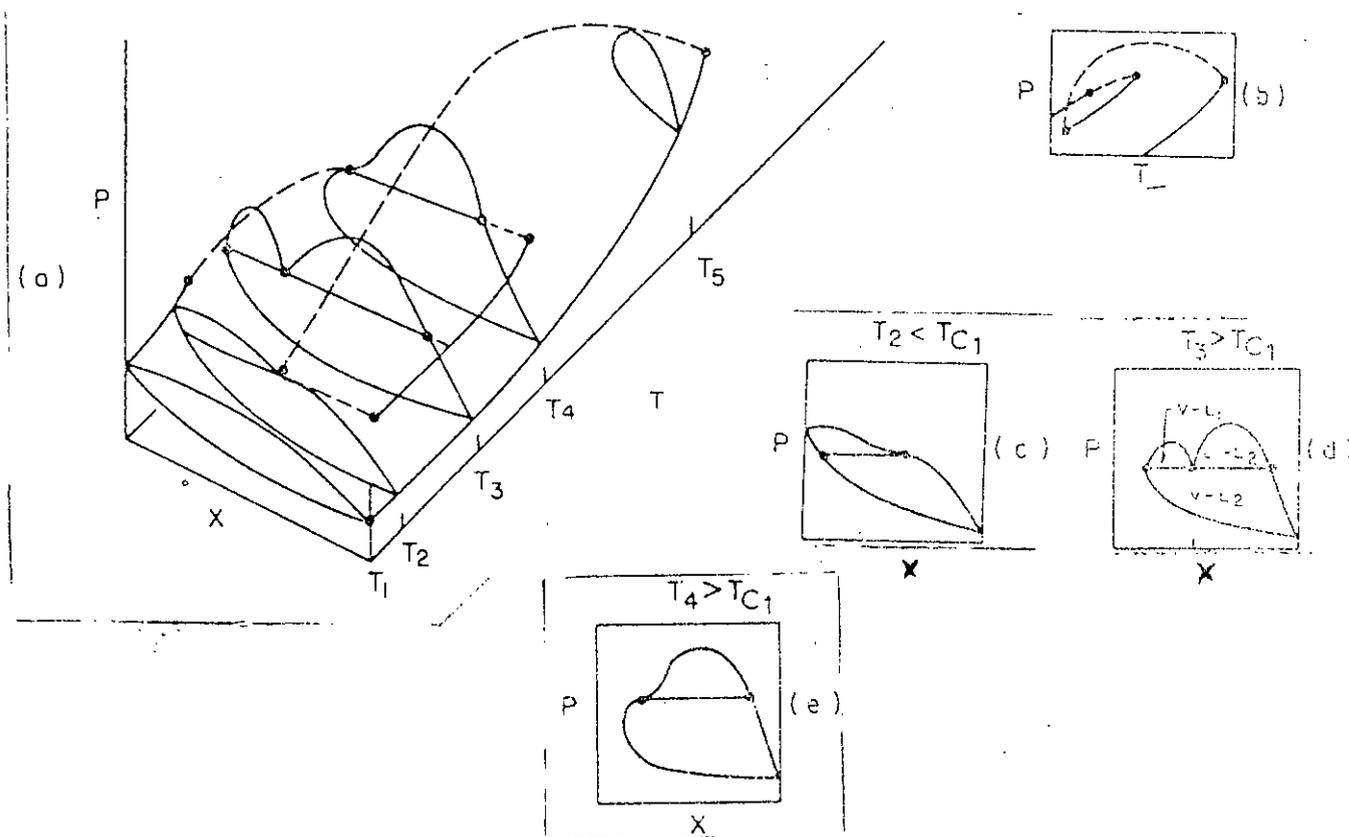


Fig. 22 : Diagramme P-T-x (a), P-T (b) et P-x (c, d, et e) pour un mélange binaire de type III la portion de basse température a été omise.

Généralement un comportement des phases selon le type III est observé, lorsque les propriétés critiques des composés constituant le mélange différent notablement.

Les mélanges binaires du type III se distinguent par l'existence d'une région d'équilibre liquide-liquide-vapeur (LLV) très voisine du point critique du composé le moins volatile (voir figure 22). La branche de la courbe du mélange critique débute du point critique du composé ayant la plus grande température critique pour intercepter la ligne LLV au point critique de la solution inférieur (LCST). L'autre branche de la courbe critique débute au point critique de l'autre composé pour intercepter la ligne LLV à l'UCEP. Aux températures inférieures à la LCST, une autre région d'équilibre à trois phases, LLV, apparaît similaire à celle du type II de la figure 21.c.

• Type IV (ex. : CO₂ - Squalane) :

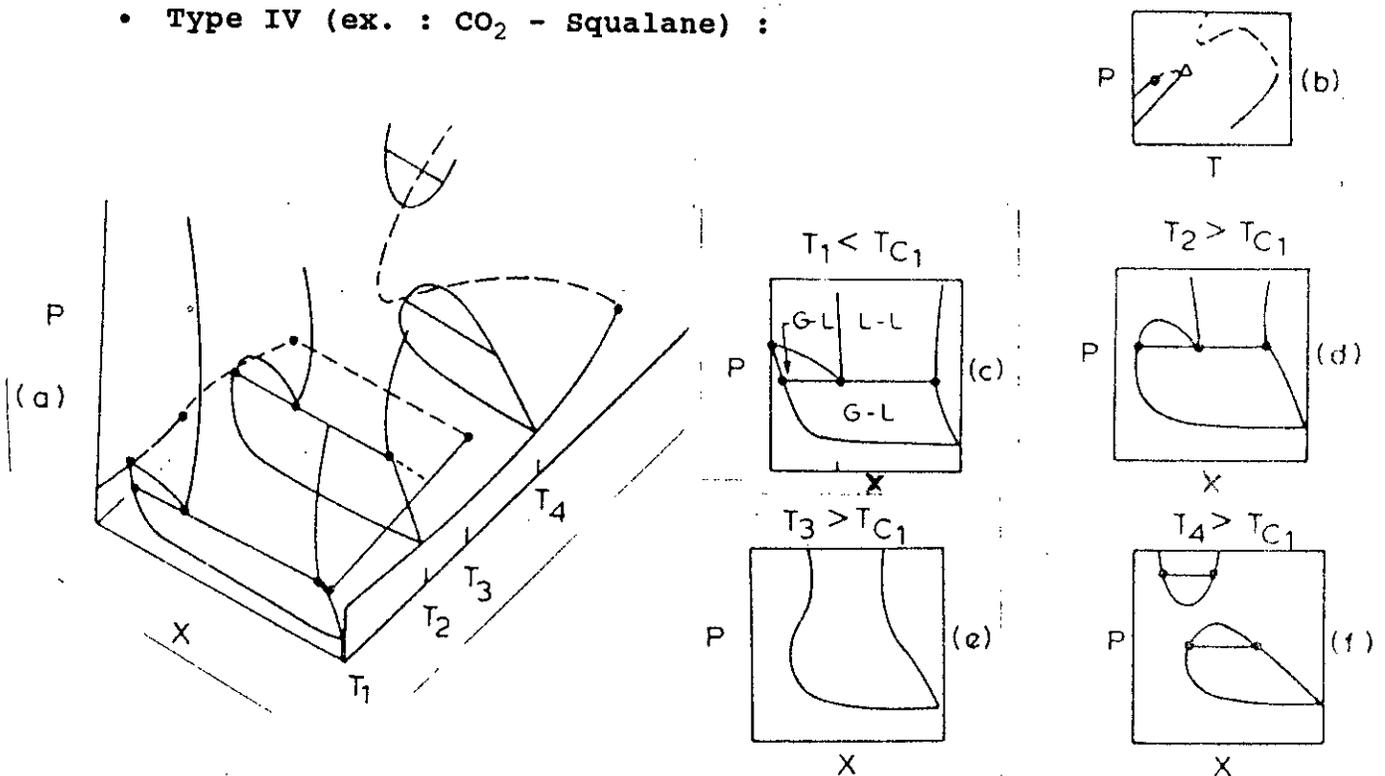


fig. 23 : Diagramme P-T-x (a), P-T (b) et P-x (c-d e et f) pour un mélange binaire de type IV.

Lorsque la différence de polarité des constituant (1) et (2) augmente considérablement, elle donne lieu à des diagrammes du type IV. La figure 23 montre qu'il existe une discontinuité du lieu des points critiques du mélange.

En effet, notons que dans ce cas aussi la courbe critique du mélange a deux branches. Cependant, la branche de la courbe qui débute au point critique du composé le moins volatile n'intercepte aucunement la région d'équilibre liquide-liquide-vapeur (LLV), comme c'est le cas avec le type III.

- **Type V (ex. : Ethane - éthanol).**

Le diagramme (P-T) de la figure 21.e du type V est similaire à celui du type III. Cependant, on notera l'absence de la courbe d'équilibre liquide-liquide-vapeur au dessous du LCEP où les liquides y sont miscibles en toutes proportions.

D'autre part, la courbe d'équilibres triphasiques souvent très courte permet de rapprocher le comportement de phase de celui du type I.

B - Diagrammes de phases solide - fluide supercritique

Deux types de binaires solide fluide supercritique ont été répertoriés.

- **Type I (ex. : méthane - CO₂)**

Caractérisé par la continuité de la ligne critique et de la ligne d'équilibre triphasique solide-liquide-vapeur (SLV).

Ce type de comportement est observé pour des mélanges dont les composés sont, chimiquement parlant, similaires, ayant des molécules de dimensions très voisines.

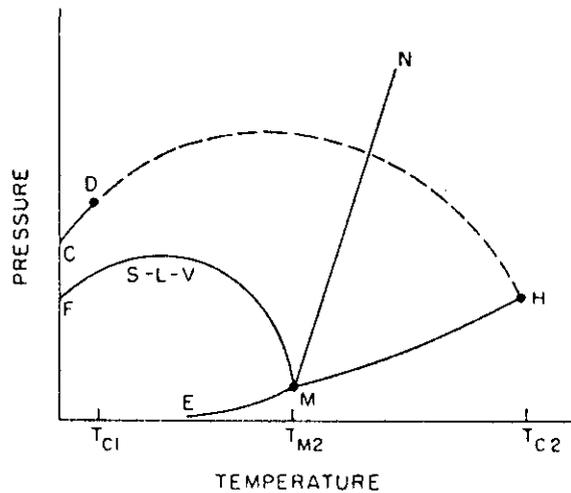


Fig. 24 : Diagramme PT du binaire solide -FSC à ligne critique continue.

Sur le diagramme de la figure 24, CD et MH sont les courbes de pression de vapeur des composés purs, léger (fluide supercritique) et lourd (solide), respectivement MN est la courbe de fusion du lourd et EM sa courbe de sublimation. La ligne continue à trois phase S-L-V présente une courbure en diminuant la température et s'arrête à une température inférieure à la température critique du composé léger (fluide supercritique). On remarque aussi, qu'en présence d'un fluide supercritique, le point de fusion du solide décroît avec l'augmentation de pression, c'est la dépression du point de fusion (voir sel dans eau pour abaisser la température de congélation). La dépression se manifeste par la ligne SLV, quand la pression augmente, la quantité de gaz dissous dans la phase liquide lourde augmente.

- Type II (ex. : éthylène - naphtalène)

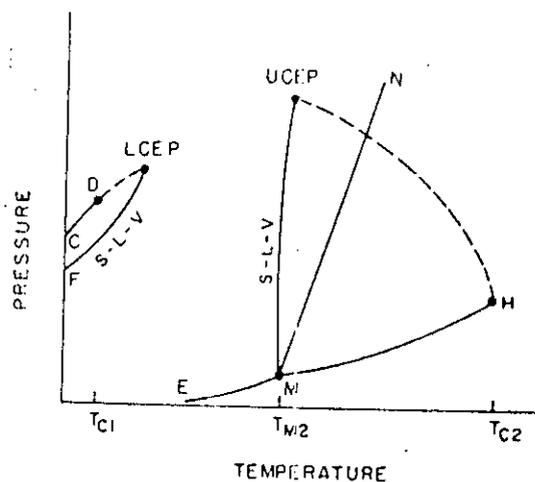


Fig. 25 : Diagramme PT d'un binaire solide FSC à ligne critique discontinue.

Ce type de binaire est rencontré lorsque le solide et le fluide supercritique diffèrent considérablement par les dimensions de leurs molécules, leur forme ou leur polarité.

Comme l'illustre la fig. 24, on remarque la discontinuité de la ligne critique et aussi celle de la ligne triphasique SLV qui intercepte la ligne critique en deux points UCEP et LCEP. Entre ces deux points, il y a l'existence d'un équilibre solide - gaz : c'est le domaine d'intérêt de l'extraction.

C. Diagrammes de phases pour les mélanges ternaires

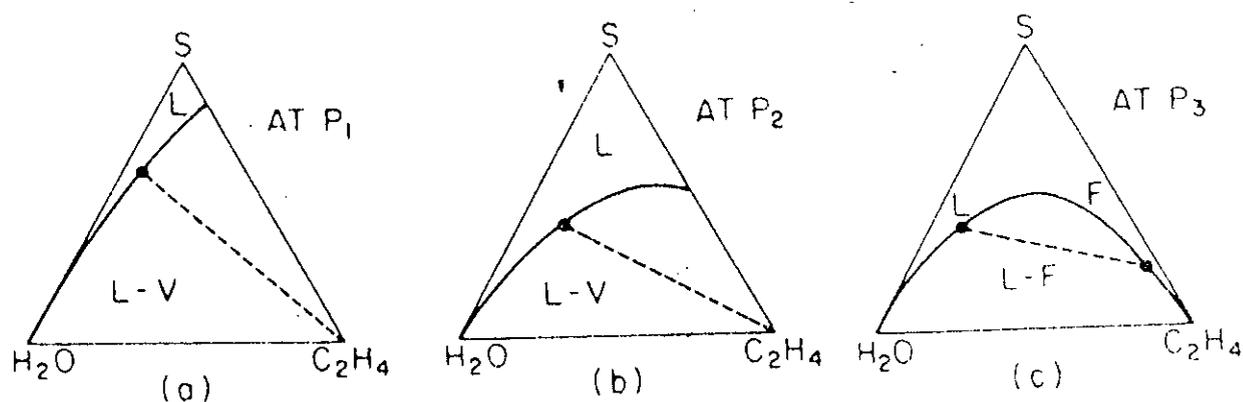
malheureusement, le nombre de diagrammes de phases ternaires rapportés par la littérature et dont l'un des composés est un fluide supercritique, est insuffisant relativement aux diagrammes de phases ternaires étudiés aux basses pressions.

Ils ont été classés en 3 types : cette classification est basée sur l'apparition de régions liquide - liquide (LLV) dans un mélange ternaire.

• Type I (ex. : Ethanol-eau-CO₂)

Le comportement des phases dans un système de type I est illustré dans la figure 26. Les trois diagrammes de cette figure représentent les mélanges à une température fixe légèrement supérieure à la température critique de l'éthylène.

La caractéristique fondamentale des diagrammes de phases ternaires de type I est l'absence de régions d'immiscibilité liquide-liquide-vapeur (LLV).



$$P_3 > P_2 > P_1$$

Fig. 26 : Diagrammes des phases des systèmes ternaires de type I

Pour le système de type I : eau-matière organique-éthylène (fig. 26), on constate que l'eau et l'éthylène demeurent complètement immiscible quelque soit la pression. Cependant, à mesure que cette dernière augmente, la solubilité de la matière organique dans l'éthylène s'affirme encore plus pour qu'ils deviennent enfin miscibles en toutes proportions.

- Type II (ex. : n-propanol - eau - éthylène)

A pression atmosphérique, le comportement des phases illustré dans la figure 27.a, est exactement similaire à celui décrit pour le type I. Cependant lorsqu'on augmente la pression à P_2 , légèrement en dessous de la pression critique de l'éthylène, une région de miscibilité des constituants du ternaire apparaît formant ainsi deux régions; une région (LL), liquide-liquide et une région liquide-liquide-vapeur (LLV). Notons que souvent, les lignes délimitant la région LL, sont parallèles à l'axe eau - matière organique et que dans ce cas la sélectivité prend des valeurs très supérieures à 1,0 ce qu'indique qu'une très bonne séparation du composé organique de l'eau peut être réalisée dans ces conditions. A l'intérieur de la région (LLV), la composition des trois phases en équilibre est invariante. Lorsque la pression augmente davantage (figure 27c); les régions LL et LLV s'étendent considérablement augmentant ainsi les valeurs de la sélectivité. Quand la pression devient encore plus grande, le comportement redevient identique à celui du type I à la même pression comme l'indique la figure 27.d.

De nombreux systèmes ont été étudiés de ce type et rapportés dans la littérature notamment par Paulaitis Kander et Di Andreth (1984).

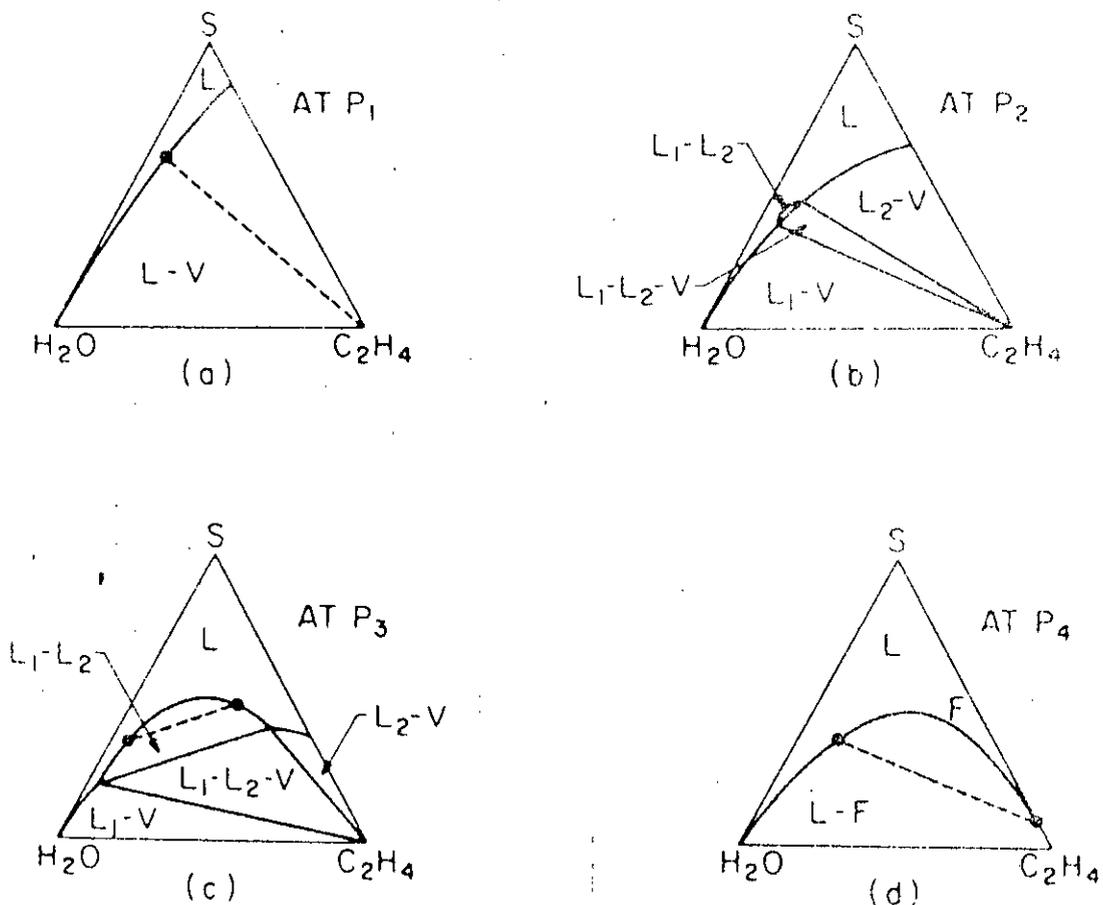


Fig. 27 : Diagramme de phases des systèmes ternaires de type II :

• Type III :

La caractéristique fondamentale du système du type III réside dans le fait que la région de miscibilité des 3 constituants rencontre l'axe du binaire eau-composé organique. A pression atmosphérique, le mélange binaire eau-composé organique montre déjà une région d'immiscibilité (LL) (voir figure 28.a) d'où une très large région LLV dans ce type de diagramme. Lorsque la pression augmente, la région LL eau-composé organique s'étend (voir figure 28.b) davantage; quand elle dépasse la pression critique du binaire éthylène-composé organique il n'y aura qu'une seule courbe de solubilité liquide-fluide. Cette courbe de solubilité coupe l'axe eau-composé organique en 2 lieux comme indiqué sur la figure 28c.

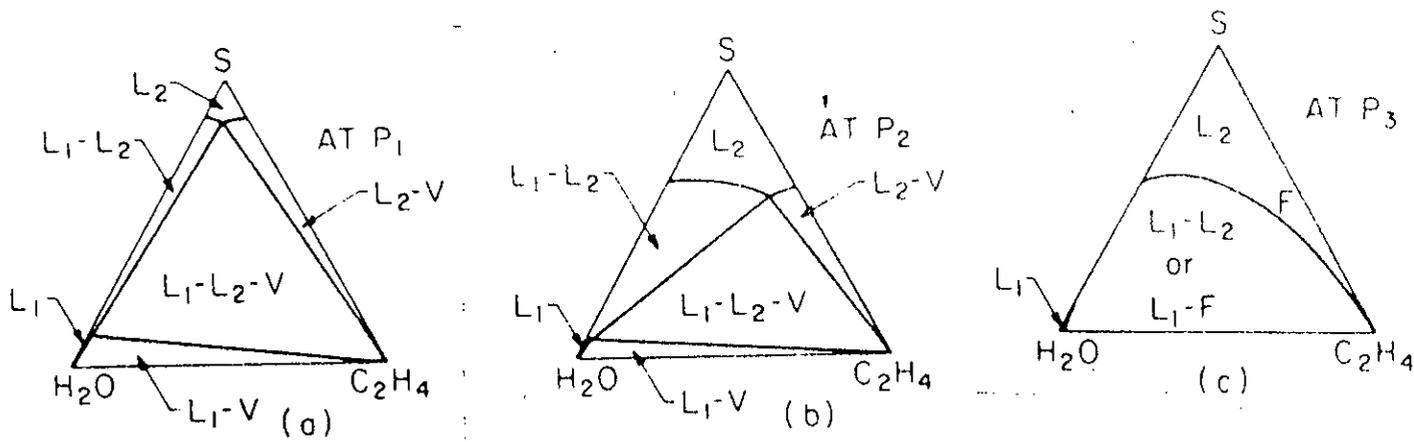


fig. 28 : Diagramme de phases d'un système ternaire du type III.

II.2 Modèles thermodynamiques pour la prévision des équilibres de phases.

Jusqu'à un passé récent, l'utilisation des programmes de simulation, dans le domaine de l'extraction par fluide supercritique, se heurtait au manque de modèles permettant de bien rendre compte du comportement thermodynamique des composés polaires et supercritiques dans toute la zone fluide.

En effet les modèles de NRTL (RENON et PRAUSNITZ, 1968 [20] et UNIQUAC (ABRAMS et PRAUSNITZ, 1975 [21]) et le modèle prédictif UNIFAC (FREDENSLUND et coll., 1977 [23]) ont un domaine d'application limité en pression (1 - 5 atm.).

Cependant, l'intérêt croissant porté à l'extraction par les fluides supercritiques a fait en sorte que de récents travaux, sur le développement de nouvelles équations d'état et sur l'introduction de nouvelles règles de mélange dans les équations d'état classiques, ont permis d'améliorer substantiellement la capacité des équations d'état à décrire les équilibres entre phases et ceci en présence d'un constituant à l'état supercritique.

Notons aussi, qu'en matière de modélisation des équilibres thermodynamiques, deux axes de recherche fondamentaux ont été entrepris. Le premier étudie la solubilité des solides dans la phase supercritique, le deuxième traite de l'équilibre liquide - fluide supercritique.

Equilibre solide - fluide supercritique

De nombreux travaux modélisant la solubilité des solides dans la phase supercritique ont été effectués. Nous citerons parmi eux, ceux de Mansoori et coll. [23], Bae et coll. [24] et Bertucco et coll. [25].

Ainsi à l'équilibre on a égalité des fugacités du soluté dans les deux phases :

$$f_2^S = f_2^F \quad (\text{II} - 1)$$

D'autre part :

$$f_2^S = P_2^{\text{sat}} \phi_2^{\text{sat}} \exp \int_{P_2^{\text{sat}}}^P \frac{v_2^s}{RT} dP \quad (\text{II} - 2)$$

et

$$f_2^F = \phi_2^F Y_2 P \quad (\text{II} - 3)$$

où :

- P_2^{sat} Pression de vapeur saturante du soluté
- ϕ_2^{sat} Coefficient de fugacité au point de saturation du soluté (approximativement égale à 1.0).
- v_2^s Volume molaire du solide (calculé à partir de la densité).
- P Pression du système.
- T Température du système.
- ϕ_2^F Coefficient de fugacité du soluté dans la phase supercritique.
- Y_2 La solubilité du solide dans le fluide.

En considérant que le volume molaire du solide n'est pas affecté par la pression on obtient :

$$Y_2 = \frac{P_2^{\text{sat}} \phi_2^{\text{sat}} \exp \left[\frac{v_2^s (P - P_2^{\text{sat}})}{RT} \right]}{\phi_2^F P} \quad (\text{II} - 4)$$

ϕ_2^F est calculé à partir de l'équation [26] :

$$\ln \phi_i^F = \frac{1}{RT} \left[\int_{V^F}^{\infty} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j \neq i}} - \frac{RT}{V} \right] dV - \ln \frac{PV^F}{n_i RT} \right] \quad (\text{II} - 5)$$

Equilibre liquide - fluide supercritique

De la même façon que précédemment, à l'équilibre il y a égalité des fugacités de chaque constituant dans les deux phases :

$$f_i^L = f_i^F$$

soit

$$(\text{II} - 6)$$

$$x_i \phi_i^L P = y_i^F \phi_i^F P$$

les coefficients de distribution ou de partage aurons donc pour expression :

$$K_i \equiv \frac{y_i}{x_i} = \frac{\phi_i^L}{\phi_i^F} \quad (\text{II} - 7)$$

ϕ_i^L et ϕ_i^F sont calculés à partir des équations :

$$\ln \phi_i^F = \frac{1}{RT} \int_{V^F}^{\infty} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j \neq i}} - \frac{RT}{V} \right] dV - \ln \frac{PV^F}{n_i RT} \quad (\text{II} - 8)$$

$$\ln \phi_i^L = \frac{1}{RT} \int_{V^L}^{\infty} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j \neq i}} - \frac{RT}{V} \right] dV - \ln \frac{PV^L}{n_i RT} \quad (\text{II} - 9)$$

L'utilisation des équations (II.5), (II.8) et (II.9) nécessite l'adoption d'une équation d'état adéquate. Malheureusement dans le domaine aux hautes pressions, peu d'entre elles se sont révélées satisfaisantes.

A - Les équations d'état

a - Equation d'état de Peng-Robinson (1976) [27].

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2 + 2bv - b^2} \quad (\text{II} - 10)$$

$$a = (0,457235 R^2 T_c^2 / P_c) \alpha(T_r) \quad (\text{II} - 11)$$

$$b = 0,077796 RT_c / P_c \quad (\text{II} - 12)$$

• - forme polynomiale :

En posant $A = a \cdot \alpha(T_r) \cdot P / R^2 \cdot T^2$ et $B = bP / RT$

on aura

$$Z^3 - (1-B)Z^2 + (A - 3B^2 - 2B)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (\text{II} - 13)$$

Ainsi le terme $\alpha(T)$ exprime une certaine dépendance vis à vis de la température. Mais de nombreux chercheurs se sont penchés sur la question et plusieurs corrélations existent :

1. Corrélation de Peng - Robinson [28]

$$\alpha(T_r) = [1 + K(1 - T_r^{0,5})]^2 \quad (\text{II} - 14)$$

avec

$$K = 0,37464 + 1,54226 \omega - 0,26992 \omega^2 \quad (\text{II} - 15)$$

où ω est le facteur acentrique et T_r la température réduite.

2. Corrélation de Mathias [29]

$$\alpha(T_r) = [1 + K(1 - T_r^{0,5}) - p(1 - T_r)(0,7 - T_r)]^2 \quad (\text{II} - 16)$$

où K dépend du facteur acentrique et p un nouveau paramètre.

3. Corrélation de Stryjek et Vera : PRSV 1 [30] et [31]

$$\alpha(T_r) = [1 + K(1 - T_r^{0,5})]^2 \quad (\text{II} - 17)$$

avec

$$K = K_0 + K_1 (1 + T_r^{0,5})(0,7 - T_r) \quad (\text{II} - 18)$$

où

$$K_0 = 0,378893 + 1,489715\omega - 0,1713848\omega^2 + 0,0196544\omega^3 \quad (\text{II} - 19)$$

K_1 est un paramètre propre au corps pur ajustable.

4. Corrélation de Stryjek et Véra : PRSV 2 [32]

$$\alpha(T_r) = [1 + K(1 - T_r^{0,5})]^2 \quad (\text{II} - 20)$$

avec

$$K = K_0 + [K_1 + K_2(K_3 - T_r)(1 - T_r^{0,5})](1 + T_r^{0,5})(0,7 - T_r) \quad (\text{II} - 21)$$

avec

$$K_0 = 0,378893 + 1,4897153\omega - 0,17131848\omega^2 + 0,0196544\omega^3 \quad (\text{II} - 23)$$

Où K_1 , K_2 et K_3 sont trois paramètres ajustables du corps pur. Si $K_2 = 0$, on retrouve la forme précédente c'est à dire la PRSV1.

5. Corrélation de Sandarusi et coll. [33]

$$\alpha(T_r) = 1 + (1 - T_r)\left(m + \frac{n}{T_r}\right) \quad (\text{II} - 24)$$

où m et n sont deux paramètres ajustables par l'intermédiaire des pressions de vapeur du composé pur.

6. Corrélation de Graboski et Daubert (1979) [34]:

Pour $T_r > 2,5$; ils proposèrent une forme exponentielle :

$$\alpha(T_r) = 1,202 \exp(-0,30228 \cdot T_r) \quad (\text{II} - 25)$$

7. Corrélation d'Eltwaty et Prausnitz [35]

$$\alpha(T_r) = [1 + K(1 - T_r^{0,5})]^2 \quad \text{si } T_r < 1 \quad (\text{II} - 26)$$

$$\alpha(T_r) = \exp[2K(1 - T_r^{0,5})] \quad \text{si } T_r > 1 \quad (\text{II} - 27)$$

avec

$$K = 0,48508 + 1,5517\omega - 0,15613\omega^2 \quad (\text{II} - 28)$$

b. Equation d'état de Soave-Redlich-Kwong (SRK) [36]

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b)} \quad (\text{II} - 29)$$

$$a = (0,42748 R^2 T_c^2 / P_c) \alpha(T_r) \quad (\text{II} - 30)$$

$$b = 0,08664 RT_c / P_c \quad (\text{II} - 31)$$

forme polynomiale :

$$\text{en posant : } A = a \alpha(T_r) P / R^2 T^2 \quad B = bP / RT$$

on aura

$$Z^3 - Z^2 + (A-B-B^2)Z - AB = 0 \quad (\text{II} - 32)$$

Notons toutefois que les mêmes corrélations établies pour $\alpha(T_r)$ avec l'équation de Peng-Robinson peuvent être adoptées pour la SRK. Cependant, la plus fréquente reste celle établie par Soave:

$$\alpha(T_r) = [1 + (0,480 + 1,574\omega - 0,176\omega^2)(1 - T_r^{0,5})]^2 \quad (\text{II} - 33)$$

c-Equation d'état de Patel - Teja (1981) [37] et [38]

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b)+c(V-b)} \quad (\text{II} - 34)$$

$$a = \Omega_a (R^2 T_c^2 / P_c) \alpha(T_r) \quad (\text{II} - 35)$$

$$b = \Omega_b RT_c / P_c \quad (\text{II} - 36)$$

$$c = \Omega_c RT_c / P_c \quad (\text{II} - 37)$$

$$\Omega_a = 3\zeta_c^2 + 3(1 - 2\zeta_c)\Omega_b + \Omega_b^2 + 1 - 3\zeta_c \quad (\text{II} - 38)$$

$$\Omega_b^3 + (2 - 3\zeta_c)\Omega_b^2 + 3\zeta_c\Omega_b - \zeta_c^3 = 0 \quad (\text{II} - 39)$$

$$\Omega_c = 1 - 3\zeta_c \quad (\text{II} - 40)$$

$$\alpha(T_r) = [1 + F(1 - T_r^{0,5})]^2 \quad (\text{II} - 41)$$

$$T_r = T/T_c$$

(II - 42)

Le paramètre a est donc fonction de la température, tandis que b et c sont constants. F et ζ_c dépendent uniquement de la substance pure considérée.

Takishima et coll. [39] comparèrent cette équation d'état à d'autres équations et estimèrent qu'elle donne des résultats plus satisfaisant concernant la modélisation de l'extraction de l'éthanol par le CO_2 supercritique d'une solution aqueuse.

Les valeurs de F et ζ_c pour ce système sont :

Composé	F	ζ_c
CO_2	0,7077	0,309
éthanol	1,2304	0,300
H_2O	0,6898	0,269

Par ailleurs, l'application d'une équation d'état pour rendre compte de l'équilibre thermodynamique d'un mélange, nécessite le calcul de ses différents coefficients ou paramètres.

A cet effet, diverses équations ont été élaborées, ayant plus ou moins des fondements en thermodynamique statistique.

Ces équations sont désignées par règles de mélange.

B- Les règles de mélange et les expressions du coefficient de fugacité

Le calcul du coefficient de fugacité d'un constituant donné dans une phase dépend à la fois de l'équation d'état et de la règle de mélange préconisées.

a. Equation d'état de Peng-Robinson

En adoptant les règles de mélange conventionnelles de Van Der Waals [32] :

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (\text{II} - 43)$$

et

$$a = \sum_{i,j} x_i x_j a_{ij} \quad (\text{II} - 44)$$

on aura à partir de l'équation (II.5) :

$$\ln \varphi_i = \frac{b_i}{b} (Z-1) - \ln(Z-B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \left(\frac{\bar{a}_i}{a} + 1 - \frac{b_i}{b} \right) \times \\ \times \ln \left(\frac{Z + (1+\sqrt{2})B}{Z + (1-\sqrt{2})B} \right) \quad (\text{II} - 45)$$

avec

$$\bar{a}_i = \left(\frac{\partial n a}{\partial n_i} \right)_{n_j, j \neq i} \quad (\text{II} - 46)$$

et

$$\frac{\bar{a}_i}{a} + 1 = \frac{2}{a} \left\{ \sum_k x_k a_{ik} + \sum_{j \neq i} x_i x_j \left[n \left(\frac{\partial a_{ij}}{\partial n_i} \right)_{j \neq i} \right] \right. \\ \left. + \sum_{j \neq i} \sum_{\substack{m > j \\ m \neq i}} x_j x_m \left[n \left(\frac{\partial a_{jm}}{\partial n_i} \right)_{\substack{j \neq i \\ m > j \\ m \neq i}} \right] \right\} \quad (\text{II} - 47)$$

1. Règle de mélange conventionnelle a un seul paramètre binaire :

$$a_{ij} = (a_{ii} \cdot a_{jj})^{0,5} (1 - k_{ij}) \quad (\text{II} - 48)$$

d'où

$$\frac{\bar{a}_i}{a} + 1 = \frac{2 \sum_k x_k a_{ik}}{a} \quad (\text{II} - 49)$$

$$\ln \varphi_i = \frac{b_i}{b} (z-1) - \ln(z-B) - \frac{A}{2\sqrt{z}B} \left(\frac{2 \sum_k x_k a_{ik}}{a} - \frac{b_i}{b} \right) \times \ln \left(\frac{z + (1+\sqrt{z})B}{z + (1-\sqrt{z})B} \right) \quad (\text{II} - 50)$$

2. Règle de mélange de Panagiotopoulos et Reid [40]

$$a_{ij} = (a_{ii} \cdot a_{ij})^{0,5} [1 - k_{ij} + (k_{ij} - k_{ji}) x_i] \quad (\text{II} - 51)$$

$$\frac{\bar{a}_i}{a} + 1 = \frac{1}{a} \left\{ \sum_k x_k (a_{ik} + a_{ki}) - \sum_i \sum_j x_i^2 x_j (k_{ij} - k_{ji}) (a_i a_j)^{0,5} + x_i \sum_k x_k (k_{ik} - k_{ki}) (a_i a_k)^{0,5} \right\} \quad (\text{II} - 52)$$

Rq : si $k_{ij} = k_{ji}$: on retrouve la règle de mélange conventionnelle.

3. Règle de mélange de Margules :

$$a_{ij} = (a_{ii} \cdot a_{ij})^{0,5} (1 - x_i k_{ij} - x_j k_{ji}) \quad (\text{II} - 53)$$

dans ce cas :

$$\bar{a}_i = 2 \sum_j x_j a_{ij} - a + 2 \sum_{j \neq i} x_i x_j (a_{ii} a_{jj})^{0,5} [x_i k_{ij} + x_j k_{ji} - k_{ij}] + 2 \sum_{j \neq i} \sum_{m > j} x_j x_m (a_{jj} a_{mm})^{0,5} (x_j k_{jm} + x_m k_{mj}) \quad (\text{II} - 54)$$

4. Règle de mélange de Van Laar :

$$a_{ij} = (a_{ii} a_{jj})^{0,5} \left(1 - \frac{k_{ij} k_{ji}}{x_i k_{ij} + x_j k_{ji}} \right) \quad (\text{II} - 55)$$

on aura :

$$\bar{a}_i = 2 \sum_j x_j a_{ii} - a - 2 \sum_{j \neq i} x_i x_j (a_{ii} a_{jj})^{0,5} \frac{(x_i k_{ij} + x_j k_{ji} - k_{ij}) k_{ij} k_{ji}}{(x_i k_{ij} + x_j k_{ji})^2} + 2 \sum_{j \neq i} \sum_{m > j} x_j x_m (a_{jj} a_{mm})^{0,5} \frac{k_{jm} k_{mj}}{x_j k_{jm} + x_m k_{mj}} \quad (\text{II} - 56)$$

e. Règle de mélange de Huron vidal (1979) [32]

En 1979, Huron et Vidal suggérèrent la règle de mélange suivante en terme de a pour l'équation cubique :

$$a = \left(\sum_i x_i b_i \right) \left(\sum_i x_i \frac{a_i}{b_i} - c g_a^E \right) \quad (\text{II} - 57)$$

où c est une constante numérique : $c = 2\sqrt{2} / [\ln [(2+\sqrt{2})/(2-\sqrt{2})]]$

et où g_a^E suivrait le profil de la NRTL (Renon et Prausnitz 1967). Aussi l'équation pourrait être retrouvée en posant :

$$a_{ij} = \frac{1}{2} \left(a_{ii} \frac{b_j}{b_i} + a_{jj} \frac{b_i}{b_j} \right) - \frac{c}{2} (x_i b_i + x_j b_j) \frac{g_{ij}^E}{x_i x_j} \quad (\text{II} - 58)$$

g_{ij}^E aura ainsi l'expression de Renon et Prausnitz :

$$\frac{g_{ij}^E}{x_i x_j} = \frac{\Delta g_{ij} G_{ij}}{x_i G_{ij} + x_j} + \frac{\Delta g_{ij} G_{ij}}{x_i + x_j G_{ji}} \quad (\text{II} - 59)$$

avec

$$G_{ij} = \exp \left[\frac{-0,3 \Delta g_{ij}}{RT} \right] \quad (\text{II} - 60)$$

Le coefficient de fugacité du composé i dans le mélange sera donné par l'équation (II.45) avec :

$$\bar{a}_i = (b_i a / b + b a_{ii} / b_i) - a - c b RT \ln Y_{i,\infty} \quad (\text{II} - 61)$$

$$\ln Y_{i,\infty} = x_j^2 \left[\Delta g_{ji} \left(\frac{G_{ji}}{x_i + x_j G_{ji}} \right)^2 + \Delta g_{ij} \frac{G_{ij}}{(x_i G_{ij} + x_j)^2} \right] \quad (\text{II} - 62)$$

b. Equation d'état de Soave-Redlich-Kwong

Il est important de noter que toutes les règles de mélange envisagées pour l'équation de Peng Robinson peuvent s'appliquer tout aussi bien à celle de Soave Redlich Kwong.

A titre d'exemple pour la règle de mélange conventionnelle:

$$a_{ij} = (a_{ii} a_{jj})^{0,5} (1 - k_{ij})$$

avec

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij}$$

$$b = \sum_i b_i$$

Le coefficient de fugacité sera calculé par [41] :

$$\ln \phi_i = \frac{b_i}{b} (Z-1) - \ln(Z-B) - \frac{A}{B} \left(\frac{\bar{a}_i}{a} + 1 - \frac{b_i}{b} \right) \ln \left(1 + \frac{B}{Z} \right) \quad (\text{II} - 63)$$

$$\text{soit avec : } \frac{\bar{a}_i}{a} + 1 = \frac{2 \sum_k x_k a_{ik}}{a}$$

c. Equation d'état de Patel-Teja [37] et [38]

Le calcul des coefficients de fugacité par cette équation d'état est relativement plus difficile. Cela est dû aux considérations d'ordre statistique thermodynamique dont elle tient compte.

En effet un paramètre ajustable η_{ji} est défini par

$$\eta_{ji} = \exp[-(\lambda_{ji} - \lambda_{ii})/RT] \quad (\text{II} - 64)$$

où λ_{ji} représente les interactions d'énergie entre les molécules j et i et qui est égal à λ_{ij} .

$$\lambda_{ij} = \lambda_{ji} \quad (\text{II} - 65)$$

D'autre part, ce modèle définit une fraction molaire locale de la molécule j autour de la molécule i par l'expression :

$$\kappa_{ji} = \kappa_j \gamma_{ji} / \left(\sum_k \kappa_k \gamma_{ki} \right) \quad (\text{II} - 66)$$

En utilisant les règles de mélange suivantes :

$$a_m = \sum_i \sum_j \kappa_i \kappa_j a_{ij} \quad (\text{II} - 67)$$

avec

$$a_{ij} = (1 - k_{ij}) (a_i a_j)^{0.5} \quad (\text{II} - 68)$$

$$b_m = \sum_i \kappa_i b_i \quad (\text{II} - 69)$$

$$c_m = \sum_i \kappa_i c_i \quad (\text{II} - 70)$$

Le coefficient de fugacité du composé i dans le mélange sera obtenu par l'équation :

$$\begin{aligned} RT \ln \phi_i &= RT \ln \left(\frac{v}{v - b_m} \right) + \frac{b_i RT}{v - b_m} - RT \ln(Z) \\ &- \left[\frac{1}{\delta} \frac{1}{h} \left(\frac{\partial n^i a_m}{\partial n_i} \right) - \frac{a_m}{\delta^2} \left\{ \left(\frac{\partial n d}{\partial n_i} \right) - \left(\frac{\partial n \beta}{\partial n_i} \right) \right\} \right] \ln \frac{v - \alpha}{v - \beta} \\ &- \frac{a_m}{\delta} \left\{ \frac{1}{v - \alpha} \left(\frac{\partial n d}{\partial n_i} \right) - \frac{1}{v - \beta} \left(\frac{\partial n \beta}{\partial n_i} \right) \right\} \end{aligned} \quad (\text{II} - 71)$$

où

$$Z = P v / RT \quad (\text{II} - 72)$$

$$\alpha = -(b_m + c_m - \delta) / 2 \quad (\text{II} - 73)$$

$$\beta = -(b_m + c_m + \delta) / 2 \quad (\text{II} - 74)$$

$$\delta = \left\{ (b_m + c_m)^2 + 4 b_m c_m \right\}^{1/2} \quad (\text{II} - 75)$$

$$\left(\frac{\partial n \alpha}{\partial n_i} \right) = -\frac{1}{2} \left\{ b_i + c_i - \left(\frac{\partial n \delta}{\partial n_i} \right) \right\} \quad (\text{II} - 76)$$

$$\left(\frac{\partial n \beta}{\partial n_i} \right) = -\frac{1}{2} \left\{ b_i + c_i + \left(\frac{\partial n \delta}{\partial n_i} \right) \right\} \quad (\text{II} - 77)$$

$$\left(\frac{\partial n \delta}{\partial n_i} \right) = -\frac{1}{2 \delta} \left\{ (b_m + c_m)(b_i + c_i) + 2 b_m c_i + 2 b_i c_m \right\} \quad (\text{II} - 78)$$

$$\frac{1}{n} \left(\frac{\partial n^2 a_m}{\partial n_i} \right) = a^i + \sum_j x_j \frac{\eta_{ij} a_{ij} + \left(\sum_k x_k \eta_{ki} - \eta_{ij} \right) a^j}{\sum_k x_k \eta_{kj}} \quad (\text{II} - 79)$$

$$a^i = \sum_k x_{ki} a_{ki} = \frac{\sum_k x_k \eta_{ki} a_{ki}}{\sum_k x_k \eta_{ki}} \quad (\text{II} - 80)$$

Il en ressort de cette étude thermodynamique que les diagrammes d'équilibres de phases en présence de fluides supercritiques sont fort complexes. D'autre part, les modèles thermodynamiques capables de rendre compte des équilibres de phases dans le domaine supercritique convenablement, sont très peu nombreux. Les modèles les plus utilisés sont les équations d'état de :

- Peng-Robinson
- Soave-Redlich Kwong
- Patel-Teja

Notons toutefois que l'équation d'état de Peng-Robinson est souvent la plus adoptée.

Cependant, il faut adopter une des nombreuses règles de mélanges que nous offre la littérature . Le choix n'est guère facile. Ce dernier, en outre, est bien des fois limité par l'inexistence des valeurs des paramètres d'interaction binaires, nécessaires à cet effet, dans les banques de données telles que DECHEMA ou la littérature en général.

Ces modèles mathématiques sont adoptées pour résoudre numériquement les calculs d'équilibre tels le calcul flash, de bulle ou de rosée.

Le calcul flash (équilibre à température et pression fixes) est le plus fréquent. Par contre, il est connu pour être le plus difficile à réaliser. Dans ce but, de nombreux algorithmes ont été préconisés jusqu'à ce jour, basés soit sur la méthode de résolution de Newton-Raphson ou celle des différences finies.

Malheureusement, aucun algorithme garantissant un aboutissement satisfaisant à 100 % n'est fourni par la littérature.

Ces problèmes algorithmiques font encore l'objet de recherches et investigations accrues.

Nous présentons, en annexe, la structure et les bases que pourrait avoir un programme simulant un procédé d'extraction par fluide supercritique.

Chapitre III

Etude technico- économique de l'extraction supercritique

Bien que les fluides supercritiques font preuve d'un pouvoir solvant affirmé, des réticences quant à leur application à l'échelle industrielle subsistent encore. Ces appréhensions sont dues au coût onéreux des installations de hautes pressions.

Par conséquent, une étude technico-économique s'impose afin d'examiner la possibilité de substituer une méthode de séparation conventionnelle par l'extraction supercritique.

Parmi les marchés accessibles à la technique d'extraction supercritique utilisant le CO_2 , celui des alcools (éthanol, isopropanol, butanol secondaire etc.) est l'un des plus prometteur.

En effet, après le 1er choc pétrolier de 1973 et suite au second choc de moindre envergure; un intérêt majeur est apparu pour l'usage de l'éthanol comme carburant de substitution, ceci afin de palier aux risques d'approvisionnement en pétrole, cette énergie si importante dans la vie économique actuelle.

Les mélanges eau-alcool, obtenus en fin de fermentation de sucres ou dans des réactions chimiques de synthèse à partir des matières premières fossiles, ont toujours posé des problèmes de coût énergétique quant à leur séparation surtout pour la production d'éthanol anhydre. L'énergie que nécessite cette opération représente une part non négligeable du coût de production des alcools et toute réduction significative de ce poste entrainerait un gain économique.

Pour obtenir ce résultat, on peut utiliser les techniques classiques de distillation en les complétant par la recompression de vapeur, méthodes qui se développent dans l'industrie depuis quelques années. Parmi les procédés potentiels de séparation, la séparation moléculaire par fluide supercritique apparaît, par principe, économe en énergie.

L'objectif visé dans ce travail est d'examiner les possibilités de séparation des mélanges eau-alcool et plus particulièrement du mélange eau-éthanol par le CO₂ supercritique. En effet, aujourd'hui, la capacité de production de l'éthanol dans le monde est importante, et sa consommation est en expansion, stimulée par le marché additif du carburant aux Etats-Unis ou le marché du carburant de substitution au Brésil.

L'étude technico-économique qui suit est basée sur les évaluations et estimations faites par Fogel et Arlie [42] en 1984. En outre, le procédé d'extraction supercritique sera comparé au procédé de distillation classique au niveau de l'énergie et du coût de production.

la démarche suivie au cours de cette étude est composée des étapes suivantes:

1. Etude du ternaire eau-éthanol-dioxyde de carbone.
2. Etude du marché des alcools.
3. Etude des différentes méthodes de séparation du mélange eau-éthanol.
4. Etude du procédé d'extraction supercritique.
5. Etude du coût du procédé d'extraction supercritique.
6. Comparaison économique de l'extraction supercritique avec la distillation.

III.1 Ternaire eau-éthanol-dioxyde de carbone

De nombreux chercheurs se sont intéressés aux diagrammes d'équilibres des systèmes eau-alcool-dioxyde de carbone.

Francis [43] fit une première approche pour le système eau - éthanol - CO₂ à 25 °C et 70 atm représentée sur la figure 29. Paulaitis et coll déterminèrent expérimentalement les diagrammes des équilibres de phases relatifs à l'éthanol [44, 45] et l'isopropanol [45, 46]. Leurs résultats sont représentés sur les figures 30, 31 et 32.

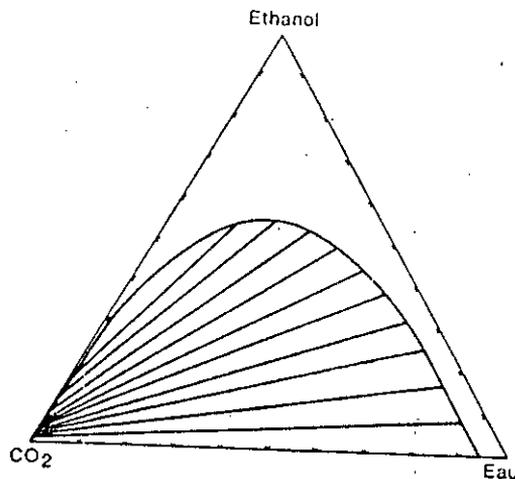


figure 29 : Diagramme ternaire eau-éthanol-CO₂ à 25 °C et 70 atm selon Francis [43].

Selon ces diagrammes, l'éthanol est miscibles en toutes proportions avec l'eau et le dioxyde de carbone. Par contre, la solubilité de ce dernier dans l'eau est d'environ 6 %.

De Filippi [47] a montré que la courbe de partage entre le CO₂ et l'eau est une droite avec un coefficient de partage, $m=0,10$ (exprimé comme le rapport des fractions massiques de l'éthanol riche en CO₂ et la phase aqueuse). Cette faible valeur de partage nécessite d'opérer avec des fortes valeurs du rapport solvant sur l'alimentation.

Mis à part le cas de l'éthanol, De Filippi a fourni le coefficient de partage pour le propanol et le butanol: celui-ci augmente très rapidement avec le nombre d'atomes de carbone de l'alcool. Les résultats sont les suivants :

	ETHANOL	Propanol	Butanol
m	0,10	0,29	0,74

avec m égal au coefficient de partage de l'alcool entre le dioxyde de carbone et l'eau, exprimé comme le rapport des fractions massiques.

Il semble donc, que l'extraction supercritique soit plus favorable économiquement pour le propanol et le butanol à concentration équivalente.

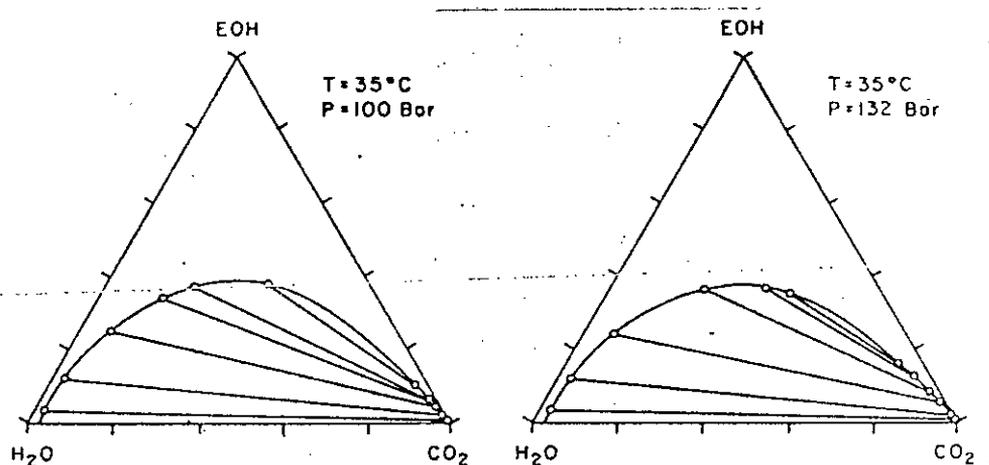


figure 30 : Diagramme d'équilibre de phases pour le mélange eau-éthanol-dioxyde de carbone selon Paulaitis [44].

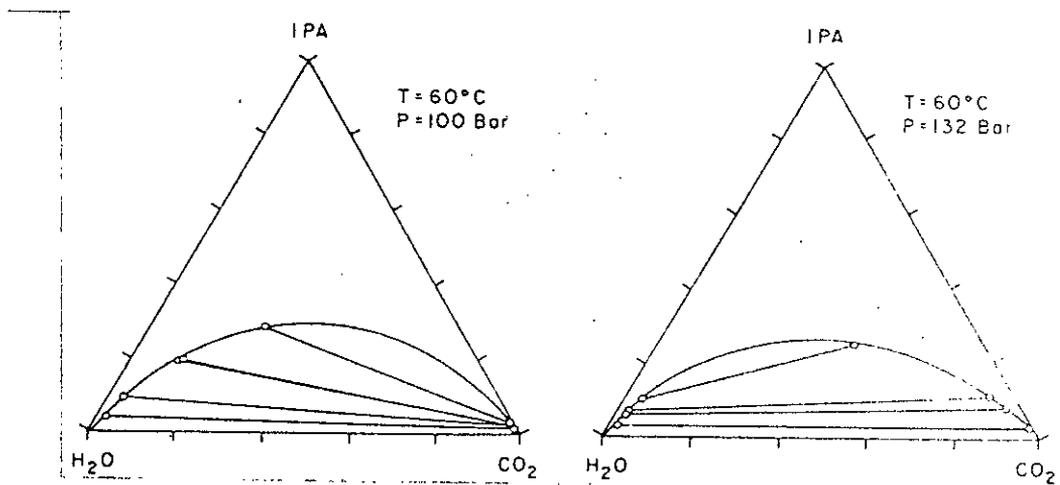


figure 31 : Diagramme d'équilibre de phase pour le mélange eau - isopropanol - dioxyde carbone selon Paulaitis [46].

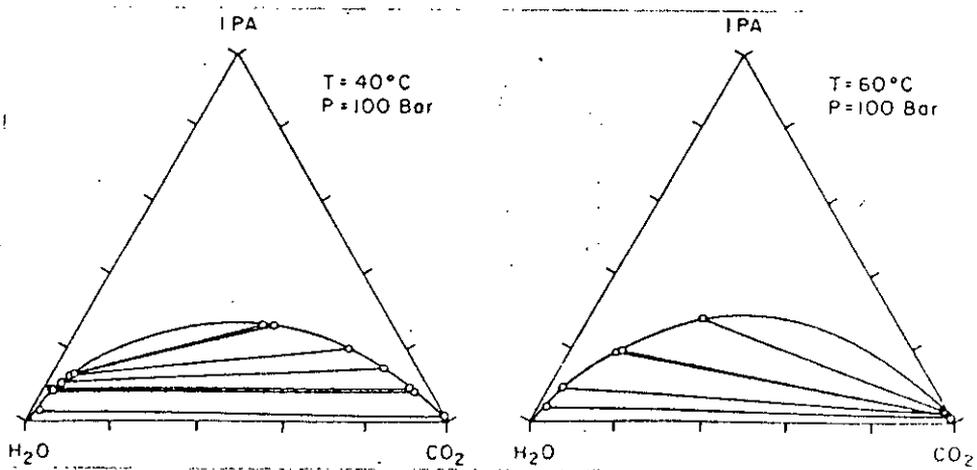


figure 32 : Diagramme d'équilibre de phase pour le mélange eau-isopropanol dioxyde carbone selon Paulaitis [46].

III.2 Etude du marché des alcools

L'étude du marché est primordiale dans toute évaluation technico-économique d'un procédé ou projet industriel. En effet, l'estimation de l'offre et la demande relatives au produit dont la fabrication est envisagée est capitale.

A . Marché de l'éthanol

Actuellement, la consommation d'éthanol dans le monde a un taux de croissance important, en particulier aux Etats-Unis avec l'introduction du gasohol (10 % éthanol - 90 % essence) et au Brésil avec l'utilisation de véhicules fonctionnant à l'alcool hydraté (1 million en septembre 1983).

L'éthanol de synthèse, obtenu principalement par hydratation de l'éthylène, tend à être remplacé par l'éthanol de fermentation.

Le marché de l'éthanol offre de très bonne perspectives au Brésil et aux Etats-Unis (grâce à des incitations fiscales). Par contre, en Europe et au Japon, il semble que la capacité de production, tant pour l'alcool de synthèse que pour l'alcool de fermentation, aura un taux de croissance très faible.

Production :

Le tableau IV illustre la production en éthanol, tant synthétique que de fermentation, aux Etats-Unis, en Europe de l'ouest, au Japon et au Brésil. On remarque à première vue les différences entre la croissance des productions d'éthanol dans ces pays dûes à la diversité des politiques industrielles entreprises.

Tableau IV : Capacité de production d'éthanol au Etats-Unis, Europe de l'Ouest, Japon et Brésil (en milliers de tonnes selon Fogel [42]).

Pays	Sources	1980	1981	1982	1986	1990
USA	Synthétique	850	670	670	670	670
	fermentation	420	977	1800	2863	3600
	TOTAL	1.270	1.647	2.470	3.533	4.270
Europe de l'ouest	Synthétique	357	366	366	-	366
	fermentation	912	900	900	-	900
	TOTAL	1.269	1.266	1.266	-	1.266
Japon	Synthétique	60	60	63	72	72
	fermentation	58	60	62	70	70
	TOTAL	118	120	125	142	142
Brésil	Synthétique	-	-	-	-	-
	fermentation	-	-	-	-	-
	TOTAL	2.700	-	3.500	-	8.000

- Ces chiffres ont été établis en 1984 et ne tiennent pas compte de l'éthanol des boissons (alcool de bouche).

Dans le passé, l'éthanol de synthèse aux Etats-Unis, dominait le marché et l'utilisation de l'éthanol de fermentation, pour les applications industrielles, était négligeable. Le début des années 80 a vu la capacité de production de l'éthanol de fermentation augmenter très rapidement. On prévoit que dans le futur, la majeure partie de l'éthanol produit sera issu de la fermentation. Cette évolution spectaculaire est principalement due à des détaxes sur les carburants contenant l'éthanol, décision prise et voté par le congrès en 1982.

En Europe de l'ouest, la part de l'alcool de fermentation représente 70 % de l'éthanol produit industriellement. On ne prévoit pas d'augmentation de la capacité de production, tant pour l'alcool de synthèse que pour l'alcool de fermentation. En effet, la situation de l'approvisionnement en alcool de

fermentation n'est pas facile à cerner les gouvernements imposant chacun leurs propres réglementation.

Au Japon, la production est contrôlé par le gouvernement. Celui-ci poursuit une politique de diversification des matières premières; de ce fait l'éthanol synthétique et de fermentation se partagent également le marché. Vraisemblablement, on n'assistera pas à une forte hausse de la capacité de production au Japon du fait de la non utilisation de l'éthanol comme carburant de substitution.

Au Brésil, la production d'éthanol provient de la fermentation à partir de sucre de canne. Après le lancement en 1975 du programme PROALCOOL le gouvernement brésilien s'est proposé de favoriser d'une manière très active l'augmentation de la capacité de production, au moyen de subventions et de bas taux d'intérêt. Le programme a pour but de réduire les importations de pétrole, en utilisant un mélange à 20 % d'éthanol au maximum dans le carburant.

Consommation

L'offre suit toujours la demande. De ce fait, la production et la consommation sont étroitement liées, particulièrement dans les pays industrialisés.

Tableau V : Demande en éthanol aux Etats-Unis (en milliers de tonnes). Selon Fogel [42].

Utilisation	1980	1981	1982	1986	1990
Solvant	317	326	300	360	360
Matière première	288	281	270	270	270
Gasohol	195	210	600	1.800	2.400
Autres	31	30	30	30	30
TOTAL	831	847	1.200	2.460	3.060

L'éthanol est utilisé comme solvant dans les six branches de l'industrie suivantes :

- Peinture, encres, mélanges spéciaux (29 %)
- Cosmétiques (29%)
- Détergents, désinfectant, parfum (20%).
- Procédés (13 %)
- Produits pharmaceutiques (5%)
- Autres (4%)

L'éthanol est entre autre utilisé comme matière première pour la synthèse de divers produits tels que l'éther de glycol, acétate d'éthyle, acrylate d'éthyle...

B. Marché des alcools supérieurs

a . Marché du butanol secondaire

Le butanol secondaire est obtenu à partir de n butène et sert d'intermédiaire à la synthèse de la méthyl éthyl cétone. Le tableau VI illustre la capacité de production en butanol secondaire du Etats-Unis, de l'Europe de l'Ouest et au Japon.

Tableau VI : Capacité de production du butanol secondaire (en milliers de tonnes) aux Etats-Unis, En Europe de l'Ouest et au Japon. Selon Fogel [42].

	1983	1990
Etats-Unis	370	420
Europe de l'Ouest	361	415
Japon	115	133

b . Marché de l'isopropanol

Comme le montre le tableau VII, en 1983, on prévoyait déjà une progression de la capacité de production d'environ 20% pour l'année 1990, ceci pour les Etats-Unis, l'Europe de l'ouest et le Japon réunis.

Tableau VII : Capacité de production de l'isopropanol (en milliers de tonnes) pour les Etats-Unis, En Europe de l'Ouest et au Japon. Selon Fogel [42].

	1983	1990
Etats-Unis	1.270	1.500
Europe de l'Ouest	825	1.000
Japon	122	140

III.3 Séparation du mélange Eau-Ethanol

La fermentation alcoolique conduit à des moûts de fermentation dans lesquels la concentration en éthanol est souvent de l'ordre de 6 à 8 % en poids. Sur le plan industriel, la seule méthode utilisée actuellement est la distillation (conventionnelle avec ou sans récompression de vapeur), ce qui entraîne une plus ou moins grande dépense énergétique.

La figure 33, rassemble toutes les méthodes de séparation eau - éthanol ainsi que les dépenses énergétiques qui s'en suivent. On a coutume de classer les méthodes de séparation eau - éthanol en deux catégories suivant la concentration en alcool du mélange traité :

- Méthodes s'appliquant à un mout d'environ 8 % en poids d'éthanol
- Méthodes s'appliquant à un mélange 95 % en poids d'éthanol (azéotrope).

En effet, à pression atmosphérique, il existe un azéotrope à 95,6 % en poids d'éthanol.

Concernant les méthodes de séparation évoquées par la figure 33, on peut faire les remarques suivantes :

1. Si la distillation par recompression de vapeur et de distillation sous vide à multiples effets, utilisées pour produire l'éthanol à 95 % en poids, sont énergiquement plus économiques que la distillation conventionnelle. Elles nécessitent cependant un investissement bien supérieur (de 25 % environ).
2. Le solvant idéal pour l'extraction n'a pas encore été trouvé.

3. La déshydratation consiste à utiliser le CaO. L'usage de grains de maïs ou de blé pourrait être envisagé afin de retenir l'eau.

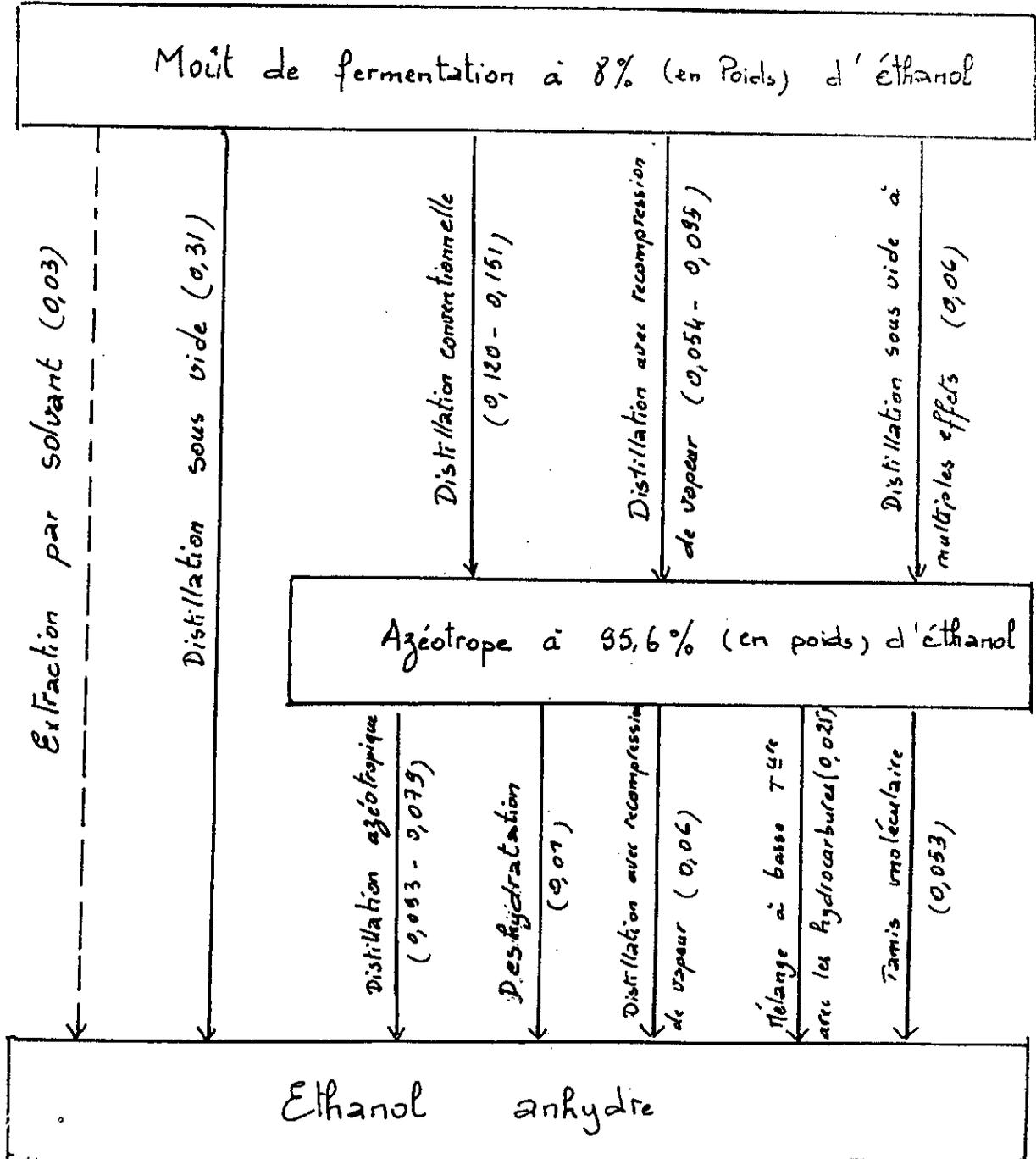


figure 33 : Les méthodes de séparation du mélange eau-alcool et leurs dépenses énergétiques en tep/tonne d'alcool.

III. 4 Principe du procédé d'extraction supercritique

Le schéma de la séparation adopté est inspiré d'un brevet déposé par De Filippi [48] et illustré dans la figure 34. Ce procédé a pour but d'obtenir de l'éthanol à environ 97 % en poids à partir d'une solution alcoolique issue d'une fermentation de 8,2 % en poids. En fait, dans le procédé que nous étudierons, le CO₂ est utilisé à l'état liquide proche du point critique soit à 65 atm. et 28 °C.

Dorénavant, nous parlerons d'extraction supercritique, tout en sachant que les conditions opératoires sont légèrement en dessous du point critique.

De Filippi préconise une récupération du CO₂ par distillation et stripping. Le taux de récupération dans ce modèle est évalué à 44 %. Si ce pourcentage pouvait être accru, le coût de la compression serait réduit. Aussi le coefficient de partage de l'éthanol entre le solvant et l'eau étant estimé à 0,4, il est nécessaire de travailler avec un fort débit de CO₂. Ceci n'est pas favorable à l'économie du procédé car la taille des compresseurs augmente avec les valeurs des débits utilisés.

Remarques :

- Lors de la fermentation, il se forme environ 1 tonne de CO₂ par tonne d'alcool, ce qui est suffisant pour servir d'appoint.
- D'après De Filippi [48], la pression intermédiaire de 10 atm. est l'optimale.
- Nous supposons l'alimentation de la colonne d'extraction pressurisée.

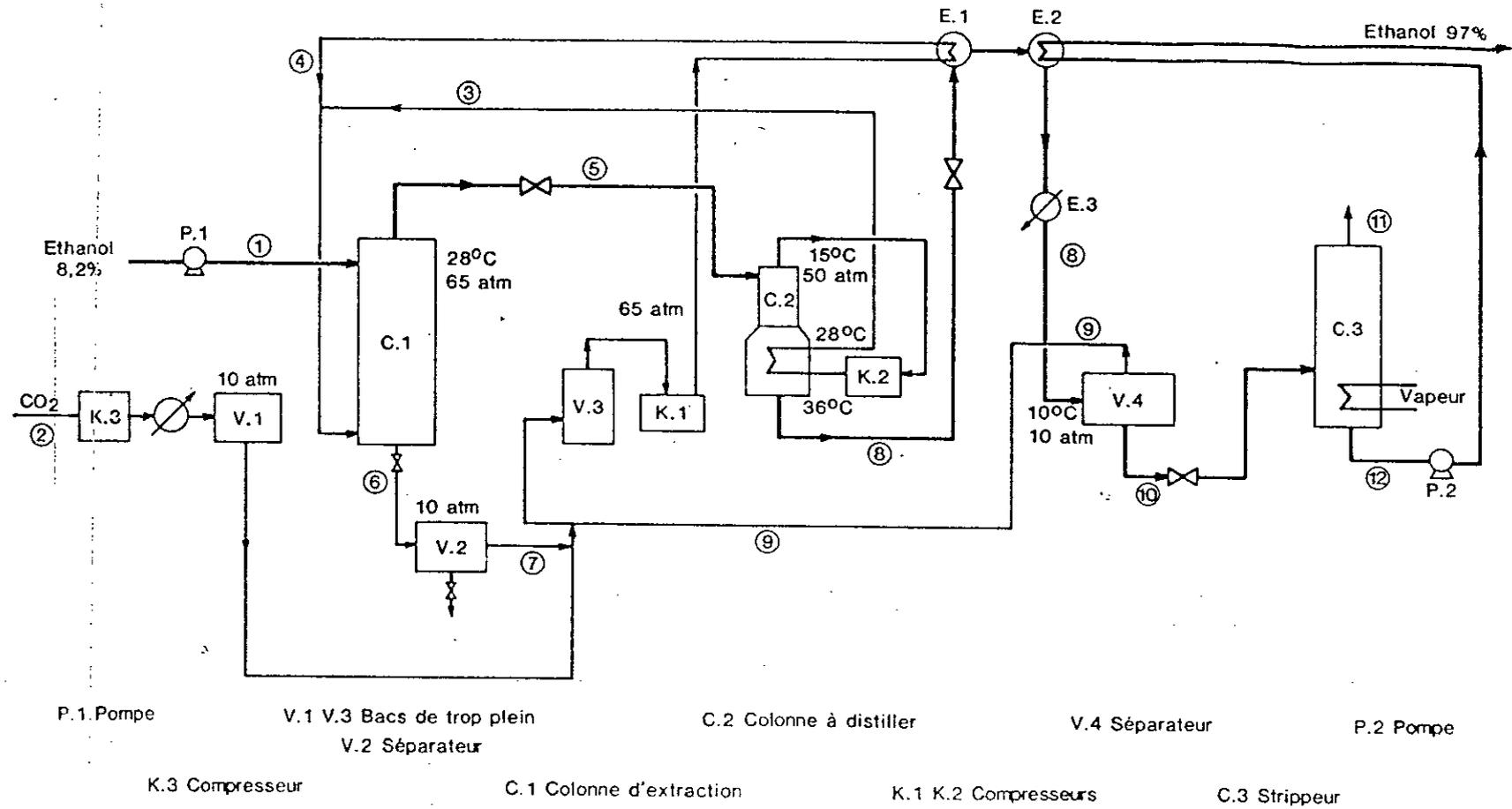


figure 34 : Schéma de l'extraction supercritique de l'éthanol selon De
 Filippi [48].

Le tableau VIII donne les débits de matières, pour une production d'éthanol de 135.000 tonnes par an à différents points de l'unité, indiquées sur la figure 34.

Tableau VIII : Production d'éthanol par extraction supercritique (135.000 t/an). débits de matières en Kg/h selon Fogel [42].

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
Dioxyde de carbone . . .		8 945	231 882	311 389	531 804	11 467
Eau	191 675	—	—	9	553	191 131
Ethanol	17 148	—	5	427	17 539	41
Total	208 823	8 945	231 887	311 825	549 896	202 639
	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)
Dioxyde de carbone . . .	7 645	299 922	294 799	5 123	5 123	—
Eau	—	553	9	544	—	544
Ethanol	—	17 534	427	17 107	2	27 105
Total	7 645	318 009	295 235	22 774	5 125	17 649

Le tableau IX indique les caractéristiques techniques des colonnes.

Tableau IX : Dimensions et nombre de plateaux des colonnes. Selon De Filippi [48] et Fogel [42].

Colonnes	Hauteurs (m)	Diamètres (m)	Nombre de plateaux
C - 1 Extraction	29,3	5,2	90 plateaux perforés
C - 2 Distillation	7,6	3,4	7 plateaux perforés
C - 3 Stripping	8,5	1,5	14 plateaux perforés

III.5 Etude du cout du procédé d'extraction supercritique

A - Evaluation de l'investissement en limites des unités

Cette évaluation a été faite par Fogel et Arlie [42] pour une capacité de production de 135.000 t/an d'éthanol. Les postes les plus coûteux sont les colonnes et les compresseurs qui représentent respectivement 45,5 % et 52 % de l'investissement estimé à 142,4 MFF.

Le détail du calcul de l'investissement est présenté sur le tableau X.

Tableau X : Investissement en limites des unités de fabrication. (En milliers de Francs, base Novembre 1983) selon Fogel [42]. Facteur de marché : 0,9 (8.000 h/an). Capacité de production : 135.000 t/an.

Type de matériel	Coût non monté	Facteur de montage	Coût monté	%
Colonnes	17.280	3,75	64.800	45,5
Compresseurs	21.200	(1)	53.400	37,5
Turbines à gaz	-	-	20.600	14,4
Echangeurs	520	2,41	2.000	1,4
Réceptacles sous pression	460	2,72	1.250	0,9
Pompe	160	2,41	400	0,3
TOTAL			142.430	100

(1) Le facteur de montage dépend du type de compresseurs, il vaut 2,41 pour les compresseurs centrifuges et 2,95 pour les compresseurs alternatifs.

B. Calcul du prix de revient

Le calcul du capital amortissable est détaillé dans le tableau XI. Ceci a été fait d'après Chauvel et coll. [49].

Le tableau XII présente le calcul du prix de revient qui comprend les trois rubriques suivantes:

- Les charges variables (matière première, utilités);
- La main d'oeuvre;
- Les charges fixes (amortissement, charges financières, entretien, taxes et assurances, frais généraux).

Tableau XI : Calcul du capital amortissable (base novembre 1983). Capacité de production : 135.000 t/an. Facteur de marche : 0,9 (8.000h/an). Selon Fogel [42] et Chauvel [49].

Charges d'investissement	Observations	
	Valeurs approchées	Valeur en MF
• Investissement en limites des unités	I_1	142,4
• Off sites	$I_2=2\%$ de I_1	2,8
• Investissements des unités	I_1+I_2	145,2
• Ingénierie	$I_3=0,12I_1$	16,2
• Royalties	$I_4=0,07I_1$	10,0
• Livre de procédé	$I_5=10^6F$	1,0
• Capital fixe	$CFIX=I_1+I_2+I_3+I_4+I_5$	172,4
• Intérêts intercalaires	$I_7=0,07CFIX$	12
• Frais de démarrage	$I_8=1$ mois de frais opératoire	3,6
• Capital amortissable	$CFIX +I_7+I_8$	188

Tableau XII : Calcul du prix de revient en FF/t d'éthanol pour l'extraction supercritique (base novembre 1983).
 Capacité : 135.000 t/an d'éthanol 97 % poids. Facteur de marche : 0,9 (8.000/h/an) selon Fogel [42].

Postes	Valeurs approchées, consommation unitaire	Valeur en FF/t d'éthanol
Charges variables		
• Coût matière première	• L'accès au CO ₂ de fermentation est supposé gratuit	0
• Vapeur	• La dépense est négligée	0
• Electricité	87 KWh/t à 0,2 F/KWh	17,4
• Gaz naturel	2520 th/t à 0,12 F/th	302,4
• Eau de refroidissement	13 M3/t à 0,12 F/m3,	1,5
TOTAL CHARGES VARIABLES		321,3
Main d'oeuvre		
• 1,5 opérateur	820.000F/an/poste	9
Frais opératoire	Charges variables + main d'oeuvre	330,3
Charges fixes		
• Amortissement	linéaire sur 10 ans	139
Charge financières		
• Sur le capital amortissable	7%	97
• Sur le fond de roulement	9 %	4,8
Entretien		
• Sur les unités de production	4 % de I ₁	42
• Sur les installations générales	4 % de I ₂	0,8
Taxes et assurances	2 % (I ₁ + I ₂)	21,5
Frais généraux de siège	1 % (I ₁ + I ₂)	10,7
Total charges fixes		315,8
Prix de revient		~ 650

celle-ci vaut alors $0,252 (1-x)/0,56$ en tep/t d'alcool.

4. La consommation d'énergie du compresseur K-3 est indépendante du taux de récupération du CO₂ et vaut 0,0059 tep/t d'éthanol.

Ainsi, on peut exprimer la dépense énergétique (notée D et exprimée en tep/tonne d'alcool) en fonction de x par l'équation qui suit, dont le profil est illustré par la figure 35.

$$D = \frac{0,252}{0,56} (1 - x) + 0,028x + 0,0059 \quad (\text{III} - 1)$$

D : [tep / tonne d'alcool]

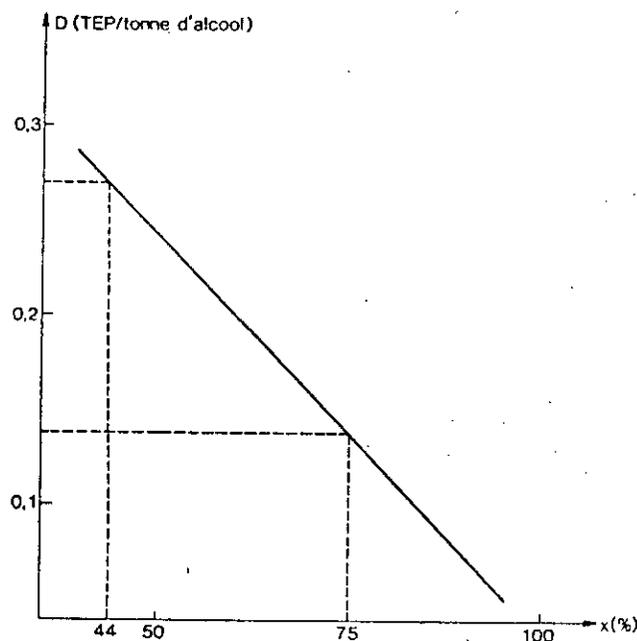


Figure 35 : Dépense énergétique pour l'extraction supercritique en fonction du % de récupération du CO₂ à 50 atm. selon Fogel [42].

D'autre part, Fogel et Arlie supposent que le capital amortissable pourrait être divisé par 2, réduisant ainsi les charges fixes de moitié par rapport au cas de base.

Cette hypothèse est tolérée si on considère les outils de la recherche opérationnelle d'un côté et les capacités financières (autofinancement) dont l'entreprise pourrait en disposer de l'autre.

De ce fait, le prix de revient de l'éthanol s'élèverait à 328 FF /tonne, comme l'indique le tableau XIII.

Tableau XIII : Extraction supercritique (cas optimisé). Calcul du prix de revient. Selon Fogel et Arlie [42].

Postes	Valeurs approchées, consommation unitaire	Valeur en FF/t d'éthanol
Charges variables		
• matière première		
• Vapeur		
• Electricité	121 KWh/t à 0,2 F/KWh	24,2
• Gaz naturel	1125 th à 0,12 F/th	135
• Eau de refroidissement	13 M ³ /t à 0,12 F/m ³ ,	1,5
TOTAL CHARGES VARIABLES		160,7
Main d'oeuvre		
• 1,5 opérateurs postés	820.000F/an/poste	9
Charges fixes		158
Frais opératoires		169,7
Prix de revient		~ 328

III.6 Comparaison de l'extraction supercritique avec le procédé classique de distillation

Elle est effectuée sur les plans énergétiques et économique pour les deux procédés suivants:

- Extraction utilisant le CO₂ supercritique.
- Distillation avec recompression de vapeur.

A - Sur le plan énergétique

"Pour une unité de distillation avec compression de vapeur qui produit 135.000 t/an d'éthanol anhydre, la consommation énergétique vaut 0,155 tep/t d'alcool. En supposant le procédé de base optimisé, c'est à dire pour x passant de 44 % à 75 %, l'extraction devient plus favorable que la distillation comme l'indique le tableau XIV.

Tableau XIV : Comparaison du point de vue énergétique entre l'extraction supercritique et la distillation avec recompression de vapeur. Selon Fogel et Arlie [42].
capacité de production : 135.000 t/an.

Procédé	Extraction supercritique		Distillation avec recompression de vapeur
	Cas de base	Cas optimisé	
Pureté de l'éthanol % Poids	97		99,5
Consommation énergétique en tep/t d'alcool	0,270	0,139	0,155

B- Sur le plan économique

Le capital amortissable de l'unité de distillation avec recompression de vapeur a été évalué à 85 MFF. Le surcout dû à la recompression de vapeur par rapport à la distillation conventionnelle est d'environ 25 %. Les investissements en limites des unités de fabrication valent 55 MF (44 MFF pour une unité sans recompression de vapeur), ceci pour une unité de 135.000 t/an d'éthanol anhydre. Le calcul du prix de revient pour la distillation avec recompression de vapeur est présenté sur le tableau XV.

Dans le cas où le procédé d'extraction supercritique est optimisé, le prix de revient de l'éthanol est légèrement inférieur à celui de l'éthanol issu de la distillation classique : 328 F/t contre 338 F/t.

Ce résultat obtenu par une amélioration importante du procédé, serait remis en question si l'on désirait de l'éthanol anhydre (99°5), l'éthanol obtenu avec le CO₂ supercritique qui titre 97° devant subir une rectification supplémentaire.

Tableau XV : Production d'éthanol anhydre avec recompression de vapeur. Calcul du prix de revient (Fogel [42]). Capacité de production 135.000 t/an. Facteur de marche : 0,9 (8.000 h/an).

Postes	Valeurs approchées, consommation unitaire	Valeur en FF/t d'éthanol
Charges variables		
• Coût matière première		
• Benzène	0,1 Kg/t à 3.400F/t	0,3
• Vapeur	0,6 t/t à 110 F/t	66
• Electricité	500 KWh/t à 0,2 F/KWh	100
• Eau de refroidissement	27 M ³ /t à 0,12 F/m ³ ,	3,2
TOTAL CHARGES VARIABLES		169,5
Main d'oeuvre		
• 4 opérateurs postés	820.000F/an/poste	24,3
Frais opératoires		193,8
Charges fixes		144,2
Prix de revient		~ 338

Conclusion :

L'éthanol de fermentation représenté parmi le marché des alcools, celui qui est en plus forte expansion dans le monde. Cette expansion est dûe principalement au marché additif au carburant (Etats-unis) et carburant de substitution (Brésil). La capacité de production mondiale était déjà censée doubler de 1983 (prés de 7 Mt en cette année) à 1990.

L'application d'un procédé d'extraction supercritique utilisant le CO₂ comme agent de séparation du mélange eau - alcool montre que dans les hypothèses et cas les plus favorables, le prix de revient de l'éthanol est au mieux équivalent à celui obtenu par séparation à l'aide des méthodes classiques de distillation avec recompression de vapeur.

L'extraction supercritique conduit cependant à de l'éthanol à 97 % en poids, contre 99, % pour la distillation, ce qui représente un inconvénient si l'on désire de l'éthanol anhydre.

En fait, la technique de séparation supercritique se heurte à deux handicaps majeurs:

- Le coefficient de partage de l'éthanol entre le CO₂ et l'eau est faible, si bien qu'il est nécessaire de traiter de fort débits de CO₂; cela entraîne une forte consommation énergétique dans le travail de compression.
- Le mout issu de la fermentation est trop dilué.

L'extraction supercritique serait plus adaptée à la séparation des alcools supérieurs d'origine pétrochimique (l'isopropanol, butanol) pour lesquels les concentrations initiales dans l'eau et les coefficients de partage en présence de CO₂ sont supérieurs à ceux de l'éthanol, soit favorables pour l'extraction supercritique.

CONCLUSION

CONCLUSION

Dans cette étude, nous avons tenté, en premier lieu, de mettre en relief le pouvoir solvant que recèlent les fluides supercritiques et plus particulièrement le CO_2 , tout en examinant leurs propriétés rhéologiques tant du point de vue qualitatif que quantitatif et ce, grâce à une bibliographie aussi riche que récente.

D'autre part, avec le développement constant de l'informatique, il apparaît comme une nécessité économique croissante, d'implanter sur ordinateur, des systèmes de calculs d'équilibres de phases qui s'avèrent fondamentaux en conception, simulation et contrôle d'équipement ou d'unités de l'industrie chimique.

De ce fait, nous espérons avoir réussi à mettre les premiers jalons pour simuler et prédire les équilibres de phases particulièrement ceux en présence de fluides supercritiques et ce, en utilisant différentes équations d'état.

L'étude technico - économique, entreprise dans la dernière partie, montre que si l'extraction de l'éthanol à partir de solutions aqueuses par le CO_2 supercritique semble plus coûteuse que les méthodes conventionnelles, elle s'avère par contre fort prometteuse économiquement vis à vis de l'extraction des alcools supérieurs issus de la pétrochimie. Ceci justifie, l'engouement manifesté à l'égard de cette technique de séparation qui semble promue à un bel avenir..

Enfin, nous pensons qu'il est opportun de lancer une recherche dans ce domaine au niveau de notre département. En effet, la réalisation d'une unité d'extraction supercritique à l'échelle laboratoire permettrait d'expérimenter cette technique pour extraire les essences d'espèces végétale régionales

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

- 1- M Perrut "l'extraction par fluide supercritique"
L'actualité chimique Avril - Mai, 1988 p 165 - 169
- 2- R Rosset, P Mourier, M Claude " La chromatographie en phase
dioxyde de carbone supercritique", Sept 1986, P17-34
- 3- J.F. Brennecke, C.A. Eckert "Phase equilibria for
supercritical fluid process design"
Aiche Journal, Sept 1989 p1409-1427
- 4- Uyehara, O.a et K.M Watson, Nat Pet News 36, R714 (1944)
- 5- M Perrut, J.of.chrom, 396 (1987),1
- 6- R.C Reid, J.M Prausnitz et T.K Sherwood "The properties of
gases and liquid " Mc Graw Hil New york, 3rd ed 1977
- 7- J.A Jossi, L.I Steil et G.thodos
Aiche.J, 8, 1962 p59
- 8- L.I Steil et G.Thodos, Aiche. J, 10 (1964) 275
- 9- J.F Ely et J.K Baker, Gov rep announce Inder (US) 1984, 74
pages
- 10- Kurnik, R.T and R.C Reid, "Solubility extrema in solid-
fluid equilibria", Aiche.J, 27 p861 (1981)
- 11- Mackay, M.E et M.E Paulaitis "Solid solubilities of heavy
hydrocarbons in supercritical solvents"
Ind Eng che Fund, 18, p149 (1979)
- 12- D.K Joshi et J.M Prausnitz "supercritical fluid extraction
with mixed solvents", Aiche.J, 30 p522 (1984)

- 13- Brunner, J, "Selectivity of supercritical compounds and entrainers with respect to model substances"
Fluid ph Equil 10, 289 (1988)
- 14- Dobbs, J.M, J.M Wong, R.J Lahiere et K.P Johnston,
"modification of supercritical fluid phase behavior using polar
cosolvents" Ind.Eng.chem Res, 26, 56 (1987)
- 15- Dobbs, J.M et K.P Johnstone "Selectivities in pure and
mixed supercritical fluid solvents "Ind Eng Chem Res 26, 1476
(1987)
- 16- Dobbs, J.M, J.M Wong et K.P.Johnstone, "Non polar Co
solvents for solubility enhacement in supercritical fluid
carbon dioxide"
J chem Eng Data, 31 (3), 303 (1986)
- 17- Johnstone, K.P, Personnal communication (1988)
- 18 Wong, J.M etK.P Johnston "solubilization of biomolecules in
carbon dioxide based supercritical fluids"
Biotech Prog, 2(1), 29 (1986)
- 19- M. Mc Hugh et V.J Krukonis."supercritical fluid extraction
practice and principles"
- 20- H. Renon et J.M Prausnitz "local comosition in
thermodynamics excess functions for liquid mixtures" Aiche
J.14, 3, 135144 (1968)
- 21- D.S Abrams et J.M Prausnitz "Statistical thermodynamics of
liquid mixtures: a new expression for the excess Gibbs energy
of partly or complete miscible systems" Aiche J 21, 3 1975 p
116 - 128

- 22- Fredenslund, A, Gmehling, J, Rasmussen, P, "Vapor-liquid equilibria using UNIFAC" Elsevier NEW YORK, 1977
- 23- G.F Ali Mansoori et J.F. Ely "Density expansion (D.EX) mixing rules: thermodynamic modelling of supercritical extraction" J chem phys vol 82 n°1 (1985)
- 24- H.K Bae, S.S Kim et D.H Han "Estimation of the equilibrium concentration of less volatile substances in supercritical gases" International chem Eng vol 27 n°1, 1987 p 132 - 139
- 25- A Bertucco, M. Fermeiglia et Kikic "Modified Carnahan - Starling VDW equation for supercritical fluid extraction" chem eng .J 32, p 21 - 30 (1986)
- 26- J.M Prausnitz, R.N Lichtenthaler, E.G Azevedo "Molecular thermodynamics of fluid- phase equilibria" 2nd edition Prentice - Hall (1986)
- 27- Peng, D.Y et D.B Robinson "a new two - constant equation of state" Ind eng chem fund 15, 59 - 64 (1976)
- 28- T.Y. Kwak et G. A. Mansoori "Van der Waals mixing rules for cubic equations of state. Applications for supercritical fluid extraction modeling" chem. eng. sci. vol. 41 n°5 (1986) p. 1303 - 1309.
- 29- R. A. Heidemann et A. Fredenslund "Vapor-liquid equilibria in complex mixtures". chem. eng. Res. des, vol. 67, mars 1989.
- 30- R. Stryjek et J. H. Vera "An improved Peng-Robinson equation of state for pure compounds and mixtures" the canadian J. of che. eng. vol. 64, avril 1986.
- 31- P. Proust et J. H. Vera "PRSV : The Stryjek - vera modification of Peng - Robinson equation of state. Parameters

for other pure compounds of industrial interest". Canadian J. of chem. eng. vol. 67, fev (1989).

32- R. Stryjek et J. H. Vera "PRSV2 : A cubic equation of state for accurate vapor-liquid equilibria calculations". Canadian J. of chem. eng. vol. 64, octobre 1986.

33- Sandaruse, J. A. , Kidnay, A. J. et Yesavage, V. F.,
IEC. Proc. Des. Dev. 25, 957 (1986)

34- Graboski et Daubert
IEC Proc. Des. Dev 17, 443 (1978)

35- S. Laugier, D. Richon et H. Renon "Representation of hydrogen-hydrocarbon vapor-liquid equilibria and saturated densities at high pressures and temperatures" Chem. eng. Sci. vol 41, n° 9 p 2407-2417 (1986).

36- G. Soave "Equilibrium constants from a modified Redlich Kwong equation of state" CES 27, 6 1197 - 1203 (1972)

37- Patel, NC, A.S Teja chem eng sci 37, 463 (1982)

38- Teja, Patel chem eng sci 13, 39 (1981)

39- S Takishima, K Saiki, K Arai et S.Saito "Phase equilibria for CO₂ eau-ethanol system" J. of chem eng in Japna vol 19 n°1 (1986)

40- A.Z Panagiotopoulos et R.C Reid "High pressure phase equilibria in ternary fluid mixtures with supercritical component"
ACS symposium series n°300 571 - 582 (1986)

41- W.C Edmister, B.Iklec "Applied hydrocarbon thermodynamics" vol 1, G.P.C (1984)

42- W.Fogel et J.P Arlie "Separation des melanges eau - alcool à l'aide du CO₂ supercritique application au mélange ethanol - eau" Revue de l'IFP, vol 39, n°5 sept - oct (1984)

43- A.W Francis "Solubilities of inorganic and organic compounds"

Van Nostrand, New york, 1952

44- M.E Paulaitis et M.L Gibert "Gas - liquid equilibrium for ethanol - water, carbon dioxide mixture sat elevated pressures" J.chem eng Data, 31 296 - 298, 1986

45- M.E Paulaitis, R.G Kander and J.R Diandreth "Phase equilibria related to supercritical fluid solvant extraction" Ber - Bunsenges phys chem 88, 869 - 875 (1984)

46- M.E Paulaitis et J.R Di Andreth "multiphase behavior in ternary mixtures at elevated pressures" ACS symposium series vol 30, n°3, 57 - 61 (1985)

47- R.P De Filppi : et J.M Moses "extraction of organics from aqueous solutions using critical fluid dioxide" Biotechnology and bioengineerin symposium 12, 205, 1982

48- R.P De Filippi et Coll "Process and apparatus for separating organic liquid solutes from mixtures there of" U.S 4. 266. 027, 5 mai 1981

49- A. Chauvel, P.Leprince, Y. Barthel, C. Raimbault, J.P Arlie "Manuel d'evaluation éconoique des procédés" Edition technip, Paris 1976

50- K.Tabet, thèse de magister en genie du gaz, IAP 1988

51- C.Judson King, "Separation process" TMH Edition New - Delhi 1982

52- E.J. Henly et J.D Seader, "Equilibrium stage separation operation in chemical engineering" ed Wiley 1981

53- J. Prausnitz, T. Anderson, E Grens, C. Eckert, K. Hsieh, J. O'connell

"Computer calculations for muticomponent vapor - liquid and liquid - liquid equilibria"

Ed Prentice Hall 1980

54- S. Merrouche, Projet de fin d'étude, ENP 1991

55- T. Bemihaddadene, Projet de fin d'etude, ENP 1992

ANNEXE

LISTE DES ABREVIATIONS ET NOTATIONS

AKI_i : coefficient de partage initial du composé i
 AK_i ou K_i : coefficient de partage du composé i
 F : nombre de moles de l'alimentation
 FVA : fonction minimisée dans le calcul flash
 $FVAD$: dérivée de FVA par rapport à V/F
 ITE : nombre d'itérations dans le programme principal
 ITN : nombre d'itérations selon Newton-Raphson
 L : nombre de moles de la phase liquide
 V : nombre de moles de la phase vapeur
 X_i et x_i : composition de la phase liquide
 $XEXP_i$: composition de la phase liquide trouvée expérimentalement
 $XANC_i$: ancienne valeur de X_i
 Y_i et y_i : composition de la phase vapeur
 $YEXP_i$: composition de la phase vapeur trouvée expérimentalement
 $XANC_i$: ancienne valeur de Y_i
 Z_i : composition de l'alimentation
 ZF_i : Valeur de Z_i initiale

ANNEXE

Ceci a été inspiré par de nombreux travaux réalisés dans le but de calculer et prévoir les équilibres liquide-vapeur à des températures et pressions fixes et modérées [50]. Ce calcul est appelé: Calcul "flash isothermal"

Le programme préconisé utiliserait l'équation d'état de Peng - Robinson et serait composé des procédures suivantes:

1- Procédure Regmel

Cette procédure une fois sollicitée, calculera les paramètres d'équation d'état pour les corps purs (a_i et b_i), puis lu a_{ij} selon la règle de mélange adoptée et les paramètres d'interactions introduites

2- Procédure PRFUGA

Cette procédure calculera en coefficients de fugacité pour chaque constituant du mélange grâce à l'équation (II -45) par exemple. Pour cela, elle fera appel à la procédure ZCUBE pour obtenir le facteur de compressibilité

3- Procédure ZCUBE

Cette procédure est destinée à résoudre une équation linéaire du troisième degré selon la méthode de cadran, telle l'équation (II-13)

4- Procédure FLASH

Pour une alimentation ayant une composition donnée et pour les coefficients de partage donnés, cette procédure calculera la composition des deux phases en présence à la température et pression considérées. Pour cela il faudra calculer en premier le taux de vaporisation

Les équations de conservation de matière

$$F = V+L \quad (A-1)$$

$$F Z_i = VY_i + Lx_i \quad (A-2)$$

Coefficient de partage en constante d'équilibre:

$$K_i = Y_i/X_i \quad (A-3)$$

D'où on aura

$$x_i = \frac{Z_i}{\frac{V}{F}(K_i - 1) + 1} \quad \text{et} \quad y_i = \frac{K_i Z_i}{\frac{V}{F}(K_i - 1) + 1} \quad (A-4)$$

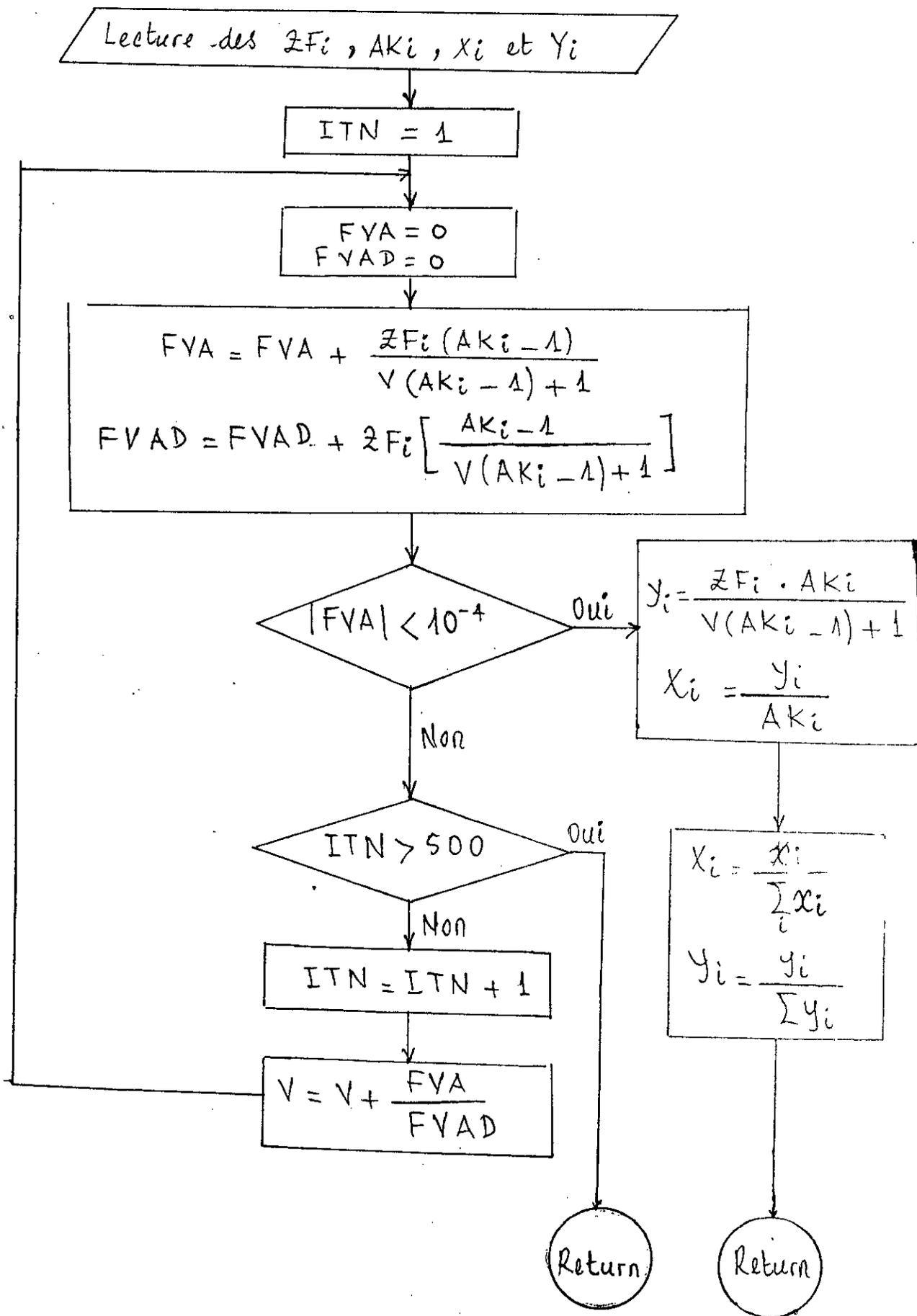
En adoptant le critère de convergence [51]: $\sum_i x_i - \sum_i y_i = 0$

$$\text{on aura:} \quad f\left(\frac{V}{F}\right) = \sum_i \frac{Z_i (K_i - 1)}{\frac{V}{F}(K_i - 1) + 1} = 0 \quad (A-5)$$

Cette équation sera résolue en V/F (taux de vaporisation) par la méthode de Newton-Raphson. Le mode de convergence sera quadratique [52]

Cependant cette méthode de résolution dite de "découplage" a été critiquée car des valeurs aberrantes ont été parfois obtenues. Actuellement les recherches dans le domaine de l'analyse numérique appliquée vont dans le sens de substituer cette méthode par une autre dite "globale" basée sur la technique des différences finies [53]

SUBROUTINE FLASH :



ORGANIGRAMME :

