

Cours deuxième année master
Génie chimique

Matière : Intensification des procédés

Chapitre I : Bases de l'intensification des procédés

I.1-Définitions

L'intensification des procédés consiste à développer des nouveaux équipements ou des nouvelles techniques qui, comparées aux techniques couramment utilisées aujourd'hui, permettront de diminuer de façon conséquente le rapport taille des équipements/capacité de production, la consommation d'énergie et la formation de produits indésirables de façon à aboutir à une technologie plus sûre et moins coûteuse.

Ainsi les buts de l'intensification des procédés sont :

- diminution du coût des équipements et d'opération
- amélioration de la sécurité des équipements
- augmentation de la productivité
- diminution de la consommation énergétique
- diminution du coût d'opération
- préservation de l'environnement en diminuant la formation des sous-produits des réactions.

L'intensification des procédés permet de très nombreuses et très diverses applications, que Stankiewicz et Moulin regroupent dans deux catégories :

- les équipements (hardware) spécifiques qui sont des appareils nouveaux développés pour atteindre les objectifs cités ci-dessus.

Il s'agit des équipements mettant en œuvre des réactions chimiques (microréacteurs, réacteurs à disques rotatifs) ou des autres appareils comme les échangeurs de chaleurs compacts ou les mélangeurs statiques.

- les méthodes (software) dédiées à l'intensification des procédés, qui sont des exploitations différentes d'équipements déjà existants.

Il s'agit des réacteurs multifonctionnels (distillation réactive), des séparations hybrides (distillation extractive), des sources d'énergies alternatives (ultrasons) ou des diverses méthodes (fluides supercritiques).

I.2-Principes et applications de l'IP

L'intensification des procédés s'attache à concevoir de nouveaux équipements plus propres, plus sûrs et plus efficaces tout en diminuant la taille des unités en rapport avec leur volume de production, la consommation de ressources (énergies, eau, fossiles) et le coût de production. Elle s'impose donc pour la révolution de l'industrie chimique puisqu'elle nécessite une réelle transformation des usines et implique de repenser différemment les procédés.

L'intensification s'articule autour de deux axes :

- Un premier concerne les méthodes d'intensification qui reviennent par exemple à coupler plusieurs opérations unitaires pour aboutir à des procédés multifonctionnels, ou encore à détourner des équipements de leurs fonctions originelles.

- Un deuxième axe est relatif aux technologies d'intensification telles que

Le micro technologies, dans lesquelles les phénomènes de transferts et de mélange sont intensifiées, ou encore aux les technologies ayant recours à des matériaux innovants.

I.3-Les différents approches de l'IP

I.3.1-L'aspect réduction du ratio surface sur volume (S/V)

Le principe fondamental de la miniaturisation des appareils revient à accroître leur rapport surface d'échange sur volume, tout en maintenant leur capacité de production.

Les premières conséquences majeures sont l'amélioration des transferts thermiques (grâce à une surface d'échange multipliée) et des transferts de matière (grâce à la diminution des longueurs caractéristiques de diffusion moléculaire).

I.3.2-L'aspect microstructuration

Les petites dimensions (des canaux) issues de la miniaturisation des procédés imposent un écoulement laminaire au sein des réacteurs et conduisent à de faibles temps de séjour.

I.3.3. Intensification du transfert thermique dans les réacteurs échangeurs compacts

L'intensification des phénomènes thermiques est primordiale pour traiter des réactions exothermiques. Tout comme pour l'intensification des transferts de matière, le design des canaux, pour lesquels le ratio S/V est très élevé est à l'origine de l'intensification des transferts thermiques dans les réacteurs-échangeurs compacts.

L'utilisation de matériau très conducteur pour la fabrication des plaques (comme le Carbure de Silicium ou l'Aluminium) va également faciliter les échanges de chaleur entre le fluide réactionnel et la paroi.

La caractérisation du transfert thermique passe par l'étude du coefficient global d'échange thermique U. Il est courant de s'intéresser au coefficient d'intensification UA/V , plutôt qu'au coefficient U pour prendre en compte la compacité des réacteurs, A étant l'aire d'échange et V, le volume de fluide procédé échangeant avec la paroi du réacteur.

Chapitre II : Les équipements pour l'intensification des procédés

II.1-Microréacteurs

Les microréacteurs sont des réacteurs chimiques de très petites dimensions qui ont généralement une structure en forme de sandwich constituant d'un certain nombre de tranches (couches) avec micro canaux (10-100 μm).

Les couches effectuent divers fonctions, du mélange aux réaction catalytique, échange de chaleur ou séparation. Intégration de ces différentes fonctions au sein d'une seule unité est l'un des avantages les plus importants de microréacteurs. Les très hauts débits de transfert de chaleur réalisables dans les microréacteurs permettent un fonctionnement des procédés hautement exothermiques isothermes, ce qui est particulièrement important dans la réalisation d'études cinétiques. A cause des rapports volume réactif/surface très faibles, les microréacteurs sont potentiellement attractifs pour les procédés impliquant des réactifs toxiques ou explosifs.

L'échelle à laquelle des procédés utilisent des batteries de plusieurs microréacteurs devient économiquement et techniquement réalisable.



Fig.II.1 : Microréacteur pour modèle réduit d'avion

II.2-Réacteur à baffles oscillantes

Le réacteur à baffles oscillantes (OBR) est constitué d'un tube muni de chicanes équidistantes présentées transversalement à un flux oscillant. Les chicanes perturbent la couche limite au niveau de la paroi du tube, tandis que l'oscillation améliore le mélange par la formation de vortex. Si un flux net est également superposé à ce mouvement oscillatoire, alors le réacteur se comporte comme de nombreux réservoirs en série bien mélangés. Ainsi, l'OBR est capable d'obtenir un bon comportement d'écoulement à piston (plug flow) lorsque le débit / mélange du piston est découplé du flux net. Leur

avantage est la réduction de processus de longue durée de séjour avec des rapports L/D de plusieurs ordres de grandeur plus petits que les réacteurs à écoulement tubulaire conventionnels.

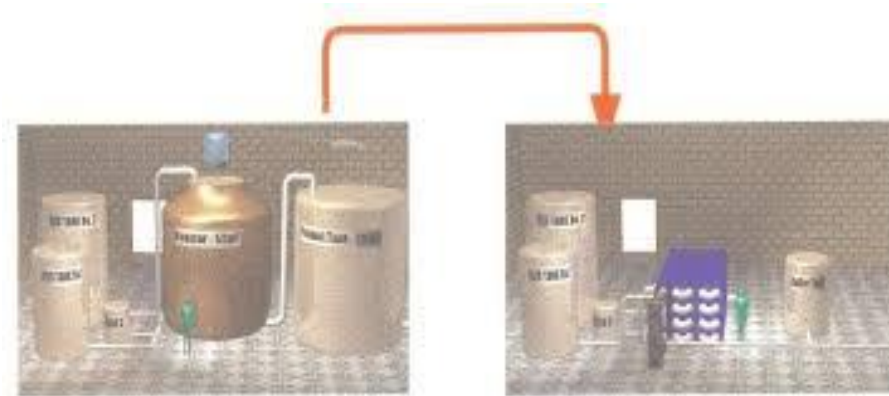


Fig.II.2: Intensification des procédés par remplacement d'un réacteur discontinu par un OBR continu

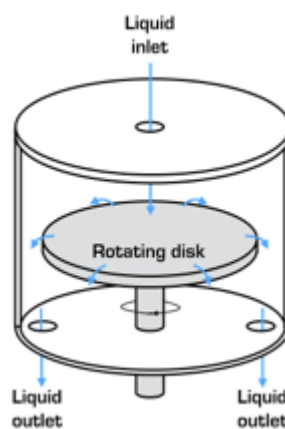
II.3-Réacteur à disque tournant

Le disque rotatif est une plaque orientée horizontalement qui peut être chauffée ou refroidie et tournée par un moteur pneumatique jusqu'à 5000 tours par minute.

Des courants d'alimentation liquides, alimentés à travers le centre de la plaque, se déplacent rapidement à travers la surface et forment un film mince d'épaisseur δ .

Le liquide quitte le disque sur son bord, après il peut être recueilli.

Ces réacteurs à disque tournant peuvent être utilisés pour différentes réactions, comprenant des réactions mettant en œuvre des substances chimiques agressives, avec une usure minimale au cours du temps.



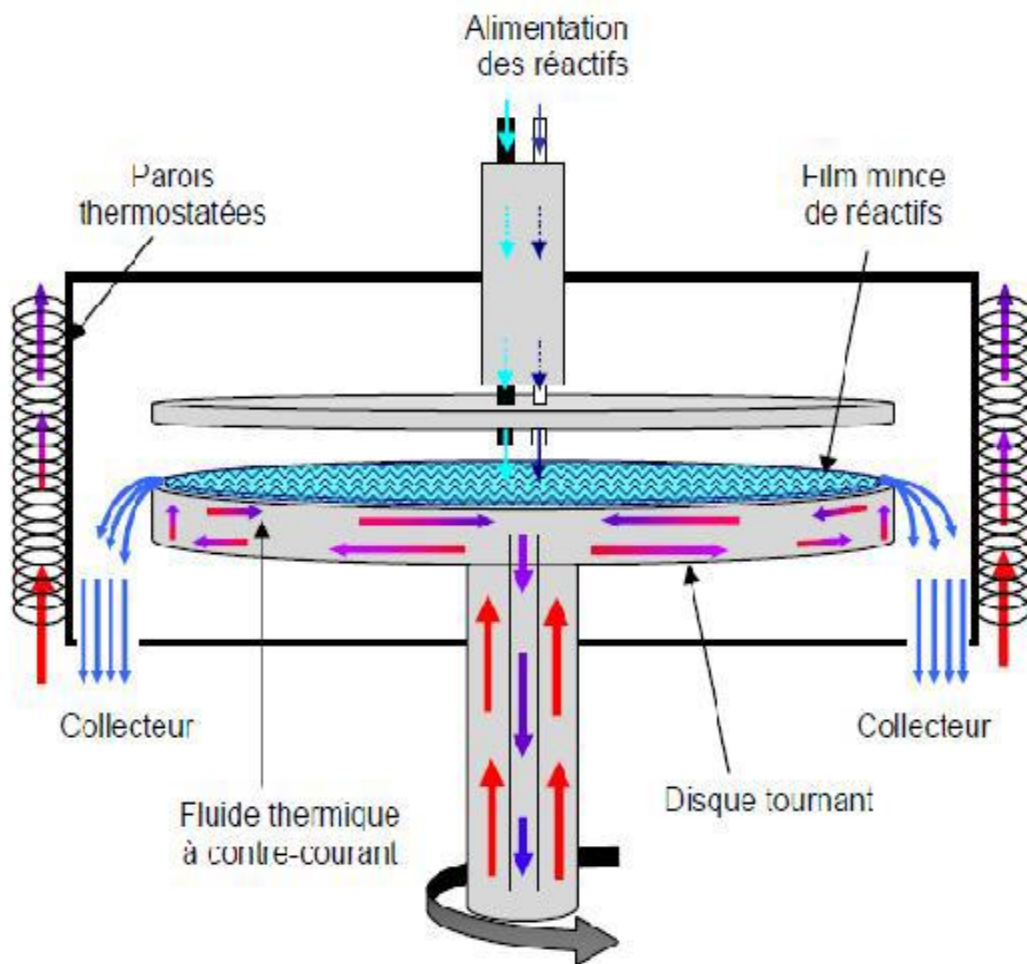
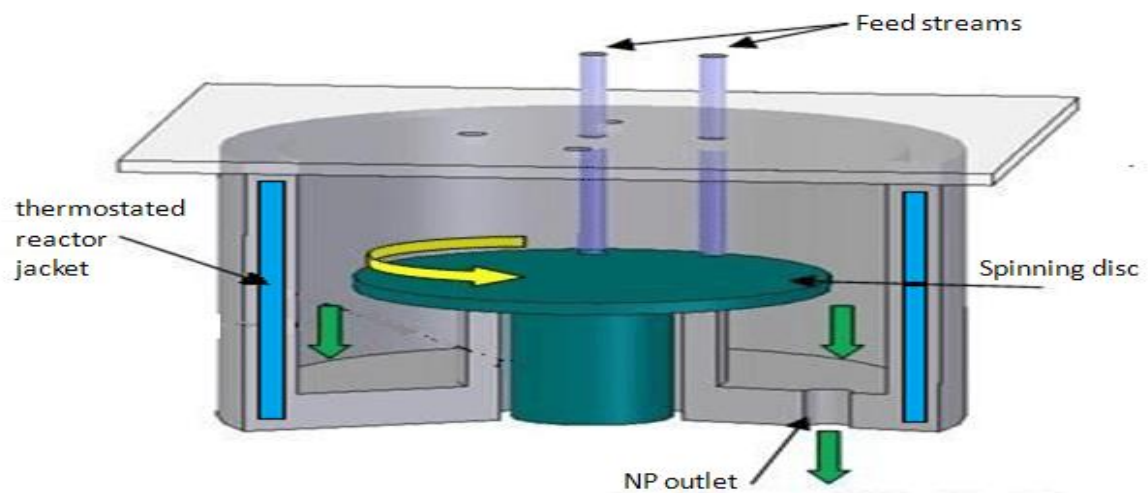


Fig.II.3 : Réacteur à disque tournant

II.4- Réacteur à lit de garnissage rotatif (RPB)

Les réacteurs centrifuges - souvent appelés les réacteurs à lit à garnissage rotatif (RPB)

Où les contacteurs Hige intensifient le transfert de masse en utilisant les effets d'un champ de gravité élevé. Le liquide est pulvérisé au diamètre intérieur du lit garni par un

ensemble de buses bien réparties. La force centrifuge de la filature rotor accélère le liquide radialement vers l'extérieur et crée un film très mince de liquide à la surface du lit garni.

Le gaz pénètre dans le logement fixe et traverse le rotor de l'extérieur vers l'intérieur.

Un joint dynamique au sommet du rotor assure que le gaz se déplace à travers le lit garni.

Un taux de conversion très élevé, presque exempt de sous-produits est causé par l'extrême court temps de rétention. Le champ de gravité élevé permet un temps de rétention court et fournit un contact intensif spontané entre le gaz et le liquide. L'espace d'installation requis, en particulier la hauteur d'installation est seulement une fraction d'une tour traditionnelle. Lors de l'utilisation d'un alliage spécial matériaux, les coûts en capital de l'équipement peuvent être minimisés de manière significative.

Pour la première fois, le lit de garnissage rotatif (RPB) a été mis en oeuvre dans des réactions d'hydrolyse biocatalytique. Le processus de forte intensification a amélioré le micro mélange du substrat et de la lipase, qui était fournie par la force centrifuge du RPB.

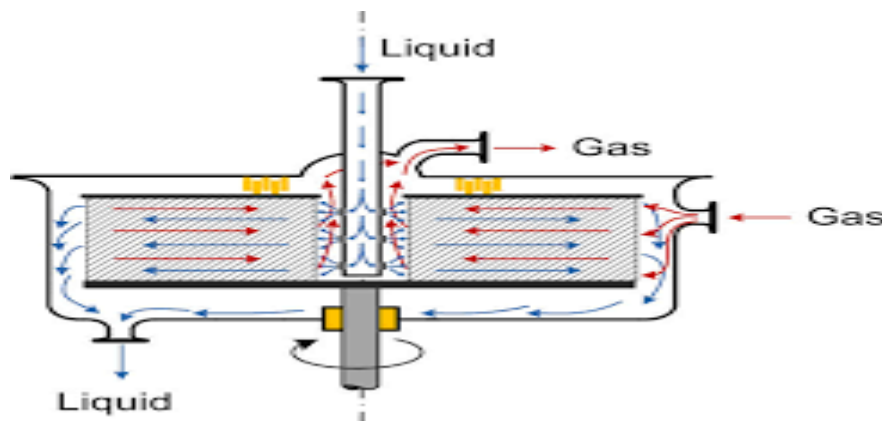


Fig.II.4 : Réacteur à lit de garnissage rotatif (RPB)

II.4- Extracteur centrifuge

Un extracteur centrifuge, également appelé contacteur centrifuge ou contacteur centrifuge annulaire-utilise la rotation du rotor à l'intérieur pour mélanger deux liquides immiscibles à l'extérieur du rotor et à séparer les liquides dans le champ de gravité à l'intérieur du rotor. Un extracteur centrifuge génère une extraction continue d'une phase liquide dans une autre phase liquide.

Deux liquides non miscibles de différentes densités sont alimentés et sont rapidement mélangés dans l'espace annulaire entre le rotor tournant et l'espace stationnaire. Les

phases mixtes sont dirigées vers le centre du rotor par des ailettes radiales dans la base du boîtier. Comme les liquides pénètrent dans l'ouverture centrale du rotor, ils sont accélérés vers le mur. Les phases mixtes sont rapidement accélérées à la vitesse du rotor et la séparation commence lorsque les liquides sont déplacés vers le haut. Un système de déversoirs au sommet du rotor permet à chaque phase de sortir du rotor où elle atterrit dans un anneau collecteur et sort de la scène.

Les contacteurs centrifuges agissent ainsi comme un mélangeur, une centrifugeuse et une pompe.

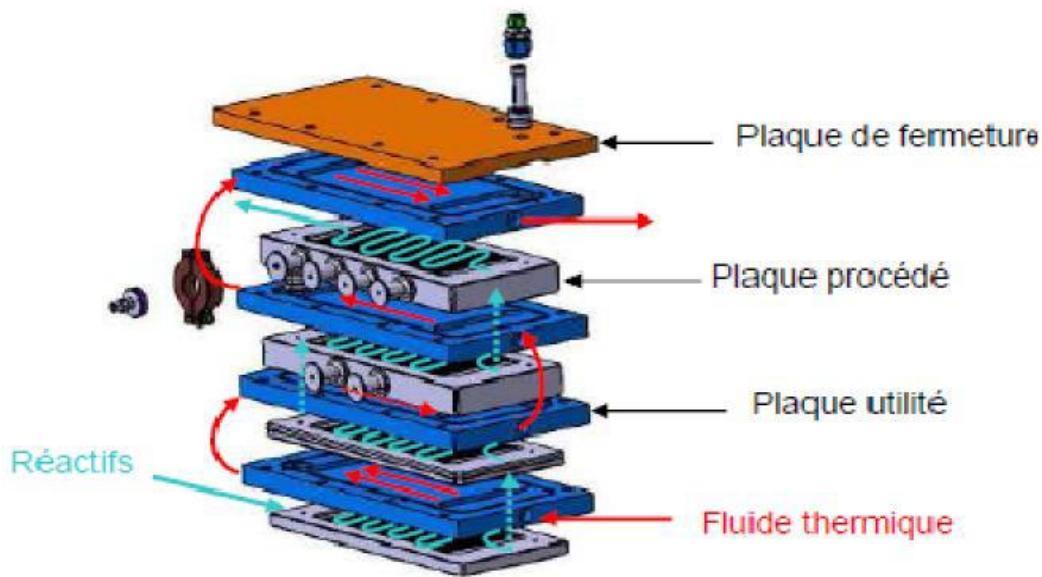


Fig.5 : Les réacteurs échangeurs compacts

Chapitre 3 : Les méthodes de l'Intensification des procédés

III.1-Distillation réactive

La distillation réactive est l'un des procédés chimiques intensifiés les plus reconnus, qui intègrent la séparation et la réaction au sein d'un même appareil. Les principaux avantages de la distillation réactive concernent l'amélioration de la conversion de la réaction, la diminution significative des investissements, des coûts de fonctionnement, de la consommation énergétique, et de la production de sous-produits. Un exemple élaboré est présentée sur la transestérification du carbonate de diméthyle par le procédé de distillation réactive discontinue dans une colonne avec un bac intermédiaire.

III.2-Réacteurs à membrane

Un réacteur à membrane (MR) est un dispositif pour réaction (reformage à la vapeur, reformage à sec, reformage autothermique, séparation à base de membrane dans le même dispositif physique.

Par conséquent, la membrane joue non seulement le rôle d'un séparateur, mais réaction elle-même. Le terme Bioréacteur (MBR), d'autre part, se réfère au Membrane couplage du traitement biologique avec séparation par membrane contrairement à l'application séquentielle de la séparation par membrane classique.

Parmi les nombreux types de procédés membranaires disponibles pour la séparation, les réacteurs membranaires ont été étudiés en utilisant l'osmose inverse (RO), la nanofiltration (NF), l'ultrafiltration (UF), la microfiltration (MF), l'électrodialyse (ED), les membranes liquide (LM), pervaporation (PV), infiltration de gaz, infiltration de vapeur, tamisage moléculaire, diffusion de Knudsen (et diffusion moléculaire), etc.

Les membranes sont utilisées comme films plats, fibres creuses, tubules et tubes, tandis que les structures physiques peuvent être les suivantes : membranes microporeuses symétriques et asymétriques, membranes non poreuses et membranes composites. Les membranes peuvent être de la variété polymérique ou être inorganique de nature, qui comprendrait les zéolites, céramique, et des membranes métalliques.

Les membranes peuvent aussi conduire des charges électriques et peut être choisi de l'une des catégories suivantes: membranes échangeuses d'ions, membranes bipolaires, membranes conductrices mixtes, membranes protonductrices, etc.

Dans de nombreux cas, les membranes ont des catalyseurs incorporés dans leur structure poreuse ou sur les surfaces. Les membranes dans de tels cas sont appelées membranes catalytiques.

Les fonctions génériques effectuées par des membranes dans les réacteurs sont:

- Séparation des produits de la réaction mélange afin de conduire les réactions limitées à l'équilibre à des niveaux plus élevés de conversion, pour supprimer les réactions indésirables, pour augmenter la sélectivité, ou améliorer les réactions en supprimant l'inhibition des produits.
- Séparation d'un réactif d'un flux de mélange pour l'introduction dans le réacteur, afin de concentrer les réactifs avant réaction chimique ou pour rejeter l'espèce inhibitrice
- Ajout contrôlé d'un réactif ou deux réactifs, afin d'améliorer le rendement de produits intermédiaires souhaités, et éviter l'emballement thermique des réactions fortement exothermiques.

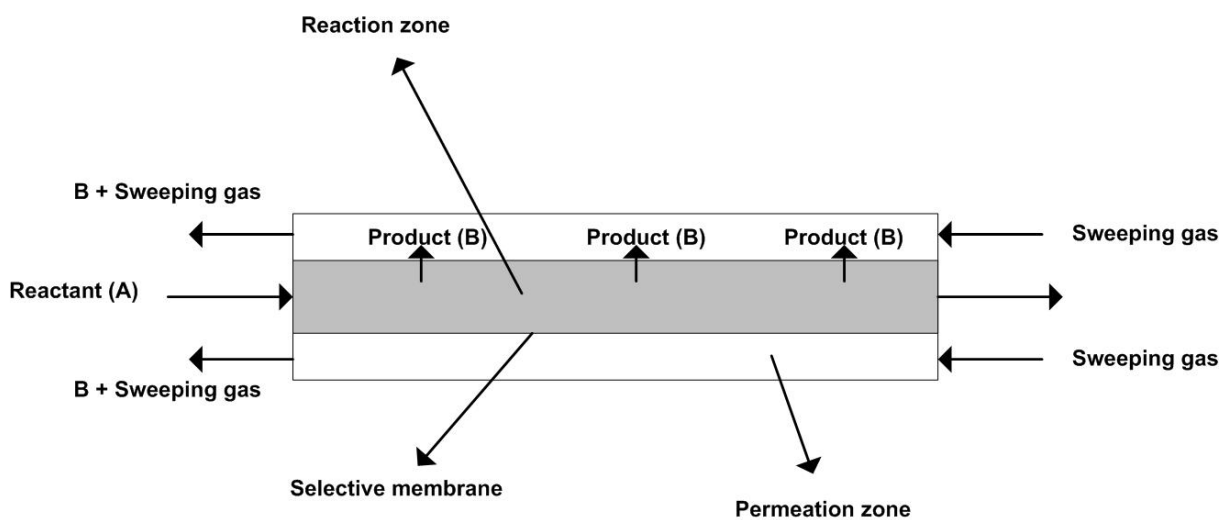


Fig.III.1: Réacteur à membrane

III.3-Séparation par membranes

Parmi les techniques séparatives existantes, la pervaporation (procédé de séparation de mélanges liquides par membranes) et la perméation de vapeurs (procédé similaire traitant des mélanges de vapeurs) ont déjà montré leur capacité à baisser la consommation énergétique sur certaines applications telles que la déshydratation d'éthanol et d'isopropanol. L'utilisation de la membrane, tiers corps non volatil, permet de remplacer le solvant organique et s'accompagne potentiellement d'un gain énergétique pouvant être avantageux vis-à-vis d'autres techniques séparatives. L'emploi de ces unités membranaires apparaît alors comme une alternative aux techniques séparatives traditionnelles lors de la conception de procédés notamment lorsqu'ils sont associés au procédé de distillation.

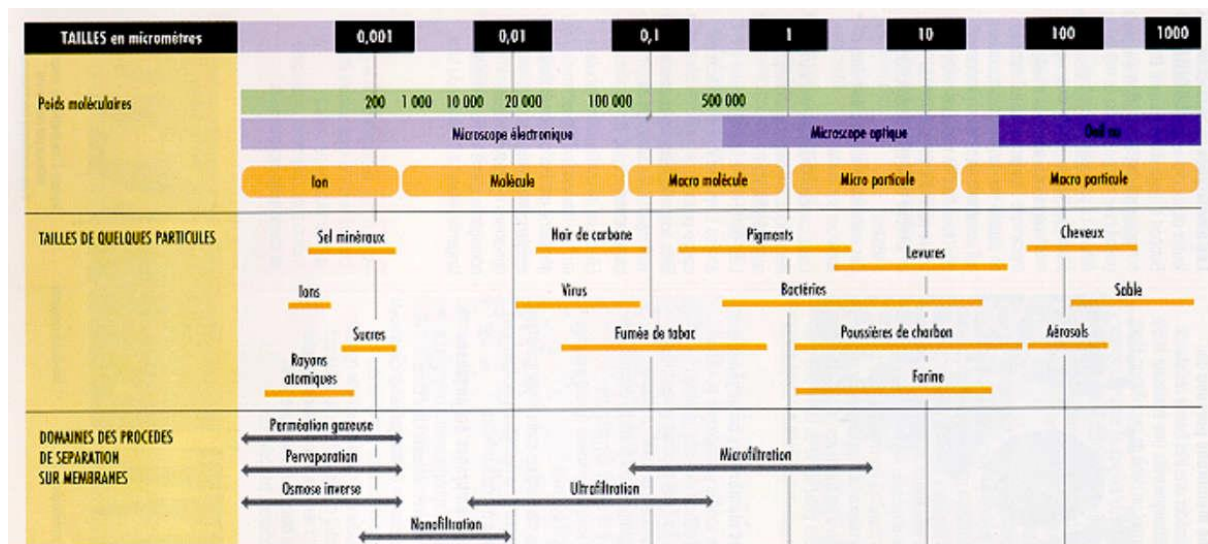


Fig.III.2: Les opérations de filtration membranaire selon la taille des pores et des espèces retenues

III.4-Distillation membranaire

La distillation membranaire est une technologie émergente mais encore à l'état expérimental. Comme son nom l'indique, il s'agit d'un procédé hybride combinant à la fois le procédé de distillation et un procédé à membrane. La membrane n'a pas le même rôle de séparation que dans le cas de l'osmose inverse par exemple. La force de transfert est la différence de pressions partielles de vapeur d'eau entre les deux côtés de la membrane et non pas la pression totale.

Le principe de ce procédé est le suivant: le gradient de pression de vapeur est créé par le chauffage de l'eau salée côté alimentation ce qui entraîne l'augmentation de sa pression de vapeur et son évaporation au voisinage de la membrane. Seule la vapeur d'eau peut traverser la membrane du fait que celle-ci soit hydrophobe; le liquide ne peut pas pénétrer à l'intérieur des pores. La membrane sert donc uniquement de support à l'interface liquide-gaz. La vapeur d'eau qui a traversé la membrane est condensée par divers procédés possibles puis recueillie à l'état liquide.

Avantages et inconvénients

Ce procédé comporte de nombreux avantages comparé aux autres procédés de séparation :

- ☐ on peut travailler à des températures inférieures à la température d'ébullition de l'eau à dessaler
- ☐ le colmatage engendré est plus faible
- ☐ le procédé a une grande sélectivité (taux de rejet en sel théorique de 100%)
- ☐ la technologie ne nécessite pas beaucoup d'espace

- le procédé est moins sensible à la concentration en alimentation contrairement, par exemple, à l'osmose inverse. Ainsi, il est possible de traiter une eau contenant jusqu'à 300 g/L de sels avec une variante de la distillation membranaire : la distillation membranaire sous vide,
- il est possible de coupler ce procédé avec une énergie renouvelable. Cependant, il présente des inconvénients qui font que pour le moment cette technologie reste à l'échelle pilote:
 - Aucune membrane ni module n'ont été conçus spécifiquement pour ce procédé hybride,
 - la productivité est faible comparé à l'osmose inverse,
 - Le procédé consomme beaucoup d'énergie.

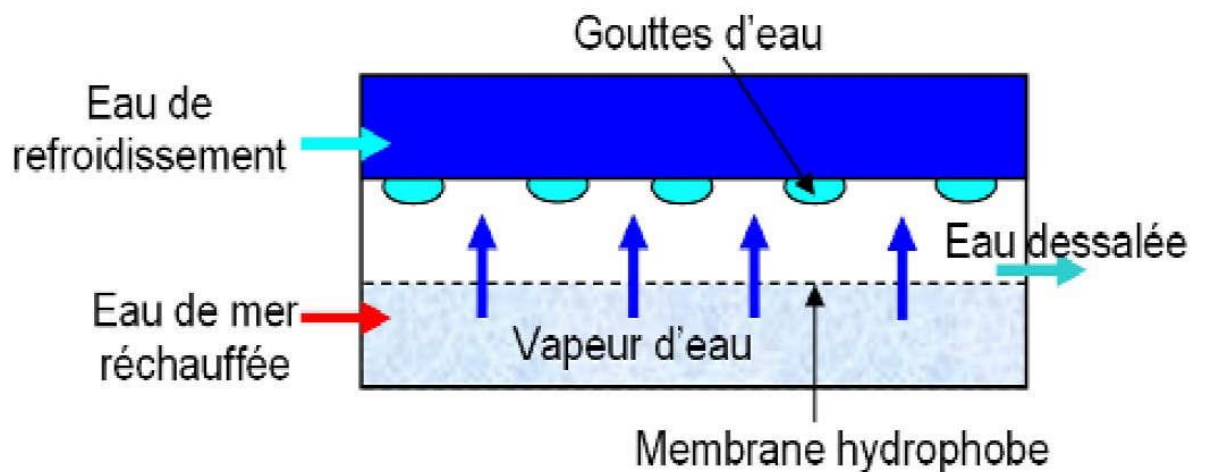


Fig.III.3: Principe de la distillation membranaire

III.5-Contraintes d'application de la distillation réactive

Combiner la réaction et la séparation n'est pas toujours avantageux, et dans certains cas, elle ne pourrait même pas être faisable.

La température et la pression de la réaction et de la séparation doivent être compatibles pour que les conditions du procédé soient faisables. Il faut que la température d'opération ne dégrade pas le catalyseur et n'influence pas l'efficacité ou la durée de vie du catalyseur. Atteindre l'équilibre de la réaction exige un temps de séjour assez long, ce qui signifie une rétention significative dans la section réactive.

Par contre une rétention importante diminue l'efficacité de la séparation, car elle diminue les aires interfaciales. Comme la réaction nécessite un certain temps de séjour, une rétention de volume plus grande est nécessaire, qui limite la géométrie de la colonne. La structure de catalyseur utilisée dans la colonne de distillation réactive peut générer des limitations externes

de transfert de masse, qui peut mener aux changements du taux de réaction et sélectivité de produits.

Chapitre IV : Sources d'énergies alternatives

VI.1- Ultrasons

VI.1.1-Extraction assistée par ultrasons

a-Le principe

La propagation des ondes sonores dans les liquides soumis aux ultrasons à hautes intensités, induit des cycles de haute pression (compression) et de basse pression (rarefaction), avec des vitesses qui dépendent de la fréquence utilisée.

Au cours du cycle de basse pression, les ondes ultrasonores de haute intensité créent de petites bulles de vide dans le liquide. Lorsque ces bulles atteignent un volume pour lequel elles ne peuvent plus absorber d'énergie, elles éclatent violemment au cours d'un cycle de haute pression.

Ce phénomène est appelé « cavitation » durant l'implosion de très hautes températures (approx. 5000 K) et pressions (approx. 2000 atm) sont atteintes localement. Il faut se rappeler que le niveau de températures et pression atteint dépend toutefois de la fréquence des ultrasons appliqués.

L'implosion des bulles de cavitation provoquent également des jets de liquides qui peuvent atteindre la vitesse de 280 m/s. Les forces de cisaillement résultant détruisent l'enveloppe des cellules mécaniquement et améliorent le transfert de masse de la cellule au solvant.

La réduction de la taille des particules par la cavitation ultrasonique augmente également la surface de contact entre la matière à extraire et le solvant. Le montage d'extraction est représenté en figure .



Fig.IV.1 : Extraction assistée aux ultrasons à l'échelle du laboratoire

Comparaison avec les méthodes « classiques »

Plusieurs études ont comparé l'efficacité de la technique d'extraction assistée par ultrasons aux techniques classiques telles que le Soxhlet ou la macération pour extraire les composés actifs de diverses matières végétales.

L'utilisation des ultrasons permet d'effectuer des changements dans les conditions d'opération telles que diminuer la température ou la pression, contrairement à certaines techniques classiques.

Une étude a démontré que la température optimale d'extraction par ultrasons se situe entre 40 et 60°C. Ainsi comparé aux fortes températures nécessaires pour l'extraction au Soxhlet, cette technique permet d'éviter la dégradation de certains composés thermolabiles.

Bien sûr, il faut rappeler que les ultrasons génèrent de la chaleur qu'il faut contrôler avec un bon monitoring de la température du bain ; de même, le temps d'extraction doit être optimisé car un temps excessif dégrade la qualité de l'extrait. Plusieurs études ont par ailleurs démontré que le temps requis avec cette méthode est largement inférieur au temps nécessaire pour obtenir un rendement identique par macération au solvant ou par extraction au Soxhlet.

L'étude récente de Khan et al. (2010) montre que l'extraction par ultrasons de composés phénoliques de type flavanones de la peau d'orange (*Citrus sinensis* L.) atteint un rendement maximal au bout de 15 min contre 60 min par macération avec les mêmes paramètres (solvant, température etc.).

Avantages et Inconvénients

-Avantages

- Technique de faible coût.
- Alternative aux méthodes conventionnelles qui s'avère simple et efficace.
- Fort rendement d'extraction.
- Augmentation de la cinétique d'extraction.
- Réduction du temps d'opération.
- Permet l'extraction de composés thermolabiles sans les dégrader.
- Comparé à d'autres nouvelles méthodes telles que l'extraction assistée par microondes, l'extraction par ultrasons est moins chère et le procédé est plus facile à mettre en oeuvre.
- Peut-être utilisée avec différents solvants comme pour les méthodes conventionnelles.

-Inconvénients

- L'effet des ultrasons sur le rendement et la vitesse d'extraction peut être lié à la nature de la matrice de la matière végétale.
- La présence d'une phase dispersée contribue à l'atténuation des ondes ultrasonores dans le milieu et la partie active des ultrasons à l'intérieur de l'extracteur est restreinte à une zone localisée uniquement autour de la source d'émissions des ultrasons.

Ces deux facteurs doivent être pris en compte dans le design des extracteurs ultrasoniques.

-Extraction par ultrason sa l'échelle industrielle

Extraction par ultrasons est une technique aujourd'hui reconnue et applicable à l'échelle industrielle dans les secteurs phyto-pharmaceutique, nutraceutique ou cosmétique pour l'extraction des composés bioactifs d'une large gamme de plantes.

Actuellement, la cellule d'extraction ultrasonique la plus large présente une puissance de 16kW et peut être configurée en série ou en modules parallèles.

VI.2- Extraction assistée par micro-ondes

Les micro-ondes sont des radiations électromagnétiques avec une fréquence comprise entre 0.3 et 300 GHz. Les appareils micro-ondes domestiques ou industriels opèrent généralement à 2.45 GHz, et occasionnellement à 0.915 GHz aux Etats-Unis et à 0.896 GHz en Europe. Les microondes ont la particularité de pénétrer les biomatériaux et d'interférer avec les molécules **polaires** telles que l'eau présentes dans les biomatériaux générant alors de la chaleur.

De cette façon, les micro-ondes peuvent provoquer la montée en température d'un matériau entier par pénétration profonde dans sa matrice.

L'extraction assistée par micro-ondes (MAE) offre une rapide production d'énergie dans le volume total de solvant ainsi que dans la matrice solide des tissus en suspension.

Ceci provoque donc une montée en température efficace et homogène à la fois du solvant et du solide à extraire. L'absorption par l'eau, présente à l'intérieur des tissus, de l'énergie libérée par les micro-ondes provoque la destruction des cellules par une forte montée de la température localement, ce qui facilite alors la désorption des composés chimiques de la matrice vers le solvant.

De plus, la migration des ions dissouts augmente la pénétration du solvant dans la matrice, facilitant également le relargage des composés chimiques. Ces phénomènes provoqués par les micro-ondes permettent alors d'améliorer le rendement d'extraction. Cependant, l'effet de l'énergie microonde dépend fortement des propriétés diélectriques du solvant et aussi de la matrice de la plante.

Chapitre V : Autres méthodes d'intensification des procédés

V.1-Les solvants alternatifs dans les procédés d'extraction

V.1.1-Extraction par fluide supercritique

-Principe

L'extraction par fluide supercritique (SFE) est une technique alternative dont le but est à la fois de réduire l'utilisation de solvants organiques et d'augmenter le rendement d'extraction.

Le point critique d'une substance pure est défini comme le plus haut point de température et de pression auquel la substance est à l'état d'équilibre liquide-vapeur.

Au-dessus de ce point, un fluide se forme et cet état est appelé l'état supercritique.

Ainsi le fluide supercritique possède les caractéristiques à la fois du gaz et du liquide.

Le fluide supercritique peut dissoudre une large variété de composés organiques et son pouvoir de solvant peut être modifié autour de son point critique en faisant varier légèrement la température ou la pression. Ce fluide possède des propriétés supérieures de transfert de masse en vertu de sa faible viscosité, sa faible tension de surface et de son fort coefficient de diffusion. Il peut pénétrer les micropores des matériaux.

V.1.2-La nature du solvant

Le CO₂ supercritique possède des propriétés particulièrement attrayantes et représente le solvant préféré pour les applications de cette technique. En effet, il est non-toxique, ininflammable, noncorrosif, inerte et possède une faible température critique (304°K), une pression critique modérée (73 atm). De plus, il est disponible à faible coût et en accord avec les règles environnementales. Cependant le CO₂ supercritique ne permet d'extraire que les molécules **apolaires** telles que les hydrocarbures ou certains terpénoïdes.

Pour extraire les composés polaires, quelques fluides supercritiques polaires tels que le Fréon-22, l'oxyde nitreux et l'hexane ont été considérés. Cependant, les applications demeurent limitées du fait de leurs propriétés défavorables quant à l'environnement et aux aspects sécuritaires. Bien que l'eau supercritique et l'eau surchauffée présentent certains avantages tels que la capacité d'extraire les composés polaires, ces fluides ne peuvent pas être utilisés pour extraire les composés bioactifs thermolabiles. Des études ont donc été menées dans le but de surmonter la solubilité limitée des substances polaires dans le CO₂ supercritique.

V.1.3-Le procédé

Un système d'extraction au fluide supercritique est présenté en figure.

Durant le procédé d'extraction, la matière solide est chargée dans un réacteur d'extraction qui est équipé avec des valves de contrôle de la température et de la pression à l'entrée et à la sortie pour garder les conditions d'extraction désirées. Le vase d'extraction est pressurisé avec le fluide par une pompe. Le fluide et les composés dissouts sont transportés dans des séparateurs où le pouvoir « solvant » du fluide est réduit par une diminution de la pression. Le produit est

ensuite collecté via une valve placée dans la partie basse des séparateurs. Le fluide est ensuite régénéré pour être recyclé.

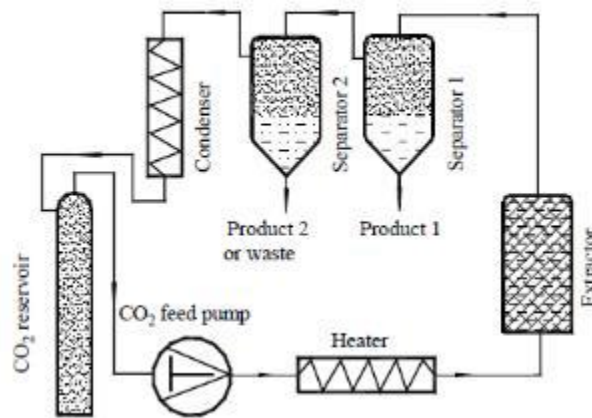


Fig.V.1: Procédé d'extraction au fluide supercritique

V.2-Les liquides ioniques

V.2.1-Définition

Les liquides ioniques sont des composés uniquement constitués d'ions. Le nombre théorique des combinaisons possibles cation-anion est de l'ordre de 10¹⁸, ce qui fait que cette classe de composés est une des plus grandes dans la science de la chimie.

Aujourd'hui, plus de 350 liquides ioniques sont disponibles commercialement.

Les liquides ioniques présentent des températures de fusion proches ou inférieures à la température ambiante et restent à l'état liquide dans une large gamme de température.

Dans la plupart des cas, les cations sont organiques et volumineux, tandis que les anions peuvent être organiques ou inorganiques et plus petits.

Une autre propriété très importante, qui permet aux liquides ioniques d'être impliqués dans des applications à très hautes températures ou à très basses pressions, est que

Leur pression de vapeur est quasiment nulle.

Autre propriété intéressante de ces solvants est qu'ils sont non-inflammables et facilement recyclables. Ils peuvent être hydrophiles ou hydrophobes selon la nature de l'anion. Ils présentent de larges fenêtres électrochimiques, des conductivités et des capacités calorifiques élevées. La miscibilité avec l'eau ou avec des solutés organiques ou inorganiques est modulable.

La nature et la taille des ions vont entraîner des changements des propriétés physico-chimiques (densité, viscosité, ...) et des capacités à dissoudre des composés

V.2.2-Exemples des liquides ioniques

Les cations les plus utilisés sont basés sur l'imidazolium, le pyrrolidinium, le pyridinium, le phosphonium, l'ammonium et le sulfonium. Les anions sont aussi très variés, nous trouvons des halogénures (chlorures, bromures, iodures), des anions inorganiques plus

Complexes (tetrafluoroborate ($[\text{BF}_4]$), hexafluorophosphate ($[\text{PF}_6]$), tris[pentafluoroéthyl]trifluorophosphate ou $[\text{eFAP}]^-$ ($[\text{PF}_6]$), bis[trifluorométhylsulfonyl]amide ($[\text{NTf}_2]^-$) ou des Anions organiques (acétate ($[\text{OAc}]$), lactate ($[\text{Lac}]^-$).

Des exemples représentatifs de cations et d'anions sont présentés dans la figure 17.

organiques, inorganiques, ou des gaz. La modulation de toutes ces propriétés par un choix judicieux de combinaisons d'ions fait que les liquides ioniques sont considérés comme des solvants "à façon" (Designer Solvents).

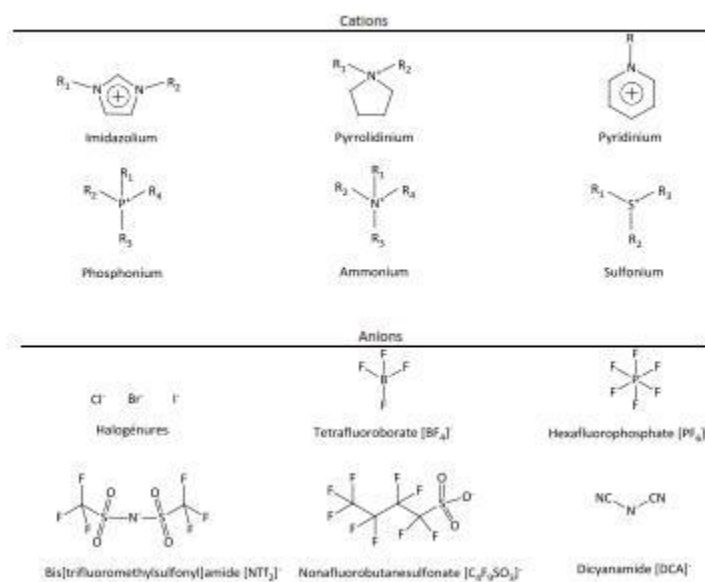


Fig.V.2 : Exemples des liquides ioniques

V.2.3-Applications des liquides ioniques

Grâce aux propriétés uniques et modulables des liquides ioniques, les applications technologiques de ces solvants ont connu un véritable essor ces dernières années.

Nous trouvons des liquides ioniques proposés pour des techniques de séparation, en chimie analytique, en catalyse hétérogène et homogène, comme milieux pour des réactions biologiques, enzymatiques, électrochimiques, comme fluides de référence dans les thermomètres, dans la synthèse de matériaux utilisés pour la fabrication des semi conducteurs, pour la conception d'un télescope lunaire, comme piston pour la compression et le stockage de gaz, comme additifs dans les lubrifiants, dans des cosmétiques, des produits pharmaceutiques etc.