



Lettre d'Information

Innovation Fluides Supercritiques

Ailleurs

Mission d'études aux USA

Dans le domaine des fluides supercritiques, les Etats-Unis ont souvent été leaders dans l'industrialisation des technologies fluides supercritiques. Aussi, après avoir établi des partenariats avec l'Asie (chine - Japon) et le Québec, l'IFS a conduit une délégation de 8 experts Français du 4 au 8 Juillet 2011 sur la côte Est des Etats-Unis. Au cours de cette mission, la délégation IFS a rencontré sept entreprises et laboratoires œuvrant dans le domaine de la synthèse de matériaux, du traitement de poudre de polymères (Société TREXEL), l'extraction de produits naturels. L'IFS a ainsi pu avoir une vision à date du développement des technologies supercritiques aux Etats-Unis en recherche et en industrie. Un partenariat est envisagé avec l'un des experts américains référents dans le domaine des fluides supercritiques.

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

13^e Congrès Européen sur les fluides supercritiques - La Haye

IFS a participé au 13^e congrès Européen des fluides supercritiques qui a été organisé par l'ISASF. Ce congrès a réuni plus de 200 participants. Un des sujets majeurs abordé s'est concentré sur la réalisation d'aérogels. Cette thématique fera l'objet d'un séminaire sur les aérogels organisé par l'ISASF qui se tiendra à Nancy les 6 et 7 décembre 2012. Rappelons que les aérogels sont des matériaux obtenus par séchage supercritique ou par évaporation. Les aérogels possèdent des propriétés uniques (très faible conductivité thermique, très grande porosité >99%) qui présentent un potentiel d'application très variés (matériaux d'isolation, matériaux adsorbants, aéronautique)

Contact : Françoise Brionne
Francoise.Brionne@ensic.inpl-nancy.fr

Continuité du partenariat avec le Japon

Suite au 1^{er} workshop organisé en 2010 par IFS au Japon, IFS a accueilli les référents du Groupe Japonais sur les fluides supercritiques. Ce rendez-vous a permis de mettre en œuvre le programme scientifique du 2^{ème} workshop Franco-japonais qui se tiendra en septembre 2012 à Valence. Par ailleurs, Mr Stéphane Sarrade, Président de l'IFS, dispensera un module de formation initiale à l'université de Kumamoto en Février 2012.

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



Bonjour à toutes et à tous,

Edito

Pour la troisième année consécutive, nous renouvelons notre présence au sein du salon Pollutec Horizons à travers un village consacré aux technologies fluides supercritiques et membranaires, village réalisé en partenariat avec le pôle de compétitivité TRIMATEC et le Club Français des Membranes.

C'est tout naturellement que ce numéro est axé sur les potentialités des applications de l'eau supercritique dans des domaines innovants pour envisager une nouvelle chimie plus respectueuse de l'environnement : l'hydrolyse.

Nous vous proposons également un résumé des actions que nous avons menées à l'international en 2011 à travers une mission d'études aux USA, la présence au congrès Européen des fluides supercritiques à la Haye (ISSF 2012) et la réception d'une délégation Japonaise.

Notre action au niveau national a également été très riche par notre présence sur différentes manifestations en Rhône-Alpes (Rendez-vous BIONDAYS - Valence ; GIF - Grenoble, Village des Sciences - Valence) et la conduite de sessions de formations continues (notamment en partenariat avec les Techniques de l'Ingénieur) et initiales (Master Développement Durable de l'Université de Chambéry).

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 2 :

Chimie verte rime souvent avec chimie des matières renouvelables, par opposition aux ressources fossiles. Aujourd'hui au cœur de toutes les attentions elle apparaît fondamentale pour l'avenir de la chimie et de l'énergie. Les procédés en eau sous-critique ou supercritique apportent à cette démarche son lots de solutions innovantes et performantes pour la valorisation matière ou énergétique.

En effet, souvent mentionnée pour le traitement des déchets dangereux (voir Newsletter IFS n°7, mai 2011), l'eau sous-critique ou supercritique est de plus en plus étudiée pour sa capacité à favoriser les réactions d'hydrolyse (rupture de chaîne carbonée par réaction avec l'eau). Par ce biais, la production sélective de composés de faible masse moléculaire à partir de longues chaînes carbonées permet d'envisager une alternative aux procédés classiques pour la liquéfaction ou encore la gazéification des composés de haute masse moléculaire tels que les polymères ou encore la biomasse (ligno-cellulose, cellulose, micro-algues...).



Pilote OHT - crédit photo CEA

Actualités
Agenda

- 29 novembre - 2 Décembre
Salon Pollutec Horizon - Village Séparation, purification, filtration - Hall 6 Allée J Stand 010
- 13 décembre Journée Technique
Fluides Supercritiques : quelles opportunités techniques ? Techniques de l'ingénieur
- 15 et 16 Décembre
2^e édition des IFS Days



Crédit photo IFS

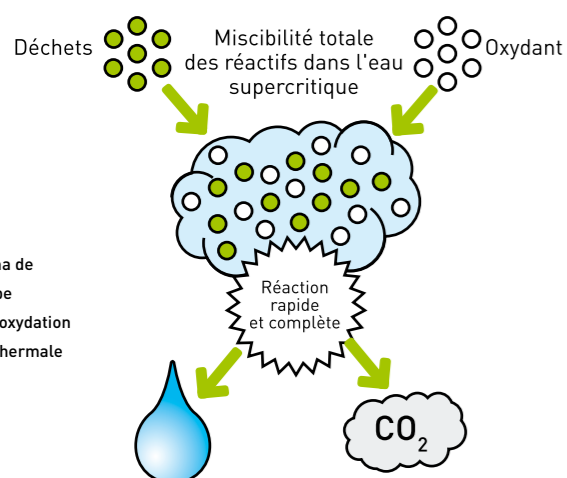


avec le support de:



Lettre d'information
Innovation Fluides Supercritiques
N°8 Décembre 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

L'hydrolyse en eau sous-critique



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.

UNE DEUXIEME VIE POUR LES PLASTIQUES...

Dans le contexte actuel de la gestion des ressources fossiles, la fin de vie des matières plastiques retient l'attention des chimistes qui, face à un besoin croissant de recyclage de ces déchets, non considérés comme ultimes, recherchent des solutions toujours plus performantes.

L'utilisation d'eau sous-critique peut offrir une seconde vie à ces polymères. En effet, la réaction d'hydrolyse, favorisée par l'utilisation d'eau sous-critique permet, dans des conditions de pressions, températures et temps de séjour maîtrisés, de revenir aux monomères, briques élémentaires du plastique. Combinée à une chimie bien menée, le recyclage complet de ce plastique pourra être envisagé pour une application et sous une forme différente.

Cette application représente un enjeu majeur notamment pour les matériaux plastiques comme le Polyéthylène téréphtalate (PET), extrêmement utilisé dans l'industrie agro-alimentaire.

C'est d'ailleurs ce matériau qui a fait l'objet du plus grand nombre de travaux dans le domaine. Aujourd'hui une société japonaise (Kobe Steel) utilise ce procédé pour le recyclage du PET à l'échelle industrielle, preuve que cette application de l'eau sous pression présente un intérêt réel à cette échelle. Grâce à ce procédé, le PET est converti rapidement et efficacement en acide téréphtalique et polyéthylène glycol (utilisé notamment comme antigel) pour la synthèse d'un PET recyclé ou pour une utilisation comme réactifs dans d'autres procédés, limitant ainsi d'autant le recours à des ressources fossiles.

La société Panasonic, toujours au Japon, a également développé l'hydrolyse en eau sous-critique pour le recyclage de matériaux composites (plastique renforcé de fibre de verre) utilisés notamment dans le mobilier d'habitat. L'hydrolyse en eau sous-critique (acronyme SCWH en anglais) permet dans une première étape la liquéfaction du polymère, rendant la séparation/récupération possible de la fibre de verre par simple filtration. S'ensuit une nouvelle chimie des monomères obtenus afin de reproduire un matériau composite nouveau. Néanmoins la première opération de liquéfaction (hydrolyse) en eau sous-critique étant opérée sur un matériau broyé, les longueurs de fibres sont modifiées et ces dernières doivent trouver une valorisation pour des applications différentes nécessitant des longueurs de fibres plus courtes.

Il est important de noter que l'utilisation d'eau sous pression ne représente ici qu'une opération unitaire devant s'incorporer dans un processus chimique permettant de réaliser le cycle du recyclage via une succession d'opérations physico-chimiques.

LA BIOMASSE PAS EN RESTE !

Dans le domaine de l'énergie, la ressource en biomasse renouvelable retient l'attention de la communauté scientifique pour répondre au besoin énergétique mondial. Dans ce secteur, l'utilisation d'eau sous-critique ou supercritique pour la production de carburants, de biogaz ou encore de gaz riche en hydrogène propose des réponses pertinentes aux problématiques posées. Bien que ces applications soient encore en phase de recherche à l'échelle du laboratoire, les premières études donnent des enseignements clés pour le futur de la technologie.

D'une biohuile en eau sous-critique...

Lorsque la biomasse (cellulose, ligno-cellulose, triglycérides...) est mise en contact d'eau sous-critique aux alentours de 200-380°C et 70-300 bars, la réaction d'hydrolyse mise en jeu produit une biohuile. Les biohuiles hydrothermales contiennent moins d'oxygène (10-20%) que celles obtenues par pyrolyse mais toujours plus que

les carburants fossiles (<1%). L'huile obtenue pourra ainsi être utilisée dans un brûleur comme source d'énergie. En revanche un reformage sera nécessaire si une compatibilité avec les carburants pétroliers est recherchée. C'est encore le Japon qui se distingue sur cette application comme en témoigne la mise en place d'un pilote industriel à Tsukuba capable de produire 1,5 tonne par jour d'huile à partir de biomasse humide.

Cette application, qui fait l'objet de nombreux travaux de recherche, apparaît donc prometteuse dans le contexte mondial des ressources fossiles. Elle se positionne déjà comme une solution séduisante de valorisation de la biomasse humide qui nécessite souvent des étapes de prétraitements dans le cas des procédés concurrents.

Un syngas en eau supercritique...

Qu'en est-il lorsque la biomasse est placée en eau supercritique ? Dans ce cas précis, l'hydrolyse poussée des chaînes carbonées conduira alors en un gaz de synthèse. On parle alors de gazéification en eau supercritique (SCWG). En réalité, ce n'est qu'à partir de 450-600°C que la production d'un mélange H₂/CO/CH₄, plus connu sous le nom de syngas, peut être obtenue. Dans ce domaine, les conditions opératoires pourront permettre d'obtenir préférentiellement du méthane, de l'hydrogène et du monoxyde de carbone à des ratios variables. Une nouvelle fois, tout l'enjeu dans cette application consiste aujourd'hui en une maîtrise des paramètres de travail, l'utilisation ou non de catalyseurs, afin d'assurer une sélectivité selon la matière première et les utilisations envisagées.

Les enjeux pour une bonne maîtrise de cette technologie en vue d'applications énergétiques sont donc multiples et c'est la raison pour laquelle les laboratoires travaillent aujourd'hui sur plusieurs fronts. Tout d'abord, comme dans le cas de l'OHT, les sels précipitent en eau supercritique, menant aux mêmes problématiques quant aux risques de bouchage des réacteurs. D'autre part, la biomasse cellulosique et ligno-cellulosique, qui représente le plus fort potentiel pour la technologie, demeure solide, ce qui n'arrange rien à la tâche des chercheurs aujourd'hui confrontés à la double problématique engendrée par cette caractéristique : rendre le procédé continu et adapté à une matière première solide. Néanmoins, des premiers essais industriels concluant à une cadence de 100kg/h ont été menés à l'université de Karlsruhe (Allemagne) sur des déchets viticoles riches en glucose. Ce dernier demeure actuellement un déchet modèle de choix pour les études menées dans les laboratoires français (notamment le LM2P2 de l'université d'Aix Marseille ainsi que le LFSM du CEA de Marcoule). Car, au delà des contraintes physico-chimiques de la matière première, l'enjeu des travaux de recherche consiste à déterminer les bonnes conditions opératoires, l'utilisation ou non de catalyseurs ou encore l'utilisation d'une oxydation partielle permettant d'optimiser le procédé d'un point de vue énergétique. En effet, la réaction d'hydrolyse demeure endothermique et le succès industriel du procédé sera fortement dépendant de sa capacité à générer plus d'énergie qu'il n'en consomme.

Une fois ces verrous levés, l'eau supercritique permettra d'ouvrir une voie innovante pour la production d'hydrogène ou encore de carburant à partir du gaz de synthèse obtenu et via des procédés classiques (tel le procédé Fisher-Tropsch). Tous les travaux de recherche actuels permettront alors de positionner la technologie sur le plan technico-économique pour proposer une nouvelle alternative aux professionnels de l'énergie. Le positionnement se fera d'ailleurs certainement, à l'instar du cas de l'OHT décrite précédemment, en fonction de la matière première que l'on voudra valoriser, de la taille des gisements ainsi que des performances envisagées.

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

Dispositif EXTRAPOLE : désormais opérationnel en Drôme provençale

Après plusieurs années de projet, l'année 2011 aura été l'année de finalisation du dispositif EXTRAPOLE avec la construction d'un bâtiment Industriel à Nyons dans la Zone des Laurons, l'installation au sein de ce bâtiment de 2 unités d'extraction - séparation en CO₂ supercritique pouvant traiter des produits solides (capacité 5 kg - 25 kg - 2*200 kg) ou liquides (2 colonnes de fractionnement de 4 et 8 m) ainsi qu'un laboratoire d'analyse. Les équipements supercritiques sont exploités par la société Atelier Fluides Supercritiques.

Le dispositif est désormais opérationnel pour traiter les demandes des entreprises sur l'ensemble des technologies proposées à savoir extraction à l'eau, l'alcool et/ou le CO₂ supercritique associés à des technologies de séparation telles que la chromatographie préparative, la séparation membranaire, le fractionnement par CO₂ supercritique. Rappelons que le dispositif EXTRAPOLE a pour objectif de réaliser des études (R&D jusqu'au pré-séries industrielles) sur une ou plusieurs des technologies d'extraction citées précédemment à partir d'un cahier des charges produit.

Un interlocuteur traitera votre demande afin d'élaborer l'étude



la plus appropriée à vos besoins. Chaque étude fera l'objet d'un contrat soumis à un accord de confidentialité.

Contact : contact@extrapole.org