

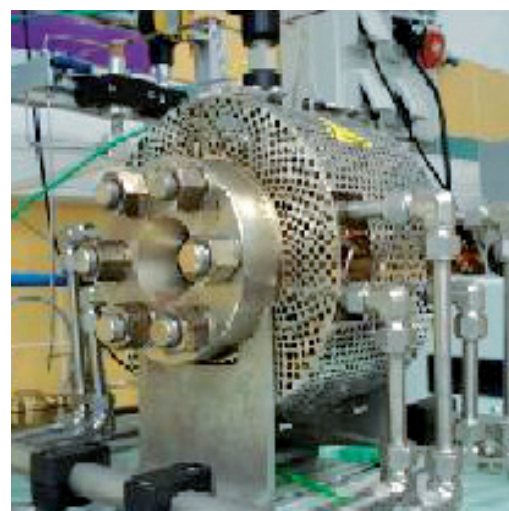


Lettre d'Information Innovation Fluides Supercritiques

Les procédés de gazéification de biomasse en eau supercritique

Il apparaît enfin clairement que la pression n'a que très peu d'influence sur la composition finale des gaz. Souvent mentionné comme nulle, certains auteurs de la littérature la quantifient sans toutefois réussir à garder tous les paramètres constants. Ainsi l'augmentation de la pression de 200 à 360 bars ne ferait décroître la concentration de H₂ que de 38 à 33% à une température de 540°C. Notons cependant que, pour le moins, la pression doit être suffisamment élevée pour maintenir une part suffisante du milieu réactionnel en phase dense. Enfin, à des fins de réutilisation, notons que la valeur combustible des gaz de synthèse est comprise entre 5 et 20 MJ/m³. Les principaux gaz combustibles déjà mentionnés sont accompagnés de composés en C₂ voire C₄ selon la température de traitement. Si les composés de chaîne longue disparaissent avec la température, les chaînes courtes telles que C₂H₄ et C₂H₆ voient leur concentration augmenter.

En conclusion, ces procédés de gazéification en eau supercritique sont complémentaires aux autres procédés plus classiques de gazéification. D'un point de vue de l'entrant, ils s'adressent plutôt à des biomasses contenant un taux d'humidité conséquent. D'un point de vue des gaz sortant, les conditions opératoires permettent de se diriger vers un mélange choisi selon l'application, en terme de composition en CH₄, H₂ et CO.



Réacteur - Crédit PHOTO M2P2

Les points importants

- Biomasses contenant un taux d'humidité conséquent
- Conditions opératoires : jusqu'à 800°C - et 400 bar
- Taux de conversion = 100% pour T° > 700°C pendant 1 mn
- Procédé complémentaire aux autres procédés de gazéification
- Permet de sélectionner la composition des gaz sortants

Contact : Jean-Henry Ferrasse et Olivier Boutin
Olivier.boutin@univ-cezanne.fr
Laboratoire Modélisation, Mécanique et Procédés Propres, UMR 6181 CNRS / Université Paul Cézanne d'Aix Marseille.

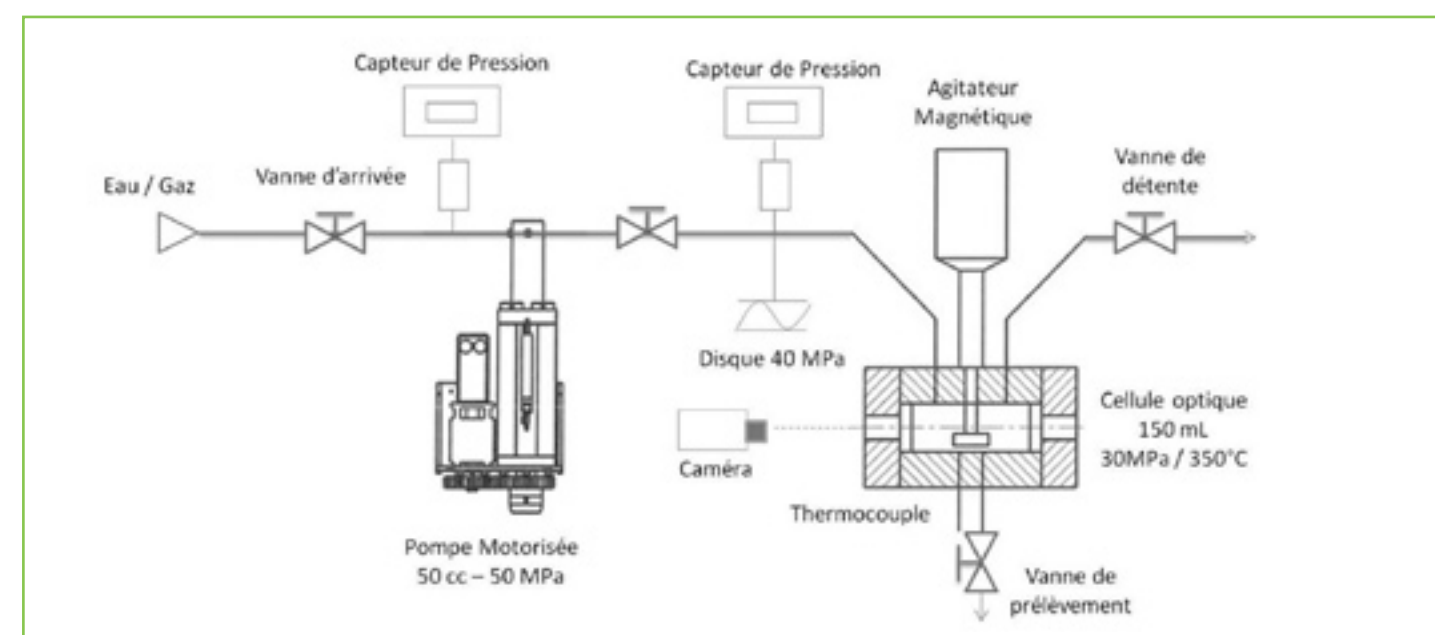


Schéma du réacteur - Crédit PHOTO M2P2

Ailleurs

La continuité des échanges avec le Québec

Dans le cadre de la convention entre le CTTEI - IFS et du programme Samuel de Champlain, deux représentants du CEA Marcoule (Stéphane SARRADE et Jean-Christophe RUIZ) ont effectué une mission de formation et d'information au Québec du 12 au 15 octobre 2009. Ainsi, ce sont une dizaine de techniciens et d'entreprises du CTTEI qui ont été formés sur place à l'utilisation des fluides supercritiques et qui ont assisté à la présentation de Stéphane SARRADE sur le « paradoxe de la chimie verte » lors de la 3^{ème} « Conférence Internationale en Ecologie industrielle ». Toujours dans le cadre de ces échanges, la Directrice Technique du CTTEI Mme Claude MAHEUX PICARD est venue se former aux équipements présents au CEA en octobre 2009 et a rencontré l'équipe d'IFS à INEED. Le premier bilan de cette coopération est très encourageant puisque le CTTEI récolte depuis 1 an des demandes concrètes des entreprises pour la valorisation de résidus industriels par fluides supercritiques et que pour répondre à cette demande, le CTTEI va s'équiper d'un nouveau pilote laboratoire.

Contact : Kévin Pizarro

GREEN Chem 2009 - Pékin

IFS était présent, par le biais de son président Stéphane Sarrade, lors de la 4^{ème} conférence internationale sur la chimie verte et durable, qui s'est déroulée du 20 au 24 août dernier à Pékin. Au cours de cette conférence, des intervenants originaires des 5 continents, tous travaillant à une chimie plus durable et moins dépendante du pétrole, ont pu proposer des solutions technologiques sur des thèmes aussi variés que la catalyse, la recherche de solvants alternatifs ou encore la recherche de nouvelles voies de synthèse chimique. Dans ce cadre Stéphane Sarrade a pu présenter la possibilité d'utiliser l'eau supercritique comme milieu réactionnel pouvant conduire, à partir de biomasse, à la production de biocarburants dit de seconde génération c'est-à-dire sans utilisation de pétrole ni de denrées alimentaires. Cela a également été l'occasion de présenter les activités d'IFS a Paul Anastase, inventeur des 12 principes de la Chimie verte, et d'échanger avec nos homologues chinois dans le cadre de notre accord de partenariat.

Contact : Karine Seaudeau

En route vers le Japon

Deux représentants du consortium Japonais sur les fluides supercritiques, Masaru Watanabee, de l'université de Tohoku (Sendai), qu'IFS avait déjà accueilli en octobre 2008 et Satoshi Futura, du centre de recherche japonais sur le raffinage du pétrole, ont été invités à IFS les 29 et 30 octobre afin d'échanger sur la place des fluides supercritiques dans les deux pays d'une part ; et d'autre part afin d'envisager la visite de différentes entreprises et centre de recherche sur les fluides supercritiques au Japon au mois de juin 2010. Les Dr Watanabee et Futura travaillent en particulier sur la synthèse de carburant à partir de biomasse via l'utilisation d'eau supercritique.

Contact : Stéphane Sarrade



Edito

Promouvoir les applications des fluides supercritiques est un des objectifs de notre structure, c'est pourquoi nous avons saisi l'opportunité proposée par les organisateurs de POLLUTEC HORIZON d'organiser un village sur les Fluides Supercritiques et les Membranes à l'occasion de l'édition 2009.

A l'occasion du salon POLLUTEC, vous trouverez deux articles sur les technologies fluides supercritiques et leur développement futur notamment dans le domaine de la gazéification, très porteur pour notre secteur. Lors du salon, un cycle d'une dizaine de conférences viendra compléter ce panorama.

Nous sommes heureux d'accueillir au sein de notre village différents acteurs industriels tels que A3I, CTI mais aussi des acteurs du transfert de technologies Français et Européens (Club Français des Membranes, European Membrane House, IFTS (Institut de la Filtration et des Techniques Séparatives) ainsi que le pôle de compétitivité TRIMATEC et des acteurs de la recherche avec le laboratoire M2P2 ainsi que l'équipe procédés membranaires de l'Unité Mixte de Recherche entre l'Université Paul Cézanne (Aix en Provence - Marseille) et le CNRS.

L'actualité d'IFS a été rythmée ces derniers mois par ses actions auprès de la communauté scientifique, lors des congrès Euromembranes et SFGP (Société Française de Génie des Procédés), mais également auprès des entreprises (JeDisBio, FASST, Convention Food Murcia), des étudiants (intervention dans le master Développement Durable de l'Université de Savoie) et même du grand public à l'occasion de la fête de la science.

Cette actualité a également été marquée par l'adhésion de deux nouveaux membres que je suis heureux de vous présenter dans ce numéro : l'entreprise MELVITA, un des leaders de la cosmétique BIO et l'entreprise OENEO Bouchage avec laquelle, j'ai eu le plaisir de développer le brevet du Bouchon en liège DIAM (garantie sans goût de bouchon).

Je vous donne donc rendez-vous du 1^{er} au 4 décembre au village Fluides supercritiques et membranes (Stand N71) au sein du salon POLLUTEC Horizon (Parc des Expositions, Paris Villepinte).

Bonne lecture !

Stéphane SARRADE,
Président d'IFS

Le dossier Les fluides supercritiques contribuent à la protection de l'environnement

Alors qu'est exigé un effort continu pour mettre en oeuvre des procédés de production industriels respectueux de l'environnement et élaborer des produits à propriétés améliorées économes en énergie, en matières premières et facilement recyclables, l'utilisation des fluides supercritiques (FSC) comme solvants est une voie prometteuse pour à la fois réduire l'émission de polluants et améliorer la qualité des produits, par le biais de nombreuses innovations concernant les industries alimentaires, cosmétiques, pharmaceutiques et biomédicales, mais également l'élaboration de nouveaux matériaux pour de nombreuses applications allant des dispositifs médicaux à la micro-électronique, des céramiques aux réfractaires, etc. ● ● ●



Equipement industriel de traitement de matériaux - Credit photo SEPARX

Actualités Agenda

- 16 - 21 Novembre 2009 : Fête de la Science, Valence
- 1 - 4 Déc. 2009 : Village Fluides Supercritiques et Membranes, POLLUTEC Horizon, Paris
- 21 - 24 Avril 2010 : Convention d'affaires internationales BIO N DAYS, Valence



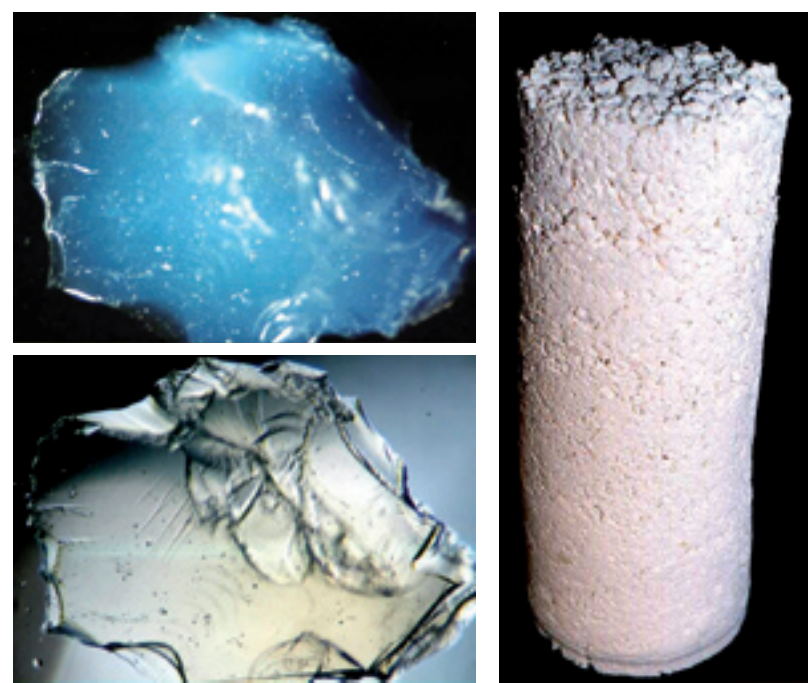
avec le support de:



Lettre d'information
Innovation Fluides Supercritiques
N°4 Novembre 2009
Comité de rédaction: IFS
Contacts:
IFS: +33 4 75 78 67 40
www.supercriticalfluid.org
contact@supercriticalfluid.org
Imprimé sur papier recyclé.
Impression Despesse - Valence



Les fluides supercritiques contribuent à la protection de l'environnement



AEROGELS de silice (à gauche) et de polyuréthane (à droite)
Credits photo : SEPAREx

Les deux fluides les plus utilisés à l'état supercritique sont justement deux produits très abondants, disponibles à très bas prix et à haute pureté, non toxiques, non inflammables et ne présentant aucun danger pour l'environnement:

- Le **dioxyde de carbone CO2** est le plus utilisé, principalement comme solvant non polaire d'extraction, d'imprégnation et de nettoyage, mais également comme milieu réactionnel. Il est aujourd'hui très largement disponible à haute pureté car produit de façon « fatale » dans de nombreuses installations pétrochimiques (ammoniac, oxydations partielles) à des quantités bien au-delà de ses utilisations présentes; sa mise en oeuvre comme FSC ne contribue donc pas à l'augmentation des rejets de gaz à effet de serre, bien au contraire, car il permet d'éviter le rejet de composés organiques volatils. Ses coordonnées critiques (31 °C - 74 bar) permettent d'opérer à une température voisine de l'ambiante et à des pressions comprises en général entre 100 et 400 bar, parfois jusqu'à 700 ou 1 000 bar, ce qui en fait un solvant de choix dans les applications alimentaires et pharmaceutiques et plus généralement le traitement de molécules thermolabiles. Il peut aussi être très favorablement utilisé pour la formulation pharmaceutique et l'élaboration de matériaux (Figure 1) - en particulier nanostructurés -, le nettoyage de surface et de textiles, et le recyclage de déchets métalliques, ainsi que pour le traitement de rejets solides ou liquides pollués par des composés organiques dangereux. L'utilisation du CO2 supercritique comme solvant permet à la fois l'amélioration de la qualité des produits qui ne risquent pas d'être contaminés par des résidus de solvants potentiellement toxiques, et la réduction des émissions à l'atmosphère de composés organiques volatils (COV) et des rejets dans les eaux de surface. De même, le CO2 permet de réduire très fortement les émissions de COV dans le cas de l'application de peintures par substitution partielle des solvants habituels. Milieu réactionnel de choix pour les réactions à basse température comme les réactions enzymatiques, il modifie radicalement les cinétiques de certaines réactions catalytiques en réduisant les limitations diffusionnelles (cas de l'hydrogénation par exemple) ou le cokage des catalyseurs. Enfin, le séchage supercritique d'un sol-gel organique ou inorganique conduit à un aérogel (Figure 2) de très haute porosité dont l'utilisation permettrait, si elle est maîtrisée à l'échelle industrielle, l'élaboration de matériaux de construction présentant des propriétés d'isolation inégalables.

- L'**Eau** est utilisée dans une autre gamme de procédés du fait de ses coordonnées critiques (374 °C - 221 bar) : Tant à l'état supercritique que subcritique, l'eau a des propriétés très différentes de celles qu'on connaît, se comportant comme un solvant peu polaire dissolvant les hydrocarbures et précipitant les sels ; on l'utilise principalement comme milieu réactionnel et réactif, surtout en vue de synthèse hydrothermale et d'oxydation. L'eau supercritique est un milieu permettant l'incinération de déchets hautement toxiques avec une efficacité totale, et plusieurs unités de démonstration sont en exploitation. Dans l'industrie pharmaceutique, plusieurs sociétés pratiquent la décontamination de rejets aqueux par oxydation dans l'eau subcritique. Mais les applications les plus prometteuses sont sans aucun doute relatives aux réactions hydrothermales de synthèse de nouveaux matériaux inorganiques nanostructurés (céramiques, réfractaires) et le recyclage de polymères par dépolymérisation comme pratiqué aujourd'hui à très grande échelle au Japon sur les résidus de PET.

Contact : Michel PERRUT
mperrut@separex.fr

OENEO Bouchage

OENEO Bouchage est le leader mondial des solutions de bouchage en liège sécurisées. Depuis plus de 15 ans, les équipes d'OENEO Bouchage travaillent à la mise au point de solutions en liège répondant aux préoccupations de l'oenologue en faisant appel à des solutions techniques innovantes et performantes. C'est ainsi qu'OENEO BOUCHAGE a mis au point avec le CEA de Pierrelatte un bouchon en liège breveté (WO 01 023 155) DIAM®. Ce bouchon est issu d'un procédé utilisant le CO2 supercritique pour extraire du liège la fameuse molécule 2,4,6-TCA (Trichloroanisole) à l'origine des déviations sensorielles du vin, appelées communément « goût de bouchon ».

La société OENEO Bouchage dont le siège est situé à Céret (66) fabrique, depuis 2005, en grande série des bouchons en liège dans son unité en Espagne d'une capacité de traitement de 3 * 8 000 litres. Une seconde unité est en cours de construction qui permettra de doubler la capacité actuelle de production.

En tant qu'acteur industriel utilisateur de la technologie fluide supercritique, Mr Dominique TOURNEIX, Directeur Général d'OENEO Bouchage a souhaité adhérer à l'IFS pour avoir connaissance des innovations ultérieures pouvant être apportées par cette technologie.

Contact : www.gardiendesaromes.com

MELVITA

Créée en 1983 en plein coeur de la nature ardéchoise par Bernard Chevillat, Melvita est aujourd'hui devenue l'une des principales marques de cosmétique Bio de France, certifiée, depuis l'origine, par le référentiel Ecocert et répondant aux impératifs de la Charte Cosmebio.

Doté d'une équipe Recherche & Développement très performante, Melvita conçoit des formules aux textures gourmandes et aux parfums subtils, riches en actifs végétaux rares et variés. La plupart des produits Melvita dépassent d'ailleurs largement les minima imposés par le référentiel Ecocert et font l'objet de plusieurs séries de tests afin d'en mesurer l'innocuité et la performance. Les exigences écologiques du référentiel prennent également en compte la manière dont sont gérés le site de production, les déchets, les méthodes de fabrication ainsi que les emballages.

Aujourd'hui, une ambitieuse construction va doubler la taille et la capacité du site, qui intégrera une unité d'extraction végétale. Ceci permettra à Melvita d'avoir une meilleure traçabilité sur la matière végétale (en travaillant avec des producteurs locaux) ainsi qu'une maîtrise de la qualité des extraits végétaux.

En 2008, la société MELVITA a été lauréate de l'appel à projet BIO INNOV coordonné par ORGANICS CLUSTER et la CCI de la Drôme pour le développement d'un nouveau produit. Pour ce développement, des essais ont été réalisés sur la technologie d'extraction par CO2 supercritique.

Dans cette continuité et dans l'optique de la future unité d'extraction, MELVITA a souhaité bénéficier de relations privilégiées avec les acteurs des fluides supercritiques et donc adhérer à IFS

Contact : www.melvita.com

Les procédés de gazéification de biomasse en eau supercritique

La valorisation de la biomasse est un enjeu très important dans le cadre des objectifs de développement durable de nos sociétés. Il s'agit de réaliser une coupure contrôlée de la matière lignocellulosique de façon à obtenir des molécules précurseur d'un biocarburant, sous forme liquide ou gaz. Deux voies principales sont actuellement en développement. La première consiste à effectuer la lyse par voie biologique, par exemple à l'aide d'enzymes spécifiques. L'autre voie consiste à effectuer une lyse thermique et rentre dans le cadre général des procédés de valorisation thermochimique de la biomasse. En se plaçant à des températures supérieures à 450 °C, il est possible de couper la matière carbonée jusqu'à obtenir un mélange gazeux, ce qui place cette valorisation comme procédé de gazéification.

La gazéification en eau supercritique consiste donc à transformer une matière organique en gaz combustible dans un milieu réactionnel composé très majoritairement d'eau et dans des conditions de température et de pression au delà du point critique de l'eau, c'est à dire une température de 374 °C et une pression de 221 bar. Ce domaine de conditions opératoires est, en pratique, étendu à des températures jusqu'à 800 °C, et à des pressions jusqu'à 400 bar. Les processus chimiques pourraient être réalisés sans apport d'oxygène, mais il est fréquent d'utiliser un faible facteur d'air pour assurer une oxydation partielle et donc un chauffage du milieu (la valeur moyenne rencontrée est de l'ordre de 10% de la stoechiométrie nécessaire à l'oxydation complète de la totalité de la DCO). Les concentrations en matière organique étudiées à ce jour sont comprises dans un très grand domaine allant de quelques grammes par litre jusqu'à quelques centaines de grammes par litre.

Initialement appliqué au charbon, cette technique, comme beaucoup d'autres procédés thermochimiques (pyrolyse lente ou rapide, gazéification en voie sèche...) trouve un développement naturel dans la valorisation de biomasse ou le traitement d'effluents aqueux.

A priori, ce type de valorisation thermochimique s'adresse effectivement plutôt à des biomasses contenant déjà un fort taux d'humidité, et dont le séchage pour être utilisé dans des procédés plus

classiques de traitement ne serait pas intéressant. Parmi les résultats importants, il faut noter que le taux de conversion du composé initial atteint 100% à des températures supérieures à 700 °C et pour des temps de séjour de l'ordre de la minute. Cette température de conversion quasi totale peut être abaissée par l'utilisation de catalyseur. Pour des températures inférieures, la réaction produit, outre la phase gaz, une phase liquide de type goudrons et une partie solide qui se retrouve sous la forme d'un char. A 375 °C, par exemple, et pour des liqueurs noires, la répartition entre les trois phases est d'un tiers pour chacune.

L'avantage certain de ce procédé est que l'eau n'est pas seulement un milieu réactionnel (solvant) mais participe à la réaction de transformation positivement. Cela se note à la lecture des compositions rapportées des gaz combustibles. Selon les conditions opératoires, on trouvera pour les principaux composés leur plage de variation : H2 (40 à 60%), CO (0 à 20 %), CO2 (10 à 30%) et enfin le méthane CH4 (5 à 20%). Ces fortes variations de concentration sont dues à l'effet de la température et au rôle sélectif que joue la pression d'eau. L'augmentation de la température fera décroître la concentration en hydrogène au profit du méthane. Les concentrations en CO et CO2 sont relativement stables en fonction de la température. Il est à noter que la concentration en CO est souvent très proche d'une valeur nulle et seul l'ajout de catalyseur permet à ce jour de constater des fractions supérieures à quelques pourcents. L'autre facteur important est le temps de séjour. Celui-ci influence bien sur l'avancement de la réaction et un temps trop court empêche la conversion totale. Mais le temps de séjour influence aussi la composition des gaz. Ainsi un temps de séjour court défavorise la formation de H2 et de CH4.