Les fluides supercritiques au service des procédés chimiques

Lorsque la pression et la température d'un fluide sont simultanément supérieures à leurs valeurs au point critique (figure 1), le fluide est dit supercritique. Les fluides supercritiques présentent des propriétés physico-chimiques uniques, intermédiaires entre celles des liquides et des gaz, qui les rendent attractifs pour une mise en œuvre dans les procédés chimiques. En particulier, ils sont dotés de densités proches de celles des liquides et de viscosités proches de celles des gaz. Ces propriétés peuvent être modulées en ajustant les conditions de pression et de température, leur conférant un caractère de fluides à géométrie variable.

CO_2 supercritique : une chimie abondante pour des applications variées

Le dioxyde de carbone CO_2 (P_c = 73,8 bars, T_c = 31 °C) est le composé le plus largement utilisé dans les procédés supercritiques, du fait de son point critique modéré, de son abondance, de son absence de toxicité et de son caractère ininflammable limitant ses impacts sanitaires et environnementaux. Les applications du CO_2 supercritique sont extrêmement variées : extraction à partir de substances solides, fractionnement de mélanges liquides, synthèse de matériaux... Une chimie abondante s'est construite autour de ce solvant combiné ou non à des additifs en faibles teneurs qui peuvent modifier ses propriétés et renforcer son pouvoir solvant.

Dans le domaine nucléaire, une chimie, inspirée de l'extraction en phase liquide, a été développée pour le CO_2 supercritique employé alors comme diluant en association avec des systèmes extractants tels que les composés organophosphorés ou les β-dicétones. Le procédé japonais Super-DIREX (*Supercritical fluid DIRect EXtraction*) exploite le système chimique CO_2 supercritique – phosphate de tri-*n*-butyle – acide nitrique pour l'extraction des actinides à partir de combustible usé. Aux États-Unis, le même système chimique est mis en œuvre dans une installation industrielle de récupération d'uranium enrichi dans des cendres d'incinération. Le Laboratoire des fluides supercritiques et membranes du CEA étudie ce type de procédé et s'oriente vers la conception et la mise au point d'additifs optimisés pour le CO_2 supercritique, à partir de molécules contenant des groupements fonctionnels présentant une forte affinité pour lui, tels que les siloxanes.

P. Dumas/CEA

Banc d'essais CO_2 supercritique installé au Laboratoire des fluides supercritiques et membranes du CEA/Marcoule.

H_2O supercritique : des propriétés remarquables pour des applications ciblées

Du fait de la modification des interactions entre ses molécules avec la température, l'eau supercritique H_2O (P_c = 221 bars, T_c = 374 °C) possède des propriétés de solvatation proches de celles des solvants organiques et présente la capacité de solubiliser des composés organiques insolubles dans l'eau à l'état liquide. Cette propriété remarquable est exploitée dans des procédés chimiques, trouvant des applications ciblées dans le domaine du traitement et de la valorisation des déchets et effluents organiques. L'eau supercritique constitue alors un solvant pour conduire des réactions chimiques mettant en jeu des composés organiques, dans un milieu monophasique, autorisant ainsi des cinétiques réactionnelles extrêmement rapides. Les applications couvrent l'oxydation, la dépolymérisation contrôlée, la liquéfaction et la gazéification.

Dans le domaine nucléaire, le CEA étudie l'oxydation en eau supercritique, également appelée oxydation hydrothermale, pour la minéralisation de solvants organiques contaminés. Ce procédé consiste en une réaction entre les composés organiques à détruire et un oxydant (air) en milieu eau supercritique à environ 300 bars et 500 °C. Dans ces conditions, des taux de destruction supérieurs à 99,9 % peuvent être atteints avec des temps de séjour de quelques dizaines de secondes. L'unité nucléarisée DELOS de l'installation ATALANTE est prévue pour assurer le traitement de solvants organiques usagés contaminés.

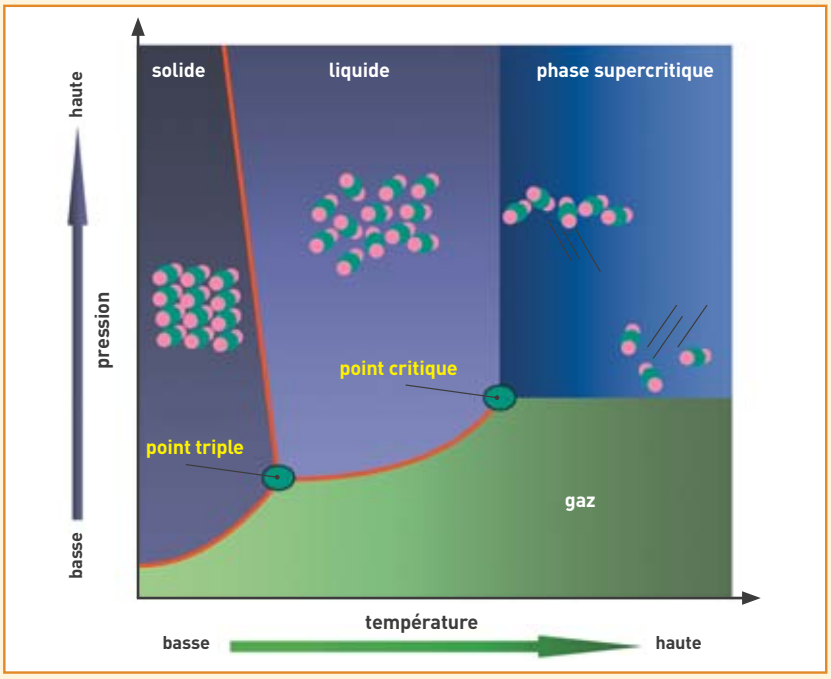

Figure 1.
Diagramme de phases pression-température d'un corps pur. Les corps purs peuvent se trouver sous différents états classiques bien connus : solide, liquide, gaz. Dans ce diagramme, les régions se rapportant à ces états sont séparées par les courbes de changement d'état. La courbe de vaporisation, relative au changement d'état entre le gaz et le liquide, marque un point d'arrêt appelé point critique, correspondant à un couple pression-température propre à chaque corps pur et noté (P_c, T_c). Au-delà du point critique ($P > P_c$ et $T > T_c$), les notions de gaz et de liquide disparaissent : un corps pur existe sous une seule phase dite supercritique.

> **Audrey Hertz** et **Frédéric Charton**
Département d'études du traitement et du conditionnement des déchets
Direction de l'énergie nucléaire
CEA Centre de Marcoule