
**LE FRACTIONNEMENT SUPERCRITIQUE APPLIQUE A DES
COMPOSES D'INTERET INDUSTRIEL**

THESE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE AIX-MARSEILLE

UFR Sciences - Faculté des Sciences et Techniques

Discipline : Génie des Procédés

Présentée et soutenue publiquement par :

Cyril DUFOUR

Le 19/06/2017

Thèse réalisée sous la direction du Professeur Elisabeth BADENS

Ecole doctorale : Sciences de l'Environnement (ED 251)

JURY

Directrices de thèse :

Pr. Elisabeth BADENS Aix-Marseille Université – Marseille

Dr. Christelle CRAMPON Aix-Marseille Université – Marseille

Encadrants :

Mme. Claire DELBECQUE Bontoux SAS

M. Pierre-Philippe GARRY Bontoux SAS

Rapporteurs :

Dr. Séverine CAMY ENSIACET – Toulouse

Pr. Xavier FERNANDEZ Université Nice – Sophia Antipolis

Examineurs :

Dr. Hubert Alexandre TURC CEA Marcoule

Remerciements

Je voudrais adresser mes remerciements les plus sincères à toutes les personnes qui ont contribuées de près ou de loin à ce travail.

Dans un premier temps, je souhaite remercier le Professeur Xavier FERNANDEZ et le Docteur Séverine CAMY de m'avoir fait l'honneur de juger mon travail et d'en être les rapporteurs. Je remercie le Docteur Hubert Alexandre TURC d'avoir accepté de faire partie de ce jury de thèse et de l'avoir présidé. Mes sincères remerciements à Rémy BONTOUX pour m'avoir accueilli au sein de son entreprise et d'avoir mis les moyens nécessaires au bon déroulement de cette thèse.

Je souhaite à présent remercier très chaleureusement Elisabeth BADENS, Christelle CRAMPON, Claire DELBECQUE et Pierre-Philippe GARRY pour leur confiance et pour leurs apports scientifiques; particulièrement pour avoir contribué au développement de mes compétences dans une ambiance humaine et conviviale. Merci aussi pour leur accueil au sein du laboratoire M2P2 et au sein de l'entreprise BONTOUX SAS.

Un merci tout particulier à Carlos Ariel PIECK pour tous ses conseils et son savoir-faire sur le fractionnement supercritique, ses recommandations auront été précieuses tout au long de ces trois années.

Un grand merci à Marie, Magali et Arthur pour leur soutien tout au long de la thèse et leur bonne humeur dans le laboratoire de recherche et développement.

Je tiens à remercier aussi Delphine, Boris et Florian pour leur bonne humeur et leur savoir-faire sur la purification du sclaréol, leurs conseils auront été précieux.

Merci à l'équipe du laboratoire d'analyse pour leur efficacité et leurs conseils scientifiques tout au long de la campagne expérimentale et merci au service technique pour leur aide et leur implication dans la résolution des différentes problématiques techniques lors de la modification de l'appareillage.

Un grand merci à tout le personnel du laboratoire M2P2 et de la société BONTOUX SAS pour leur accueil et leur sympathie au cours de cette thèse.

Enfin, un merci tout particulier à ma fiancée et à ma mère qui m'ont soutenu et épaulé pendant ces trois années intenses tant sur le plan personnel que professionnel.

Table des matières

REMERCIEMENTS	2
NOMENCLATURE	8
INTRODUCTION GENERALE.....	11
1. SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE.....	14
1.1. Les fluides supercritiques.....	14
1.1.1. Historique.....	14
1.1.2. Définition des fluides supercritiques	14
1.1.3. Propriétés des fluides supercritiques.....	16
1.1.3.1. Masse volumique.....	17
1.1.3.2. Viscosité dynamique.....	18
1.1.3.3. Diffusivité.....	19
1.1.3.4. Pouvoir solvant	20
1.1.4. Le dioxyde de carbone supercritique.....	21
1.1.5. Applications du dioxyde de carbone supercritique	23
1.2. Le fractionnement supercritique	24
1.2.1. Principe du fractionnement supercritique	24
1.2.2. Etat de l'art du fractionnement supercritique	26
1.2.2.1. Quelques règles générales	35
1.2.2.2. Fractionnement supercritique appliqué à des mélanges eau-alcool.....	38
1.2.2.3. Fractionnement supercritique appliqué à des mélanges lipidiques	41
1.2.2.4. Fractionnement supercritique appliqué à des huiles d'agrumes et des mélanges terpéniques	45
1.3. Procédés supercritiques appliqués à la purification du sclaréol	48

1.3.1. Sclaréol : propriétés et procédés de purification	48
1.3.2. Purification du sclaréol par fluide supercritique.....	52
1.4. Equilibres de phases sous pression d'un mélange binaire	54
1.5. Conclusion.....	59
2. MISE AU POINT DE L'UNITE DE FRACTIONNEMENT, ET ETUDES PRELIMINAIRES.....	61
2.1. Conception et mise au point de l'appareillage de fractionnement supercritique	61
2.1.1. Description de l'appareil disponible et points à améliorer	61
2.1.2. Modifications apportées	62
2.1.3. Mode opératoire de l'unité de fractionnement par CO ₂ supercritique	67
2.1.4 Tests de l'appareillage sur un mélange éthanol/eau 30%	68
2.2. Analyses physico-chimiques des alimentations proposées	69
2.2.1. Mesure de masse volumique et de viscosité dynamique.....	71
2.2.1.1. Matériels et méthodes	71
2.2.1.2. Résultats et discussions	74
2.2.2. Mesures d'équilibres de phases sous pression.....	75
2.2.2.1. Matériels et méthodes	76
2.2.2.2. Résultats et discussions	78
2.3. Extraction par CO ₂ supercritique sur solide appliquée à la sauge sclarée	82
2.3.1. Matériels et méthodes	82
2.3.2. Analyses du sclaréol.....	84
2.3.3. Résultats et discussions	84
2.4. Vérification de la capacité d'engorgement de la colonne de fractionnement.....	86
2.5. Conclusions	87

3. FRACTIONNEMENT SUPERCRITIQUE A TEMPERATURE CONSTANTE	89
3.1. Matériels et méthodes	89
3.1.1 Alimentation traitée.....	89
3.1.2. Unité de fractionnement supercritique	91
3.2. Influence des conditions opératoires	94
3.2.1. Influence du rapport S/F	94
3.2.2. Influence de la température	99
3.2.3. Influence de la pression	101
3.2.4. Conclusions.....	105
3.3. Modélisation de la composition de l'extrait et du raffinat	106
3.3.1. Identification des composés d'intérêt.....	106
3.3.3. Résultats de la modélisation	112
3.4. Conclusions	117
4. FRACTIONNEMENT SUPERCRITIQUE AVEC REFLUX INTERNE.....	119
4.1. Matériels et méthodes	119
4.2. Méthode de surface de réponse (RSM)	122
4.3. Résultats et discussions	124
4.3.1. Mise en évidence de l'intérêt du reflux interne	124
4.3.2. Influence de la position du point d'injection.....	126
4.3.3. Plan d'expériences	127
4.3.4. Recherche d'optimum.....	134
4.3.5. Conclusions.....	136
4.4. Comparaison entre la distillation moléculaire et le fractionnement supercritique. .	137

4.4.1. Matériels et méthodes	137
4.4.1.1. La distillation moléculaire	137
4.4.1.2. Le fractionnement supercritique	138
4.4.2. Résultats et discussions	138
4.5. Couplage du fractionnement supercritique avec la distillation moléculaire.	141
4.6. Conclusions	144
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	146
REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE.....	149
LISTE DES FIGURES.....	166
LISTE DES TABLEAUX	172

Nomenclature

Acronyme

GRAS : Generally Recognized As Safe

NET : Nombre d'étages théoriques

SAB : Solvant apolaire à chaîne courte de type alcane utilisé par Bontoux SAS

Symboles latin

a	Surface spécifique du garnissage	m^{-1}
b_0, b_1, b_2	Coefficients linéaires du modèle de surface de réponse	
b_{11}, b_{22}	Coefficient quadratique du modèle de surface de réponse	
b_{12}	Coefficient interactif du modèle de surface de réponse	
c_G	Facteur de capacité	$m^{1/2} \cdot s^{-1}$
D	Coefficient de diffusion	$m^2 \cdot s^{-1}$
e_i	Débit massique du composé i dans l'extrait	$kg \cdot h^{-1}$
F	Débit massique de l'alimentation	$kg \cdot h^{-1}$
F_p	Facteur de rétention	
g	Accélération de la pesanteur	$m \cdot s^{-2}$
K_i	Coefficient de partage du composé i	
n	Nombre d'étages théoriques	
P	Pression	MPa
P_c	Pression critique	MPa
Q_m	Débit massique de la fraction enrichie en soluté	$kg \cdot h^{-1}$
r_i	Débit massique du composé i dans le raffinat	$kg \cdot h^{-1}$
S	Débit massique du solvant	$kg \cdot h^{-1}$
S_i	Facteur d'extraction	
T	Température	K
T_c	Température critique	K

u_G	Vitesse de la phase vapeur	$m \cdot s^{-1}$
u_L	Vitesse de la phase liquide	$m \cdot s^{-1}$
X_1	Facteur pression	
X_2	Facteur S/F	
x_i	Fraction massique en composé i	
x_E	Fraction massique en sclaréol dans l'extrait	
x_F	Fraction massique en sclaréol dans l'alimentation	
x_R	Fraction massique en sclaréol dans le raffinat	
z_i	Débit massique du composé i dans l'alimentation	$kg \cdot h^{-1}$

Symboles grecs

β	Bilan partiel en sclaréol	
ε	Rendement d'extraction	
ε_b	Porosité du lit de garnissage	
ρ	Masse volumique	$kg \cdot m^{-3}$
ρ_c	Masse volumique critique	$kg \cdot m^{-3}$
ρ_G	Masse volumique du gaz	$kg \cdot m^{-3}$
ρ_L	Masse volumique du liquide	$kg \cdot m^{-3}$
ψ	Paramètre de flux	
μ	Viscosité dynamique	$Pa \cdot s$
τ	Rendement en sclaréol	

Introduction générale

Ce travail de thèse est une collaboration entre le laboratoire de Mécanique, Modélisation et Procédés Propres (M2P2) de l'Université d'Aix-Marseille, plus particulièrement l'équipe Procédés et Fluides Supercritiques, et la société Bontoux SAS. La Société Bontoux est implantée à Saint Auban sur l'Ouvèze depuis 1898 au cœur de la Drôme provençale et est spécialisée dans la production de matières premières aromatiques. Cette thèse a été dirigée par le Professeur Elisabeth Badens et co-encadrée par Christelle Crampon, Claire Delbecque (Responsable du service R&D de Bontoux) et Pierre-Philippe Garry (Directeur technique de Bontoux).

Ce travail de thèse s'inscrit dans le projet de la Société Bontoux de développer au sein de son entreprise des technologies utilisant le CO₂ supercritique dans le but de les appliquer aux extraits naturels. L'objectif est d'utiliser les technologies supercritiques dans la production et la valorisation d'extraits végétaux.

Ce travail de recherche a principalement porté sur la mise au point du procédé de fractionnement supercritique puis sur la purification du sclaréol par fractionnement supercritique. Le sclaréol est un composé naturellement présent dans la sauge sclarée et est la matière première d'une molécule d'hémi-synthèse appelée Ambrox® ou Ambroxan®. Le succès de cette molécule est dû à sa forte puissance olfactive et à sa forte biodégradabilité. D'un point de vue industriel, la production de sclaréol représente une part importante de l'activité de la Société Bontoux. Actuellement, la purification du sclaréol est réalisée par distillation moléculaire ; ce procédé n'est pas très sélectif mais permet d'obtenir du sclaréol pur à 80% massique. D'autre part, la distillation moléculaire ne permet pas l'élimination des composés issus de la dégradation du sclaréol formés lors de la phase de stockage du végétal coupé. Ainsi, les objectifs de cette étude sont d'augmenter le rendement et la pureté du sclaréol en intégrant le fractionnement par dioxyde de carbone supercritique dans le processus de production et de purification du sclaréol déjà existant. Ce procédé innovant présente l'intérêt d'être continu, compact et propre. Afin d'identifier où il serait judicieux d'insérer le

fractionnement supercritique dans le processus global de purification du sclaréol, différentes alimentations issues de différents points de la chaîne de procédés actuellement utilisée seront étudiées.

Ce manuscrit s'organise autour de quatre chapitres. Le premier chapitre est dédié à une synthèse bibliographique sur les différents thèmes abordés : les fluides supercritiques et le fractionnement supercritique. Après une description générale des fluides supercritiques et leurs différentes applications, la revue bibliographique se concentre sur le fractionnement supercritique en colonne garnie. Ensuite une partie dédiée au composé d'intérêt, le sclaréol, et aux techniques d'extraction et de purification utilisant du CO₂ supercritique est proposée, pour finir avec un rappel sur les diagrammes d'équilibres de phases de mélanges binaires sous pression.

Le second chapitre présente l'adaptation et la mise au point de l'appareillage utilisé pour réaliser le fractionnement supercritique, ainsi que l'étude des différentes alimentations proposées par la Société Bontoux pour identifier lesquelles pourraient être retenues pour une utilisation dans le procédé de fractionnement supercritique. Enfin des essais préliminaires permettent de vérifier le fonctionnement de l'appareil mais aussi la faisabilité de la séparation.

Le troisième chapitre présente les résultats expérimentaux obtenus lorsqu'une température constante est appliquée tout au long de la colonne de fractionnement supercritique. Des essais ont été menés à des pressions comprises entre 10 et 12 MPa, des températures comprises entre 313 et 338 K et des rapports débit massique de CO₂/débit de charge allant de 13 à 173. Certains résultats ont pu être modélisés par la méthode des groupes afin de suivre l'évolution de composés majoritaires dans le raffinat ou dans l'extrait en fonction des conditions opératoires, lorsque les conditions d'application du modèle étaient respectées.

Enfin, le quatrième chapitre présente les résultats expérimentaux obtenus avec un reflux interne, c'est-à-dire en appliquant un gradient de température le long de la colonne. Un plan d'expériences a été réalisé à des pressions comprises entre 11 et 13 MPa et des rapports

débit massique de CO₂ sur débit de charge allant de 25 à 115, pour un gradient de température de 323 – 338 K. Ce plan d'expérience a permis de déterminer les conditions opératoires optimales de fonctionnement du procédé en fonction des spécifications du produit obtenu souhaité. Pour finir, une comparaison entre le fractionnement supercritique et la distillation moléculaire est proposée.

Enfin le manuscrit se termine par une conclusion générale suivie par une proposition de perspectives de travail.

1. Synthèse bibliographique

1.1. Les fluides supercritiques

1.1.1. Historique

La notion de fluide supercritique est apparue au XIX^{ème} siècle. Le physicien Baron Cagniard De Latour (1777 – 1859) découvre le point critique d'un corps pur en réalisant une expérience qui consiste à placer une bille métallique dans une enceinte fermée et remplie d'alcool. A partir d'une certaine température, il observe que l'interface liquide-gaz disparaît et que la bille peut se déplacer quasiment sans résistance (Cagniard De La Tour, 1823). Thomas Andrews (1813-1885) confirme l'existence de cette température critique lors de ses travaux sur les transformations du CO₂ (Andrews, 1870).

Les recherches sur les fluides supercritiques ont finalement débuté dans les années 1930 et leurs applications sont arrivées dans l'industrie dans les années 1960. On compte actuellement dans le monde environ 400 unités industrielles pour des applications d'extraction et de fractionnement utilisant principalement du dioxyde de carbone supercritique avec ou sans co-solvant.

1.1.2. Définition des fluides supercritiques

Un corps pur peut exister sous les trois états physiques de la matière, solide, liquide et gazeux. Sur le diagramme de phases où est portée la pression en fonction de la température (Figure 1.1), on distingue trois régions représentant les domaines d'existence des trois états de la matière. Ces domaines sont délimités par des courbes de changement d'état, concourantes au point triple. La courbe de vaporisation (liquide-gaz) présente un point d'arrêt, appelé point critique correspondant à un couple température-pression (T_c , P_c). Au-delà de ce point critique, c'est-à-dire pour une température supérieure à la température critique T_c et sous une pression supérieure à la pression critique P_c , le fluide est dit supercritique (Encyclopédie des gaz). Le domaine supercritique est délimité par des lignes en points et tirets alternés sur la Figure 1.1 car l'obtention d'un fluide supercritique par chauffage d'un liquide à pression

constante (à $P > P_c$) ou par compression isotherme d'un gaz (à $T > T_c$) se fait sans changement d'état. Le tableau 1.1 rassemble les coordonnées critiques de fluides utilisés dans l'industrie (Rey, 1999).

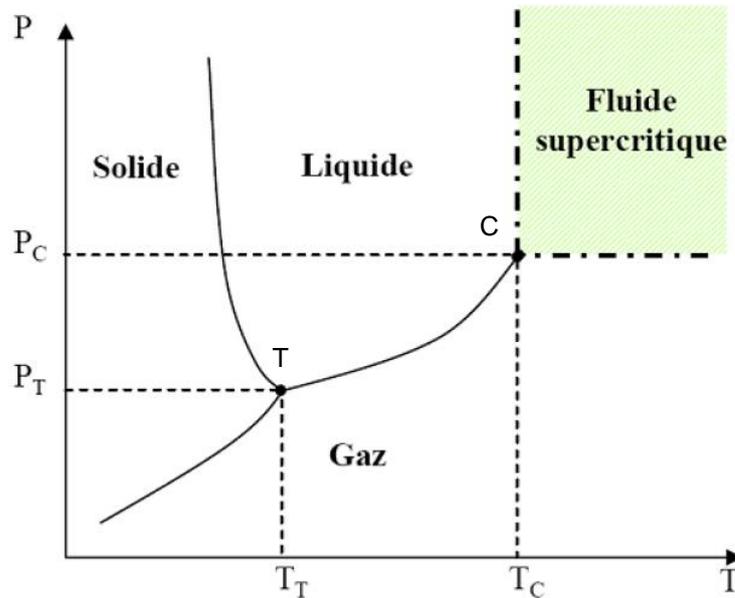


Figure 1-1 : Diagramme de phases d'un corps pur

Tableau 1.1 : Coordonnées critiques de fluides utilisés dans l'industrie

Fluide	Température critique T_c (K)	Pression critique P_c (MPa)	Masse volumique critique ρ_c (kg·m ⁻³)
Ethylène	282,65	5,06	220
Dioxyde de carbone	304,21	7,38	468
Ethane	305,65	4,91	212
Dioxyde d'azote	309,55	7,24	457
Propane	369,95	4,26	225
Ammoniac	405,55	11,29	235
n-pentane	469,75	3,37	232
Acétone	508,15	4,76	273
Méthanol	513,15	7,95	275
Ethanol	516,25	6,39	280
Benzène	562,65	4,92	304
Toluène	593,95	4,08	290
Eau	647,25	22,1	317

Les fluides les plus utilisés sont le CO₂ qui est utilisé par exemple pour la décaféination du café en utilisant le procédé d'extraction supercritique, mais aussi l'eau supercritique, par exemple, dans l'oxydation hydrothermale ou l'eau subcritique dans l'oxydation par voie humide.

1.1.3. Propriétés des fluides supercritiques

Les fluides supercritiques sont à la fois denses et compressibles car ils possèdent des propriétés physico-chimiques intermédiaires entre celles d'un liquide et celles d'un gaz. En effet, les fluides supercritiques possèdent une masse volumique proche de celle du liquide, ce qui de ce fait leur confère un pouvoir solvant proche de celui d'un liquide. Ils possèdent, d'autre part, une viscosité dynamique proche de celle d'un gaz permettant des phénomènes de transfert favorisés au sein des fluides supercritiques. Le tableau 1.2 répertorie les ordres de grandeur de la masse volumique, de la viscosité dynamique et de la diffusivité des fluides sous différents états physiques. De plus, au sein d'un système impliquant un fluide supercritique, la tension interfaciale est très faible et tend vers zéro lorsque la pression augmente.

Tableau 1.2 : Ordres de grandeur de la masse volumique ρ , de la viscosité dynamique μ et du coefficient de diffusion D pour les gaz, les liquides et les fluides supercritiques (Schmidt, 1982)

Etat	Masse volumique ρ (kg·m ⁻³)	Viscosité dynamique μ (cP)	Coefficient de diffusion D (m ² ·s ⁻¹)
Gaz 1 atm, 288 à 303 K	0,6 - 2	1- 3 x 10 ⁻²	1 – 3 x 10 ⁻⁵
Fluide supercritique à T _c et P _c	200 - 500	1 – 3 x 10 ⁻²	7 x 10 ⁻⁸
à T _c et 4 P _c	400 – 1000	3 – 9 x 10 ⁻²	1 x 10 ⁻⁸
Liquide (solvant organique, eau) 1 atm, 288 à 303 K	600 – 1600	0,2 – 3,0	0,2 – 2 x 10 ⁻⁹

Les propriétés, et en particulier l'arrangement des molécules au voisinage du point critique (Figure 1.2), sont caractérisées par une concurrence entre un système de particules jointives, lorsque les forces intermoléculaires prédominent (état liquide), et un système dispersé lorsqu'il y a une prédominance de particules non jointives en raison de l'agitation des molécules (état gazeux) (Calvignac, 2009).

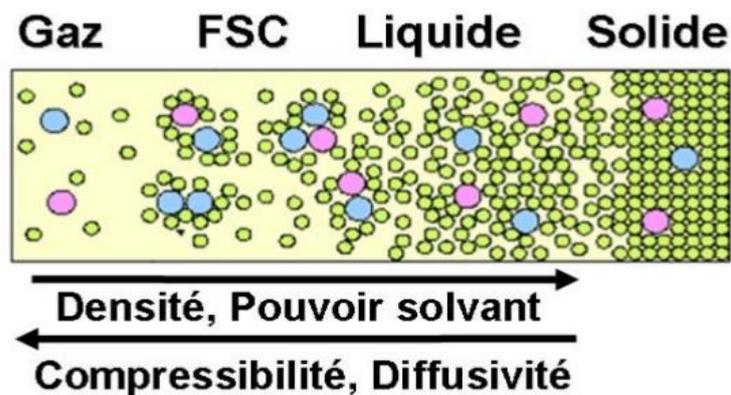


Figure 1-2 : Evolution des propriétés physico-chimiques des différents états de la matière

Les fluides supercritiques présentent d'importantes variabilités de leurs propriétés autour du point critique comme la viscosité dynamique, la masse volumique, et le facteur de diffusivité, qui sont très sensibles à la variation de pression et de température (Tableau 1.2).

1.1.3.1. Masse volumique

Les fluides supercritiques ont une masse volumique proche de celle des liquides qui varie de manière importante au voisinage du point critique, pour de faibles variations de température et de pression (Figure 1.3). Une augmentation de la pression implique une augmentation de la masse volumique. D'autre part, une augmentation de la température induit une diminution de la masse volumique de manière plus ou moins importante selon la pression, ce qui va engendrer un impact plus ou moins important sur les propriétés du fluide. On parle alors de solvant à « géométrie variable ».

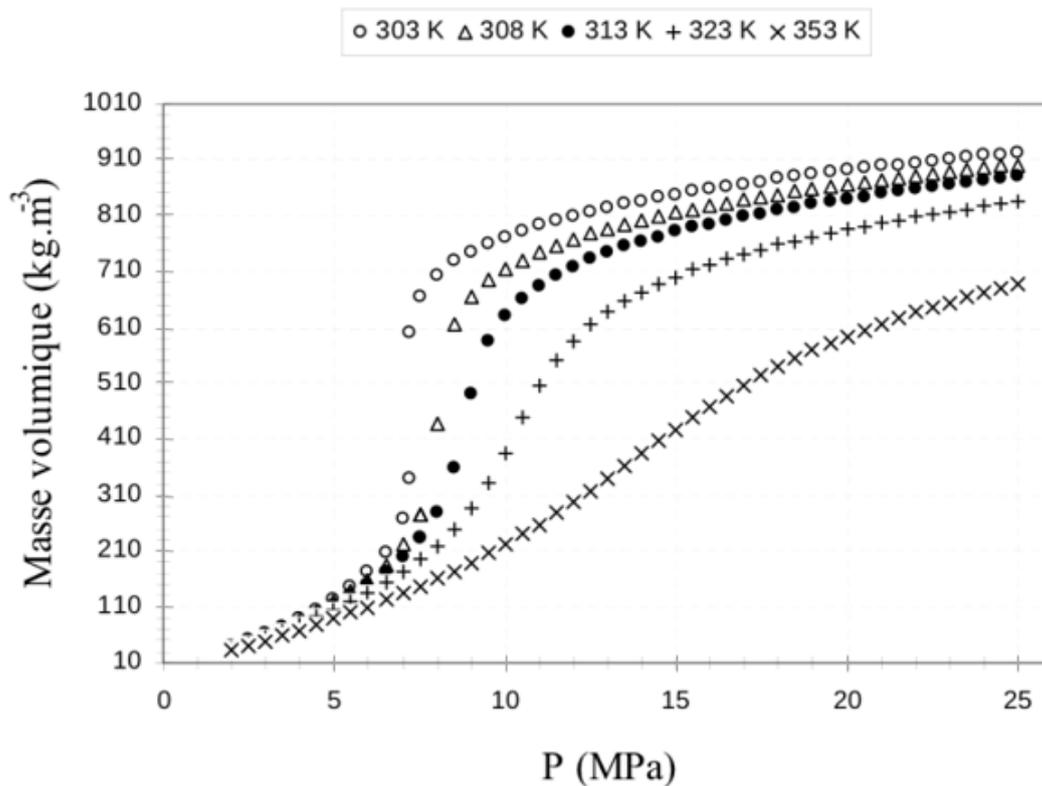


Figure 1-3 : Evolution de la masse volumique du dioxyde de carbone en fonction de la pression pour différentes températures (Calvignac, 2009)

1.1.3.2. Viscosité dynamique

La viscosité dynamique d'un fluide supercritique est du même ordre de grandeur que celle d'un gaz et donc très significativement inférieure à celle d'un liquide (Tableau 1.2). Ainsi, une faible valeur de la viscosité dynamique favorise le transfert de quantité de mouvement et de matière car elle permet une meilleure pénétration du fluide dans le milieu et elle induit également une diminution de l'énergie nécessaire pour déplacer le fluide (Raventós et al., 2002). D'autre part, on observe de fortes variations de la viscosité au voisinage du point critique pour une faible variation de pression ou de température (Rey, 1999).

La figure 1.4 montre l'évolution de la viscosité dynamique du dioxyde de carbone en fonction de la pression et de la température. L'augmentation de la pression à une température constante entraîne une augmentation de la viscosité dynamique. Par ailleurs, à une pression

constante, lorsque la température augmente, cela implique une diminution de la viscosité dynamique.

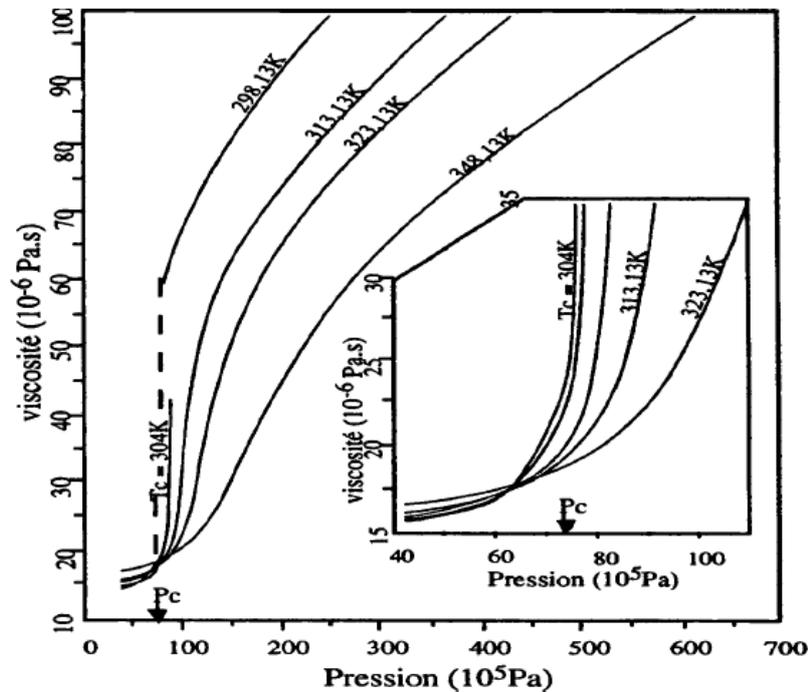


Figure 1-4 : Evolution de la viscosité du dioxyde de carbone en fonction de la pression pour différentes températures (Rey, 1999)

1.1.3.3. Diffusivité

Le transfert de matière dépend également du coefficient de diffusion ; le coefficient de diffusion d'un soluté dans un fluide supercritique est proche mais supérieur à celui d'un liquide à relativement basse pression (Tableau 1.2). Il augmente avec la température mais diminue lorsque la pression augmente. En raison de leur faible viscosité dynamique et de leur diffusivité plus élevée que celles des liquides, les fluides supercritiques présentent un grand intérêt pour les applications telles que l'extraction ou fractionnement, les traitements sur solide (nettoyage, imprégnation, micronisation), la synthèse organique et la chromatographie.

1.1.3.4. Pouvoir solvant

Les fluides supercritiques possèdent une masse volumique proche de celle d'un liquide, ce qui permet de favoriser la solubilisation de composés grâce aux interactions solvant-soluté dues à la proximité des molécules. Ainsi en agissant sur les conditions de pression et de température, on agit sur la masse volumique et de ce fait sur le pouvoir solvant du fluide supercritique. Cette variation de la masse volumique avec la pression et la température confère au fluide supercritique la propriété particulière de solvant à « géométrie variable ».

Les variations de pression et de température modifient significativement la solubilité d'un soluté dans un fluide supercritique. La figure 1.5 illustre l'évolution de la solubilité d'un composé dans un fluide supercritique en fonction de la pression et de la température.

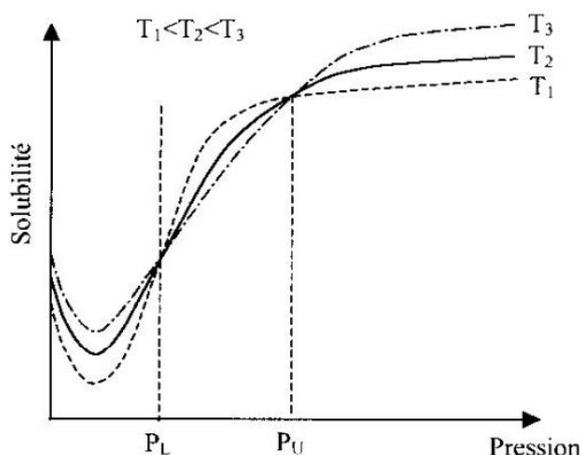


Figure 1-5 : Evolution de la solubilité d'un composé dans un fluide supercritique en fonction de la pression et de la température

A température constante, la solubilité d'un composé dans un fluide supercritique augmente avec une augmentation de pression jusqu'à atteindre un plateau aux pressions élevées puis diminue pour de très hautes pressions ($P > 100$ MPa).

L'effet de la température sur la solubilité à pression constante est plus complexe. On constate que dans la gamme de pression entre P_L et P_U qui sont les pressions de croisement des isothermes de solubilité (Figure 1.5), la solubilité augmente lorsque la température diminue

alors qu'en dehors de cette zone la solubilité augmente lorsque la température augmente. Une augmentation de température conduit à une augmentation de la tension de vapeur du soluté, qui améliore la solubilité des composés, mais à une diminution de la masse volumique du fluide supercritique, qui à l'inverse engendre une diminution du pouvoir solvant du fluide supercritique. La rétro-solubilité ou solubilité rétrograde généralement observée dans les fluides supercritiques est due à la compétition entre l'augmentation de la tension de vapeur du soluté et la diminution de la masse volumique du fluide supercritique avec la température. Sur la Figure 1.5, la zone de rétro-solubilité correspond à la zone de pression comprise entre P_L (L pour lower) et P_U (U pour upper).

Un autre moyen de faire varier la solubilité d'un composé dans un fluide supercritique est l'ajout d'un co-solvant, aussi appelé modifieur. D'après les recommandations de (Richon, 1995), il n'est pas conseillé d'appliquer une concentration en co-solvant supérieure à 15%. L'objectif de l'utilisation d'un co-solvant est d'améliorer la solubilité des composés en modifiant la polarité du solvant supercritique. L'ajout de co-solvant a non seulement une influence sur la solubilité d'un soluté mais il agit également sur la masse volumique du fluide supercritique (Foster, 1993). L'augmentation de la solubilité permet ainsi de diminuer les conditions de pression et de température opératoires et ainsi diminuer l'apport d'énergie nécessaire pour un même rendement d'extraction.

1.1.4. Le dioxyde de carbone supercritique

Le dioxyde de carbone est le fluide supercritique le plus utilisé que ce soit à l'échelle laboratoire ou industrielle. Le dioxyde de carbone offre de nombreux avantages dans les procédés supercritiques.

Dans un premier temps, du fait de ses propriétés thermodynamiques, il possède des coordonnées critiques facilement accessibles ($T_c = 304,21$ K et $P_c = 7,38$ MPa). Le dioxyde de carbone est, de plus, à l'état gazeux dans les conditions ambiantes de pression, ce qui permet de le séparer aisément des produits générés en fin de procédé et ainsi de supprimer une ou

plusieurs étapes de séparation du soluté et du solvant. Le procédé qui en découle est donc généralement plus compact en comparaison avec les procédés conventionnels utilisant des solvants organiques liquides.

Du point de vue de l'hygiène et de la sécurité, le dioxyde de carbone n'est pas toxique. Le dioxyde de carbone est, de plus, non explosif, non inflammable et inodore.

Du point de vue économique, le dioxyde de carbone est un sous-produit issu de la production de l'ammoniac ; ce gaz est donc produit en très grande quantité et est bon marché. Le coût d'un kilogramme de dioxyde de carbone est d'environ 0,15 € pour une installation industrielle, et d'environ 1 € pour un laboratoire.

Le dioxyde de carbone est apolaire ce qui lui confère le pouvoir de solubiliser préférentiellement les composés apolaires et peu polaires. Comme mentionné plus haut, le pouvoir solvant du dioxyde de carbone peut être modifié en lui associant un co-solvant polaire tel qu'un alcool à chaîne courte.

Voici quelques règles générales sur la solubilité de composés dans le dioxyde de carbone supercritique (Nunes da Ponte, 2003) (Calvignac, 2009) :

- Le pouvoir solvant du dioxyde de carbone supercritique diminue lorsque la masse molaire des composés augmente.
- Les chaînes carbonées aliphatiques sont plus solubles dans le dioxyde de carbone supercritique que les composés aromatiques.
- Les doubles liaisons dans une molécule augmentent la solubilité dans le dioxyde de carbone supercritique.
- Les hydrocarbures qui comportent plusieurs ramifications sont plus solubles que les chaînes linéaires.
- Les groupements fonctionnels polaires diminuent la solubilité comme par exemple un groupement $-COOH$ qui affectera plus la solubilité d'un composé dans le dioxyde de carbone supercritique qu'un groupement $-OH$.
- Les composés fluorés sont très solubles dans le dioxyde de carbone supercritique.
- Les polymères ayant une faible cohésion intermoléculaire, comme par exemple les

silicones, sont très solubles dans le dioxyde de carbone supercritique.

1.1.5. Applications du dioxyde de carbone supercritique

De nombreuses applications mettent en œuvre le dioxyde de carbone supercritique. L'une des premières est l'extraction supercritique avec comme première application industrielle brevetée par Zosel (Zosel, 1981), la décaféination du café. Cette technique séparative est appliquée aux solides et permet d'en extraire certains composés d'intérêt. Elle est utilisée pour la production d'extraits végétaux (Reverchon et De Marco, 2006) mais peut être également utilisée pour l'extraction de composés lipidiques comme, par exemple, ceux contenus dans les micro-algues (Crampon et al., 2013). Le fractionnement supercritique a été développé pour traiter des liquides, ce procédé sera développé plus en détail par la suite. Cette technique séparative a aussi été adaptée pour des techniques analytiques ou préparatives comme la chromatographie supercritique (Pfeifer et al., 2016). Cette technique permet de réaliser des séparations dans le cas de mélanges de composés ayant un coefficient de diffusion en phase liquide faible et étant trop peu volatils pour être séparés en phase liquide ou gazeuse. La Chromatographie en phase SuperCritique (CSC) est ainsi complémentaire de la Chromatographie en phase Liquide à Haute Pression (HPLC) et de la Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG).

Une autre application du dioxyde de carbone supercritique est la génération de particules (Djerafi et al., 2015) qui trouve un certain nombre d'applications dans l'industrie pharmaceutique, par exemple, pour la production de particules de faibles tailles et de distributions de tailles resserrées.

D'autres applications du dioxyde de carbone supercritique ont également été développées comme la réaction chimique (Matsuyama et al., 2015), l'imprégnation de solides (Bouledjoudja et al., 2016), la micro-encapsulation (Lesoin et al., 2011). Toutes ces technologies sont retrouvées dans de multiples domaines tels que l'agroalimentaire, l'industrie pharmaceutique, cosmétique, le textile, la chimie fine et la pétrochimie.

Nous allons maintenant développer plus particulièrement le fractionnement par dioxyde de carbone supercritique qui est l'objet de cette thèse.

1.2. Le fractionnement supercritique

Le fractionnement supercritique est une technique d'extraction appliquée à des phases liquides. Cependant, cette technique séparative est abordée de manière très différente dans la littérature scientifique et est aussi nommée de différentes façons. La définition proposée par Pieck (Pieck, 2015) est la suivante : *le fractionnement supercritique est un procédé continu de séparation basé sur la différence de solubilité entre les composés d'une charge liquide dans un fluide supercritique, et ce, pour des conditions de température et de pression pour lesquelles le solvant supercritique et la charge d'alimentation ne sont pas miscibles.*

Dans la suite de cette section le principe du fractionnement supercritique sera abordé de manière plus détaillée et les différentes applications recensées dans la littérature seront développées.

1.2.1. Principe du fractionnement supercritique

La figure 1.6 représente un schéma de procédé de fractionnement supercritique pour la séparation de deux composés.

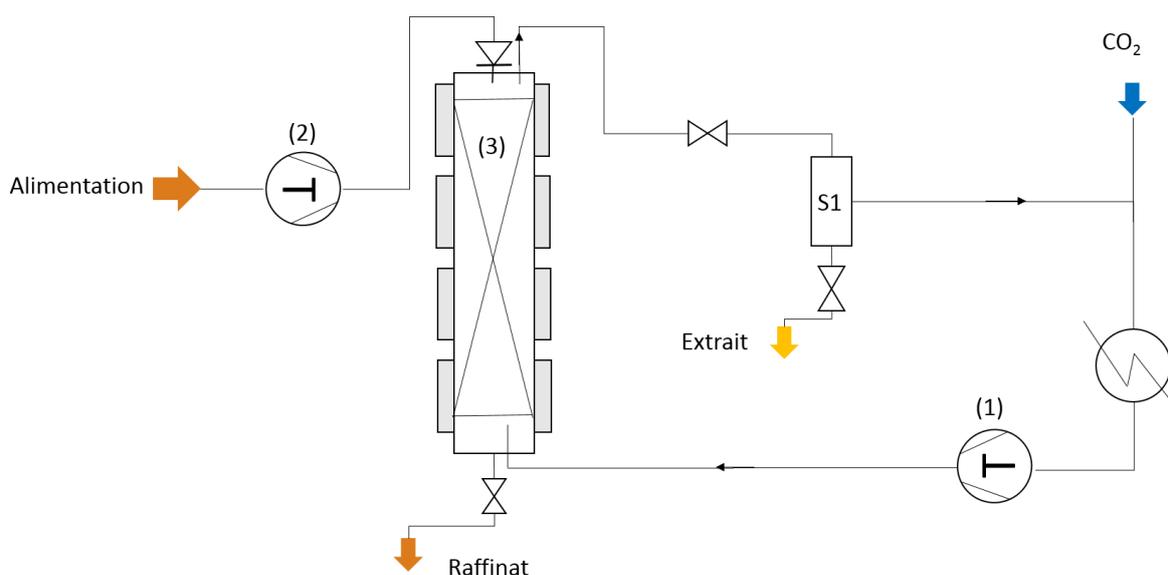


Figure 1-6 : Schéma du procédé de fractionnement supercritique classique

L'installation schématisée sur la figure ci-dessus est composée d'une colonne garnie (3) dans laquelle la phase supercritique (phase ascendante) et l'alimentation liquide (phase descendante) sont mises en contact à contre-courant. La colonne est alimentée en fluide supercritique et en charge d'alimentation par des pompes hautes pressions (1) et (2).

Le séparateur situé en aval de la colonne (S1) permet, par diminution brutale de pression, de séparer le solvant, redevenu gazeux, de l'extrait. Le raffinat est prélevé en pied de colonne et contient les composés les moins solubles dans le solvant supercritique

Pour augmenter la sélectivité du procédé, on peut réaliser un reflux externe en réinjectant une partie de l'extrait par le biais de la pompe de reflux (4) et l'autre partie est récoltée dans l'extrait (Figure 1.7).

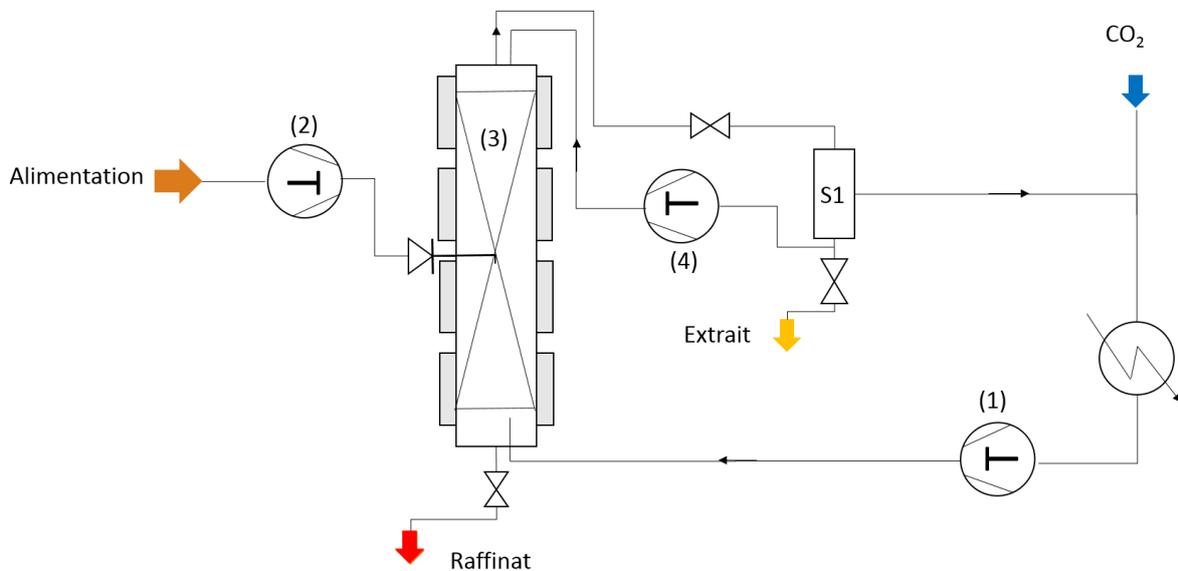


Figure 1-7 : Schéma du procédé de fractionnement supercritique avec reflux externe

Un reflux interne peut également être créé en générant un gradient de température le long de la colonne (Figure 1.8). Une augmentation de la température dans les sections supérieures de la colonne va provoquer la diminution de la solubilité de certains composés dans la phase supercritique ; ces composés vont donc repasser en phase liquide et redescendre par gravité dans la colonne. Le reflux interne permet d'exploiter un système présentant une rétro-solubilité du soluté visé dans le solvant supercritique et par conséquent d'augmenter la sélectivité du procédé (cf section 1.1.3.4., page 20).

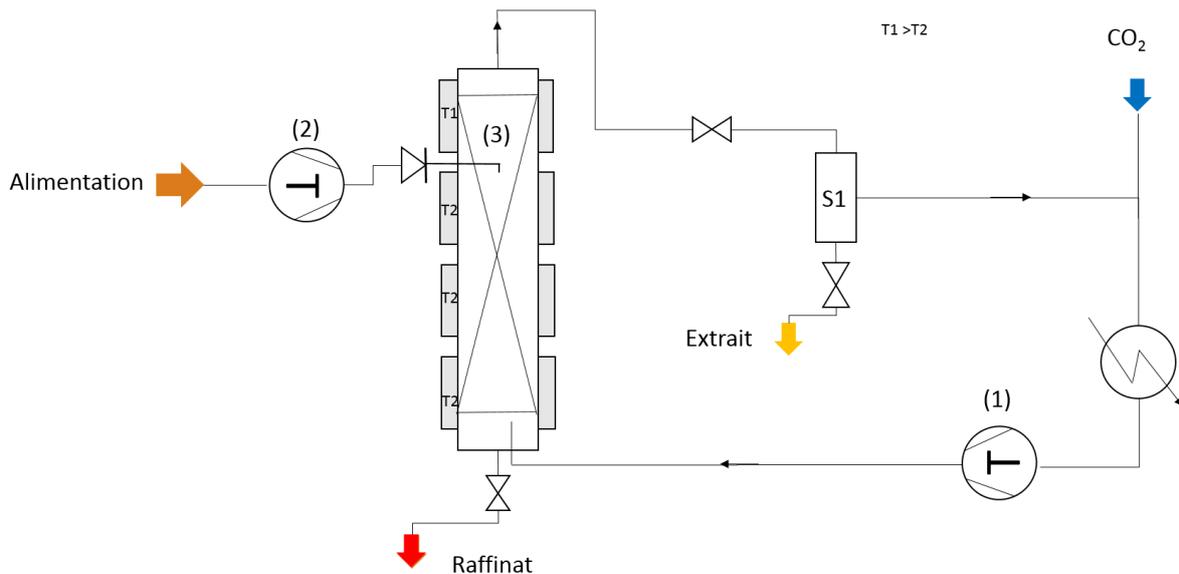


Figure 1-8 : Schéma du procédé de fractionnement supercritique avec reflux interne

Dans le cas d'une colonne avec reflux, l'alimentation peut être introduite à différents niveaux de la colonne. La colonne garnie est composée alors de deux sections par rapport à la position de l'alimentation : la section supérieure, appelée section d'enrichissement (section au-dessus du point d'alimentation), qui permet de séparer les composés solubles dans le fluide supercritique, et la section inférieure, ou section d'appauvrissement (section au-dessous du point d'alimentation), qui permet de rejeter les composés non solubles.

1.2.2. Etat de l'art du fractionnement supercritique

Dans la littérature, il existe différentes applications du procédé de fractionnement supercritique. Bejarano (Bejarano et al., 2016) et Pieck dans sa thèse (Pieck, 2015) proposent un état de l'art sur le fractionnement de mélanges liquides avec du dioxyde de carbone supercritique. Les différents travaux de la littérature sont généralement regroupés autour de trois domaines d'application différents : mélanges lipidiques, mélanges terpéniques et phases aqueuses éthanoliques. La revue bibliographique de Bejarano répertorie les articles faisant référence à du fractionnement sur des mélanges liquides par différents procédés ou types de contacteur comme les colonnes garnies, mais aussi les contacteurs à membranes, les mélangeurs décanteurs ainsi que les méthodes séparatives par pulvérisation ou précipitation

comme les procédés RESS (Rapid Expansion of Supercritical Solutions) et PGSS (Particle from Gas Saturated Solutions). Une des conclusions indique que la colonne garnie semble être le contacteur permettant la meilleure sélectivité, comparée aux autres techniques séparatives appliquées sur des liquides avec du dioxyde de carbone supercritique. L'état de l'art de la thèse de Pieck (2015) se focalise plus particulièrement sur les procédés mettant en œuvre une colonne verticale à contre-courant et garnie comme contacteur. Le tableau 1.3 suivant répertorie 75 articles publiés ces 25 dernières années, faisant référence à du fractionnement supercritique sur colonne garnie. Par la suite, la liste des différentes applications classées en différentes catégories selon le type de composés traités est présentée.

Tableau 1.3 : Synthèse des travaux publiés sur le fractionnement supercritique

Année	Auteur	Système (Soluté/Diluant)	Solvant (co-solvant)	Température (K)	Pression (MPa)	S/F	Mode ^a	Reflux ^b
1991	(Brunner et al., 1991)	Condensat de désodorisation d'huile comestible	CO ₂	323 – 363	13 – 25		C	
1993	(Ikawa et al., 1993)	Ethanol / eau	CO ₂	333	10	24	S	
	(Bernad et al., 1993)	Ethanol / eau	CO ₂	313	10		C	
1995	(Lim et al., 1995)	Ethanol / eau	CO ₂	308 - 323	9,1 – 12,2		C	
1997	(Goto et al., 1997)	Limonène/Linalol, huile d'orange	CO ₂	333	8,8 – 9,8	20 - 80	C	
	(King et al., 1997)	Mono, di et triglycérides	CO ₂	338 – 368	17,2 – 34,5		S	T
	(Reverchon, 1997)	Huile d'écorce d'agrumes	CO ₂	313 – 353	7,5 – 9	60 – 120	C	X
	(Sahle-Demessie, 1997)	Mono, di et triglycérides	CO ₂	340 – 380	20,7 – 34,5		S	T
	(Shen et al., 1997)	Huile de son de riz	CO ₂	313 – 323	8,6 – 11,2	300 – 330	C	
	(Shi et al., 1997)	Résidu de pétrole sous vide	<i>n</i> -pentane	513 – 523	4 – 12		S	T
1998	(Fleck et al., 1998)	EPA – DHA */ éthyl esters d'huile de poisson	CO ₂	333 – 353	14,5 – 19,5	70 – 180	C	
	(Sato et al., 1998)	Déterpénation d'huile d'orange	CO ₂	313 – 333	8,8 – 9,8	20 – 80	C	TX

**Acide eicosapentaénoïque (EPA) – acide docosahexaénoïque (DHA)*

Tableau 1.3 : Synthèse des travaux publiés sur le fractionnement supercritique (suite)

Année	Auteur	Système (Soluté/Diluant)	Solvant (co-solvant)	Température (K)	Pression (MPa)	S/F	Mode ^a	Reflux ^b
1999	(Budich et al., 1999)	Terpènes / huile d'agrumes	CO ₂	333	10,7 – 11,3	50 – 100	C	
2000	(Crause et Nieuwoudt, 2000)	2-méthyl-naphtalène / Hexadécane	CO ₂	353	12,5	10 – 15	C	
	(Kondo et al., 2000)	Déterpénation d'huile de bergamote	CO ₂	313 – 353	7,8 – 10,8	10 – 45	S – C	T
	(Köse et al., 2000)	Déterpénation d'huile d'origan	CO ₂	311 – 328	7 – 8,5		S	T
	(Riha et Brunner, 2000)	Acides gras libres d'huile de poisson	CO ₂	313 – 353	9 – 20	75 – 130	C	X
	(Catchpole et al., 2000)	Vitamine A / huile de foie de morue	CO ₂	333	20 - 30		C	
2001	(Ruivo et al., 2001)	Squalène / Oléate de méthyle	CO ₂	313	11,5	2 – 80	C	TX
	(Señoráns et al., 2001b)	Arôme de Cognac	CO ₂	303 – 353	7 – 30	2 – 20	C	
	(Señoráns et al., 2001a)	Flavonoïdes / jus d'orange	CO ₂	313	16	3 – 11	C	
	(Señoráns et al., 2001c)	Ethanol / Cognac	CO ₂	313	10 – 20	13,5	C	
	(Stockfleth et Brunner, 2001)	Distillat de désodorisation d'huile d'olive	CO ₂	313 – 373	8 – 30		C	

Tableau 1.3 : Synthèse des travaux publiés sur le fractionnement supercritique (suite)

Année	Auteur	Système (Soluté/Diluant)	Solvant (co-solvant)	Température (K)	Pression (MPa)	S/F	Mode ^a	Reflux ^b
2002	(Kondo et al., 2002)	Déterpénération d'huile de citron	CO ₂	313 – 333	8,8 – 9,8	18 – 64	S	T
	(Persson et al., 2002)	Composés phénoliques / eau	CO ₂	313 – 343	15 – 20	1,67	C	
	(Ruivo et al., 2002)	Squalène / oléate de méthyle	CO ₂	313	11,5	2 – 80	C	TX
	(Simó et al., 2002)	Jus d'orange	CO ₂	313	16	3 – 11	C	
	(Simões et Catchpole, 2002)	Squalène / huile de foie de requin	R134a	333 – 353*	6	25 – 100	C	
2003	(Dunford et al., 2003)	Acides gras libres – Phytostérol Ester / huile brute de son de riz	CO ₂	318 – 353	14 – 27,5	7	C	
	(Señoráns et al., 2003)	Ethanol / Cognac	CO ₂	313	20		C	
2004	(Fang et al., 2004)	Composés oxygénés / Huile de bergamote	CO ₂	313 – 348	8,5 – 14,5	22 – 40	C	T
	(Hurtado-Benavides et al., 2004)	Vitamine E, Stérol / Huile d'olive	CO ₂	313	20	23 – 42	C	
	(Tabera et al., 2004)	Extrait de feuille d'olivier par hexane	CO ₂	308 – 323	7,5 – 20	12,5	C	
2005	(Gast et al., 2005)	Tocophérols / huile de palme brute	CO ₂	340 – 370	20 – 30	25 – 65	C	X
		Squalène / Distillat d'huile de soja désodorisé	CO ₂	353 – 363	23 – 26	33 – 171	C	X
	(Gironi et Maschietti, 2005)	Déterpénération d'huile de citron	CO ₂	315 – 333	8,4 – 10,5	58 – 138	S	X

Tableau 1.3 : Synthèse des travaux publiés sur le fractionnement supercritique (suite)

Année	Auteur	Système (Soluté/Diluant)	Solvant (co-solvant)	Température (K)	Pression (MPa)	S/F	Mode ^a	Reflux ^b
2006	(Edwards et Thies, 2006)	Brai de pétrole	Toluène	603 – 653	3,5 – 11,1	5 – 60	C – S	T
2007	(Eller et al., 2007)	Hexane / huile de soja	CO ₂ (He, N ₂ , Ar)	298*	9,3		S	
	(Fernandes et al., 2007)	Squalène / oléate de méthyle	CO ₂	313 – 333	11,5 – 18,5	10 – 20	C	
	(Perretti et al., 2007)	EPA, DHA éthyl Esters d'huile de poisson	CO ₂	313 – 333	10 – 30		S	T
	(Rincon et al., 2007)	Recyclage des huiles lubrifiantes usagées	Propane	353 – 368*	30	2 – 6	C	T
	(Schwarz et al., 2007)	Ethoxylates d'alcool	Propane	389 – 402	12,5 – 15	21 – 66	C	
	(Fang et al., 2007)	Vitamine E / huile de soja	CO ₂	313 – 348	16		C	
2008	(Chang et al., 2008)	EPA-DHA éthyl esters d'huile de tortue à carapace molle (trionychidae)	CO ₂	333 – 353	20	250 – 1000	C	
	(Chen et al., 2008)	Gamma-oryzanols / huile de son de riz	CO ₂	343 – 363	20 – 30	70 – 200	C	
	(Danielski et al., 2008)	Déterpénation d'huile d'écorce de mandarine	CO ₂	232 – 333	8,5 – 10	34 – 82	C	X
	(Eller et al., 2008)	Férule d'éthyle, éthyl esters / Triglycérides	CO ₂	296 – 298*	11	3 – 50	C	

Tableau 1.3 : Synthèse des travaux publiés sur le fractionnement supercritique (suite)

Année	Auteur	Système (Soluté/Diluant)	Solvant (co-solvant)	Température (K)	Pression (MPa)	S/F	Mode ^a	Reflux ^b
2008	(Fornari et al., 2008)	Acides gras libres / huile d'olive	CO ₂	313	18 – 25	20	C	
		raffinée	CO ₂	338	10 – 21	15 – 30	C	
		Distillat de désodorisation d'huile de tournesol	CO ₂	343	15 – 23	13	C	
		Squalène / résidu d'estérification de distillat de désodorisation d'huile d'olive						
	(Gironi et Maschietti, 2008)	Déterpénération d'huile de citron	CO ₂	323 – 343	8,7 – 11,2	25 – 70	C	
	(Ruivo et al., 2008)	Squalène / acide oléique	CO ₂	313 – 323	18	8 – 40	C	
	(Varona et al., 2008)	Huile essentielle de lavandin	CO ₂	313 – 333	9 – 11	30 – 200	C	
	(Vázquez et al., 2008)	Alkoyglycerols non estérifiés/ esters éthyliques d'huile de foie de requin	CO ₂	318 – 338	14 – 18	15	C	T
	(Zacchi et al., 2008)	Acides gras libres / huile de colza	CO ₂	333 – 338	20 – 26	20 – 50	C	
2009	(Kawashima et al., 2009)	Composés biphényliques / huile de colza	CO ₂	323 – 343	15 – 30	12 – 72	C	
	(Vázquez et al., 2009)	Désacidification de l'huile d'olive	CO ₂	313 – 343	18 – 25		C	
2010	(Da Porto et Decorti, 2010)	Ethanol / eau de vie de raisin	CO ₂	323	10	7 – 20	C	

Tableau 1.3 : Synthèse des travaux publiés sur le fractionnement supercritique (suite)

Année	Auteur	Système (Soluté/Diluant)	Solvant (co-solvant)	Température (K)	Pression (MPa)	S/F	Mode ^a	Reflux ^b
2010	(Ruiz-Rodriguez et al., 2010)	Ethanol / vin	CO ₂	308	9,5 – 18	9 – 30	C	X
	(Schwarz et al., 2010)	Ethoxylates d'alcool	Propane	386 – 404	13 – 15	51 – 94	C	T
2011	(Bonthuys et al., 2011)	Tetradécane / 1-dodécanol	CO ₂	313 – 343	9 – 12,5	25 – 50	C	
			Ethane	313 – 343	6 – 9	18 – 30	C	
	(Rezayat et Ghaziaskar, 2011)	Triacétine / mélange de glycérol acétylé	CO ₂	321 – 345	10 – 14		S	T
	(Rincón et al., 2011)	Huile de friture usagée	Ethanol	298* - 353	15 – 25	40 – 55	S – C	
	(Schwarz et al., 2011)	Tetradécane / 1-dodécanol	Ethane	315 – 354	6,3 – 9,2	18 – 38	C	TX
CO ₂			312 – 354	8,2 – 15	27 – 106	C	TX	
2012	(Al-Darmaki et al., 2012)	Squalène / distillat d'acides gras d'huile de palme	CO ₂	313 – 353	10 – 20	10 – 35	C	T
	(Brunner et Machado, 2012)	Acide palmitique / distillat d'acides gras d'huile de palme	CO ₂	333 – 373	20 – 29	50 – 350	C	
	(Cervo et al., 2012)	Brai de pétrole	Toluène	623 – 673	7	5 – 12	C	T
			Pentane	513 – 533	7	5 – 12	C	T
(Ruiz-Rodríguez et al., 2012)	Ethanol / vin	CO ₂	313	9,5 – 18	9 – 30	C		
	Arôme / vin	CO ₂	313	9,5	2 – 4	C		

Tableau 1.3 : Synthèse des travaux publiés sur le fractionnement supercritique (suite)

Année	Auteur	Système (Soluté/Diluant)	Solvant (co-solvant)	Température (K)	Pression (MPa)	S/F	Mode ^a	Reflux ^b
2013	(Esguerra et al., 2013)	Brai d'hydrocarbures aromatiques polycycliques	Toluène N-méthyl-2-pyrrolidone	603 – 653	2 – 8		S	T
2013	(Perretti et al., 2013)	Lycopène / purée de tomates	CO ₂	313 – 333	10 – 30		S	T
2014	(Maschietti et Pedacchia, 2014)	Esters éthyliques d'huile de poisson	CO ₂	315 – 333	10,1 – 14,2	60 – 140	C	TX
	(Fiori et al., 2014)	Omega-3 / huile de poisson	CO ₂	313 – 353	9,47 – 19,52	45 – 160	C	X
	(Valsecchi et al., 2014)	Fomblin®	CO ₂	373	10 – 21		S	
2015	(Pieck et al., 2015)	Ethanol / eau	CO ₂	333	10,1	5,2 – 78,8	C	
	(Yasumoto et al., 2015)	Limonène / huile de colza	CO ₂	303 – 333	8 – 15	6 – 12	C	T
	(Gañán et al., 2015)	Pipériténone / Huile de menthe poivrée	CO ₂	313	8,5		S	
	(Lalam et al., 2015)	Isopropanol / eau	CO ₂	313 – 333	10 – 20	4 – 11	C	
2016	(Solana et al., 2016)	Lait de soja écrémé	CO ₂	298 – 323	10,34 – 25,16	2,5 – 10	C	

*: Température en dessous de la température critique du solvant

^a : S : semi-continu ; C continu

^b : T : gradient de température (reflux interne) ; X : reflux externe

1.2.2.1. Quelques règles générales

La mise en œuvre du procédé de fractionnement supercritique nécessite de respecter quelques règles fondamentales. Tout d'abord, pour réaliser une séparation efficace, il est nécessaire que le système soit diphasique à l'intérieur du contacteur (solvant et diluant non miscibles). De plus, l'écart de masse volumique entre les deux phases doit être préférentiellement supérieur à 150 kg m^{-3} (King et List, 1996).

D'autre part, les paramètres importants pour ce procédé sont la pression (P), la température (T) qui va conférer au solvant différentes propriétés, mais aussi le rapport du débit de solvant (généralement le CO_2) et du débit de l'alimentation du liquide à traiter. Ce rapport est généralement noté S/F. Ces trois paramètres vont permettre de faire varier la sélectivité du solvant et ainsi exploiter sa propriété de « solvant à géométrie variable ». La sélectivité du solvant est généralement définie comme étant le rapport entre les fractions massiques (ou molaires) du soluté et du diluant dans l'extrait divisé par le rapport des fractions massiques (ou molaires) du soluté et du diluant dans l'alimentation liquide.

Les colonnes garnies, avec un garnissage vrac ou structuré, sont les contacteurs les plus souvent choisis pour le fractionnement supercritique. Les caractéristiques du garnissage influent sur les conditions d'engorgement. Il est important d'estimer ces conditions d'engorgement afin de choisir les conditions opératoires permettant d'avoir une bonne efficacité de séparation tout en évitant l'engorgement. Lors du dimensionnement de la colonne, le choix du diamètre de colonne va se faire en prenant en compte l'hydrodynamique dans la colonne et les risques d'engorgement en fonction des débits opératoires mis en jeu et des caractéristiques du garnissage.

Lorsqu'une phase supercritique s'écoule à travers un garnissage, la perte de charge augmente lorsque la vitesse d'écoulement de la phase supercritique augmente. Lorsqu'une phase liquide s'écoule à contre-courant de la phase supercritique, le garnissage est mouillé. A débit de phase liquide constant, et à faible ou modéré débit de phase supercritique, les caractéristiques de la perte de charge à travers la colonne sont les mêmes que pour un garnissage sec. Il n'y a pas de liquide retenu (*hold-up*) au niveau du garnissage. Lorsque le

débit de phase supercritique augmente, la perte de charge augmente. Une certaine quantité de liquide va être retenue au niveau du garnissage. A partir d'une certaine valeur de débit de la phase supercritique, la quantité de liquide retenue au niveau du garnissage va augmenter significativement et la perte de charge va également augmenter de manière significative. Ce seuil correspond au point de charge ou *loading point* de la colonne. Lorsque le débit de phase supercritique continue d'augmenter, la perte de charge augmente très significativement et il y a un remplissage graduel de la porosité du garnissage à partir du bas de colonne ; le garnissage est graduellement « noyé » dans la phase liquide. A partir d'une certaine valeur de vitesse d'écoulement de la phase supercritique, on observe une augmentation brutale de la perte de charge. A partir de cette valeur seuil, la colonne est totalement remplie de liquide et la phase supercritique va alors buller à travers la porosité du garnissage. Cela correspond au point d'engorgement ou *flooding point*. La vitesse d'écoulement de la phase supercritique à ce point est appelée vitesse d'engorgement.

Pour faire le choix du diamètre de colonne et des conditions opératoires pour une séparation donnée, il est donc nécessaire d'étudier les conditions d'engorgement. Comme pour les systèmes liquide-liquide ou liquide-gaz, les conditions d'engorgement sont étudiées en utilisant des modèles empiriques ou semi-empiriques obtenus à partir d'études expérimentales concernant différents systèmes, types de contacteurs et de garnissages.

Différents critères adimensionnels ont été définis et utilisés pour étudier ces conditions d'engorgement et en particulier le point d'engorgement.

Le facteur de capacité de la colonne (c_G^*) dépend en effet de l'aire spécifique du garnissage de la colonne (Pieck, 2015).

$$c_G^* = u_G \sqrt{\frac{\rho_G F_P}{\Delta \rho g}} \quad (1.1)$$

Avec ρ_G : la masse volumique de la phase légère ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)

u_G : la vitesse en fût vide de la phase vapeur dans la colonne ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)

g : l'accélération de pesanteur ($\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$)

$\Delta\rho$: différence de masse volumique entre la phase liquide et la phase légère

F_P : le facteur de rétention défini par (Sherwood et al., 1938) (m^{-1}) défini en (1.2)

$$F_P = \frac{a}{\varepsilon_b^3} \quad (1.2)$$

Avec a : aire spécifique du garnissage (m^{-1})

ε_b : porosité du lit

Le facteur de capacité de la colonne permet d'estimer les conditions opératoires pour lesquelles il y aura un engorgement de la colonne. Pieck (2015) a répertorié les points d'engorgement étudiés dans la littérature sur le fractionnement supercritique puis a tracé pour chaque point le facteur de capacité en fonction du paramètre de flux (ψ).

$$\psi = \frac{u_L}{u_G} \sqrt{\frac{\rho_L}{\rho_G}} \quad (1.3)$$

Avec u_L : vitesse de la phase liquide ($m \cdot s^{-1}$)

u_G : vitesse de la phase vapeur ($m \cdot s^{-1}$)

ρ_L : masse volumique de la phase liquide ($kg \cdot m^{-3}$)

ρ_G : masse volumique de la phase vapeur ($kg \cdot m^{-3}$)

De plus, dans sa thèse, (Pieck, 2015) propose la corrélation suivante représentant la tendance générale :

$$c_G^* = 0.196 \psi^{-0.49} \quad (1.4)$$

Cette corrélation permet d'avoir sur les 394 points d'engorgement étudiés une moyenne absolue des erreurs relatives de 40,2% alors que la corrélation de Sherwood, qui s'applique pour des garnissages d'anneaux en vrac, présente une moyenne absolue des erreurs relatives de 43,8%. De plus la relation de Pieck décrit visuellement mieux les points d'engorgements.

Ainsi en représentant pour chaque point d'engorgement de la littérature le facteur de capacité en fonction du paramètre de flux, le graphique suivant est obtenu (Figure 1.9) :

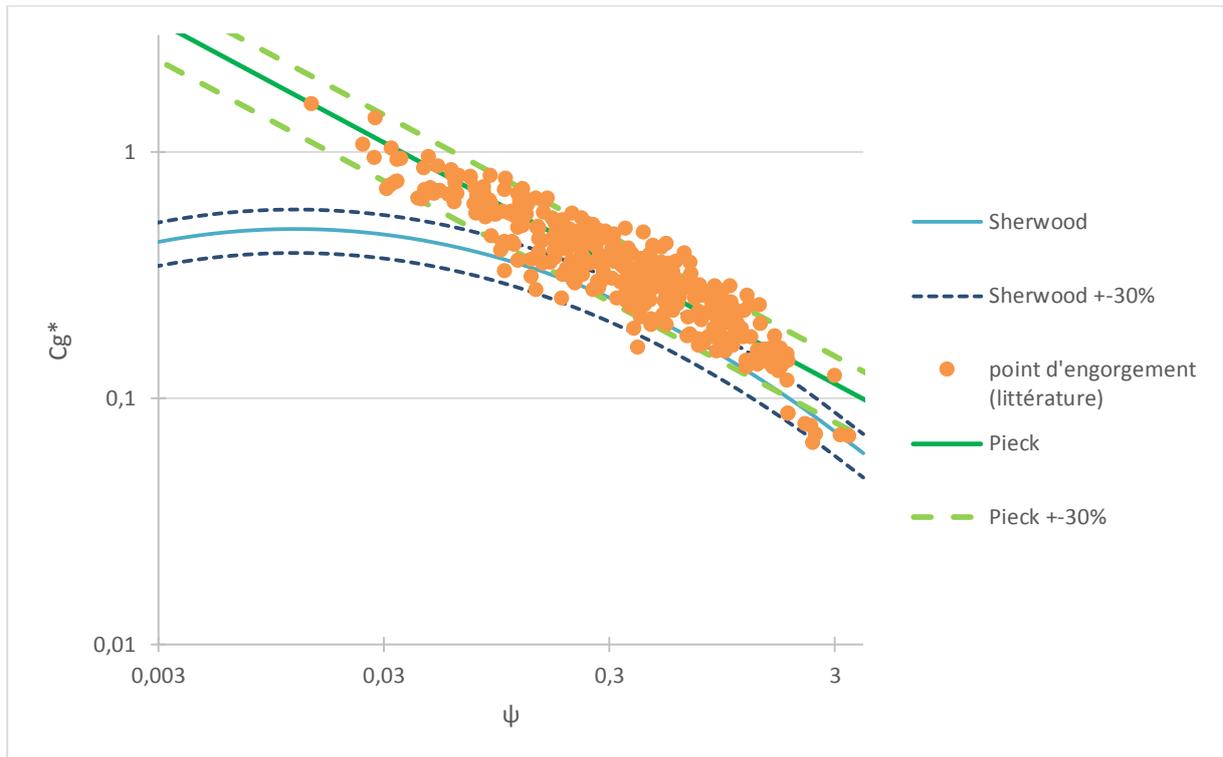


Figure 1-9 : Points d'engorgement de la littérature sur le fractionnement supercritique et corrélation d'engorgement proposé par Sherwood

Avec cette représentation, il est possible d'estimer les conditions opératoires pour lesquelles il n'y aurait pas d'engorgement lors du procédé de fractionnement (domaine de facteurs de capacité et de paramètre de flux placé sous la courbe de Sherwood et de Pieck).

1.2.2.2. Fractionnement supercritique appliqué à des mélanges eau-alcool

Les mélanges contenant de l'alcool ont été très étudiés et ont permis de nombreuses applications industrielles comme, par exemple, l'extraction d'une fraction d'alcool ou encore l'extraction de l'arôme du cognac ou du rhum. Dans la littérature, Ikawa *et al.* réalisent la séparation de mélanges eau-éthanol avec du CO_2 supercritique (Ikawa *et al.*, 1993). Des essais ont été réalisés à une pression de 10 MPa et une température de 333 K et un rapport S/F de 24 dans une colonne de 2,48 m de haut pour un diamètre interne de 60 mm. L'application d'un reflux a permis, à partir d'une alimentation contenant 83,5% molaire, d'obtenir un extrait contenant 99% molaire d'éthanol avec un rendement de 99%.

Dans le même temps, Bernad et al. étudient le même mélange avec du CO₂ supercritique et déterminent le coefficient de transfert de matière entre la phase liquide et la phase supercritique (compris entre $4 \cdot 10^{-3}$ et $12 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) ainsi que la hauteur d'un étage théorique à une pression de 10 MPa et une température de 313 K (Bernad et al., 1993).

En 1995, Lim *et al.* étudient le mélange eau-éthanol-CO₂ dans une colonne de 1,5 m pour un diamètre interne de 31,8 mm, garnie d'un treillis métallique (Lim et al., 1995). Le transfert de matière ainsi que l'hydrodynamique sont étudiés. Les coefficients de transfert de matière déterminés entre la phase liquide et la phase supercritique sont compris entre $6 \cdot 10^{-3}$ et $28 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Ces coefficients sont du même ordre de grandeur que ceux déterminés par (Bernad et al., 1993). Ces mesures ont été réalisées à des températures comprises entre 308 et 323 K pour des pressions allant de 9,1 à 12,2 MPa.

Par la suite, Budich et Brunner, toujours sur le mélange eau-éthanol traité par fractionnement par CO₂ supercritique, mettent l'accent sur les équilibres de phases et la composition de chaque phase en fonction de la composition globale du mélange (Budich et Brunner, 2003).

Par ailleurs, Gros *et al.* étudient différentes configurations de procédés (le procédé traditionnel, la recompression de la phase vapeur ou la préconcentration de l'alimentation) pour une séparation similaire (eau-éthanol), en utilisant comme solvant du propane proche de son point critique. Le but est de comparer différents schémas de procédés et de déterminer la configuration la plus économique d'un point de vue énergétique (Gros et al., 1998).

Tous ces articles proposent des études sous des conditions expérimentales différentes et finalement peu de données peuvent être recoupées. Pieck *et al.* proposent alors une étude plus complète de la séparation du mélange eau-éthanol par CO₂ supercritique à une pression de 10 MPa et une température de 333 K (Pieck et al., 2015). L'objectif étant, entre autres, d'étudier le changement d'échelle, des essais ont été conduits sur trois installations d'échelles différentes : une installation de laboratoire équipée d'une colonne de 2 m de haut pour un diamètre interne de 19 mm, une installation pilote équipée d'une colonne de 4 m pour un diamètre interne de 56 mm et une installation industrielle équipée d'une colonne de 8 m pour

un diamètre interne de 126 mm. Les résultats obtenus sur les trois installations étaient concordants. L'étude montre que les modèles de Ponchon-Savarit et Mc Cabe-Thiele donnent des résultats équivalents. Cependant, la thermodynamique du système étudié est telle que le nombre d'étages théoriques varie peu lorsque les conditions opératoires varient. Les résultats expérimentaux ont été modélisés de manière satisfaisante avec un modèle de flash (un étage théorique).

Une application qui découle directement de ces études de mélanges simples est par exemple la désalcoolisation de boissons. En effet, Gamse *et al.* exposent dans leur article l'optimisation du procédé de fractionnement supercritique avec du CO₂ pour diminuer la teneur en éthanol d'un vin, tout en conservant les arômes (Gamse *et al.*, 1999). La partie expérimentale montre une diminution de 11,3 vol% à 2,88 vol% de la teneur en éthanol. Les auteurs parviennent à ces résultats avec une colonne de 2 m de haut pour un diamètre interne de 35 mm garnie d'anneaux de Pall®. Les conditions opératoires choisies sont une pression de 16 MPa et une température de 398 K ainsi qu'un rapport massique CO₂/charge de 30 kg kg⁻¹.

D'autre part, Señorans *et al.* exposent dans leurs articles de 2001 (Señoráns *et al.*, 2001b) et de 2003 (Señoráns *et al.*, 2003) l'optimisation des paramètres de fractionnement supercritique pour diminuer la teneur en éthanol du Cognac. Un plan d'expériences est mis en place pour permettre de modéliser des surfaces de réponses et ainsi d'apprécier l'influence des différents paramètres opératoires comme la pression, la température, les débits d'alimentation et le niveau d'injection de l'alimentation dans la colonne. Le débit d'alimentation semble le paramètre le plus influant sur l'extraction de l'éthanol.

Enfin, Da Porto et Decorti appliquent le procédé de fractionnement par CO₂ supercritique sur du vin brut pour diminuer la teneur en éthanol dans le but de concentrer les arômes (Da Porto et Decorti, 2010). Des essais ont été menés à une pression de 10 MPa et une température de 323 K. L'auteur indique que les résultats sont en accord avec les résultats de Señorans et ils préconisent dans ces conditions de pression et de température un rapport S/F faible.

En 2010, Ruiz-Rogriguez *et al.* modélisent la désalcoolisation de différentes boissons alcoolisées en étudiant dans un premier temps les équilibres binaires et ternaires puis en

simulant un procédé de fractionnement par CO₂ supercritique en utilisant la méthode GC-EoS de Skjold-Jorgensen (Ruiz-Rodriguez et al., 2010). Les modèles ont été validés par quelques essais expérimentaux.

Enfin, Lalam *et al.* étudient la séparation de l'isopropanol contenu dans de l'eau (Lalam et al., 2015). Cette séparation est étudiée sur une colonne de 2 m de haut pour un diamètre interne de 17 mm. L'influence de la pression entre 10 et 20 MPa, de la température entre 313 et 333 K et du rapport S/F entre 4 et 100 a été étudiée. Avec une alimentation contenant 5% massique d'isopropanol, à une pression de 10 MPa et une température de 313 K, un extrait contenant 89,7% massique d'isopropanol et un raffinat en contenant 0,62% massique ont été obtenus. Cette étude a confirmé la faisabilité de la séparation de l'isopropanol contenu dans l'eau.

1.2.2.3. Fractionnement supercritique appliqué à des mélanges lipidiques

Du fait de sa non toxicité, le CO₂ supercritique est considéré comme un solvant « GRAS » (Generally Recognized As Safe). Il existe de nombreuses applications liées à la santé qui utilisent le CO₂ supercritique pour fractionner et extraire des composés d'intérêt contenus dans des mélanges lipidiques.

Brunner et son équipe (Brunner et al., 1991) présentent la séparation de la vitamine E (α -tocophérol) contenue dans le condensat de désodorisation d'huile comestible composée de 2,2% massique d' α -tocophérol. Pour cela, une colonne garnie de 3 m de haut pour un diamètre interne de 17,5 mm est utilisée. Ce fractionnement est réalisé avec du CO₂ supercritique à des pressions comprises entre 13 et 25 MPa et des températures de 323 à 363 K. Les auteurs utilisent de l'éthanol comme co-solvant avec une teneur comprise entre 10 et 20% massique. Ils obtiennent, sans co-solvant, un mélange contenant 8,4% massique d' α -tocophérol, et avec co-solvant, un mélange en contenant 60% massique.

Catchpole *et al.* étudient le procédé de fractionnement avec du CO₂ supercritique pour extraire la vitamine A (rétinol) contenue dans de l'huile de foie de morue (Catchpole et al., 2000). Pour réaliser cette séparation, les auteurs utilisent l'éthanol comme co-solvant (jusqu'à 12% massique) à une température de 333 K et des pressions comprises entre 20 et 30 MPa, le tout

sur une colonne de 1,2 m de haut pour un diamètre interne de 24,3 mm. Ils arrivent à atteindre un rendement d'extraction de 95% à 14,5 MPa et 333 K.

Dunford *et al.* mettent en place un procédé de fractionnement par CO₂ supercritique sur deux étages en cascade dans le but d'obtenir, à partir d'une huile de riz, une fraction enrichie en ester de phytostérol (Dunford *et al.*, 2003). Pour cela, ils utilisent une colonne de 1,66 m de haut pour un diamètre interne de 44,5 mm garnie d'une treille en acier inoxydable. Pour obtenir la meilleure fraction enrichie en phytostérol, une pression de 13,8 MPa et une température de 353 K sont préconisées.

Hurtado-Benavides *et al.* étudient le fractionnement supercritique de l'huile d'olive dans le but d'obtenir une fraction enrichie en squalène, stérols, tocophérols et en acides gras (Hurtado-Benavides *et al.*, 2004). Leur étude porte sur la détermination du nombre d'unités de transfert (NUT) et la hauteur d'une unité de transfert (HUT) pour différents garnissages vrac (anneaux de Raschig, anneaux de Dixon, anneaux de Fenske et des billes de verre), le tout sur une colonne de 1,8 m, pour un diamètre interne de 17,6 mm, à une pression de 20 MPa et une température de 313 K. Les auteurs mettent en évidence que le type de garnissage a une influence importante sur l'efficacité de séparation. En effet, une augmentation de l'aire spécifique du garnissage favorise la séparation de certains composés. Par exemple, les anneaux de Fenske engendrent une bonne efficacité de séparation pour la vitamine E et les stérols alors que les anneaux de Dixon permettent une séparation identique des stérols mais favorisent moins la séparation de la vitamine E.

En 2007, Fang *et al.* étudient le fractionnement de l'huile de soja pour en extraire la vitamine E (Fang *et al.*, 2007). Pour cela ils utilisent une colonne de 2,4 m de haut pour un diamètre interne de 20 mm, garnie d'anneaux de Dixon. Pour une pression de 16 MPa et un gradient de température dans la colonne de 313-348 K, ils ont obtenu dans le raffinat une fraction contenant plus de 50% de vitamine E pour une alimentation qui en contenait 9,23%.

Fleck *et al.* étudient le fractionnement des esters éthyliques d'acides gras contenus dans de l'huile de poisson (Fleck *et al.*, 1998). L'objectif de ce travail est de concentrer les esters d'oméga-3 dans le raffinat. Pour cela, ils disposent d'une colonne de 13,6 m de haut et de

diamètre interne de 35 mm garnie de Sulzer CY. La séparation réalisée est très sélective avec un reflux externe : en effet les rendements sur l'ester d'acide eicosapentaénoïque (EPA) et sur l'ester d'acide docosahexaénoïque (DHA) sont respectivement de 87 et 88%. Les rendements sont définis par l'équation (1.5)

$$\text{Rendement} = \frac{Q_m \cdot x_s}{F \cdot x_s^A} \quad (1.5)$$

Avec : Q_m : débit massique de la fraction enrichie en soluté ($\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$)

x_s : fraction massique en soluté dans la phase enrichie

F : débit massique de l'alimentation ($\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$)

x_s^A : fraction massique en composés d'intérêt dans l'alimentation

Ces résultats ont été obtenus avec une pression de 14,5 MPa et une température de 333 K. Riha et Brunner réalisent la même séparation en utilisant une colonne de 12 m de haut pour un diamètre interne de 68 mm, garnie de Sulzer CY (Riha et Brunner, 2000). Un raffinat contenant 95% massique des molécules à haut poids moléculaire est obtenu avec un rendement de 95%.

Enfin, Pieck *et al.* étudient aussi la concentration des esters éthyliques d'oméga-3 contenus dans une huile de poisson estérifiée (Pieck et al., 2016). L'alimentation utilisée contient environ 40% d'esters oméga-3. Une série d'essais est réalisée à une pression de 14,5 MPa et une température de 333 K. 10 essais ont été conduits dans ces conditions de pression et de température, avec des rapports S/F compris entre 21,8 et 143. Une concentration en esters éthyliques oméga-3 de 74% massique est obtenue dans le raffinat, soit un facteur d'enrichissement de 1,83. Le facteur d'enrichissement est défini selon l'équation (1.6).

$$\text{facteur d'enrichissement} = \frac{x_s}{x_s^A} \quad (1.6)$$

Avec : x_s : fraction massique en soluté dans la phase enrichie

x_s^A : fraction massique en composés d'intérêt dans l'alimentation

Un des objectifs était de modéliser, par la méthode de groupes, l'évolution des différents composés contenus dans l'huile de poisson en fonction des conditions opératoires. 24

composés sur les 85 identifiés ont été sélectionnés et par résolution d'équations, la constante de partage a été déterminée pour chaque composé. Le modèle a permis une bonne représentation des points expérimentaux.

En 2009, Vázquez *et al.* étudient la désacidification de l'huile d'olive (non estérifiée) par un procédé de fractionnement supercritique avec du CO₂ (Vázquez *et al.*, 2009). Différentes teneurs en acides gras libres ont été étudiées (entre 0,5 et 4% massiques). Les auteurs utilisent une colonne qui a un diamètre interne de 18 mm pour une hauteur de garnissage d'anneaux de Fenske de 1,8 m. Ils étudient le procédé pour des températures variant de 313 et 333 K. Dans leur article, les auteurs commencent par une étude des équilibres de phases des différents composés présents dans l'huile d'olive, puis ils mesurent la quantité d'acides gras libres obtenus dans l'extrait et le raffinat pour des pressions comprises entre 18 et 25 MPa et des températures comprises entre 313 et 343 K. Ils obtiennent un raffinat constitué d'huile avec une fraction massique en acides gras libres de 0,7% pour une pression de 13 MPa, une température de 313 K et un rapport S/F= 100.

Al-Darmaki *et al.*, quant à eux, présentent le fractionnement par CO₂ supercritique des acides gras de l'huile de palme pour obtenir dans le raffinat une fraction enrichie en squalène (Al-Darmaki *et al.*, 2012). Pour cela ils utilisent une colonne de 2 m de haut pour un diamètre interne de 11,5 mm garnie de billes de verre. Ils observent qu'avec un reflux externe, un rendement de 50% est obtenu alors qu'avec un reflux interne (gradient de température installé tout au long de la colonne), ils obtiennent un taux de récupération de 95% pour une pression de 20 MPa et un gradient de température compris entre 313 et 323 K.

Brunner et Machado mettent en place le procédé de fractionnement par CO₂ supercritique sur des acides gras d'huile de palme dans le but de séparer l'acide palmitique des acides oléiques et linoléiques (Brunner et Machado, 2012). Pour cela ils utilisent une colonne garnie de toile métallique, de 7 m de haut pour un diamètre interne de 17,5 mm. Pour une charge contenant 52,51% massique d'acide palmitique, en appliquant une pression comprise entre 26 et 29 MPa, une température de 373 K et un rapport S/F=47, un extrait contenant 74,39% massique d'acide palmitique est obtenu.

Solana *et al.* étudient la diminution des graisses résiduelles contenues dans le lait de soja écrémé (Solana et al., 2016). Un procédé de fractionnement supercritique est mis en place avec dans un premier cas du dioxyde de carbone liquide à une température de 298 K et une pression de 10,34 MPa et d'autre part du dioxyde de carbone supercritique à une température de 323 K et une pression de 25,16 MPa. Les résultats obtenus par les deux séparations sont comparés. Le rapport S/F (2,5 – 10), l'ajout d'éthanol comme co-solvant (5% massique) et la présence ou l'absence de garnissage vrac (anneaux de pall) sont également étudiés. Les meilleurs résultats sont obtenus sans co-solvant, avec un garnissage, à une température de 323 K et une pression de 25,16 MPa. La teneur en graisse passe de 4,4 à 0,7% massique.

1.2.2.4. Fractionnement supercritique appliqué à des huiles d'agrumes et des mélanges terpéniques

Le fractionnement supercritique en colonne garnie appliqué à des huiles d'agrumes et des huiles essentielles représente moins de 10% des articles recensés dans la littérature.

Sato *et al.* exposent dans leur article la séparation d'un mélange synthétique de limonène et de linalol, qui modélise de l'huile essentielle d'orange (Sato et al., 1998). Pour mettre en œuvre la séparation, une colonne de diamètre interne de 20 mm et d'une hauteur de 2,5 m garnie sur 1,8 m avec des anneaux de Dixon de 3 mm est utilisée. Les conditions opératoires appliquées sont une pression de 8,8 MPa et un gradient de température qui va de 313 K en bas de la colonne à 333 K en tête de colonne. Les essais ont été conduits pour des rapports S/F compris entre 14 et 70. Une sélectivité de 705 a été atteinte et il a été constaté qu'une augmentation du rapport entre les débits massiques de solvant et d'alimentation S/F impliquait une augmentation de la sélectivité. La sélectivité a été définie par l'équation suivante (1.7)

$$\text{sélectivité} = \frac{Y_{\text{limonene}}/X_{\text{limonene}}}{Y_{\text{linalol}}/X_{\text{linalol}}} \quad (1.7)$$

Avec Y la fraction massique du composé dans l'extrait et X la fraction massique du composé dans le soutirage latéral.

Lors de ces essais les agrumes ne sont pas soumis à des températures élevées ($T < 333\text{K}$),

ce qui permet de préserver les molécules terpéniques. L'originalité de ce procédé est la présence d'un soutirage intermédiaire pour permettre d'obtenir trois fractions : l'extrait récolté en tête de colonne est une fraction chargée en terpène, le soutirage latéral est une fraction riche en composés oxygénés et en pied de colonne est récolté un raffinat contenant des cires. Budich *et al.* exposent la séparation des terpènes et des arômes contenus dans l'huile de peau d'orange (Budich *et al.*, 1999). Pour réaliser ce fractionnement, ils utilisent une colonne de 4 m de haut pour un diamètre interne de 25 mm, contenant un garnissage structuré de type Sulzer EX. Ils réalisent leurs essais pour des températures comprises entre 323 et 343 K et des pressions comprises entre 8 et 13 MPa. Pour une application industrielle, les auteurs ont déterminé un point de fonctionnement optimum du procédé pour une pression de 10,7 MPa, une température de 333 K et un rapport S/F de 100. Ils ont également déterminé le nombre d'étages théoriques nécessaire égal à 18 (diagramme de Janecke), soit une colonne de 9 m de haut. Pour obtenir cette sélectivité, un reflux de 2,5 est nécessaire. Pour une alimentation contenant 68,8% en masse de terpènes, un extrait pur à 99,8% et un résidu à 68,8%, en masse, ont été estimés. Avec un débit d'alimentation de 100 kg h⁻¹, les auteurs ont noté qu'il est nécessaire d'avoir un diamètre minimal de colonne de 0,4 m pour éviter l'engorgement. Danielski *et al.* exposent dans leur article la séparation des terpènes contenus dans de l'huile de zeste de mandarine (Danielski *et al.*, 2008). Lors de ces expérimentations, ils étudient le procédé de fractionnement avec du CO₂ supercritique. Ils disposent d'une colonne de 6 m de haut pour un diamètre interne de 17,5 mm, garnie de Sulzer EX. Des essais à des pressions variant entre 8,5 et 10 MPa et des températures comprises entre 323 et 333 K sont réalisés. Ils ont défini le coefficient global d'échange β par la relation suivante :

$$\beta_{T/A} = \frac{y_T^{Ex}/x_T^{Raf}}{y_A^{Ex}/x_A^{Raf}} \quad (1.8)$$

Avec x : concentration dans la phase liquide (lourde)

y : concentration dans la phase gazeuse (légère)

T : terpènes totaux

A : composés aromatiques totaux

Ex : fraction contenue dans l'extrait

Raf : fraction contenue dans le raffinat

Les coefficients globaux d'échange obtenus sont supérieurs à 5 pour les deux huiles étudiées. Gañan *et al.* présentent la séparation de la pipériténone contenue dans une huile de menthe poivrée (Gañán et al., 2015). Pour cela, un procédé semi-continu est mis en place à une température de 313 K et une pression de 8,5 MPa. Un raffinat riche en pipériténone est obtenu (99% massique). Les équilibres de phases ont été modélisés en utilisant la GC-EoS de Skjold-Jorgensen. Les données thermodynamiques ainsi obtenues sont utilisées pour réaliser des simulations de fractionnement supercritique et étudier l'influence des différents paramètres opératoires comme la température, la pression, le rapport S/F et sur les variations de la composition de l'alimentation ou de la pureté du raffinat souhaitée.

Yasamoto *et al.* étudient un mélange modèle composé de D-limonène et d'huile de colza pour modéliser la séparation de l'huile essentielle et de l'huile de pépins contenues dans les résidus de traitement des agrumes (Yasamoto et al., 2015). L'objectif est de séparer le D-limonène (65% massique) de l'huile de colza (35% massique) par un procédé de fractionnement supercritique. Une colonne 2,4 m de haut pour un diamètre interne de 20 mm garnie d'anneaux de Dixon de 3 mm est utilisée. Des essais sont conduits à des températures comprises entre 303 et 333 K, des pressions comprises entre 8 et 15 MPa et des rapports S/F compris entre 6 et 12. A une pression de 10 MPa, le meilleur enrichissement en D-limonène est obtenu à 333 K, cependant le meilleur rendement est obtenu à 303 K. La mise en place d'un gradient de température le long de la colonne, permet d'obtenir un rendement légèrement inférieur aux essais réalisés à 303 K mais avec une pureté plus élevée. Le gradient de température permet de générer un reflux interne pour augmenter la sélectivité du procédé.

1.3. Procédés supercritiques appliqués à la purification du sclaréol

1.3.1. Sclaréol : propriétés et procédés de purification

La sauge sclarée, *Salvia sclarea* L. (Figure 1.10), est une plante bisannuelle de la famille des Lamiacées, mesurant entre 0,4 et 1 m et qui fleurit en juin.



Figure 1-10 : Champ de sauge sclarée

Les principaux pays producteurs de sauge sclarée sont la Chine, les Etats Unis d'Amérique, la Transnistrie (Moldavie) et la France (environ 8% de la production mondial).

En France, la sauge sclarée est cultivée en Provence. C'est la troisième production locale de plantes à parfum après la lavande et le lavandin.

Plusieurs extraits naturels sont obtenus à partir de la sauge sclarée dans la chaîne de production de l'entreprise Bontoux (Figure 1.11).

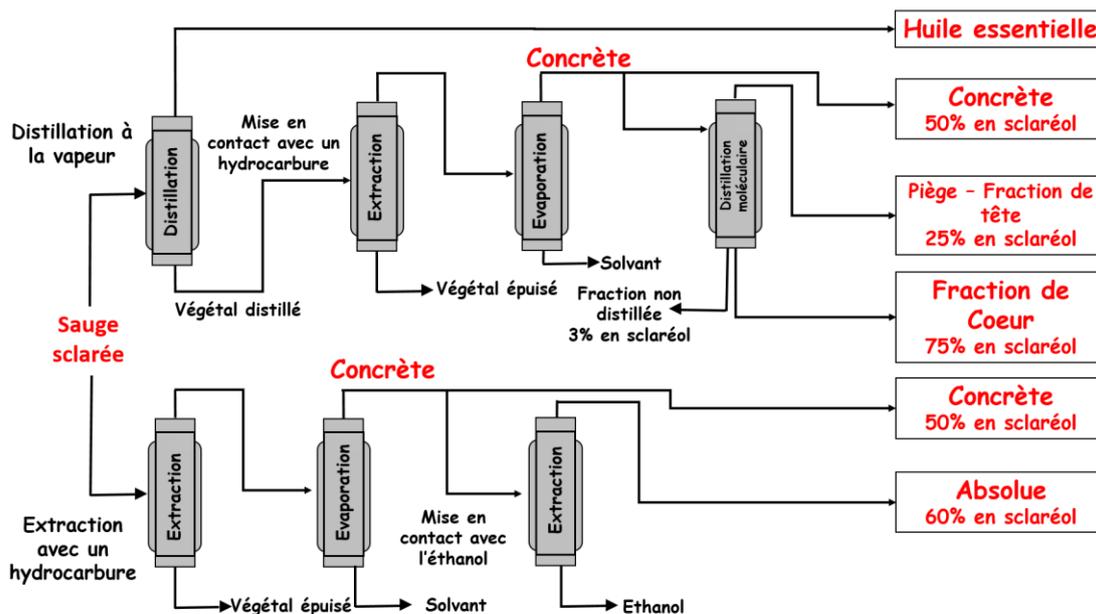


Figure 1-11 : Schéma des différents extraits obtenus à partir de la sauge sclarée

L'huile essentielle est obtenue par distillation à la vapeur de la plante. La concrète est obtenue par extraction sur végétal frais avec un hydrocarbure à chaîne courte de type alcane, cette concrète est reprise avec de l'éthanol pour obtenir de l'absolue (60% de sclaréol).

Le végétal distillé est ensuite mis en contact avec un hydrocarbure pour obtenir une concrète à 50% en sclaréol. Cette concrète est introduite dans un procédé de distillation moléculaire pour obtenir du sclaréol avec une pureté comprise entre 75 et 85% massique.

Le sclaréol (figure 1.12) est la matière première utilisée pour la production d'une molécule d'hémisynthèse appelée Ambrox®. Cette dernière est utilisée pour sa puissance olfactive et sa forte biodégradabilité. Historiquement, cette molécule était extraite de l'ambre gris qui est une concrétion naturellement produite dans le tube digestif du cachalot.

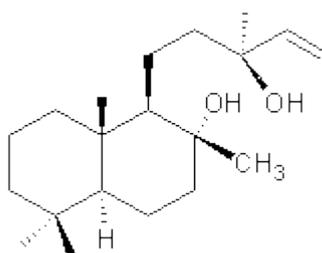


Figure 1-12 : Formule développée de la molécule de sclaréol

Lors de l'étape de purification du sclaréol par distillation moléculaire de la concrète de sauge sclarée, différentes fractions sont obtenues (Figure 1.13). La fraction la plus concentrée, appelée cœur, est la phase qui est condensée au centre de la distillation moléculaire et qui possède environ 75% de sclaréol. Les composés les plus volatils sont recueillis dans un piège à l'azote liquide, cette fraction est appelée fraction de tête et présente une fraction massique en sclaréol d'environ 25%. Enfin la fraction non volatile est récoltée en pied de distillation moléculaire et est appelée culot (3% de sclaréol). La séparation est réalisée en fonction de la température de vaporisation de chaque composé. Le principe de la distillation moléculaire est de chauffer sur un temps très court l'alimentation pour vaporiser les composés les plus volatils puis de les condenser au centre du dispositif, le tout sous vide. L'objectif est de ne pas surchauffer les molécules pour éviter les dégradations des molécules thermosensibles, cependant cette technique séparative n'est pas très sélective.

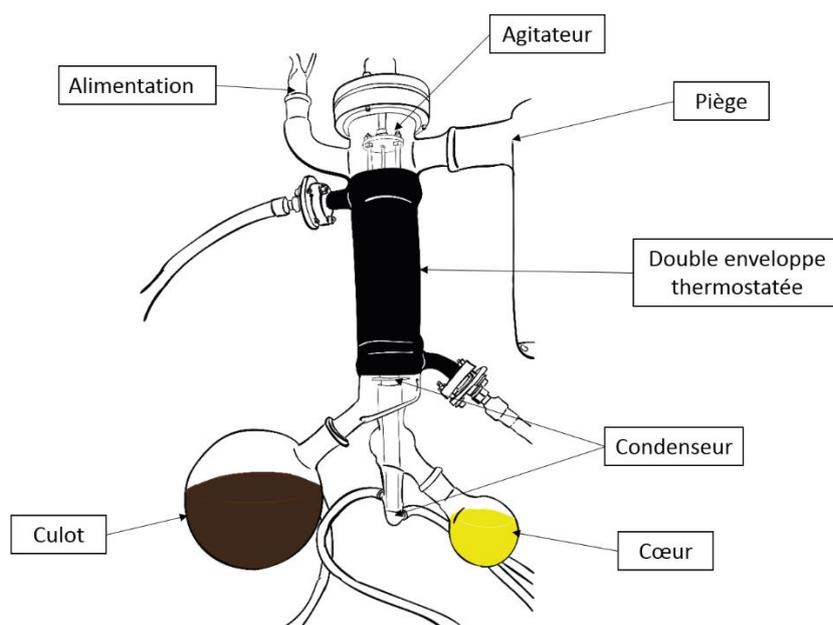


Figure 1-13 Schéma d'un module de distillation moléculaire

Les propriétés physiques du sclaréol ont été largement étudiées par Aguda au cours de sa thèse (Aguda, 2007). Cette thèse avait pour objectif la modélisation de la solubilité du sclaréol dans différents solvants organiques. Par différentes méthodes de mesures, l'auteur a déterminé les propriétés physiques du sclaréol possédant une pureté supérieure à 95%. Ces

mesures sont répertoriées dans le tableau 1.4. L'une des problématiques importantes pour la purification du sclaréol par un procédé de fractionnement supercritique est la température de fusion élevée du sclaréol (376,3 K) ; c'est un solide à température et pression ambiantes. De plus, le sclaréol étant un alcool avec deux groupements hydroxyles, il est polaire, ce qui ne favorise pas sa solubilité dans le CO₂ supercritique. Enfin, le sclaréol n'est pas soluble dans l'eau.

Tableau 1.4 : Propriétés physiques du sclaréol pur à 95% (Aguda, 2007)

Propriété physique	Mesure/estimation	Méthode de mesure/estimation
Température de fusion à 1atm	376,3 K	Calorimètre différentiel à balayage
Enthalpie de fusion	28,7 kJ·mol ⁻¹	Calorimètre différentiel à balayage
Masse volumique à 298,15 K	1058 kg·m ⁻³	Pycnomètre à gaz
Volume molaire à température 298,15 K (solide)	291,6 cm ³ ·mol ⁻¹	Pycnomètre à gaz
Volume molaire à l'état liquide	333,8 cm ³ ·mol ⁻¹	Equation de Goodman et Rackett
Température critique	845,35 K	Méthode de contribution de groupes
Pression critique	1,58 MPa	Méthode de contribution de groupes

L'objectif de cette thèse est donc d'intégrer le fractionnement par CO₂ supercritique dans la chaîne de production actuelle dans le but d'améliorer la purification du sclaréol ou d'augmenter le rendement de purification. Actuellement, peu de travaux appliqués au sclaréol ont pu être recensés dans la littérature. Cependant une pré-étude a été réalisée par la société Bontoux qui indique un certain potentiel du fractionnement par CO₂ supercritique pour la purification du sclaréol. Le sclaréol est solide à température ambiante, cependant, cette étude antérieure a montré qu'une augmentation de la pression en présence de CO₂ dense induit une diminution de la température de fusion des extraits contenant du sclaréol. L'étude laisse aussi percevoir un certain potentiel de purification du sclaréol par fractionnement supercritique. Des essais préliminaires d'extraction par CO₂ supercritique réalisés par la société BONOUX SAS ont

permis d'obtenir à partir d'un mélange contenant 75% de sclaréol, un résidu contenant 92% de sclaréol. Ces essais ont montré une faible solubilité du sclaréol dans le CO₂ supercritique mais la purification du sclaréol est possible. Par conséquent, il est envisageable d'utiliser le fractionnement supercritique sur la concrète de sauge sclarée, sur la fraction de tête ou sur la fraction de cœur issue de la distillation moléculaire. Une étude préliminaire sur chaque alimentation potentielle sera réalisée dans le chapitre 2 pour identifier la ou les candidates potentielles.

1.3.2. Purification du sclaréol par fluide supercritique

Tombokan étudie dans sa thèse (Tombokan, 2008) l'extraction et la purification du sclaréol contenu dans des plantes de sauge sclarée. L'objectif est le développement d'un nouveau procédé vert évitant d'utiliser l'hexane. Le choix de solvant s'est porté sur le lactate d'éthyle comme solvant d'extraction en combinaison avec le CO₂ supercritique. Deux couplages sont mis en place avec pour objectif l'augmentation de la diffusivité et la réduction significative de la viscosité du lactate d'éthyle pour éliminer le problème de rétention du solvant dans le végétal.

Dans un premier temps, les équilibres de phases du mélange ternaire lactate d'éthyle-sclaréol-CO₂ ont été étudiés. Dans une seconde étape, un procédé à pression ambiante consistant en une extraction avec le lactate d'éthyle, sans CO₂, du sclaréol contenu dans la plante est mis en place. C'est un procédé discontinu qui met en œuvre une extraction réalisée à des températures de 298 et 308 K sur une masse de sauge de 0,5 g avec 1,8 mL de lactate d'éthyle. Le mélange est laissé à macérer un certain temps, puis le mélange est filtré et la quantité de sclaréol est déterminée par chromatographie en phase gazeuse. Les auteurs ont pu constater que le lactate d'éthyle est un très bon solvant pour le sclaréol car il permet d'obtenir des rendements d'extraction de 100% en quelques secondes (temps d'extraction à modérer car les essais ont été réalisés sur de très petites quantités). Pour analyser la teneur en sclaréol dans l'extrait obtenu, une partie du lactate d'éthyle est évaporée jusqu'à atteindre la concentration de saturation du sclaréol dans le lactate d'éthyle et la pureté du sclaréol

obtenu est comprise entre 40 et 50% (cette étape n'est réalisée que pour estimer la qualité de l'extraction). La suite du procédé est une séparation du lactate d'éthyle et du sclaréol par le procédé GAS (Gas Anti-Solvent). Les essais sont réalisés sur une rampe de pression de 1 à 6,89 MPa et une température de 298 K (le CO₂ est donc sous-critique). Lors de ces essais, il a été observé une précipitation. Cependant les meilleurs essais montrent une précipitation de moins de 20% du sclaréol alors qu'une précipitation de 82,6% basé sur la solubilité du sclaréol pur était attendue. L'auteur a supposé que les composés extraits avec le sclaréol lors de l'extraction avec le lactate d'éthyle jouent un rôle de co-solvant favorisant la solubilité du sclaréol dans le dioxyde de carbone, qui par conséquent ne joue plus suffisamment le rôle d'anti-solvant. Le procédé GAS ne semble donc pas adapté au sclaréol et la poudre obtenue n'est pas pure. Les rendements de précipitation obtenus sont compris entre 1 et 20%. L'auteur a donc fait le choix de développer un procédé alternatif permettant d'utiliser moins de lactate d'éthyle et permettant d'obtenir un rendement supérieur en sclaréol.

Le second procédé mis en place consiste à utiliser directement un mélange lactate d'éthyle-CO₂ pour l'extraction du sclaréol. Ce procédé (Figure 1.14) est divisé en deux étapes.

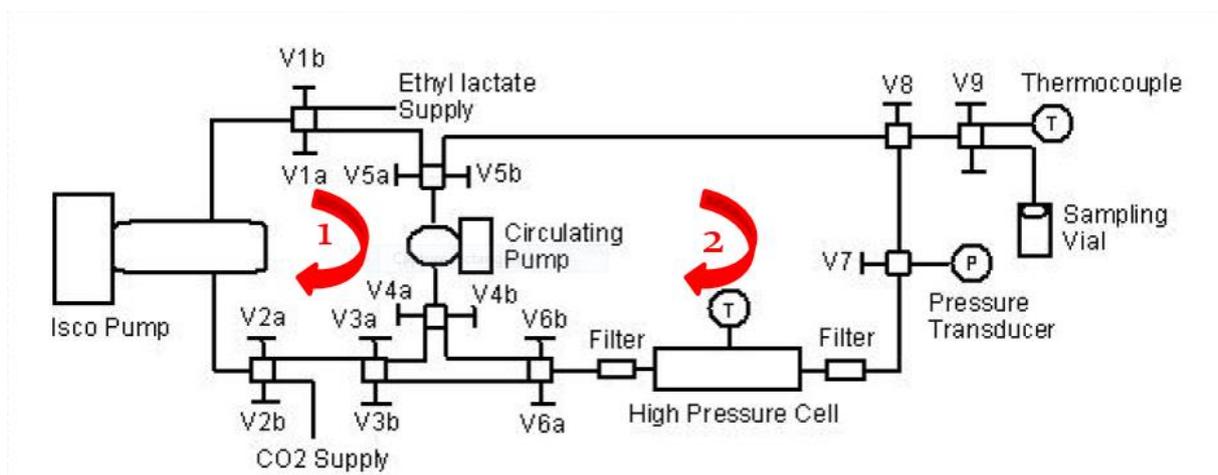


Figure 1-14 : Schéma du procédé d'extraction du sclaréol avec un mélange lactate d'éthyle-CO₂ (Tombokan, 2008)

La première étape consiste à réaliser un mélange lactate d'éthyle-CO₂ dans la boucle 1 et de placer ce mélange à la pression souhaitée et à une température de 298 K, puis d'introduire ce mélange dans la boucle 2 où se trouve la cellule haute pression contenant des feuilles et des

fleurs de sauge sclarée afin de procéder à une extraction. Enfin, l'extrait est récolté dans un flacon (sampling vial) par dépressurisation.

Les essais ont été réalisés à une température de 298 K et des pressions de 5,22, 6,89 et 10,34 MPa. Ce procédé permet d'extraire entre 95 et 100% du sclaréol contenu dans la matière végétale, et permet d'obtenir un sclaréol avec une pureté comprise entre 65 et 70% massique. Dans la suite de la thèse, Tombokan présente un procédé de purification qui consiste à ajouter au mélange lactate d'éthyle-sclaréol du charbon actif et de l'eau pour éliminer les impuretés. Par cette technique, un mélange triphasique est obtenu, composé d'une phase aqueuse avec le lactate d'éthyle contenant une quantité négligeable de sclaréol, une phase huileuse contenant entre 63 et 77% massique de sclaréol et une phase solide composée de sclaréol d'une pureté comprise entre 92 et 97% massique. Le charbon actif est éliminé par filtration avant analyse. La phase huileuse contient environ 30% du sclaréol extrait et la phase solide environ 70%. Un ajout plus important de charbon actif, en faisant passer la quantité de charbon actif ajouté de 60 à 242 g L⁻¹, a permis d'obtenir uniquement une phase solide contenant la totalité du sclaréol extrait.

1.4. Equilibres de phases sous pression d'un mélange binaire

Cette section sera consacrée à une brève présentation des équilibres de phases de mélanges binaires sous pression. En effet, avant de développer un procédé sous pression, la connaissance du comportement de phases du système est primordiale. Le fractionnement supercritique n'échappe pas à cette exigence puisqu'il nécessite un équilibre de phases diphasique liquide-supercritique (ou phase lourde-phase légère). Différents types d'équilibres sont distingués : liquide-vapeur (L-V), liquide-liquide (L-L), liquide-solide (L-S) et solide-vapeur (S-V). En général, ces équilibres sont représentés sur des diagrammes : T-x, P-x ou P-T où T est la température, P la pression et x la fraction molaire du composé le plus volatil. Dans la littérature, différents auteurs ont proposé une classification des diagrammes hautes pressions de mélanges binaires selon 6 types (Konynenburg et Scott, 1980) (McHugh et Krukonis, 1994) (Clifford, 1999). Seront présentés, dans ce paragraphe, les différents types de diagrammes de

phases pour une température supérieure à la température critique du composé le plus volatil (ici le CO₂). La figure 1.15 montre les diagrammes P-T sous pression selon la classification de Van Konynenburg et Scott (1980).

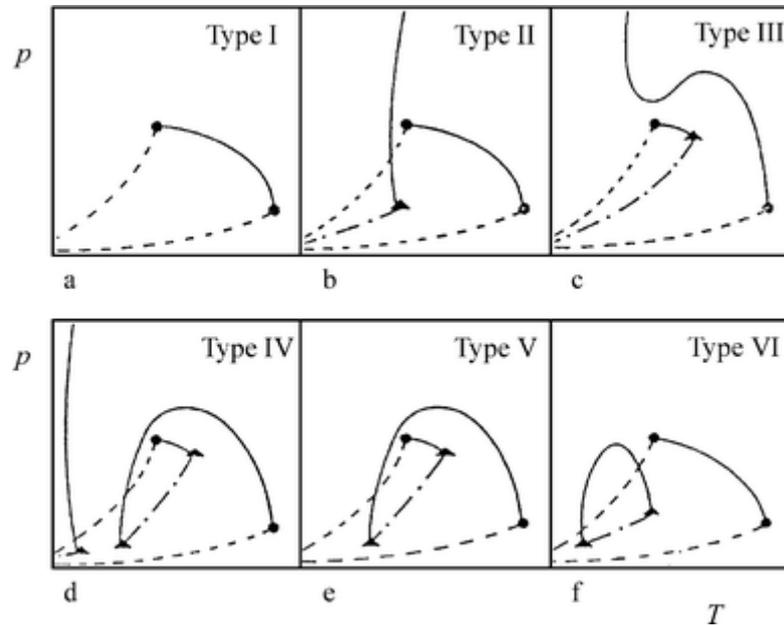


Figure 1-15 : Classification des types de diagrammes binaires P-T (Konynenburg et Scott, 1980)

- Type I

Ce mélange présente une seule enveloppe avec un équilibre L-V. La figure 1.16 montre l'allure d'un isotherme $P=f(x)$. En dehors de l'enveloppe L-V le système est monophasique. Le point représenté sur l'enveloppe d'équilibre L-V est le point critique du mélange pour une température donnée (MCP, *mixture critical point*). Ce point critique de mélange correspond à une composition donnée. Ce type de diagramme est typique du comportement d'un mélange binaire dont les constituants ont un diamètre moléculaire ou des forces d'interactions similaires ou des propriétés critiques comparables. Ce type de diagramme est généralement observé pour des mélanges CO₂ – solvant organique de faible poids moléculaire.

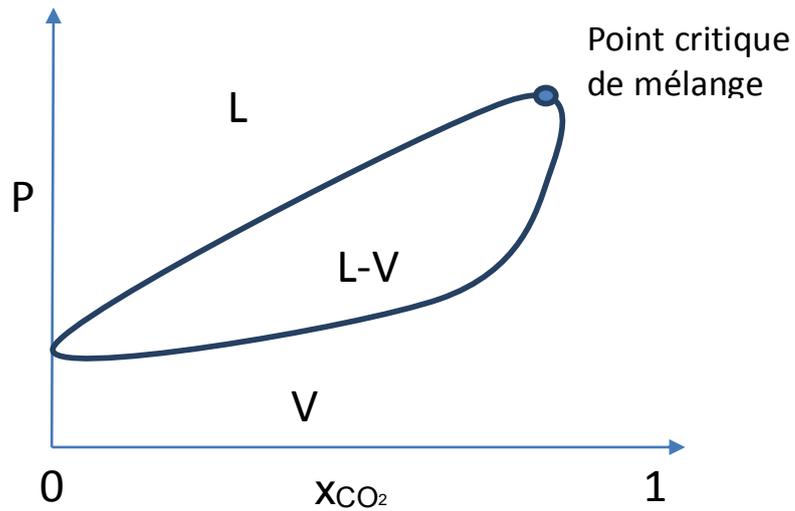


Figure 1-16 : Schéma d'un diagramme binaire d'équilibres de phases de type I

- Type II

Ce type de diagramme est similaire au type I avec pour différence la présence d'une région d'équilibre L-L (Figure 1.17). En effet pour des pressions faibles, il y a un équilibre liquide-vapeur, cependant pour des pressions plus élevées, il y a apparition d'un équilibre liquide-liquide. Un exemple de type II est le mélange CO_2 -octane.

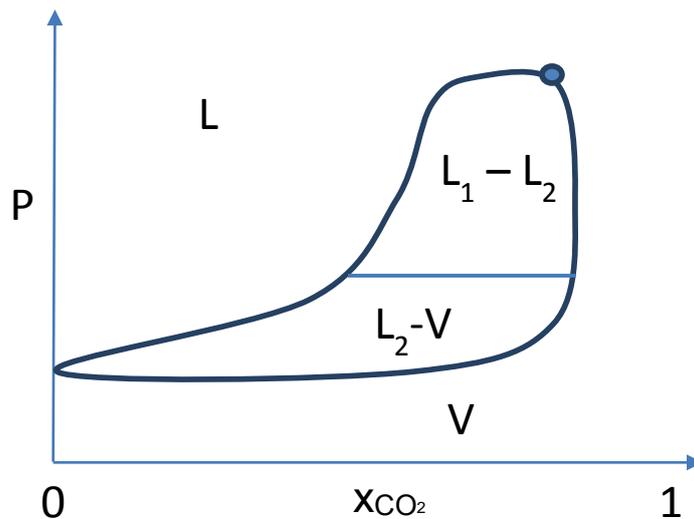


Figure 1-17 : Schéma d'un diagramme binaire d'équilibres de phases de type II

- Type III

Ce type de diagramme (Figure 1.18) a pour particularité de présenter un équilibre liquide-liquide-vapeur. Cet équilibre a lieu au point d'intersection entre les enveloppes d'équilibre L_1 - L_2 et L_1 -V.

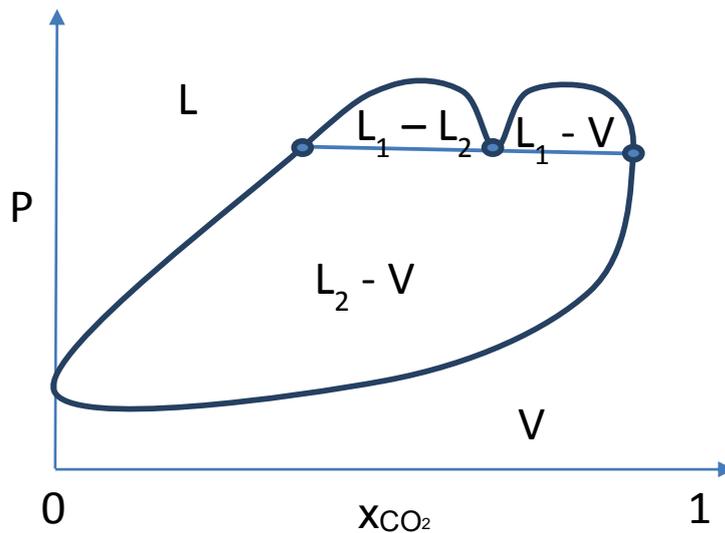


Figure 1-18 : Schéma d'un diagramme binaire d'équilibres de phases de type III

- Type IV

Ce type de diagramme est proche de celui de type III mais avec pour différence que l'enveloppe L-V est fermée alors que l'enveloppe liquide-liquide ne présente pas un dôme fermé (Figure 1.19). Ce type de diagramme est observé pour des composés qui ont des propriétés physico-chimiques très différentes.

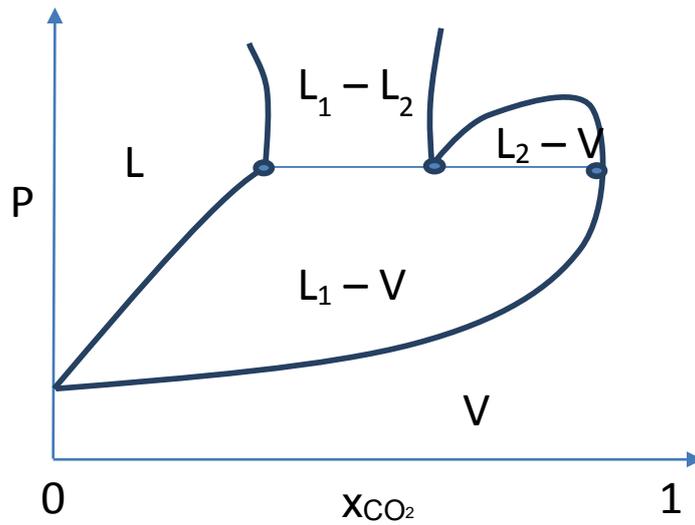


Figure 1-19 : Schéma d'un diagramme binaire d'équilibres de phases de type IV

- Type V

Ce type de diagramme (Figure 1.20) est semblable au diagramme de type III à la différence qu'il y a apparition d'une phase solide à la place de la seconde phase liquide. Ce diagramme ne présente donc pas de région d'immiscibilité liquide-liquide.

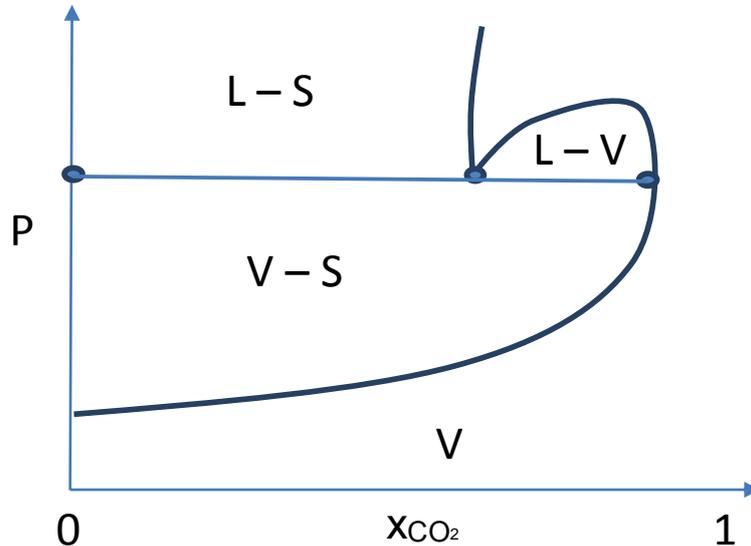


Figure 1-20 : Schéma d'un diagramme binaire d'équilibres de phases de type V

Dans ce travail de thèse, les mélanges étudiés sont des systèmes complexes contenant un grand nombre de composés. Les équilibres de phases de tels systèmes sont très complexes et leur étude rigoureuse demanderait un travail de thèse à part entière. Nous avons présenté

ci-dessus les diagrammes de phase de mélanges binaires sous pression à titre indicatif ; une présentation exhaustive de tous les différents types de diagrammes de phase ne pouvant pas être faite en quelques pages.

Lors des études préliminaires réalisées dans le cadre de ce travail, nous avons étudié les équilibres de phases de quelques-uns des systèmes étudiés en déterminant les pressions de transition de mélanges bi- ou multi-phasiques vers des mélanges monophasiques sans pour autant déterminer toutes les pressions de transition et les phases en présence. Cette approche nous a permis d'identifier les conditions opératoires de pression, température et composition pour lesquelles le fractionnement supercritique est réalisable.

1.5. Conclusion

Le fractionnement supercritique à contre-courant reste un procédé dont certains aspects sont encore méconnus mais il est de plus en plus étudié dans la littérature, en particulier sur le mélange eau-alcool. Cependant, un certain nombre d'applications à des extraits naturels se développent, en particulier pour la purification de molécule d'intérêt.

Dans un premier temps, la synthèse bibliographique a permis de récolter des informations pour la mise au point du procédé de fractionnement, mais aussi sur les possibilités du procédé. De plus, cette synthèse bibliographique a permis de montrer qu'il existe très peu de travaux sur la purification du sclaréol avec du CO₂ supercritique mais que cette technique présente un potentiel certain. L'objectif de cette thèse est d'identifier à quel stade de la chaîne de purification actuelle peut s'intégrer le fractionnement par CO₂ supercritique pour permettre d'augmenter la pureté du sclaréol ou le rendement de purification. En effet, l'objectif est de coupler le procédé de fractionnement supercritique aux autres techniques pour exploiter au mieux la sélectivité du fractionnement supercritique.

D'autre part, les équilibres de phases permettent d'identifier les conditions de pression, de température et de composition pour lesquelles les mélanges sont dans un équilibre mono ou multiphasique. En effet comme l'a montré la littérature, le fractionnement supercritique peut être mis en place lorsque l'état d'équilibre du mélange est biphasique et que la différence de

masse volumique entre les deux phases est supérieure à $150 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Par conséquent avant la mise en place du fractionnement supercritique, le chapitre 2 de ce travail présentera les études préliminaires permettant d'identifier les conditions favorables à la mise en place du procédé de fractionnement supercritique. Ceci passera par des mesures d'équilibres de phases pour identifier les conditions pour lesquelles le système étudié (charge d'alimentation- CO_2) est biphasique. Dans un second temps, une caractérisation de l'alimentation avec des mesures de masse volumique et de viscosité sera réalisée, puis suivront des essais d'extraction pour identifier les valeurs de concentration en sclaréol dans le CO_2 en fonction de la pression et de la température.

2. Mise au point de l'unité de fractionnement, et études préliminaires

L'objectif de ce chapitre est de présenter l'unité de fractionnement utilisée, de préciser les améliorations apportées à l'appareillage existant et les essais nécessaires à sa mise au point. Des études préliminaires ont également été effectuées sur différentes alimentations proposées par la société Bontoux. L'objectif est d'identifier les différentes problématiques à la mise en œuvre du procédé de fractionnement supercritique. Les équilibres de phases sous pression du système CO₂-alimentation ont été étudiés, et la viscosité dynamique et la masse volumique des alimentations, diluées dans des solvants ou non, ont été mesurées. Ces mesures ont permis d'identifier les alimentations qui seraient les meilleures candidates pour la purification du sclaréol par fractionnement supercritique. Des essais d'extraction par CO₂ supercritique sur sauge sclarée ont également été menés de manière à identifier les conditions de pression et de température favorables à l'extraction du sclaréol par le CO₂ supercritique. Enfin, un diagramme permettant d'estimer les points d'engorgement d'une colonne garnie de fractionnement supercritique a été tracé pour identifier le domaine opératoire permettant de travailler dans des conditions hydrodynamiques optimales.

2.1. Conception et mise au point de l'appareillage de fractionnement supercritique

2.1.1. Description de l'appareil disponible et points à améliorer

La première étape a été la mise en service et l'adaptation de l'appareil pour le fractionnement supercritique. Ce pilote était, à l'origine, un appareil d'extraction par CO₂ supercritique avec comme option, une colonne garnie placée en aval de l'extracteur pour permettre le fractionnement de l'extrait (Figure 2.1). Il est composé d'un extracteur d'une capacité de 5 L chauffé par le biais d'un bain thermostaté, d'une colonne avec une hauteur utile de garnissage de 2,6 m pour un diamètre interne de 30 mm. Cette colonne est divisée en quatre sections chauffées de manière indépendante par quatre bains thermostatés. Deux

séparateurs (S1 et S2) en cascade et thermostatés de manière indépendante par des bains permettent éventuellement de réaliser un dernier fractionnement de l'extrait.

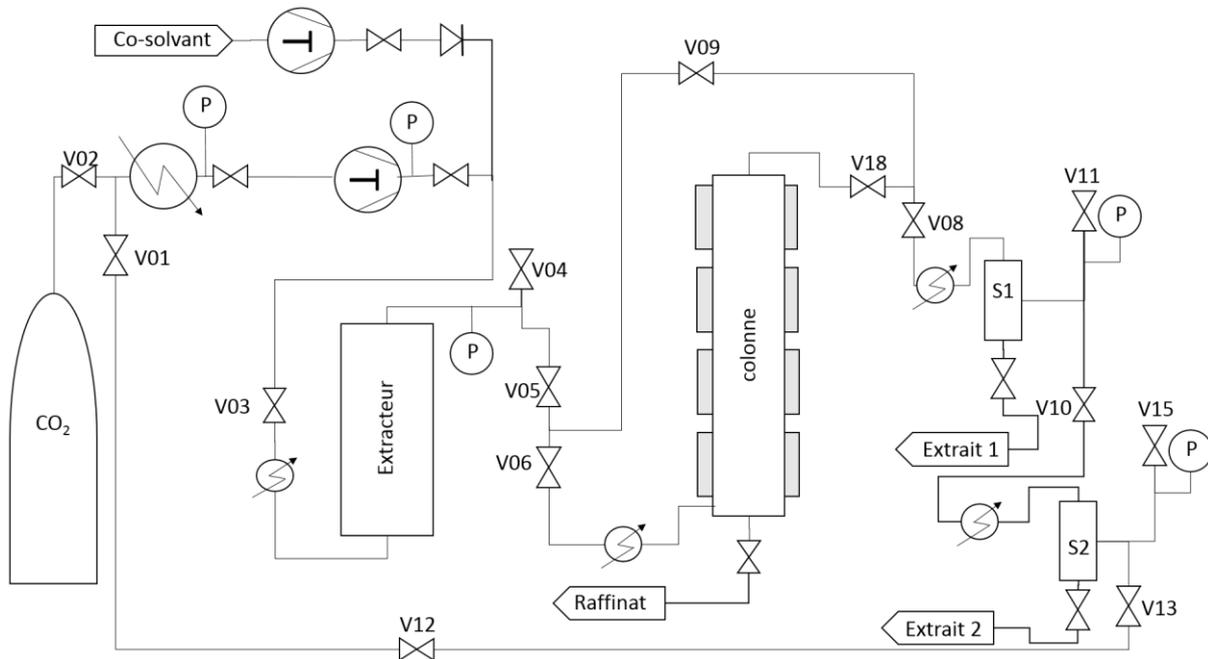


Figure 2-1 : Schéma de procédé du pilote d'origine

Cependant, le dispositif de fractionnement était initialement adapté pour une opération à co-courant et non à contre-courant. En effet, la tête de colonne ne possédait qu'un seul orifice dédié à une sortie de solvant qui ne permettait pas l'introduction d'un liquide par le sommet de la colonne. D'autre part, il était nécessaire d'ajouter des sondes de température. Seules des sondes étaient placées dans les bains thermostatés pour régler la température de ces derniers. Enfin, le débit du CO₂ circulant dans le procédé n'était pas mesuré. Quelques modifications de l'appareillage s'imposaient donc.

2.1.2. Modifications apportées

La première modification apportée concerne la colonne qui n'était pas conçue à l'origine pour des essais de fractionnement supercritique en continu à contre-courant.

En effet, cette colonne présentait deux piquages en bas de colonne et seulement un piquage en haut de colonne. Il n'était donc pas possible d'alimenter en liquide cette colonne

par le haut et de récupérer un extrait en tête de colonne ; par conséquent, le fractionnement supercritique à contre-courant sur cette colonne n'était pas envisageable en l'état.

Une adaptation de la colonne a été effectuée de manière à disposer d'au moins deux piquages en haut de la colonne pour permettre l'injection de l'alimentation liquide et la sortie de l'extrait. Pour cela, nous avons dessiné une nouvelle tête de colonne pour la faire usiner chez un fabricant. La figure 2.2 présente l'ancienne tête de colonne avec un seul piquage et la figure 2.3 présente la nouvelle tête de colonne avec trois piquages : un pour l'alimentation en liquide au sommet avec un tube plongeant, le second pour la sortie de l'extrait et le troisième pour permettre la mise en place d'une sonde de température.



Figure 2-2 : Tête de colonne d'origine du pilote avec un seul piquage

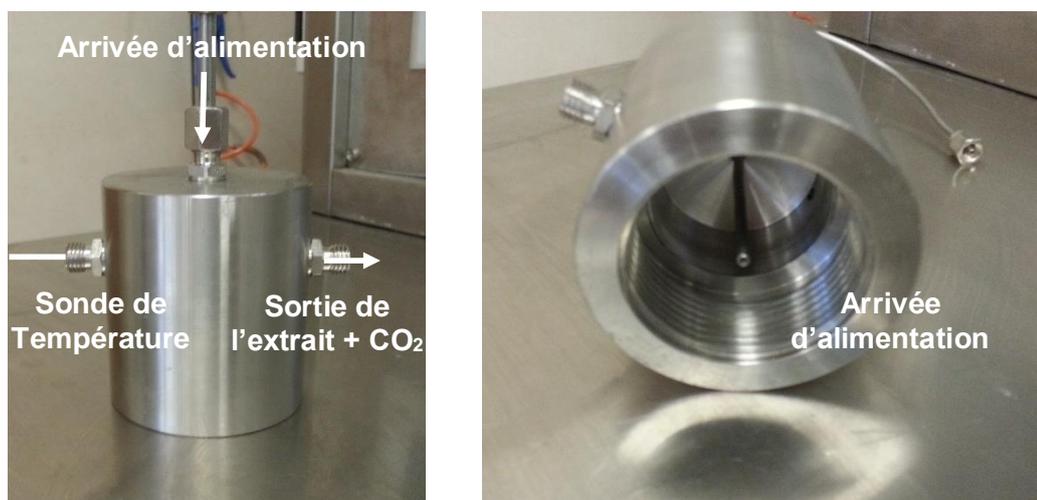


Figure 2-3 : Nouvelle tête de colonne avec trois piquages

Le second point à améliorer était le manque d'instrumentation sur ce pilote. En effet, seules les températures des bains thermostatés qui alimentent les doubles enveloppes des différents éléments du pilote étaient mesurées. Pour plus de précision, sept sondes de température type PT100 ont été ajoutées pour relever la température du fluide dans les différentes parties du procédé. Des sondes ont été placées :

- En sortie d'extracteur pour connaître la température à l'intérieur de la cellule d'extraction.
- Sur la canalisation en entrée de colonne pour mesurer la température du CO₂ à l'entrée de la colonne de fractionnement.
- Entre chaque section de chauffe de la colonne pour connaître le profil de température dans la colonne.
- En sortie de chaque séparateur pour s'assurer que le dioxyde de carbone soit bien à l'état gazeux avant d'être recyclé. La position des différentes sondes de température est indiquée en rouge sur la figure 2.4.

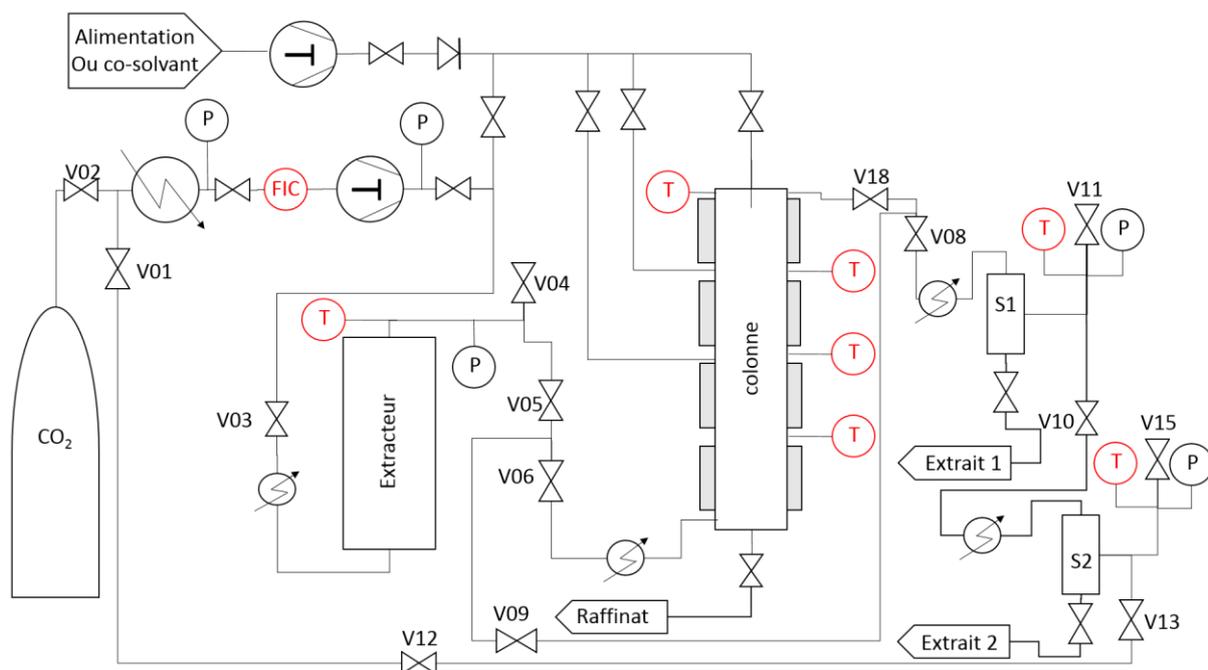


Figure 2-4 : Schéma de procédé du pilote après modifications.

V : vanne ; S : séparateur ; T : capteur de température ; P : manomètre ; FIC : Régulateur de débit

La colonne a été remplie avec un garnissage vrac Interpack® 10x10 mm (Figure 2.5). Ce garnissage possède une porosité de 0,907 dans notre installation et une surface spécifique de $580 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$.

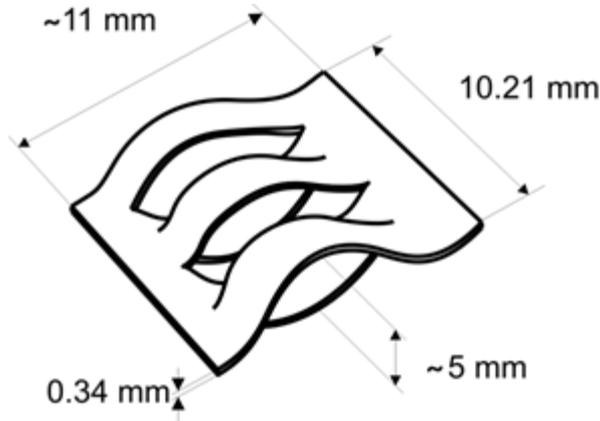


Figure 2-5 : Schéma d'un élément du garnissage Interpack®

La troisième amélioration a été d'ajouter un capteur permettant de mesurer le débit de CO_2 . Un débitmètre massique à effet Coriolis de marque Rheonik a été ajouté. Ce débitmètre a été placé en amont de la pompe dans un objectif de diminuer son coût. En effet la pression en amont de la pompe n'excède pas 7 MPa alors qu'en aval de la pompe, la pression peut atteindre 50 MPa. En diminuant les contraintes liées à la pression, le coût du débitmètre a été divisé par deux. La figure 2.4 présente le schéma de procédé après modification avec en rouge la position des différents capteurs ajoutés. La numérotation des vannes est la numérotation déjà existante.

Enfin l'ajout de ces différents capteurs a nécessité l'ajout d'un système d'affichage et de régulation des différents paramètres. Dans un objectif d'homogénéité des systèmes de régulation dans l'entreprise et de coût, le choix s'est porté sur un panel PC tactile (Figure 2.6) couplé à une carte automate de marque Wago (Figure 2.7). L'automate récolte les données des différents capteurs de l'installation (sondes de température et débitmètre) et les transmet à un serveur. Le serveur se charge de la régulation des différents paramètres selon les

consignes fixées. Le panel PC permet de visualiser les différents paramètres et de régler les consignes.



Figure 2-6 : Panel PC qui permet la gestion de l'installation

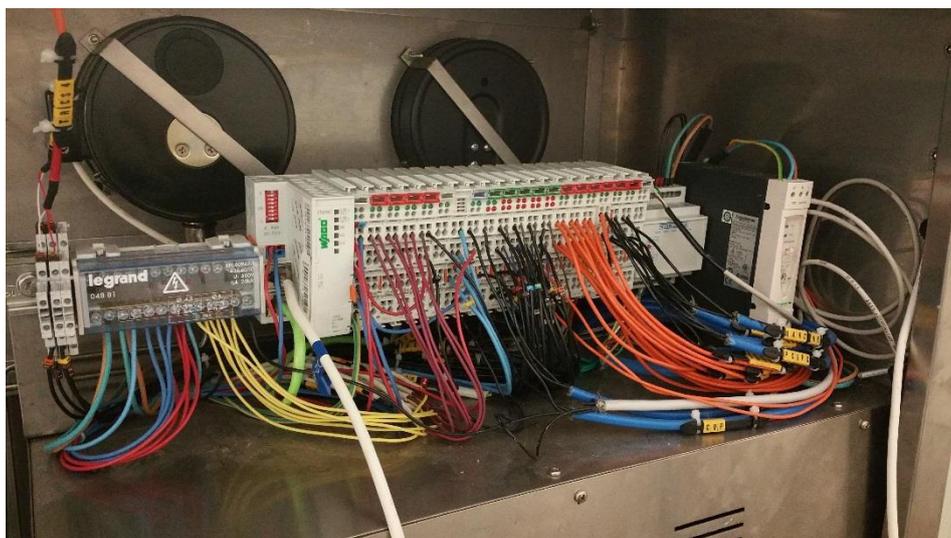


Figure 2-7 : Automate de régulation Wago

Après ces modifications, l'appareil est capable de réaliser des extractions sur solide avec une possibilité de fractionner l'extrait, mais aussi de réaliser du fractionnement supercritique à contre-courant de mélanges liquides en continu.

2.1.3. Mode opératoire de l'unité de fractionnement par CO₂ supercritique

Suites aux modifications mises en place sur l'appareil, un nouveau mode opératoire a été mis en place. Les étapes pour la mise en œuvre d'un essai de fractionnement supercritique sont les suivantes (figure 2.4) :

- Mettre en chauffe l'appareil : régler les consignes de température des bains thermostatés.
- Ouvrir la bouteille de CO₂ pour alimenter l'installation.
- Ouvrir les vannes V01, V02, V03, V05, V06, V08, V10, V13 et V18 pour remplir toute l'installation en CO₂ à la pression de la bouteille ($\approx 4,5$ MPa).
- Régler la consigne de débit de la pompe haute pression et démarrer la pompe haute-pression pour faire circuler le CO₂ dans l'installation.
- Fermer progressivement la vanne V18 pour augmenter la pression dans la colonne.
- Une fois la pression souhaitée atteinte, laisser circuler le CO₂ pour stabiliser les différentes températures.
- Lorsque les températures sont stabilisées, ouvrir les vannes de l'alimentation puis mettre en fonctionnement la pompe d'alimentation.
- Les masses d'extrait et de raffinat sont mesurées régulièrement à des temps fixés pour déterminer leur débit massique respectif.
- Lorsque les débits sont constants, le raffinat et l'extrait sont récoltés à fréquence régulière pendant plus de 45 min. Le régime permanent ne pourra être validé que le lendemain, une fois les compositions en sclaréol déterminées par chromatographie par le laboratoire d'analyses.
- Pour l'arrêt de l'appareil, les différentes pompes et les bains thermostatés sont arrêtés et le circuit purgé du liquide et du CO₂.

- L'appareil est enfin nettoyé avec un solvant adapté (éthanol dans le cas de mélanges impliquant du sclaréol).

2.1.4 Tests de l'appareillage sur un mélange éthanol/eau 30%

Pour vérifier le bon fonctionnement de la colonne de fractionnement supercritique modifiée, des essais de fractionnement par CO₂ supercritique sur le système éthanol/eau (30% massique d'éthanol) ont été réalisés et comparés à des essais précédemment réalisés sur une autre installation (colonne de 2 m de haut pour un diamètre interne de 19 mm) dans des conditions similaires (Pieck et al., 2015). Ces essais ont été conduits à une pression de 10 MPa pour une température de 333 K et pour des rapports débit de CO₂/débit d'alimentation (S/F) de 8,5 et 18,1. Le débit de CO₂ était de 30 kg·h⁻¹ alors que les essais de Pieck ont été conduits avec un débit de CO₂ de 12 kg·h⁻¹. Cette différence de débit est due à la différence de diamètre entre les deux colonnes car l'objectif a été de travailler à la même vitesse d'écoulement dans la colonne. Les résultats obtenus sont répertoriés dans le tableau 2.1.

Tableau 2.1 : Comparaisons entre nos essais de fractionnement par CO₂ supercritique avec les essais de Pieck et al. (2015) sur des mélanges éthanol/eau

Essai	% éthanol dans l'alimentation	S/F	% éthanol dans l'extrait	% éthanol dans le raffinat
<i>Essai 1</i>	29,5	8,5	81,6 (± 0,2)	14,8 (± 0,2)
<i>Pieck</i>	31,1	8,4	84,4 (± 0,5)	27,0 (± 0,5)
<i>Essai 2</i>	29,5	18,1	91,6 (± 0,2)	10,0 (± 0,2)
<i>Pieck</i>	29,8	21,0	80,8 (± 0,5)	9,9 (± 0,5)

Ces essais permettent de mettre en évidence que l'installation est capable de réaliser la séparation entre l'eau et l'éthanol et que les résultats obtenus sont du même ordre de

grandeur que des résultats obtenus dans des conditions opératoires similaires mais sur une autre installation. Ces essais valident le bon fonctionnement de l'appareil.

2.2. Analyses physico-chimiques des alimentations proposées

L'objectif de ce travail de thèse est d'obtenir des fractions enrichies en sclaréol à partir de différentes alimentations proposées par la société Bontoux et de séparer le sclaréol des composés ayant des propriétés physiques proches de celle du sclaréol.

Plusieurs alimentations fournies par la société Bontoux et contenant des quantités variables de sclaréol ont été étudiées :

- La concrète de sauge sclarée contenant environ 50% en masse de sclaréol. C'est un extrait de sauge sclarée obtenu par extraction avec un hydrocarbure à chaîne courte de type alcane (dans la suite de la thèse ce solvant sera noté SAB). Cet extrait est solide à température et pression ambiantes et il serait donc nécessaire de rendre cet extrait liquide pour pouvoir le traiter par fractionnement supercritique. En effet, comme énoncé plus haut, ce procédé n'admet que des alimentations liquides. Des essais menés en amont de cette thèse (Bontoux 2009) ont montré que ce mélange est solide à une température de 308 K pour des pressions comprises entre 0,1 MPa et 30 MPa. Cependant, la concrète de sauge sclarée est liquide à une température de 328 K à une pression supérieure à 8 MPa mais également à une température de 343 K et à une pression supérieure à 3 MPa. Pour une application en fractionnement supercritique en mode continu, il est donc nécessaire de trouver une solution pour rendre cet extrait liquide à température et pression ambiantes. L'étude préliminaire réalisée par la société (Bontoux, 2009b) propose d'ajouter une certaine quantité d'éthanol afin de fluidifier la concrète et de réduire sa température de solidification. Ce rapport présente des essais réalisés avec des mélanges contenant entre 25 et 64% massique d'éthanol et démontre la réussite de la mise en place du procédé de fractionnement supercritique en rendant cette alimentation liquide. Cependant les conditions opératoires choisies (20 MPa et 338K) n'ont pas permis la purification du sclaréol. Dans un objectif d'étudier un maximum de paramètres, pour ce travail de thèse,

il est envisagé de réaliser des mélanges de concrète de sclaréol avec de l'éthanol avec une teneur en éthanol de 20, 30 et 50% massique. Le solvant d'extraction utilisé chez Bontoux étant le SAB, il a aussi été proposé d'utiliser le SAB pour rendre la concrète liquide (20 et 30% massique).

- Une fraction riche en sclaréol contenant environ 76% en masse de sclaréol. Ce mélange est obtenu après distillation moléculaire de la concrète de sauge sclarée. Cette alimentation est également solide sous les conditions ambiantes. L'étude préliminaire de (Bontoux, 2009a) a montré que ce mélange est solide à des températures de 308 et 328 K pour des pressions comprises entre 0,1 et 30 MPa. Cependant, une fusion est observée à une température de 343 K pour une pression supérieure à 13 MPa. D'autre part, l'étude de (Bontoux, 2009b) a montré qu'il est possible d'appliquer le procédé de fractionnement supercritique à ce mélange en ajoutant de l'éthanol pour réduire la température de solidification du mélange. Comme pour la concrète, il est envisagé de réaliser des essais de mélange avec une teneur en éthanol de 20, 30 et 50% massique ainsi que des essais avec ajout de SAB à des teneurs de 20 et 30% massique.
- Une fraction légère contenant environ 25% en masse de sclaréol, aussi appelée fraction de tête. Cette fraction est la partie volatile de la concrète de sauge sclarée. Cette alimentation est liquide à pression et température ambiantes et peut donc être utilisée sans ajout de solvant.

La figure 2.8 présente les différentes étapes de production des différentes alimentations proposées pour ce travail. Ces alimentations sont indiquées en rouge.

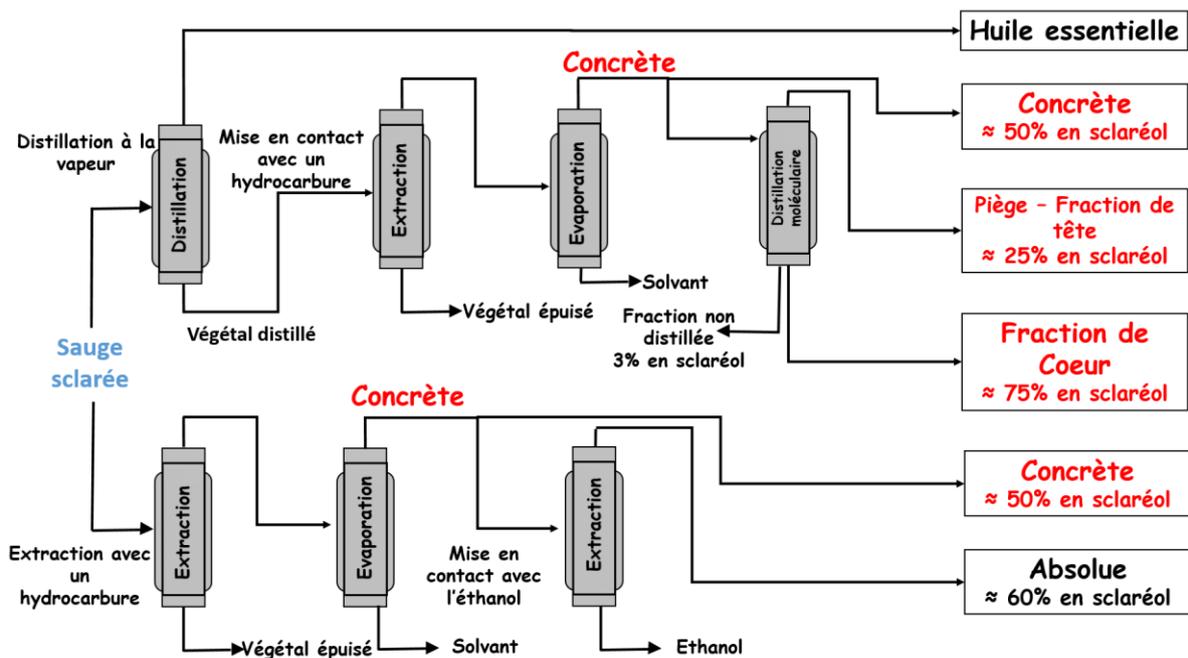


Figure 2-8 : Schéma récapitulatif de la provenance des différentes alimentations proposées

2.2.1. Mesure de masse volumique et de viscosité dynamique

Des mesures de masse volumique et de viscosité dynamique des différentes alimentations potentielles ont été réalisées pour s'assurer que la différence de masse volumique entre l'alimentation liquide et le CO₂ supercritique soit suffisante (au moins de 150 kg·m⁻³) et que la viscosité dynamique soit telle que le mélange puisse être pompé pour être introduit de manière continue dans la colonne de fractionnement.

2.2.1.1. Matériels et méthodes

Ces essais ont été réalisés sur :

- le mélange de concrète de sauge sclarée (48,3% en sclaréol) avec 20, 30 et 50% massique d'éthanol ou 20 et 30% massique de SAB,
- du sclaréol à 76,8%, aussi appelé Fraction de cœur, en mélange avec 20, 30 et 50% massique d'éthanol ou 20 et 30% massique de SAB,
- sur une fraction de tête de distillation moléculaire, non diluée (24% en sclaréol).

L'appareil utilisé pour réaliser les mesures de masse volumique est un densimètre de marque Anton Paar, modèle DMA 5000M (Figure 2.9). Le principe de fonctionnement est de remplir un tube en U de volume connu. Une excitation électromagnétique est appliquée au tube et la période d'oscillation induite mesurée est proportionnelle à la masse totale en vibration et permet de déterminer la masse volumique de l'échantillon à partir de l'équation suivante :

$$t = 2\pi \sqrt{\frac{M + \rho V}{c}} \quad (2.1)$$

Avec t : période de vibration induite (s)

M : masse du tube vide (kg)

V : volume de l'échantillon en vibration (m^3)

C : constante de rappel ($\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$)

ρ : masse volumique de l'échantillon ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)

La mesure est réalisée à température contrôlée à 10^{-3} K et la précision de la mesure de masse volumique est de 10^{-5} $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$.



Figure 2-9 : Densimètre Anton Paar, modèle DMA 5000M

La viscosité dynamique a été mesurée avec un viscosimètre capillaire Cannon-Fenske (Figure 2.10).

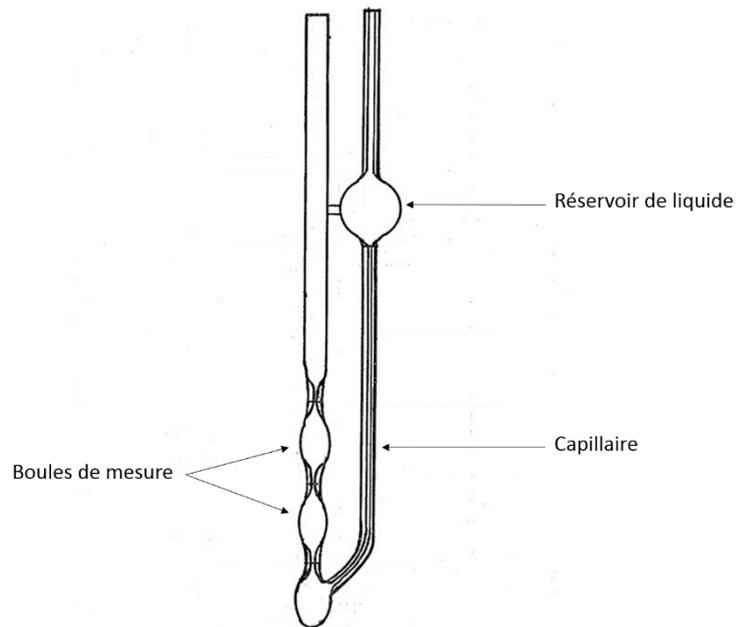


Figure 2-10 : Schéma du viscosimètre capillaire Cannon-Fenske

Le principe de cette mesure est de déterminer le temps nécessaire pour remplir chacune des deux boules de mesure de volume précisément connu. Connaissant le temps de remplissage et le diamètre du capillaire, la viscosité dynamique est déterminée par la relation suivante :

$$\mu = (\pi \cdot R^4 \cdot g) / (8 \cdot V) \cdot \rho \cdot t = K \cdot \rho \cdot t \quad (2.2)$$

- Avec :
- V : volume de la boule de mesure (m³)
 - R : rayon du tube capillaire (m)
 - g : accélération de pesanteur (m·s⁻²)
 - ρ : masse volumique (kg·m⁻³)
 - μ : viscosité dynamique (Pa·s)
 - K : constante donnée par le fabricant (m²·s⁻²)
 - t : temps de remplissage d'une boule de mesure (s)

Le viscosimètre utilisé est un viscosimètre de type 300 avec une constante capillaire K de $0,2735 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$ et un diamètre interne du capillaire de 1,27 mm.

2.2.1.2. Résultats et discussions

Les résultats obtenus pour ces deux types de mesures réalisées à des températures de 313 et 338 K à pression atmosphérique ont été répertoriés dans le tableau 2.2. Ces températures ont été choisies en fonction de l'étude préliminaire réalisée par la société (Bontoux, 2009a) où sont présentés des essais d'extraction et de fractionnement par CO₂ supercritique réalisés à des températures comprises entre 313 et 338 K et qui ont mis en évidence que, pour cet intervalle de température, la solubilité du sclaréol semble varier de manière significative selon les conditions de pression.

Tableau 2.2 : Mesures de viscosité dynamique et de masse volumique des différents échantillons

Solution	Solvant	ρ à 313 K ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$) $\pm 0,1$	μ à 313 K ($10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$) $\pm 0,5$	$\Delta\rho$ ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$) à 313K	ρ à 338 K ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$) $\pm 0,1$	μ à 338 K ($10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$) $\pm 0,5$	$\Delta\rho^*$ ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$) à 328 K
Concrète sauge sclarée (48,2% sclaréol pur)	20% éthanol	939,4	195,2	310,8	917,6	14,3	651,8
	30% éthanol	914,0	32,5	285,4	893,2	6,7	627,3
	50% éthanol	868,8	6,2	240,2	847,9	2,1	582,1
Fraction de cœur (76,8% sclaréol pur)	20% éthanol	945,4	94,7	316,8	926,1	15,5	660,2
	30% éthanol	921,4	23,5	292,8	901,8	6,5	635,9
	50% éthanol	875,1	4,4	246,5	845,9	2,1	580,1
Fraction de tête	/	962,1	9,2	333,5	943,5	2,0	677,7
Concrète sauge sclarée (48,2% sclaréol pure)	20% SAB	solide	solide	/	881,5	10,8	615,7
	30% SAB	solide	solide	/	841,82	4,04	575,9
Fraction de cœur (76,8% sclaréol pur)	20% SAB	solide	solide	/	solide	solide	/
	30% SAB	solide	solide	/	solide	solide	/

* $\Delta\rho$: différence entre la masse volumique du liquide et le CO₂ à à 10 MPa et 338K

L'ajout de SAB n'a pas permis d'obtenir un mélange liquide ; par conséquent la possibilité d'utiliser ce solvant pour fractionner la concrète ou la fraction de cœur est écartée.

D'autre part, la viscosité dynamique des mélanges avec 20% d'éthanol est de 15 à 200 fois supérieure à la viscosité de l'eau à 293 K, par conséquent on pourrait s'attendre à des difficultés de pompage du mélange lors de son introduction dans la colonne. Les mélanges avec 50% d'éthanol permettraient de travailler avec des solutions de viscosité significativement plus faibles mais mettraient en jeu une grande quantité d'éthanol à l'échelle industrielle alors que l'un des intérêts des procédés utilisant les fluides supercritiques est de réduire la quantité de solvant organique utilisée.

Le choix des mélanges à traiter se porte préférentiellement sur la fraction légère contenant 24% de sclaréol, du fait qu'il ne soit pas nécessaire d'ajouter de solvant pour la rendre liquide mais aussi sur les mélanges contenant 30% d'éthanol car ils sont 6 à 30 fois plus visqueux que l'eau à 293 K. Pour traiter les mélanges contenant 30% d'éthanol, des essais préalables seraient nécessaires pour déterminer si l'éthanol ne jouerait pas un rôle de co-solvant, diminuant ainsi la sélectivité du CO₂ supercritique, et si la pompe d'alimentation serait capable de travailler avec des liquides ayant des viscosités dynamiques élevées.

2.2.2. Mesures d'équilibres de phases sous pression

Comme le préconise (Brunner, 1998), la première étape pour appliquer le fractionnement supercritique à un mélange complexe de composés organiques est de réaliser des mesures d'équilibres de phases sous pression pour déterminer les régions diphasiques et plus précisément diphasiques liquide-supercritique pour permettre le bon écoulement de l'alimentation et du solvant supercritique par différence de masse volumique mais aussi permettre la séparation des composés. Ces régions sont représentées sur un diagramme où est portée la pression en fonction de la fraction massique en CO₂ à température fixée. Ces diagrammes de phases des systèmes CO₂-alimentation permettront de déterminer les conditions opératoires (pression, température et fraction massique en CO₂) favorables à la mise en place de l'opération de fractionnement supercritique.

2.2.2.1. Matériels et méthodes

Pour réaliser cette étude, un dispositif expérimental semblable à celui décrit dans l'article de Crampon (Crampon et al., 1999) a été utilisé. La figure suivante présente le dispositif expérimental qui a servi à réaliser les mesures de points de bulle et de points de rosée (Figure 2.11).

Ce dispositif est constitué d'une cellule haute pression (Top Industrie S.A.) en acier inoxydable de volume variable résistant jusqu'à une pression de 70 MPa à 423 K. Elle est équipée d'un hublot en saphir placé dans l'axe de la cellule qui permet une observation complète du cylindre intérieur. Elle permet une identification par visualisation directe des phases en présence, à l'équilibre, selon la méthode dite synthétique (Brunner, 1994).

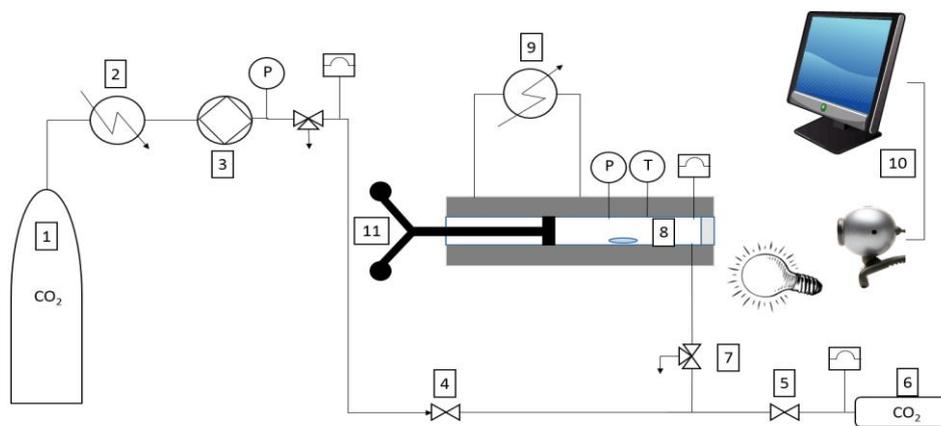


Figure 2-11 : Schéma du dispositif expérimental d'étude d'équilibres de phases

La variation du volume de la cellule est réalisée manuellement par action sur un piston qui permet de faire varier le volume entre 4,05 et 14,35 cm³. En réalisant une rotation du piston d'un tour, le volume de la cellule varie de 0,3 cm³.

Le visuel de l'intérieur de la cellule à travers le hublot en saphir est obtenu par le biais d'une caméra vidéo (Modèle #1352-5000, COHU Inc.) connectée à un écran.

La mesure de pression s'effectue à l'aide d'un capteur de pression à membrane (HAENNI ED 510) d'une pression maximale de 45 MPa relié à un transmetteur électronique (ARDETEM) avec une précision de $2 \cdot 10^{-2}$ MPa. La surpression est prévenue par un disque de rupture à 60 MPa plus ou moins 10%.

L'ouverture située au sommet de la cellule permet l'introduction des mélanges à étudier mais il est aussi équipé d'un doigt de gant pour accueillir une sonde de température en platine reliée à un transmetteur électronique (JM Concept S.A.). La température est donnée avec une précision de $\pm 0,2$ K.

Une mesure se déroule de la manière suivante. Dans un premier temps le but est de remplir un récipient haute pression calibré (6) : pour cela le CO₂ est refroidi (2) afin que la pompe haute pression (3) soit alimentée par du CO₂ liquide. Pour alimenter le récipient calibré, les vannes (4) et (5) sont ouvertes alors que la vanne (7) est fermée. Le CO₂ est introduit dans le réservoir calibré jusqu'à une pression d'environ 8 MPa. Une fois ces conditions remplies, la pompe est arrêtée et les vannes (4) et (5) sont fermées. L'échantillon de solution liquide à étudier est pesé et introduit dans la cellule de mesure (8) à son volume maximal puis la cellule est fermée. Le CO₂ est ensuite introduit par le récipient calibré. La masse de CO₂ introduite est déterminée par double pesée du réservoir calibré. La cellule de mesure (8) est ensuite mise à la température souhaitée par le biais du bain thermostaté (9). Une fois la température souhaitée obtenue, le piston (11) est actionné pour diminuer le volume de la cellule et par conséquent augmenter la pression dans le but d'observer les transitions de phases avec le système d'observation (10).

Ces mesures ont été conduites sur les trois différentes alimentations contenant du sclaréol et pour des teneurs en éthanol de 20 et 30% présentées précédemment. Pour deux températures fixées 313 et 338 K, les pressions de transition de phases ont été déterminées pour des fractions massiques en CO₂ croissantes.

2.2.2.2. Résultats et discussions

Sur les figures suivantes (Figures 2.12 à 2.16), les points surmontés d'une flèche en pointillé indiquent les points pour lesquels il n'a pas été possible d'observer un mélange monophasique car la pression limite du capteur de pression était atteinte (45 MPa). Les barres d'incertitude sur la composition ont été placées pour chaque point (les incertitudes sur la pression ne sont pas visibles sur l'échelle choisie).

Mélange CO₂/concrète de sauge sclarée.

Dans un premier temps, l'étude est réalisée sur la concrète de sauge sclarée à 48% de sclaréol. Les points de bulle pour deux teneurs en éthanol (20 et 30% massique) à des températures de 313 K et 338 K ont été déterminés pour différentes teneurs en CO₂ (Figures 2.12 et 2.13).

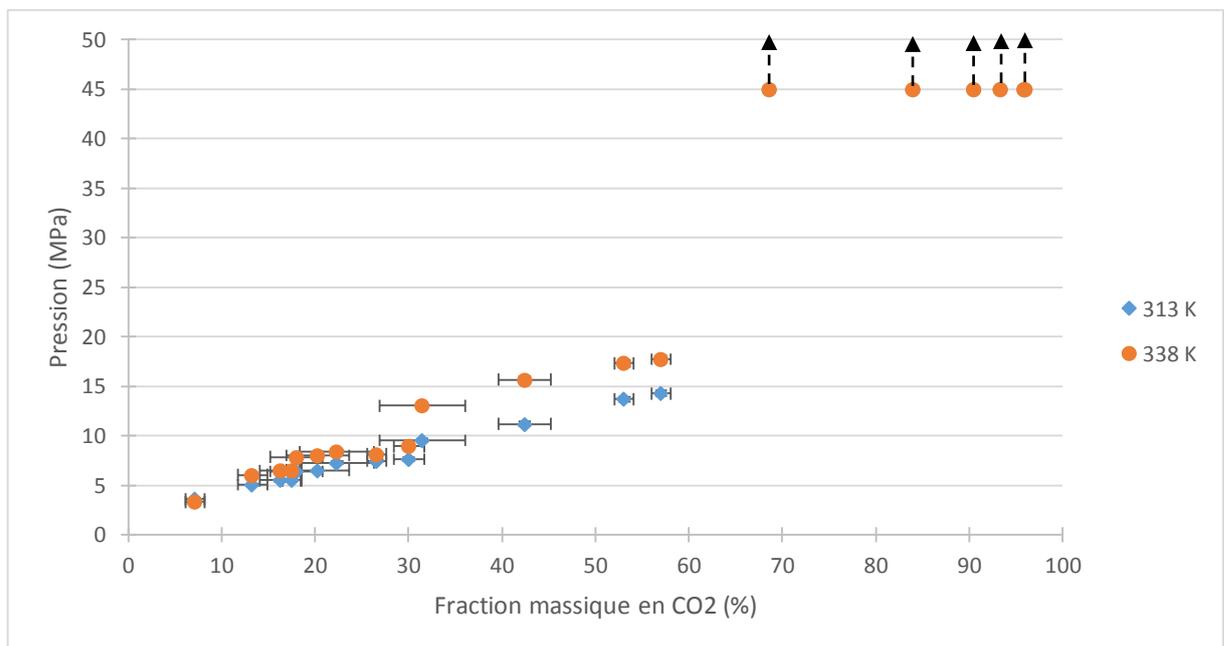


Figure 2-12 : Isothermes de transition de phases du mélange CO₂-concrète de sauge sclarée + 20% éthanol

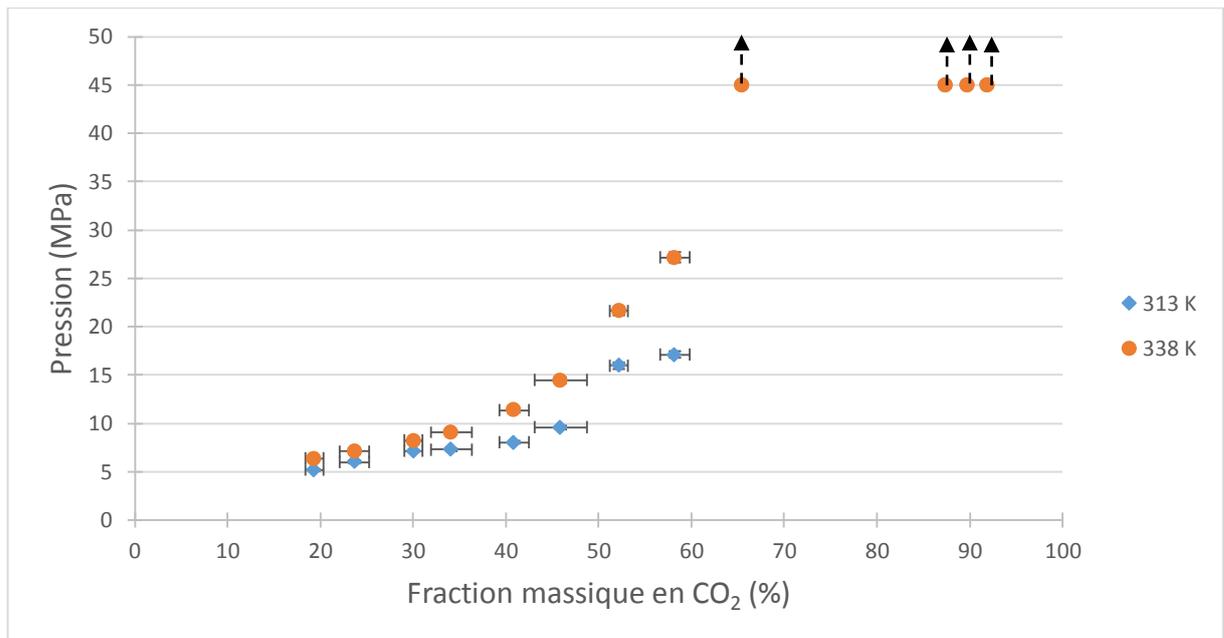


Figure 2-13 : Isothermes de transition de phases du mélange CO₂-concrète de sauge sclarée + 30% éthanol

Pour les deux teneurs en éthanol le comportement des deux systèmes est semblable, et l'allure des diagrammes d'équilibres de phases rappelle celle d'un diagramme type II ou supérieur d'après la nomenclature de (Konynenburg et Scott, 1980) (cf Chapitre 1). C'est-à-dire qu'il existe dans la région multiphasique une région d'équilibre liquide-vapeur (L-V) pour les pressions les plus basses et une région d'équilibre liquide-liquide (L-L) pour les pressions les plus élevées. Cette transition de phase (L-V)/(L-L) est déduite du brutal changement de pente dans l'évolution des points de bulle. Pour le mélange de concrète de sclaréal avec les deux teneurs en éthanol, la transition entre l'équilibre liquide-vapeur et l'équilibre liquide-liquide semble avoir lieu à une pression comprise entre 15 MPa et 20 MPa pour les deux températures. De manière à éviter le domaine diphasique liquide-liquide, pour des températures comprises entre 313 K et 338 K, il est donc recommandé de réaliser le fractionnement par CO₂ supercritique de ces deux mélanges à des pressions inférieures à 15 MPa.

Mélange CO₂/fraction de cœur à 76%

Les courbes de bulles de ce système ont été tracées pour les deux teneurs en éthanol 20 et 30% à des températures de 313 K et 338 K (Figures 2.14 et 2.15).

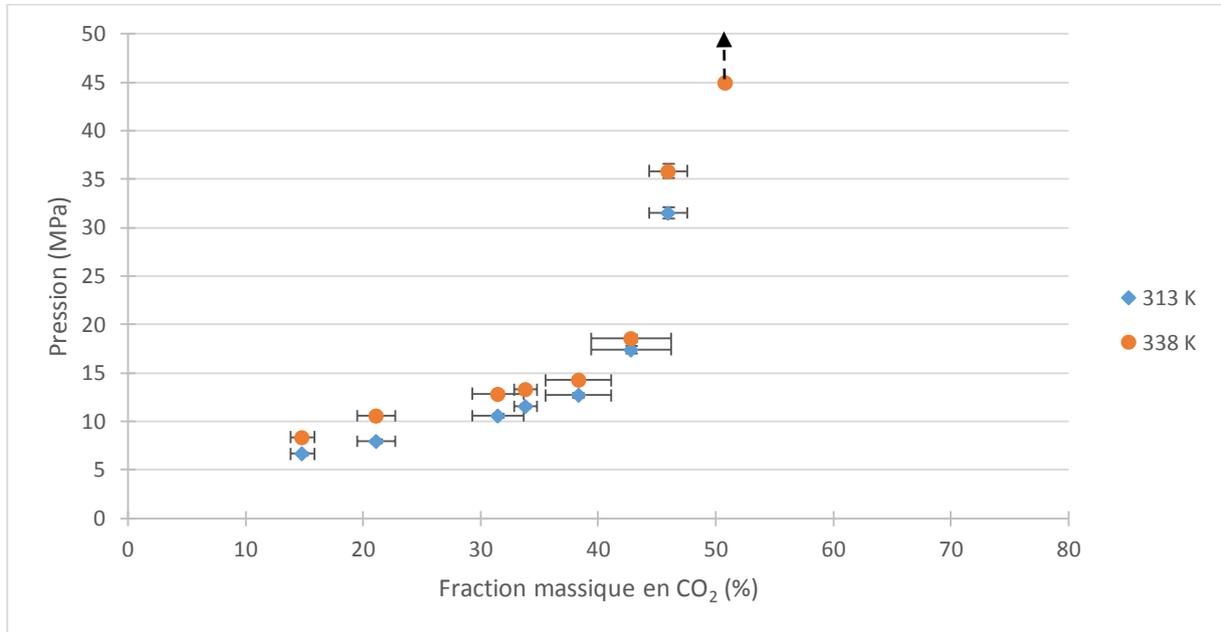


Figure 2-14 : Isothermes de transition de phases du mélange CO₂-fraction de cœur + 20% éthanol

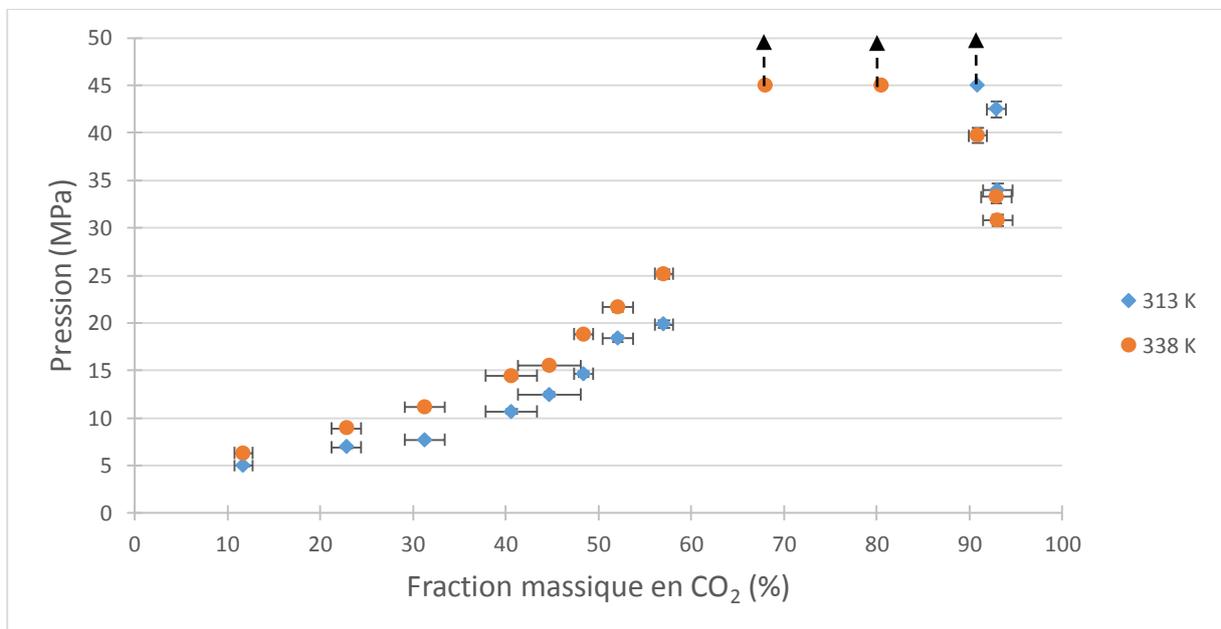


Figure 2-15 : Isothermes de transition de phases du mélange CO₂-fraction de cœur + 30% éthanol

Comme avec la concrète de sauge sclarée, l'allure des diagrammes de phases est analogue à un diagramme d'équilibres de phases type II ou supérieur. La pression limite de transition entre l'équilibre liquide-vapeur et l'équilibre-liquide-liquide semble être aux alentours de 15 MPa, également. Par conséquent, le fractionnement supercritique peut être appliqué sur ces mélanges à des températures comprises entre 313 K et 338 K et pour des pressions inférieures à 15 MPa.

Mélange CO₂/fraction de tête (sclaréol à 24%)

Les points de bulles ont été déterminés à des températures de 323 K et 338 K (Figure 2.16) sans dilution de l'alimentation dans de l'éthanol puisque ce mélange est liquide sous les conditions ambiantes.

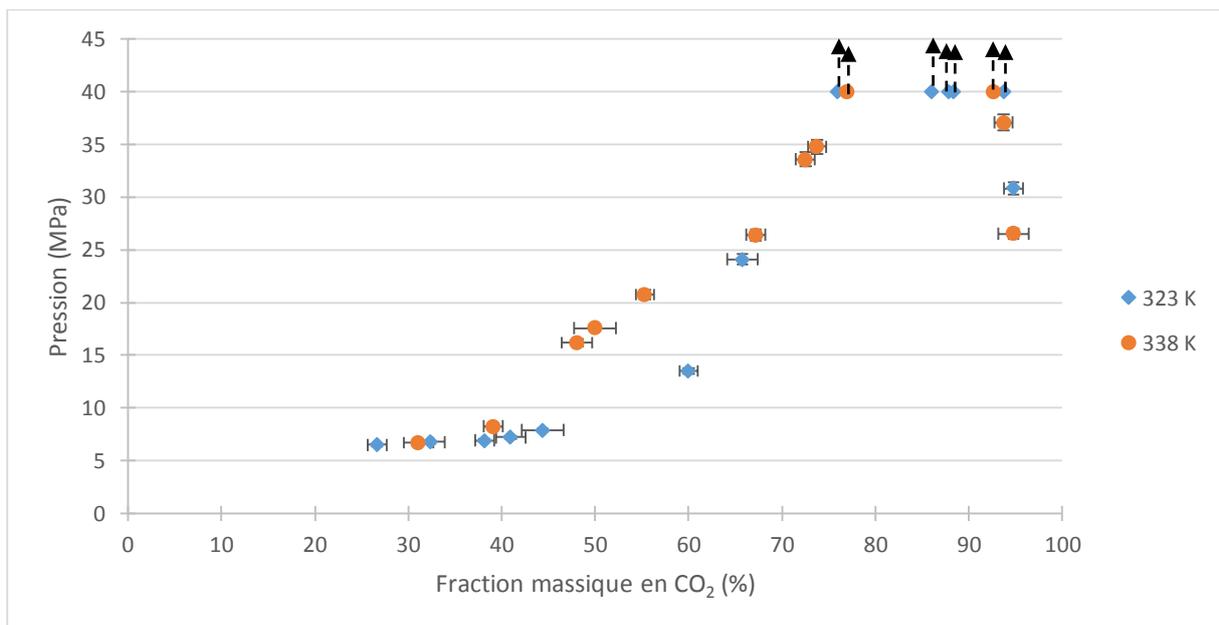


Figure 2-16 : Isothermes de transition de phases du mélange CO₂-fraction de tête (24% en sclaréol)

Le comportement du mélange pour les deux températures étudiées est proche par rapport aux cas précédents, et reste analogue à un diagramme de phases de type II ou supérieur avec une enveloppe de phases liquide-liquide au-delà de 14 MPa. Ce diagramme préconise donc

de réaliser le fractionnement supercritique de la fraction de tête à des pressions inférieures à 14 MPa.

Un point important à noter concernant ces mesures d'équilibres de phases : quelle que soit l'alimentation testée, aucune phase solide n'a été observée dans le domaine de pression, de température et de composition en CO₂ choisi.

Cependant, les points de transition de phases liquide-vapeur/vapeur, aux fortes fractions massiques en CO₂, n'ont pas pu être déterminés en raison de difficultés expérimentales. Or la connaissance de cette transition est importante puisque lors du fractionnement supercritique, la composition en CO₂ dans la colonne est généralement très élevée. Seuls les essais de fractionnement supercritique permettront de connaître les débits de CO₂ et de charge à mettre en jeu pour permettre une séparation efficace.

2.3. Extraction par CO₂ supercritique sur solide appliquée à la sauge sclarée

2.3.1. Matériels et méthodes

L'objectif suivant est d'identifier les conditions de pression et de température pour lesquelles la concentration en sclaréol dans le CO₂ supercritique est plus ou moins importante. Pour cela, des extractions sur de la sauge sclarée ont été réalisées avec du CO₂ supercritique. Pour rappel, le sclaréol sera concentré dans le raffinat lors des essais de fractionnement. Ces essais préliminaires d'extraction du sclaréol et donc de sa solubilisation dans le CO₂ permettront de fixer les conditions opératoires pour lesquelles le sclaréol est peu soluble dans le CO₂.

La biomasse végétale utilisée est constituée de fleurs de sauge, de feuilles et de tiges, sèches et non broyées.

La figure 2.17 présente le dispositif expérimental utilisé pour réaliser nos essais d'extraction.

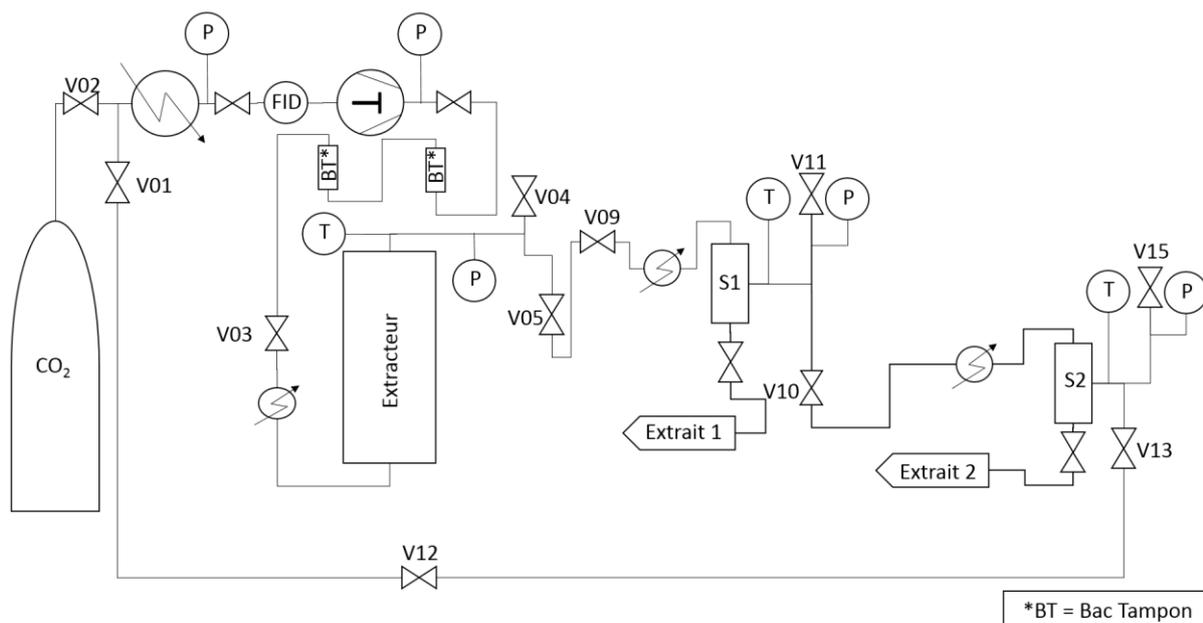


Figure 2-17 : Schéma du dispositif expérimental d'extraction supercritique sur solide

Ce dispositif est équipé d'une cellule d'extraction de 5 L pour un diamètre interne de 95 mm. L'extracteur peut contenir environ 2 kg de biomasse végétale humide ou 500 g de biomasse végétale sèche. Le dioxyde de carbone est tout d'abord refroidi pour s'assurer qu'il est à l'état liquide puis il est pompé avec une pompe à liquide haute pression. Le dioxyde de carbone traverse deux bacs tampons pour diminuer les pulsations avant d'être injecté dans l'extracteur. La pression dans l'extracteur est réglée avec la vanne V09 et la température de l'extracteur est réglée par double enveloppe. L'extraction est réalisée à une pression de 30 MPa et une température de 313 K et le débit de CO₂ est fixé à 20 kg·h⁻¹. La séparation est réalisée en deux étapes : le premier séparateur (S1) est placé sous des pressions comprises entre 10 et 15 MPa et des températures entre 313 et 338 K, alors que le deuxième séparateur (S2) est maintenu à une pression de 4,5 MPa et à une température de 303 K.

La détermination de la quantité de sclaréol présente dans le végétal a été réalisée par macération du végétal dans du SAB pendant 24 h et avec ajout d'un étalon interne. Une partie du liquide est prélevée et analysée par chromatographie en phase gazeuse. Le dosage de la quantité de sclaréol dans le végétal avant extraction est d'environ 2% massique en sclaréol par rapport à la masse de végétal sec.

2.3.2. Analyses du sclaréol

La quantité de sclaréol dans les extraits est déterminée par chromatographie en phase gazeuse avec une colonne HB5HT: 15 m × 0.25 mm × 0.1 µm avec un détecteur à ionisation de flamme (FID) (Autosystem XL, Perkin Elmer). Le dosage du sclaréol dans les échantillons est réalisé par l'ajout d'un étalon interne.

2.3.3. Résultats et discussions

Dans un premier temps, une extraction sur 478 g de sauge sclarée est réalisée sous 30 MPa et 313 K et seul l'extracteur S1 sous 5 MPa et 303 K est utilisé. Après 100 min d'extraction, 10 g d'extrait sont récupérés. Cet extrait contient environ 60% en masse de sclaréol. La figure 2.18 montre la courbe d'extraction, c'est-à-dire la masse d'extrait obtenue en fonction du rapport débit massique de CO₂ sur la masse de charge engagé (S/M_F), dans ces conditions expérimentales.

Le dosage de la teneur en sclaréol dans le végétal après extraction a permis de déterminer que celle-ci était inférieure à 0,06% massique. Ceci implique un rendement d'extraction des différents essais compris entre 97% et 99% ; le sclaréol se solubilise donc dans le CO₂ supercritique sous 30 MPa et 313 K.

Afin de mettre en évidence une éventuelle zone de rétro-solubilité, des essais ont ensuite été menés en changeant les conditions de pression et de température dans le séparateur S1 et en maintenant 4,5 MPa et 303 K dans le séparateur S2. Les résultats sont répertoriés dans le tableau 2.3.

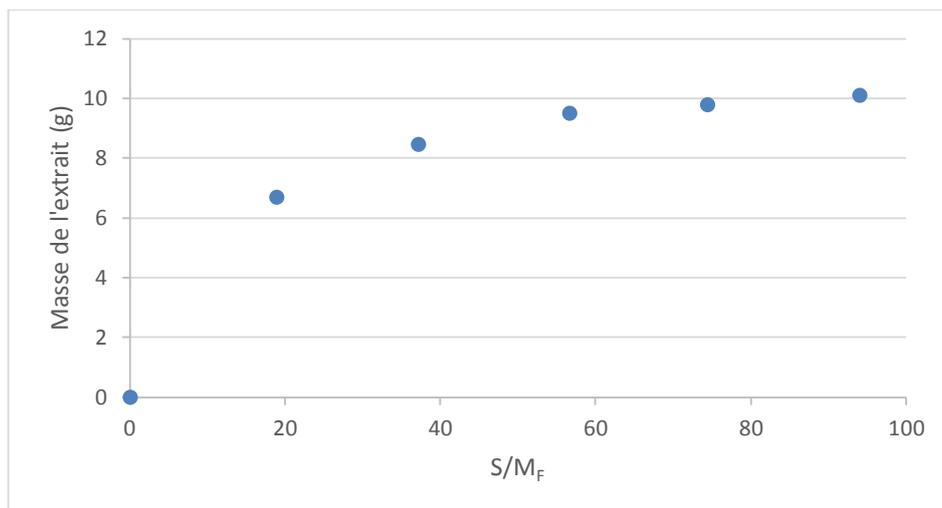


Figure 2-18 : Courbe d'extraction obtenue sur de la sauge sclarée à une température de 313 K et une pression de 30 MPa

Tableau 2.3 : Résultats des essais d'extraction par CO₂ supercritique sur de la sauge sclarée en fonction des conditions opératoires fixées dans le séparateur S1

Essai	Pression S1 (MPa)	Température S1 (K)	% de l'extrait dans S1	% de l'extrait dans S2
1	10	313	0,8	99,2
2	10	338	92	8,0
3	15	338	7,6	92,4

Dans ce tableau est répertoriée la fraction massique d'extrait obtenue dans les différents séparateurs. La majorité de l'extrait est récolté dans le séparateur 2 dans le cas où le séparateur 1 est à une pression de 10 MPa pour une température de 313 K. Le même résultat est constaté à une pression de 15 MPa pour une température de 338 K. A l'inverse, la majorité de l'extrait est récolté dans le séparateur 1 lorsque celui-ci est à une pression de 10 MPa pour une température de 338 K.

Ces résultats permettent donc de connaître la concentration en sclaréol dans le CO₂ supercritique à une pression de 10 MPa pour une température de 313 K mais aussi à une pression de 15 MPa pour une température de 338 K. Par contre, le sclaréol n'est pas soluble à une pression de 10 MPa pour une température de 338 K dans la gamme de débits étudiée.

Enfin ces essais mettent en évidence la rétro-solubilité du sclaréol dans le CO₂ supercritique dans cette plage de pressions et de températures. En effet, à une pression de 10 MPa, lorsque la température augmente de 313 K à 338 K, la concentration en sclaréol dans le CO₂ supercritique diminue. Cette rétro-solubilité pourra être exploitée lors du fractionnement supercritique en générant un reflux interne avec un gradient de température le long de la colonne et ainsi peut-être augmenter de manière significative la sélectivité du procédé (Sato et al., 1998).

2.4. Vérification de la capacité d'engorgement de la colonne de fractionnement

L'engorgement étant la problématique majeure des contacteurs de type colonne garnie, il a été nécessaire de vérifier que les essais menés dans cette étude n'étaient pas réalisés dans des conditions d'engorgement de la colonne. Pour vérifier cela, les points expérimentaux des chapitres 3 et 4 ont été placés sur le diagramme représentant le facteur de capacité en fonction du paramètre de flux présenté dans le chapitre 1 (section 1.2.2.1)

La figure 2.19 présente les points expérimentaux réalisés pour le chapitre 3 et 4, placés sur le diagramme représentant le facteur de capacité en fonction du paramètre de flux. Cette figure montre que la totalité des essais expérimentaux ont été réalisés dans des conditions non favorables à un engorgement, en effet tous les points expérimentaux se situent sous les courbes de Sherwood et de Pieck.

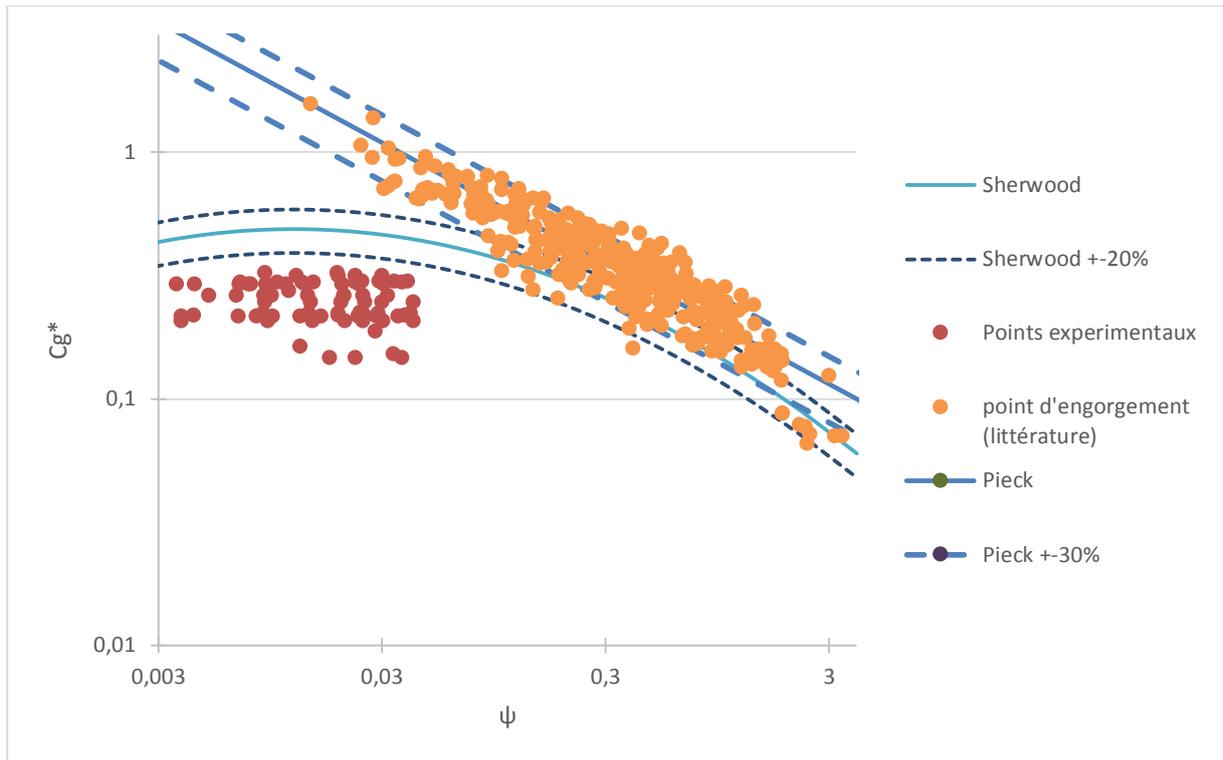


Figure 2-19 : Points expérimentaux des chapitres 3 et 4 placés sur le diagramme représentant le facteur de capacité en fonction du paramètre de flux

2.5. Conclusions

Le dispositif expérimental de fractionnement disponible chez Bontoux a été modifié et mis au point.

Des études préliminaires sur les diverses alimentations proposées ont permis d'identifier les différentes problématiques qui pourraient empêcher la mise en œuvre du procédé de fractionnement supercritique comme une viscosité importante qui pourrait perturber les écoulements, ou alors la solidification de l'alimentation dans une canalisation en cas de point froid.

Ces travaux ont également permis de s'assurer que la différence de masse volumique entre l'alimentation liquide et le CO₂ supercritique est supérieure à 150 kg·m⁻³.

Pour toutes ces raisons, il a finalement été décidé de travailler sur la fraction légère contenant 24% de sclaréol du fait qu'il ne soit pas nécessaire d'ajouter de solvant pour rendre le mélange liquide à température et pression ambiante.

D'autre part, les courbes d'équilibres de phases ont permis de déterminer la pression maximale à laquelle il était possible d'appliquer le fractionnement supercritique dans des conditions favorables, c'est-à-dire de manière à ce que le système présente un équilibre liquide-vapeur. Ainsi, la pression maximale à appliquer pour réaliser le fractionnement supercritique sur les mélanges étudiés serait de 14 MPa, dans le domaine de température 313-338 K. Le dispositif expérimental n'a pas permis de déterminer la quantité maximale de CO₂ à mettre en jeu pour rester dans la zone liquide/vapeur. Seuls les essais de fractionnement permettront de valider les débits de CO₂ et de charge à utiliser.

Enfin, les essais d'extraction par CO₂ supercritique sur de la biomasse sèche de sauge sclérée ont permis de mettre en évidence les limites de pressions et de températures pour lesquelles le sclaréol est soluble ou non dans le CO₂ supercritique. Par conséquent, les essais de fractionnement supercritique pourront être réalisés à des pressions comprises entre 10 et 14 MPa et des températures comprises entre 313 K et 338 K. Ces tests de solubilité ont de plus permis de mettre en évidence la rétro-solubilité du sclaréol dans le CO₂ supercritique dans ces gammes de pression et température. Ce phénomène pourra être exploité par la suite pour augmenter la sélectivité du procédé, par l'application d'un gradient de température dans la colonne générant ainsi un reflux interne.

3. Fractionnement supercritique à température constante

L'étude préliminaire a permis de sélectionner l'alimentation qui serait la meilleure candidate pour le fractionnement par CO₂ supercritique dans le but de purifier le sclaréol, mais aussi déterminer les conditions opératoires limites pour appliquer le fractionnement supercritique sur cette alimentation. D'après ces essais préliminaires, la séparation est susceptible d'être réalisée à des pressions comprises entre 10 et 15 MPa et des températures comprises entre 313 et 338 K. Dans ces conditions opératoires, le mélange alimentation – CO₂ est biphasique et la différence de masse volumique entre les deux phases est supérieure à 150 kg·m⁻³. Ces conditions sont donc favorables au fractionnement supercritique.

Dans un premier temps, l'objectif de cette troisième partie a été d'étudier l'influence des différents paramètres opératoires, température, pression et rapport massique débit de CO₂ sur débit de charge (S/F), pour identifier les paramètres les plus influents sur la purification du sclaréol. Pour cela des essais ont été menés à température constante tout au long de la colonne pour simplifier l'opération et en limitant le nombre de phénomènes mis en jeu.

3.1. Matériels et méthodes

3.1.1 Alimentation traitée

L'alimentation traitée est une fraction de tête, c'est-à-dire la fraction légère d'une concrète de sauge sclarée après un passage en distillation moléculaire. Cette alimentation compte environ 200 composés et contient 24% massique de sclaréol. La figure 3.1 montre un chromatogramme de cette alimentation obtenu en phase gazeuse.

sclaréol τ supérieur à 80% est également visé. Le rendement en sclaréol est calculé selon l'équation (Eq. 3.1) :

$$\tau = \frac{x_R \cdot R}{x_F \cdot F} \quad (\text{Eq. 3.1})$$

Où τ est le rendement en sclaréol dans le raffinat, x_R et x_F sont les fractions massiques en sclaréol, respectivement dans le raffinat et dans l'alimentation, R et F sont les débits massiques respectivement du raffinat et de l'alimentation.

3.1.2. Unité de fractionnement supercritique

Le dispositif expérimental utilisé pour réaliser ces essais a déjà été présenté dans le chapitre 2. Nous proposons ici d'en compléter la description. L'appareillage est composé d'une colonne garnie, d'une hauteur de 2,6 m pour un diamètre interne de 30 mm.

La colonne est dimensionnée pour une pression de service maximale de 30 MPa et une température de service maximale de 423 K. La colonne est divisée en quatre sections thermostatées de manière indépendante par des bains thermostatés. La figure 3.2 présente le dispositif expérimental utilisé.

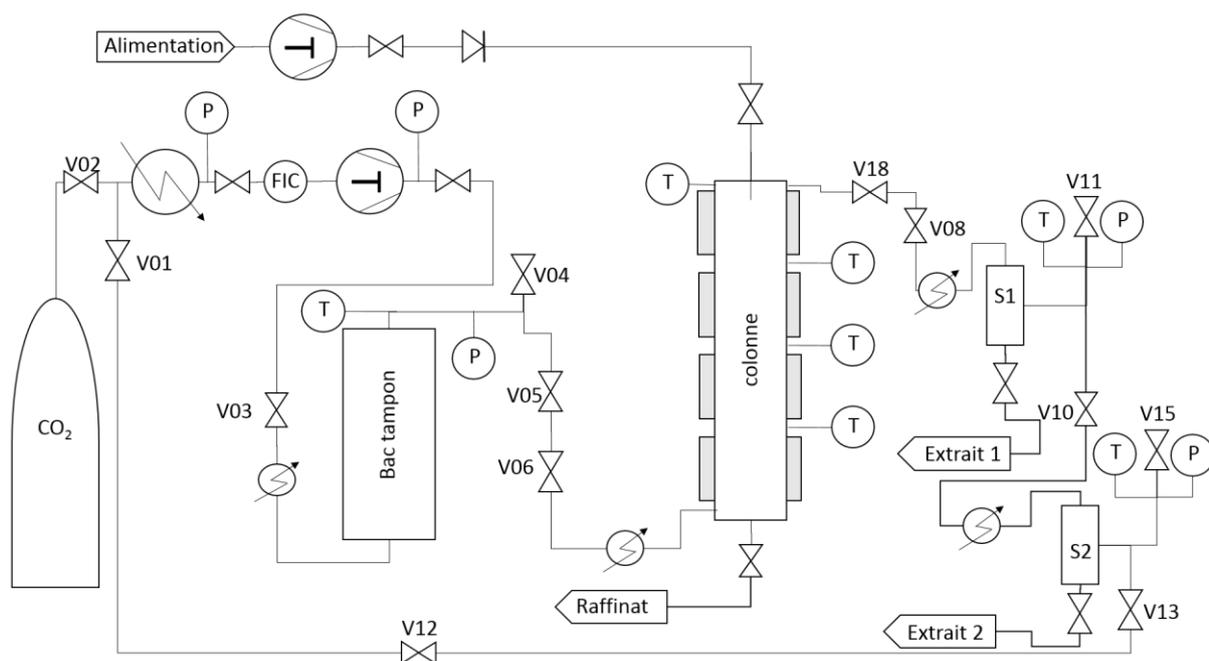


Figure 3-2 : Schéma du pilote de fractionnement supercritique

Lors des essais, le CO₂, sous une pression de 4,5 MPa dans les bouteilles, est refroidi à 273 K avec un serpentin plongeant dans un bain froid avant d'alimenter une pompe à piston haute pression. La pompe peut fournir jusqu'à 50 L·h⁻¹ de CO₂ liquide et peut atteindre une pression maximale de 50 MPa. Le CO₂ est chauffé dans un échangeur puis passe dans l'extracteur qui sert dans cette configuration de bac tampon pour diminuer les pulsations de la pompe. Le CO₂ est introduit dans la colonne par le bas. Lorsque le CO₂ supercritique a traversé la colonne, le flux est dépressurisé à l'aide de la vanne de régulation de pression (V08) dans le but de séparer le(s) soluté(s) du CO₂ dans les deux séparateurs haute pression. Le CO₂ est recyclé et condensé dans un condenseur puis de nouveau réinjecté dans le circuit de fractionnement. Le débit de CO₂ est mesuré par un débitmètre Rheonik RHE 14. Le mélange liquide est alimenté par une pompe à piston qui possède une capacité maximum de 4 L·h⁻¹. Le débit de liquide est réglé par la longueur de course des pistons de la pompe.

L'extract et le raffinat sont récoltés respectivement en bas des séparateurs et en bas de la colonne par des vannes manuelles. Lors des essais, les masses d'extract et de raffinat sont

mesurées régulièrement et le temps entre chaque mesure est relevé. Ainsi le débit moyen de l'extrait et du raffinat entre chaque mesure est calculé. Ces mesures permettent d'apprécier l'évolution du débit au cours du temps et d'identifier le moment où le procédé est en régime permanent en débit (Figure 3.3).

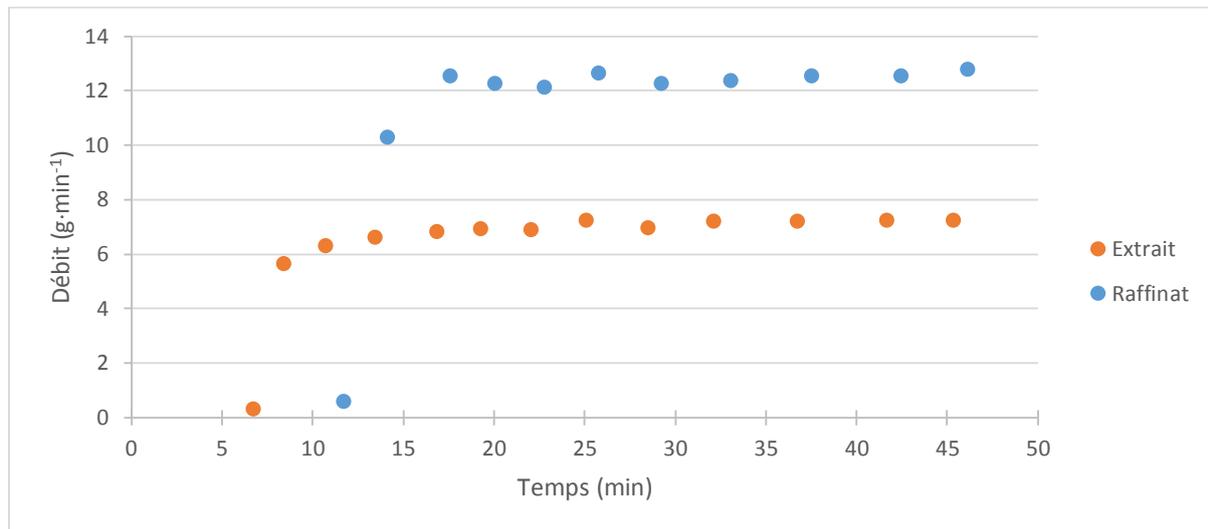


Figure 3-3 : Evolution des débits d'extrait et de raffinat en fonction du temps pour une pression de 11 MPa et une température de 323 K.

Des essais de répétabilité ont été réalisés pour 3 essais effectués dans les mêmes conditions opératoires (même réglage de débit, pression et température) pour déterminer l'écart à la moyenne sur la fraction massique en sclaréol dans le raffinat, dans l'extrait et sur le rapport massique débit de CO₂/débit de charge (S/F) (tableau 3.1). L'erreur déterminée pour les fractions massiques est de 2,6% et de 3% pour le rapport S/F.

S est le débit de CO₂, F est le débit de charge, x_E et x_R sont les fractions massiques en sclaréol respectivement dans l'extrait et dans le raffinat.

Sur les courbes montrées dans ce chapitre, la barre d'erreur horizontale indique l'imprécision sur le rapport S/F et la barre d'erreur verticale, l'imprécision sur la valeur de la fraction massique en sclaréol.

Tableau 3.1 : Résultats des essais de répétabilité à 323 K et 11 MPa

S/F	S (kg·h⁻¹)	F (kg·h⁻¹)	x_F (%) ± 0,1	x_E (%) ± 0,02	x_R (%) ± 0,1
32,4	30	0,93	23,0	0,03	28,9
32,7	30	0,92	23,4	0,04	29,8
34,0	30	0,88	23,2	0,03	30,3

3.2. Influence des conditions opératoires

L'objectif de cette section est d'identifier les paramètres opératoires les plus influents sur la purification du sclaréol. Les paramètres étudiés dans cette section sont le rapport du débit de CO₂ sur le débit de l'alimentation (S/F), la température et la pression pour le fractionnement supercritique de la fraction de tête (≈24% massique en sclaréol).

46 essais ont été réalisés sur cette alimentation pour des conditions de pressions comprises entre 10 et 12 MPa, de températures comprises entre 313 et 338 K et des rapports S/F compris entre 13 et 173 (tableau 3.2). Dans le tableau 3.2 ont été consignés, pour chaque condition opératoire, les débits d'extrait et de raffinat, les fractions massiques en sclaréol de l'extrait et du raffinat, le bilan partiel en sclaréol β et le rendement en sclaréol dans le raffinat τ .

Ces essais ont permis d'obtenir des concentrations en sclaréol dans le raffinat comprises entre 23 et 76,9% massiques pour des rendements en sclaréol dans le raffinat compris entre 56,0 et 99,9%.

3.2.1. Influence du rapport S/F

Dans un premier temps, l'influence du rapport S/F sur la fraction massique en sclaréol dans l'extrait et dans le raffinat a été étudiée. La figure 3.4 illustre l'évolution de la fraction massique en sclaréol dans le raffinat et dans l'extrait en fonction du rapport S/F pour des essais réalisés avec une pression fixée à 12 MPa, une température constante de 338 K, un débit de CO₂ constant (30 kg·h⁻¹) et un débit d'alimentation évoluant de 1,9 à 0,4 kg·h⁻¹.

Ces essais mettent en évidence qu'une augmentation du rapport S/F permet d'augmenter la fraction massique en sclaréol dans le raffinat (de 26 à 36), alors que la fraction massique en sclaréol dans l'extrait reste relativement constante (de 1,5 à 1,8). Les bilans partiels en sclaréol sont compris entre 0,88 et 1 (β^*). Ceci montre que le bilan partiel en sclaréol est excellent et par conséquent que le régime permanent était bien installé.

Tableau 3.2 : Résultats expérimentaux

P (MPa)	T (K)	S (kg·h ⁻¹)	F (kg·h ⁻¹)	x _F (%) ± 0,1	E (kg·h ⁻¹)	x _E (%) ± 0,1	R (kg·h ⁻¹)	x _R (%) ± 0,1	β^*	τ (%)
10	338	27	1,93	23,3	0,049	0,7	1,88	23,9	0,99	99,9
		27	0,22	23,3	0,044	0,7	0,17	28,9	0,96	99,4
		27	0,97	23,3	0,048	0,6	0,93	24,7	1	99,8
		20	0,49	24,3	0,047	0,9	0,44	27,1	1	99,7
		40	1,43	24,0	0,26	1,6	1,17	27,6	0,95	98,7
		40	0,68	24,0	0,23	1,7	0,44	35,6	0,98	97,5
323	20	20	1,16	24,5	0,089	1,3	1,07	26,7	1	99,6
		20	0,72	24,1	0,087	1,4	0,64	27,8	1	99,3
		20	0,55	22,7	0,11	1,3	0,44	28,8	1	98,9
		40	0,70	23,3	0,19	1,4	0,51	32,0	1	98,4
		40	0,48	21,4	0,19	1,5	0,29	37,4	1	97,5
		40	0,23	21,4	0,15	1,9	0,079	51,4	0,88	93,3
313	20	20	1,37	24,5	0,49	3,7	0,88	37,6	1	94,8
		20	0,56	24,5	0,27	4,1	0,28	49,9	1	92,5
		40	1,94	24,3	0,97	4,0	0,97	43,7	0,98	91,6
		40	1,44	21,7	0,88	4,3	0,57	53,7	1	88,9
		40	1,47	22,0	0,87	3,8	0,60	50,4	1	90,0
		40	1,68	19,5	1,01	3,2	0,66	45,1	1	90,0
		40	1,17	19,5	0,69	3,6	0,47	49,8	1	90,6
		40	1,21	18,1	0,84	3,5	0,37	56,2	1	87,4

* : β : Bilan partiel en sclaréol

Tableau 3.2 (suite) : Résultats expérimentaux

P (MPa)	T (K)	S (kg·h ⁻¹)	F (kg·h ⁻¹)	x _F (%) ± 0,1	E (kg·h ⁻¹)	x _E (%) ± 0,1	R (kg·h ⁻¹)	x _R (%) ± 0,1	β*	τ (%)
11	338	27	1,91	23,9	0,088	1,1	1,82	25,0	0,99	99,8
		27	1,41	23,9	0,082	1,0	1,32	24,8	0,97	99,8
		27	1,14	23,9	0,075	1,0	1,07	25,1	0,99	99,7
		27	0,95	23,9	0,091	1,0	0,86	26,4	1	99,6
		27	0,68	23,9	0,083	1,0	0,59	27,4	0,99	99,5
		27	0,43	23,8	0,083	1,1	0,34	29,2	0,98	99,1
		27	0,18	23,8	0,055	1,3	0,12	36,6	1	98,4
	323	34	1,94	24,6	0,51	2,5	1,43	30,9	0,95	97,2
		34	1,41	24,6	0,41	2,6	1,00	34,9	1	97,0
		34	1,18	24,4	0,43	2,7	0,75	35,4	0,96	95,8
		34	0,92	24,4	0,36	2,8	0,56	40,5	1	95,6
		34	0,67	24,4	0,36	3,3	0,31	47,9	0,98	92,6
		34	0,42	24,4	0,27	4,0	0,15	59,1	0,97	89,1
	12	338	30	1,89	24,6	0,20	1,5	1,69	26,5	0,97
30			1,36	24,6	0,17	1,5	1,19	27,3	0,98	99,2
30			1,16	23,1	0,20	1,5	0,96	27,9	1	98,9
30			0,90	23,1	0,17	1,5	0,73	29,1	1	98,8
30			0,67	23,2	0,19	1,6	0,48	31,8	1	97,9
30			0,41	23,2	0,15	1,7	0,26	36,8	1	97,2
323			40	1,89	23,7	0,91	4,1	0,97	45,2	1
		40	1,23	23,7	0,62	4,4	0,61	49,9	1	91,7
		40	1,16	29,8	0,71	4,8	0,45	57,6	0,88	88,3
		40	0,76	29,8	0,47	5,4	0,28	62,7	0,89	87,4
		40	0,68	24,1	0,51	7,6	0,17	73,9	1	76,4
		40	0,36	24,1	0,29	13,3	0,065	76,9	1	56,0
		40	0,52	23,5	0,43	10,5	0,089	76,3	0,93	60,1

* : β : Bilan partiel en sclaréol

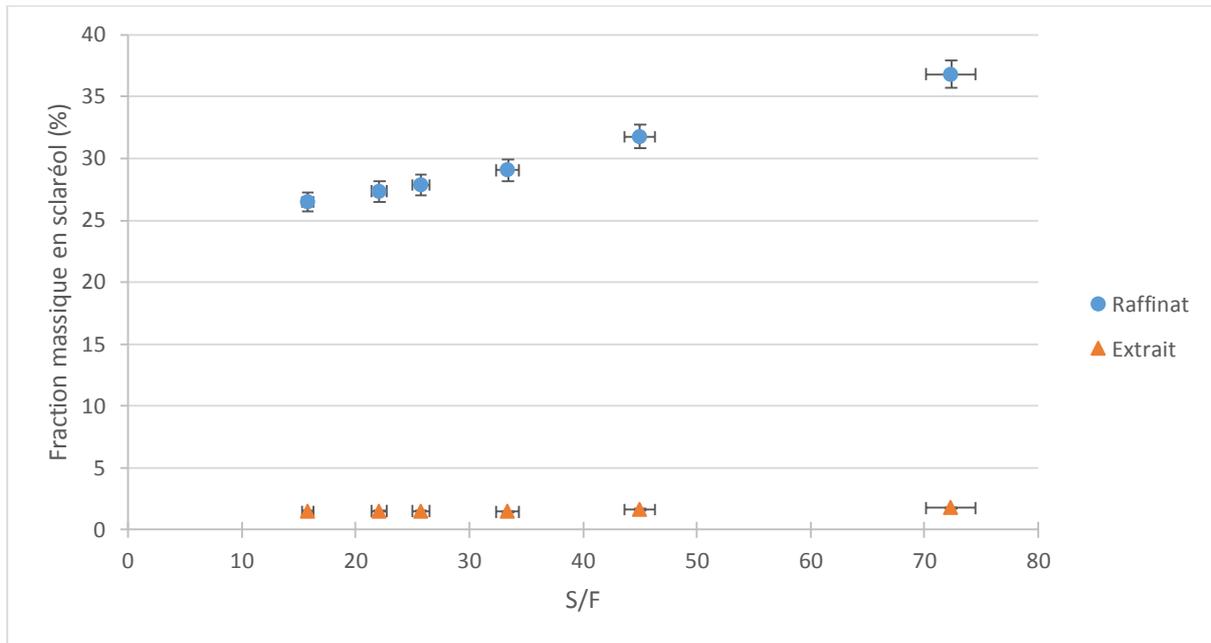


Figure 3-4 : Evolution de la fraction massique en sclaréol dans l'extrait et dans le raffinat en fonction du rapport S/F pour une pression de 12 MPa et une température de 338 K.

Le rendement en sclaréol τ dans le raffinat a également été tracé en fonction du rapport du débit de raffinat sur le débit d'alimentation ($R/(E+R)$) (Figure 3.5). En effet, on admet qu'en régime permanent le débit d'alimentation est égal à la somme des débits de raffinat et d'extrait (tableau 3.2). La courbe de la figure 3.5 permet d'observer l'évolution du rendement en sclaréol en fonction de la quantité de raffinat obtenu. L'objectif est donc d'obtenir la fraction massique en sclaréol la plus élevée avec le rapport $R/(E+R)$ le plus élevé possible. Dans ces conditions (12 MPa, 338 K), on observe une très faible augmentation de ce rendement dans le raffinat. Les résultats obtenus sont donc très satisfaisants puisqu'un rendement en sclaréol dans le raffinat de l'ordre de 1 est obtenu pour des rapports $R/(R+E)$ voisins de 1 également.

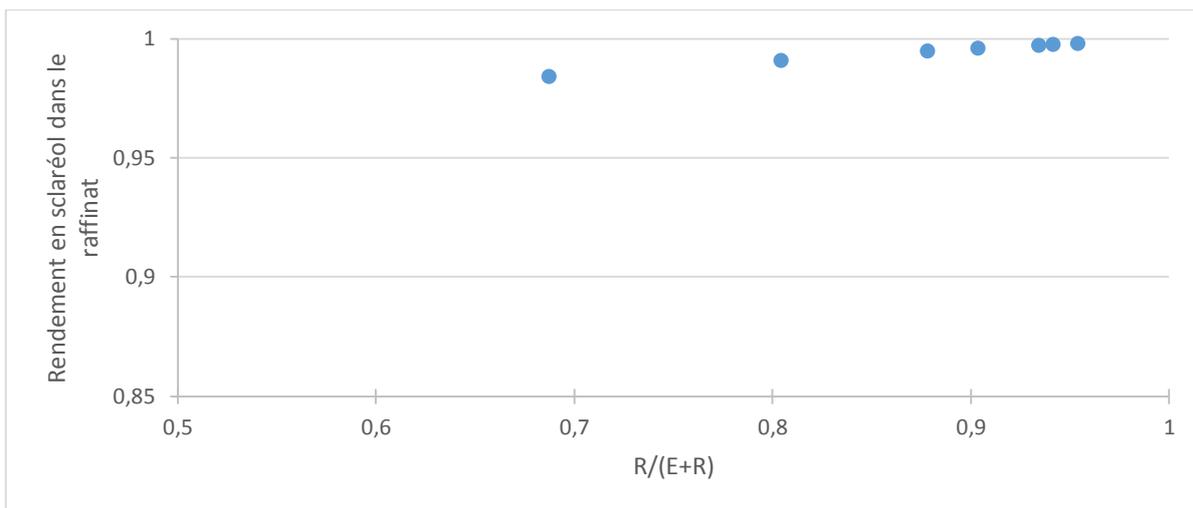


Figure 3-5 : Evolution de la fraction massique en sclaréol dans le raffinat en fonction du rapport $R/(E+R)$ pour une pression de 12 MPa et une température de 338 K.

Les extraits et raffinats ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse. Les chromatogrammes de l'alimentation (a), de l'extrait (b) et du raffinat (c) de la figure 3.6 montrent des profils différents.

Le chromatogramme de l'extrait (Figure 3.6b) présente, par rapport à celui de l'alimentation (Figure 3.6a), une augmentation de la densité de pics correspondant aux composés les plus volatils. Le chromatogramme du raffinat (Figure 3.6c) présente, par rapport à celui de l'alimentation, une augmentation de la densité des pics des composés proches du sclaréol. Cela est simplement expliqué par le fait que les composés les plus volatils sont solubles (ou entraînés) dans le CO₂ supercritique et donc récupérés en tête de colonne.

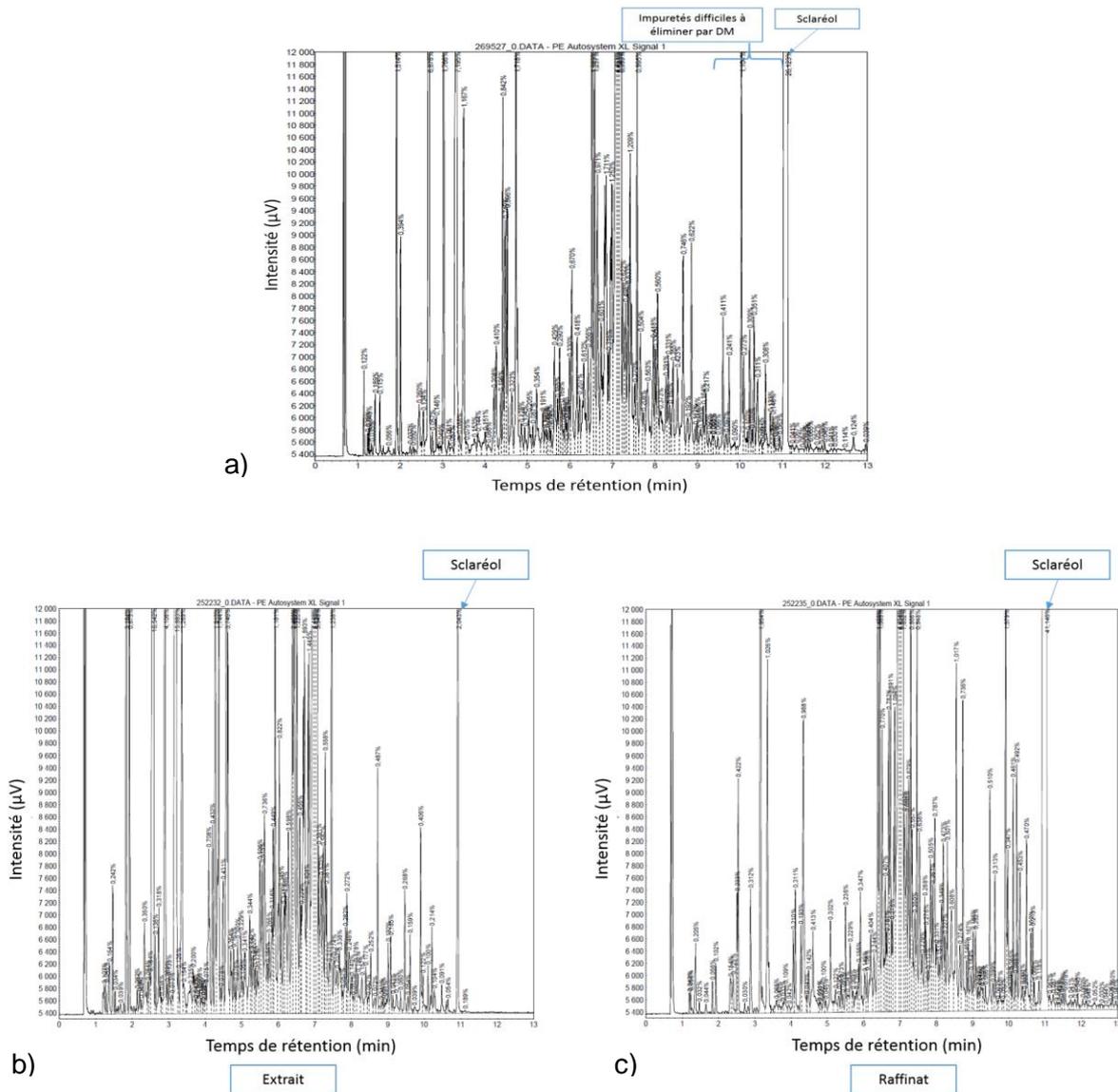


Figure 3-6 : Chromatogrammes de l'extrait et du raffinat obtenus pour un rapport S/F de 72, une pression de 12 MPa et une température de 338 K - a) alimentation ; b) extrait ; c) raffinat

3.2.2. Influence de la température

L'influence de la température sur la fraction massique en sclaréol dans l'extrait et dans le raffinat pour une même pression a été étudiée. Des essais ont été conduits pour des rapports S/F croissants à une pression de 10 MPa et des températures de 313, 323 et 338 K (Figure 3.7).

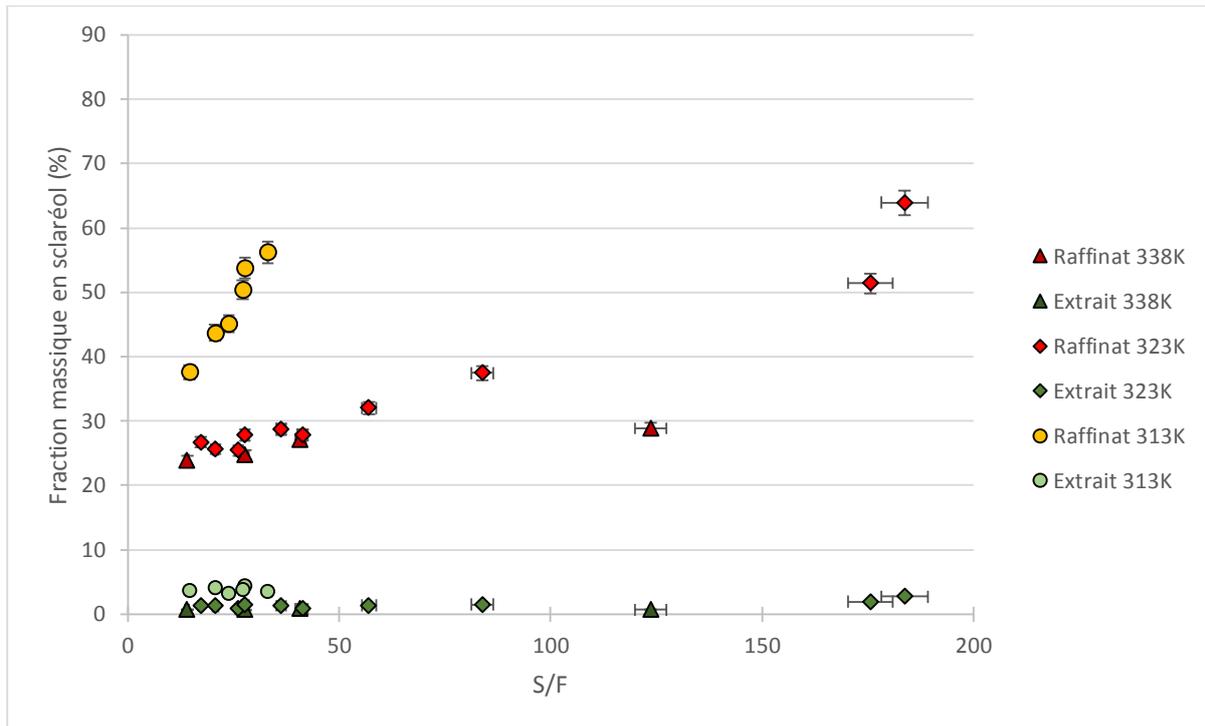


Figure 3-7 : Evolution de la concentration en sclaréol dans l'extrait et dans le raffinat en fonction du rapport S/F pour des températures de 313, 323, et 338 K et une pression de 10 MPa

Une diminution de la température pour un même rapport S/F implique une augmentation de la fraction massique en sclaréol dans le raffinat mais aussi une faible augmentation de la fraction massique en sclaréol dans l'extrait. En effet, pour des essais réalisés avec un rapport S/F de 27, à une température de 338 K, une fraction massique en sclaréol de 25,7% dans le raffinat est obtenue, alors qu'à 313 K, la fraction massique en sclaréol dans le raffinat est de 50,4%. Cependant lorsque la température diminue, la fraction massique en sclaréol dans l'extrait augmente de 0,6 à 3,8 pour le même essai. Par conséquent, une diminution de la température implique une légère diminution du rendement (de 99,8 à 90,0) et donc de la sélectivité. Ce comportement corrobore les essais préliminaires du chapitre 2 qui avaient montré que le sclaréol est soluble dans le CO₂ supercritique à une pression de 10 MPa et à une température de 313 K. Il n'y a donc pas d'intérêt de poursuivre des essais de fractionnement à 313 K car le sclaréol serait probablement partagé entre l'extrait et le raffinat.

D'ailleurs, les essais à 313 K n'ont pas pu être conduits pour des rapports S/F supérieurs à 40 ; en effet, au-delà du rapport S/F de 40, aucun raffinat n'a pu être obtenu et le bilan matière ne boucle pas. Cela pourrait être dû à une cristallisation du sclaréol dans la colonne du fait de la faible température de travail et de l'augmentation de la pureté du sclaréol. Nous rappelons que le sclaréol pur a une température de fusion de 376,3 K à pression ambiante.

De plus, la courbe montrant l'évolution du rendement en sclaréol dans le raffinat en fonction du rapport $R/(E+R)$ (figure 3.8) met en évidence une diminution significative du rendement en sclaréol à une température de 313 K, contrairement aux rendements obtenus aux températures plus élevées. Les rendements obtenus à 338 K sont supérieurs à 97% pour des rapports $R/(R+E)$ supérieurs à 0,6.

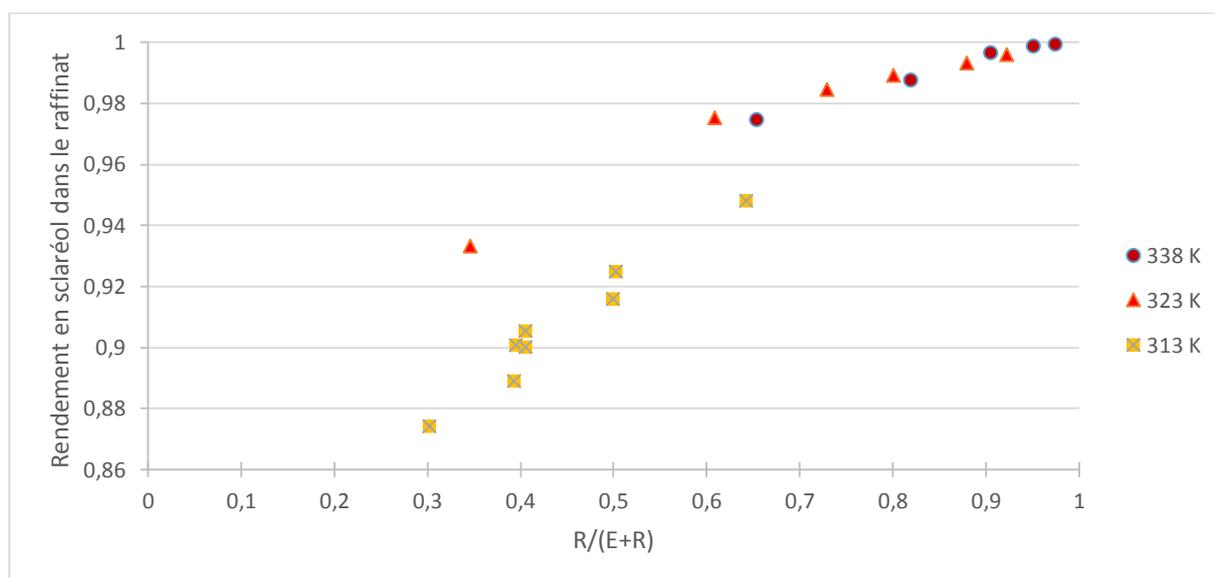


Figure 3-8 : Evolution du rendement en sclaréol dans le raffinat en fonction du rapport $R/(E+R)$ pour des températures de 313, 323 et 338 K.

3.2.3. Influence de la pression

L'influence de la pression a ensuite été étudiée. Deux séries d'essais à des températures de 323 et 338 K ont été réalisées. Pour chacune de ces températures, des essais à des pressions de 10, 11 et 12 MPa ont été menés.

La figure 3.9 montre les résultats des essais conduits à la température de 338 K.

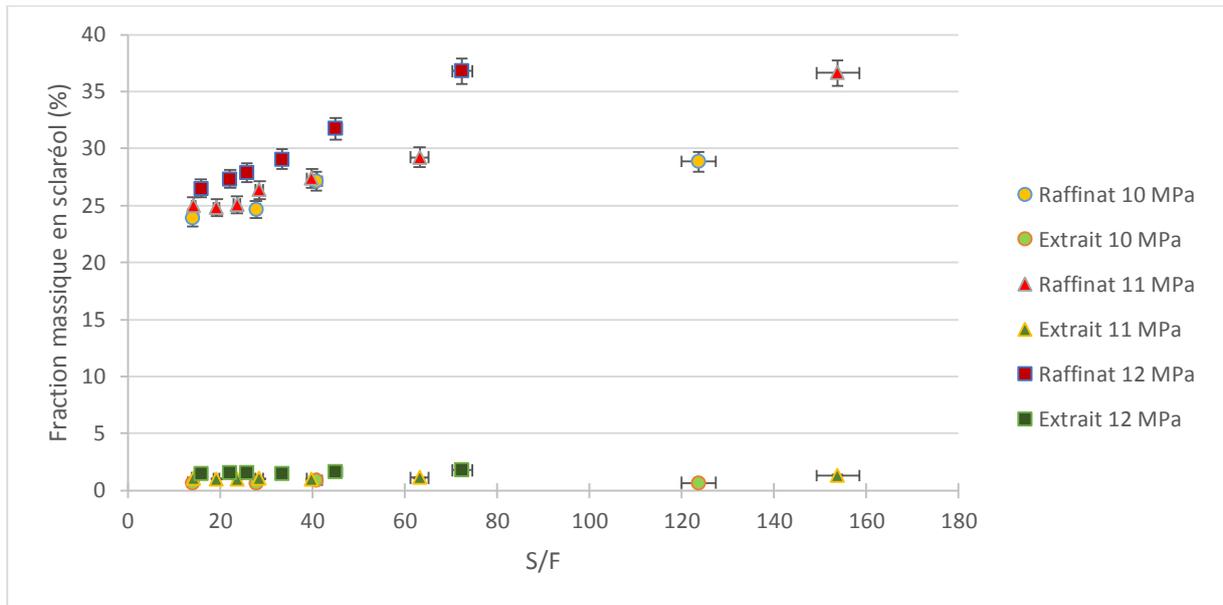


Figure 3-9 : Evolution de la fraction massique en sclaréol dans l'extrait et le raffinat en fonction du rapport S/F à une température de 338 K pour des pressions de 10, 11 et 12 MPa.

Ces essais mettent en évidence qu'à 338 K, la pression a une influence peu significative sur la fraction massique en sclaréol dans l'extrait, et ce quel que soit le rapport S/F entre 15 et 160. La pression a plus d'influence sur la fraction massique en sclaréol dans le raffinat. Pour des rapports S/F supérieurs à 50, une augmentation de pression entraîne une augmentation de la fraction massique dans l'extrait. La même tendance est observée pour des rapports S/F inférieurs à 50 mais l'influence de la pression sur la fraction massique est moins marquée.

La figure 3.10 montre l'évolution du rendement en sclaréol dans le raffinat en fonction du rapport $R/(E+R)$ à une température de 338 K et des pressions de 10, 11 et 12 MPa pour les mêmes essais que précédemment. Aucune influence significative de la pression n'est mise en évidence à cette température.

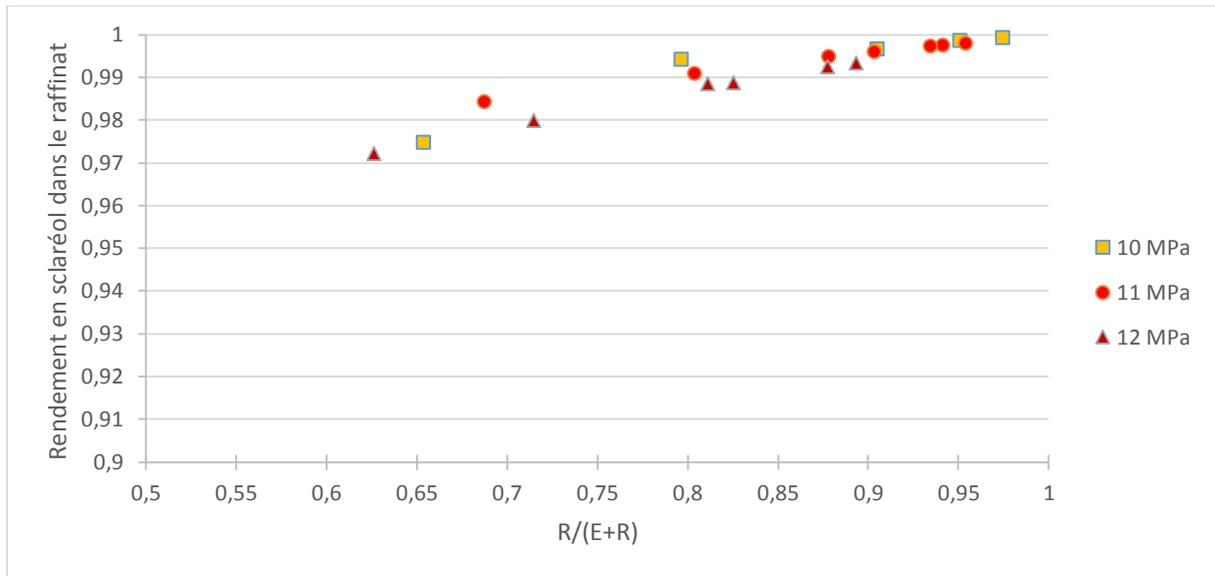


Figure 3-10 : Evolution du rendement en sclaréol dans le raffinat en fonction du rapport $R/(E+R)$ à une température de 338 K pour des pressions de 10, 11 et 12 MPa.

Des essais ont ensuite été conduits à une température de 323 K (Figure 3.11) pour les mêmes pressions étudiées précédemment.

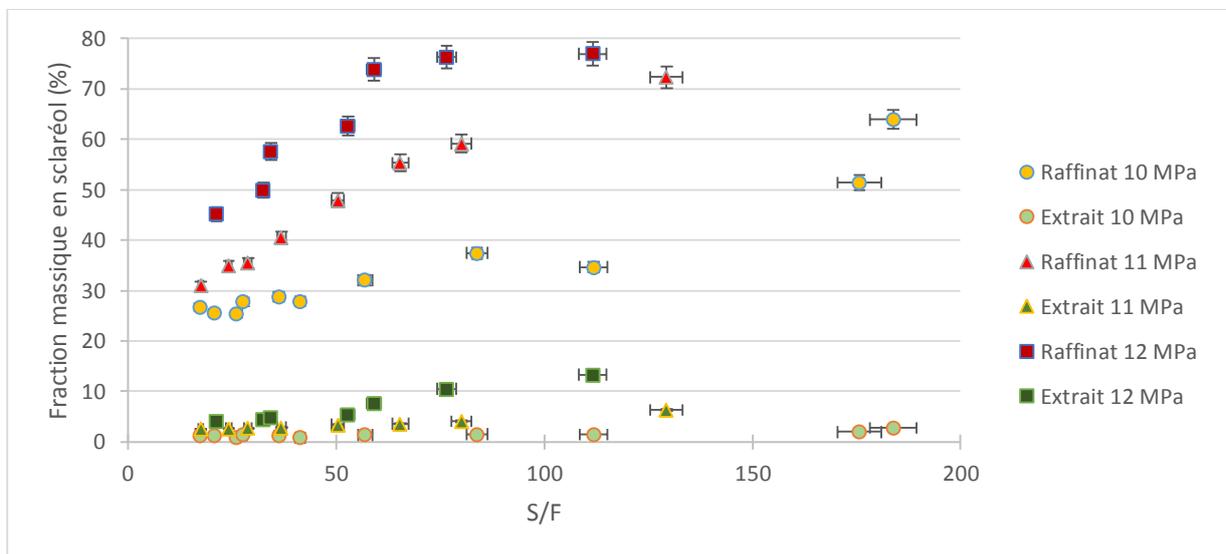


Figure 3-11 : Evolution de la fraction massique en sclaréol dans l'extrait et dans le raffinat en fonction du rapport S/F à une température de 323 K pour des pressions de 10, 11 et 12 MPa.

Ces essais mettent en évidence un effet plus significatif de la pression sur la fraction massique en sclaréol dans l'extrait et dans le raffinat. En effet une augmentation de la pression induit

une forte augmentation de la fraction massique en sclaréol dans le raffinat mais aussi dans l'extrait. L'augmentation de la pression induit donc une diminution de la sélectivité à une température de 323 K. Ces essais ont aussi montré qu'un maximum en fraction massique en sclaréol dans le raffinat est atteint ; il n'a jamais été possible d'obtenir des fractions massiques en sclaréol dans le raffinat supérieures à 77%.

La figure 3.12 met en évidence une forte diminution du rendement lorsque le rapport $R/(E+R)$ diminue à une pression de 12 MPa, ceci illustre la diminution de la sélectivité lorsque la pression augmente.

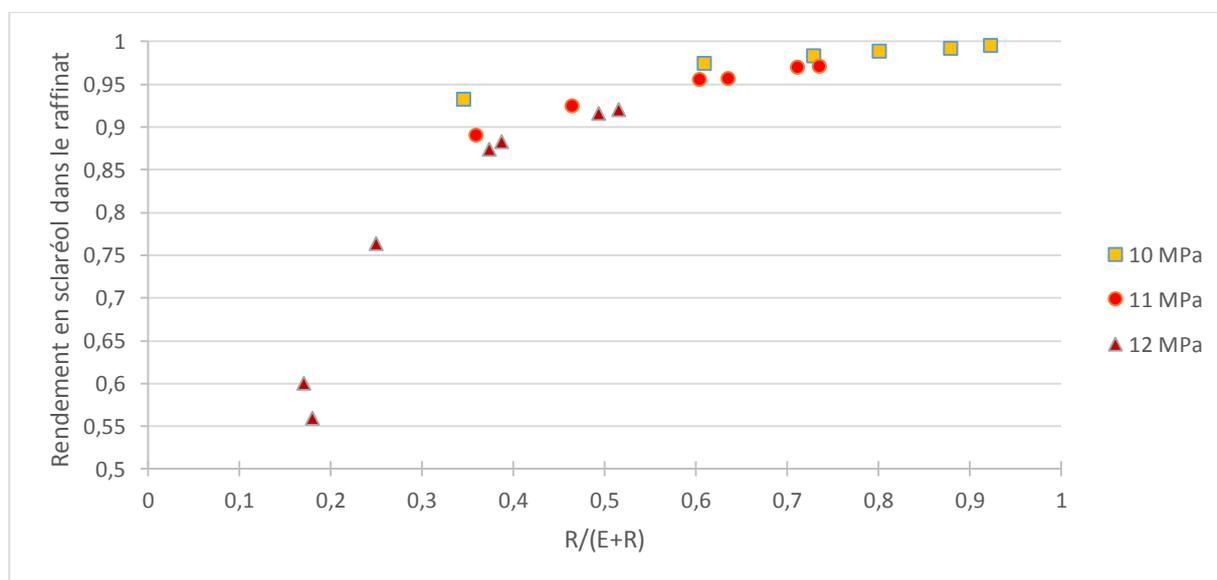


Figure 3-12 : Evolution du rendement en sclaréol dans le raffinat en fonction du rapport $R/(E+R)$ à une température de 323 K pour des pressions de 10, 11 et 12 MPa.

La figure 3.13 montre le profil chromatographique de l'extrait (a) et du raffinat (b) illustrant l'efficacité du fractionnement supercritique pour séparer le sclaréol des différentes impuretés difficilement éliminées par distillation moléculaire. Cependant, une quantité significative de sclaréol est récoltée dans l'extrait, ce qui montre une diminution de la sélectivité de la séparation lorsque la pression augmente.

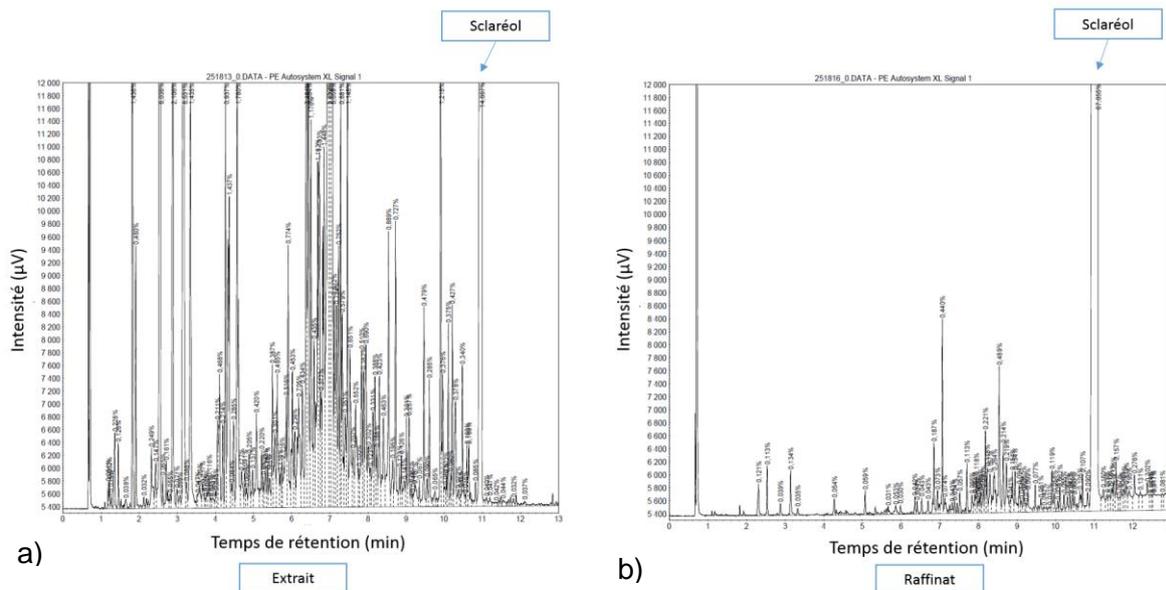


Figure 3-13 : Chromatogrammes de l'extrait a) et du raffinat b) obtenus pour un rapport S/F de 11, une pression de 12 MPa et une température de 323 K.

3.2.4. Conclusions

Ces essais menés sous différentes températures et pressions ont permis de confirmer que le sclaréol est très peu soluble dans le CO₂ supercritique à des pressions comprises entre 10 et 12 MPa pour une température de 338 K mais qu'il peut être solubilisé dans le CO₂ supercritique pour ces mêmes conditions de pression mais à une température de 323 K. Pour un rapport S/F de 70, il a été possible d'atteindre une composition maximale d'environ 1,8% en sclaréol dans l'extrait à 12 MPa et à 338 K alors qu'une composition maximale de presque 11% en sclaréol dans l'extrait a été atteinte, toujours à 12 MPa mais à 323 K. Ces résultats confirment la rétro-solubilité du sclaréol dans le CO₂ supercritique démontrée lors des essais préliminaires d'extraction sur biomasse solide (chapitre 2).

Ces conclusions nous permettent d'envisager un reflux interne en appliquant un gradient de température dans la colonne de 323-338 K dans le but d'exploiter la rétro-solubilité et ainsi d'augmenter la sélectivité du procédé. Ces résultats sont présentés dans le chapitre 4.

L'évolution de la composition des composés majoritaires, présents dans la charge, a été modélisée dans le but d'apprécier leurs répartitions entre l'extrait et le raffinat lors du fractionnement supercritique pour différentes conditions.

3.3. Modélisation de la composition de l'extrait et du raffinat

Dans cette section, l'objectif est de modéliser l'évolution de la composition des composés majoritaires lors du fractionnement supercritique et de déterminer leur coefficient de partage entre l'extrait et le raffinat. Dans la littérature peu de modélisations du procédé de fractionnement supercritique selon cette approche sont proposées. Souvent des modèles mathématiques ne prenant pas en compte les phénomènes physiques mis en jeu sont utilisés comme par exemple les auteurs Varona *et al.* (Varona *et al.*, 2008), ou des modélisations qui étudient la purification d'un seul composé comme par exemple les auteurs Martín *et al.* (Martín *et al.*, 2007). Pour réaliser cette modélisation, le choix s'est porté sur un modèle simple déjà utilisé dans notre laboratoire par Pieck (Pieck *et al.*, 2016) pour la modélisation du fractionnement d'une huile de poisson estérifiée. Il s'agit d'un modèle de groupes déjà utilisé par Henley et Seader (Henley *et al.*, 1981)).

3.3.1. Identification des composés d'intérêt

Dans un premier temps, il a fallu sélectionner les composés à prendre en compte (parmi les 200 présents dans l'alimentation). Le choix s'est porté sur des composés facilement identifiables par chromatographie en phase gazeuse et présents à la fois dans l'extrait et dans le raffinat. Le sclaréol, ainsi que sept composés majoritaires (nommés I1 à I7), et quatre impuretés (nommées I8 à I11) dues à la dégradation du sclaréol et difficilement éliminées par la technique de purification actuellement utilisée (distillation moléculaire) ont été choisis. Les composés étudiés sont identifiés sur le chromatogramme de la figure 3.14 et leurs pourcentages d'aire respectifs dans l'alimentation sont donnés dans le tableau 3.3.

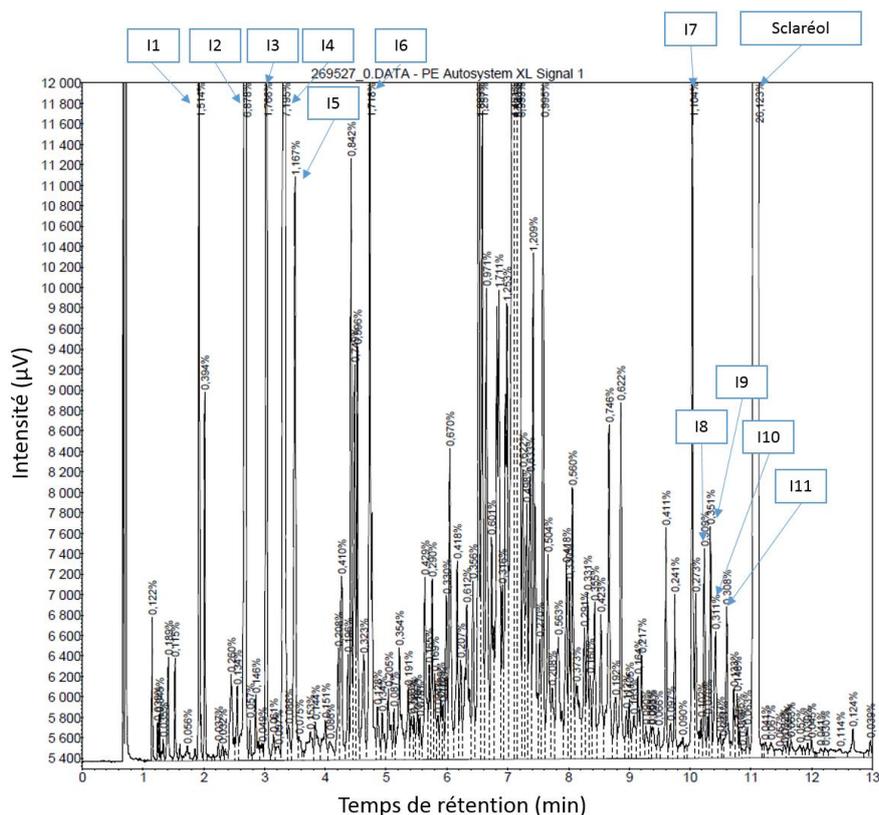


Figure 3-14 : Chromatogramme de l'alimentation contenant 24% massique de sclaréol avec identification des différents composés étudiés (NI = Non Identifié)

Tableau 3.3 : Composés choisis pour la modélisation et leurs pourcentages d'aire dans l'alimentation

Code de référence	Nom	% aire dans l'alimentation
I1	Linalol	1,36
I2	Alpha terpinéol	7,14
I3	Nerol	1,87
I4	Acétate de linalyle + géraniol	7,64
I5	NI	1,16
I6	NI	1,89
I7	NI	0,99
I8	NI	0,31
I9	NI	0,37
I10	NI	0,31
I11	NI	0,29
Sclaréol	Sclaréol	26,1

3.3.2. Description du modèle utilisé

Avant d'appliquer le modèle il a fallu vérifier le bilan matière pour chaque composé.

$$z_i = e_i + r_i \quad (3.2)$$

Avec z_i , e_i et r_i les débits massiques du composé i respectivement dans l'alimentation, l'extrait et le raffinat. En utilisant les fractions massiques sans solvant et la définition du rendement d'extraction :

$$\varepsilon = \frac{E}{E+R} \quad (3.3)$$

Cela donne l'équation suivante :

$$X_i^Z = X_i^E \varepsilon + X_i^R (1 - \varepsilon) \quad (3.4)$$

Le membre de droite représente la composition globale des flux en composé i (X_i^*). Cette fraction massique calculée d'après la fraction massique du composé i dans l'extrait X_i^E et dans le raffinat X_i^R est comparée à la fraction massique du composé i réellement mesurée dans l'alimentation X_i^Z . Il est donc nécessaire de tracer, pour chaque composé et pour chaque essai, l'évolution de X_i^* en fonction de X_i^Z . Si le bilan matière est vérifié, l'ensemble des points seront sur une droite passant par l'origine avec un coefficient directeur de 1. La figure 3.15 illustre la vérification du bilan matière pour les essais effectués à 10 MPa et 323 K.

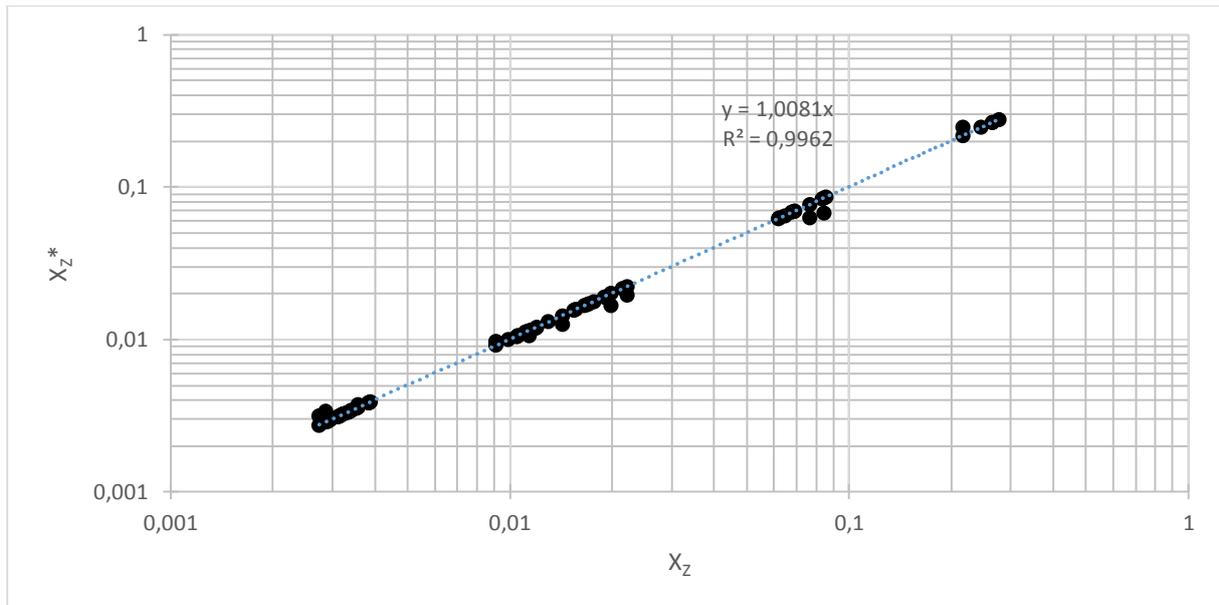


Figure 3-15 : Vérification du bilan matière pour les essais réalisés à 10 MPa et 323 K

Sur la figure 3.15 on observe bien une proportionnalité entre les fractions massiques mesurées dans l'alimentation et les fractions massiques d'alimentation recalculées par les mesures expérimentales du raffinat et de l'extrait. Le coefficient directeur de la droite est de 1 et le coefficient de régression est très proche de 0,99. Les bilans matière sont bien vérifiés comme le montre le tableau 3.1.

La deuxième hypothèse à vérifier est que le mélange étudié puisse être considéré comme un mélange idéal, c'est-à-dire que la solubilité de chaque composé dans le CO₂ est indépendante de la proportion de chaque composé dans le mélange. Si la solubilité est considérée indépendante de la composition, le rendement d'extraction est une fonction linéaire du rapport solvant sur charge (S/F) (Pieck et al., 2016). La figure 3.16 montre l'évolution du rendement d'extraction $E/(E+R)$ en fonction du rapport S/F pour des essais effectués sous 10 MPa et à 323 K pour des rapports S/F compris entre 17 et 175. On constate que cette évolution correspond à une droite d'équation $y = 0,004 x$ avec un coefficient de régression de 0,95. Le mélange étudié peut donc être considéré comme idéal dans à une température de 323 K et des pressions de 10 et 11 MPa et pour une température de 338 K et une pression de 12 MPa.

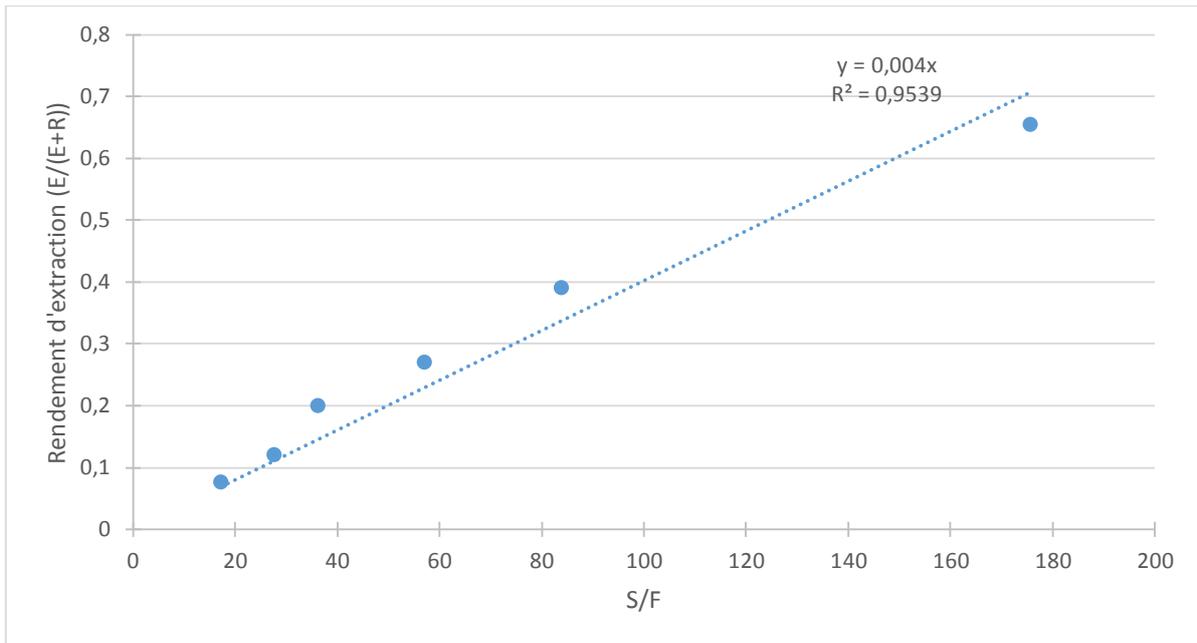


Figure 3-16 : Rendement d'extraction en fonction du rapport S/F pour une température de 323 K et une pression de 10 MPa

A une température de 313 K pour des pressions de 10, 11 et 12 MPa et à une température de 323 K et une pression de 12 MPa, le mélange n'est pas considéré comme idéal. Ceci est probablement dû au fait que le pouvoir solvant du CO₂ supercritique est relativement élevé et par conséquent, la composition de la phase liquide entre le haut et le bas de la colonne est si différente qu'il y a mise en évidence que la solubilité des composés dans le CO₂ supercritique dépend de la composition du mélange. Dans le cas d'une température de 338 K et une pression de 10 et 11 MPa, le pouvoir solvant du CO₂ supercritique est plus faible, ceci ne permet pas d'obtenir une plage de rendement d'extraction suffisante pour réaliser une modélisation des résultats expérimentaux.

Pour modéliser la composition de l'extrait et du raffinat, le modèle de groupes décrit par Pieck (Pieck et al., 2016) est utilisé. Ce modèle est basé sur la théorie des équilibres d'étages théoriques couplés aux données expérimentales. Ce modèle suppose que le coefficient de partage de chaque composé est constant tout au long de la colonne.

Dans un premier temps, un facteur d'extraction S_i pour chaque composé i est déterminé :

$$S_i = K_i \varepsilon \quad (3.5)$$

Avec K_i le coefficient de partage et ε le rendement d'extraction.

On en déduit un paramètre appelé « perte d'extraction » $\varphi_{s,i}$

$$\varphi_{s,i} = \frac{(1-\varepsilon)(S_i-1)}{S_i^n(S_i-\varepsilon)+(1-\varepsilon)} \quad (3.6)$$

Dans cette expression, le paramètre n représente le nombre d'étages théoriques ou NET. C'est ce paramètre qui est ajusté à partir des données expérimentales.

L'objectif de ces équations est de déterminer la composition de l'extrait et du raffinat. Les fractions en composé i dans l'extrait X_i^E (Eq. 3.7) et dans le raffinat X_i^R (3.8) sont ainsi calculées :

$$X_i^E = \frac{(1-\varphi_{s,i})X_i^Z}{1-\varphi_{s,j}X_j^Z} \quad (3.7)$$

$$X_i^R = \frac{\varphi_{s,i}X_i^Z}{\varphi_{s,j}X_j^Z} \quad (3.8)$$

Ces fractions calculées sont comparées aux résultats expérimentaux, l'erreur étant déterminée par la somme de la différence au carré des logarithmes népériens de chaque valeur.

$$f = \sum_{vi} \left(\ln(X_i^{exp}) - \ln(X_i^{mod}) \right)^2 \quad (3.9)$$

Ainsi le solveur Excel minimise l'erreur en jouant sur les K_i des différents composés et le NET pour rapprocher le modèle des points expérimentaux.

De ce fait il est possible d'estimer le coefficient de partage de chaque composé et le NET en fonction des conditions de pression et température.

3.3.3. Résultats de la modélisation

Cette modélisation a été réalisée sur des séries d'essais dans 3 conditions de pression et de température différentes. Ces séries d'essais ont été retenues car elles respectaient les hypothèses précédemment citées. Les résultats obtenus à une pression de 10 MPa et une température de 323 K sont présentés sur les figures 3.17 à 3.19, les résultats obtenus à une pression de 11 et 12 MPa et des températures respectives de 323 et 338 K sont présentés respectivement dans les annexes 1 et 2. Le tableau 3.4 présente les coefficients de partage calculés par le modèle pour les différentes séries d'essais.

Tableau 3.4 : Coefficients de partage K_i des différents composés pour les trois séries d'essais modélisées

Code de référence	% d'aire dans l'alimentation	10 MPa 323 K NET = 2,2	11 MPa 323 K NET = 1,6	12 MPa 338 K NET = 4,1
I1	1,36	8,02	7,78	5,99
I2	7,14	3,67	5,06	2,90
I3	1,87	2,81	3,49	2,32
I4	7,64	2,49	2,76	2,15
I5	1,16	0,98	1,01	0,97
I6	1,89	4,68	3,02	3,56
I7	0,99	0,37	0,48	0,31
I8	0,31	0,36	0,44	0,28
I9	0,37	0,60	0,78	0,40
I10	0,31	0,39	0,45	0,30
I11	0,29	0,35	0,44	0,28
Sclaréol	24,8	0,07	0,10	0,07

Ces résultats ont montré qu'à une température constante de 323 K, une variation de pression n'a pas une influence significative sur le nombre d'étages théoriques à des pressions comprises entre 10 et 11 MPa, cependant lorsque la pression et la température sont augmentées à 12 MPa et 338 K, le nombre d'étage théorique augmente et comme ces essais

ont été menés sur la même installation, la hauteur équivalente à un plateau théorique (HEPT) diminue. Par conséquent le transfert est plus efficace à une pression de 12 MPa et une température de 338 K que dans les deux autres conditions opératoires modélisées.

Les figures 3.17 à 3.19 représentent les points expérimentaux et la modélisation de l'évolution des compositions en différents composés dans le raffinat et dans l'extrait en fonction du rendement d'extraction ($E/(E+R)$). Avec E le débit massique d'extrait et R le débit massique de raffinat. L'extrait est modélisé par une ligne discontinue et le raffinat par une ligne continue. Les points expérimentaux de l'extrait sont représentés par des carrés blancs et ceux du raffinat par des carrés noirs.

Différents types de comportement sont observés.

Les composés I1 à I4 (linalol, α -terpinéol, nérol et acétate de linalyle + géraniol) sont volatils et solubles dans le CO₂ supercritique. Les courbes obtenues confirment ce comportement. Quelles que soient les conditions de T et P appliquées, ces composés sont accumulés dans l'extrait. Le composé I6 n'est pas identifié mais a un comportement proche de celui des composés I1 à I4. Le composé I5 (non identifié) semble se partager entre l'extrait et le raffinat pour des taux d'extraction inférieurs à 0,5, mais pour des taux d'extraction plus élevés ; le composé I5 semble donc être plus soluble dans le CO₂ dans ces conditions de pression et de température.

Les composés I7, I8, I9, I10 et I11 sont moins solubilisés dans le CO₂ supercritique car ils s'accumulent dans le raffinat. Le modèle semble indiquer une inversion de cette tendance pour des taux d'extraction proches de 1.

Enfin le sclaréol est peu solubilisé dans le CO₂ supercritique dans ces conditions de pression et de température et est accumulé dans le raffinat.

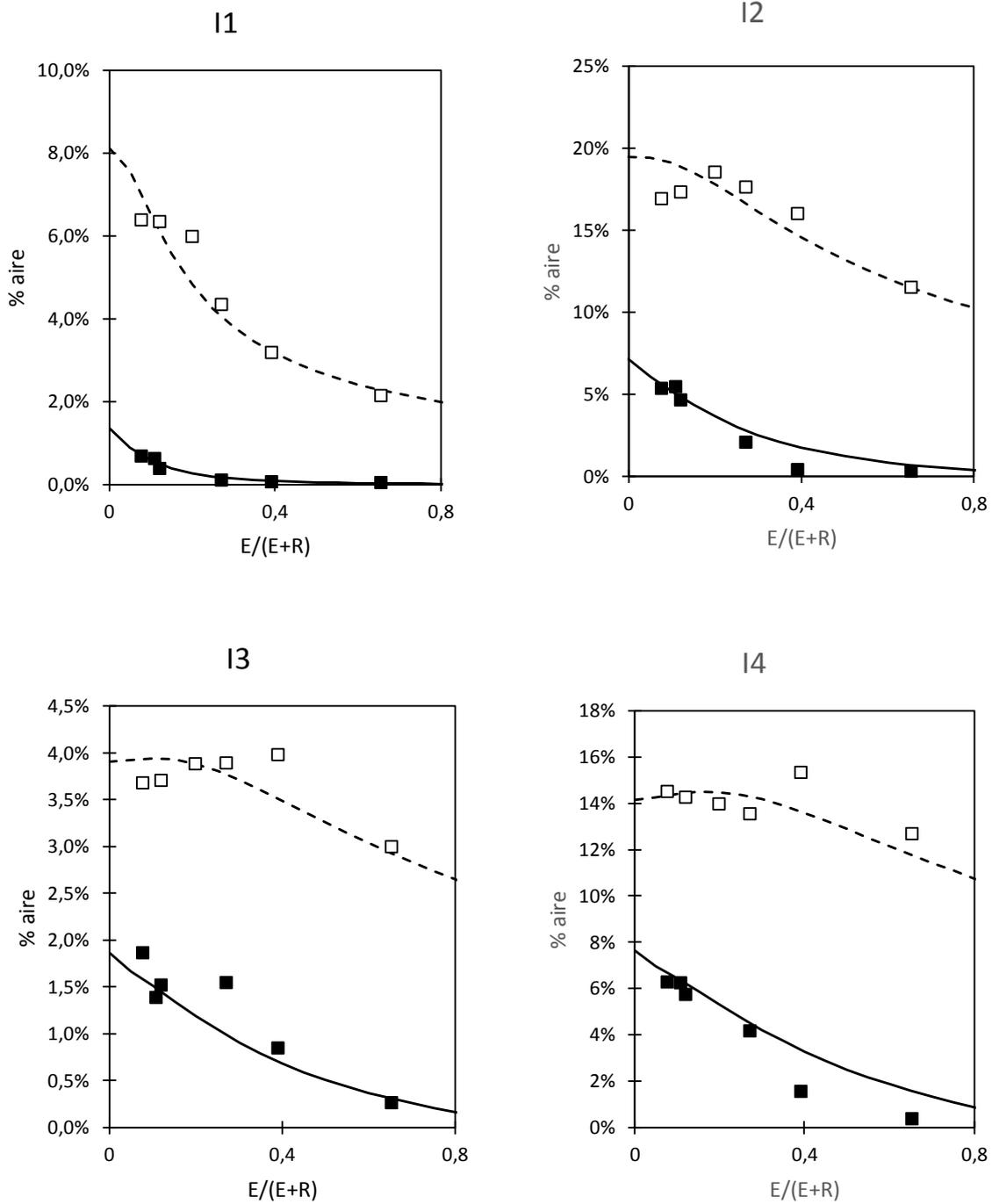


Figure 3-17 : Evolution du pourcentage d'aire des composés I1, I2, I3, I4, sélectionnés dans l'extrait et le raffinat en fonction du taux d'extraction pour des essais à 323 K et 10 MPa.

Raffinat : ■ points expérimentaux ---- modélisation ; Extrait : □ points expérimentaux - - - modélisation

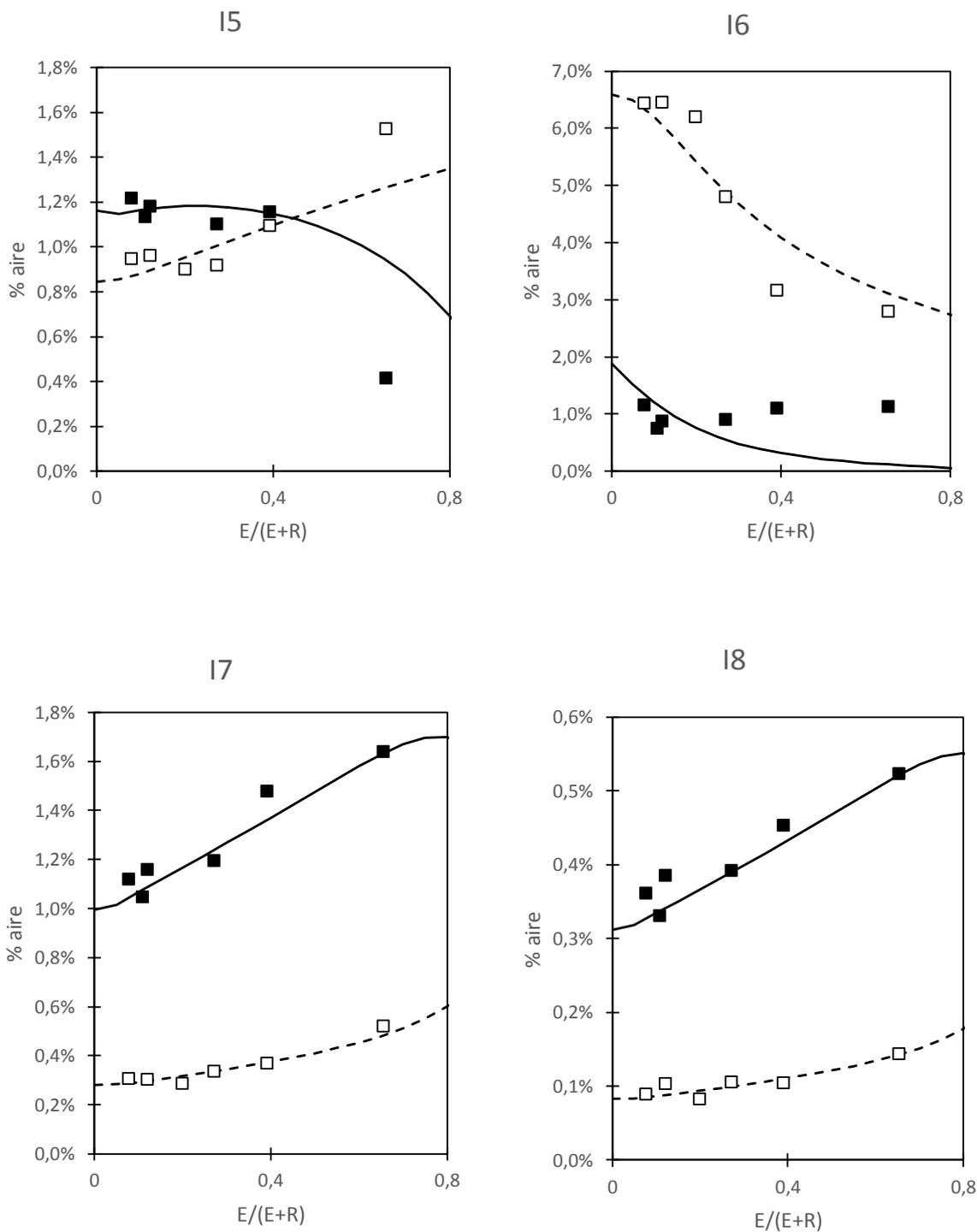


Figure 3-18 : Evolution du pourcentage d'aire des composés 15, 16, 17, 18, sélectionnés dans l'extrait et le raffinat en fonction du taux d'extraction pour des essais à 323 K et 10 MPa.

Raffinat : ■ points expérimentaux ---- modélisation ; Extrait : □ points expérimentaux - - -modélisation

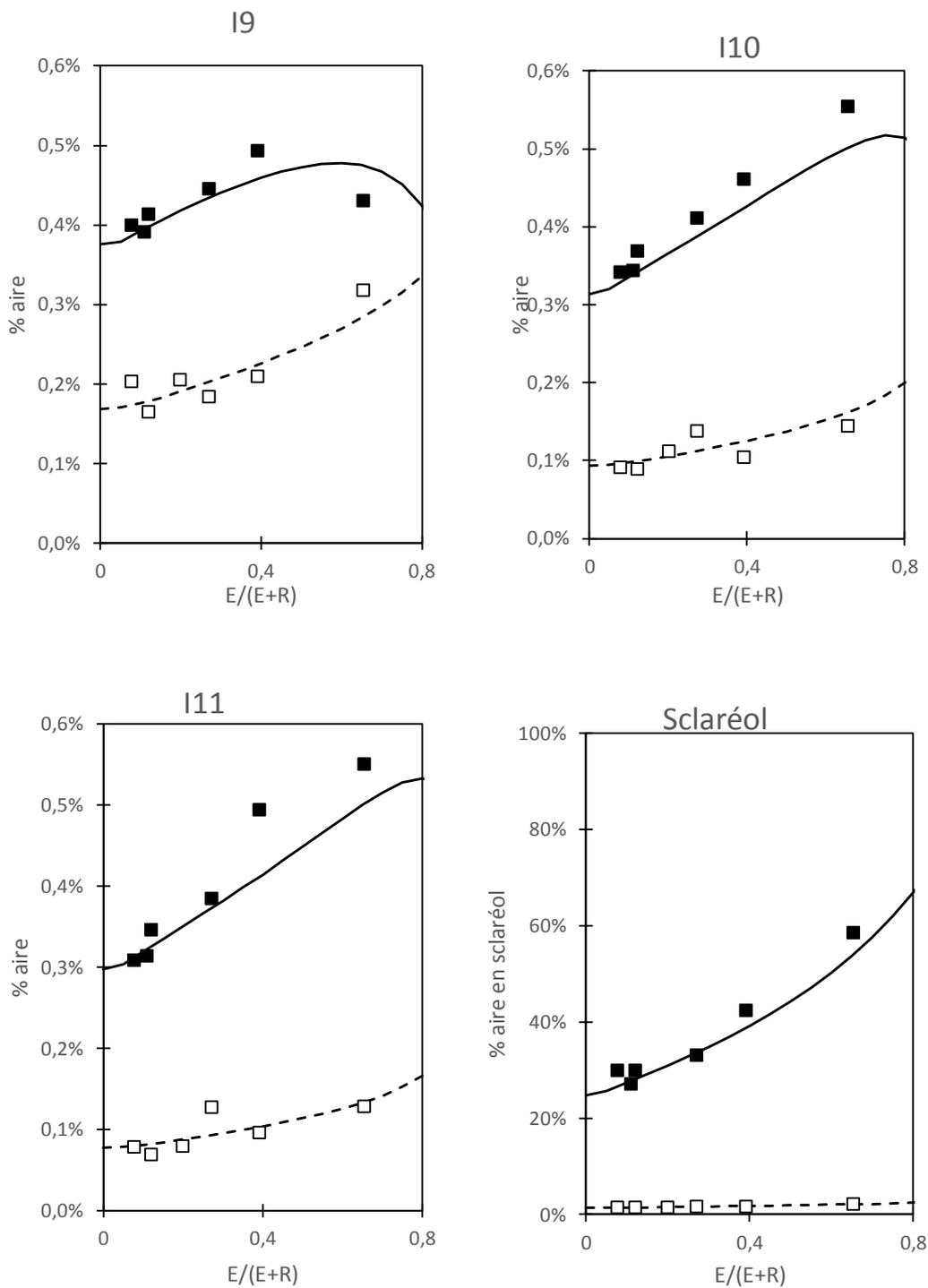


Figure 3-19 : Evolution du pourcentage d'aire des composés I9, I10, I11 et sclaréol, sélectionnés dans l'extrait et le raffinat en fonction du taux d'extraction pour des essais à 323 K et 10 MPa.

Raffinat : ■ points expérimentaux ---- modélisation ; Extrait : □ points expérimentaux - - - modélisation

La comparaison entre les valeurs expérimentales et le modèle est présentée sur la figure 3.20. Cette comparaison met en évidence que la majorité des points expérimentaux est en accord avec le modèle.

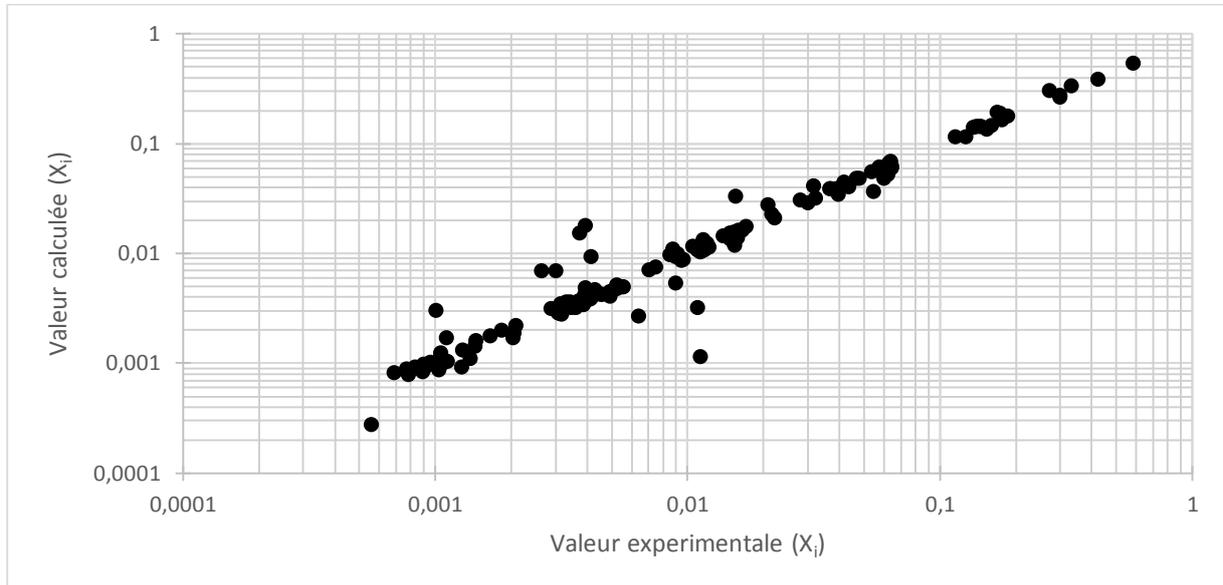


Figure 3-20 : Comparaison entre les valeurs expérimentales et le modèle pour des essais de fractionnement à 323 K et 10 MPa.

Cette modélisation a pu être réalisée sur deux autres séries d'essais pour une pression de 11 MPa et une température de 323 K (ANNEXE 1) et pour une pression de 12 MPa et une température de 338 K (ANNEXE 2) et le comportement observé est le même que précédemment.

3.4. Conclusions

Les essais de fractionnement supercritique à une température constante tout au long de la colonne ont permis de mettre en évidence que les paramètres opératoires les plus influents sont la pression et le rapport S/F. Mais ces essais ont également montré que l'utilisation d'un reflux interne par le biais d'un gradient de température pour augmenter la sélectivité est envisageable. Cette étude de fractionnement avec un reflux interne fait l'objet du chapitre 4.

La modélisation a permis de mettre en évidence l'évolution des compositions des différents composés en fonction des conditions opératoires et d'estimer le coefficient de partage des composés pour trois conditions opératoires différentes. Cette modélisation permet de valider le modèle proposé par Pieck.

4. Fractionnement supercritique avec reflux interne

Les travaux précédents ont permis de démontrer la faisabilité du procédé de fractionnement supercritique sur la purification du sclaréol mais aussi d'évaluer son efficacité. Il a ainsi été possible d'obtenir des raffinats contenant environ 76% de sclaréol avec un rendement d'environ 60%. L'objectif de cette nouvelle partie est dans un premier temps d'améliorer la sélectivité du procédé en exploitant la rétro-solubilité du sclaréol dans le CO₂ supercritique mise en évidence dans le chapitre 2. En effet, le reflux interne permet d'envisager un réel gain sur le rendement en sclaréol dans le raffinat. Pour cela, un gradient de température dans la colonne de 323 K (section inférieure) à 338 K (section supérieure) sera appliqué, un reflux interne devrait être généré améliorant de fait la purification du sclaréol. Dans un second temps, un plan d'expériences a été réalisé à partir des données récoltées pour déterminer le point optimum de fonctionnement du procédé. Pour finir, une comparaison et un couplage du fractionnement par CO₂ supercritique et de la distillation moléculaire seront proposés.

4.1. Matériels et méthodes

L'alimentation utilisée dans cette section est la même que celle décrite dans le chapitre précédent (§ 3.1.1), c'est-à-dire la fraction légère d'une concrète de sauge sclarée après un passage en distillation moléculaire, également appelée « fraction de tête » et qui contient 24% en masse de sclaréol.

Le dispositif expérimental utilisé pour les essais avec reflux interne est le même que celui décrit précédemment (§ 2.1 et 3.1). Il est constitué d'une colonne de 2,6 m de haut pour un diamètre interne de 30 mm, garnie avec un garnissage vrac Interpack® 10x10mm. Une différence réside toutefois au niveau du point d'injection de l'alimentation liquide qui, pour cette étude, est situé entre deux sections de colonne pour lesquelles des températures différentes seront imposées. Des points d'injection ont été installés au milieu et au $\frac{3}{4}$ supérieur de la colonne (Figure 4.1).

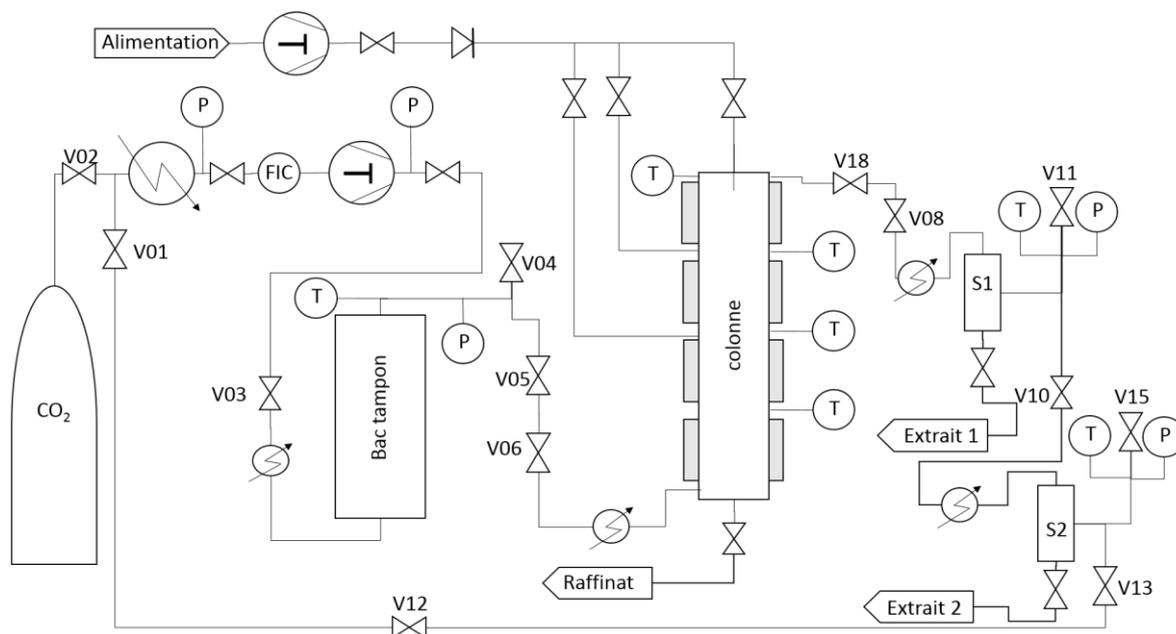


Figure 4-1 : Schéma du pilote de fractionnement supercritique avec adaptation pour le reflux interne

35 essais ont été réalisés à des pressions comprises entre 11 et 14 MPa et pour des rapports débit massique de CO₂/débit massique de charge (S/F) compris entre 15 et 153. Pour chaque essai, les fractions massiques en sclaréol dans l'alimentation X_F , l'extrait X_E et dans le raffinat X_R ont été mesurées. Les résultats de ces essais sont répertoriés dans le tableau 4.1.

Tableau 4.1 : Résultats expérimentaux avec reflux interne

P (MPa)	S (kg·h ⁻¹)	F (kg·h ⁻¹)	X_F (%) ±0,1	E (kg·h ⁻¹)	X_E (%) ±0,01	R (kg·h ⁻¹)	X_R (%) ±0,1	β^*	τ (%)
11	30	1,47	23,6	0,20	0,02	1,26	26,5	0,96	99,9
		1,17	23,6	0,17	0,03	1,00	27,8	1	99,9
		0,98	23,8	0,19	0,03	0,79	30,6	1	99,9
		0,67	23,8	0,16	0,04	0,51	33,6	1	99,9
		0,40	23,7	0,14	0,1	0,26	40,4	1	99,8
		0,16	23,7	0,10	0,4	0,06	59,5	0,95	98,9
		0,34	23,3	0,13	0,1	0,21	41,8	1	99,7

Tableau 4.1 (suite) : Résultats expérimentaux avec reflux interne

P (MPa)	S (kg·h⁻¹)	F (kg·h⁻¹)	X_F (%) ±0,1	E (kg·h⁻¹)	X_E (%) ±0,01	R (kg·h⁻¹)	X_R (%) ±0,1	β*	τ (%)
11	30	0,54	23,6	0,17	0,07	0,37	36,4	1	99,9
		0,28	23,6	0,12	0,18	0,16	44,3	1	99,6
12	20	0,88	18,8	0,23	0,12	0,65	26,5	1	99,8
	25	0,90	19,0	0,30	0,11	0,60	28,3	0,99	99,8
	30	0,92	19,1	0,34	0,15	0,58	31,1	1	99,7
	35	1,44	23,2	0,40	0,11	1,04	33,8	1	99,8
		1,12	23,2	0,30	0,13	0,82	35,4	1	99,8
		0,92	23,4	0,34	0,19	0,58	40,0	1	99,7
		0,63	23,4	0,26	0,29	0,37	43,2	1	99,5
		0,44	23,4	0,25	0,31	0,19	58,1	1	99,3
		0,30	23,7	0,21	1,75	0,09	73,4	0,98	94,9
		0,23	23,9	0,18	7,18	0,05	77,61	0,94	75,3
0,40		23,9	0,25	0,93	0,15	66,5	1	97,7	
12,5	36,5	0,52	23,3	0,34	1,7	0,18	66,2	1	98,6
12,6	32	0,28	24,4	0,20	4,17	0,08	74,1	0,99	87,3
		0,28	24,4	0,20	4,19	0,08	74,4	0,99	87,1
13	38	1,43	23,2	0,64	0,32	0,79	44,6	1	99,4
		1,12	23,2	0,54	0,38	0,58	48,3	1	99,2
		0,93	22,5	0,54	0,56	0,39	57,9	1	98,7
		0,64	22,5	0,43	1,33	0,21	67,1	1	96,1
		0,42	22,3	0,32	5,01	0,10	76,4	0,98	82,9
		0,20	22,3	0,15	9,8	0,05	77,3	1	71,9
		0,37	20,9	0,30	6,06	0,07	76,4	0,92	73,6
		0,49	23,5	0,37	5,7	0,12	75,1	0,96	81,3
14	40	1,44	20,0	0,90	1,02	0,54	56,3	1	97,0
		1,09	20,0	0,72	1,4	0,37	60,8	1	95,8
		0,91	24,4	0,64	3,7	0,27	73,9	1	89,5
		0,59	24,4	0,44	6,9	0,15	76,9	1	79,2

* : β : Bilan partiel en sclaréol

Le tableau 4.1 présente les résultats expérimentaux obtenus avec un reflux interne. Il met en évidence qu'un bilan partiel en sclaréol supérieur à 0,92 est obtenu pour tous les essais, ce qui montre un fonctionnement en continu satisfaisant. De plus lorsque la pression augmente pour un même rapport S/F, une augmentation de la fraction massique en sclaréol dans le raffinat est obtenue. Ces résultats vont alimenter le modèle polynomial proposé par le logiciel Nemrodw pour étudier l'évolution de la fraction massique en sclaréol dans le raffinat, la fraction massique en sclaréol dans l'extrait, le rendement en sclaréol dans le raffinat et la quantité du composé I11 dans le raffinat en fonction de la pression et du rapport S/F.

4.2. Méthode de surface de réponse (RSM)

Un plan d'expériences a été mis en place dans le but d'identifier les conditions de pression et de rapport CO₂/charge (S/F) qui permettent d'obtenir les meilleures réponses lorsqu'un gradient de température de 323-338 K est appliqué le long de la colonne. Quatre réponses sont ciblées :

- la fraction massique en sclaréol dans le raffinat, avec pour objectif un raffinat le plus enrichie possible en sclaréol.
- la fraction massique en sclaréol dans l'extrait la plus basse, avec l'objectif de la fraction massique la plus basse possible.
- le rendement en sclaréol dans le raffinat, avec un objectif de maximiser le rendement.
- l'impureté I11, avec l'objectif de minimiser la teneur en impureté I11 dans le raffinat.

L'impureté I11 est un composé proche du sclaréol sur le profil chromatographique, issu de la dégradation du sclaréol lors du stockage de la sauge, et qui a été choisi pour quantifier l'efficacité d'élimination des composés proches du sclaréol dans le raffinat. L'impureté I11 est difficilement séparée du sclaréol par les techniques de purification classiques comme la distillation moléculaire, car elle présente des propriétés physiques très proches du sclaréol. Les essais préliminaires présentés dans le chapitre 3 ont permis d'identifier les variables qui avaient le plus d'influence sur les différentes réponses et qui sont la pression (X1) et le rapport

S/F (X2). Le facteur pression a été étudié sur trois niveaux et le facteur S/F sur quatre niveaux (tableau 4.2).

Tableau 4.2 : Codage et niveaux utilisés pour le plan d'expériences

<i>Symbole</i>	<i>Facteur étudié</i>	<i>Bas</i> <i>(-1)</i>	<i>1/3</i> <i>(-0.33)</i>	<i>Milieu</i> <i>(0)</i>	<i>2/3</i> <i>(0.33)</i>	<i>Haut</i> <i>(1)</i>
X_1	Pression (MPa)	11	/	12	/	13
X_2	Rapport solvant sur charge (S/F)	25	55	/	85	115

Pour réaliser un plan factoriel complet, un minimum de 12 essais étaient nécessaires. Le tableau 4.3 donne les conditions opératoires des expériences effectuées, affectées de leurs résultats. X_F , X_E et X_R sont les fractions massiques en sclaréol respectivement dans l'alimentation, l'extrait et le raffinat.

Pour compléter ces essais et dans le but d'affiner le modèle afin qu'il soit plus représentatif de la réalité, 10 expériences supplémentaires (Tableau 4.4) ont été réalisées à des niveaux intermédiaires dans le domaine étudié.

Tableau 4.3 : Résultats expérimentaux des essais réalisés pour le plan d'expériences

<i>Essai</i>	<i>Pression</i> <i>(MPa)</i>	<i>S/F</i>	<i>X_F (%)</i>	<i>X_E (%)</i>	<i>X_R (%)</i>	<i>Quantité du</i> <i>composé I11 (%)</i>
1	11	25	27,7	0,03	99,98	0,32
2	11	55	36,0	0,07	99,99	0,50
3	11	85	41,8	0,14	98,90	0,65
4	11	115	44,2	0,18	99,68	0,55
5	12	25	33,8	0,11	99,87	0,39
6	12	55	43,2	0,29	99,52	0,48
7	12	85	66,5	0,93	97,74	0,21
8	12	115	73,4	1,75	94,92	0,13
9	13	25	44,6	0,32	99,43	0,45
10	13	55	67,1	1,33	96,14	0,28
11	13	85	76,4	5,01	82,85	0,13
12	13	115	73,4	6,06	73,60	0,11

Tableau 4.4 : Résultats expérimentaux des essais complémentaires réalisés pour le plan d'expériences

Essai	Pression (MPa)	S/F	X_F (%)	X_E (%)	X_R (%)	Quantité du composé I11 (%)
13	11	30,8	30,6	0,03	99,9	0,35
14	11	45,0	33,6	0,04	99,9	0,37
15	11	74,6	40,4	0,11	99,8	0,47
16	12	31,3	35,4	0,14	99,8	0,41
17	12	38,1	40,0	0,19	99,7	0,44
18	12	80,3	58,1	0,31	99,3	0,49
19	13	34,0	48,3	0,38	99,3	0,47
20	13	40,8	57,9	0,56	98,6	0,43
21	13	77,9	75,1	5,75	81,3	0,18
22	12.5	69,9	66,2	1,73	98,6	0,40

Les quatre réponses Y ont été modélisées avec un polynôme d'ordre deux qui permet de définir une surface de réponses (Eq. 4.1) :

$$Y = b_0 + b_1 * X_1 + b_2 * X_2 + b_{11} * X_1^2 + b_{22} * X_2^2 + b_{12} * X_1 * X_2 \quad (4.1)$$

Avec Y la réponse, X_1 et X_2 les facteurs étudiés (Pression et rapport S/F) et b_0 , b_1 , b_2 , b_{11} , b_{22} et b_{12} respectivement les coefficients linéaires, quadratiques et interactifs. Ces coefficients sont déterminés à l'aide du logiciel Nemrodw (LPRAI, Marseille, France).

4.3. Résultats et discussions

4.3.1. Mise en évidence de l'intérêt du reflux interne

Dans un premier temps, quelques essais de fractionnement ont été effectués pour évaluer l'influence du reflux interne sur la séparation comparée aux performances du fractionnement effectué à température de colonne constante sans reflux interne (chapitre 3). La figure 4.2 présente l'évolution des fractions massiques de sclaréol dans le raffinat et dans l'extrait en fonction du rapport massique CO₂ sur charge (S/F), et ce pour une pression de 12 MPa et pour des températures dans la colonne fixées à 323 et 338 K, et pour un gradient de

température le long de la colonne de 323 – 338 K, c'est-à-dire 338 K dans la section supérieure et 323 K dans les trois sections sous le point d'injection de l'alimentation. En effet, pour ces essais, le point d'injection était situé au $\frac{3}{4}$ supérieur de la colonne.

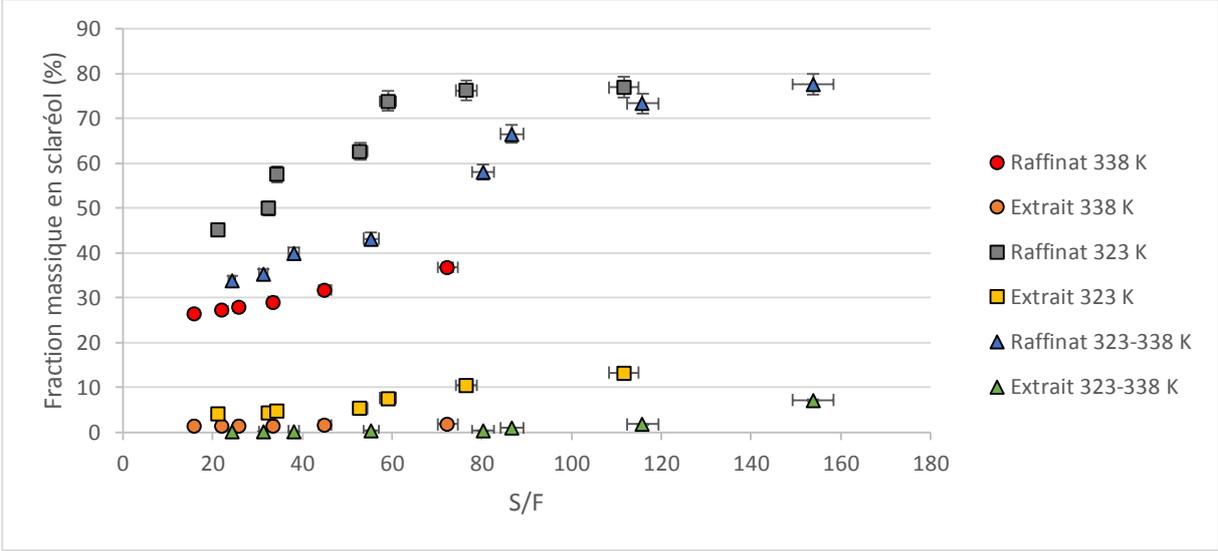


Figure 4-2 : Mise en évidence de l'intérêt du reflux interne à une pression de 12 MPa

En complément de la figure 4.2, la figure 4.3 montre l'évolution du rendement en sclaréol dans le raffinat en fonction du rapport R/(R+E). La figure 4.3 met en évidence l'efficacité du reflux interne sur le rendement.

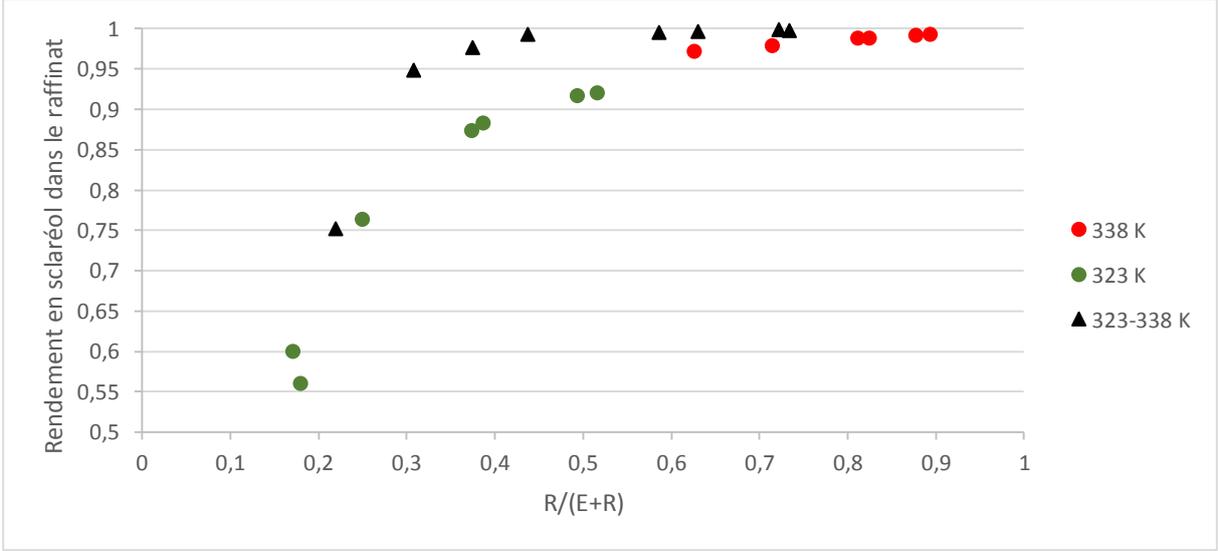


Figure 4-3 : Mise en évidence de l'intérêt du reflux interne sur le rendement à une pression de 12 MPa

Le tableau 4.5 résume les résultats obtenus à une pression de 12 MPa et pour un rapport massique CO₂ sur charge (S/F) d'environ 75, avec et sans gradient de température.

Tableau 4.5 : Influence du reflux interne pour des essais réalisés avec un rapport S/F d'environ 75 sans et avec un gradient de température

Pression (MPa)	Température (K)	X_{F,sclaréol} (%)	X_{E,sclaréol} (%)	X_{R,sclaréol} (%)	τ (%)
12	323	23,5	10,4	76,3	60
12	338	23,2	1,9	36,8	98
12	323-338	23,4	0,3	58,1	99

La fraction massique en sclaréol obtenue dans le raffinat est intermédiaire à celles obtenues pour les expériences de fractionnement sans reflux interne à des températures de 323 et 338 K. Cependant, la fraction massique en sclaréol obtenue dans l'extrait avec gradient de température est plus faible que celle obtenue sans gradient. Le gradient de température a donc généré un reflux interne, comme escompté, engendrant ainsi une augmentation de la sélectivité du procédé comme le montrent les figures 4.2 et 4.3 et le tableau 4.5. Dans la suite de ce travail, l'objectif est de maintenir un rendement en sclaréol dans le raffinat élevé tout en éliminant la majorité des impuretés proches du sclaréol. Si pour un rapport S/F de 75 le rendement en sclaréol avec un gradient de température n'a pas été fortement amélioré par rapport à l'expérience menée à 323 K, une meilleure sélectivité est attendue au niveau de la séparation de composés voisins du sclaréol. Dans la suite de l'étude, un focus sera fait sur la séparation de l'impureté I11 qui caractérisera l'élimination des composés proches du sclaréol.

4.3.2. Influence de la position du point d'injection

Dans le but d'observer si la localisation du point d'injection de l'alimentation du liquide dans la colonne a une influence sur l'efficacité de la séparation, des essais ont été conduits à une pression de 12 MPa avec un gradient de température de 323-338 K, en modifiant la position

de l'injection. L'injection de l'alimentation dans la colonne a tout d'abord été positionnée à mi-hauteur (position 1) puis au $\frac{3}{4}$ supérieur de la colonne (position 2). Les résultats obtenus ont été portés sur la figure 4.4.

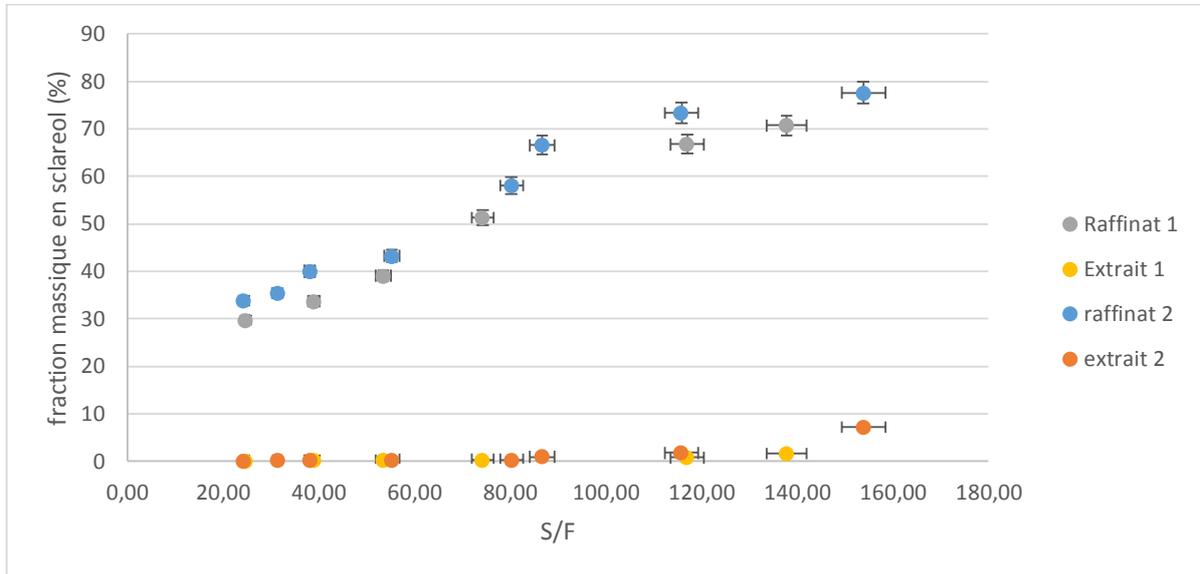


Figure 4-4 : Influence de la position de l'injection de l'alimentation (milieu ($\frac{1}{2}$) et $\frac{3}{4}$ supérieur de la colonne) sur la fraction massique en sclaréol obtenue dans l'extrait et le raffinat.

Les résultats obtenus ne permettent pas de mettre en évidence une influence significative de la position de l'injection de l'alimentation sur les fractions massiques en sortie du procédé. En effet, la différence de fraction massique en sclaréol dans le raffinat n'excède pas les 16%. Il a donc été décidé par la suite de réaliser les essais avec une introduction au $\frac{3}{4}$ supérieur de la colonne.

4.3.3. Plan d'expériences

Les valeurs des réponses obtenues pour différentes pressions et rapports S/F sont données dans le tableau 4.6.

Tableau 4.6 : Valeurs des réponses obtenues avec reflux interne dans le cadre du plan d'expériences : composition en sclaréol dans le raffinat et dans l'extrait, rendement en sclaréol et composition en impureté I11

Pression (MPa)	S/F	% sclaréol dans le raffinat	% sclaréol dans l'extrait	Rendement en sclaréol dans le raffinat	% de I11
11	25,0	27,8	0,02	99,9	0,32
11	55,0	36,4	0,07	99,9	0,50
11	85,0	41,8	0,15	98,9	0,65
11	115,0	44,3	0,18	99,7	0,55
12	25,0	33,8	0,11	99,9	0,39
12	55,0	43,2	0,29	99,5	0,48
12	85,0	66,5	0,93	97,7	0,21
12	115,0	73,4	1,75	94,9	0,13
13	25,0	44,6	0,32	99,4	0,45
13	55,0	67,1	1,33	96,4	0,28
13	85,0	76,4	5,01	82,9	0,13
13	115,0	73,4	6,06	73,6	0,11
11	30,8	30,6	0,03	99,9	0,35
11	45,0	33,6	0,04	99,9	0,37
11	74,7	40,4	0,11	99,8	0,47
12	31,3	35,4	0,14	99,9	0,41
12	38,1	40,0	0,19	99,7	0,44
12	80,3	58,1	0,30	99,3	0,49
13	34,0	48,3	0,38	99,3	0,47
13	40,8	57,9	0,56	98,7	0,43
13	77,9	75,1	5,75	81,3	0,18
12	69,9	66,2	1,73	98,6	0,39

Ainsi sur la figure 4.5 sont représentées les courbes d'iso-réponses de la fraction massique en sclaréol dans le raffinat en fonction de la pression et du rapport S/F. Les points représentent les différents essais réalisés pour déterminer les différents coefficients du modèle. Le modèle obtenu pour déterminer la fraction massique en sclaréol dans le raffinat est le suivant :

$$Y = 56,6048 + 14,2084 * X_1 + 14,8240 * X_2 - 0,7573 * X_1^2 - 6,8158 * X_2^2 + 3,9252 * X_1 * X_2 \quad (4.2)$$

Le coefficient de détermination (R^2) pour ce modèle comparé aux résultats expérimentaux est de 0,936.

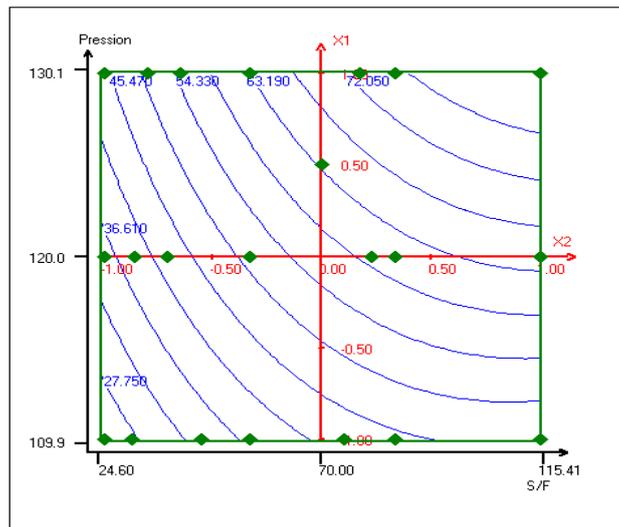


Figure 4-5 : Courbes d'iso-réponses de la fraction massique en sclaréol dans le raffinat en fonction de la pression et du rapport S/F.

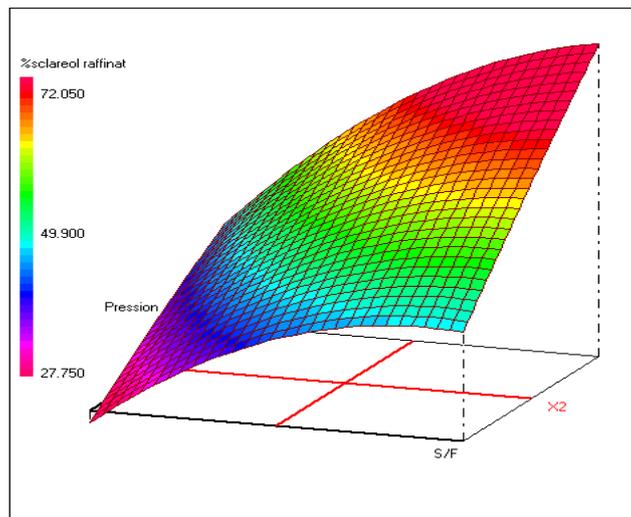


Figure 4-6 : Surface de réponses de la fraction massique en sclaréol dans le raffinat en fonction de la pression et du rapport S/F

Ces deux représentations (Figures 4.5 et 4.6) montrent qu'une augmentation de la pression et du rapport S/F dans le domaine étudié implique une augmentation de la fraction massique en sclaréol dans le raffinat.

La figure 4.7 présente la modélisation de la fraction massique en sclaréol dans l'extrait en trois (a) et deux (b) dimensions en fonction de la pression et du rapport S/F.

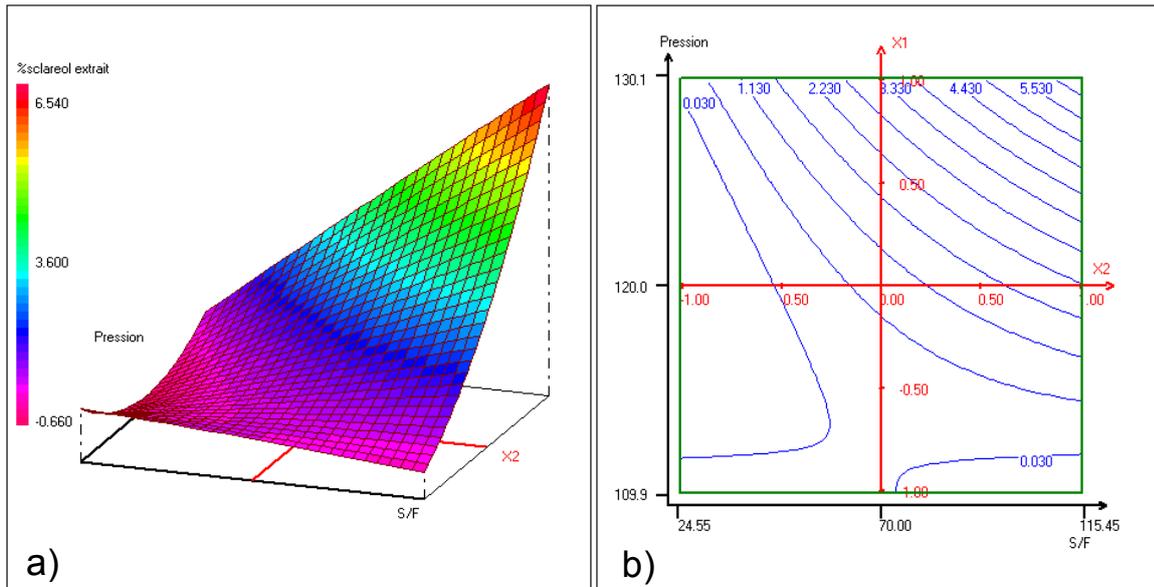


Figure 4-7 : Surface de réponses (3D) (a) et iso-réponses (2D) (b) de la fraction massique en sclaréol dans l'extrait en fonction de la pression et du rapport S/F

L'équation du modèle obtenue pour déterminer la fraction massique en sclaréol dans l'extrait est la suivante :

$$Y = 0,8095 + 1,6519 * X_1 + 1,4235 * X_2 + 0,8939 * X_1^2 - 0,0403 * X_2^2 + 1,7169 * X_1 * X_2 \quad (4.3)$$

Le coefficient de détermination (R^2) pour ce modèle comparé aux résultats expérimentaux est de 0,891.

Ces courbes montrent une augmentation de la fraction massique en sclaréol dans l'extrait lorsqu'il y a une augmentation de la pression et du rapport S/F. Ce phénomène s'explique facilement par l'augmentation de la solubilité du sclaréol dans le CO_2 supercritique lorsque la pression et le rapport S/F augmentent.

Cependant, une augmentation de la pression et du rapport S/F engendre une amélioration de la composition en sclaréol à la fois dans le raffinat et dans l'extrait ; en conséquence, le rendement en sclaréol dans le raffinat diminue également, ce qui est confirmé par la figure 4.8.

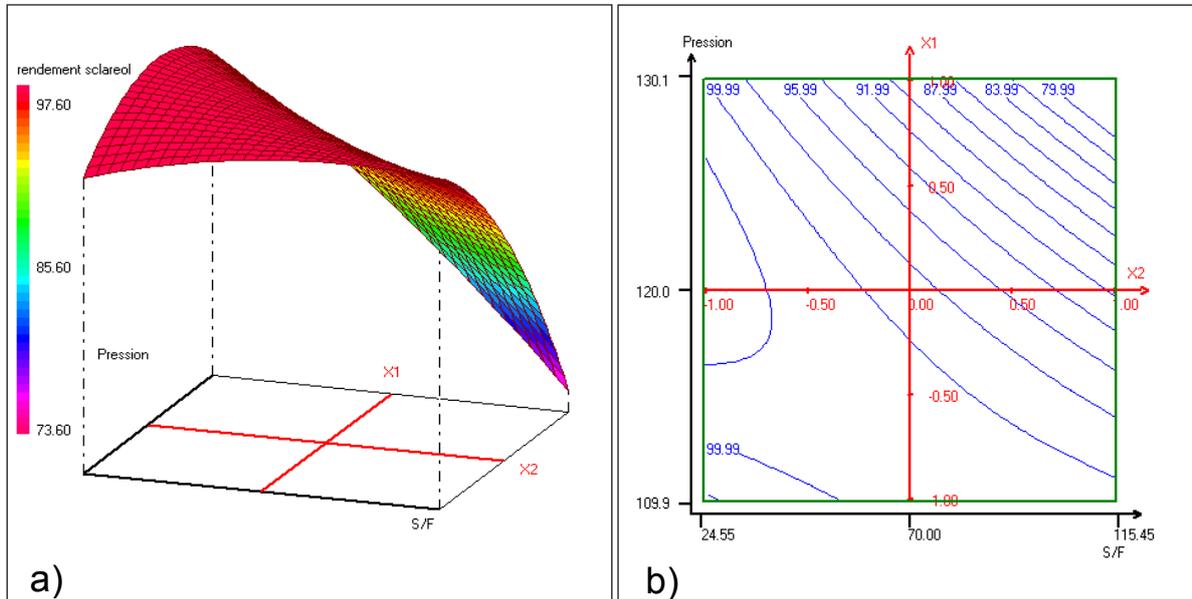


Figure 4-8 : Surface de réponses (3D) (a) et iso-réponses (2D) (b) du rendement en sclaréol dans le raffinat en fonction de la pression et du rapport S/F

Le modèle obtenu pour déterminer le rendement en sclaréol dans le raffinat est le suivant :

$$Y = 98,788 - 5,936 * X_1 - 5,616 * X_2 - 4,059 * X_1^2 - 1,499 * X_2^2 - 7,020 * X_1 * X_2 \quad (4.4)$$

Le coefficient de détermination (R^2) pour ce modèle comparé aux résultats expérimentaux est de 0,90.

Enfin une des réponses qui détermine la sélectivité de la séparation, est le pourcentage de l'impureté I11 dans le raffinat. L'objectif étant de séparer le composé I11 du sclaréol, un faible pourcentage dans le raffinat est attendu. La figure 4.9 présente la modélisation des résultats expérimentaux.

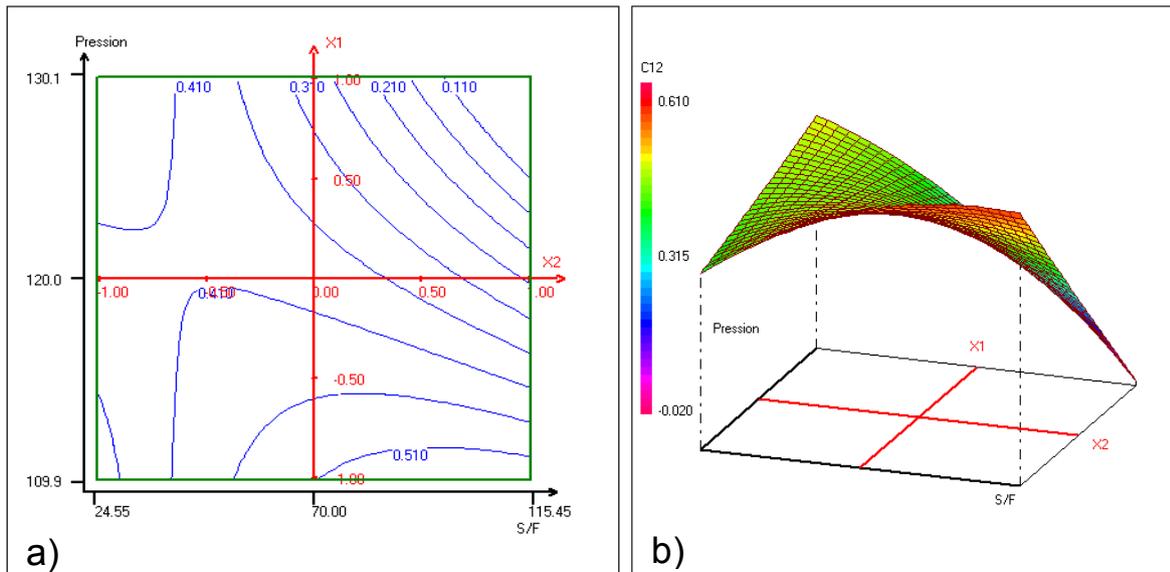


Figure 4-9 : Surface de réponses (3D) (a) et iso-réponses (2D) (b) du pourcentage d'I11 dans le raffinat en fonction de la pression et du rapport S/F

Le modèle obtenu pour déterminer le rendement en sclaréol dans le raffinat est le suivant :

$$Y = 0,3906 - 0,1128 * X_1 - 0,0702 * X_2 + 0,0042 * X_1^2 - 0,0674 * X_2^2 - 0,1722 * X_1 * X_2 \quad (4.5)$$

Le coefficient de détermination (R^2) pour ce modèle comparé aux résultats expérimentaux est de 0,74.

Ces résultats et le chromatogramme de la figure 4.10 montrent qu'à faible pression (11 MPa), une augmentation du rapport S/F implique une augmentation du pourcentage d'I11 dans le raffinat, ceci montre une faible solubilité d'I11 dans le CO₂ supercritique. A l'inverse, le profil chromatographique de la figure 4.11 montre qu'à des pressions plus élevées (12-13 MPa), une augmentation du rapport S/F implique une diminution du pourcentage d'I11 dans le raffinat.

Cependant à faible rapport S/F, lorsque la pression augmente, le pourcentage d'I11 dans le raffinat augmente, signifiant la diminution de la sélectivité du procédé.

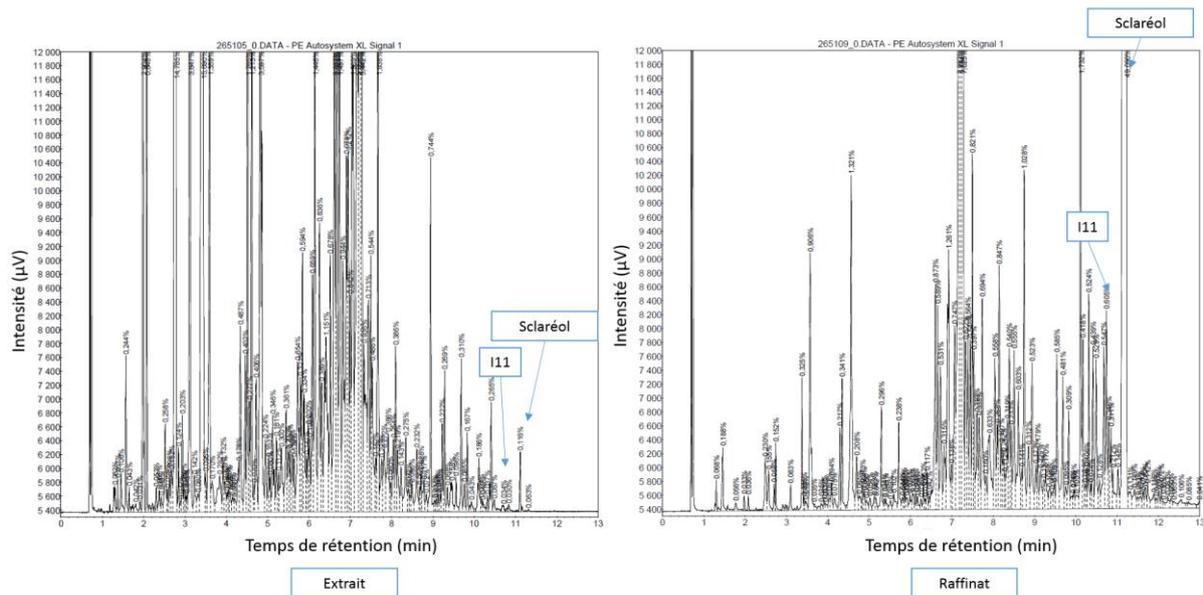


Figure 4-10 : Profil chromatographique de l'extrait et du raffinat obtenu pour un rapport S/F de 115, une pression de 11 MPa et un gradient température de 323-238 K.

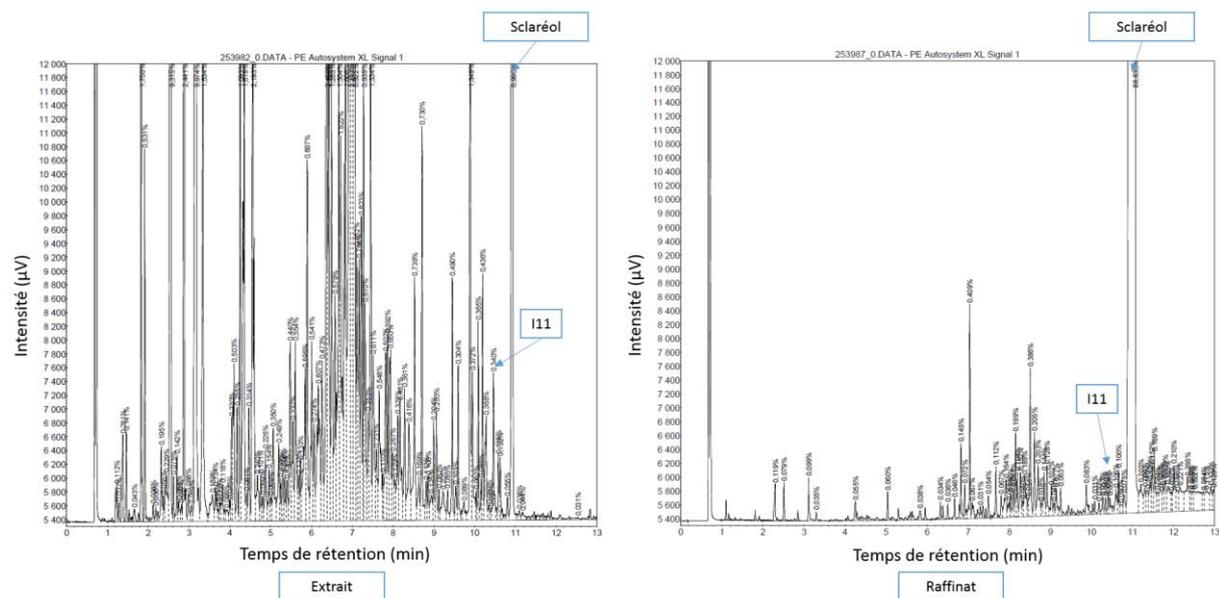


Figure 4-11 : Profil chromatographique de l'extrait et du raffinat obtenu pour un rapport S/F de 115, une pression de 13 MPa et un gradient température de 323-238 K.

L'évolution de ces réponses avec les facteurs étudiés montre qu'il est nécessaire de trouver un compromis entre une fraction massique en sclaréol dans le raffinat élevée, un rendement

en sclaréol dans le raffinat élevé et un pourcentage d'I11 dans le raffinat faible. Pour cela, le logiciel Nemrodw dispose d'un outil de recherche de point optimum.

4.3.4. Recherche d'optimum

Dans cette section, l'objectif est de déterminer le point optimum de fonctionnement du procédé, c'est-à-dire de déterminer la pression et le rapport S/F pour lesquels on a un compromis entre le raffinat le plus riche en sclaréol avec le minimum de composé I11, le tout avec un rendement en sclaréol dans le raffinat le plus élevé.

Pour cela, l'outil de recherche d'optimum de Nemrodw demande des indications sur les caractéristiques du point optimum souhaité.

En accord avec la société Bontoux, les objectifs fixés ont été :

- Une fraction massique en sclaréol de 80% avec un minimum de 70%.
- Un rendement en sclaréol de 100 avec un minimum de 80
- Un pourcentage d'aire d'I11 dans le raffinat de 0,010% avec un maximum de 0,150

La fraction massique de 80% en sclaréol n'a jamais été atteinte lors des essais, mais cet objectif est fixé pour forcer le logiciel à trouver la fraction massique en sclaréol la plus élevée possible. De même pour le pourcentage d'I11 dans le raffinat, pour lequel l'objectif est fixé très bas.

Le logiciel Nemrodw détermine un coefficient de désirabilité pour chaque point du domaine d'étude, ce coefficient est de 0 lorsqu'aucune des conditions n'est remplie et augmente jusqu'à 1 dans le cas où toutes les conditions sont remplies. Ainsi les deux graphiques de la figure 4.12 sont obtenus, ce qui permet d'identifier les conditions opératoires favorables pour atteindre les objectifs fixés.

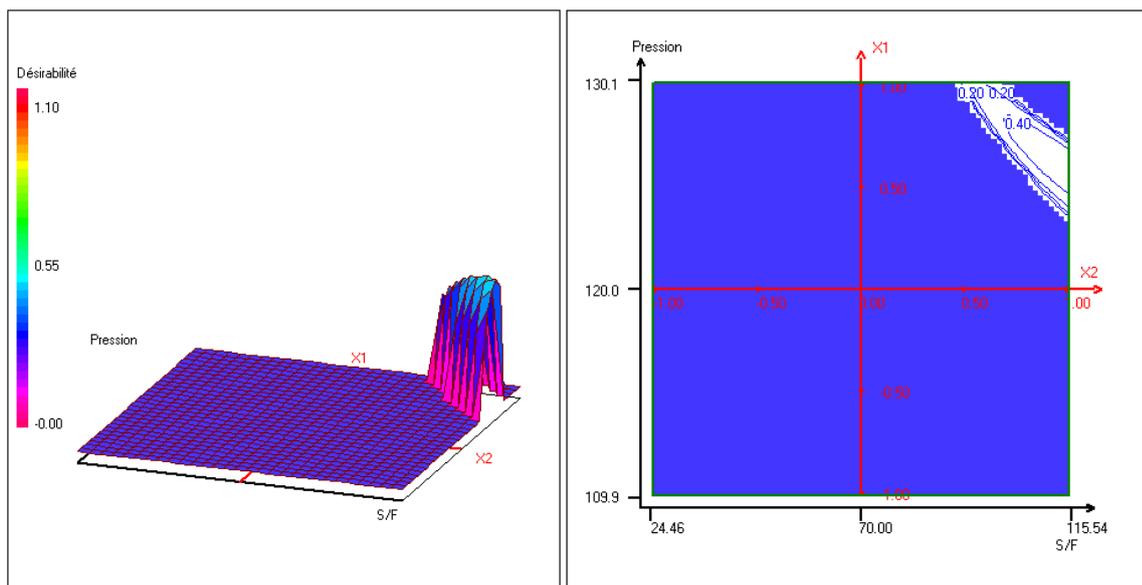


Figure 4-12 : Surface de réponses (3D) (a) et d'iso-réponses (2D) (b) du coefficient de désirabilité

Le point optimum de fonctionnement selon les critères fixés est par conséquent le point qui possède le coefficient de désirabilité le plus élevé.

Ce point optimum est obtenu à une pression de 12,6 MPa et un rapport S/F de 114,5. Pour ces conditions opératoires, les réponses prédites par le modèle sont une fraction massique en sclaréol dans le raffinat X_R de 75,3%, une fraction massique en sclaréol dans l'extrait X_E de 4,6%, un rendement en sclaréol τ dans le raffinat de 82,4% et un pourcentage d'aire de I11 de 0,084%. Pour vérifier le modèle, des essais dans les conditions optimales ont été réalisés et les résultats obtenus sont répertoriés et comparés dans le tableau 4.7

Tableau 4.7 : Comparaison des résultats expérimentaux avec les prédictions du modèle au point optimum.

	Valeur du modèle	Valeur expérimentale essai 1	Valeur expérimentale essai 2	Ecart (%)
X_R (%)	75,3	74,1	74,4	1,4
X_E (%)	4,6	4,2	4,2	8,7
τ sclaréol dans le raffinat (%)	82,4	87,3	87,2	5,9
% de I11 (%)	0,084	0,138	0,126	57,1

Les résultats expérimentaux correspondent aux prévisions du modèle et sont en adéquation avec les objectifs fixés. L'erreur correspond à la moyenne des valeurs expérimentales comparée à la valeur théorique du modèle. L'erreur est inférieure à 10% sauf pour le pourcentage de I11. L'imprécision est probablement due au fait qu'il s'agit d'une valeur très faible.

4.3.5. Conclusions

Des essais préliminaires avaient mis en évidence la rétro-solubilité du sclaréol dans le CO₂. L'exploitation du phénomène de rétro-solubilité entre 323 et 338 K avec l'application d'un gradient de température le long de la colonne a permis d'augmenter la sélectivité du procédé en limitant la solubilisation du sclaréol dans le CO₂ supercritique en tête de colonne. Un plan d'expériences a permis d'apprécier l'évolution de différentes réponses en fonction de deux paramètres prépondérants sur le procédé : la pression et le rapport débit massique de CO₂ sur débit massique de charge (S/F) par le biais des surfaces de réponses. Les réponses ciblées étaient les compositions de sclaréol dans le raffinat et dans l'extrait, le rendement en sclaréol dans le raffinat et la quantité d'une impureté que l'on souhaite séparer du sclaréol dans le raffinat. L'évolution des surfaces de réponses montre qu'une augmentation de la pression et du rapport S/F augmente à la fois la fraction massique en sclaréol dans le raffinat

et dans l'extrait, diminuant de fait le rendement du sclaréol dans le raffinat. De même l'impureté I11 est moins bien séparée du sclaréol pour des pressions et des rapports S/F élevés. Les meilleures conditions opératoires correspondent donc à un compromis qui a été calculé pour une pression de 12,6 MPa et un rapport S/F de 114,5. Ces résultats ont été publiés dans l'article *Dufour, C., 2017. Purification of sclareol by supercritical CO2 fractionation process, The journal of Supercritical Fluids 122, 35-42*

4.4. Comparaison entre la distillation moléculaire et le fractionnement supercritique.

La distillation moléculaire et le fractionnement supercritique sont deux techniques séparatives fonctionnant en continu. La distillation moléculaire utilise la différence de volatilité des différents composés pour séparer les composés alors que le fractionnement supercritique joue sur la différence de solubilité des différents composés dans le CO₂ supercritique.

La société Bontoux utilise actuellement la distillation moléculaire pour purifier le sclaréol. Cette technique permet d'obtenir une pureté comprise entre 80 et 85% massique mais avec des rendements d'environ 60%. Par conséquent il a été proposé de comparer la distillation moléculaire au procédé de fractionnement supercritique pour cette application. Pour cela des essais comparatifs ont été conduits entre les deux procédés sur la même alimentation.

4.4.1. Matériels et méthodes

L'alimentation utilisée dans cette section est la même que celle utilisée pour le fractionnement supercritique et est décrite dans le chapitre 3 (§ 3.1.1), c'est-à-dire la fraction légère d'une concrète de sauge sclarée après un passage en distillation moléculaire, contenant 24% massique de sclaréol.

4.4.1.1. La distillation moléculaire

Le dispositif expérimental utilisé est une unité de distillation moléculaire de laboratoire d'une surface d'échange de 0,04 m² et équipée d'une double enveloppe thermostatée. Une ampoule thermostatée surmonte le dispositif pour une alimentation par gravité. Une pompe à vide de

marque Leybold modèle D4B assure le vide du système. La pompe à vide est précédée d'un piège froid qui permet de condenser les vapeurs non condensées par le réfrigérant central. Le condensat récolté le long du réfrigérant central est appelé distillat ou cœur. La fraction non volatile récoltée en bas des parois chauffantes est appelée culot. Un schéma d'un module de la distillation moléculaire est présenté dans le chapitre 1 (Figure 1.13).

La purification par distillation moléculaire a été réalisée en deux étapes. Une première séparation est effectuée à une température de 363 K et une pression de 19 Pa sur une masse initiale d'alimentation de 369,5 g. Cet essai a permis d'obtenir un cœur contenant 0,32% de sclaréol, un piège contenant 0,07% de sclaréol et un culot contenant 43,2% de sclaréol pour un rendement en sclaréol dans le culot de 99,8%. Le culot obtenu a subi un deuxième passage dans la distillation moléculaire à une température de 373 K et une pression de 19 Pa. Un cœur a été obtenu avec une fraction massique en sclaréol de 9,4%, un piège contenant 0,1% de sclaréol et un culot contenant 72,5% de sclaréol avec un rendement dans le culot de 82,6%. Le rendement global en sclaréol dans le culot après les deux étapes est de 82,5%.

4.4.1.2. Le fractionnement supercritique

Le dispositif expérimental utilisé est le même que le dispositif expérimental utilisé dans le chapitre 4 avec un reflux interne.

Parmi les essais réalisés par fractionnement supercritique, un essai avait permis d'obtenir un raffinat contenant 76,4% de sclaréol avec un rendement en sclaréol dans le raffinat de 82,8%. Ce résultat a été obtenu à une pression de 13 MPa et un gradient de température dans la colonne de 323 – 338 K.

4.4.2. Résultats et discussions

L'objectif a été d'obtenir une fraction enrichie en sclaréol avec une fraction massique en sclaréol comparable entre les deux procédés.

D'un point de vue quantitatif, ces deux essais montrent que les deux techniques permettent d'obtenir les mêmes performances, c'est-à-dire une fraction massique en sclaréol comparable

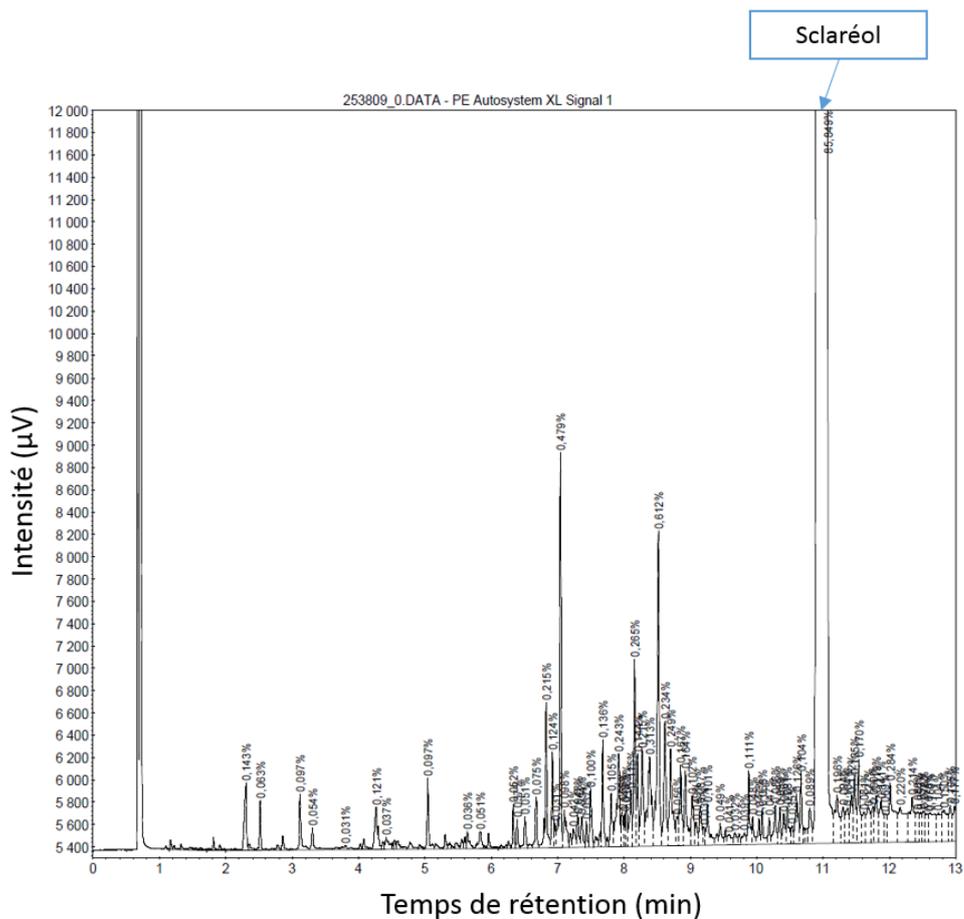


Figure 4-14 : Profil chromatographique du raffinat obtenu par fractionnement supercritique

Ces essais ont permis de montrer qu'en partant d'une même alimentation, ces deux techniques permettent d'obtenir des résultats quantitatifs équivalents par rapport au sclaréol mais des résultats qualitatifs très différents par rapport aux autres composés. Il apparaît que le procédé de fractionnement supercritique est plus sélectif que la distillation moléculaire, pour la purification du sclaréol. D'autant plus que le fractionnement supercritique a permis d'obtenir ces performances en une seule étape. Cependant, mettre en opposition ces deux techniques n'est peut-être pas pertinent car elles font appel à deux phénomènes physiques différents. C'est pourquoi il a été proposé de coupler les deux techniques dans le but qu'une technique permette de palier les lacunes de l'autre.

4.5. Couplage du fractionnement supercritique avec la distillation moléculaire.

Ces deux techniques séparatives font appel à des phénomènes physiques différents, c'est pourquoi il est probable qu'un couplage de ces deux techniques permette d'utiliser les avantages de chacun des procédés. Le couplage proposé est le suivant : dans un premier temps, le procédé de fractionnement supercritique est utilisé pour éliminer la majorité des produits de dégradations du sclaréol difficilement éliminées par la distillation moléculaire, et dans un second temps, utiliser le raffinat du fractionnement supercritique en tant qu'alimentation pour la distillation moléculaire dans le but d'affiner la purification en éliminant les composés volatils et non volatils restants.

La fraction de tête subit une première séparation dans l'appareil de fractionnement supercritique dans les conditions optimales déterminées dans le chapitre précédent (§ 4.2.4), soit une pression de 12,6 MPa, un gradient de température de 323 – 338 K et un rapport S/F de 114,5. Le raffinat ainsi obtenu a une teneur en sclaréol d'environ 74% massique (Figure 4.15) et les impuretés proches du pic du sclaréol ont été éliminées.

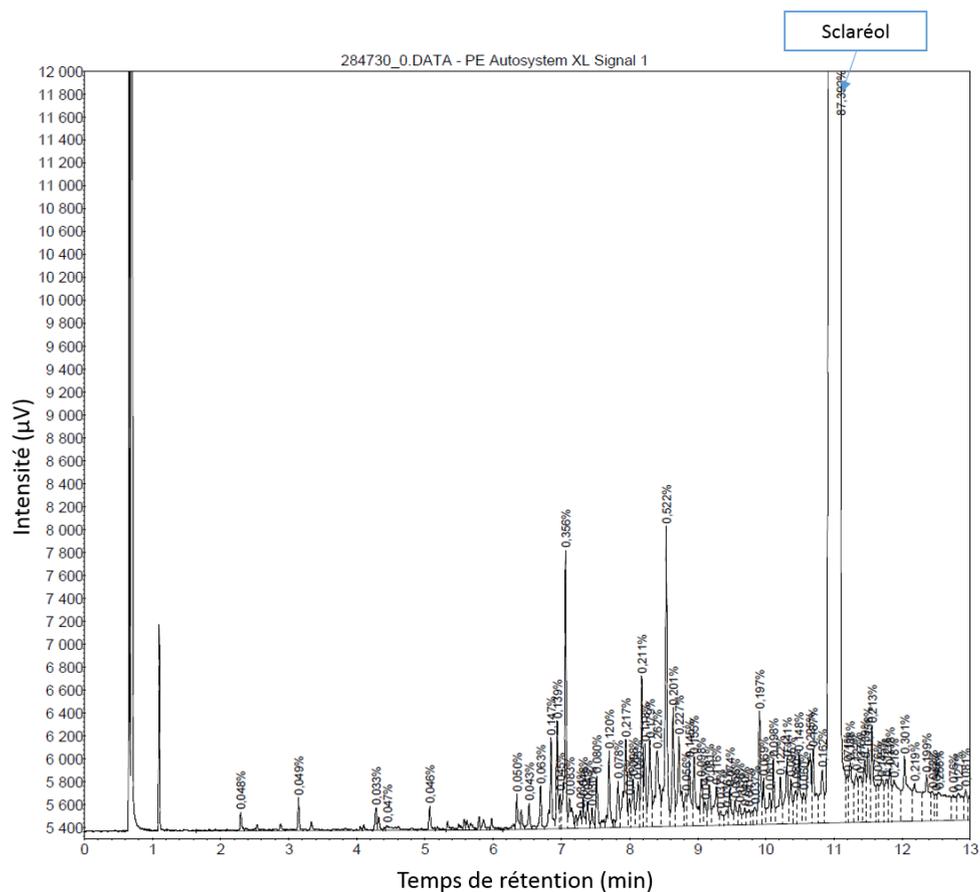


Figure 4-17 : Profil chromatographique du culot obtenu par distillation moléculaire à une température de 423 K et une pression de 19 Pa

Ce couplage de ces deux procédés permet donc d'obtenir un cœur contenant 79,9% massique de sclaréol avec un rendement global de 79%. Ceci correspond aux spécifications requises par la société Bontoux.

4.6. Conclusions

Dans un premier temps, la mise en place du reflux interne a permis d'augmenter de manière significative la sélectivité du procédé de fractionnement supercritique et par conséquent augmenter le rendement de purification du sclaréol. La mise en place du plan d'expériences a permis d'identifier les conditions opératoire les plus favorables pour remplir les objectifs de

pureté du sclaréol fixé par la société Bontoux et ainsi d'envisager l'ajout d'une unité de fractionnement supercritique dans le processus global de purification du sclaréol comme le montre la figure 4.18.

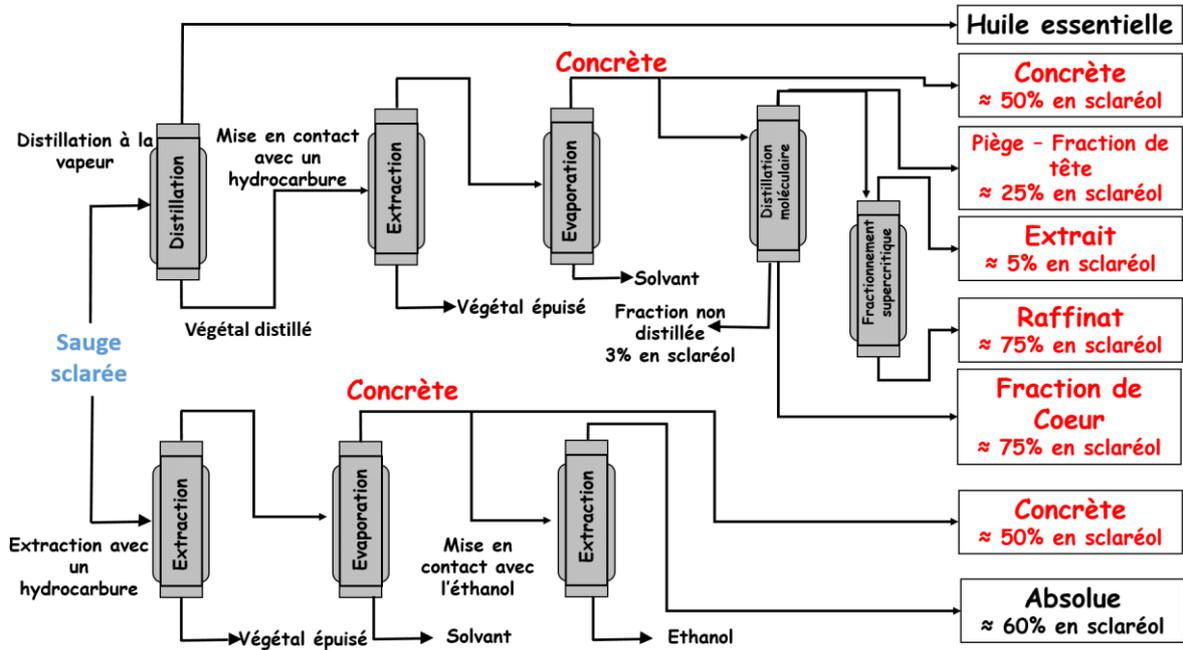


Figure 4-18 : Schéma du processus de purification du sclaréol avec ajout du fractionnement supercritique

Enfin, la distillation moléculaire et le fractionnement supercritique sont difficilement comparables du fait qu'ils n'utilisent pas les mêmes principes pour séparer les composés, cependant un couplage des deux techniques permet une complémentarité. Le fractionnement supercritique a permis d'éliminer les composés volatils ainsi que les produits de dégradations du sclaréol qui ne sont pas éliminés par la distillation moléculaire. Et dans un second temps la distillation moléculaire a permis d'éliminer les composés non volatils et ainsi dépasser la barrière des 77% massique de sclaréol dans le raffinat qui semblent être une limitation au procédé de fractionnement supercritique. Ce couplage ouvre une porte pour de futurs travaux.

Conclusion générale et perspectives

Ce travail de thèse s'est articulé sur quatre axes avec pour objectif la purification du sclaréol par fractionnement supercritique.

Dans un premier temps, la synthèse bibliographique a permis une analyse synthétique du procédé de fractionnement supercritique, avec ses forces, comme par exemple sa sélectivité, mais aussi ses faiblesses, comme par exemple la contrainte d'avoir une alimentation liquide. L'état de l'art a mis en évidence les capacités du procédé et permis d'identifier les paramètres opératoires indispensables au bon fonctionnement du procédé. Les phénomènes physiques mis en jeu ont ainsi été mis en lumière et les leviers permettant d'optimiser le procédé, comme le reflux interne qui permet d'augmenter la sélectivité du procédé, ont été identifiés. Enfin, des travaux de purification du sclaréol déjà réalisés ont permis d'orienter cette étude dans la direction la plus favorable pour satisfaire les objectifs fixés.

Dans un second temps, la mise au point du procédé a été réalisée en prenant en compte les recommandations de la littérature, ce qui a engendré des modifications de l'appareillage existant pour un fonctionnement du procédé dans des conditions les plus favorables possibles. Puis lors, d'une étude préliminaire, la caractérisation des différentes alimentations proposées par la société Bontoux a été mise en œuvre et les alimentations qui seraient les meilleures candidates pour le fractionnement supercritique (différence de masse volumique adaptée, faible viscosité) ont ainsi été identifiées. Par les mesures d'équilibres de phases, les conditions de pression et de température favorables au fractionnement par CO₂ supercritique, c'est-à-dire pour lesquelles il existe un équilibre liquide-supercritique, ont été déterminées. Enfin les essais d'extraction sur solide ont mis en évidence l'existence d'une zone de rétro-solubilité qui a permis d'envisager la mise en place d'un reflux interne pour augmenter la sélectivité du procédé.

Le troisième chapitre a montré l'efficacité du fractionnement par CO₂ supercritique pour la purification du sclaréol, et a permis d'identifier les paramètres ayant une influence significative sur la purification du sclaréol (pression, température, rapport S/F) et ces essais ont aussi confirmé la zone de rétro-solubilité préalablement montrée avec l'extraction sur solide. Dans un second temps, certains résultats de fractionnement supercritique ont pu être modélisés pour apprécier l'évolution de différents composés majoritaires en fonction du rapport d'extraction.

Enfin, le quatrième chapitre a montré l'efficacité de l'application d'un reflux interne sur la sélectivité du procédé pour la purification du sclaréol. Les meilleures conditions opératoires ont été définies grâce à une recherche d'optimum opératoire au travers d'un plan expériences. Pour finir, la comparaison puis un couplage du fractionnement par CO₂ supercritique avec la distillation moléculaire ont été proposés pour exploiter les forces et les faiblesses des deux procédés. Ce couplage a permis d'atteindre une fraction massique en sclaréol de presque 80% pour un rendement de 79% et ces performances correspondent aux attentes de la société Bontoux.

Ce couplage du fractionnement par CO₂ supercritique et de la distillation moléculaire semble ouvrir une voie pour augmenter davantage la qualité de la séparation.

En effet, ces deux techniques semblent être complémentaires du fait qu'elles font intervenir des phénomènes physiques différents. Par conséquent, les perspectives qu'ouvre ce travail sont de poursuivre l'étude de couplage de ces deux techniques pour identifier les conditions permettant un couplage optimum. D'autre part, ces résultats ont montré l'efficacité du fractionnement supercritique dans la purification de composés d'intérêt contenus dans les extraits végétaux, ce qui encourage la poursuite d'études sur la purification d'autres composés d'intérêt par fractionnement supercritique.

Pour finir, le fractionnement supercritique ayant ouvert de nouvelles perspectives dans la production de matières premières aromatiques, l'étude du changement d'échelle sera indispensable pour la mise en place d'une installation à échelle industrielle.

Référence Bibliographique

- Aguda, R.M., 2007. Modeling the Solubility of Sclareol in Organic Solvents using Solubility Parameters. Faculty of North Carolina State University.
- Al-Darmaki, N., Lu, T., Al-Duri, B., Harris, J.B., Favre, T.L.F., Bhaggan, K., Santos, R.C.D., 2012. Isothermal and temperature gradient supercritical fluid extraction and fractionation of squalene from palm fatty acid distillate using compressed carbon dioxide. *J. Supercrit. Fluids* 61, 108–114. doi:10.1016/j.supflu.2011.10.011
- Andrews, T., 1870. On the Continuity of the Gaseous and Liquid States of Matter. *Philosophical Transactions* 159, 278–281.
- Bejarano, A., Simões, P.C., del Valle, J.M., 2016. Fractionation technologies for liquid mixtures using dense carbon dioxide. *J. Supercrit. Fluids* 107, 321–348. doi:10.1016/j.supflu.2015.09.021
- Bernad, L., Keller, A., Barth, D., Perrut, M., 1993. Separation of ethanol from aqueous solutions by supercritical carbon dioxide — Comparison between simulations and experiments. *J. Supercrit. Fluids* 6, 9–14. doi:10.1016/0896-8446(93)90004-H
- Bonthuys, G.J.K., Schwarz, C.E., Burger, A.J., Knoetze, J.H., 2011. Separation of alkanes and alcohols with supercritical fluids. Part I: Phase equilibria and viability study. *J. Supercrit. Fluids* 57, 101–111. doi:10.1016/j.supflu.2011.02.012
- Bontoux, 2009a. Purification du sclaréol : étape 1 (ref 09R748).
- Bontoux, 2009b. Etude de faisabilité du fractionnement de concrètes de sauge par CO₂ supercritique avec et sans co-solvant (ref : 09R758).
- Bouledjoudja, A., Masmoudi, Y., Van Speybroeck, M., Schueller, L., Badens, E., 2016. Impregnation of Fenofibrate on mesoporous silica using supercritical carbon dioxide. *Int. J. Pharm.* 499, 1–9. doi:10.1016/j.ijpharm.2015.12.049
- Brunner, G., 2009. Counter-current separations. *J. Supercrit. Fluids* 47, 574–582. doi:10.1016/j.supflu.2008.09.022
- Brunner, G., 1998. Industrial process development: Countercurrent multistage gas extraction (SFE) processes. *J. Supercrit. Fluids* 13, 283–301. doi:10.1016/S0896-8446(98)00063-1
- Brunner, G., 1994. Gas Extraction: An Introduction to Fundamentals of Supercritical Fluids and the Application to Separation Processes,. Springer, New York.
- Brunner, G., Machado, N.T., 2012. Process design methodology for fractionation of fatty acids from palm fatty acid distillates in countercurrent packed columns with supercritical CO₂. *J. Supercrit. Fluids* 66, 96–110. doi:10.1016/j.supflu.2012.02.012
- Brunner, G., Malchow, T., Stürken, K., Gottschau, T., 1991. Separation of tocopherols from deodorizer condensates by countercurrent extraction with carbon dioxide. *J. Supercrit. Fluids* 4, 72–80. doi:10.1016/0896-8446(91)90034-4
- Budich, M., Brunner, G., 2003. Supercritical fluid extraction of ethanol from aqueous solutions. *J. Supercrit. Fluids* 25, 45–55. doi:10.1016/S0896-8446(02)00091-8
- Budich, M., Heilig, S., Wesse, T., Leibkühler, V., Brunner, G., 1999. Countercurrent deterpenation of citrus oils with supercritical CO₂. *J. Supercrit. Fluids* 14, 105–114. doi:10.1016/S0896-8446(98)00112-0
- Cagniard De La Tour, 1823. Sur les effets qu'on obtient par application simultanée de la chaleur et de la compression à certains liquides. *Ann. Chim. Phys.* 23, 411–415.
- Calvignac, B., 2009. Mise au point de méthodes de caractérisation de binaires en milieu CO₂ supercritique et modélisation des propriétés physiques et thermodynamiques mesurées. ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE PARIS.
- Catchpole, O.J., Grey, J.B., Noermark, K.A., 2000. Fractionation of fish oils using supercritical CO₂ and CO₂+ethanol mixtures. *J. Supercrit. Fluids* 19, 25–37. doi:10.1016/S0896-8446(00)00075-9
- Cervo, E.G., Kulkarni, S.U., Thies, M.C., 2012. Isolating polycyclic aromatic hydrocarbon

- (PAH) oligomers via continuous, two-column supercritical extraction. *J. Supercrit. Fluids* 66, 120–128. doi:10.1016/j.supflu.2011.05.015
- Chang, L.-H., Shen, C.-T., Hsieh, S.-J., Hsu, S.-L., Chang, H.-C., Chang, C.-M.J., 2008. Recovery and enhancement of unsaturated fatty acids in soft-shelled turtle fish oil using supercritical carbon dioxide and associated catalase release activity. *Sep. Purif. Technol.* 64, 213–220. doi:10.1016/j.seppur.2008.10.014
- Chen, C.-R., Wang, C.-H., Wang, L.-Y., Hong, Z.-H., Chen, S.-H., Ho, W.-J., Chang, C.-M.J., 2008. Supercritical carbon dioxide extraction and deacidification of rice bran oil. *J. Supercrit. Fluids* 45, 322–331. doi:10.1016/j.supflu.2008.01.006
- Clifford, T., 1999. Binary mixtures (Chapter 2) in: *Fundamentals of Supercritical Fluids*. Oxford University Press Inc, New York.
- Crampon, C., Charbit, G., Neau, E., 1999. High-pressure apparatus for phase equilibria studies: solubility of fatty acid esters in supercritical CO₂. *J. Supercrit. Fluids* 16, 11–20. doi:10.1016/S0896-8446(99)00021-2
- Crampon, C., Mouahid, A., Toudji, S.-A.A., Lépine, O., Badens, E., 2013. Influence of pretreatment on supercritical CO₂ extraction from *Nannochloropsis oculata*. *J. Supercrit. Fluids* 79, 337–344. doi:10.1016/j.supflu.2012.12.022
- Crause, J.C., Nieuwoudt, I., 2000. Fractionation of Paraffin Wax Mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.* 39, 4871–4876. doi:10.1021/ie000249p
- Da Porto, C., Decorti, D., 2010. Countercurrent supercritical fluid extraction of grape-spirit. *J. Supercrit. Fluids* 55, 128–131. doi:10.1016/j.supflu.2010.08.016
- Danielski, L., Brunner, G., Schwänke, C., Zetzel, C., Hense, H., Donoso, J.P.M., 2008. Deterpenation of mandarin (*Citrus reticulata*) peel oils by means of countercurrent multistage extraction and adsorption/desorption with supercritical CO₂. *J. Supercrit. Fluids* 44, 315–324. doi:10.1016/j.supflu.2007.09.007
- Djerafi, R., Masmoudi, Y., Crampon, C., Meniai, A., Badens, E., 2015. Supercritical anti-solvent precipitation of ethyl cellulose. *J. Supercrit. Fluids* 105, 92–98. doi:10.1016/j.supflu.2015.02.033
- Dunford, N.T., Teel, J.A., King, J.W., 2003. A continuous countercurrent supercritical fluid deacidification process for phytosterol ester fortification in rice bran oil. *Food Res. Int.* 36, 175–181. doi:10.1016/S0963-9969(02)00134-5
- Edwards, W.F., Thies, M.C., 2006. Fractionation of pitches by molecular weight using continuous and semibatch dense-gas extraction. *Carbon* 44, 243–252. doi:10.1016/j.carbon.2005.07.042
- Eller, F.J., Taylor, S.L., Compton, D.L., Laszlo, J.A., Palmquist, D.E., 2008. Counter-current liquid carbon dioxide purification of a model reaction mixture. *J. Supercrit. Fluids* 43, 510–514. doi:10.1016/j.supflu.2007.07.011
- Eller, F.J., Taylor, S.L., Palmquist, D.E., 2007. Enhanced Selective Extraction of Hexane from Hexane/Soybean Oil Mixture Using Binary Gas Mixtures of Carbon Dioxide. *J. Agric. Food Chem.* 55, 2779–2783. doi:10.1021/jf0630264
- Encyclopédie des gaz, n.d. Encyclopédie des gaz, <http://encyclopedia.airliquide.com/>.
- Esguerra, D.F., Hoffman, W.P., Thies, M.C., 2013. Fractionation of an oligomeric pyrene pitch via supercritical extraction. *J. Supercrit. Fluids* 79, 170–176. doi:10.1016/j.supflu.2012.11.015
- Fang, T., Goto, M., Sasaki, M., Hirose, T., 2004. Combination of Supercritical CO₂ and Vacuum Distillation for the Fractionation of Bergamot Oil. *J. Agric. Food Chem.* 52, 5162–5167. doi:10.1021/jf049895f
- Fang, T., Goto, M., Wang, X., Ding, X., Geng, J., Sasaki, M., Hirose, T., 2007. Separation of natural tocopherols from soybean oil byproduct with supercritical carbon dioxide. *J. Supercrit. Fluids* 40, 50–58. doi:10.1016/j.supflu.2006.04.008
- Fernandes, J., Ruivo, R., Mota, J.P.B., Simões, P., 2007. Non-isothermal dynamic model of a supercritical fluid extraction packed column. *J. Supercrit. Fluids* 41, 20–30. doi:10.1016/j.supflu.2006.09.006
- Fiori, L., Manfrini, M., Castello, D., 2014. Supercritical CO₂ fractionation of omega-3 lipids from fish by-products: Plant and process design, modeling, economic feasibility. *Food*

- Bioprod. Process. doi:10.1016/j.fbp.2014.01.001
- Fleck, U., Tiegs, C., Brunner, G., 1998. Fractionation of fatty acid ethyl esters by supercritical CO₂: high separation efficiency using an automated countercurrent column. *J. Supercrit. Fluids* 14, 67–74. doi:10.1016/S0896-8446(98)00100-4
- Fornari, T., Vázquez, L., Torres, C.F., Ibáñez, E., Señoráns, F.J., Reglero, G., 2008. Countercurrent supercritical fluid extraction of different lipid-type materials: Experimental and thermodynamic modeling. *J. Supercrit. Fluids* 45, 206–212. doi:10.1016/j.supflu.2008.03.001
- Foster, N.R., 1993. Polar and nonpolar cosolvent effects on the solubility of cholesterol in supercritical fluids. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2849.
- Gamse, T., Rogler, I., Marr, R., 1999. Supercritical CO₂ extraction for utilisation of excess wine of poor quality. *J. Supercrit. Fluids* 14, 123–128. doi:10.1016/S0896-8446(98)00114-4
- Gañán, N.A., Dambolena, J.S., Martini, R.E., Bottini, S.B., 2015. Supercritical carbon dioxide fractionation of peppermint oil with low menthol content – Experimental study and simulation analysis for the recovery of piperitenone. *J. Supercrit. Fluids* 98, 1–11. doi:10.1016/j.supflu.2014.12.018
- Gast, K., Jungfer, M., Saure, C., Brunner, G., 2005. Purification of tocochromanols from edible oil. *J. Supercrit. Fluids* 34, 17–25. doi:10.1016/j.supflu.2004.09.003
- Gironi, F., Maschietti, M., 2008. Continuous countercurrent deterpenation of lemon essential oil by means of supercritical carbon dioxide: Experimental data and process modelling. *Chem. Eng. Sci.* 63, 651–661. doi:10.1016/j.ces.2007.10.008
- Gironi, F., Maschietti, M., 2005. Supercritical carbon dioxide fractionation of lemon oil by means of a batch process with an external reflux. *J. Supercrit. Fluids* 35, 227–234. doi:10.1016/j.supflu.2005.01.007
- Goto, M., Sato, M., Kodama, A., Hirose, T., 1997. Application of supercritical fluid technology to citrus oil processing. *Phys. B Condens. Matter, Proceedings of the Workshop on Transition Metals and Compounds under Multiextreme Conditions* 239, 167–170. doi:10.1016/S0921-4526(97)00402-X
- Gros, H.P., Díaz, S., Brignole, E.A., 1998. Near-critical separation of aqueous azeotropic mixtures: process synthesis and optimization. *J. Supercrit. Fluids* 12, 69–84. doi:10.1016/S0896-8446(97)00044-2
- Henley, E., Seader, J., 1981. *Equilibrium-stage separation operations in chemical engineering*. Wiley.
- Hurtado-Benavides, A.M., Señoráns, F.J., Ibáñez, E., Reglero, G., 2004. Countercurrent packed column supercritical CO₂ extraction of olive oil. Mass transfer evaluation. *J. Supercrit. Fluids* 28, 29–35. doi:10.1016/S0896-8446(03)00004-4
- Ikawa, N., Nagase, Y., Tada, T., Furuta, S., Fukuzato, R., 1993. Separation process of ethanol from aqueous solutions using supercritical carbon dioxide. *Fluid Phase Equilibria* 83, 167–174. doi:10.1016/0378-3812(93)87019-W
- Kawashima, A., Watanabe, S., Iwakiri, R., Honda, K., 2009. Removal of dioxins and dioxin-like PCBs from fish oil by countercurrent supercritical CO₂ extraction and activated carbon treatment. *Chemosphere* 75, 788–794. doi:10.1016/j.chemosphere.2008.12.057
- King, J., List, G.R., 1996. *Supercritical Fluid Technology in Oil and Lipid Chemistry*. AOCS Press, Champaign, Illinois, USA.
- King, J.W., Sahle-Demessie, E., Temelli, F., Teel, J.A., 1997. Thermal gradient fractionation of glyceride mixtures under supercritical fluid conditions. *J. Supercrit. Fluids* 10, 127–137. doi:10.1016/S0896-8446(97)00007-7
- Kondo, M., Akgun, N., Goto, M., Kodama, A., Hirose, T., 2002. Semi-batch operation and countercurrent extraction by supercritical CO₂ for the fractionation of lemon oil. *J. Supercrit. Fluids* 23, 21–27. doi:10.1016/S0896-8446(01)00133-4
- Kondo, M., Goto, M., Kodama, A., Hirose, T., 2000. Fractional Extraction by Supercritical Carbon Dioxide for the Deterpenation of Bergamot Oil. *Ind. Eng. Chem. Res.* 39, 4745–4748. doi:10.1021/ie000224q

- Konynenbourg, P.H.V., Scott, R.L., 1980. Critical Lines and Phase Equilibria in Binary Van Der Waals Mixtures. *Philos. Trans. R. Soc. Lond. Ser. Math. Phys. Sci.* 298, 495–540. doi:10.1098/rsta.1980.0266
- Köse, O., Akman, U., Hortaçsu, Ö., 2000. Semi-batch deterpenation of origanum oil by dense carbon dioxide. *J. Supercrit. Fluids* 18, 49–63.
- Lalam, R., Chamali, S., Camy, S., Rouzineau, D., Kessas, R., Condoret, J.-S., 2015. Fractionation of aqueous isopropanol mixtures in a countercurrent packed column using supercritical CO₂. *J. Supercrit. Fluids* 101, 24–35. doi:10.1016/j.supflu.2015.02.032
- Lesoin, L., Crampon, C., Boutin, O., Badens, E., 2011. Preparation of liposomes using the supercritical anti-solvent (SAS) process and comparison with a conventional method. *J. Supercrit. Fluids* 57, 162–174. doi:10.1016/j.supflu.2011.01.006
- Lim, J.S., Lee, Y.-W., Kim, J.-D., Lee, Y.Y., Chun, H.-S., 1995. Mass-transfer and hydraulic characteristics in spray and packed extraction columns for supercritical carbon dioxide-ethanol-water system. *J. Supercrit. Fluids* 8, 127–137. doi:10.1016/0896-8446(95)90025-X
- Martín, A., Cocero, M.J., 2007. Mathematical modeling of the fractionation of liquids with supercritical CO₂ in a countercurrent packed column. *J. Supercrit. Fluids* 39, 304–314. doi:10.1016/j.supflu.2006.03.004
- Maschietti, M., Pedacchia, A., 2014. Supercritical carbon dioxide separation of fish oil ethyl esters by means of a continuous countercurrent process with an internal reflux. *J. Supercrit. Fluids* 86, 76–84. doi:10.1016/j.supflu.2013.12.003
- Matsuyama, K., Maeda, Y., Matsuda, T., Okuyama, T., Muto, H., 2015. Formation of poly(methyl methacrylate)-ZnO nanoparticle quantum dot composites by dispersion polymerization in supercritical CO₂. *J. Supercrit. Fluids* 103, 83–89. doi:10.1016/j.supflu.2015.04.025
- McHugh, M., Krukonis, V., 1994. Phase diagrams for supercritical fluid-solute mixtures in: *Supercritical fluid extraction - Principles and Practice*, 2nd Edition. ed. Butterworth-Heinemann.
- Nunes da Ponte, M., 2003. The thermodynamics of supercritical fluids. Presented at the Proceedings of the Supercritical Fluids & Materials Summer School, Biarritz, pp. 209–225.
- Perretti, G., Motori, A., Bravi, E., Favati, F., Montanari, L., Fantozzi, P., 2007. Supercritical carbon dioxide fractionation of fish oil fatty acid ethyl esters. *J. Supercrit. Fluids* 40, 349–353. doi:10.1016/j.supflu.2006.07.020
- Perretti, G., Troilo, A., Bravi, E., Marconi, O., Galgano, F., Fantozzi, P., 2013. Production of a lycopene-enriched fraction from tomato pomace using supercritical carbon dioxide. *J. Supercrit. Fluids* 82, 177–182. doi:10.1016/j.supflu.2013.07.011
- Persson, P., Barisic, Z., Cohen, A., Thörneby, L., Gorton, L., 2002. Countercurrent supercritical fluid extraction of phenolic compounds from aqueous matrices. *Anal. Chim. Acta* 460, 1–12. doi:10.1016/S0003-2670(02)00147-2
- Pfeifer, I., Murauer, A., Ganzera, M., 2016. Determination of coumarins in the roots of *Angelica dahurica* by supercritical fluid chromatography. *J. Pharm. Biomed. Anal.* 129, 246–251. doi:10.1016/j.jpba.2016.07.014
- Pieck, C.A., 2015. Development of tools for the implementation of an industrial-scale supercritical fractionation process. Aix-Marseille Université.
- Pieck, C.A., Crampon, C., Charton, F., Badens, E., 2016. A new model for the fractionation of fish oil FAEE. *J. Supercrit. Fluids*. doi:10.1016/j.supflu.2016.05.024
- Pieck, C.A., Crampon, C., Charton, F., Badens, E., 2015. Multi-scale experimental study and modeling of the supercritical fractionation process. *J. Supercrit. Fluids* 105, 158–169. doi:10.1016/j.supflu.2015.01.021
- Raventós, M., Duarte, S., Alarcón, R., 2002. Application and Possibilities of Supercritical CO₂ Extraction in Food Processing Industry: An Overview. *Food Sci. Technol. Int.* 8, 269–284. doi:10.1106/108201302029451
- Reverchon, E., 1997. Supercritical fluid extraction and fractionation of essential oils and

- related products. *J. Supercrit. Fluids* 10, 1–37. doi:10.1016/S0896-8446(97)00014-4
- Reverchon, E., De Marco, I., 2006. Supercritical fluid extraction and fractionation of natural matter. *J. Supercrit. Fluids* 38, 146–166. doi:10.1016/j.supflu.2006.03.020
- Rey, S., 1999. Fractionnement du poly(oxyde d'éthylène) et du polystyrène avec le mélange supercritique universel CO₂/éthanol. Approche du comportement microscopique et thermodynamique de ces systèmes. Bordeaux I.
- Rezayat, M., Ghaziaskar, H.S., 2011. Continuous extraction of glycerol acetates from their mixture using supercritical carbon dioxide. *J. Supercrit. Fluids* 55, 937–943. doi:10.1016/j.supflu.2010.10.027
- Richon, D., 1995. Equilibres multiphasiques dans les fluides supercritiques. *Fluides supercritiques et matériaux*, 17–59.
- Riha, V., Brunner, G., 2000. Separation of fish oil ethyl esters with supercritical carbon dioxide. *J. Supercrit. Fluids* 17, 55–64. doi:10.1016/S0896-8446(99)00038-8
- Rincon, J., Canizares, P., Garcia, M.T., 2007. Improvement of the waste-oil vacuum-distillation recycling by continuous extraction with dense propane. *Ind. Eng. Chem. Res.* 46, 266–272.
- Rincón, J., Martínez, F., Rodríguez, L., Ancillo, V., 2011. Recovery of triglycerides from used frying oil by extraction with liquid and supercritical ethane. *J. Supercrit. Fluids* 56, 72–79. doi:10.1016/j.supflu.2010.11.010
- Ruivo, R., Cebola, M.J., Simões, P.C., Nunes da Ponte, M., 2002. Fractionation of Edible Oil Model Mixtures by Supercritical Carbon Dioxide in a Packed Column. 2. A Mass-Transfer Study. *Ind. Eng. Chem. Res.* 41, 2305–2315. doi:10.1021/ie0106579
- Ruivo, R., Cebola, M.J., Simões, P.C., Nunes da Ponte, M., 2001. Fractionation of Edible Oil Model Mixtures by Supercritical Carbon Dioxide in a Packed Column. Part I: Experimental Results. *Ind. Eng. Chem. Res.* 40, 1706–1711. doi:10.1021/ie000747y
- Ruivo, R., Couto, R., Simões, P.C., 2008. Supercritical carbon dioxide fractionation of the model mixture squalene/oleic acid in a membrane contactor. *Sep. Purif. Technol.* 59, 231–237. doi:10.1016/j.seppur.2007.06.012
- Ruiz-Rodríguez, A., Fornari, T., Hernández, E.J., Señorans, F.J., Reglero, G., 2010. Thermodynamic modeling of dealcoholization of beverages using supercritical CO₂: Application to wine samples. *J. Supercrit. Fluids* 52, 183–188. doi:10.1016/j.supflu.2009.12.011
- Ruiz-Rodríguez, A., Fornari, T., Jaime, L., Vázquez, E., Amador, B., Nieto, J.A., Yuste, M., Mercader, M., Reglero, G., 2012. Supercritical CO₂ extraction applied toward the production of a functional beverage from wine. *J. Supercrit. Fluids* 61, 92–100. doi:10.1016/j.supflu.2011.09.002
- Sahle-Demessie, E., 1997. Fractionation of glycerides using supercritical carbon dioxide. *Ind. Eng. Chem. Res.* 36, 4906–4913.
- Sato, M., Kondo, M., Goto, M., Kodama, A., Hirose, T., 1998. Fractionation of citrus oil by supercritical countercurrent extractor with side-stream withdrawal. *J. Supercrit. Fluids* 13, 311–317. doi:10.1016/S0896-8446(98)00065-5
- Schmidt, E., 1982. *Properties of Water and Steam in SI-Units*. New-York: Springer-Verlag.
- Schwarz, C.E., Bonthuys, G.J.K., van Schalkwyk, R.F., Laubscher, D.L., Burger, A.J., Knoetze, J.H., 2011. Separation of alkanes and alcohols with supercritical fluids. Part II. Influence of process parameters and size of operating range. *J. Supercrit. Fluids* 58, 352–359. doi:10.1016/j.supflu.2011.07.005
- Schwarz, C.E., Nieuwoudt, I., Knoetze, J.H., 2010. Additional Pilot Plant Measurements with Incorporation of Reflux for the Fractionation of Wax Derivatives with Supercritical Propane. *Ind. Eng. Chem. Res.* 49, 4462–4467. doi:10.1021/ie900397t
- Schwarz, C.E., Nieuwoudt, I., Knoetze, J.H., 2007. Concentration of Wax Derivatives with Supercritical Fluids: 1. A Feasibility Study. *Ind. Eng. Chem. Res.* 46, 1780–1785. doi:10.1021/ie0603159
- Señoráns, F.J., Ruiz-Rodríguez, A., Cavero, S., Cifuentes, A., Ibañez, E., Reglero, G., 2001a. Isolation of Antioxidant Compounds from Orange Juice by Using Countercurrent Supercritical Fluid Extraction (CC-SFE). *J. Agric. Food Chem.* 49, 6039–6044.

- doi:10.1021/jf010762t
- Señoráns, F.J., Ruiz-Rodríguez, A., Ibañez, E., Tabera, J., Reglero, G., 2001b. Countercurrent Supercritical Fluid Extraction and Fractionation of Alcoholic Beverages. *J. Agric. Food Chem.* 49, 1895–1899. doi:10.1021/jf001261v
- Señoráns, F.J., Ruiz-Rodríguez, A., Ibañez, E., Tabera, J., Reglero, G., 2003. Isolation of brandy aroma by countercurrent supercritical fluid extraction. *J. Supercrit. Fluids* 26, 129–135. doi:10.1016/S0896-8446(02)00154-7
- Señoráns, F.J., Ruiz-Rodríguez, A., Ibañez, E., Tabera, J., Reglero, G., 2001c. Optimization of countercurrent supercritical fluid extraction conditions for spirits fractionation. *J. Supercrit. Fluids* 21, 41–49. doi:10.1016/S0896-8446(01)00086-9
- Shen, Z., Palmer, M.V., Ting, S.S.T., Fairclough, R.J., 1997. Pilot Scale Extraction and Fractionation of Rice Bran Oil Using Supercritical Carbon Dioxide. *J. Agric. Food Chem.* 45, 4540–4544. doi:10.1021/jf970292w
- Sherwood, T.K., Shipley, G.H., Holloway, F.A.L., 1938. Flooding Velocities in Packed Columns. *Ind Eng Chem* 30 765–769.
- Shi, T.-P., Hu, Y.-X., Xu, Z.-M., Su, T., Wang, R.-A., 1997. Characterizing petroleum vacuum residue by supercritical fluid extraction and fractionation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 36, 3988–3992.
- Simó, C., Ibañez, E., Señoráns, F.J., Barbas, C., Reglero, G., Cifuentes, A., 2002. Analysis of Antioxidants from Orange Juice Obtained by Countercurrent Supercritical Fluid Extraction, Using Micellar Electrokinetic Chromatography and Reverse-Phase Liquid Chromatography. *J. Agric. Food Chem.* 50, 6648–6652. doi:10.1021/jf025590u
- Simões, P.C., Catchpole, O.J., 2002. Fractionation of Lipid Mixtures by Subcritical R134a in a Packed Column. *Ind. Eng. Chem. Res.* 41, 267–276. doi:10.1021/ie010551d
- Solana, M., Teel, J., Hojilla-Evangelista, M., Bertucco, A., Eller, F., 2016. Counter-current carbon dioxide extraction of fat from soy skim. *J. Supercrit. Fluids* 113, 106–111. doi:10.1016/j.supflu.2016.03.022
- Stockfleth, R., Brunner, G., 2001. Holdup, Pressure Drop, and Flooding in Packed Countercurrent Columns for the Gas Extraction. *Ind. Eng. Chem. Res.* 40, 347–356. doi:10.1021/ie000466q
- Tabera, J., Guinda, Á., Ruiz-Rodríguez, A., Señoráns, F.J., Ibañez, E., Albi, T., Reglero, G., 2004. Countercurrent supercritical fluid extraction and fractionation of high-added-value compounds from a hexane extract of olive leaves. *J. Agric. Food Chem.* 52, 4774–4779.
- Tombokan, X.C., 2008. Ternary phase equilibria of the sclareol-ethyl lactate-carbon dioxide system and its application in the extraction and isolation of sclareol from Clary Sage. Faculty of North Carolina State University.
- Valsecchi, R., Mutta, F., De Patta, U., Tonelli, C., 2014. Countercurrent Fractionation of Methylol-Terminated Perfluoropolyoxyalkylene Oligomers by Supercritical Carbon Dioxide. *J. Supercrit. Fluids.* doi:10.1016/j.supflu.2014.01.010
- Varona, S., Martín, A., Cocero, M.J., Gamse, T., 2008. Supercritical carbon dioxide fractionation of Lavandin essential oil: Experiments and modeling. *J. Supercrit. Fluids* 45, 181–188. doi:10.1016/j.supflu.2007.07.010
- Vázquez, L., Fornari, T., Señoráns, F.J., Reglero, G., Torres, C.F., 2008. Supercritical Carbon Dioxide Fractionation of Nonesterified Alkoxyglycerols Obtained from Shark Liver Oil. *J. Agric. Food Chem.* 56, 1078–1083. doi:10.1021/jf0720842
- Vázquez, L., Hurtado-Benavides, A.M., Reglero, G., Fornari, T., Ibañez, E., Señoráns, F.J., 2009. Deacidification of olive oil by countercurrent supercritical carbon dioxide extraction: Experimental and thermodynamic modeling. *J. Food Eng.* 90, 463–470. doi:10.1016/j.jfoodeng.2008.07.012
- Yasumoto, S., Quitain, A.T., Sasaki, M., Iwai, H., Tanaka, M., Hoshino, M., 2015. Supercritical CO₂-mediated countercurrent separation of essential oil and seed oil. *J. Supercrit. Fluids* 104, 104–111. doi:10.1016/j.supflu.2015.05.008
- Zacchi, P., Bastida, S.C., Jaeger, P., Cocero, M.J., Eggers, R., 2008. Countercurrent deacidification of vegetable oils using supercritical CO₂: Holdup and RTD experiments.

J. Supercrit. Fluids 45, 238–244. doi:10.1016/j.supflu.2008.02.005
Zosel, K., 1981. Process for decaffeination of coffee. US Patent 4260639.

ANNEXE 1

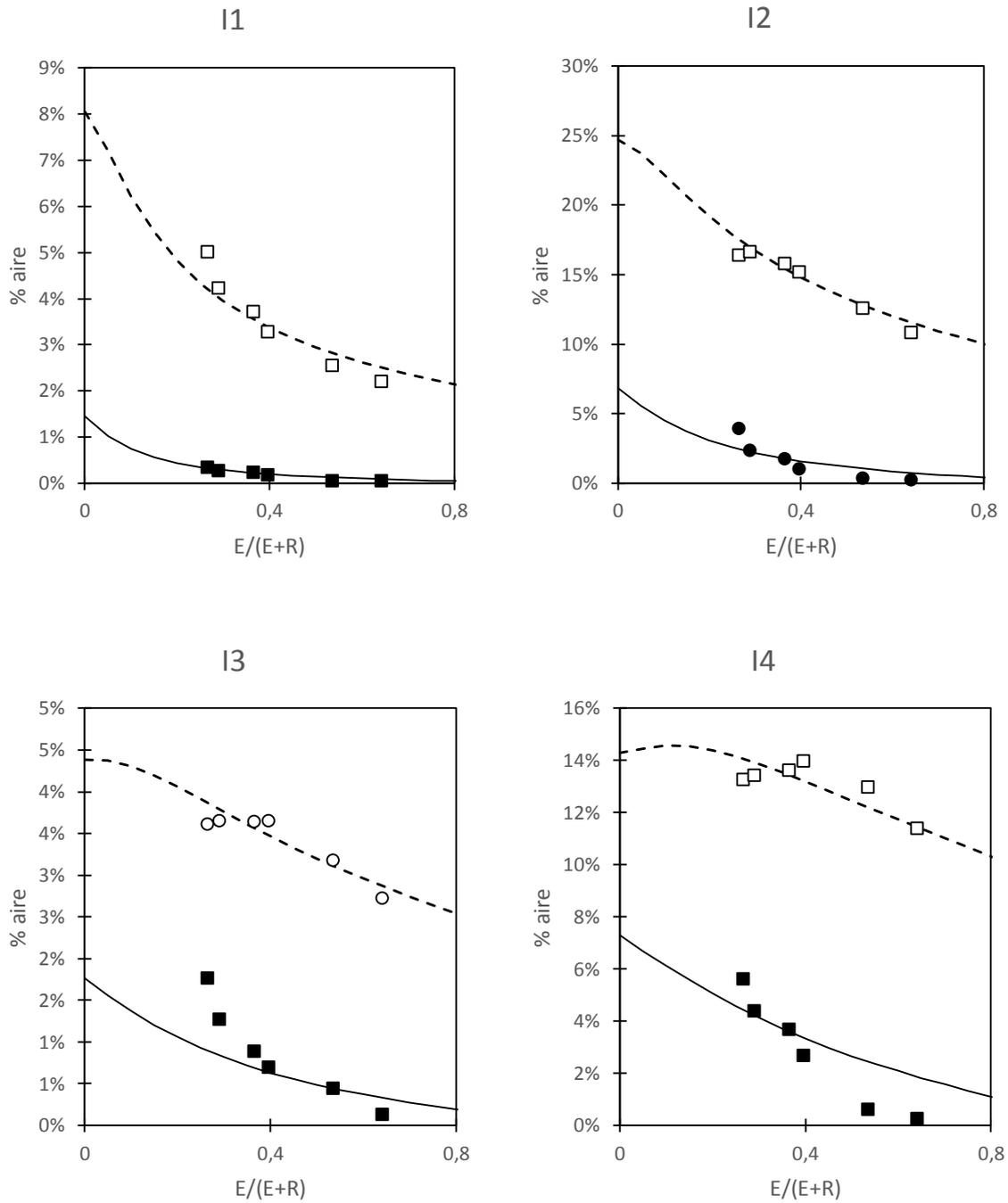


Figure A1.1 : Evolution du pourcentage d'aire des composés sélectionnés dans l'extract et le raffinat en fonction du taux d'extraction pour des essais à 323 K et 11 MPa.

Raffinat : ■ points expérimentaux ---- modélisation ; Extract : □ points expérimentaux - - - modélisation

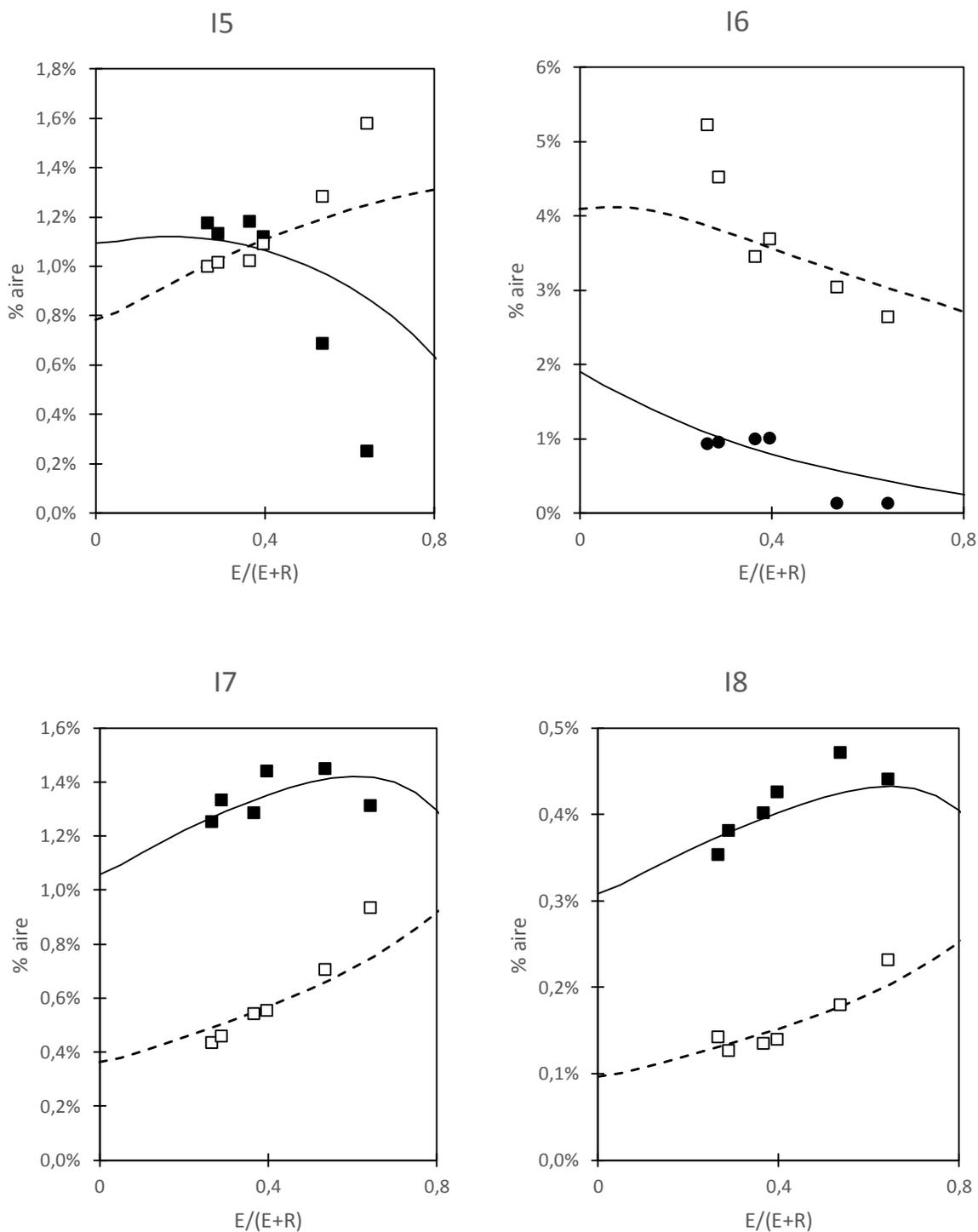


Figure A1.2 : Evolution du pourcentage d'aire des composés sélectionnés dans l'extrait et le raffinat en fonction du taux d'extraction pour des essais à 323 K et 11 MPa.

Raffinat : ■ points expérimentaux ---- modélisation ; Extrait : □ points expérimentaux - - - modélisation

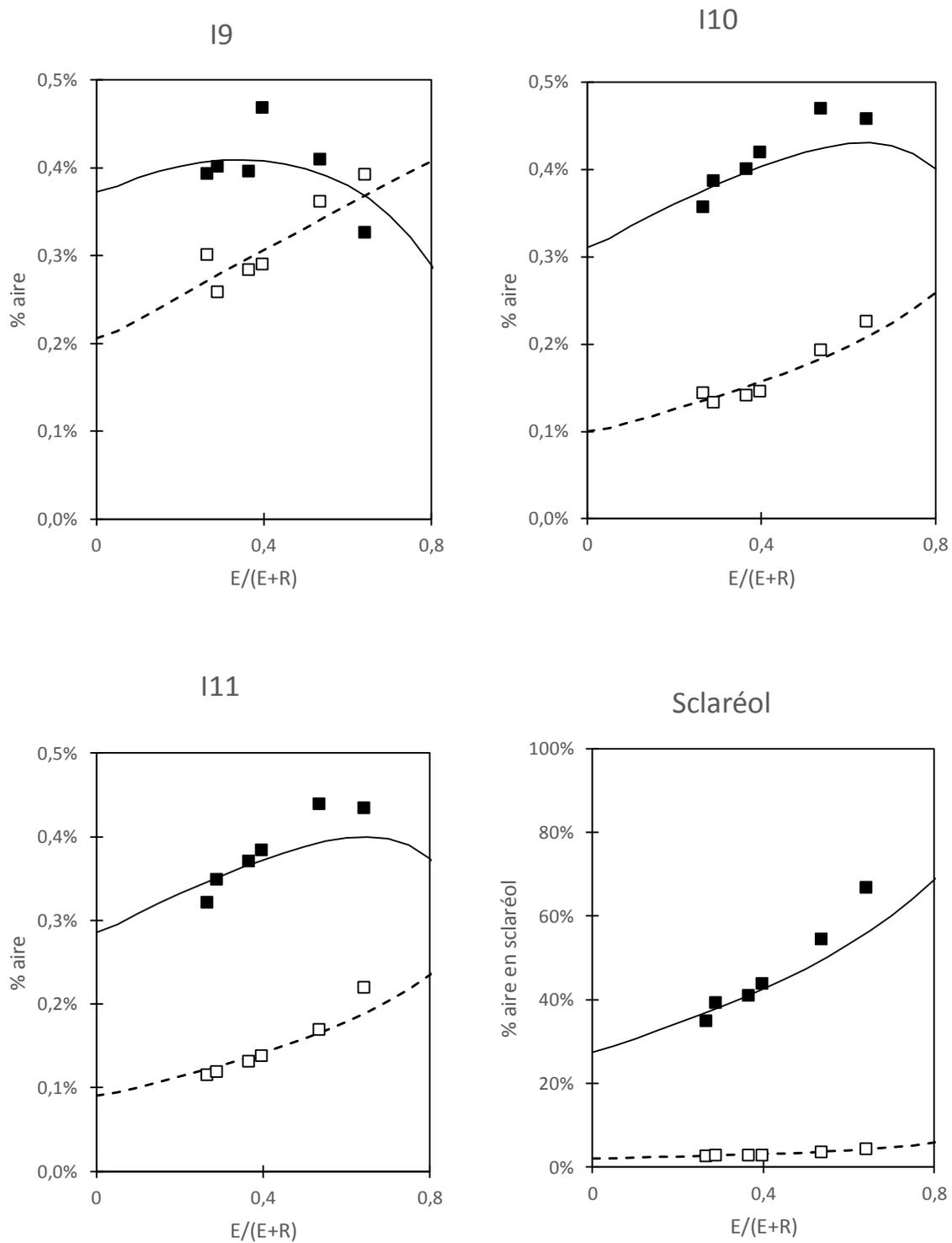


Figure A1.3 : Evolution du pourcentage d'aire des composés sélectionnés dans l'extrait et le raffinat en fonction du taux d'extraction pour des essais à 323 K et 11 MPa.

Raffinat : ■ points expérimentaux ---- modélisation ; Extrait : □ points expérimentaux - - - modélisation

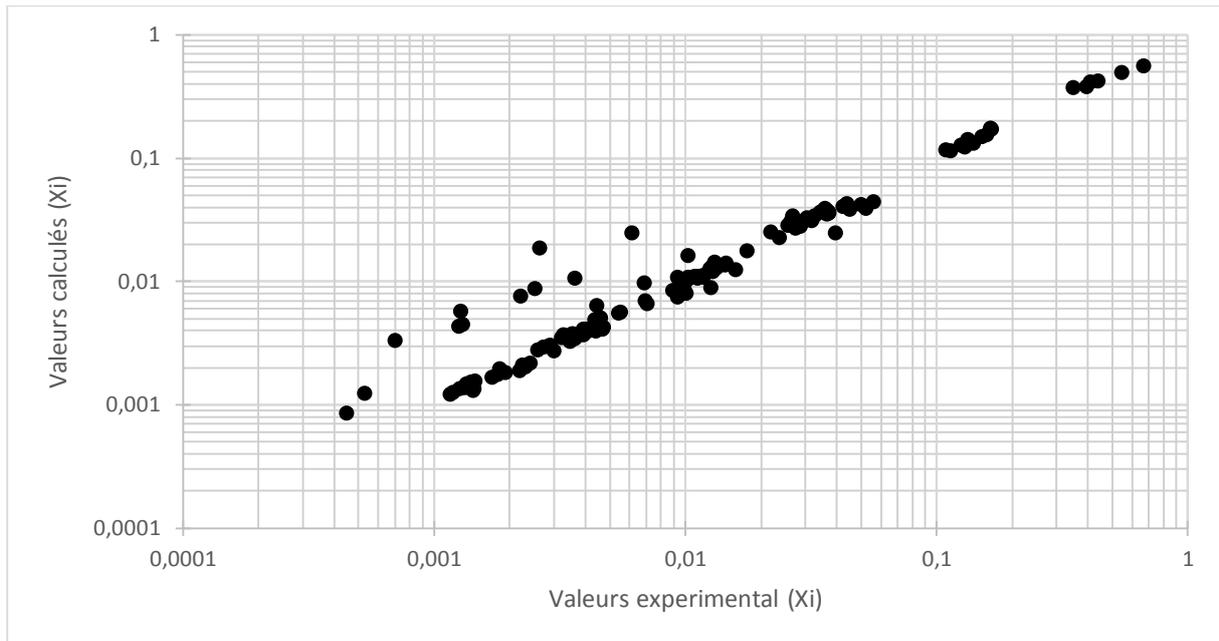


Figure A1.4 : Comparaison entre les valeurs expérimentales et le modèle pour des essais à 323 K et 11 MPa.

Les points déviant sont les points correspondants à la composition du raffinat de deux essais. Ce sont les résultats des essais avec les taux d'extraction les plus élevés. Sur la figure cela correspond au point de raffinat généralement le plus déviant du modèle. Ceci montre probablement les limites d'application du modèle probablement dû au fait que le coefficient de partage n'est pas indépendant de la composition du mélange dans ces conditions de pression et de température.

ANNEXE 2

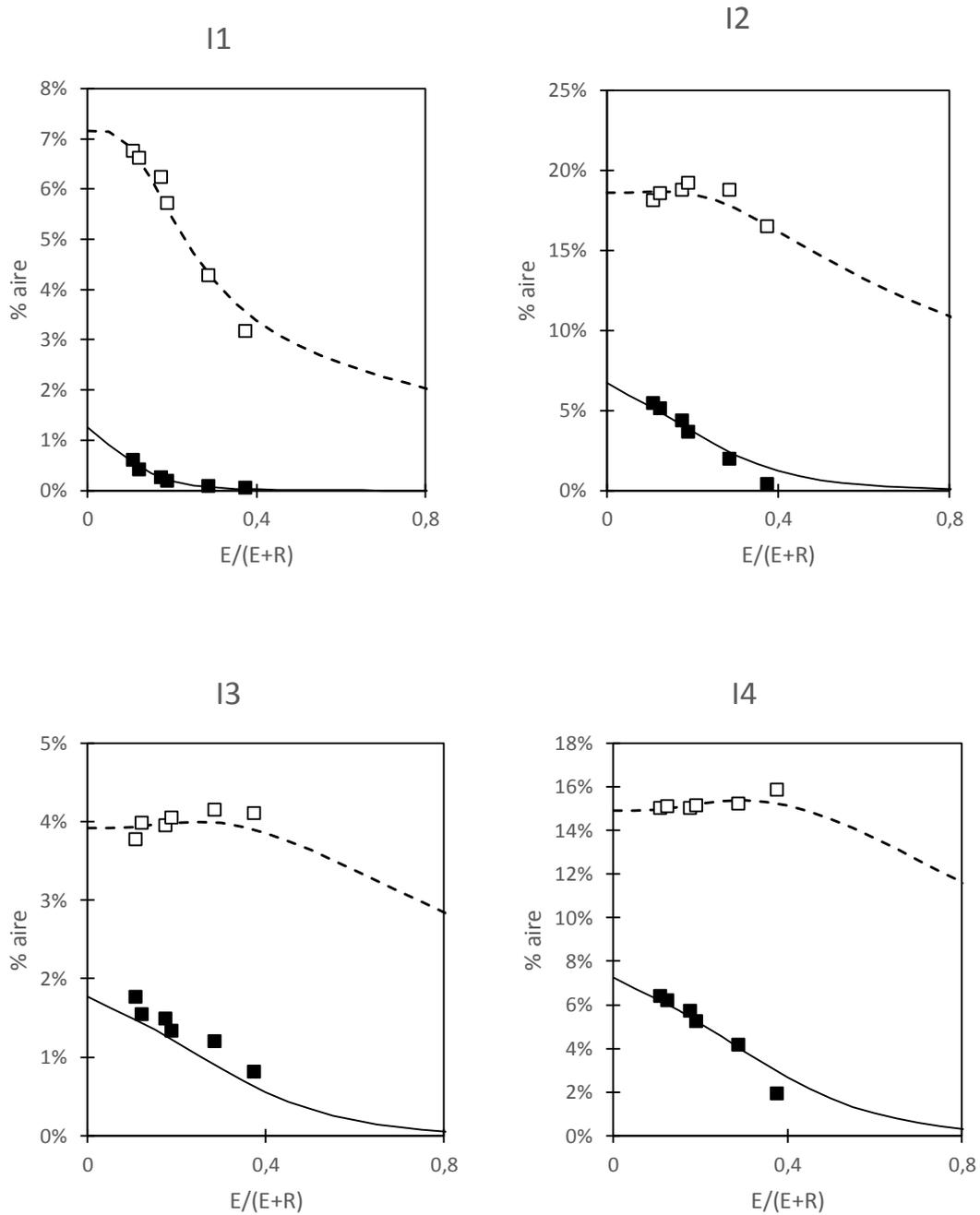


Figure A2.1 : Evolution du pourcentage d'aire des composés sélectionnés dans l'extrait et le raffinat en fonction du taux d'extraction pour des essais à 338 K et 12 MPa.

Raffinat : ■ points expérimentaux ---- modélisation ; Extrait : □ points expérimentaux - - - modélisation

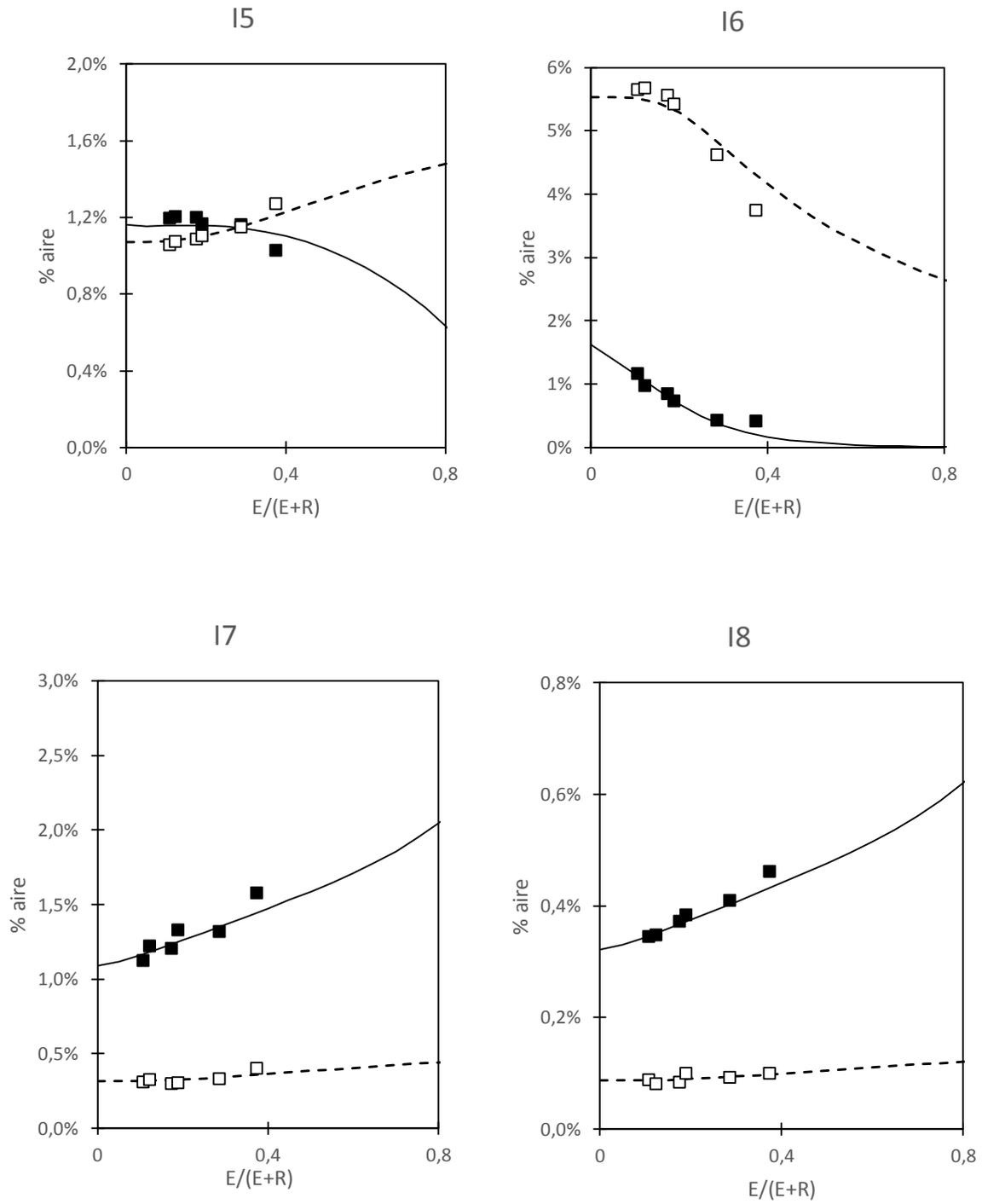


Figure A2.2 (suite) : Evolution du pourcentage d'aire des composés sélectionnés dans l'extrait et le raffinat en fonction du taux d'extraction pour des essais à 338 K et 12 MPa.

Raffinat : ■ points expérimentaux ---- modélisation ; Extrait : □ points expérimentaux - - - modélisation

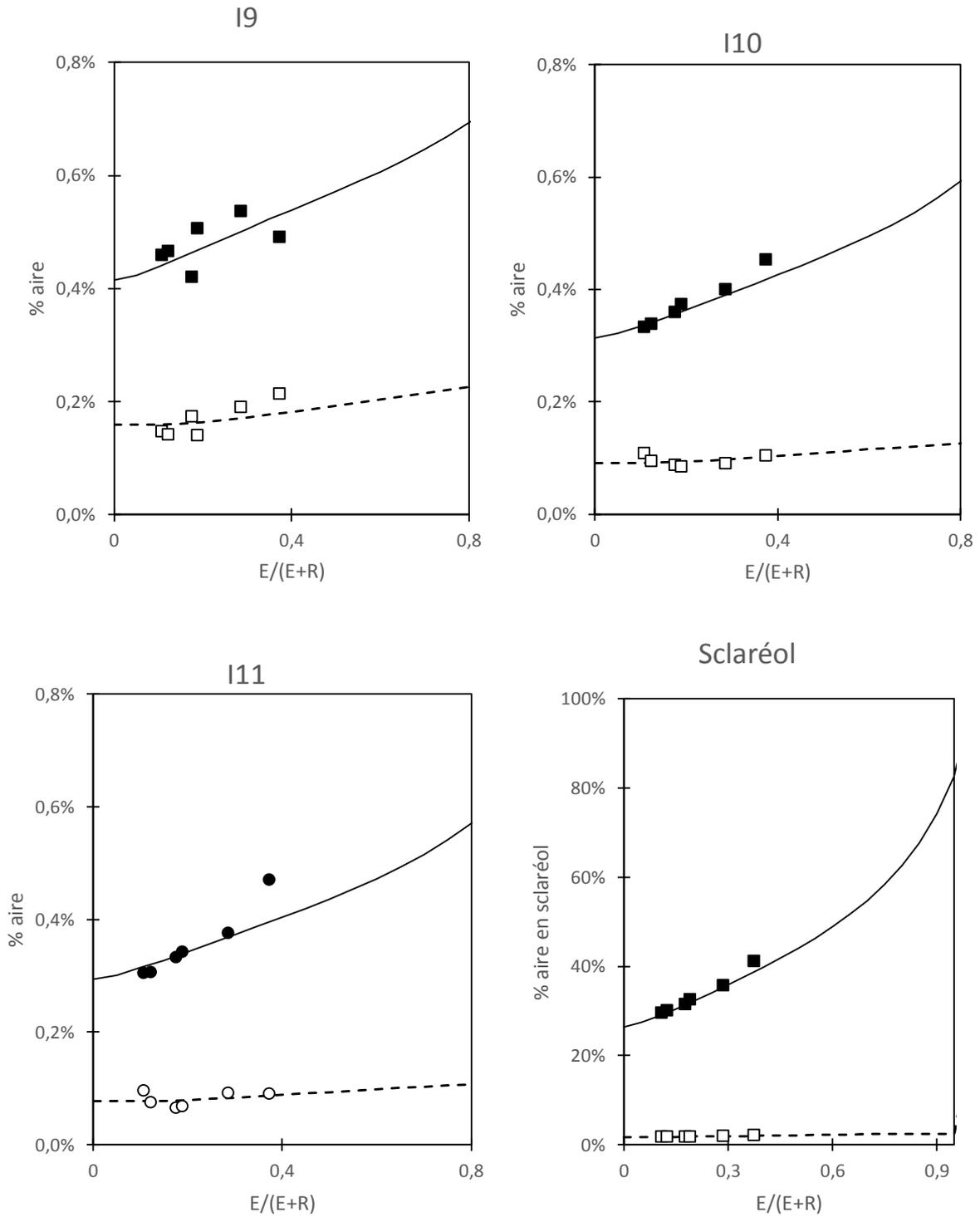


Figure A2.3 (suite) : Evolution du pourcentage d'aire des composés sélectionnés dans l'extrait et le raffinat en fonction du taux d'extraction pour des essais à 338 K et 12 MPa.

Raffinat : ■ points expérimentaux ---- modélisation ; Extrait : □ points expérimentaux --- modélisation

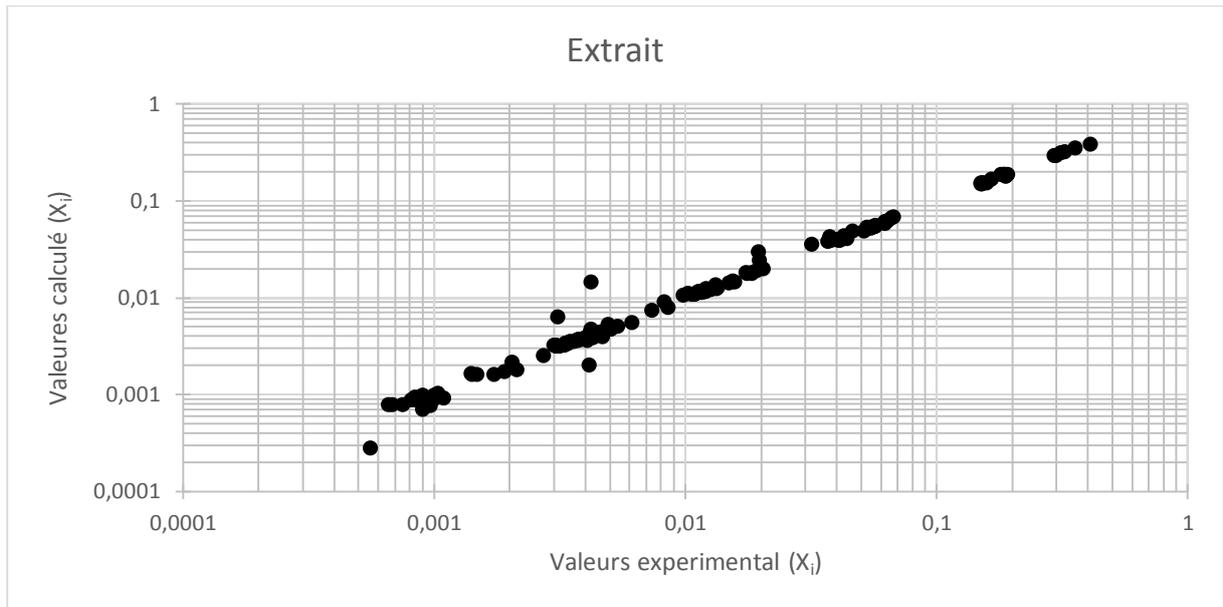
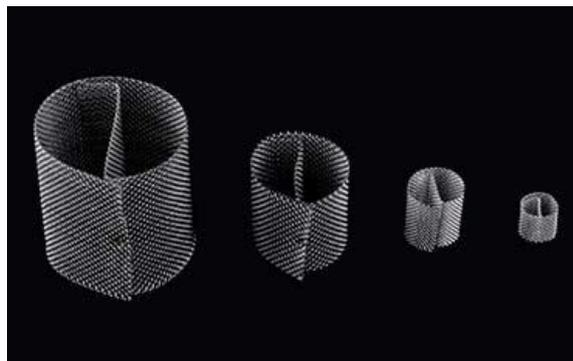


Figure A2.4 : Comparaisons entre les valeurs expérimentales et le modèle pour des essais à 338 K et 12 MPa.

Annexe 3



Anneaux de Pall



Anneaux de Dixon



Anneaux de Raschig



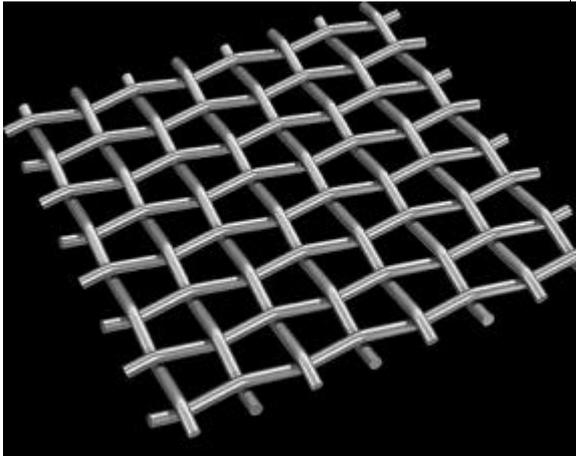
Anneaux de Fenske



Sulzer CY



Sulzer EX



Treillis métallique



Billes de verre

Liste des figures

FIGURE 1-1 : DIAGRAMME DE PHASES D'UN CORPS PUR	15
FIGURE 1-2 : EVOLUTION DES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES DIFFERENTS ETATS DE LA MATIERE	17
FIGURE 1-3 : EVOLUTION DE LA MASSE VOLUMIQUE DU DIOXYDE DE CARBONE EN FONCTION DE LA PRESSION POUR DIFFERENTES TEMPERATURES (CALVIGNAC, 2009)	18
FIGURE 1-4 : EVOLUTION DE LA VISCOSITE DU DIOXYDE DE CARBONE EN FONCTION DE LA PRESSION POUR DIFFERENTES TEMPERATURES (REY, 1999)	19
FIGURE 1-5 : EVOLUTION DE LA SOLUBILITE D'UN COMPOSE DANS UN FLUIDE SUPERCRITIQUE EN FONCTION DE LA PRESSION ET DE LA TEMPERATURE	20
FIGURE 1-6 : SCHEMA DU PROCEDE DE FRACTIONNEMENT SUPERCRITIQUE CLASSIQUE	24
FIGURE 1-7 : SCHEMA DU PROCEDE DE FRACTIONNEMENT SUPERCRITIQUE AVEC REFLUX EXTERNE	25
FIGURE 1-8 : SCHEMA DU PROCEDE DE FRACTIONNEMENT SUPERCRITIQUE AVEC REFLUX INTERNE	26
FIGURE 1-9 : POINTS D'ENGORGEMENT DE LA LITTERATURE SUR LE FRACTIONNEMENT SUPERCRITIQUE ET CORRELATION D'ENGORGEMENT PROPOSEE PAR SHERWOOD	38
FIGURE 1-10 : CHAMP DE SAUGE SCLAREE	48
FIGURE 1-11 : SCHEMA DES DIFFERENTS EXTRAITS OBTENUS A PARTIR DE LA SAUGE SCLAREE ...	49
FIGURE 1-12 : FORMULE DEVELOPEE DE LA MOLECULE DE SCLAREOL.....	49
FIGURE 1-13 SCHEMA D'UN MODULE DE DISTILLATION MOLECULAIRE.....	50
FIGURE 1-14 : SCHEMA DU PROCEDE D'EXTRACTION DU SCLAREOL AVEC UN MELANGE LACTATE D'ETHYLE-CO ₂ (TOMBOKAN, 2008)	53
FIGURE 1-15 : CLASSIFICATION DES TYPES DE DIAGRAMMES BINAIRES P-T (KONYNENBURG ET SCOTT, 1980)	55
FIGURE 1-16 : SCHEMA D'UN DIAGRAMME BINAIRE D'EQUILIBRES DE PHASES DE TYPE I	56
FIGURE 1-17 : SCHEMA D'UN DIAGRAMME BINAIRE D'EQUILIBRES DE PHASES DE TYPE II.....	56

FIGURE 1-18 : SCHEMA D'UN DIAGRAMME BINAIRE D'EQUILIBRES DE PHASES DE TYPE III	57
FIGURE 1-19 : SCHEMA D'UN DIAGRAMME BINAIRE D'EQUILIBRES DE PHASES DE TYPE IV	58
FIGURE 1-20 : SCHEMA D'UN DIAGRAMME BINAIRE D'EQUILIBRES DE PHASES DE TYPE V	58
FIGURE 2-1 : SCHEMA DE PROCEDE DU PILOTE D'ORIGINE	62
FIGURE 2-2 : TETE DE COLONNE D'ORIGINE DU PILOTE AVEC UN SEUL PIQUAGE.....	63
FIGURE 2-3 : NOUVELLE TETE DE COLONNE AVEC TROIS PIQUAGES.....	63
FIGURE 2-4 : SCHEMA DE PROCEDE DU PILOTE APRES MODIFICATIONS.....	64
FIGURE 2-5 : SCHEMA D'UN ELEMENT DU GARNISSAGE INTERPACK®.....	65
FIGURE 2-6 : PANEL PC QUI PERMET LA GESTION DE L'INSTALLATION.....	66
FIGURE 2-7 : AUTOMATE DE REGULATION WAGO.....	66
FIGURE 2-8 : SCHEMA RECAPITULATIF DE LA PROVENANCE DES DIFFERENTES ALIMENTATIONS PROPOSEES	71
FIGURE 2-9 : DENSIMETRE ANTON PAAR, MODELE DMA 5000M.....	72
FIGURE 2-10 : SCHEMA DU VISCOSIMETRE CAPILLAIRE CANNON-FENSKE	73
FIGURE 2-11 : SCHEMA DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL D'ETUDE D'EQUILIBRES DE PHASES	76
FIGURE 2-12 : ISOTHERMES DE TRANSITION DE PHASES DU MELANGE CO ₂ -CONCRETE DE SAUGE SCLAREE + 20% ETHANOL	78
FIGURE 2-13 : ISOTHERMES DE TRANSITION DE PHASES DU MELANGE CO ₂ -CONCRETE DE SAUGE SCLAREE + 30% ETHANOL	79
FIGURE 2-14 : ISOTHERMES DE TRANSITION DE PHASES DU MELANGE CO ₂ -FRACTION DE CŒUR + 20% ETHANOL.....	80
FIGURE 2-15 : ISOTHERMES DE TRANSITION DE PHASES DU MELANGE CO ₂ -FRACTION DE CŒUR + 30% ETHANOL.....	80
FIGURE 2-16 : ISOTHERMES DE TRANSITION DE PHASES DU MELANGE CO ₂ -FRACTION DE TETE (24% EN SCLAREOL).....	81
FIGURE 2-17 : SCHEMA DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL D'EXTRACTION SUPERCRITIQUE SUR SOLIDE	83

FIGURE 2-18 : COURBE D'EXTRACTION OBTENUE SUR DE LA SAUGE SCLAREE A UNE TEMPERATURE DE 313 K ET UNE PRESSION DE 30 MPA.....	85
FIGURE 2-19 : POINTS EXPERIMENTAUX DES CHAPITRES 3 ET 4 PLACES SUR LE DIAGRAMME REPRESENTANT LE FACTEUR DE CAPACITE EN FONCTION DU PARAMETRE DE FLUX.....	87
FIGURE 3-1 : CHROMATOGRAMME DE L'ALIMENTATION UTILISEE CONTENANT ENVIRON 24% MASSIQUE DE SCLAREOL	90
FIGURE 3-2 : SCHEMA DU PILOTE DE FRACTIONNEMENT SUPERCRITIQUE	92
FIGURE 3-3 : EVOLUTION DES DEBITS D'EXTRAIT ET DE RAFFINAT EN FONCTION DU TEMPS POUR UNE PRESSION DE 11 MPA ET UNE TEMPERATURE DE 323 K.....	93
FIGURE 3-4 : EVOLUTION DE LA FRACTION MASSIQUE EN SCLAREOL DANS L'EXTRAIT ET DANS LE RAFFINAT EN FONCTION DU RAPPORT S/F POUR UNE PRESSION DE 12 MPA ET UNE TEMPERATURE DE 338 K.....	97
FIGURE 3-5 : EVOLUTION DE LA FRACTION MASSIQUE EN SCLAREOL DANS LE RAFFINAT EN FONCTION DU RAPPORT R/(E+R) POUR UNE PRESSION DE 12 MPA ET UNE TEMPERATURE DE 338 K.....	98
FIGURE 3-6 : CHROMATOGRAMMES DE L'EXTRAIT ET DU RAFFINAT OBTENUS POUR UN RAPPORT S/F DE 72, UNE PRESSION DE 12 MPA ET UNE TEMPERATURE DE 338 K - A) ALIMENTATION ; B) EXTRAIT ; C) RAFFINAT.....	99
FIGURE 3-7 : EVOLUTION DE LA CONCENTRATION EN SCLAREOL DANS L'EXTRAIT ET DANS LE RAFFINAT EN FONCTION DU RAPPORT S/F POUR DES TEMPERATURES DE 313, 323, ET 338 K ET UNE PRESSION DE 10 MPA.....	100
FIGURE 3-8 : EVOLUTION DU RENDEMENT EN SCLAREOL DANS LE RAFFINAT EN FONCTION DU RAPPORT R/(E+R) POUR DES TEMPERATURES DE 313, 323 ET 338 K.....	101
FIGURE 3-9 : EVOLUTION DE LA FRACTION MASSIQUE EN SCLAREOL DANS L'EXTRAIT ET LE RAFFINAT EN FONCTION DU RAPPORT S/F A UNE TEMPERATURE DE 338 K POUR DES PRESSIONS DE 10, 11 ET 12 MPA.....	102

FIGURE 3-10 : EVOLUTION DU RENDEMENT EN SCLAREOL DANS LE RAFFINAT EN FONCTION DU RAPPORT $R/(E+R)$ A UNE TEMPERATURE DE 338 K POUR DES PRESSIONS DE 10, 11 ET 12 MPA.....	103
FIGURE 3-11 : EVOLUTION DE LA FRACTION MASSIQUE EN SCLAREOL DANS L'EXTRAIT ET DANS LE RAFFINAT EN FONCTION DU RAPPORT S/F A UNE TEMPERATURE DE 323 K POUR DES PRESSIONS DE 10, 11 ET 12 MPA.....	103
FIGURE 3-12 : EVOLUTION DU RENDEMENT EN SCLAREOL DANS LE RAFFINAT EN FONCTION DU RAPPORT $R/(E+R)$ A UNE TEMPERATURE DE 323 K POUR DES PRESSIONS DE 10, 11 ET 12 MPA.....	104
FIGURE 3-13 : CHROMATOGRAMMES DE L'EXTRAIT A) ET DU RAFFINAT B) OBTENUS POUR UN RAPPORT S/F DE 11, UNE PRESSION DE 12 MPA ET UNE TEMPERATURE DE 323 K.....	105
FIGURE 3-14 : CHROMATOGRAMME DE L'ALIMENTATION CONTENANT 24% MASSIQUE DE SCLAREOL AVEC IDENTIFICATION DES DIFFERENTS COMPOSES ETUDIES (NI = NON IDENTIFIE)	107
FIGURE 3-15 : VERIFICATION DU BILAN MATIERE POUR LES ESSAIS REALISES A 10 MPA ET 323 K	109
FIGURE 3-16 : RENDEMENT D'EXTRACTION EN FONCTION DU RAPPORT S/F POUR UNE TEMPERATURE DE 323 K ET UNE PRESSION DE 10 MPA.....	110
FIGURE 3-17 : EVOLUTION DU POURCENTAGE D'AIRES DES COMPOSES I1, I2, I3, I4, SELECTIONNES DANS L'EXTRAIT ET LE RAFFINAT EN FONCTION DU TAUX D'EXTRACTION POUR DES ESSAIS A 323 K ET 10 MPA.	114
FIGURE 3-18 : EVOLUTION DU POURCENTAGE D'AIRES DES COMPOSES I5, I6, I7, I8, SELECTIONNES DANS L'EXTRAIT ET LE RAFFINAT EN FONCTION DU TAUX D'EXTRACTION POUR DES ESSAIS A 323 K ET 10 MPA.	115
FIGURE 3-19 : EVOLUTION DU POURCENTAGE D'AIRES DES COMPOSES I9, I10, I11 ET SCLAREOL, SELECTIONNES DANS L'EXTRAIT ET LE RAFFINAT EN FONCTION DU TAUX D'EXTRACTION POUR DES ESSAIS A 323 K ET 10 MPA.....	116
FIGURE 3-20 : COMPARAISON ENTRE LES VALEURS EXPERIMENTALES ET LE MODELE POUR DES ESSAIS DE FRACTIONNEMENT A 323 K ET 10 MPA.....	117

<i>FIGURE 4-1 : SCHEMA DU PILOTE DE FRACTIONNEMENT SUPERCRITIQUE AVEC ADAPTATION POUR LE REFLUX INTERNE</i>	<i>120</i>
<i>FIGURE 4-2 : MISE EN EVIDENCE DE L'INTERET DU REFLUX INTERNE A UNE PRESSION DE 12 MPA</i>	<i>125</i>
<i>FIGURE 4-3 : MISE EN EVIDENCE DE L'INTERET DU REFLUX INTERNE SUR LE RENDEMENT A UNE PRESSION DE 12 MPA</i>	<i>125</i>
<i>FIGURE 4-4 : INFLUENCE DE LA POSITION DE L'INJECTION DE L'ALIMENTATION (MILIEU (1/2) ET 3/4 SUPERIEUR DE LA COLONNE) SUR LA FRACTION MASSIQUE EN SCLAREOL OBTENUE DANS L'EXTRAIT ET LE RAFFINAT.</i>	<i>127</i>
<i>FIGURE 4-5 : COURBES D'ISO-REPONSES DE LA FRACTION MASSIQUE EN SCLAREOL DANS LE RAFFINAT EN FONCTION DE LA PRESSION ET DU RAPPORT S/F.....</i>	<i>129</i>
<i>FIGURE 4-6 : SURFACE DE REPONSES DE LA FRACTION MASSIQUE EN SCLAREOL DANS LE RAFFINAT EN FONCTION DE LA PRESSION ET DU RAPPORT S/F</i>	<i>129</i>
<i>FIGURE 4-7 : SURFACE DE REPONSES (3D) (A) ET ISO-REPONSES (2D) (B) DE LA FRACTION MASSIQUE EN SCLAREOL DANS L'EXTRAIT EN FONCTION DE LA PRESSION ET DU RAPPORT S/F</i>	<i>130</i>
<i>FIGURE 4-8 : SURFACE DE REPONSES (3D) (A) ET ISO-REPONSES (2D) (B) DU RENDEMENT EN SCLAREOL DANS LE RAFFINAT EN FONCTION DE LA PRESSION ET DU RAPPORT S/F.....</i>	<i>131</i>
<i>FIGURE 4-9 : SURFACE DE REPONSES (3D) (A) ET ISO-REPONSES (2D) (B) DU POURCENTAGE D'I11 DANS LE RAFFINAT EN FONCTION DE LA PRESSION ET DU RAPPORT S/F.....</i>	<i>132</i>
<i>FIGURE 4-10 : PROFIL CHROMATOGRAPHIQUE DE L'EXTRAIT ET DU RAFFINAT OBTENU POUR UN RAPPORT S/F DE 115, UNE PRESSION DE 11 MPA ET UN GRADIENT TEMPERATURE DE 323-238 K.</i>	<i>133</i>
<i>FIGURE 4-11 : PROFIL CHROMATOGRAPHIQUE DE L'EXTRAIT ET DU RAFFINAT OBTENU POUR UN RAPPORT S/F DE 115, UNE PRESSION DE 13 MPA ET UN GRADIENT TEMPERATURE DE 323-238 K.</i>	<i>133</i>
<i>FIGURE 4-12 : SURFACE DE REPONSES (3D) (A) ET D'ISO-REPONSES (2D) (B) DU COEFFICIENT DE DESIRABILITE.....</i>	<i>135</i>

<i>FIGURE 4-13 : PROFIL CHROMATOGRAPHIQUE DU CULOT OBTENU PAR DISTILLATION MOLECULAIRE</i>	
.....	139
<i>FIGURE 4-14 : PROFIL CHROMATOGRAPHIQUE DU RAFFINAT OBTENU PAR FRACTIONNEMENT SUPERCRITIQUE.....</i>	140
<i>FIGURE 4-15 : PROFIL CHROMATOGRAPHIQUE DU RAFFINAT OBTENU PAR FRACTIONNEMENT SUPERCRITIQUE DANS LES CONDITIONS OPTIMALES DETERMINEES PAR LA RECHERCHE D'OPTIMUM.....</i>	142
<i>FIGURE 4-16 : PROFIL CHROMATOGRAPHIQUE DU CULOT OBTENU PAR DISTILLATION MOLECULAIRE A UNE TEMPERATURE DE 363 K ET UNE PRESSION DE 19 Pa.....</i>	143
<i>FIGURE 4-17 : PROFIL CHROMATOGRAPHIQUE DU CULOT OBTENU PAR DISTILLATION MOLECULAIRE A UNE TEMPERATURE DE 423 K ET UNE PRESSION DE 19 Pa.....</i>	144
<i>FIGURE 4-18 : SCHEMA DU PROCESSUS DE PURIFICATION DU SCLAREOL AVEC AJOUT DU FRACTIONNEMENT SUPERCRITIQUE</i>	145

LISTE DES TABLEAUX

<i>TABLEAU 1.1 : COORDONNEES CRITIQUES DE FLUIDES UTILISES DANS L'INDUSTRIE</i>	15
<i>TABLEAU 1.2 : ORDRES DE GRANDEUR DE LA MASSE VOLUMIQUE ρ, DE LA VISCOSITE DYNAMIQUE μ ET DU COEFFICIENT DE DIFFUSION D POUR LES GAZ, LES LIQUIDES ET LES FLUIDES SUPERCRITIQUES (SCHMIDT, 1982)</i>	16
<i>TABLEAU 1.3 : SYNTHESE DES TRAVAUX PUBLIES SUR LE FRACTIONNEMENT SUPERCRITIQUE</i>	28
<i>TABLEAU 1.4 : PROPRIETES PHYSIQUES DU SCLAREOL PUR A 95% (AGUDA, 2007)</i>	51
<i>TABLEAU 2.1 : COMPARAISONS ENTRE NOS ESSAIS DE FRACTIONNEMENT PAR CO₂ SUPERCRITIQUE AVEC LES ESSAIS DE PIECK ET AL. (2015) SUR DES MELANGES ETHANOL/EAU</i>	68
<i>TABLEAU 2.2 : MESURES DE VISCOSITE DYNAMIQUE ET DE MASSE VOLUMIQUE DES DIFFERENTS ECHANTILLONS</i>	74
<i>TABLEAU 2.3 : RESULTATS DES ESSAIS D'EXTRACTION PAR CO₂ SUPERCRITIQUE SUR DE LA SAUGE SCLAREE EN FONCTION DES CONDITIONS OPERATOIRES FIXEES DANS LE SEPARATEUR S1</i> ..	85
<i>TABLEAU 3.1 : RESULTATS DES ESSAIS DE REPETABILITE A 323 K ET 11 MPa</i>	94
<i>TABLEAU 3.2 : RESULTATS EXPERIMENTAUX</i>	95
<i>TABLEAU 3.3 : COMPOSES CHOISIS POUR LA MODELISATION ET LEURS POURCENTAGES D'AIRE DANS L'ALIMENTATION</i>	107
<i>TABLEAU 3.4 : COEFFICIENTS DE PARTAGE K_i DES DIFFERENTS COMPOSES POUR LES TROIS SERIES D'ESSAIS MODELISEES</i>	112
<i>TABLEAU 4.1 : RESULTATS EXPERIMENTAUX AVEC REFLUX INTERNE</i>	120
<i>TABLEAU 4.2 : CODAGE ET NIVEAUX UTILISES POUR LE PLAN D'EXPERIENCES</i>	123
<i>TABLEAU 4.3 : RESULTATS EXPERIMENTAUX DES ESSAIS REALISES POUR LE PLAN D'EXPERIENCES</i>	123
<i>TABLEAU 4.4 : RESULTATS EXPERIMENTAUX DES ESSAIS COMPLEMENTAIRES REALISES POUR LE PLAN D'EXPERIENCES</i>	124

TABLEAU 4.5 : INFLUENCE DU REFLUX INTERNE POUR DES ESSAIS REALISES AVEC UN RAPPORT S/F D'ENVIRON 75 SANS ET AVEC UN GRADIENT DE TEMPERATURE	126
TABLEAU 4.6 : VALEURS DES REponses OBTENUES AVEC REFLUX INTERNE DANS LE CADRE DU PLAN D'EXPERIENCES : COMPOSITION EN SCLAREOL DANS LE RAFFINAT ET DANS L'EXTRAIT, RENDEMENT EN SCLAREOL ET COMPOSITION EN IMPURETE I11	128
TABLEAU 4.7 : COMPARAISON DES RESULTATS EXPERIMENTAUX AVEC LES PREDICTIONS DU MODELE AU POINT OPTIMUM.....	136

LE FRACTIONNEMENT SUPERCRITIQUE APPLIQUE A DES COMPOSES D'INTERET INDUSTRIEL

Le fractionnement par CO₂ supercritique est un procédé séparatif très sélectif mais encore peu exploité à l'échelle industrielle. L'industrie des plantes à parfum est en recherche constante de techniques séparatives permettant la purification de molécules d'intérêt issues d'extraits végétaux. Les travaux de cette thèse ont eu pour objectif de mettre en avant le potentiel du fractionnement supercritique et d'étudier ses performances lorsqu'il est appliqué à des mélanges complexes. L'étude a été focalisée sur la purification du sclaréol contenu dans un mélange complexe. Pour cela, une étude préliminaire a permis d'identifier l'alimentation ayant les propriétés les plus adaptées à un fractionnement supercritique. Des mesures de masses volumiques, de viscosités et d'équilibres de phases ont été réalisées pour caractériser les différents types d'alimentation, mais aussi identifier les conditions opératoires les plus favorables pour mettre en place un fractionnement supercritique sélectif. Par la suite, une première phase expérimentale de fractionnement supercritique a été menée à température constante sur une colonne garnie d'une hauteur utile de 2,6 m pour un diamètre interne de 30 mm. Ces essais ont permis de montrer les paramètres opératoires les plus influents sur la purification du sclaréol. Certains de ces résultats ont pu être modélisés avec succès à l'aide d'un modèle simple. Une seconde phase expérimentale a permis de mettre en évidence l'intérêt d'un reflux interne pour augmenter la sélectivité de la séparation. Enfin, un couplage du fractionnement supercritique avec la distillation moléculaire a été proposé pour ouvrir une nouvelle voie dans la chaîne de purification du sclaréol. Une amélioration significative du taux de pureté en sclaréol et du rendement a été démontrée.

Mots clés : fractionnement supercritique, sclaréol, plan d'expériences, modélisation.

SUPERCRITICAL FRACTIONATION APPLIED TO COMPOUNDS OF INDUSTRIAL INTEREST

Supercritical fractionation process is a highly selective separation process but not widely used on an industrial scale. The perfume industry is constantly seeking separation techniques for purifying molecules of interest derived from plant extracts. The aim of this thesis was to highlight the potential of supercritical fractionation process and to study its performance when applied to complex mixtures. This study was focused on the purification of sclareol contained in a complex mixture. For this, a preliminary study has identified the most suitable charge for a separation using supercritical fractionation. Density, viscosity and phase equilibrium measurements were performed to characterize the feed, but also to identify the most favorable operating condition range to implement the supercritical fractionation process. Subsequently, first experimental essays of supercritical fractionation were performed at a constant temperature on a packed column with a working height of 2.6 m for an internal diameter of 30 mm. These tests have shown the most influent operating parameters on sclareol purification. Some of these results have been modeled successfully using a simple model. A second experimental step showed the advantage of internal reflux to increase the selectivity of the separation. Finally, a coupling of supercritical fractionation process with molecular distillation has been proposed to open a new path in the sclareol purification chain process. Significant improvement in purity and efficacy has been demonstrated.

Key words: Supercritical fractionation, sclareol, experimental design, modeling

Discipline: **GENIE DES PROCEDES**

Laboratoire de Mécanique, Modélisation et Procédés Propres

Université Aix-Marseille

UMR CNRS 7340

Europôle de l'Arbois, bâtiment Laënnec, hall C

13545 Aix-en-Provence cedex 4