



Lettre d'Information

Innovation Fluides Supercritiques

Un 1^{er} atelier Fluides Supercritiques et Textile

Le 8 Février dernier s'est tenu le 1^{er} Atelier Innovation « Fonctionnalisation des textiles : potentialité des fluides supercritiques », organisé par les pôles TRIMATEC et TECHTERA en partenariat avec l'IFS. Durant cet atelier, une quarantaine de personnes ont participé aux présentations d'experts scientifiques et industriels du domaine sur les enjeux, les exemples d'applications pour les composites, les matériaux souples pour la santé, la fonctionnalisation des textiles souples, le recyclage des composites et les procédés d'industrialisation. Ce 1^{er} atelier sera suivi dans le courant de l'année, par des groupes de travail destinés à développer des échanges plus approfondis entre les acteurs intéressés et favoriser l'émergence de projets collaboratifs innovants.

Contact : Kévin Pizarro
k.pizarro@drome.cci.fr

Formation cosmétique - INEED, Valence

IFS propose une journée de formation sur l'utilisation des fluides supercritiques dans le domaine de la cosmétique. Cette formation abordera notamment la chaîne complète des procédés (extraction - mise en forme de poudres- encapsulation). Cette journée sera co-animée par Elisabeth Badens (Université Aix Marseille), Michel Perrut (Separex). Lors de cette formation, les participants pourront mieux appréhender la mise en œuvre de la technologie par la réalisation de liposomes en milieu supercritique. Deux dates sont proposées le 10 Mai ou le 8 Novembre.

Contact : Karine Seaudeau
k.seaudeau@drome.cci.fr

Journée Techniques - Fluides supercritiques

Stéphane Sarrade, Président de l'IFS est un des experts référents de la collection chimie verte des Techniques de l'Ingénieur. Dans ce cadre, une journée technique est organisée le 15 Juin à Paris sur le thème « Les Fluides Supercritiques : Quelles opportunités Techniques ? ». Cette journée a pour objectif de comparer les atouts, d'identifier les opportunités et les verrous technologiques pour la mise en œuvre industrielle à travers les interventions de Christophe Jousot-Dubien (CEA), Kévin Pizarro (IFS) et Michel Perrut (Separex). Pour mieux appréhender le contenu de la formation, une interview de Christophe Jousot Dubien est disponible sur le site internet des Techniques de l'Ingénieur.

Contact : Karine Seaudeau
k.seaudeau@drome.cci.fr

Pour en savoir plus sur l'utilisation des fluides supercritiques et la chimie verte :

Quelles sont les ressources de la chimie verte ? - S Sarrade - Ed. EDP Sciences, 2008

La chimie est elle réellement dangereuse ? - S Sarrade - Ed. Le Pommier, 2010

La chimie d'une planète durable S Sarrade - Ed. Le Pommier, 2011

Applications industrielles des fluides supercritiques et équipements de mise en œuvre
M Perrut, Les Techniques de l'ingénieur, 2010

Ailleurs



Crédit photo IFS



Crédit photo IFS



avec le support de:



Lettre d'information
Innovation Fluides Supercritiques
N°7 Mai 2011
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



Bonjour à toutes et à tous,

Edito

2011 est l'année internationale de la Chimie, secteur nous concernant tout particulièrement en tant qu'acteurs de la chimie verte.

Rappelons à cette occasion que les fluides supercritiques sont un des outils majeurs de la mise en œuvre d'une chimie verte depuis l'optimisation de la matière première via les procédés d'extraction, d'imprégnation et de mise en forme par CO₂ supercritique jusqu'à la maîtrise des déchets avec les procédés d'oxydation hydrothermale. En utilisant toujours des solvants propres, véritable fer de lance de cette chimie nouvelle.

C'est donc dans ce contexte que nous vous proposons, dans ce numéro, un focus sur le traitement hydrothermal en eau sous-critique et supercritique : application qui ouvre des perspectives nouvelles dans l'élimination des déchets de l'industrie.

Par ailleurs, vous découvrirez dans ce numéro les actions d'IFS pour encourager le transfert des technologies supercritiques dans les industries telles que l'Atelier Textile et Fluides Supercritiques (TRIMATEC-TECHTERA) - une formation continue sur la cosmétique et la mise en œuvre d'un partenariat avec les Techniques de l'Ingénieur.

Je vous souhaite une bonne lecture !

Président
Stéphane SARRADE

Le dossier

L'eau supercritique et sous-critique : une des futures voies de la chimie verte : dossier 1 : le traitement des déchets

De nombreux procédés mettant en jeu l'eau supercritique ou sous-critique ont été développés depuis une quarantaine d'années et plus particulièrement depuis la fin des années 1990s. Les applications, qui visaient initialement l'élimination des déchets, s'orientent de plus en plus vers une valorisation de ces derniers. En effet, si ce milieu permet aujourd'hui de traiter et même valoriser les déchets dangereux ou encore les boues de station d'épuration (applications détaillées dans ce numéro), la maîtrise grandissante de ce milieu, nourrie, à l'heure actuelle, de nombreuses études pour des applications nouvelles. Chimie, énergie, environnement sont autant de secteurs qui peuvent tirer profit des propriétés de l'eau supercritique ! Dans nos prochains numéros, nous vous présenterons comment l'eau sous-critique ou supercritique, lorsqu'elle est mise en œuvre sans agent oxydant, devient réactive et permet de décomposer les chaînes carbonées, via une réaction d'hydrolyse, en composés plus légers. Les applications concernent aussi bien le recyclage des polymères que la conversion de la biomasse en une huile d'intérêt énergétique contenant éventuellement des composés à haute valeur ajoutée. ●●●



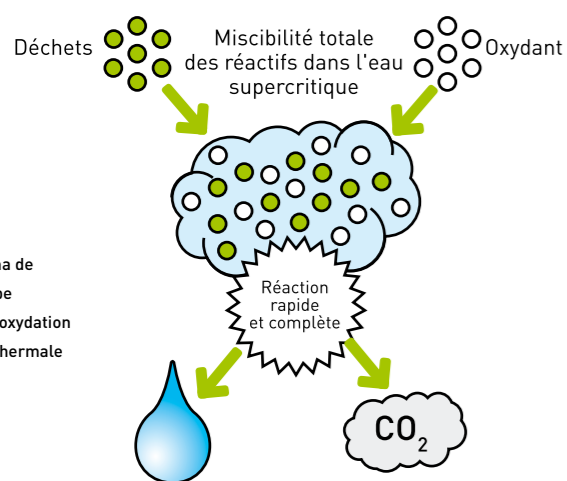
Pilote OHT - Crédit photo CEA

Actualités
Agenda

- 10 Mai
Formation Cosmétique Fluides supercritiques : INEED, Valence
- 8 Juin
Groupe de Travail Textile Fluides Supercritiques en partenariat avec TECHTERA et TRIMATEC, Lyon
- 15 Juin
Fluides Supercritiques : Quelles opportunités Techniques ? - Techniques de l'Ingénieur, Paris

Élimination des déchets en eau sous-critique ou supercritique.

Schéma de principe pour l'oxydation hydrothermale



Dès lors que l'on dépasse la température de 374°C et la pression de 221 bars (coordonnées critiques) l'eau entre dans son domaine supercritique dans lequel elle acquiert des propriétés intermédiaires entre celles du liquide et du gaz. Elle agit alors comme un solvant homogène apolaire à haute diffusivité et pourvu de grandes propriétés de transport capable de dissoudre tous les composés organiques et les gaz sans limite de transport aux interfaces. Ces réactions deviennent alors rapides et quasi totales. Dans le même temps, l'eau supercritique solubilise moins les ions. De ce fait, les sels atteignent rapidement la saturation et précipitent.

Les solutions actuelles pour le traitement des déchets organiques de l'industrie demeurent peu nombreuses bien que des alternatives aux procédés classiques (traitement biologiques et incinération) se développent de plus en plus tant pour des raisons réglementaires qu'économiques. Ainsi peut-on mentionner la pyrolyse ou encore l'utilisation du plasma thermique. L'oxydation des déchets par voie supercritique (oxydation hydrothermale ou OHT) ou sous-critique (oxydation par voie humide ou OVH, voir article page suivante) s'inscrit dans cet apport d'innovation pour un secteur de plus en plus confronté aux obligations de performance face à une réglementation toujours plus exigeante.

L'action de l'eau sous-critique ou supercritique repose en réalité sur l'augmentation de la solubilité des composés organiques et de l'oxygène (voir encadré), rendant le contact entre ces réactifs plus intimes et menant ainsi à une réaction d'oxydation qui élimine ainsi le déchet. Ce sont en particulier les avantages techniques et environnementaux de ces procédés qui nourrissent l'optimisme quant à leur développement. En effet, par des températures de travail relativement faibles (entre 150 et 500°C) en comparaison de celles employées lors de l'incinération des déchets organiques, ces procédés n'entraînent aucune émission de NOx, de SOx, ou encore de dioxines. L'absence de fumées réduit considérablement les besoins en post-traitements. A cela s'ajoute la possibilité de travailler sur des déchets humides sans recourir à des prétraitements souvent coûteux (séchage, stabilisation, ...). Enfin, l'exothermie de la réaction d'oxydation mise en jeu rend la valorisation énergétique possible directement sur le site d'exploitation.

OVH ou OHT ?

Au-delà des divergences technologiques (voir encadré), la différence fondamentale entre OVH et OHT réside dans la nature des déchets auxquels elles s'adaptent, ce qui les rend particulièrement complémentaires. Ainsi, pour le traitement d'effluents aqueux ou de boues de station d'épuration, contenant une DCO dure, le procédé d'OVH permettra d'obtenir un effluent aisément biodégradable (en station d'épuration) tandis que l'OHT, plus performante mais plus contraignante, apparaît mieux configurée pour l'élimination des déchets toxiques (phytosanitaires, solvants organochlorés...).

Que deviennent alors les éléments constituant les déchets ? Sur cette question, les procédés d'OVH et d'OHT tirent une nouvelle fois leur épingle du jeu. La minéralisation poussée (OVH) ou complète (OHT) des chaînes carbonées mène à la formation de CO₂, qui, rappelons-le, est la forme ultime de dégradation de la matière, toujours recherchée dans le secteur de l'élimination des déchets. Dans le même temps, les minéraux, métaux et hétéroatomes (Cl, N, S...) se retrouvent en phase aqueuse sous forme d'acide minéraux (HCl, H₂SO₄), d'ammoniaque ou encore d'oxydes. Ce confinement en phase aqueuse offre une nouvelle fois un avantage certains à ces méthodes de traitement de part leur capacité à contenir ces éléments sous une forme et dans une phase aisément traitable par des procédés physico-chimiques classiques (neutralisation, décantation, filtration). Ce dernier point positionne également ces procédés dans le champ de la valorisation des déchets par la récupération de métaux (nobles dans le cas des catalyseurs par exemple), ou encore de minéraux (pour la production d'un technosable valorisable).

Des développements industriels ont eu lieu et se poursuivent afin de rendre ces technologies adaptables au contexte industriel du traitement des déchets. Toutefois, si l'OVH présente aujourd'hui un caractère industriel indéniable, l'OHT se retrouve souvent confrontée à des limites bien connues, notamment lorsqu'il s'agit de traiter des déchets chlorés ou salins.

Dans ce contexte, le brevet déposé par le CEA, membre d'IFS, permet d'apporter une réponse aux phénomènes de corrosion et de précipitation des sels qui provoquent l'usure ou le bouchage des dispositifs mis en œuvre. Ces deux limites ont souvent exclu les déchets chlorés et salins des candidats à la technologie. Or, c'est en particulier sur ces déchets, difficilement incinérables, que le procédé s'avère le plus compétitif, tant sur le plan environnemental qu'économique. La double réponse du CEA Marcoule tient en un dispositif qui permet à la fois un confinement chimique de la réaction par la mise en place d'une double enveloppe résistante à la corrosion et une agitation du milieu maintenant les sels

en suspension. Trois unités sont exploitées à l'heure actuelle sur le site de Marcoule et les résultats obtenus ont validé la robustesse et les performances d'un tel dispositif. La possibilité de traiter les déchets chlorés et salins ouvre donc le spectre de la technologie sur des déchets à fort enjeu environnemental.

Reste encore à convaincre les industriels confrontés à des contraintes réglementaires et économiques. La CCI de la Drôme, en partenariat avec le CEA Marcoule, l'Université d'Aix-Marseille, et la société A3i, (tous membres d'IFS nldr), travaillent au développement d'une plateforme de R&D industrielle qui permettra de confronter les deux procédés décrits ici aux conditions de site. Cette plateforme O-SUP permettra ainsi de réaliser des campagnes de tests dans un souci d'accompagnement des entreprises via la définition du meilleur choix technologique, stratégique et environnemental. IFS, de part ses membres et son expérience, a développé une expertise sur ces procédés et nous vous invitons à poser toutes vos questions à notre équipe sur ces technologies d'avenir.

Comparaison entre OVH et OHT

	OVH	OHT
T	150-300°C	450-600°C
P	30-300 bars	250-300 bars
Propriétés	Solubilité totale des composés organiques et de l'oxygène. Pas de limite aux interfaces.	Solubilité partielle des composés organiques et de l'oxygène. Limitée par les transferts aux interfaces.
Déchets cibles	Boues de STEP, effluents aqueux	Solvant halogénés et non halogénés, phytosanitaires, déchets pharmaceutiques...
Temps de séjours	30-60 min	30-60 s
Abattement de la DCO	70-99 %	>99 %
Rejets atmosphériques	CO ₂ , O ₂ , N ₂ , traces de CO au démarrage	CO ₂ , O ₂ , N ₂ , traces de CO au démarrage
Effluents aqueux	HCl, NH ₃ , minéraux, oxydes métalliques	Minéraux, oxydes métalliques, acides organiques légers (acide acétique en acide formique...)

Contact : Kévin Pizarro
k.pizarro@drome.cci.fr

L'Oxydation en Voie Humide : passé, présent et futur d'A3i.

Le traitement des effluents organiques est un challenge technique et économique de plus en plus important. En Europe, les industriels visent le leadership mondial dans le traitement propre des effluents. Le développement des technologies hydrothermales démontre cet engagement. L'Oxydation en Voie Humide (OVH), ou oxydation dans l'eau subcritique, vise à oxyder la fraction organique d'un effluent aqueux ou d'une suspension, sans élimination préalable de l'eau, par mise en contact avec un agent oxydant dans un réacteur gaz-liquide, à une température comprise en général entre 150 et 325°C pour une pression totale (d'air ou d'oxygène, selon le choix de l'oxydant) de 2 à 17,5MPa. Développé à l'origine par la société ZIMPRO aux Etats-Unis dans les années 1930-1940, pour la synthèse de la Vanilline à partir de résidus liquides de l'industrie des pâtes et papiers, cette technologie (en version catalysée ou non) a depuis fait l'objet de nombreuses études démontrant son efficacité mais n'a pas connu de réel développement commercial (mis à part dans le traitement des boues d'épuration, comme ZIMPRO® aux Etats-Unis commercialisé par Siemens Water ou ATHOS® en Europe par Veolia...).

Depuis sa création en 2004, la société A3i s'est fortement engagée dans le développement de la technologie OVH. Après une étude de faisabilité technico-économique et un premier projet de plateforme (PREMO), A3i décide d'acquiescer une avance technologique sur un procédé OVH non catalysé aux limites du domaine subcritique (température supérieure à 300°C, pression de 30 MPa) en finançant en 2007 une thèse en partenariat avec l'université Paul Cézanne (Aix-Marseille III). Le travail (soutenu par S.Lefèvre en novembre 2010) a permis d'étudier les aspects thermodynamiques et cinétiques du procédé et une méthode d'optimisation énergétique a été développée. Cette méthode permet d'évaluer différentes configurations du procédé et de les comparer au travers de paramètres énergétiques et du rendement matière.

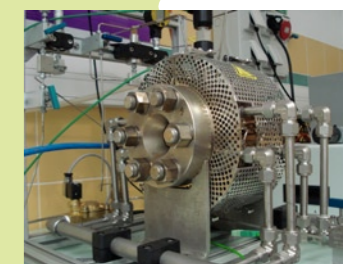
En s'appuyant sur ses partenaires, A3i poursuit son engagement pour le développement industriel de la technologie: réflexion avec le M2P2 pour la mise en œuvre d'une nouvelle thèse, recherche d'accompagnements financiers pour la réalisation d'essais industriels à façon sur la plateforme de démonstration de ROVALTAIN (projet O-SUP), optimisation du procédé dans une logique d'éco-conception.

Le futur d'A3i passe par l'OVH. Notre objectif est, à moyen terme, de pouvoir proposer aux industriels une solution « clé en mains » pour un traitement total, éco-conçu et rentable de leurs effluents.

Contact : Sébastien Lefèvre
s.lefevre@a3i-cer.fr



Oxydation en OVH - Credit Photo LM2P2



Réacteur OVH - laboratoire M2P2 - Crédit Photo LM2P2